



HAL
open science

Transfert de métaux entre eau et suspensions dans les estuaires

Khaled Sioud

► **To cite this version:**

Khaled Sioud. Transfert de métaux entre eau et suspensions dans les estuaires. Hydrologie. Ecole nationale des ponts et chaussées - ENPC PARIS / MARNE LA VALLEE, 1994. Français. NNT : . pastel-00574027

HAL Id: pastel-00574027

<https://pastel.hal.science/pastel-00574027>

Submitted on 7 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NS 17840 (4)

X

THESE

Présentée pour l'obtention du Diplôme

de

Docteur

en Sciences et Techniques de l'Environnement

de

L'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées

par

Khaled SIOUD

TRANSFERT DE METAUX ENTRE EAU ET SUSPENSIONS DANS LES ESTUAIRES

Soutenue le 12 Septembre 1994

Devant le Jury composé de:

M. DUURSMA E.K.	Président
M. MARTIN Jean-Marie	Directeur de Thèse
M. BEHRA Philippe	Rapporteur
M. WOLLAST Roland	Rapporteur
M. MOUCHEL Jean-Marie	Examineur

34



... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

CETTE RECHERCHE A ETE REALISEE AU CERGRENE (CENTRE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE POUR LA GESTION DES RESSOURCES NATURELLES ET DE L'ENVIRONNEMENT) ET A L'INSTITUT DE BIOGEOCHIMIE MARINE, GRACE A UNE BOURSE DU GOUVERNEMENT TUNISIEN ET DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES ET A UN FINANCEMENT DE L'INSTITUT DE BIOGEOCHIMIE MARINE. ELLE RENTRE DANS LE CADRE DU PROJET TTT (TRANSPORT, TRANSFER AND TRANSFORMATION OF PARTICULATE MATERIAL IN ESTUARIES) DU PROGRAMME EUROPEEN STEP.

A mes parents.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail. Mes remerciements s'adressent donc à:

Monsieur E.K. DUURSMA le président du jury de thèse.

Messieurs Philippe BEHRA et Roland WOLLAST qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire.

Monsieur Jean-Marie MARTIN, directeur de l'Institut de Biogéochimie Marine, de m'avoir accepté au sein de son équipe de chercheurs, d'avoir accepté d'être le directeur de cette thèse.

Monsieur Jean-Marie MOUCHEL, Chercheur au CERGRENE, de m'avoir encadré et soutenu par ses conseils tout au long de ces années de travaux.

Monsieur Jean-Marie GARNIER, Chercheur à l'Institut de Biogéochimie Marine, pour son aide et son amitié.

Mademoiselle Cécile GUIEU, Chercheur à l'Institut de Biogéochimie Marine, pour son aide et ses conseils.

Monsieur Gustave CAUWET pour son aide et sa contribution dans ce travail par les mesures de carbone organique.

Mesdames Michèle LOIJENS et Lei CHOU, Chercheurs au Laboratoire d'Océanographie Chimique (ULB), pour leur amitié et leur contribution dans ce travail par les mesures de carbone organique.

Monsieur Philippe PRAT, Monsieur Noël KIELBASA, Madame Annie FLEURY et Madame Christine FAVRE pour leur aide et leur disponibilité.

Tous les chercheurs et agents du CERGRENE et de l'Institut de Biogéochimie Marine qui ont contribué par l'ambiance qui règne au sein des deux laboratoires, à rendre inoubliables les années passées parmi eux.

Et à tous les stagiaires et thésards que j'ai rencontré et avec qui j'ai partagé les bons et les moins bons moments de ces années de recherches.

Ce travail s'inscrit dans le projet européen TTT (Transport, Transfer and Transformation of particulate materials in estuaries).

RESUME

Ce travail a pour but d'améliorer la connaissance des transferts de métaux entre les phases dissoute et particulaire en milieux estuariens afin d'évaluer et de mieux comprendre les variations de la répartition des métaux et de leur spéciation en fonction des conditions physico-chimiques des systèmes étudiés. Les estuaires sont caractérisés par des gradients importants de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la salinité, le pH, la teneur en ligands organiques, la turbidité etc... Cinq estuaires ont été sélectionnés en raison de leurs caractéristiques hydrologiques, morphologiques physico-chimiques et biologiques différentes. Deux de ces estuaires sont microtidaux et débouchent sur la méditerranée (le Rhône et l'Ebre), le troisième est un exemple type d'estuaire macrotidal pollué (l'Escaut) et les deux derniers ont des débits liquides et solides qui les situent parmi les dix plus grands fleuves du monde (le Changjiang et la Lena). Nous avons sélectionné cinq métaux (Cs, Cd, Zn, Mn et Co) dont le devenir est tributaire de la plupart des processus recensés en estuaire. Ces métaux ont par ailleurs des isotopes émetteurs gamma ayant des périodes de demi vie assez grandes, ce qui nous a permis d'utiliser une méthode de mesure des coefficients de distribution qui caractérisent les seules fractions labiles.

L'application du modèle de complexation de surface pour l'interprétation des mesures de coefficients de distribution des cinq métaux dans les différents estuaires pour différentes conditions de débit et de saison a permis d'identifier les processus qui jouent un rôle dans la spéciation de ces métaux dans de tels milieux. Ces résultats peuvent s'appliquer à la compréhension des mécanismes de transfert entre phases dissoute et particulaire dans le cas d'autres métaux et d'autres systèmes aquatiques.

Un intérêt particulier a été porté au rôle des colloïdes et des ligands organiques dissous dans la spéciation des métaux dans les milieux estuariens étudiés. D'une part nous avons montré que les composés organiques dissous qui s'adsorbent à la surface des particules en suspension modifient leurs propriétés de surface et contrôlent leurs réactivité de surface vis-à-vis des métaux. D'autre part les colloïdes et ligands organiques dissous contribuent à la complexation des métaux dans la phase dissoute. Une méthode simple basée sur l'ajout d'un ligand ayant un fort pouvoir complexant, l'EDTA (éthylène-diamine-tétra-acétate) a permis d'évaluer le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous pour Zn et Cd dans l'estuaire du Rhône. Cependant la nature et la concentration de ces composés dissous restent inconnues.

ABSTRACT

The fate of trace metals in estuarine and coastal areas is largely controlled by their distribution between water and suspended particles which generally have much higher residence times or eventually can definitely deposited in these areas. The aim of this study is to better understand metals transfer between dissolved and particulate phases in estuaries. Water collected in five estuaries (Rhone, Ebro, Scheldt, Lena and Changjiang) was spiked with various radionuclides (^{109}Cd , ^{134}Cs , ^{65}Zn , ^{54}Mn and ^{60}Co), and distribution coefficients (FDC) were measured after few hours of incubation time.

The use of surface complexation models to interpret FDC measurements allowed to analyze the principal exchange processes of the selected metals in estuaries. These results could be used in the study of the transfer of metals in other aquatic systems.

Colloids and dissolved organic ligands take a prominent part in metals transfer between particulate and dissolved phases. On the one hand, we showed that colloids and dissolved organic matter sorbed at the water/particle interface change the particle surface characteristics and reactivity to metals. On the other hand, we showed that metal complexation by colloids and dissolved organic ligands is very important. However the composition of these species is unknown.

NOMENCLATURE

ASI	: Capacité d'échange cationique utilisant l'ion ammonium [mole.g ⁻¹].
CEC	: Capacité d'échange cationique [mole.g ⁻¹].
COP	: Carbone organique particulaire [%].
COD	: Carbone organique dissous [mg.l ⁻¹].
EDTA	: Ethyle-Diamine-Tetra-acetic-Acid.
FDC	: Coefficient de distribution rapide particulaire/dissous [l.kg ⁻¹].
γ	: Coefficient d'activité ionique.
HI	: Chaleur d'immersion dans l'eau [J.g ⁻¹].
I	: Force ionique [mole.l ⁻¹].
K'	: Pouvoir complexant des anions organiques.
K_D	: Coefficient de distribution particulaire/dissous [l.kg ⁻¹].
KI	: Constante de complexation globale des colloïdes et ligands organiques [L.mole ⁻¹].
KLL	: Pouvoir complexant des colloïdes et ligands organiques.
K_s	: Constante de complexation de surface [l.mole ⁻¹].
K_s.N_s	: Réactivité globale de la surface particulaire [l.kg ⁻¹].
L	: Concentration totale en colloïdes et ligands organiques [mole.l ⁻¹].
log	: Logarithme base 10.
MES	: Matières en suspension [mg.l ⁻¹].
MO	: Matière organique.
MOP	: Matière organique particulaire.
MOD	: Matière organique dissoute.
N_s	: Nombre molaire de sites de sorption de surface [mole.kg ⁻¹].
N_{s0}	: Nombre molaire de sites de sorption totaux de surface [mole.kg ⁻¹].
Ψ	: Potentiel de surface [V].
Q_p	: Concentration protonique de surface [mole.g ⁻¹].
σ	: Charge de surface nette [C.m ⁻²].
SSA	: Surface spécifique [m ² .g ⁻¹].
tdm	: Taux de désorption maximal [%].
ZPC	: Point de charge nulle.

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1. Introduction générale	14
Chapitre 2. Méthodes expérimentales	23
2.1. Mesures de FDC	23
2.1.1. Protocole expérimental	23
2.1.2. Problèmes reliés à la procédure expérimentale	26
2.1.3. Reproductibilité des résultats	28
2.2. Cinétiques de sorption	29
2.3. Réversibilité des expériences de sorption	36
2.4. Différences entre les FDC et les K_D de métaux stables	39
2.5. Conclusion	40
Chapitre 3. Partition de la fraction labile de métaux entre l'eau et les suspensions	41
3.1. Sites d'étude et campagnes de mesures	42
3.1.1. Estuaire du Rhône	42
3.1.2. Estuaire de l'Escaut	44
3.1.3. Estuaire du ChangJiang	45
3.1.4. Estuaire de l'Ebre	46
3.1.5. Estuaire de la Lena	47
3.1.6. Tableau récapitulatif des principales propriétés des cinq estuaires étudiés	48
3.2. Mesures de FDC de métaux dans les estuaires	49
3.2.1. Césium	49
3.2.2. Cadmium	55
3.2.3. Zinc	61
3.2.4. Manganèse et Cobalt	65
3.2.5. Corrélation des FDC de Mn et Co	73
3.3. Comparaison KD/FDC	75
3.4. Conclusion	79
Chapitre 4. Modélisation et interprétation	82
4.1. Mise en équation	82
4.1.1. Modèle de complexation de surface	82
4.1.2. Modèle de calcul	84
4.1.3. Modèle d'échange d'ions à l'interface solide/liquide	86
4.2. Résultats et discussion	89
4.2.1. Complexation des métaux par les anions majeurs dans les estuaires	90
4.2.2. Rôle des cations majeurs d'eau de mer dans la mobilisation du césium en milieu estuarien	91
4.2.2.1. Mise en évidence du modèle d'échange d'ions Cs^+/K^+	93
4.2.2.2. Etude de cas: l'estuaire du Changjiang	94

4.2.2.3. Réactivités des particules estuariennes vis-à-vis du césium:	97
4.2.2.4. Conditions anoxiques: modèle d'échange multi-cations . . .	105
4.2.2.5. Conclusion	106
4.2.3. Importances relatives des processus de complexation et d'échange d'ions dans la distribution de Cd, Zn, Co et Mn entre l'eau et les suspensions	108
4.2.4. Comportements biogéochimiques du cadmium et du zinc dans les estuaires	111
4.2.4.1. Mise en évidence de l'effet des chlorures et des sulfates sur les échanges solide/liquide du cadmium et du Zinc dans les estuaires	112
4.2.4.2. Effet des changements de la réactivité des suspensions sur la mobilité de Zn et Cd en milieu estuarien.	122
4.2.4.3. Importance des colloïdes et des ligands organiques dissous dans les échanges solide/liquide de métaux	128
4.2.5. Comportement biogéochimique de Mn et Co dans les estuaires . . .	132
4.3. conclusion	139
 Chapitre 5. Complexation des métaux par les colloïdes naturels et ligands organiques dissous dans les estuaires	142
5.1 Introduction	142
5.2 Méthodologie expérimentale	144
5.2.1 Principe des expériences d'ajout d'EDTA	144
5.2.2 Protocole expérimental	147
5.2.3 Résultats des mesures de FDC avec ajout d'EDTA	149
5.2.4 Importance des cinétiques de complexation des métaux par l'EDTA	152
5.3 Partition des métaux entre les phases vraiment dissoute (inorganique), colloïdale (organique dissoute) et particulaire	155
5.3.1 Méthode de calcul	156
5.3.2 Partition du Zinc entre les phases vraiment dissoute (inorganique), colloïdale (organique dissoute) et particulaire dans l'estuaire du Rhône	157
5.3.3 Spéciation du cadmium entre les phases vraiment dissoute (inorganique), colloïdale (organique dissoute) et particulaire dans l'estuaire du Rhône	161
5.4 Conclusion	164
 Chapitre 6. Effets de la matière organique sur la réactivité de surface des particules: Cas de l'alumine	166
6.1 Introduction	166
6.2 Propriétés de surface de l'alumine	167
6.2.1 Détermination du pH de charge nulle	168
6.2.2 Charge de surface	168

6.2.2.1	Considérations théoriques	168
6.2.2.2	Protocole expérimental	171
6.2.2.3	Transfert de protons à l'interface solide/liquide et charge de surface	172
6.2.2.4	Constantes d'acidité de surface	176
6.3	Effet de la matière organique adsorbée sur la réactivité de surface de l'alumine	178
6.3.1	Effet de la matière organique adsorbée sur le transfert de protons à l'interface solide/liquide des particules d'alumine	179
6.3.2	Effet de la matière organique adsorbée sur la sorption de métaux à la surface de particules d'alumine (essais in vitro)	182
6.3.2.1	Protocole expérimental	182
6.3.2.2	Résultats et interprétations	182
6.4	Sorption des métaux par la matière organique estuarienne fraîchement adsorbée à la surface des particules d'alumine (essais in Situ)	186
6.4.1	Mode expérimental	186
6.4.2	Cinétiques de sorption de métaux sur l'alumine	187
6.4.3	Coefficients de distribution rapide (FDC)	188
6.5	Conclusion	198
	Conclusion générale	199

Liste des annexes

Annexe 1: Tableaux annexes du chapitre 2.

Annexe 2: Tableaux et figures annexes du chapitre 3.

Annexe 3: Tableaux et figures du chapitre 4.

Annexe 4: Tableaux et figures annexes du chapitre 5.

Annexe 5: Tableaux et figures annexes du chapitre 6.

Liste des tableaux

	Page
Tableau 2.1: Erreurs relatives moyennes de reproductibilité des mesures de FDC.....	24
Tableau 2.2: Erreurs relatives moyennes des mesures de FDC.....	26
Tableau 2.3: Cinétiques de sorption à court terme.....	31
Tableau 2.4: Résultats des expériences de désorption rapide.....	38
Tableau 3.1: Caractéristiques des missions effectuées dans l'estuaire du Rhône.....	44
Tableau 4.1: Paramètres optimaux du modèle d'échange d'ions (Cs-K).....	98
Tableau 4.2: Propriétés de surface des particules estuariennes du Rhône, du Changjiang et de l'Ebre.....	103
Tableau 5.1: Constantes de complexation de l'EDTA avec différents cations.....	145
Tableau 5.2: Comparaison des pouvoirs complexants de l'EDTA (à 1 μ mole/l) et des anions majeurs vis-à-vis des métaux étudiés dans l'eau de fleuve et l'eau de mer.....	151
Tableau 5.3: Estimations de $K_s.N_s$ et $K_{I.L}$ de Zn et Cd dans l'estuaire du Rhône.....	163
Tableau 6.1: Propriétés de surface de l'alumine.....	167

Liste des figures

	Page
Figure 2.1.a: Cinétiques de sorption dans l'estuaire du Rhône.....	32
Figure 2.1.b: Cinétiques de sorption dans les estuaires de l'Escaut et de l'Ebre.....	33
Figure 3.1: Evolution des FDC de Cs avec la salinité dans les estuaires.....	50
Figure 3.2: Evolution des FDC de Cd avec la salinité dans les estuaires.....	56
Figure 3.3: Evolution des FDC de Zn avec la salinité dans les estuaires.....	62
Figure 3.4: Evolution des FDC de Mn avec la salinité dans les estuaires.....	66
Figure 3.5: Evolution des FDC de Co avec la salinité dans les estuaires.....	67
Figure 3.6: Relation entre les FDC de Mn et ceux de Co dans les estuaires.....	74
Figure 3.7: Comparaison K_D /FDC de Cd dans l'estuaire du Rhône.....	76
Figure 3.8: Comparaison K_D /FDC de Zn dans l'estuaire du Rhône.....	76
Figure 3.9: Evolution du taux de métal échangé en 4 heures en fonction de la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Rhône.....	78
Figure 4.1: Pouvoir complexant des ligands inorganiques dans l'estuaire du Rhône.....	92
Figure 4.2.a: Validation du modèle d'échange d'ions K^+/Cs^+ à la surface de particules d'alumine pure	95
Figure 4.2.b: Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K^+ dans l'estuaire du Changjiang.....	95
Figure 4.2.c: Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K^+ dans l'estuaire du Rhône.....	100
Figure 4.2.d: Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K^+ dans l'estuaire de l'Ebre.....	101
Figure 4.2.e: Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K^+ dans l'estuaire de la Lena.....	101
Figure 4.3: Evolution de la réactivité des particules estuariennes vis-à-vis de Cs en fonction de ASI.....	104
Figure 4.4: Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K et NH_4 dans l'estuaire de l'Escaut.....	107
Figure 4.5: Variation de la réactivité de surface des particules d'alumine vis-à-vis des métaux lors de l'expérience de mélange d'eau douce et d'eau salée passées aux UV.....	110
Figure 4.6.a: Effets des chlorures et des sulfates sur les échanges solide/liquide de Cd dans l'estuaire du Changjiang.....	115
Figure 4.6.b: Effets des chlorures et des sulfates sur les échanges solide/liquide de Zn dans l'estuaire du Changjiang.....	115
Figure 4.7.a: Effets des chlorures et des sulfates sur les échanges solide/liquide de Cd dans l'estuaire de l'Escaut.....	120
Figure 4.7.b: Evolution de la réactivité de surface des suspensions et des paramètres physico-chimiques en fonction de la fraction d'eau de mer dans l'estuaire de l'Escaut.....	121
Figure 4.8.a: Effets des chlorures et des sulfates sur les échanges solide/liquide de Cd dans l'estuaire du Rhône.....	123

Figure 4.8.b: Effets des chlorures et des sulfates sur les échanges solide/liquide de Zn dans l'estuaire du Rhône.....	123
Figure 4.9.a: Evolution de la réactivité des suspensions vis-à-vis de Cd avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Rhône.....	125
Figure 4.9.b: Evolution de la réactivité des suspensions vis-à-vis de Zn avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Rhône.....	125
Figure 4.10: Evolution de la réactivité des suspensions vis-à-vis de Cd et Zn avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire de l'Ebre.....	126
Figure 4.11: Evolution de la réactivité des suspensions vis-à-vis de Cd et Zn avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire de la Lena.....	127
Figure 4.12: Détermination graphique de $K_s.N_s$ et $K_l.L$ de Cd dans l'estuaire de la Lena.....	129
Figure 4.13: Effet tampon des colloïdes et des ligands organiques dissous sur la désorption de Cd dans l'estuaire de la Lena.....	129
Figure 4.14: Relation entre les pouvoirs complexants des colloïdes vis-à-vis de Cd et Zn dans l'estuaire de la Lena.....	131
Figure 4.15: Modélisation de l'échange solide/liquide de Mn et Co par la complexation compétitive avec Ca et Mg dans l'estuaire de la Lena.....	135
Figure 4.16.a: Evolution de $K_s.N_s_0$ (Mn, Co) en fonction de la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Changjiang.....	137
Figure 4.16.b: Evolution de $K_s.N_s_0$ (Mn, Co) en fonction de HI dans l'estuaire du Changjiang.....	137
Figure 4.17.a: Evolution de la réactivité de surface des suspensions vis-à-vis de Mn et Co dans l'estuaire de l'Ebre.....	138
Figure 4.17.b: Relation entre la réactivité de surface des suspensions vis-à-vis de Mn et Co avec celle vis-à-vis de Cs dans l'estuaire de l'Ebre.....	138
Figure 4.18: Evolution de la réactivité de surface des suspensions vis-à-vis de Mn et Co en fonction du COP dans l'estuaire du Rhône.....	140
Figure 5.1: Variation du pouvoir complexant des colloïdes et ligands organiques dissous en fonction du pouvoir complexant des particules vis-à-vis de Zn dans l'estuaire du Rhône (missions Mars et Novembre 1991).....	159
Figure 6.1: Détermination du pH(ZPC) de l'alumine par la méthode d'ajout de sel.....	169
Figure 6.2: Transfert de protons à l'interface alumine/eau lors des expériences de titrage acide/base.....	173
Figure 6.3: Charge de surface des particules d'alumine.....	175
Figure 6.4: Effet de la matière organique adsorbée sur le transfert de protons à l'interface alumine/eau lors des expériences de titrage acide/base.....	180
Figure 6.5: Comparaison des FDC de l'alumine pure avec ceux de l'alumine couverte de MO dissoute (eau du Rhône).....	184
Figure 6.6: Comparaison des FDC de l'alumine pure avec ceux de l'alumine couverte de MO dissoute (eau de mer).....	185
Figure 6.7.a: Evolution des FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique en fonction de la salinité dans les estuaires (Césium).....	191
Figure 6.7.b: Evolution des FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique en fonction de la salinité dans les estuaires (Cadmium).....	192
Figure 6.7.c: Evolution des FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique en fonction de la salinité dans les estuaires (Zinc).....	194

Figure 6.7.d: Evolution des FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique en fonction de la salinité dans les estuaires (Manganèse).....	196
Figure 6.7.e: Evolution des FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique en fonction de la salinité dans les estuaires (Cobalt).....	197

Chapitre 1.

INTRODUCTION GENERALE

Les activités humaines concentrées à proximité des cours d'eau et des rivières représentent une source importante de déchets (composés organiques, métaux, nutriments, substances toxiques et autres) rejetés dans l'environnement. Ces rejets sont directement effectués dans les cours d'eau ou indirectement sont lessivés par les eaux de ruissellement et sont véhiculés via les fleuves jusqu'aux mers et océans. Les estuaires sont les points de liaison et l'interface entre deux environnements: l'écosystème continental d'eau douce et le milieu marin. Le problème à résoudre au niveau de cette interface entre les deux types d'écosystèmes est le devenir des espèces transportées par les fleuves et acheminées dans les estuaires. Plus précisément, ces espèces vont-elles rester piégées dans les zones estuariennes et côtières ou bien vont elles se disperser dans l'océan?

Les systèmes estuariens sont caractérisés par de profonds changements dans les propriétés chimiques de l'eau et souvent par de hautes activités biologiques (Peterson et al., 1986; Knox, 1986). Ces variations affectent significativement la distribution des éléments et leurs transfert vers la zone côtière adjacente. C'est particulièrement vrai dans le cas des métaux, des nutriments et de la matière organique (Wollast, 1983; Buffle, 1990).

L'étude des transferts entre ces deux systèmes présente de grands intérêts, tant sur le plan scientifique que sur le plan technique. En effet, sur le plan scientifique, pour décrypter les différents processus mis en jeu, il faut associer des disciplines variées telles que l'hydrologie, la chimie de l'eau, l'hydrodynamique, la biologie, la sédimentologie etc.. Sur le plan technique, ces études peuvent montrer l'obligation d'agir à une échelle régionale, afin de prévenir certains risques ayant des conséquences irréversibles sur le milieu naturel.

Notre travail est consacré à la compréhension et à la résolution d'une seule pièce de l'énorme puzzle constitué par l'étude des mécanismes de transfert et de transformation dans le milieu aquatique. Nous nous intéressons à l'étude des processus liés au transfert de métaux dans les estuaires.

La plupart des métaux existe dans les eaux naturelles à l'état de trace à des concentrations nano molaires, voire pico molaires dans certains cas (Martin et Whitfield, 1983). Ces métaux peuvent se trouver sous différentes formes: hydratés, complexés par les ligands inorganiques ou organiques simples, complexés par les ligands organiques macromoléculaires ou colloïdaux, adsorbés ou incorporés par ou dans des particules organiques ou inorganiques en suspension, adsorbés ou assimilés par les organismes vivants, ou encore piégés dans les sédiments (Buffle, 1990). Tous les travaux expérimentaux et théoriques ont montré que la nature du composé auquel l'ion métallique est associé joue un rôle essentiel dans la distribution et la circulation de cet ion dans l'environnement (Morel et Hudson, 1985; Förstner, 1987; Buffle, 1990). Il est aussi bien connu que les réactions de complexation sont responsables de la sélectivité des systèmes biologiques vis-à-vis des métaux ioniques (Cross et Sunda, 1978; Forster et Morel, 1982; Price et Morel, 1990; Bruland et al., 1991), qui s'interposent dans tous les processus vitaux, comme le transport des éléments essentiels à travers les membranes cellulaires (Hudson et Morel, 1990), réactions enzymatiques (Brand et al., 1983; Coale, 1991) et l'accumulation et/ou toxicité des éléments (Forster et Morel, 1982; Wong, 1987; Buma et al., 1991; Coale, 1991).

Dans les eaux naturelles, les particules solides sont toujours présentes en grand nombre et représentent un adsorbant naturel des éléments qui sont à l'état de traces dans le milieu, notamment des métaux (Forstner et Wittman, 1981). Par conséquent, le transport des métaux dans le milieu aquatique se fait par deux vecteurs principaux: l'eau et les particules solides en suspension. Le devenir des métaux adsorbés à la surface des particules est lié à celui du solide qui les accueillent, alors que les métaux dissous ou liés à des colloïdes et autres ligands dissous sont transportés par l'eau

Ce dernier constat illustre l'importance d'un concept largement utilisé par les limnologues:

la notion de coefficient de distribution, K_d . Ce coefficient est mesurable. Il est calculé par le rapport entre la concentration en métal particulaire par masse de suspensions et la concentration en métal dissous. Le terme particule, utilisé couramment dans la littérature, fait référence à des entités solides, vivantes ou non, dont la taille est supérieure à $0.45 \mu\text{m}$ (voire $0.4 \mu\text{m}$). Bien que le choix de cette limite de taille découle d'une limitation expérimentale, elle se justifie essentiellement par le fait que la sédimentation affecte principalement les plus grosses particules et leur évolution dans l'estuaire (Buffle et Van Leeuwen, 1992).

Les coefficients de distribution de métaux entre l'eau et les suspensions sont des paramètres essentiels et indispensables pour l'estimation des flux de métaux entrant aux océans à travers les estuaires (Duursma et Bewers, 1985; Cremers et Maes, 1986; Bale, 1987; Whitfield et Turner, 1987; Honeyman et Santschi, 1992; Van Grieken, 1993). Il est bien connu que les particules en suspension dans les estuaires sont soumises aux processus de tri sédimentologique, associés à la décroissance des vitesses d'advection et entraînant le piégeage des métaux dans la zone côtière (Gadel et Pauc, 1973; Brun-Cottan, 1976; Aloisi, 1982). La question qui se pose est alors: est ce que ces métaux restent définitivement piégés dans les sédiments ou bien vont-ils se désorber? Si désorption il y a, dans combien de temps aura-t-elle lieu? immédiatement, dans quelques jours ou durera-t-elle des années?

Ces questions montrent d'une part l'importance des cinétiques de sorption et de désorption de métaux lors du transport de ces derniers dans les estuaires, d'autre part, mettent l'accent sur les problèmes de réversibilité des processus de sorption.

Les mécanismes qui contrôlent les cinétiques des réactions de sorption sont très peu connus. En général l'adsorption d'ions métalliques sur les surfaces de particules peut être décomposée en deux étapes: une réaction initiale rapide (quelques minutes) suivie d'un processus lent (Balistrieri et al., 1984, Li et al., 1984a; 1984b; Nyfeler et al., 1984a; Jannasch et al., 1987; Mouchel, 1988; Wollast et al., 1990). L'étape rapide est souvent supposée être une réaction d'adsorption contrôlée par diffusion et prend quelques minutes pour atteindre l'équilibre quand la concentration de l'adsorbat au voisinage immédiat de la particule est constante (Davis et Kent,

1990). L'étape lente a été attribuée à des processus divers comme la précipitation à la surface ou la diffusion dans le micro-pores, ou la formation d'agrégat par floculation ou réarrangement structurel des espèces de surface, ou encore la migration à l'intérieur des particules vivantes (Nyfeler et al., 1984; Eisma, 1986; Ditoro et al., 1986; Hudson et Morel, 1990; Commans et Hockey, 1992).

L'étude de la réversibilité des processus de sorption est de grande importance dans les estuaires. Dans le cas de réactions de sorption irréversibles, une partie des métaux est fixée définitivement sur les particules et n'est plus échangée quelque soient les changements de la composition de l'eau.

Commans et Hockley (1992) ont étudié les cinétiques de sorption du césium sur des particules argileuses (illite). Ils ont montré que le césium peut être irréversiblement fixé par les particules argileuses. Cependant Newton et al. (comm. pers.) ont montré que les expériences de sorption de métaux (Cd, Cs, Mn, Co, Zn) de longue durée (72 jours) sur des particules naturelles du Rhône sont presque totalement réversibles. Commans et Vandijk (1988) ont montré que l'adsorption du cadmium sur des particules riverines est une réaction réversible. De même, l'interprétation des résultats des expérience de Nolting et al. (1992) montre que la majeure partie du cadmium particulaire piégé dans les sédiments en zone côtière du golfe du Lion est désorbé dans la colonne d'eau.

Ces résultats montrent que l'élimination des métaux par les particules qui sédimentent dans les zones estuariennes et côtières n'est pas définitive. Une partie ou la totalité des métaux piégés dans le sédiment sont désorbés dans la colonne d'eau si les conditions physico-chimiques du milieu le favorisent. Dans ce cas le problème du devenir des métaux dans le milieu aquatique n'est plus un problème de transport mais plutôt un problème de transfert de ces métaux entre les phases dissoute et particulaire. Bien sûr le transfert concerne uniquement la fraction labile facilement échangeable de métal. Les K_p rapides, notés dans ce mémoire FDC (Fast Distribution Coefficient), représentent une mesure du transfert de métaux entre l'eau et les suspensions au bout de quelques heures de temps de contact, et sont par conséquent adaptés pour l'étude des processus de

transfert à court terme.

La technique de mesure de K_d utilisée dans notre étude consiste à marquer les solutions d'eaux naturelles par un mélange de radionucléides de métaux (**chapitre 2**). Cette approche a été introduite par Duursma et Bosch (1970). Cependant très peu de mesures de K_d entre l'eau et les suspensions naturelles ont été effectuées dans le milieu naturel d'estuaire. Li et Nyfeler se sont plutôt penchés sur les problèmes de cinétiques de sorption. La majorité de leurs travaux ont été effectués en laboratoire sur différents sédiments naturels ou artificiels et se sont contenté d'un seul point de mesure *in situ* en estuaire. Quant à Turner et al. (1992, 1993), ils ont effectués des mesures de K_d *in situ* seulement en bout de plume, i.e. pour des salinités élevées.

Dans ce travail, nous avons effectué des mesures de K_d sous des conditions très proches de celles du milieu naturel estuarien. Ces résultats sont présentés dans le **chapitre 3**. Nous avons couvert les différentes zones estuariennes (fleuve, estuaire interne et bout de plume). Nous avons fait des mesures de K_d dans différents estuaires (Rhône, Ebre, Escaut, Changjiang, Lena) et dans différentes saisons dans le but d'identifier et d'analyser les principaux processus affectant la distribution des métaux dans les estuaires. Le **chapitre 4** présente en premier lieu les modèles de complexation de surface développés pour interpréter les mesures de FDC. La discussion et l'interprétation des résultats obtenus pour les différents métaux, dans les différents estuaires, sont présentées en second lieu. Nous en avons dégagé certaines conclusions mettant en évidence certains processus de transfert.

Nous avons sélectionné pour notre étude cinq métaux: (Cd, Cs, Zn, Mn et Co) pour deux principales raisons. La première est qu'ils sont impliqués dans la majorité des processus recensés en estuaire. La seconde est due au fait qu'ils possèdent des isotopes émetteurs gamma, dont les spectres d'activité n'interfèrent pas et ayant des durées de demi vie assez longues.

Les K_d ou les FDC sont des coefficients de partage de métaux entre les matières en suspension et la phase dissoute. Cette dernière se décompose en phase vraiment dissoute et en phase colloïdale. La phase vraiment dissoute est l'ensemble de toutes les molécules et ions de taille

inférieure à 1nm pour lesquels on peut définir un potentiel chimique (Stumm, 1993). La phase colloïdale est l'ensemble des entités de taille supérieure à quelques nm et inférieure à 0.45 μm (Stumm, 1992). Les colloïdes naturels sont composés de matières inorganiques (notamment les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse) et de matières organique. La matière organique colloïdale est le produit des processus biologiques de dégradation ou exsudation. On peut considérer plusieurs grands groupes de substances: les glucides, les substances azotées, les lipides et les substances humiques (Mantoura et al., 1978; Hirata, 1983; Wetzel, 1983; Carpenter et Smith, 1984; Kirk, 1984; Zitko, 1984; Le Gal, 1988). Il n'y a pas de limite nette entre les phases vraiment dissoute et colloïdale (Sigg et al., 1992).

La mobilité potentielle des colloïdes est différente de celle des particules et de la fraction dissoute (Rommel et Kim, 1986; Koike et al., 1990). En première approximation, les colloïdes sont transportés de façon conservatrice avec la masse d'eau, mais ils peuvent transporter des matériaux non conservatifs par complexation et adsorption (Honeyman et Santschi, 1992). Il faut aussi tenir compte du fait que les colloïdes peuvent s'agréger pour former des particules plus grandes, alors que les colloïdes organiques peuvent se décomposer dans la phase vraiment dissoute, à la suite de changements des propriétés physico-chimiques de l'eau (Sigleo et al., 1982; Eisma, 1986).

La distribution et le transfert des métaux entre les phases vraiment dissoute, colloïdale et particulaire dépend de plusieurs facteurs: les propriétés physico-chimiques du milieu (pH, activité ionique, température...) (Nikodic et Pieri, 1986; Byrne et al., 1988), la charge de surface des particules (Davis et Leckie, 1978; Hunter et Liss, 1979; Sposito, 1992), le caractère vivant ou non vivant des particules (Cross et Sunda, 1978; Morel et Hudson, 1985), les concentrations des différents constituants (Duinker, 1981; Ditoro et al., 1986; Comans et Vandijk, 1988), les réactivités des ligands dissous (Bruland, 1989; 1992; Midorikawa et al., 1990), la présence d'autres cations métalliques ou non (Evans et al., 1983; Sholkovitz, 1985), etc... La variation de l'un ou de plusieurs de ces paramètres entraîne un enrichissement de l'une ou l'autre des différentes phases et par conséquent une variation du coefficient de distribution des métaux entre les particules et la phase dissoute. La question à laquelle il faut alors répondre est: quels sont les

facteurs de transfert entre les différentes phases particulaire, colloïdale et vraiment dissoute? et quelles sont leurs importances?

Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet du pH et de la complexation des métaux par les anions majeurs sur les transferts solide/liquide (Comans et Van Dijk, 1988; Mouchel, 1988; Young et Harvey, 1992). D'autres ont étudié l'effet de la variation de la composition minéralogique des particules (Duursma et Bewers, 1985). Il a aussi été montré une évidence expérimentale directe de l'association des métaux traces avec les particules biogéniques (Bruland et al., 1991). Des données de laboratoire d'incorporation de métaux par le phytoplancton ont confirmé la grande affinité des algues aux métaux traces (Kuwabara et al., 1986; Buma et al., 1991). Cependant très peu d'études ont été effectuées sur le rôle des colloïdes dans le transfert solide/liquide de métaux (Morel et Gschwend, 1987). D'une part les métaux sont adsorbés à la surface des colloïdes inorganiques et sont fortement complexés par les macromolécules organiques naturelles (exsudats, sucres etc..) et antropogéniques (EDTA, etc..) (Mantoura et al., 1978; Hovey et Hepler, 1983; Hirata, 1983; Hering et Morel, 1988a; Midorikawa et al., 1990; Bruland, 1990; 1992), de tels phénomènes affectent leurs biodisponibilité ou leurs toxicité vis-à-vis des organismes vivants (Price et Morel, 1990; Coale, 1991; Landing et al., 1991; Morel et al., 1991). D'autre part, la matière organique colloïdale s'adsorbe à la surface des particules et modifie totalement la réactivité et le comportement de ces particules vis-à-vis des métaux (Davis, 1984; Young et Harvey, 1992). Le **chapitre 5** présente une méthode originale d'estimation de la réactivité des colloïdes et des ligands organiques naturels vis-à-vis des métaux dans le milieu aquatique.

La composition et la réactivité vis-à-vis des métaux de la matière organique dissoute sont très peu connues (Sigleo et al., 1982; Wetzel, 1983; Buffle, 1990). Dans la plupart des cas, on ne peut accéder qu'à des données globales tels que la teneur en carbone ou azote organiques pour quantifier ces substances organiques, et des mesures de fractions de métaux complexés par des ligands organiques pour qualifier la réactivité des ligands organiques dissous avec les métaux étudiés (Bruland, 1989; 1992).

Van den Berg et al. (1986) et Bruland (1989, 1992), en utilisant des méthodes voltamétriques et ont montré que des fractions importantes de Zn et Cd sont complexées par des ligands organiques puissants. Baskaran et Santschi (1994) et Martin et al. (in press), ont mesuré les fractions colloïdales de métaux utilisant des techniques d'ultrafiltration. Cependant, la majorité des études relatives à l'étude des colloïdes ont été effectuée pour Cu en raison de l'absence de méthodes analytiques pour les autres métaux (Van den Berg et Kramer, 1979; Hasle et Abdullah, 1981; Jardim et Allen, 1984; Sunda et Hansen, 1984; Hering et Morel, 1988a). Dans ce travail nous avons expérimenté une méthode simple basée sur l'ajout d'EDTA pour titrer les colloïdes inorganiques et ligands organiques dissous qui complexent en solution les différents métaux utilisés.

Par ailleurs, les colloïdes naturels, notamment organiques, s'adsorbent à la surface des particules en suspension et forment un revêtement ("coating") de surface (Davis, 1982; Loder et al., 1985; Stumm, 1992) Ceci a été mis en évidence par l'inversion de charge (initialement positive) des particules d'alumine plongées dans de l'eau naturelle filtrée (Newton P., comm. pers.).

A l'interface particule/eau, on assiste donc à des processus de néoformation de matière organique particulaire par adsorption de matière organique dissoute sur la surface des particules solides (Hunter, 1980, Sholkovitz et Copland, 1982; Davis, 1984). Mais le taux de recouvrement des particules par la matière organique dissoute ainsi que les variations des propriétés de surface des particules restent inconnus (Davis, 1984)

La matière organique adsorbée à la surface des particules naturelles est au moins responsable de la charge négative observée pour la majorité des particules dans le milieu aquatique (Hunter et Liss, 1979) Davis (1982) a montré que la quantité de matière organique adsorbée est influencée par les propriétés chimiques de surface de la particule. Les oxydes hydriques relativement basiques comme l'alumine peuvent adsorber plus facilement les matières organiques que les oxydes à surfaces acides comme la silice.

Hunter (1980) a proposé que la matière organique adsorbée masque totalement les propriétés du solide qui l'accueille, présentant une surface de propriétés physiques et chimiques différentes. Dans ce cas l'adsorption de métaux doit se faire par les groupes fonctionnels phénoliques, carboxyliques et autres de la matière organique plutôt que les groupes hydroxyles de surface des oxydes. Davis (1984) a montré que la matière organique dissoute adsorbée sur la surface de l'alumine accroît l'adsorption de Cu mais n'a aucun effet sur celle du cadmium.

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié l'effet de la matière organique dissoute estuarienne adsorbée sur la réactivité de surface de particules d'alumine vis-à-vis des métaux étudiés. Le **chapitre 6** a été consacré à l'étude du rôle de la matière organique adsorbée à la surface des particules dans les processus de transfert des métaux entre les phases dissoutes et particulaires.

Chapitre 2.

Méthodes expérimentale

2.1. Mesures de FDC

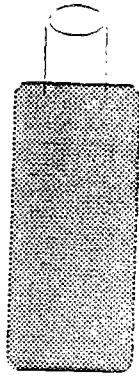
2.1.1 Protocole expérimental

Le protocole de mesure est représenté par le schéma 1. Les échantillons sont prélevés dans la colonne d'eau par une bouteille GO-FLO pour les échantillons profonds et à la main en Zodiac pour les points de surface. Les échantillons sont gardés dans des flacons en plastique prélavés à HNO₃ 10% et rincés plusieurs fois à l'eau MQ ensuite par l'eau des échantillons. L'eau collectée est transportée après quelques heures (au plus 3 à 4) au laboratoire¹. Un volume de 150 à 500 ml d'eau est marqué avec 100 µl d'une solution composée d'un mélange de radionucléides (¹⁰⁹Cd, ⁶⁰Co, ¹³⁴Cs, ⁵⁴Mn et ⁶⁵Zn) à très faible concentration en métaux stables. Tous les isotopes ajoutés sont sous la forme ionique (+II), excepté Cs qui est sous la forme (+I). Les métaux ajoutés sont sous forme de nitrates sauf pour Cs sous forme de chlorures. Les échantillons marqués sont incubés dans le noir dans des flacons thermostatés et sont agités à la fréquence de 1 fois par heure. La solution de marquage contient 0.01M de MgCl₂ ou de NaNO₃, et est à pH 3. Les ions et protons ajoutés ne modifient pas significativement la composition chimique des échantillons et la concentration des métaux stables ajoutés est généralement limitée à 1/10^e de la concentration naturelle dissoute. Le tableau A2.1 en annexe donne les concentrations des stables ajoutés comparés aux concentrations naturelles dans le Rhône et le golfe du Lion.

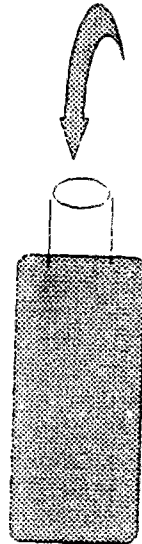
¹ Pour la mission Mari, toutes les expériences de marquage ont été effectuées à bord du Belgica.

Schéma 1: Mode opératoire de mesure de FDC.

Prélèvement propre



Marquage



Cd-109

Cs-134

Mn-54

Zn-65

Co-60

4 à 6 h

Filtration

Nuclepore 0.4µm

Comptage

Spectroscopie γ

* Filtre

* Dissous

$$FDC = \frac{\text{activité du particulaire} / \text{masse de MES}}{\text{activité du dissous} / \text{volume de solution}}$$

Tableau 2.1:

Erreurs relatives moyennes de reproductibilité des mesures de FDC

	Cd	Cs	Mn	Zn	Co
%	11.3	6.2	12.9	13.1	8

Pour certains échantillons nous avons ajouté des concentrations variables d'EDTA (Ethyle-diamine-tetraacetic-acid) une demi heure après le marquage. Le but et les résultats de ces manipulations seront présentés et discutés dans le chapitre 5.

Les échantillons marqués sont filtrés après 4 heures par un filtre Nuclepore de $0.4\mu\text{m}$ de porosité¹. Après la filtration, les filtres sont posés sur une éponge sèche afin d'en extraire l'eau éventuellement chargée de sel et le filtrat est stabilisé par l'ajout de 1 ml d'une solution de HCl concentré pour éviter l'adsorption des métaux sur les parois du flacon. Les filtres ne sont pas rincés, dans le but d'éviter d'éventuelles désorptions.

Le filtre et le filtrat sont ensuite comptés en spectrométrie gamma utilisant un détecteur à Lithium-Germanium à haute résolution et faible bruit de fond associé à un analyseur à 8192 canaux. Après le comptage, le filtre et le filtrat sont pesés pour déterminer la concentration en MES dans l'échantillon. Les FDC sont ensuite calculés comme étant le rapport entre l'activité du particulaire par kg de MES et l'activité du dissous par litre de solution. Ils sont une mesure de la répartition du radionucléide et de son isotope stable entre les phases dissoute et particulaire.

Les erreurs sur les FDC ont été calculées à partir des erreurs de comptage des filtres et des filtrats, plus les erreurs dues au poids des filtres. Comme les résultats sont présentés sous forme de logarithmes, quand les erreurs dépassent 0.2 en log (c.a.d une erreur relative de 50%) la donnée est rejetée et non présentée dans les figures. Les erreurs moyennes des différents FDC pour chaque mission d'échantillonnage sont données dans le tableau (2.2). L'importance des erreurs sur les FDC est variable selon l'ordre $\text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Cs}$. Pour Mn, Zn et Cd, ces erreurs sont essentiellement engendrées par les erreurs de comptage du filtre. La précision sur les FDC pourrait être améliorée par l'acquisition de sources de

¹ Pour les missions effectuées avant 1989 on a utilisé des filtres de nitrate de cellulose Sartorius $0.45\mu\text{m}$ de diamètre des pores.

marquage plus propres (c.a.d. contenant moins d'entraîneurs stables), ce qui permettrait d'accroître l'activité dans chaque échantillon sans accroître les concentrations d'éléments stables.

tableau 2.2: Erreurs relatives moyennes sur les FDC en %

Mission	DH3	Liza	Cécile	Chou	Cyrl	Viviane	Procor	Marl
Cd	17	16.5	14.3	6.3	17.4	12.6	18.5	17.4
Ce	6.8	2.1	1.9	1.2	2.3	3.1	3.5	7.8
Mn	22	18.2	21.3	8.5	26.4	18.2	36.5	28.7
Zn	27	13.5	21.5	12.1	25.4	19.1	38.4	24.5
Co	3.2	3.1	2.5	1.1	3.2	4.5	8.2	18.4

Des blancs de filtres ont été effectués en repassant l'eau filtrée par un filtre vierge. Les blancs de filtre sont comptés et permettent d'avoir une idée sur l'activité retenue par le filtre. Pour tous les échantillons dont on a extrait l'eau retenue dans le filtre par l'éponge, l'activité du blanc de filtre est inférieure aux limites de détection et est donc négligeable devant les activités des MES retenus sur le filtre.

2.1.2. Problèmes reliés à la procédure expérimentale:

Les coefficients de distribution (FDC) ainsi obtenus sont des constantes conditionnelles qui ne sont valides que pour des conditions physico-chimiques (telles que pH, température, ...) déterminées. De nombreux artefacts peuvent jouer sur ses coefficients (Duursma et al., 1975; Ditoro et al., 1986, Morel et Gschwend, 1987; Stumm, 1992):

- i) l'équilibre n'est pas encore atteint,
- ii) les pores du solide contiennent de l'eau qui contient à son tour des métaux dissous,
- iii) la concentration analytiquement dissoute (dans la phase séparée par filtration) contient des colloïdes,
- iv) la saturation des sites de surface des particules par l'ajout de métaux,
- v) l'efficacité du moyen de séparation utilisé (filtration).

Alors qu'on ne dispose pas de moyens efficaces pour résoudre le premier problème, la teneur en eau résiduelle peut être évaluée. On peut alors facilement montrer que les concentrations de métaux qu'elle contient sont négligeables (Mouchel, 1988). Le problème (iii) peut être résolu en effectuant la distinction entre les particules (détectables par filtration), les colloïdes et les espèces vraiment dissoutes (se référer au chapitre 5). Les deux derniers problèmes sont discutés ci-dessous.

Problème de saturation:

Le problème est de voir si la quantité de traceurs et d'entraîneurs ajoutés affecte les coefficients de distribution rapide. Il s'agit d'évaluer le rapport métal total sur sites totaux, en dessous duquel la concentration en métaux n'a plus d'effet sur le taux de fixation. Dzombak et Morel (1986), pour les oxydes de fer, et Balistrieri et Murray (1983, 1984), pour les sédiments marins, ont montré que le seuil est de l'ordre de 0.01. Cependant Benjamin et Leckie (1981) ont montré qu'il faut descendre à 10^{-4} (oxydes de fer amorphes et cadmium). Bien sûr ces valeurs ne représentent qu'un ordre de grandeur.

Les particules en suspension prélevées lors de notre étude ont des CEC (capacités d'échanges cationiques) variant de 0.15 à 0.45 moles.kg⁻¹ soit de 4 à 55 μ M sites. Dans nos essais, le rapport métal total ajouté sur sites totaux varie entre $5 \cdot 10^{-4}$ et $4 \cdot 10^{-3}$. Donc on ne devrait pas avoir des effets de saturation lors des expériences de mesure de FDC. Néanmoins, il est toujours préférable d'utiliser les quantités les plus faibles d'entraîneurs de façon à éviter les problèmes de saturation sur des complexants (dissous ou de surface) de moindre concentration

Problèmes reliés à la filtration:

La séparation solide/liquide est faite dans notre étude par filtration sur des filtres Nuclepore de 0.4 μ m de porosité. Cette technique engendre certains artefacts expérimentaux (Stumm, 1992): Un filtre retient la quasi-totalité des particules plus grosses que la taille de

ses pores. Des petites particules (parfois 10-1000 fois plus petites que la taille des pores) peuvent aussi être retenues. Durant la filtration, les particules colloïdales plus petites que les pores du filtre se fixent sur les grosses particules retenues par le filtre. Ce phénomène est accentué dans le cas de colmatage du filtre. D'autre part, dans le cas de filtration lente, les colloïdes peuvent flocculer dans la solution au dessus du filtre, ou dans les pores du filtre, et former des particules plus grosses qui sont retenues par le filtre. Le troisième aspect qui risque d'être important est l'adsorption de métaux sur les matériaux du filtre et les particules retenues. Il faut noter que les particules retenues et les matériaux du filtre sont chargés, que la concentration des colloïdes et des espèces dissoutes changent durant la filtration, et que l'adsorption se fait en conséquence des propriétés de la double couche électrique et des interactions chimiques avec les groupes fonctionnels.

Il n'y a pas de solution pratique aux différents artefacts expérimentaux dûs à la méthode de séparation solide/liquide, mais des études de reproductibilité des mesures de FDC permettent d'évaluer la fiabilité de la méthodologie expérimentale globale utilisés dans cette étude.

2.1.3. Reproductibilité des résultats

L'une des conditions nécessaires pour la validité d'un procédé expérimental est la reproductibilité. Ce qui veut dire qu'en dédoublant un échantillon tout en gardant le même protocole expérimental, les mesures effectuées sur les deux sous-échantillons doivent être identiques ou au moins proches à des erreurs de mesure près.

Des expériences de marquage ont été effectuées en double sur certains échantillons dans chaque campagne de mesures afin de vérifier la reproductibilité du procédé expérimental (relatif aux expériences de FDC) utilisé. Les résultats de ces expériences ainsi que les caractéristiques des échantillons doublés sont présentés dans le tableau (A2.2.a) en annexe. Les erreurs relatives moyennes pour chaque métal sont données dans le tableau (A2.2.b) en annexe. Ces résultats montrent que les erreurs effectuées sur les FDC d'un même

échantillon sont relativement faibles et négligeables par rapport aux variations de ces coefficients d'un échantillon à un autre. Les erreurs relatives moyennes obtenues par ces expériences sont comparables aux erreurs relatives moyennes calculées présentées dans le tableau 2.2.

Lors de l'une des campagnes d'échantillonnage (Mari, Escaut, mars 1992), nous avons procédé à des expériences de désorption rapide sur des échantillons doublés (marqués d'une étoile dans le tableau (A2.2.a en annexe)). Les FDC du double ont été calculés comme étant le rapport entre la somme de l'activité résiduelle du particulaire plus celle désorbée et l'activité du filtrat. La reproductibilité des résultats relatifs à ces expériences est aussi acceptable, validant les calibrations adoptées lors des corrections des activités mesurées en fonction de la géométrie (filtre ou filtrat).

2.2. Cinétiques de sorption

Des expériences de cinétiques de sorption sur des particules naturelles allant jusqu'à 1 ou 2 jours ont été effectuées sur quelques échantillons lors de chaque campagne de mesures¹. Des expériences plus longues n'ont pas été menées parce qu'il est très difficile de garder une eau naturelle quelconque plus de quelques heures dans un état stationnaire. Effectivement au bout de quelques heures le pH de la solution naturelle change (de l'ordre de 0.1 en moyenne pour les échantillons prélevés lors de la mission Procor (Mai, 1992) dans l'estuaire du Rhône), les particules s'agglomèrent, les microorganismes se développent etc... Le but principal de ces expériences n'était pas d'étudier les cinétiques de sorption ou d'incorporation des radionucléides par les particules naturelles mais de voir la représentativité des valeurs de FDC données après 4 heures de temps d'incubation.

Une expérience de cinétique a été menée au cours des missions Cecile (Ebre, Sept 1990), Liza (Ebre, Avril 1990) et Chou (Rhône, avril 1990), 3 essais lors de la mission Cyril

¹

Le détail des campagnes de mesures effectuées est présenté au début du chapitre 3.

(Rhône, Mars 1991, un point amont Cyril02, un point de salinité intermédiaire Cyril07GV11 et un point marin Cyril06GV), 2 expérience dans le cas de campagne Viviane (Rhône, Nov 1991, une référence amont Vivi8 et un point de salinité intermédiaire Vivi10.2), 2 expérience pour la mission Procor (Rhône, Mai 1992, un point amont R124 et un point intermédiaire P127A) et deux essais lors de la mission Mari (Escaut, Mars 1992, le point le plus à l'amont Mari12 et un point aval Mari1). Les résultats de ces expériences sont présentés dans le tableau 2.3. Les figures relatives à ces expériences de cinétiques de sorption pour chaque métal sont présentées par les figures 2.1.

Toutes les expériences de cinétiques effectuées dans ce travail ont montré une phase de sorption importante très rapide et quasiment instantanée (temps d'incubation < 1h), suivie d'une phase lente avec des taux de transfert entre la solution et les particules décroissants en fonction du temps. Toutes les études faites pour l'évaluation des cinétiques de sorption de radionucléides sur des sédiments marins ou suspensions estuariennes ont montré l'existence d'une importante première phase d'adsorption quasi instantanée (Balistreri et al., 1984; Li et al., 1984a, 1984b; Nyffeler et al., 1984a; Mouchel, 1988; Wollast et al., 1990). Les résultats des cinétiques de sorption effectuées dans notre étude ont montré que cette première phase est presque complète pour Cd et Cs et représente généralement plus que 50% pour Zn et seulement 10% pour Mn et Co.

La première phase de sorption est quasiment totale pour Cs et Cd dans la majorité des cas. Les FDC de ces deux éléments s'équilibrent au bout de deux heures de temps de contact. Les variations au delà ne sont pas significatives comparées aux variations des FDC d'un point de mesure à un autre.

Dans le cas de Zn, Mn et Co la phase initiale est moins importante et une grande fraction du métal est adsorbée entre 1 et 2 h de temps d'incubation. Les FDC se stabilisent généralement au bout de 4 h de temps de contact. C'est à dire que des FDC mesurés entre 4 et 8 heures de temps de contact ne sont pas très variables par rapport à toutes les autres sources de variabilité mesurées in situ. Les fluctuations observées pour Zn et Mn peuvent

Tableau 2.3: cinétiques de sorption à court terme

Méthodes expérimentale

Nom de l'échantillon	profondeur (m)	Salinité	temps d'incubation heures	[MES]	LOG FDC				
				(mg/l)	l/kg				
					Cd-109	Ce-134	Mn-54	Zn-65	Co-60
Mission Chou									
Chou02 1h	0,25	0,13	1,25		3,93	3,06	4,06	4,18	3,66
Chou02 2h	0,25	0,13	2,00		4,12	3,30	4,47	4,39	4,04
Chou02 4h	0,25	0,13	5,00		4,13	3,27	4,62	4,39	4,18
chou02 14h	0,25	0,13	14,50		4,15	3,32	5,19	4,42	4,59
Mission Cyril									
cyr02 2h (a)	0,25	0,10	2,50	117,33	3,97	4,23	3,72	4,48	3,38
cyr02 2h (b)	0,25	0,10	2,50	117,33	3,95	4,24	3,74	4,49	3,40
cyr02 4h	0,25	0,10	4,00	103,34	3,99	4,34	3,64	4,43	3,50
cyr02 8h	0,25	0,10	8,50		3,80	4,36	3,50	4,01	3,52
cyr02 24h	0,25	0,10	22,00	84,04	3,64	4,10	3,79	3,91	3,79
cyr06GV 1h	5,00	37,60	1,00	6,55	3,76	2,19	2,15	2,61	1,79
cyr06GV 2h	5,00	37,60	2,00	7,25	4,11	2,35	2,29	2,65	1,84
cyr06GV 4h	5,00	37,60	4,00	3,50	4,11	2,76	2,66	2,92	2,52
cyr06GV 8h	5,00	37,60	6,00	2,46	4,15	2,56	2,20	2,68	2,38
cyr06GV 24h	5,00	37,60	21,00	5,14	4,40	2,41	3,24	2,73	2,66
cyr7GV 11 1h	0,25	11,50	1,00	12,78	3,45	2,79	0,78	2,73	2,18
cyr7GV 11 2h	0,25	11,50	2,00	11,36	3,54	2,92	2,14	3,08	2,47
cyr7GV 11 4h	0,25	11,50	4,00	12,63	3,61	3,23	2,71	3,18	2,63
cyr7GV 11 8h	0,25	11,50	6,00	6,66	3,73	3,36	2,76	3,16	3,00
cyr7GV 11 24h	0,25	11,50	24,00	11,11	3,44	3,25	2,60	3,71	2,93
Mission Viviane									
viv18 2h (a)	0,20	0,18	2,00	49,61	3,00	4,03	2,24	2,95	2,62
viv18 2h (b)	0,20	0,18	2,00	52,67	3,01	4,02	2,32	2,94	2,66
viv18 4h	0,20	0,18	4,00	77,43	2,95	3,94	2,62	3,02	3,27
viv18 6h	0,20	0,18	6,00	73,75	3,34	4,06	2,62	3,39	3,16
viv18 24h	0,20	0,18	24,00	75,10	3,06	4,13	2,66	3,24	3,26
viv10.2 2h	0,20	9,43	2,00	30,04	2,75	2,69	2,99	3,39	2,90
viv10.2 4h	0,20	9,43	4,00	44,46	2,61	2,84	3,07	3,46	2,94
viv10.2 6h	0,20	9,43	6,00	36,37	2,59	2,88	3,24	3,26	3,06
viv10.2 8h	0,20	9,43	6,00	38,31	2,33	2,79	3,17	2,66	3,07
viv10.2 24h	0,20	9,43	24,00	19,60	2,12	3,06	2,14	2,50	2,70
Mission Procor									
R124 1h	0,25	0,12	1,00	17,75	3,33	3,45	1,50	2,31	1,70
R124 2h	0,25	0,12	2,00	30,72	3,36	3,48	2,92	3,35	3,18
R124 4h	0,25	0,12	4,00	23,81	3,47	3,77	2,67	3,33	3,29
R124 8h	0,25	0,12	6,00	25,41	3,47	3,79	3,11	3,42	3,52
R124 24h	0,25	0,12	23,00	21,09	3,67	3,95	3,33	3,66	3,77
P127A 1h	0,25	5,18	1,00	9,87	3,67	2,97	1,83	3,17	1,69
P127A 2h	0,25	5,18	2,00	10,06	3,79	3,04	2,00	3,32	1,75
P127A 6h	0,25	5,18	6,00	9,29	3,61	3,05	2,06	3,27	1,77
P127A 24h	0,25	5,18	24,00	9,69	3,82	3,00	1,69	3,23	1,67
Mission Mari									
Mari1 1h	0,65	23,73	1,00	36,63	3,27	2,48	2,77	3,18	2,60
Mari1 2h	0,65	23,73	2,00	36,80	3,05	2,51	2,79	2,99	2,77
Mari1 4h	0,65	23,73	4,00	30,22	3,30	2,50	1,40	2,60	1,46
Mari1 7h	0,65	23,73	7,00	32,04	2,93	2,56	1,29	1,66	1,66
Mari 1 17h (a)	0,65	23,73	17,00	21,05	3,66	2,44	1,60	1,37	1,37
Mari1 17h(b)	0,65	23,73	17,00	45,20	3,60	2,24	1,82	1,66	1,66
Mari1 24h	0,65	23,73	24,00	27,73	3,63	2,75	2,06		1,41
Mari12 1h		0,66	1,00	36,66	3,96	2,62	2,53	3,70	2,66
Mari12 2h		0,66	2,00	42,26	4,45	3,09	2,96	4,45	3,03
Mari12 4h		0,66	4,00	34,89	4,50	3,17	3,24	4,60	3,20
Mari12 4h *		0,66	4,00	25,92	4,56	3,21	3,25	4,56	3,31
Mari 12 8h		0,66	8,00	39,76	4,47	3,06	3,51	4,33	3,30
Mari 12 96h		0,66	96,00	33,25	4,26	2,90	3,96	4,00	3,92
Mission Liza									
Liza01 1h A	0,20	0,40	1,00		3,67	3,28	3,71	4,15	3,36
Liza01 1h B	0,20	0,40	1,00		3,67	3,22	3,78	4,16	3,39
Liza01 3h A	0,20	0,40	3,00		3,97	3,32	4,05	4,27	3,57
Liza01 3h B	0,20	0,40	3,00		4,01	3,35	4,10	4,33	3,81
Liza01 6h A	0,20	0,40	6,00		3,95	3,31	4,23	4,24	3,78
Liza01 6h B	0,20	0,40	6,00		4,10	3,40	4,54	4,39	3,93
Liza01 24h A	0,20	0,40	24,00		4,11	3,38	4,71	4,40	4,15
Liza01 24h B	0,20	0,40	24,00		4,21	3,46	5,22	4,50	4,34
Mission Cecile									
Cec24 2h	0,20	0,50	2,33	35,70	5,10	3,69	5,66	4,83	5,12
Cec24 4h	0,20	0,50	3,63	30,90	5,15	3,90	6,01	5,01	5,01
Cec24 6h	0,20	0,50	5,67	28,90	5,34	4,00	6,11	5,19	5,31
Cec24 7h	0,20	0,50	7,16	27,20	5,70	4,11	6,70	5,56	5,40
Cec24 15h	0,20	0,50	14,92	23,60	5,61	4,16	6,93	5,61	5,71

figure 2.1a: Cinétiques de sorption dans le Rhône

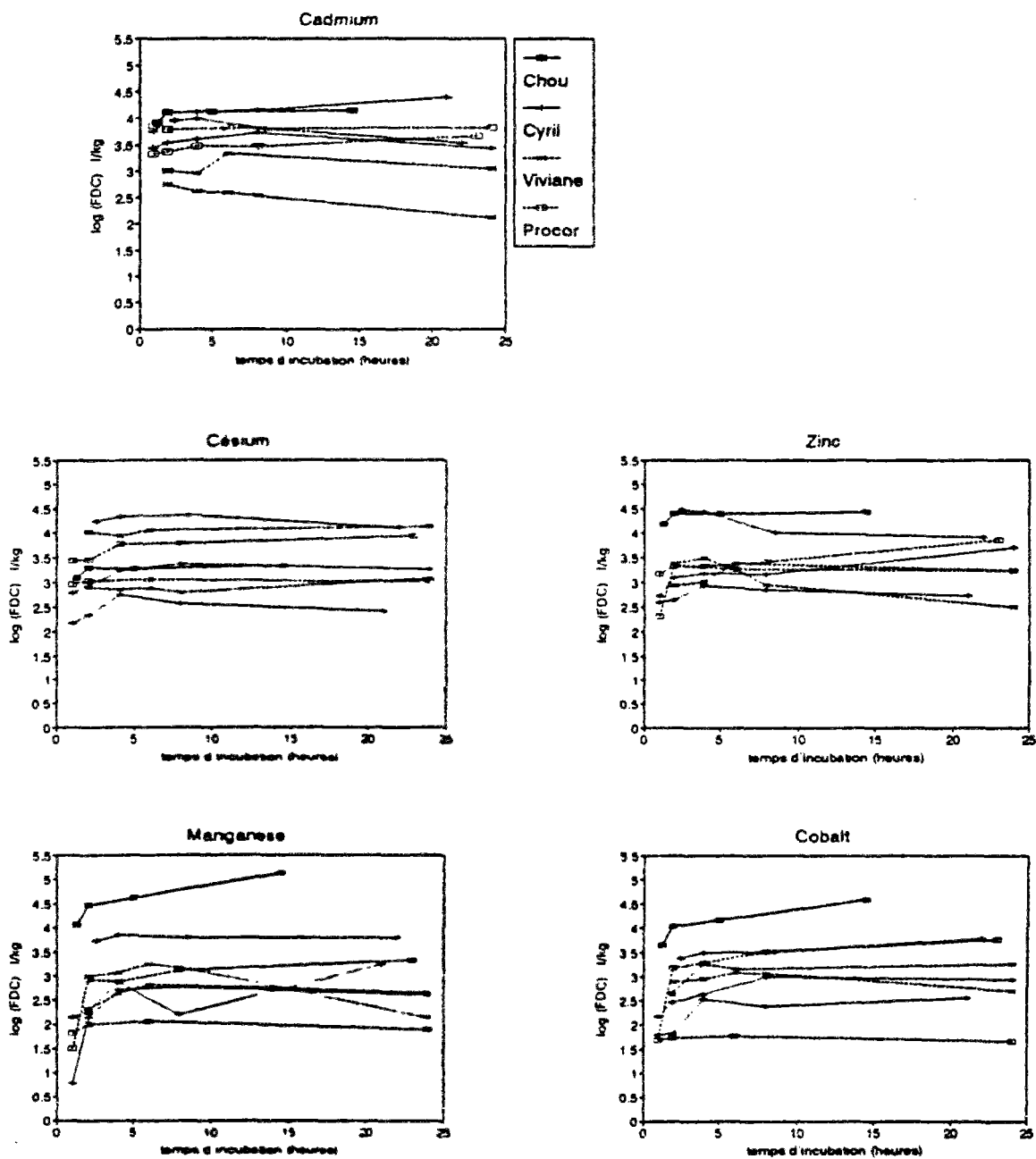
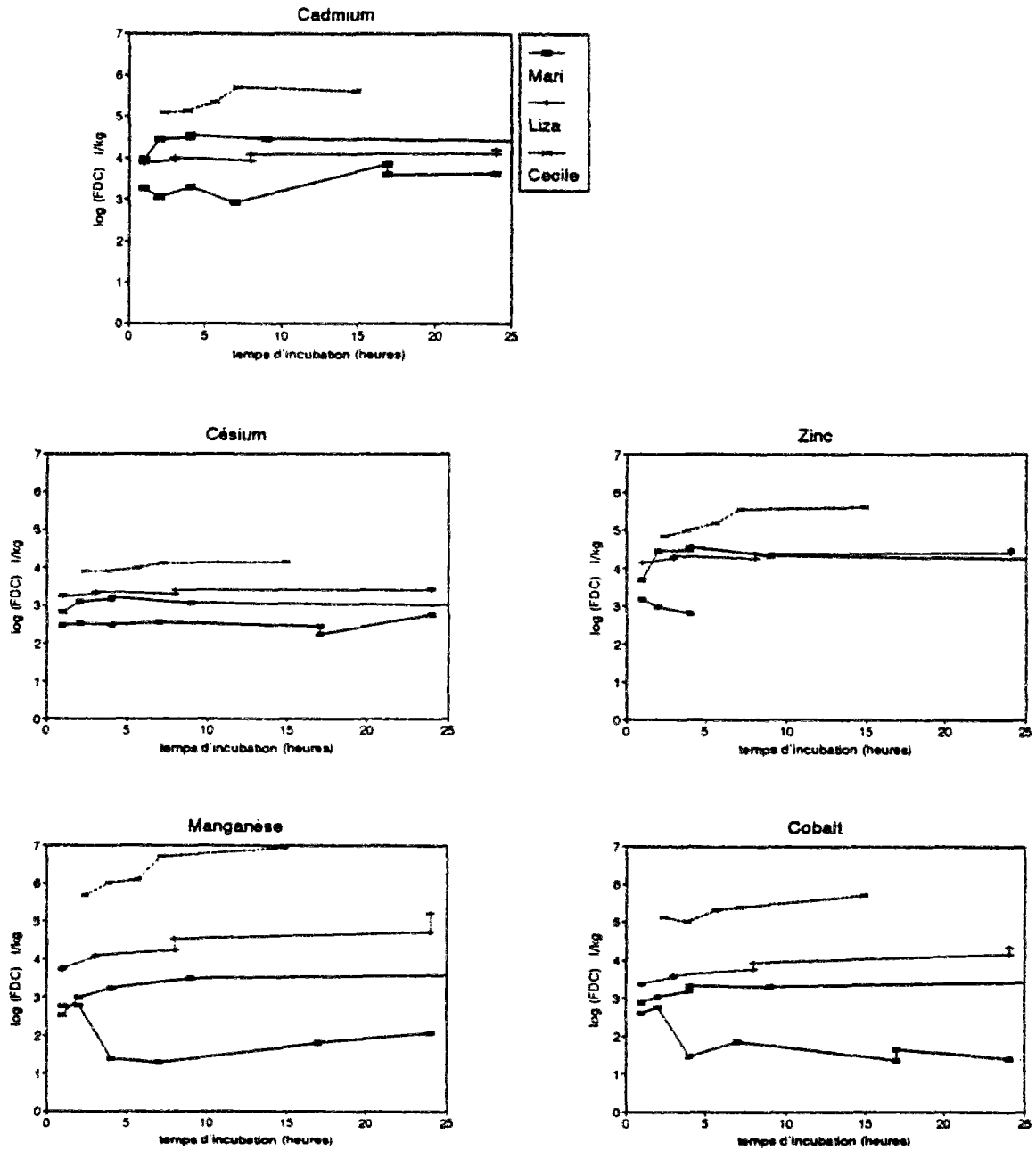


figure 2.1b: Cinétiques de sorption (Escaut + Ebre)



être expliquées par l'importance des erreurs de comptage. En effet comme nous ajoutons de très faibles quantités de métal stable, dans le cas de ces deux éléments la quantité d'isotopes radioactifs de la source de marquage utilisée est faible et nous touchons très souvent les limites de détection, spécialement lors de la mesure de l'activité des filtres. Pour l'échantillon Mari1 les cinétiques de sorption de Co et Mn montrent des comportements anormaux, où les FDC atteignent leurs maximums au bout de 2 heures d'incubation et décroissent dramatiquement de plus d'un ordre de grandeur au delà. Pour ce même échantillon les limites de détection sur le filtre sont atteintes dans le cas du Zn pour les points 7, 17 et 24h.

Certaines erreurs peuvent provenir aussi de la non homogénéité des échantillons d'une même expérience de cinétique spécialement pour les échantillons à forte charge en MES. Pour évaluer l'importance de ces erreurs nous avons laissé décanter l'échantillon mari1-17h et nous l'avons partagé en deux sous-échantillons différents, le premier contient l'eau supérieure avec les particules fines mari1-17h(a) le second comporte l'eau de fond avec des particules plus grosses Mari1-17h(b). Les erreurs obtenues sur les FDC de ces deux sous-échantillons sont de 0.3 en log pour Co, 0.2 en log pour Cd et Cs. Dans le cas de Mn les deux valeurs de FDC obtenues sont identiques alors que pour Zn nous avons atteint les limites de détection pour le comptage du filtre. Les particules fines semblent donc être plus réactives avec Cd et Cs et moins réactives avec Co que les grosses particules.

D'autre part l'évolution dans le temps des propriétés physico-chimiques de deux sous-échantillons extraits du même échantillon de départ pourrait être différente. Ceci a été constaté lors de l'expérience de cinétique faite sur Liza1 où nous avons doublé tous les points. Les résultats des FDC obtenus ont montré que l'écart entre les FDC des doublons croît dramatiquement au bout de 8 heures de temps d'incubation spécialement pour Mn et Co. Ce qui veut dire que les processus à long terme ne sont pas parfaitement reproductibles.

En conclusion, dans tous les cas, pour tous les radionucléides un état quasi stationnaire est atteint au bout de 4 heures de temps d'incubation, les variations de FDC au delà sont comparables aux erreurs de mesures et donc ne sont pas significatifs. Ces

variations sont en moyenne de 2% pour Cs, 3% pour Cd, 5% pour Zn, 10% pour Co et 15% pour Mn. Le principal résultat de ces expériences est que les FDC obtenus au bout de 4 heures de temps d'incubation sont représentatifs des processus à court terme.

Par ailleurs il faut noter que l'échelle de temps de la journée pourrait être considérée comme un temps caractéristique raisonnable dans le cas de l'estuaire du Rhône dont le temps de résidence de l'eau est de l'ordre de quelques jours, où par le moyen des FDC on pourrait estimer les flux de métaux dissous, provenant d'un quelconque rejet, apportés à la mer et le flux piégée par les MES en zone côtière. Cependant dans le cas d'estuaires dont le temps de transit de l'eau est plus important, tel que l'Escaut ou le Changjiang, les processus lents sont beaucoup plus importants et les mesures de FDC ne constituent qu'une information tronquée. Des expériences de durée plus longues devraient être envisagées, mais il ne faut pas oublier que ces dernières rendent les possibilités d'artefacts nombreuses. Les cinétiques lentes dans ce cas peuvent simplement résulter d'une modification des propriétés physico-chimiques du milieu ou des particules, sans rapport avec la réalité du milieu naturel.

Newton et Mouchel (comm. pers.) ont étudié les cinétiques lentes de sorption des mêmes métaux pour une durée totale de 70 jours. Ils ont empoisonné leurs échantillons afin d'éliminer les effets biologiques. Ces auteurs ont montré que les mesures de coefficients de distribution de Cs, Cd et Zn atteignent un quasi-équilibre au bout de quelques heures de temps d'incubation et n'évoluent pas beaucoup au delà. Ce qui montre que les mesures de FDC de ces métaux (relatives à 4 heures de temps de contact) sont aussi valables pour des échanges solide/liquide à plus long terme. Par ailleurs Newton et Mouchel ont montré que les FDC de Mn et Co continuent à augmenter avec le temps. Cette évolution a été attribuée au changement de phase des ions Mn adsorbés qui se transforment en oxydes à la surface des particules, et la fixation des ions Co sur les oxydes de Mn fraîchement formés à la surface des particules en suspension.

2.3. Réversibilité des expériences de sorption

Très peu d'études de réversibilité des processus de sorption sur des particules naturelles ont été rapportées dans la littérature. Nolting et al. (1992) ont mesuré le rapport Cd/Al dans les sédiments collectés à l'embouchure du Rhône et au golfe du Lion et ont montré que la majeure partie du cadmium particulaire piégé dans les sédiments est désorbée dans la colonne d'eau. Commans et Van Dijk (1988) et Commans et Hockley (1992) ont montré respectivement par l'utilisation de modèles de cinétiques que l'adsorption du cadmium sur des particules riverines est une réaction réversible et que le césium peut être irréversiblement fixé par les particules argileuses.

Une expérience de désorption de longue durée (46 jours) a été menée par Newton et Mouchel (comm. pers.) à la suite d'une expérience de sorption de longue durée aussi (70 jours). L'interprétation des résultats de cette étude par l'utilisation de modèles de cinétiques a montré que les processus de sorption à long terme sont quasiment entièrement réversibles. Ces expériences ont aussi montré l'existence d'une première phase rapide de désorption suivie d'une phase plus longue et que les taux de désorption décroissent de façon exponentielle en fonction du temps.

Lors de la mission Mari, nous avons effectué des expériences de désorption rapide de radionucléides sur des suspensions de l'estuaire de l'Escaut pour évaluer la réversibilité de la sorption après 4 heures d'incubation et plus précisément déterminer la fraction de radionucléides rapidement désorbée (10 min). Dans ces expériences nous procédons de façon similaire pour les expériences de sorption. Après la filtration nous récupérons le 1er filtrat ensuite nous passons à travers le filtre un volume de 100 ml d'eau préalablement filtrée et non marquée du même échantillon. Nous comptons après le filtre et les deux filtrats en spectroscopie gamma pour estimer les activités des différents isotopes. Les taux de désorption rapide (tdr) sont calculés comme étant le rapport entre l'activité désorbée (c.a.d. l'activité du 2^e filtrat) et l'activité totale du particulaire (c.a.d. la somme de l'activité restante sur le filtre et celle du 2^e filtrat). Nous calculons aussi les FDC par le rapport entre l'activité

totale du particulaire par kg de MES et l'activité du 1er filtrat par litre de solution. Les valeurs de FDC obtenues ont été comparées à celles des FDC classiques (tableau A2.2.a en annexe). La comparaison nous a permis dans la plupart des cas de vérifier les bilans en radioéléments ajoutés.

Des expériences de désorption similaires ont été aussi effectuées sur des particules d'alumine sur les quelles a été adsorbée de la matière organique dissoute prélevée dans cet estuaire. Les détails du protocole expérimental de ces expériences ainsi que les résultats seront donnés dans le chapitre 6.

Les résultats des expériences de désorption sont présentés dans le tableau (2.4). Les mesures précédées du signe ">" correspondent aux échantillons dont les limites de détection sur le filtre de désorption sont atteintes (erreur de comptage > 20%). Nous calculons par le moyen des FDC, les taux de désorption maximale (tdm) qu'on devait avoir dans le cas de réactions totalement réversibles.

$$t_{dm} = \frac{100}{1 + \frac{FDC \cdot m}{v_d}} \quad (2.1)$$

Où: m est la masse de particules sur le filtre de désorption en kg
vd est le volume d'eau filtrée utilisé pour la désorption en l.

Les résultats de la comparaison des taux de désorption rapide avec les taux de désorption maximale montrent que les processus rapides d'adsorption de métaux sur les particules naturelles ou artificielles sont majoritairement réversibles. Dans tous les cas, plus de 50% de métaux adsorbés sont désorbés instantanément. Nous avons mis en évidence ainsi la similarité entre les expériences de sorption et de désorption par l'existence d'une phase de désorption initiale. Cette première phase concerne 85% du Cd, 70% du Cs, 65% du Mn, 90% du Zn et 70% du Co dans le cas de particules naturelles. Les taux de désorption rapide sont relativement importants par rapport aux taux de désorption maximale, ce qui montre

l'importance de la phase initiale de désorption qui dans certains cas est presque totale. C'est la raison pour laquelle nous ne rinçons pas les filtres après filtration, mais nous les plaçons sur une éponge sèche pour en extraire l'eau résiduelle.

Tableau 2.4 Résultats des expériences de désorption rapide

Nom échantillon	Taux de désorption rapide %					Réaction totalement réversible Taux de désorption maximal %				
	Cd	Cs	Mn	Zn	Co	Cd	Cs	Mn	Zn	Co
	Mari1						94.3	99.1	99.9	98.1
Mari3						93.9	99	97	95.4	77.8
Mari4						96.3	98.3	99.7	98.5	99.3
Mari6	>82.2	75.4	>79.6	100	48.5	95	98.9	99.99	99.7	99.9
Mari8	42.4	72.2	84.3	100	67	62	92.8	98.5	70.8	96.9
Mari10	61.1	67.7	60.7	69.5	78.4	61.9	98.2	98.1	77.2	97.4
Mari11	55.2	75.6	25	>50.3	85.8	93.8	99.5	99.99	99.99	99.9
Mari12	31.6	49.7	49.5	26.2	66.1	32.6	95.1	94.3	38	94.8

Nom échantillon	Taux de désorption rapide %					Réaction totalement réversible Taux de désorption maximal %				
	Cd	Cs	Mn	Zn	Co	Cd	Cs	Mn	Zn	Co
	Mari1 Al2O3	70.1	65.4	91.3	79.7	93.1	92.3	99.8	99.7	97.6
Mari3 Al2O3	63.8	81.3	>90.8	>76.8	90.8	85.4	99.4	99.7	99	99.99
Mari4 Al2O3	75.7	61.4	78	64.7	38.3	95.4	99	99.9	98.2	99.5
Mari6 Al2O3	59.8	58.7	74.4	47.2	84.1	90.4	99.3	99.5	95.6	99.8
Mari8 Al2O3	63.6	53.8	100	81.1	94	93.5	99.3	99.4	81.1	99.5
Mari10 Al2O3	63.8	39.4	96.7	>79.9	71.6	91.8	99.3	99.3	98.7	99.7
Mari11 Al2O3	66.1	58.6	>63.8	69.5	92.6	90.6	99.7	99.99	98.8	99.8
Mari12 Al2O3						90	99.4	99.6	96.6	99.7

2.4. Différences entre les FDC et les K_D de métaux stables

Les FDC ont été définis comme étant les coefficients de distribution obtenus après l'ajout de marqueurs radioactifs et relatifs à un temps de contact déterminé (4 heures). Ce temps de contact utilisé ne permet pas de tenir compte des processus lents, notamment biologiques ou comme ceux observés pour Mn et Co dans la section 2.2. Cependant le principal avantage des FDC est qu'ils représentent un coefficient de partage de la fraction labile réactive et facilement échangeable de métaux entre les phases dissoute et particulaire.

Les K_D de métaux stables sont des FDC à long temps de contact (3 semaines à 1 année, Duursma et Eisma (1973)). Ce sont des coefficients de distribution de métaux stables (concentrations naturelles) entre les phases dissoute et particulaire. Les K_D intègrent sans pouvoir distinguer entre les différents procédés mis en jeu dans les échanges solide/liquide de métaux: à savoir, l'adsorption, la coprécipitation, la précipitation et la dissolution, l'incorporation biologique et la migration dans la matrice minérale des minéraux et la complexation organique et inorganique dans la phase dissoute. Cependant les FDC ne tiennent compte, en plus des réactions dans la phase dissoute, que des processus de surface tels que la sorption à la surface des minéraux ou la complexation par les groupes fonctionnels de surface organique ou non et par les membranes cellulaires des algues et autres organismes vivants (Bourg, 1986).

Les FDC permettent d'isoler certains processus tels que l'échange d'ions, la complexation de surface ou la complexation dans la phase dissoute. Cependant les K_D perdent ce genre d'informations et sont spécifiques à un site et généralement indépendant de la composition chimique du substrat et de la position de la station de mesure (Hamilton, 1986).

2.5. Conclusion

Les mesures de FDC sont enrichissantes pour la connaissance et l'interprétation des processus d'échanges solide/liquide en milieu estuarien. Ces coefficients intègrent les effets des propriétés propres des particules en suspension et celles de la solution, en particulier son pouvoir complexant.

Très peu de valeurs de coefficients de distribution ont été obtenus à partir de mesures directes dans le milieu naturel. La partie suivante de ce travail a été consacrée à compléter des études précédentes par l'acquisition de mesures de FDC dans différents estuaires et pour des conditions de débit et de saison non encore étudiés.

Chapitre 3.

Partition de la fraction labile des métaux entre l'eau et les suspensions

Le premier objectif de notre travail est d'évaluer et de mieux comprendre les échanges de métaux entre les phases particulaire et dissoute dans les zones de mélange entre l'eau douce de rivière et l'eau de mer. Les FDC donnent de bonnes évaluations des variations des niveaux de transfert entre les deux phases suite à des changements de la composition chimique de l'eau ou des propriétés des particules.

Très peu de valeurs de coefficients de distribution rapide (FDC) ont été obtenues à partir de mesures directes dans les estuaires. Dans la plupart des cas, ces expériences sont effectuées en laboratoire sur des particules dénaturalisées et ne sont représentatives que des prétraitements adoptés pour les particules. Le protocole expérimental utilisé dans ce travail permet d'obtenir des résultats de FDC dans un environnement très proche du milieu naturel. Ces résultats donnent une information globale sur les processus rapides (quelques heures) de transfert de métaux entre les deux phases qui sont dans la plupart des cas réversibles. Des expériences plus longues provoqueraient l'altération des conditions physico-chimiques du milieu naturel.

Plusieurs missions ont été effectuées dans des estuaires ayant des propriétés morphologiques, hydrologiques et physico-chimiques différentes. Lors de ces campagnes de mesure des expériences de marquage ont été effectuées sur des échantillons d'eau naturels afin de déterminer les FDC ainsi que d'autres paramètres physico-chimiques. Ces expériences ont démarré en 1987 dans le cadre du projet européen EROS 2000 sur les estuaires du Rhône (France) et l'Ebre (Espagne), du projet international SPASIBA sur la Lena (C.E.I.) et la coopération scientifique Franco-Chinoise sur l'estuaire du ChangJiang (Chine) et ont

été effectuées par J.M. Mouchel jusqu'à 1990. Dans le cadre de ce travail de thèse, en plus du traitement des mesures antérieures nous avons mené d'autres missions en 1991 et 1992 pour compléter la base de données existante et mieux interpréter les résultats. Nous avons fait ce travail dans le cadre du projet européen TTT (Transfer, Transport and Transformation of particulate material in estuaries) qui est essentiellement consacré à l'étude de deux estuaires européens le Rhône (France) et l'Escaut (Belgique, Pays Bas).

3.1. Sites d'étude et campagnes de mesures:

Les différents sites étudiés ont des caractéristiques morphologiques, hydrologiques et physico-chimiques différentes. Deux des estuaires étudiés débouchent sur la Méditerranée et sont donc microtidaux (Rhône et Ebre) alors que les trois autres sont largement influencés par la marée. Cette différence a de très grandes conséquences sur le temps de résidence de l'eau et des particules dans la zone estuarienne et donc sur les mécanismes d'échanges.

La différence essentielle entre le Rhône et l'Ebre est que le premier forme un plume de surface typique et ses eaux sont toujours bien oxygénées alors que le deuxième comporte des zones d'anoxie en période d'étiage. L'estuaire du ChangJiang est un estuaire caractérisé par des faibles teneurs en matières organiques et haute charge particulaire. L'estuaire de la Lena est caractérisés par des eaux très froides et ayant un très long temps de séjour, C'est un exemple type d'environnement arctique alors que l'Escaut est un exemple type d'estuaire macrotidal pollué européen

3.1.1. Estuaire du Rhône

Le Rhône se jette dans la méditerranée occidentale où l'amplitude de la marée est quasiment négligeable et forme un coin salé bien défini et un plume de surface typique. Une caractéristique principale de l'estuaire du Rhône, c'est le court temps de résidence de l'eau qui est de l'ordre d'une journée (Aloisi et al., 1982).

Le Rhône draine un bassin versant de 96000 km², il a un débit liquide moyen de 1715 m³.s⁻¹ et un débit solide moyen de 4.6 10⁶ t.an⁻¹. Il représente l'apport le plus important d'eau continentale, de sédiments et de nutriments dans la méditerranée depuis la construction de barrages sur le Nil. Ces apports ont un effet direct sur la productivité primaire dans toute la région (Martin et Thomas, 1990). La zone de mélange de cet estuaire est hautement stratifiée, une couche fine de plume de surface persiste sur plusieurs kilomètres au sud de l'embouchure du Rhône. L'étendue et la direction du plume de surface dépendent de la direction et de la force du vent. Le front salin peut pénétrer dans le fleuve jusqu'à 20 km à l'amont de l'embouchure durant la période d'étiage. L'un des processus les plus importants dans cet estuaire est la sédimentation des particules en suspension dans la zone du delta. Une couche profonde de néphéloïde est souvent observée elle peut être un facteur important de transport de particules depuis le Rhône jusqu'à la mer (Aloisi et al., 1982).

La composition des particules en suspension du Rhône a été étudiée par Chamley (1971). Ces particules sont composées de quartz, feldspaths, calcites et argiles. Des estimations provisoires basées sur la composition d'éléments majeurs (Cauwet et al., 1990) ont permis d'obtenir les proportions suivantes: minéraux argileux 40%, quartz 21%, calcite 26%, et matière organique particulaire MOP 13%.

Plusieurs missions ont été effectuées dans l'estuaire du Rhône dont 4 par Jean-Marie Mouchel dans le cadre du Projet européen EROS 2000. Les 3 autres missions effectuées par moi-même dans le cadre du projet européen TTT viennent compléter la base de données des FDC pour d'autres conditions hydrologiques et biologiques ce qui facilitera l'interprétation des résultats et simplifiera la mise en évidence de certains phénomènes importants. Les caractéristiques principales de ces missions sont présentées dans le tableau 3.1.

tableau 3.1: missions Rhône

mission	delta77	Dec88	Sandrine	Chou	Cyril	Viviane	Procor
date	2 au 11 Juillet 1987	13 au 14.12 1988	27 Juin au 6 Juillet 1989	10 au 14 Avril 1990	12 au 18 Mars 1991	13 au 19 Novembre 1991	1 au 8 Mai 1992
caractéristique	crue	crue	étiage	étiage	Crue	Crue	faible crue
Débit liquide m ³ /s	2000 à 3000	2500 à 2800	500 à 1000	1000 à 1500	1500 à 3200	1760 à 3570	1318 à 2094
MES mg.l ⁻¹	11.7 à 82.4	40 à 50	-	-	16 à 100	20 à 80	10 à 25
COP %C (Rhône)	-	-	-	-	2 à 4	4.7 à 6.0	3.3 à 4.5
COP %C (mer)	-	-	-	-	-	1.1	16.7
activité biologique	moyenne	faible	haute	moyenne	moyenne	faible	très haute

3.1.2. Estuaire de l'Escaut

Le bassin hydrographique de l'Escaut s'étend sur 21580 km² situés dans des zones très peuplées dans le nord-ouest de la France, l'ouest de la Belgique et le sud-est des Pays-Bas. Ce fleuve transporte de grandes quantités de déchets domestiques et industriels. L'estuaire de l'Escaut est un estuaire à marée. L'amplitude de la marée croît de 3.7 m à l'embouchure à 5 m à Anvers et décroît jusqu'à 2m à Gand. Le débit moyen du fleuve est de 120 m³.s⁻¹, soit 5. 10⁶ m³ durant une période de marée, alors que le volume d'eau de mer rentrant dans l'estuaire durant la marée moyenne montante est 10⁹ m³ (Wollast, 1982, 1987).

L'estuaire de l'Escaut est considéré comme étant un estuaire partiellement stratifié présentant simplement un gradient vertical local de salinité (Wollast, 1982, 1987). La zone de mélange d'eau douce et d'eau de mer s'étend sur une distance de 100 km (Wollast, 1982).

L'une des plus importantes caractéristiques de cet estuaire est le long temps de résidence de l'eau provenant du fleuve dans la zone de mélange estuarienne. Ce temps de résidence est estimé de l'ordre de deux ou trois mois (Wollast, 1982). Ce qui fait de l'estuaire

un réacteur biologique dans lequel les polluants de toutes sortes subissent des transformations majeures affectant leur transport et transfert dans la zone côtière et les sédiments. Par ailleurs le temps de séjour des particules est sûrement beaucoup plus élevé que celui de l'eau et doit être de l'ordre de quelques années.

L'eau de l'Escaut est caractérisée par de hautes teneurs en carbone organique qui engendrent la formation de zones anoxiques dans l'estuaire sur une étendue pouvant dépasser 70 km en été (Wollast, 1982).

Une seule mission a été effectuée dans le cadre de ce travail, la mission Mari qui s'est déroulée du 2 mars jusqu'au 11 mars 1992.

3.1.3. Estuaire du ChangJiang

Le fleuve du ChangJiang situé au sud de la Chine est classé parmi les 10 fleuves mondiaux ayant de grands débits solides et liquides (Cheng et Zhao, 1984). Le débit moyen de matières solides entrant à l'estuaire est de $4.78 \cdot 10^8 \text{ t.an}^{-1}$ et le débit liquide moyen est de $979 \cdot 10^9 \text{ m}^3.\text{an}^{-1}$, ce qui donne une turbidité moyenne de 0.51 g.l^{-1} . Le bassin versant du ChangJiang s'étend sur $1.8 \cdot 10^6 \text{ km}^2$.

Le ChangJiang est considéré comme étant un estuaire partiellement mélangé, l'amplitude de la marée dans l'estuaire varie de 1.8 à 3.2 m. La zone continentale de l'estuaire (estuaire interne) est caractérisée par des fortes turbulences qui maintiennent les fortes concentrations en MES dans les couches de surface s'étendant dans la zone de mélange jusqu'à des salinités de 20 g.l^{-1} (Edmond et al., 1985). La majeure partie des particules collectées dans l'estuaire ont une origine fluviale. D'après Xie et Li (1990), près de 50% des MES provenant du fleuve sédimentent dans la zone estuarienne. Les hautes concentrations en MES observées en hiver proviennent probablement de la remise en suspension des sédiments, ce qui indique que le temps de résidence des particules dans l'estuaire pourrait être très longue comme dans d'autres estuaires macrotidaux (Martin et al.,

1986). Nous pensons que grâce à la circulation importante et la sédimentation intensive, les particules en suspension collectées dans la zone estuarienne sont le produit de l'homogénéisation dans le temps et dans l'espace des solides transportés par le fleuve à différentes saisons et périodes hydrologiques. C'est pourquoi le ChangJiang est un bon candidat pour l'étude des effets de la variation de la composition chimique de l'eau sur les processus d'adsorption et désorption des métaux lors du mélange estuarien. D'autant plus qu'il est caractérisé par de faibles teneurs en matières organiques.

Trois campagnes de mesure ont été menées dans le ChangJiang. La première (DH1) s'est déroulée en Janvier 1986 et correspond à une période d'étiage. Le débit liquide moyen était de $9520 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La concentration en MES variait de 0.01 à $1.55 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ et la production primaire était faible et quasiment uniforme dans l'estuaire avec une valeur moyenne de $0.4 \text{ mg C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. La seconde (DH2) a été effectuée en Juillet 1986 avec un débit liquide moyen de $47300 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Pendant cette période la production primaire variait de moins de $10 \text{ mg C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ dans la zone fluviale à $40 \text{ mg C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ dans la zone de mélange (Ning Xiuren et al., 1990). La troisième campagne (DH3) s'est déroulée en Septembre 1988 dans le but de compléter la base de données des FDC pour les faibles salinités. La concentration en MES variait de 0.05 à $1.88 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, alors que les données de débit et productivité primaire sont manquantes.

3.1.4. Estuaire de l'Ebre

L'estuaire de l'Ebre est situé au nord-est de l'Espagne, après 960 km la rivière forme un delta qui s'étend sur 350 km^2 , le 4^e plus grand dans la méditerranée. L'Ebre représente après le Rhône le second apport d'eau douce à la méditerranée occidentale. L'Ebre draine une surface de 90000 km^2 semblable à celle du Rhône; cependant, les débits liquide et solide sont nettement inférieurs dans le cas de l'Ebre.

Le débit liquide moyen de l'Ebre est de $200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et le débit solide moyen est de l'ordre de $9.5 \cdot 10^4 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$.

L'eau de fleuve de l'Ebre est très chargé en matière organique d'origine naturelle et anthropique. A cause de la morphologie de son delta avec une barrière sableuse bien définie, pendant l'été une poche d'eau de mer reste coincée derrière la barrière et au dessous d'une couche d'eau douce. Les particules fluviales à forte teneur en matière organique (plus de 60% des MES sont organiques en Septembre 1990) sédimentent dans cette couche où la forte consommation d'oxygène conduit à des conditions anoxiques (Guieu et al., 1991).

Deux missions ont été effectuées dans le cadre du projet européen EROS 2000. La première "Liza" en Avril 1990 et la seconde "Cecile" en Septembre 1990. La mission Liza correspond au début de la période de stratification alors que la mission Cecile correspond à la fin et donc les eaux de fond lors de cette mission sont anoxiques.

3.1.5. Estuaire de la Lena

La rivière Lena est située au nord de la Sibérie (CEI) et se jette dans la mer Laptev. Elle est classée parmi les 10 plus importants fleuves au monde selon son débit liquide et solide. C'est aussi le second plus important apport d'eau douce à l'Océan Arctique.

Le débit liquide moyen de la rivière Lena est estimé à $525 \cdot 10^9 \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$ alors que le débit solide est estimé à $16 \cdot 10^6 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$ (Martin et Whitfield, 1983). La mer Laptev est une mer large et peu profonde (profondeur $< 20 \text{ m}$ sur une grande étendue), ce qui donne une zone de mélange très étendue entre l'eau douce de rivière et l'eau de mer. Le fleuve Lena draine la forêt de Sibérie et la toundra et est caractérisé par des eaux noires enrichies en matière organique. Le mélange progressif de l'eau douce de rivière dans la mer Laptev (peu profonde) entraîne la formation d'une couche de plume de surface très étendue allant jusqu'à plus de 300 km au dessus d'une couche d'eau plus salée et plus dense. Les deux couches sont séparées par une halocline de plusieurs mètres d'épaisseur.

La rivière Lena et les eaux de surface de la zone de mélange sont gelées chaque année à partir d'octobre jusqu'en juillet. La température des eaux salées profondes de la mer

Laptev sont toujours inférieures à 0°C. Ce qui fait de cet estuaire un exemple typique d'un environnement arctique, où les processus biogéochimiques à faibles températures peuvent être mieux étudiés.

Une seule mission a été effectuée dans cet estuaire en Septembre 1989 dans le cadre du programme international SPASIBA.

3.1.6. Tableau récapitulatif des principales propriétés des cinq estuaires étudiés

Estuaire	Rhône	Chang-Jiang	Escaut	Ebre	Lena
Surface du bassin versant (km ²)	96000	1.8 10 ⁶	21580	90000	2.43 10 ⁶
Débit liquide (10 ⁹ m ³ .an ⁻¹)	52	979	3.8	6.3	525
Débit solide (10 ⁶ t.an ⁻¹)	4.6	478	?	0.1	17.6
Amplitude de marée (m)	< 0.5	1.8 - 3.2	2 - 5	< 0.5	?
temps de résidence de l'eau	jour	semaine	mois	jour	?
Turbidité	faible	forte	forte	faible	faible
Type de mélange	stratifié	moyennement stratifié	moyennement stratifié	stratifié	Stratifié
Aération	Bien aéré	Bien aéré	Zones anoxiques	Zones anoxiques	?
Spécificité	Plume Néphéloïde	faible teneur en matières organiques	Hauts temps de séjour	stratification saisonnière	Arctique
Charge organique	moyenne	faible	forte	forte	forte
SSA _(moyen) m ² .g ⁻¹	9.9	26.4	?	14.9	14.3
ASL _(moyen) mole.kg ⁻¹	0.36	0.35	?	0.32	0.43
HL _(moyen) J.g ⁻¹	21.6	26.3	?	34.4	43.0

3.2. Mesures de FDC de métaux dans les estuaires

Dans le chapitre précédent nous avons obtenus deux principaux résultats, le premier est que les valeurs des coefficients de distribution obtenus après 4 heures de temps d'incubation sont assez stables et donc représentatives des processus d'échanges à court terme. Le second est la réversibilité des réactions de sorption rapide qui souligne le fait que les processus de sorption à court terme concernent principalement la fraction labile facilement échangeable de métal.

Les estuaires sont des milieux où les réactions de sorption et désorption peuvent être favorisées à cause des changements rapides dans la composition chimique de l'eau et les propriétés physico-chimiques des particules en suspension. Le paramètre représentatif des processus de mélange couramment utilisé est la salinité, qui est le paramètre le plus facile à mesurer pour caractériser une situation de mélange entre eau douce et eau de mer.

Dans les sections suivantes nous effectuons des comparaisons des résultats obtenus dans les différents estuaires et différentes saisons. Nous soulignons les principales caractéristiques communes ainsi que les spécificités de résultats obtenus pour chaque métal.

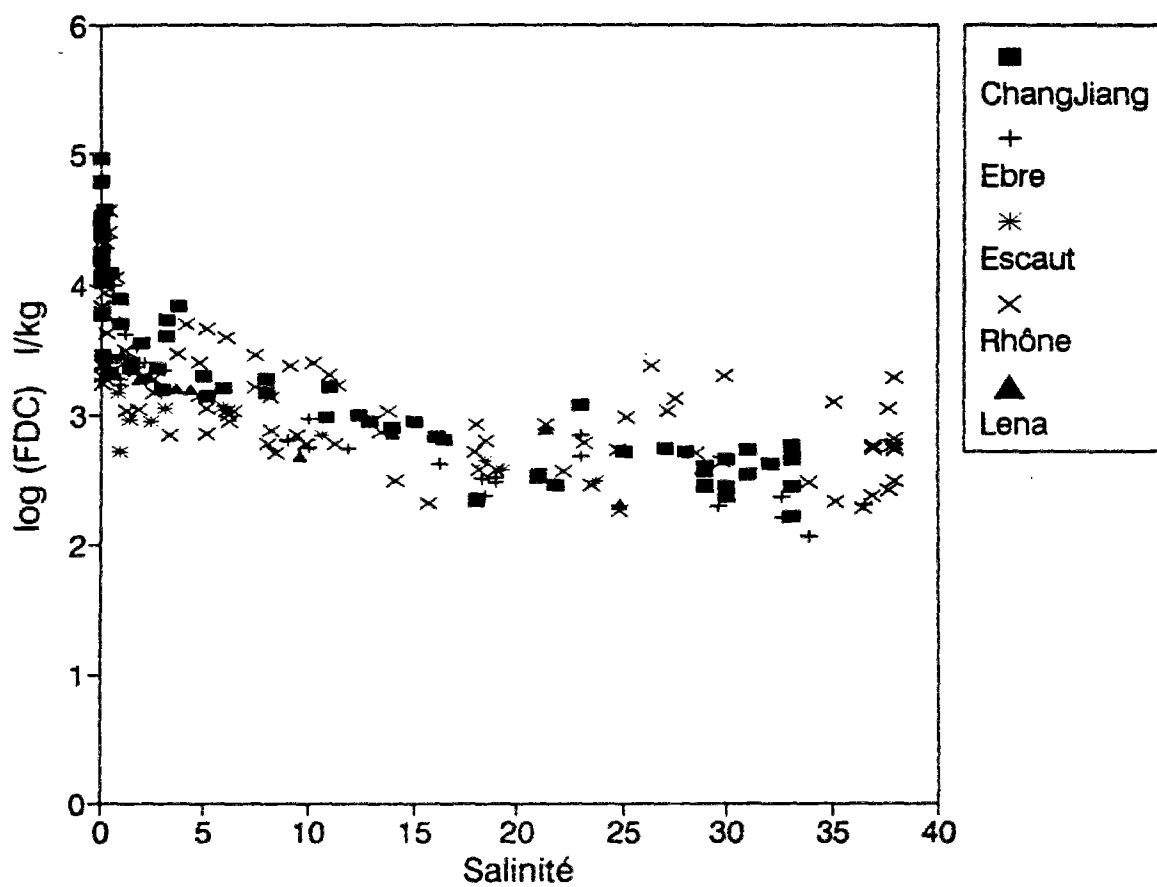
Les résultats des FDC relatifs aux expériences de sorption sur des particules naturelles au bout de 4 heures de temps d'incubation sont présentés dans les tableaux A3.1 à A3.5 en annexe. Les évolutions des FDC en fonction de la salinité pour chaque métal sont données par les figures A3.1 à A3.5 en annexe.

3.2.1. Césium

i) Caractéristiques communes:

Dans tous les estuaires et pour toutes les missions le césium montre une régularité remarquable (figure 3.1). Le FDC de ce métal décroît d'amont en aval en fonction de la salinité en moyenne d'un facteur 60. Cette réduction est plus prononcée dans la zone de

Figure 3.1: Evolution des FDC de Cs avec la salinité dans les estuaires.



faible salinité (0 à 3) où les FDC diminuent d'un facteur 10 en moyenne. La diminution des coefficients de distribution rapide en fonction de la salinité indique la désorption en solution de la fraction labile facilement échangeable de césium adsorbé lors du mélange estuarien. Des résultats analogues ont été observés pour ce métal par Turner et al. (1993).

Il est bien connu que le césium est un métal très peu réactif. Dans les eaux naturelles, il est très peu complexé par les ligands organiques ou inorganique (Kotrly et Sucha, 1985; Byrne, 1988). Cependant plusieurs auteurs ont mis en évidence l'effet de certains cations sur la sorption de ce métal sur les particules naturelles. Sholkovitz (1985) et Evans et al. (1983) ont relié le relargage de Cs à partir de sédiments anoxiques de lacs aux réactions de substitution des ions Cs^+ par les ions NH_4^+ à la surface des particules. Dans les estuaires les réactions de sorption et de désorption du césium sur les suspensions sont plutôt affectées par la variation de concentration en ions K^+ , qui est un cation majeur d'eau de mer ayant une charge et un rayon ionique similaires à ceux du Cs^+ (Stanners et Aston, 1981; Evans et al., 1983). Donc la réduction des FDC du césium observée dans les estuaires peut être attribuée aux réactions d'échanges d'ions entre Cs^+ et K^+ pour les sites de sorption à la surface des particules en suspension.

Par ailleurs les variations des valeurs des FDC du Cs pour des stations de même salinité d'une mission à l'autre et d'un estuaire à l'autre sont attribuées à deux facteurs principaux. D'une part les variations de la composition et de la nature des particules entraînent des changements dans leurs propriétés de surface et donc de leurs réactivités vis à vis des métaux. D'autre part le changement de la concentration et de la nature des colloïdes naturels non détectables par filtration pourrait affecter considérablement les coefficients de distribution.

ii) estuaire du Rhône:

Les variations saisonnières des FDC du Cs s'élèvent à un facteur 10, uniformément dans tout l'estuaire (figure A3.1.b en annexe). La valeur moyenne obtenue à la référence amont est de 4.1, alors que le FDC moyen en mer est de 2.7 en échelle logarithmique.

Pour les deux missions effectuées en hiver (décembre 1988 et novembre 1991), les profils de variation des FDC avec la salinité sont très réguliers. Alors que pour les missions effectuées au printemps et en été, nous observons une augmentation des FDC à partir d'une salinité de 20. Ceci est accompagné d'une augmentation des teneurs en COP spécialement lors de la mission Mai 1992 (les données de COP ne sont pas disponibles pour la mission Sandrine). Le césium n'est pas réputé pour avoir un rôle biologique quelconque (Bruland et al., 1991), ni d'être spécialement complexé par la matière organique, qui pourrait expliquer cette relation entre les FDC et la teneur en COP. Cependant ces résultats sont cohérents avec ceux de recherches récentes effectuées par Garnier et al. (1990, 1991) qui ont montré une nette corrélation entre la capacité d'échange cationique et le COP (sur des particules du Rhône). Il y'a plusieurs raisons qui peuvent expliquer de telles corrélations; D'une part, il y'a des corrélations argile/COP simplement dues à un mélange des particules riverines avec des particules plus grossières (sables ou carbonates). Ce n'est pas forcément le cas de l'estuaire du Rhône à l'échelle de l'année où, au contraire, il existe une relation positive entre COP et les teneurs en argiles et carbonates. Par contre, à l'échelle d'une seule campagne un mélange (forcément simultané) du COP et des argiles par la même phase plus grossière (silice ou carbonates) explique une corrélation sans que l'augmentation de la CEC et de l'adsorption du Cs soient forcément due à la matière organique. D'autre part, on peut penser à un processus plus direct où la présence de matière organique favorise la floculation des particules argileuses colloïdales, d'où encore une relation entre tous ces paramètres, qui n'implique pas que le Cs soit adsorbé sur la MO de surface.

Les valeurs de FDC à la référence fluviale sont dispersées lors des missions Viviane (novembre 1991) et Cyril (mars 1991) Ces variabilités sont directement liées à la variation de l'origine géographique des particules arrivant à l'estuaire en début et en fin de crue. Cette variabilité persiste en zone estuarienne à cause du faible temps de résidence des particules en suspension dans cette zone. L'estuaire du Rhône peut donc être considéré comme un estuaire à réponse rapide

iii) estuaire de l'Ebre:

Les valeurs de FDC du Cs obtenues dans cet estuaire sont du même ordre de grandeur que celle du Rhône. Lors de la mission d'automne (Cecile, septembre 1990), les logarithmes des FDC décroissent de 4 à la référence fluviale jusqu'à 2.3 à la référence marine. Cependant la réduction des FDC avec la salinité est moins prononcée pour la mission Liza, avril 1990, (moins d'une unité log). Pour cette mission de printemps, comme c'est le cas des missions de printemps dans l'estuaire du Rhône, les FDC ont tendance à augmenter à partir de la salinité 20 (figure A3.2 en annexe). Les hypothèses établies pour l'estuaire du Rhône peuvent être faites dans le cas de l'Ebre aussi.

Lors de la mission Cecile (septembre 1990), certains échantillons ont été prélevés en zone anoxique (tableau A3.2 en annexe). Les résultats obtenus pour ces points ne se distinguent pas du lot, bien que les concentrations en ions ammonium soient élevées. Nous pensons que l'effet de ces derniers est masqué par celui des ions potassium parce que cette zone anoxique est située dans la zone d'eau salée.

iv) Estuaire de l'Escaut:

Le comportement des FDC du Cs dans cet estuaire est très particulier. Les FDC diminuent d'amont en aval seulement d'un facteur 3. L'échantillon le plus à l'amont prélevé lors de cette mission est Mari12, et a une salinité de 0.86. Notons aussi que les échantillons de faible salinité ont également de faibles teneurs en oxygène et de très hautes concentrations en ions ammonium de l'ordre de 10 mg.l⁻¹ (tableau A3.4 en annexe). A titre indicatif, la concentration moyenne d'ions NH₄⁺ dans le Rhône est de l'ordre de 0.2mg.l⁻¹. Ces hautes teneurs en ions ammoniums sont à notre avis responsables de la faible diminution des valeurs de FDC avec la salinité à cause des réactions d'échanges d'ions entre Cs⁺ et NH₄⁺ à la surface des particules solides qui sont importantes pour les échantillons de faible salinité.

v) Estuaire du ChangJiang:

Le principal processus affectant les FDC du Cs dans cet estuaire est l'effet de la salinité mis en évidence par l'expérience de mélange (figure A3.3.b en annexe). En effet on n'observe pas de variation saisonnière notable des données dans la zone estuarienne et les mesures de FDC des différentes missions sont très semblables. Cependant les FDC des échantillons fluviaux sont très variables d'une mission à l'autre et même au sein d'une même mission (plus de 1.5 unité log). Ce qui montre que les particules rentrant dans l'estuaire peuvent avoir des propriétés physico-chimiques très différentes en fonction de leur origine et de leur nature. Toutefois ce genre d'estuaires est caractérisé par un grand stock de particules dans les sédiments qui sont remises en suspension régulièrement. Ce phénomène est mis en évidence par les hautes concentrations en MES observées en hiver (Xie et Li, 1990). De plus, le temps de résidence des particules dans l'estuaire est très élevé et les particules collectées dans la zone estuarienne sont le résultat de l'homogénéisation d'un mélange de particules provenant de bassins versants différents et entrant dans l'estuaire à différentes saisons hydrologiques. Donc la réactivité des particules recueillies dans la zone du ChangJiang ne peut pas être liée à celle des particules fluviales entrant dans l'estuaire à la même période. Les particules en suspension dans l'estuaire étant homogénéisées, elles ont la même affinité pour le césium indépendamment de la saison hydrologique. Les variations des FDC avec la salinité observées sont alors dues aux changements de la composition chimique de l'eau, et particulièrement aux réactions d'échange d'ions avec les cations majeurs d'eau de mer (notamment K^+).

vi) estuaire de la Lena:

Dans le cas de cet estuaire, une seule mission a été effectuée. Les FDC du Cs décroissent d'amont en aval d'un facteur 60.

vii) tableau récapitulatif:

Estuaire	log (FDC) référence fluviale l.kg ⁻¹	log (FDC) référence marine l.kg	Processus spécifiques
Rhône	3.7 - 4.6	2.9	-réponse rapide -variations saisonnières, effet biologique indirect
Ebre	3.5 - 4.0	2.3	-variations saisonnières, effet biologique indirect
Escaut	3.0*	2.5	-compétition avec NH ₄ ⁺ pour les faibles salinités
ChangJiang	3.4 - 5.0	2.6	-homogénéité des particules dans la zone de mélange
Lena	4.4	2.3*	- aucun caractère spécifique
Caractéristiques communes	- Réactions d'échange d'ions avec K ⁺ pour les sites de sorption de surface des particules.		

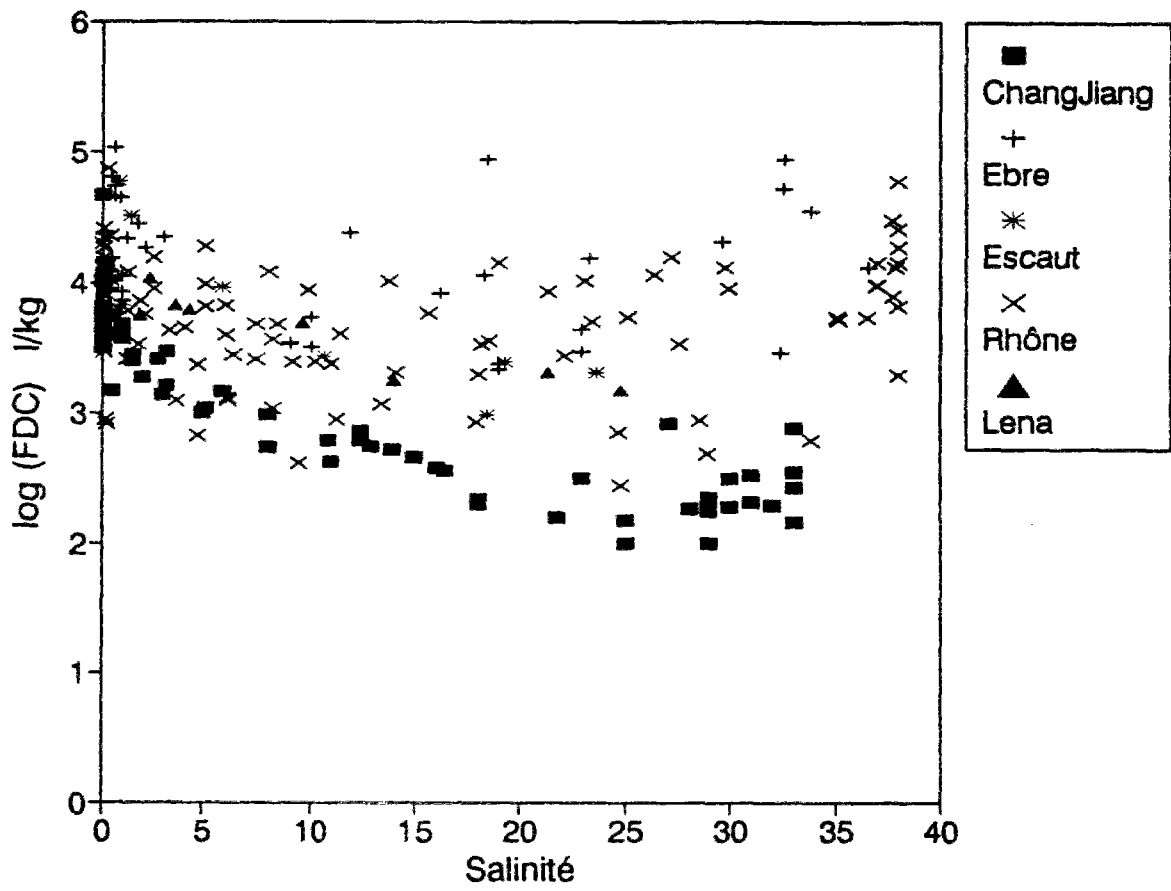
Le symbole "*" indique que la valeur affichée n'est pas une valeur de référence, mais c'est simplement la plus faible ou la plus haute salinité échantillonnée.

3.2.2. Cadmium

 i) **Caractéristiques communes:**

Dans la plupart des missions nous avons observé une réduction des FDC du cadmium avec la salinité (figure 3.2) cette diminution atteint dans certains cas plus de 1.5 unités logarithmiques. La réduction des FDC en fonction de la salinité indique la désorption en solution de la fraction facilement échangeable de métal adsorbé lors du mélange estuarien. Cependant les FDC des points de référence marins sont généralement plus élevés que ceux des échantillons prélevés dans la zone de mélange. L'augmentation des FDC en mer ouverte montre que les particules marines sont plus réactives vis-à-vis du Cd que celles fluviales.

Figure 3.2: Evolution des FDC de Cd avec la salinité dans les estuaires.



La diminution des FDC du Cadmium avec la salinité dans la zone de mélange est attribuée à la formation de chlorocomplexes et de sulfate de cadmium, des composés stables et hautement solubles. Des résultats semblables ont été obtenus par plusieurs chercheurs (Comans et Vandijk, 1988; Turner et al., 1992;1993). Dans la zone marine, l'importance des processus biologiques et l'affinité des microorganismes marins pour ce métal ont été mise en évidence par plusieurs auteurs également (Price et Morel, 1990; Bruland, 1992).

Par ailleurs, les variations saisonnières et géographiques des coefficients de distribution de ce métal sont attribués à trois facteurs principaux. Le premier est associé aux variations géographiques et temporelles de la nature, composition et origine des particules collectées. Le second est relié aux changements de la composition chimique de la phase liquide. Il est bien connu que le cadmium peut se complexer avec des ligands dissous organiques forts tels que les acides aminés et humiques, les phénols ou les protéines (Ray et al., 1987); la concentration et la nature de ces ligands sont aussi sujet à des variations temporelles et géographiques affectant ainsi les coefficients de distribution mesurés. Le troisième facteur est la présence de colloïdes naturels organiques ou minéraux qui sont très réactifs par rapport aux métaux (Morel et Gschwend, 1987) et dont la concentration et nature sont inconnues.

ii) estuaire du Rhône:

Dans l'estuaire du Rhône, les FDC de Cd montrent des variabilités temporelles très importantes qui s'élèvent à un facteur 100 d'une campagne à une autre et pour une même salinité (figure A3.1.a en annexe). Ces variations sont attribuées essentiellement à des processus se produisant à une échelle de temps saisonnière et en moindre partie à des processus journaliers. D'une part, les FDC des missions Sandrine (juin 1989), Procor (mai 1992), Cyril (mars 1991) et Delta77 (juillet 1987) sont plus élevés que ceux des missions Dec88 (décembre 1988) et Viviane (novembre 1991) indiquant que les particules collectées au printemps et en été sont plus réactives vis-à-vis du cadmium que celles collectées en hiver. Nous pensons que les processus biologiques sont à la base de ces variations. D'autre part, étant donné le court temps de résidence des particules dans cet estuaire, la variation

quasi quotidienne de l'origine et composition des particules fluviales entrant dans l'estuaire a un effet direct sur la réactivité des suspensions collectées dans la zone estuarienne. Ce qui se traduit par des fluctuations des valeurs de FDC observées lors d'une même campagne de mesure.

Lors des missions d'hiver, Dec88 (décembre 1988) et Viviane (novembre 1991), les FDC du Cd décroissent d'amont en aval avec la salinité approximativement d'un facteur 30 (figure A3.1.a en annexe). Cependant les valeurs de FDC des échantillons d'eau de mer (salinité > 35) sont toujours nettement plus élevées que celles des échantillons prélevés dans la zone estuarienne, spécialement pour la mission Viviane (novembre 1991). Les suspensions recueillies dans l'estuaire étant majoritairement d'origine fluviale il semblerait que les particules marines sont plus réactives que les autres. Cependant, le changement de la composition chimique de l'eau représentée par la salinité est le principal facteur qui contrôle la distribution des métaux entre les phases dissoutes et particulaires dans la zone estuarienne.

Lors des missions Cyril (mars 1991) et Delta77 (juillet 1987), la diminution des FDC dans la zone estuarienne est moins prononcée que celle des deux précédentes (moins d'un ordre de grandeur), avec d'importantes fluctuations des FDC pour la campagne Delta77 (juillet 1987). Les échantillons d'eau de mer recueillis pendant la mission Cyril (Mars 1991) ont aussi des FDC plus importants que dans le reste de l'estuaire renforçant ainsi les conclusions tirées précédemment. Nous associons la différence de comportement des FDC du Cd de ces deux campagnes avec les deux précédentes aux changements des propriétés de surface des particules estuariennes. Ces changements peuvent être dus d'une part à des phénomènes hydrologiques, où les particules dans la zone estuarienne sont le produit du mélange à différentes proportions de particules fluviales provenant de différents sous-bassins versants et de particules purement marines. Un changement des proportions du mélange entraînerait un changement des propriétés de la phase particulaire obtenue. D'autre part ces variations peuvent être dues à des modifications des propriétés de surface des particules lors de leur transit dans l'estuaire par formation de "coatings" ou par enrichissement de la phase particulaire par la production de nouvelles particules par

floculation de particules plus petites ou par production biologique.

Pour les missions de printemps (et début de l'été) Procor (mai 1992) et Sandrine (juin 1989), les FDC du cadmium sont très élevés (10^4 l.kg⁻¹ en moyenne). Dans le cas de Sandrine (juin 1989), les FDC fluctuent dans la zone estuarienne mais aucune tendance n'est observée, alors que les valeurs obtenues pour les stations marines sont légèrement plus grandes. Dans le cas de Procor (mai 1992), les FDC du Cd augmentent avec la salinité depuis l'amont jusqu'à l'aval. Une importante augmentation des teneurs en COP avec la salinité est aussi observée indiquant que les particules marines sont majoritairement organiques et peut être vivantes du fait de la haute production primaire ayant lieu à cette époque de l'année. Nous associons donc ce comportement particulier du Cd lors de cette campagne à la forte affinité que pourrait avoir ce métal pour les surfaces des microorganismes vivants. Les facteurs biologiques sont par conséquent très importants dans la distribution du cadmium entre la phase dissoute et la phase particulaire, et dans le cas de forte activité biologique, c'est le facteur principal de contrôle de l'échange du Cd entre les deux phases.

iii) Estuaire de l'Ebre:

Les valeurs des FDC obtenus dans l'Ebre sont supérieures en moyenne à celles mesurées dans le Rhône (figure 3.2). Lors de la mission Liza le profil de FDC avec la salinité est assez régulier (figure A3.2 en annexe). Les FDC montrent une faible diminution avec la salinité (0.6 en échelle logarithmique). Alors que les FDC de la mission Cecile (septembre 1990) sont très dispersés et ne montrent aucune tendance particulière. Les FDC du Cd lors de cette mission ne semblent pas aussi être affectés par les processus redox, car il n'y a pas de différence entre les FDC des échantillons marins oxiques et marins anoxiques.

iv) Estuaire de l'Escaut:

Les FDC du Cd diminuent d'amont en aval lors de la mission Mari approximativement d'un facteur 30 (figure A3.4 en annexe). Dans ce cas aussi la distribution de ce métal entre les deux phases ne semble pas être affectée par les processus redox. Les

fluctuations des valeurs de FDC observées pourrait être liées aux processus de mélange générés par la marée.

v) Estuaire du ChangJiang:

Les FDC du Cd dans le ChangJiang ont un comportement similaire à celui du Cs pour le même site, bien que les processus mis en jeu ne soient pas les mêmes. Dans le cas du Cd, la salinité est aussi le principal facteur qui contrôle sa distribution entre les phases dissoute et particulaire. Ce constat est confirmé par la similarité des profils de FDC naturels et ceux de l'expérience de mélange (figure A3.3.a en annexe). La diminution des FDC de plus d'un facteur de 30 dans la zone estuarienne est principalement due à la formation de chlorocomplexes et de sulfates stables et hautement solubles. Les variations ponctuelles des FDC dans le fleuve sont de l'ordre d'un facteur 30 avec une valeur moyenne de 3.7 unités logarithmiques. Ces fluctuations ne se répercutent pas sur la zone estuarienne où les résultats de FDC sont très compacts à cause de l'homogénéisation des particules recueillies dans cette zone. En mer certaines fluctuations sont observées pour les missions DH1 et DH2 qui pourrait être dues au changement de l'origine des particules recueillies dans cette zone par rapport au reste de l'estuaire.

Les expériences d'empoisonnement n'ont pas d'effet sur les FDC obtenus au bout de 4 heures de temps d'incubation. Ce constat n'indique point que le Cd n'est pas affecté par les processus biologiques, car les processus d'incorporation biologique sont précédés par une phase de sorption à la surface. Les surfaces des microorganismes tués restent aussi réactives après quelques heures de l'empoisonnement. Par ailleurs, l'incorporation de métaux au sein des microorganismes n'est probablement pas mesurable par notre protocole. L'incubation étant trop courte, la fixation sur les surfaces est dominante par rapport à l'incorporation.

vi) estuaire de la Lena:

Les FDC du Cd montrent une faible diminution d'amont en aval lors de la mission Spasiba approximativement d'un facteur 6.

vii) tableau récapitulatif:

Estuaire	log (FDC) référence fluviale l.kg ⁻¹	log (FDC) référence marine l.kg ⁻¹	Processus spécifiques
Rhône	3.5 - 4.8	3.3 - 4.7	-variations rapides, réponse rapide -variations saisonnières, effet biologique direct
Ebre	4.0 - 5.0	4.2	-variations saisonnières
Escaut	4.6*	3.3*	-aucun caractère spécifique
ChangJiang	3.5 - 4.7	2.3 - 3.0	-homogénéité des particules dans la zone de mélange
Lena	3.9	3.2*	- aucun caractère spécifique
Caractéristiques communes		- Complexation par les Chlorures et les sulfates - Effets biologiques	

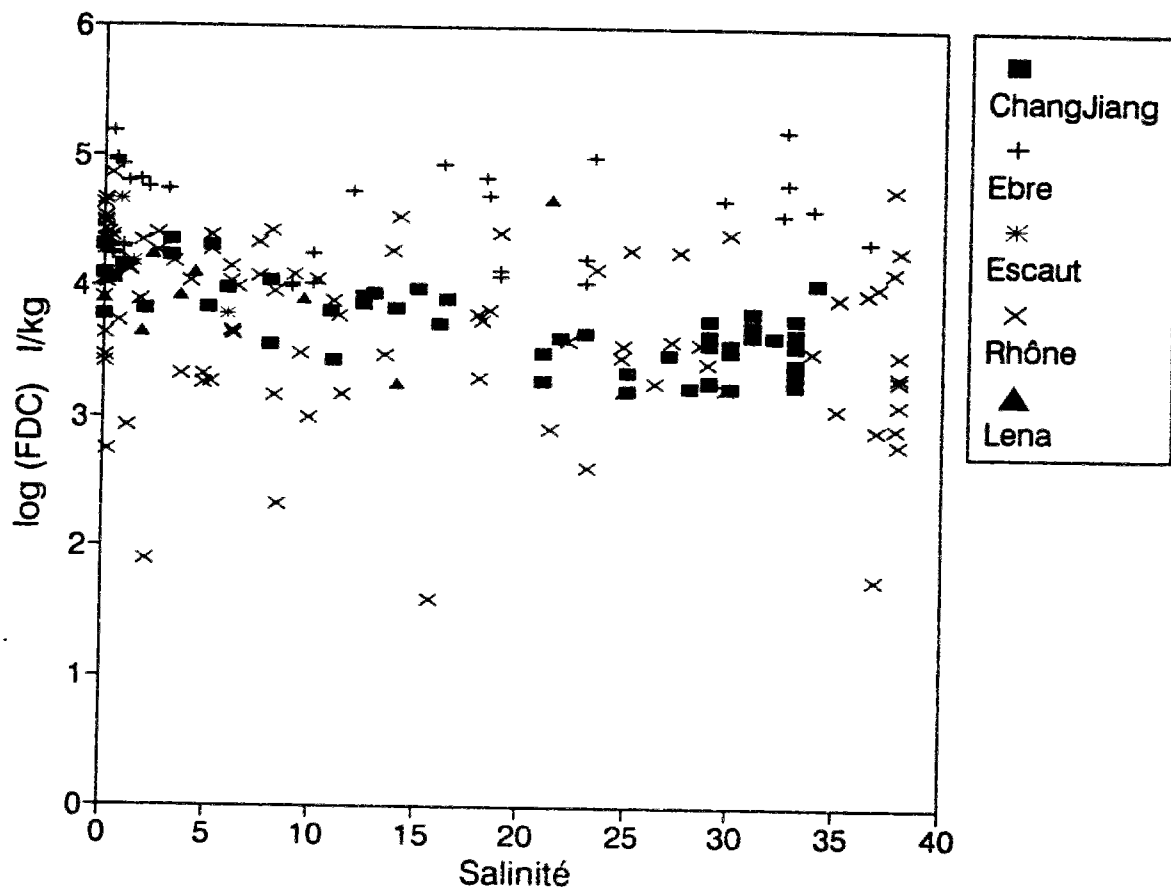
Le symbole "*" indique que la valeur affichée n'est pas une valeur de référence, mais c'est simplement la plus faible ou la plus haute salinité échantillonnée.

3.2.3. Zinc

i) caractéristiques communes:

Dans tous les estuaires et pour toutes les missions, les profils de l'évolution des FDC du zinc avec la salinité ne sont pas réguliers et montrent des fluctuations plus ou moins importantes (figure 3.3). Dans certains cas on observe une faible tendance de décroissance des FDC de ce métal avec la salinité, mais ce paramètre ne semble pas être un facteur important dans la répartition du Zn entre les deux phases. Des résultats analogues ont été observés par Turner et al. (1993) dans l'estuaire du Humber. Cependant ces résultats contrastent avec ceux de Li et al. (1984b) qui ont observé une notable réduction des FDC du Zn avec la salinité dans l'estuaire l'Hudson.

Figure 3.3: Evolution des FDC de Zn avec la salinité dans les estuaires.



Il est bien connu que le zinc est hautement complexé par les ligands organiques dissous dans les eaux naturelles (Van den Berg et Dharmvany, 1984; Bruland, 1989; Sunda et Huntsman et al., 1992). Donc les réactions de sorption et de désorption de ce métal sur les particules en suspension dans les estuaires sont largement affectées par la concentration et la nature des ligands dissous. Certains chélates peuvent agir même à des concentrations très faibles. Bruland (1989) a montré que dans le Pacifique Nord 98% du Zn dissous est complexé par un puissant ligand organique dont la concentration a été estimée à 1.2 nM.

D'autre part, Zn est réputé pour être biodisponible et nécessaire pour la croissance des algues (Kuwabara et al., 1986, Price et Morel 1990; Bruland, 1991). Nous n'avons observé aucune variation saisonnière ou géographique significative qui montrerait un effet biologique. Cependant des expériences de sorption de radionucléides à long terme effectuées par Wollast et Loijens (1990, comm pers) sur des particules marines montrent une incorporation biologique de ce métal. Nous en déduisons que les processus biologiques ne sont pas très importants pour la sorption du Zn à court terme (4 heures).

ii) estuaire du Rhône:

Les profils de l'évolution des FDC du Zn en fonction de la salinité forment un nuage de points dont la largeur est supérieure à 1.5 unité log (figure A3.1.c). Le logarithme de la valeur moyenne obtenue à la référence amont est de 4.3 alors que celui de la référence marine est de 3.3.

Pour les deux missions effectuées en hiver (Dec88, décembre 1988, et Viviane, novembre 1991), les FDC du Zn montrent une décroissance avec la salinité d'approximativement un facteur 10. Cette réduction pourrait être attribuée en partie à la formation de sulfates de zinc et de chlorocomplexes. Cependant pour toutes les autres missions aucune tendance particulière n'est observée et les profils de variation des FDC avec la salinité sont très irréguliers. Les FDC observés lors de la mission Procor (mai 1992) sont relativement faibles par rapport à ceux des autres missions bien que cette mission ait été effectuée en période de haute productivité biologique. Ce résultat ne contraste pas avec le

fait que le Zn soit bioactif mais montre simplement que la distribution de ce métal entre la phase dissoute et la phase particulaire n'est pas très sensible à la nature des particules mais est plutôt contrôlée par la composition de la phase dissoute.

iii) estuaire de l'Ebre:

Les valeurs de FDC du Zn obtenues dans cet estuaire sont un peu plus grandes que celles du Rhône. Pour les deux missions les FDC sont assez dispersés avec la salinité et ne montrent aucune tendance (figure A3.2 en annexe). Les FDC du Zn lors de la campagne Cecile (septembre 1990) ne semblent pas être affectés par les processus redox.

iv) estuaire du ChangJiang:

Pour la mission DH3 (septembre 1988), les limites de détection ont été atteintes pour la mesure de l'activité du filtre pour la majorité des échantillons (tableau A3.3 en annexe).

Les FDC du Zn décroissent significativement avec la salinité. Par ailleurs les FDC des missions d'été DH2 (juillet 1986) et DH3 (septembre 1988) sont plus élevés que ceux de la mission d'hiver DH1 (janvier 1986) L'expérience de mélange montre un comportement irrégulier et les FDC des échantillons naturels montrent de hautes fluctuations spécialement pour les hautes salinités, comparées à la tendance générale de diminution avec la salinité (figure A3.3.c en annexe) La diminution des FDC pour DH2 (juillet 1986) est un peu moins que 10, alors que pour DH1 (janvier 1986) les FDC décroissent d'approximativement 3.

v) estuaire de la Lena:

Dans cet estuaire le profil de l'évolution des FDC du Zinc avec la salinité ne sont pas réguliers et montrent d'assez importantes fluctuations (figure A3.5.a en annexe). Toutefois excepté le point encadré qui correspond à un échantillon de vieilles eaux (mis en évidence par Létolle et al. (1993)), les FDC du reste des échantillons montrent une tendance de diminution assez significative.

vi) estuaire de l'Escaut:

Pour la mission Mari les limites de détection sont atteintes pour le comptage du filtre pour la majorité des échantillons (tableau A3.4 en annexe).

vii) tableau récapitulatif:

Estuaire	log (FDC) référence fluviale l.kg ⁻¹	log (FDC) référence marine l.kg ⁻¹	Processus spécifiques
Rhône	3.5 - 4.8	2.8 - 4.8	-diminution des FDC avec la salinité en hiver
Ebre	4.3 - 5.2	4.3	- aucun caractère spécifique
Escaut			-manque de points
ChangJiang	3.7 - 4.3	3.2 - 3.7	- décroissance des FDC avec la salinité
Lena	3.9	3.2*	- FDC diminue avec la salinité
Caractéristiques communes	- Contrôle par la composition chimique de la phase dissoute - Dispersion des valeurs		

Le symbole "*" indique que la valeur affichée n'est pas une valeur de référence, mais c'est simplement la plus faible ou la plus haute salinité échantillonnée.

3.2.4.Manganèse et Cobalt

i) caractéristiques communes:

Les FDC du Manganèse et du Cobalt observés sont très différents d'une mission à l'autre et d'un estuaire à un autre et varient de plus de **4 ordres de grandeur** (figures 3.4, 3.5). Cependant chaque mission prise à part, les profils de variation des FDC du Mn et Co avec la salinité montrent une cohérence et une tendance de décroissance allant d'un facteur 3 à 30 selon la campagne et selon l'estuaire.

Figure 3.4: Evolution des FDC de Mn avec la salinité dans les estuaires.

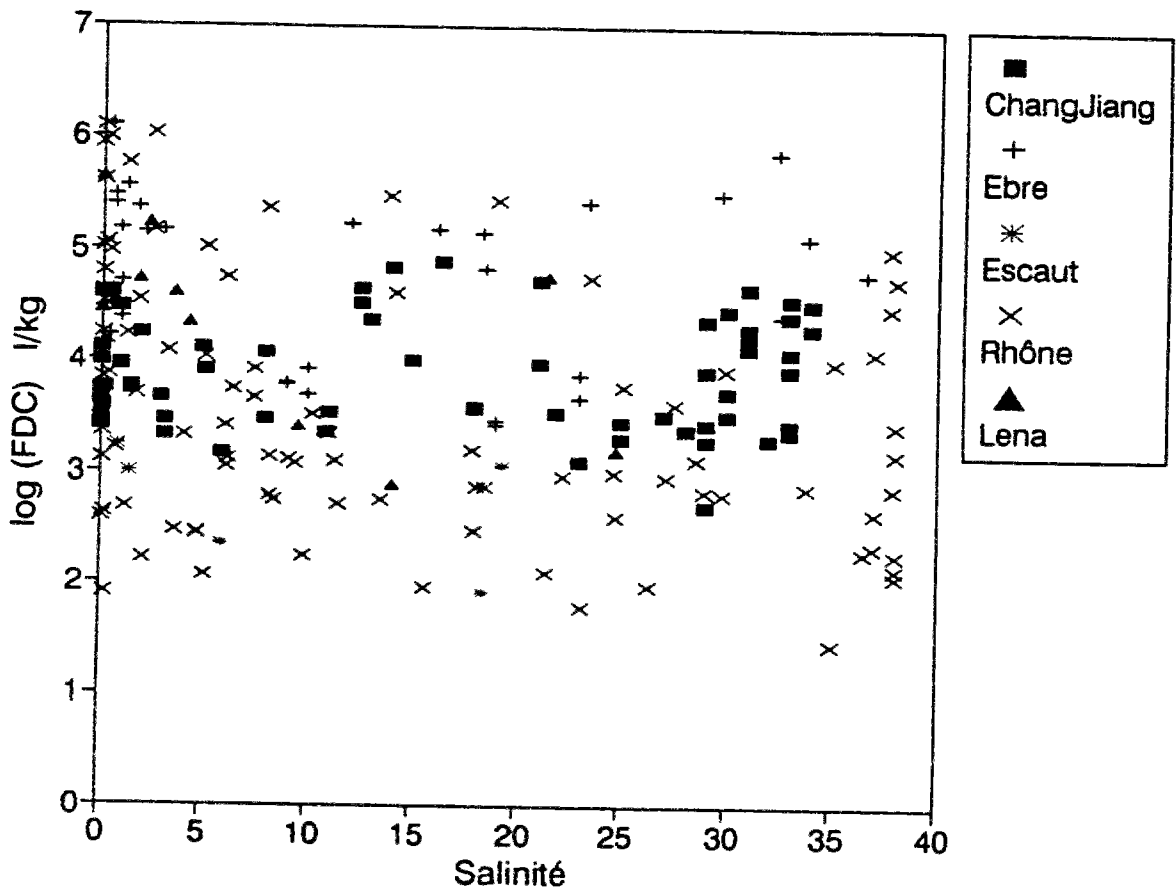
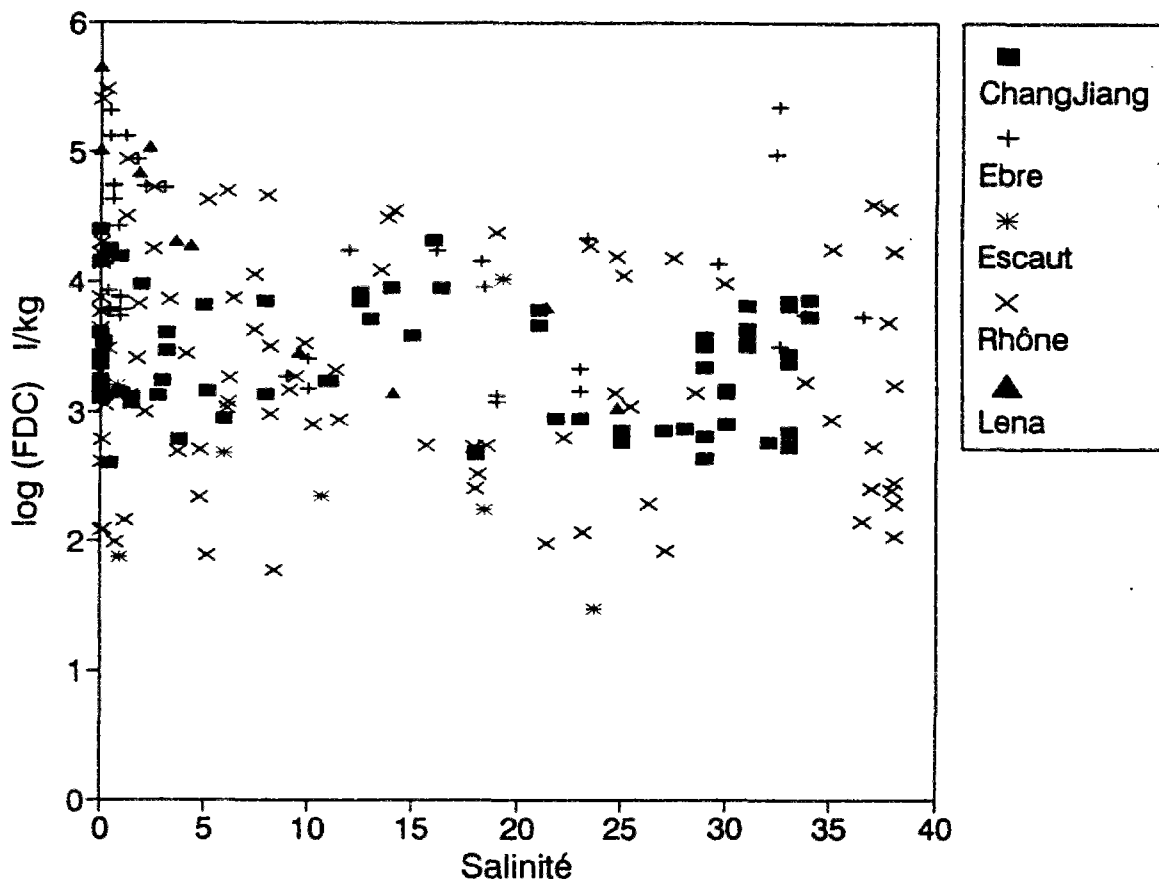


Figure 3.5: Evolution des FDC de Co avec la salinité dans les estuaires.



Dans les eaux naturelles Mn et Co sont très peu complexés par les ligands inorganiques (Kotrly et Sucha, 1985). Cependant plusieurs auteurs ont suggéré l'existence d'effets de certains cations majeurs, notamment Ca^{++} et Mg^{++} par la diminution de la sorption de ces métaux à la surface des particules naturelles (Davis, 1984; Midorikawa et al., 1990). Ces hypothèses pourraient expliquer la décroissance observée des FDC de Mn et Co avec la salinité dans tous les estuaires.

Les valeurs des FDC de Mn et Co des stations fluviales sont très variables d'une mesure à une autre. Ce qui prouve que les variations de la nature et la composition chimique des surfaces particulaires ont un effet direct et important sur les réactions de sorption de ces métaux. Cette variabilité des FDC persiste dans les zones estuariennes et marines même dans le cas d'estuaires à long temps de résidence des particules, indiquant que les propriétés de surface des particules ne sont pas le seul facteur important dans les mécanismes d'échanges du manganèse entre la phase dissoute et la phase particulaire.

Il a été reconnu que Mn et Co sont des métaux nécessaires pour la production primaire (Bruland et al., 1991; Coale, 1991; Buma et al., 1991). Nous n'avons observé dans les expériences de FDC aucune tendance saisonnière ou géographique particulière indiquant des effets biologiques notables, alors que les expériences de cinétiques à long terme ont montré l'existence d'une incorporation biologique de Mn par les microorganismes (Wollast et al., 1990).

Par ailleurs le manganèse est un métal ayant plusieurs formes redox et la diminution des concentrations en oxygène entraînerait la dissolution des oxydes de manganèse (Sholkovitz, 1985). Le protocole expérimental utilisé dans notre travail ne permet pas de garder les échantillons anoxiques à l'abri de l'oxygène de l'air et donc ne permet pas d'avoir des résultats significatif concernant ces processus.

Un autre processus important dans les échanges solide/liquide de Mn est la formation de coatings d'oxyde de ce métal à la surface des particules en suspension qui est

d'une part le résultat de l'adsorption des oxydes de Mn formés dans la solution et d'autre part par l'oxydation des ions Mn adsorbés à la surface des colloïdes et particules (Lazerte et Burling, 1990). Cette oxydation des ions Mn peut être catalysée par les micro-organismes. Les oxydes de manganèse fraîchement formés à la surface des particules en suspension sont un adsorbant de choix pour les ions Co (Murray, 1975).

La sorption sur les colloïdes ainsi que la complexation par les ligands organiques dissous peuvent également intervenir dans le comportement des FDC de Mn et Co dans les estuaires.

Ainsi Mn et Co peuvent être engagés dans plusieurs processus physiques, chimiques et biologiques très différents et très complexes. A priori, aucun de ces processus n'est systématiquement prédominant. Ce qui fait que les résultats donnés par les FDC sont difficilement interprétables et ne représente que des mesures globales des effets superposés des différents processus.

ii) estuaire du Rhône:

Les FDC de Mn et Co sont très variables pour les échantillons pluviaux, ils varient respectivement de 4 ordres de grandeurs et 3 ordres de grandeurs (figure A3.1.d et A3.1.e en annexe), ce qui met en évidence l'importance de l'origine géographique des particules et donc leur composition sur les coefficients de distribution de ce métal. Comme le Rhône est un estuaire à réponse rapide, les FDC obtenus dans la zone estuarienne montrent une cohérence avec ceux des références amonts respectifs. Nous constatons une tendance globale de diminution des FDC avec la salinité.

Bien que ces deux métaux soient réputés pour être bioactifs et nécessaires pour la croissance des algues, les facteurs biologiques ne semblent pas avoir des effets significatifs. Les FDC les plus grands ont été obtenus pour la mission Sandrine (Juin/juillet 1989), alors que les FDC de la mission Procor (Mai 1992) sont parmi les plus faibles (tableaux A3.1, figures A3.1.d et A3.1.e en annexe).

iii) estuaire de l'Ebre:

Dans l'Ebre aussi il y a de grandes différences des FDC des deux missions (1.5 en échelle logarithmique). Lors de la mission Liza (avril 1990), les FDC de Mn montrent une faible décroissance avec la salinité d'un facteur à peu près 10, alors que pendant la mission Cecile (septembre 1990) les FDC sont très dispersés et ne montrent aucune tendance. Pour Co, les FDC montrent une décroissance d'un facteur à peu près 6 pour Liza (avril 1990) et plus de 10 pour Cecile (septembre 1990) (figure A3.2 en annexe).

Pour les échantillons prélevés dans les zones anoxiques, la variation de la concentration en oxygène dissous ne semble pas avoir d'effet sur les FDC. Etant donnée que la technique utilisée ne permet pas de conserver ces échantillons dans un milieu anoxique ces conclusions ne sont pas significatives.

iv) Estuaire de l'Escaut:

Pour la mission Mari, il n'a été possible de calculer les FDC de Mn que pour 5 points (tableau A3.4). Pour tous les autres points les limites de détection ont été atteintes lors du comptage du particulaire, étant donnée que les sources de marquage utilisée pour cette mission sont de mauvaise qualité pour ce radio-isotope. Les FDC du Mn pour ces quelques points montrent une tendance de diminuer avec la salinité (figure A3.4 en annexe).

Pour Co, exception faite des points Mari10 où la mesure de FDC est très basse et Mari3 où elle est haute, les mesures de FDC décroissent avec la salinité d'approximativement un facteur 100 (figure A3.4 en annexe)

v) Estuaire du ChangJiang:

Lors de la mission DH1 (janvier 1986), les FDC du Mn sont quasiment constants avec une variabilité de ± 0.2 en unités log, avec aucun effet de salinité. Cependant pour DH2 (Juillet 1986) et DH3 (septembre 1988), contrairement aux résultats réguliers de l'expérience de mélange les FDC montrent des fluctuations qui s'élèvent à 2 ordres de grandeurs indépendamment de la salinité.

Lors de la mission DH1 (janvier 1986) les FDC de Co sont quasiment constants avec une légère décroissance avec la salinité. Cependant pour DH2 (juillet 1986) et DH3 (septembre 1988) au dépend aussi des résultats réguliers de l'expérience de mélange les FDC montrent des fluctuations importantes avec aussi une légère tendance de décroissance en fonction de la salinité (figure A3.3.e en annexe).

Bien que les particules en suspensions soient homogénéisées dans la zone estuarienne grâce au long temps de résidence, les FDC de ces métaux sont très dispersés (spécialement Mn). Ce qui montre d'une part que les colloïdes et les ligands dissous jouent un rôle important dans la distribution de Mn et Co entre la phase dissoute et la phase particulaire. D'autre part les fluctuations des FDC peuvent être expliquées par les effets catalyseurs des microorganismes responsables de l'oxydation des ions Mn. Ces effets biologiques peuvent être très variables d'un échantillon à l'autre parce que: i) les microorganismes sont rarement répartis de façon homogène dans un milieu, ii) les microorganismes agissent comme catalyseur et non seulement comme support de fixation, donc leur effet sur les FDC n'est pas forcément proportionnel à leur concentration.

vi) Estuaire de la Lena:

Les profils de variation des FDC du Mn et Co avec la salinité dans cet estuaire montrent des comportements très réguliers, similaires à celui du césium (figure A3.5.a). Exception faite du point échantillonné dans les zones de vieilles eaux (L28F), les FDC des deux métaux décroissent d'amont en aval avec la salinité de plus d'un facteur 100. Etant donnée la similarité étonnante entre le comportement de ces métaux et celui du Cs, les réductions des FDC de Mn et Co pourraient être expliquées par des processus de complexation compétitive avec Ca^{2+} et Mg^{2+} , comme il a été suggéré par Davis (1984) et Midorikawa et al. (1990). Ces processus seraient-ils plus importants que d'autres pour ces métaux dans les eaux arctiques à température voisine de 0°C?

vii) tableau récapitulatif (Mn):

Estuaire	log (FDC) référence fluviale l.kg ⁻¹	log (FDC) référence marine l.kg ⁻¹	Processus spécifiques
Rhône	1.9 - 6.1	2.1 - 5.0	-variations rapides des FDC à l'amont - Dispersion des mesures -tendance de réduction des FDC avec la salinité pour certaines missions
Ebre	4.5 - 6.2	4.8	- décroissance des FDC avec la salinité pour la mission Liza.
Escaut	3.3*	?	- tendance de décroissance des FDC
ChangJiang	3.4 - 4.6	3.3 -4.5	-variations saisonnières
Lena	4.4 - 5.7	3.2*	- comportement régulier - FDC diminue avec la salinité
Caractéristiques communes		- Mise en jeu de multiples processus complexes et importants	

vii) tableau récapitulatif (Co):

Estuaire	log (FDC) référence fluviale l.kg ⁻¹	log (FDC) référence marine l.kg ⁻¹	Processus spécifiques
Rhône	2.3 - 5.5	2.0 - 4.7	- FDC amont très variables
Ebre	3.7 - 5.3	3.7	- Dispersion des mesures
Escaut	3.3*	1.4*	- aucun caractère spécifique
ChangJiang	2.7 - 4.4	2.7 -3.8	- Dispersion des mesures
Lena	4.4 - 5.7	3.2*	- comportement régulier -ressemblance avec Cs
Caractéristiques communes		- Décroissance des FDC avec la salinité - effets biologiques -ressemblance avec le Mn	

Le symbole "*" indique que la valeur affichée n'est pas une valeur de référence, mais c'est simplement la plus faible ou la plus haute salinité échantillonnée.

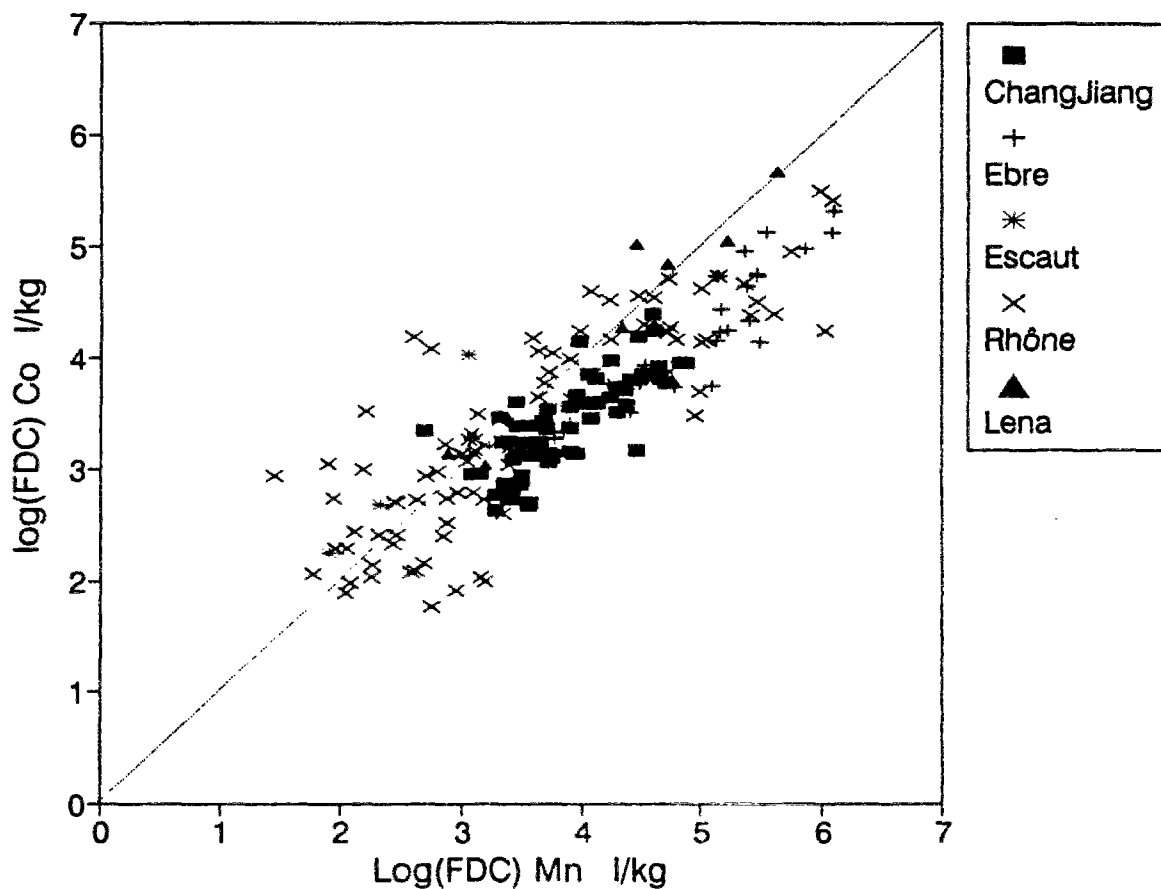
3.2.5. Corrélation des FDC de Mn et Co

Tous les résultats de FDC obtenus dans tous les estuaires montrent une ressemblance particulière du comportement de Mn et Co, bien que le comportement du cobalt soit plus régulier que celui du manganèse dans les estuaires étudiés. Cette similarité est illustrée par les représentations de FDC du Co en fonction de ceux de Mn (figures 3.6). Il apparaît de façon remarquable une nette corrélation entre les FDC des deux métaux.

En outre il existe des différences d'un site à l'autre; les FDC du Mn sont plus élevés que ceux du Co dans l'Ebre et le ChangJiang, alors que les FDC des deux métaux sont approximativement du même ordre de grandeur dans l'estuaire de la Lena (figure A3.5.C en annexe). Dans le cas de l'estuaire du Rhône, nous observons un nuage de points autour de la droite ($x=y$) jusqu'à des valeurs de FDC de l'ordre de 4 en échelle logarithmique. Au delà les valeurs des FDC du Mn sont plus élevées que celles du Co (figure A3.1.f en annexe).

Il est bien connu que le cobalt et le manganèse ont des cycles géochimiques similaires; les profils de concentration de ces deux métaux dans l'océan sont similaires et très différents de ceux du cadmium et du zinc (Bruland et al., 1991; Yeats et al., 1992). Les expériences de FDC ont montré que cette ressemblance existe aussi pour les processus d'échanges solide/liquide à court terme. Plusieurs recherches ont montré que les oxydes de manganèse et de fer sont un adsorbant de choix pour le cobalt (Murray, 1975; Osaki et al., 1990). Il est alors très probable qu'il y a une fixation du cobalt sur les oxydes de manganèse nouvellement formés à la surface des particules solides.

Figure 3.6: Relation entre les FDC de Mn et de Co dans les estuaires.



3.3. Comparaison KD/FDC

Des mesures de K_D (de métaux stables) ont été effectuées pour Zn et Cd dans l'estuaire du Rhône lors de la mission Cyril (Mars 1991). Nous rappelons que ces coefficients représentent la distribution des métaux stables naturels entre les phases dissoute et particulaire, alors que les FDC représentent la distribution des métaux ajoutés entre les deux phases. La comparaison entre les résultats des deux coefficients est illustrée pour Cd et Zn respectivement par les figures 3.7 et 3.8.

Les valeurs de K_D obtenues sont généralement de 1 ordre de grandeur plus importantes que celles des FDC. La comparaison entre les KD qui sont des coefficients de partage du métal total entre les phases dissoute et particulaire et les FDC qui sont les coefficients de distribution de la fraction labile de métal facilement échangeable, a mis en évidence l'importance de la phase réfractaire non échangeable de métal particulaire. Par conséquent les FDC sont plus adaptés pour l'étude des mécanismes d'échanges solide/liquide de métaux dans les estuaires microtidaux à faible temps de résidence. Bien sûr des expériences de sorption et désorption à long terme pourrait être conduites pour comprendre les processus qui contrôlent les mécanismes d'échanges entre phase dissoute et phase particulaire dans les estuaires à long temps de résidence pour quantifier les taux de transfert et la distribution des métaux entre les différentes phases.

Pour un échantillon d'eau de mer donné les K_D sont exprimés par:

$$K_D = \frac{M_{part}}{M_{diss} \cdot MES}$$

M_{part} est la concentration de métal particulaire en M après un temps infini de contact, M_{diss} est la concentration de métal restant dissous en M après un temps infini de contact et MES est la turbidité en $kg.l^{-1}$. Pour le même échantillon les FDC sont exprimés par:

$$FDC = \frac{M_{part(4h)}}{M_{diss(4h)} \cdot MES}$$

Figure 3.7: Comparaison K_d /FDC de Cd dans l'estuaire du Rhône
Mission Cyril, Mars 1991

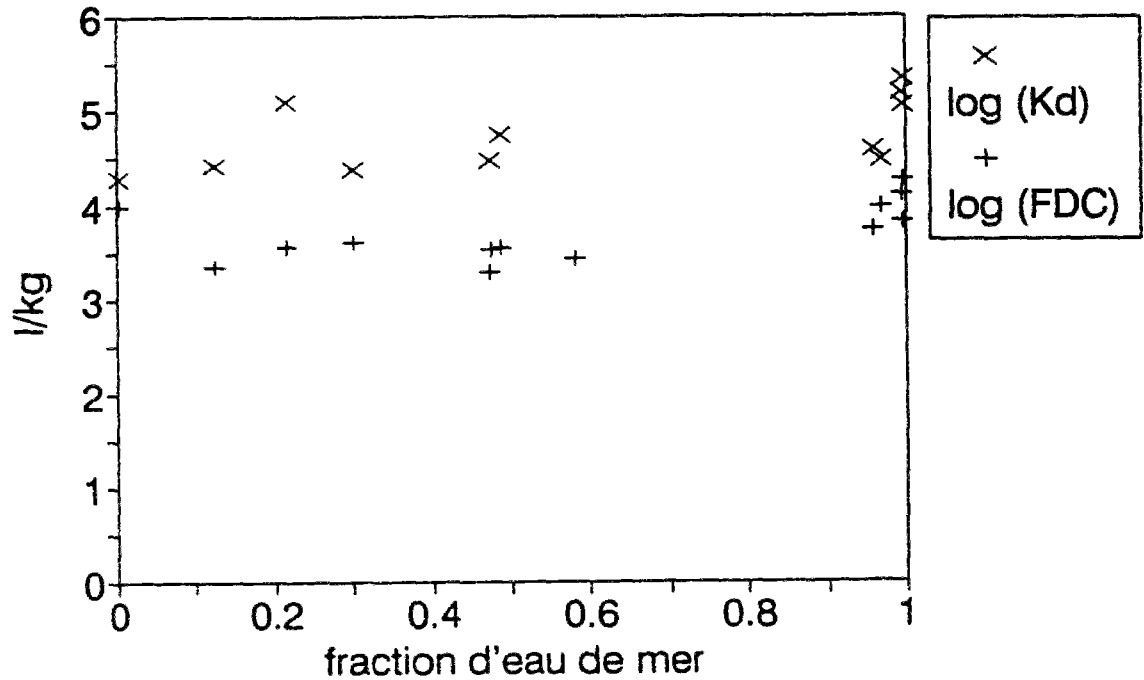
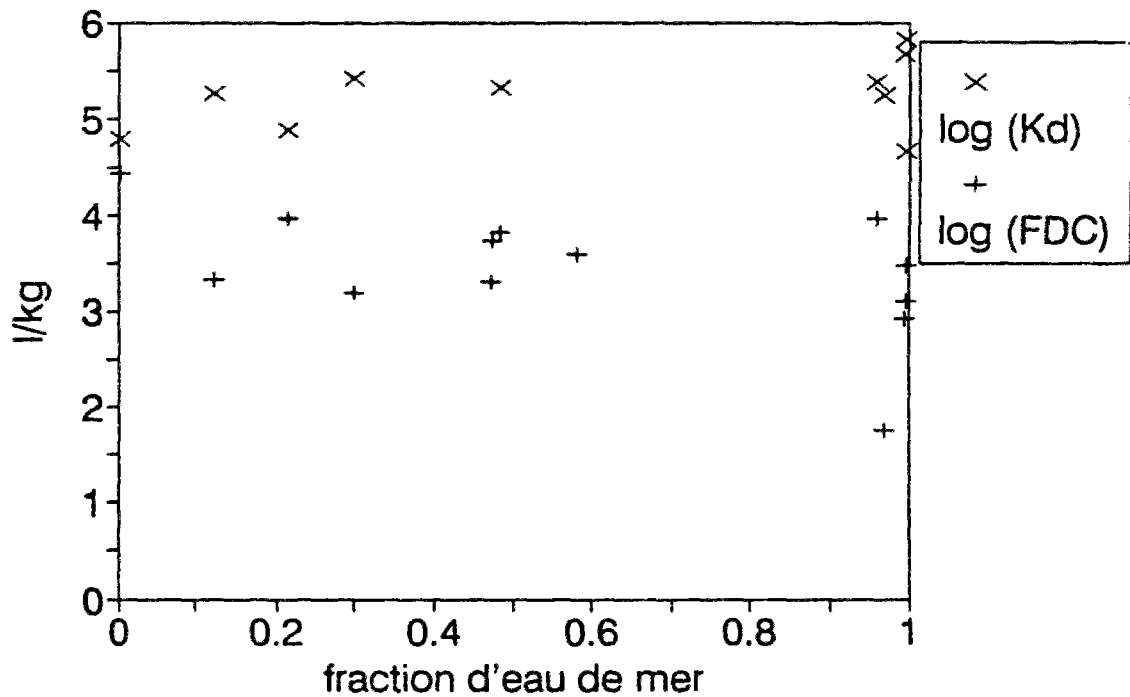


Figure 3.8: Comparaison K_d /FDC de Zn dans l'estuaire du Rhône
Mission Cyril, Mars 1991



$M_{part(4h)}$ est la concentration de métal particulaire en M au bout de 4 heures de temps de contact, $M_{diss(4h)}$ est la concentration de métal restant dissous en M après 4 heures de temps de contact. La loi de conservation de la masse est exprimée par:

$$M_{tot} = M_{part} + M_{diss} = M_{part(4h)} + M_{diss(4h)}$$

La combinaison des quatre équations précédentes permet d'évaluer le taux de sorption $X_{(4h)}$ en % défini par:

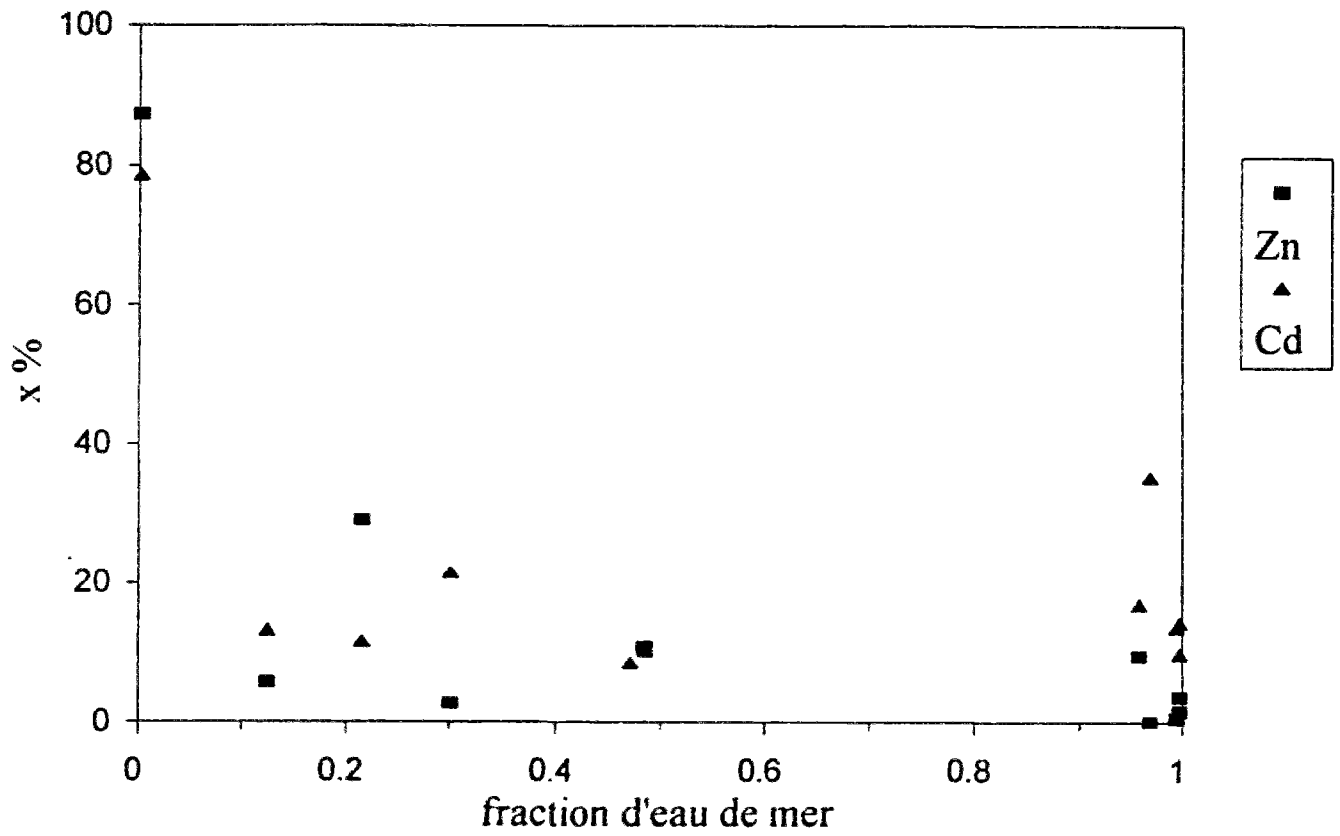
$$X_{(4h)} = 100 \cdot \frac{M_{part(4h)}}{M_{part}} = 100 \cdot \frac{1 + K_D \cdot MES}{\frac{K_D}{FDC} + K_D \cdot MES}$$

Nous représentons par la figure 3.9, la variation de $X_{(4h)}$ en fonction de la fraction d'eau de mer. Nous avons montré que la quantité de métal échangée au bout de 4 heures de temps d'incubation présente une fraction significative de la fraction particulaire de métal.

Pour les deux métaux, le taux $X_{(4h)}$ décroît rapidement avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Rhône. En eau fluviale la majorité du métal lié aux particules (>80%) est facilement échangeable. Cependant pour les échantillons marins dans le cas de Zn la fraction de métal adsorbée à la surface des particules solides en 4 heures ne représente qu'une faible partie du métal total particulaire (<5% dans certains cas). Dans le cas de Cd, pour ces échantillons d'eau de mer la fraction de métaux échangée au bout de 4 heures est plus importante (>10%).

Dans la zone fluviale les particules minérales ou organiques mortes sont en grand nombre, c'est l'adsorption physico-chimique relativement rapide qui est le processus d'échange solide/liquide qui domine. D'autant plus que Newton et Mouchel (comm. pers.) ont montré que les FDC de ces deux métaux sur des échantillons empoisonnés (de salinité $1g.l^{-1}$), sont assez stables sur une longue durée (>70 jours). Par contre dans la zone marine et quand il y a beaucoup de matière vivante, la fixation interne aux microorganismes

Figure 3.9: Evolution du taux de métal échangé en 4 heures en fonction de la fraction d'eau de mer.
(Mission Cyril Mars 1991)



relativement lente peut dominer. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Wollast et Loijens (1990, Comm. pers.), qui ont montré une importante incorporation biologique assez lente (plusieurs jours) de Zn.

3.4. Conclusion

Les mesures de FDC des différents métaux sont un indicateur de la complexité et la multiplicité des processus dans lesquels ces métaux sont impliqués. En effet la dispersion des mesures de FDC dans les différents estuaires peut être classée selon le métal par ordre décroissant Mn > Co > Zn > Cd > Cs. Les échanges solide/liquide du césium se résument à des échanges d'ions à la surface des particules en suspension. Pour Cd et Zn, les réactions de complexation par les ligands inorganiques et organiques sont aussi importantes, avec une affinité particulière des particules biogéniques pour ces métaux. Quant à Mn et Co en plus de tous les processus mentionnés la dessus ils sont impliqués dans les réactions d'oxydoréduction.

Par ailleurs le comportement des métaux étudiés est différent en fonction de l'estuaire étudié. Dans l'estuaire du ChangJiang les évolutions des FDC de Cs et Cd avec la salinité sont réguliers, indiquant que dans cet estuaire la concentration en ions majeurs est le principal facteur de transfert solide/liquide de ces métaux, étant donné que les particules recueillies dans cet estuaire sont homogénéisées dans l'espace et dans le temps. Cependant les FDC de Zn, Mn et Co sont dispersés dans cet estuaire, ce qui montre qu'il peut y avoir d'autres facteurs qui varient fortement localement (biologiques par exemple).

Dans l'estuaire de la Lena qui est aussi un estuaire macrotidal l'évolution de tous les métaux avec la salinité est régulière. Ce comportement particulier pourrait être dû à la modification des cinétiques de sorption à basse température.

Dans l'estuaire de l'Escaut, qui est un estuaire macrotidal dont les eaux sont anoxiques, il a été observé un net effet indirect des processus redox. Cet effet est illustré par

l'évolution des FDC de Cs avec la salinité différents de celles de ce métal dans les autres estuaires.

Dans les estuaires du Rhône et de l'Ebre exception faite de Cs, les FDC de tous les autres métaux sont plus dispersés. Ce résultat n'est pas étonnant étant donné que ces deux estuaires microtidaux ont de faibles temps de résidence de l'eau et des particules. Dans l'estuaire du Rhône un effet biologique a été observé pour Cd, les FDC des campagnes d'été et de printemps sont plus élevés que ceux des missions d'hiver. Cependant dans le même estuaire (Rhône), les mesures de FDC de Zn les plus faibles ont été observées lors de la mission de Mai 1992, qui est caractérisée par de hautes activités biologique. ce résultat ne contredit pas le fait que Zn soit biodisponible, mais montre que les échanges solide/liquide de ce métal ne sont pas très sensibles à la réactivité de surface des particules mais sont plutôt contrôlés par la composition de la phase dissoute, notamment la complexation de Zn par les ligands organiques dissous.

Les mesures de FDC sont donc enrichissantes pour la connaissance et l'interprétation des processus d'échanges solide/liquide en milieu estuarien. Ces coefficients intègrent les effets des propriétés propres des particules en suspension et celles de la solution, en particulier son pouvoir complexant.

La diminution des FDC du cadmium avec la salinité dans la zone de mélange, observée dans la plupart des estuaires, est attribuée à la formation de chlorocomplexes et de sulfate de cadmium, des composés stables et hautement solubles. Cette diminution atteint un facteur 30 dans l'estuaire du ChangJiang. Un effet net de la nature des suspensions, d'un point de vue biologique, sur les coefficients de distribution a été aussi mis en évidence pour le cadmium dans l'estuaire du Rhône. Cependant les effets de la modification des propriétés physico-chimiques des suspensions lors du mélange estuarien n'ont pas pu être isolés dans aucun site. Dans le chapitre 4 nous quantifions l'effet des anions majeurs d'eau de mer sur les mécanismes d'échanges solide/liquide de ce métal. Une fois les effets de la complexation inorganique de Cd retranchés, il sera peut-être possible d'accéder aux effets de la variation

de la nature et propriétés de surface des particules sur les échanges. Nous mettons en évidence l'importance des colloïdes naturels et des ligands organiques dissous sur les FDC du cadmium.

Les ions majeurs d'eau de mer jouent un rôle important dans les processus de sorption et de désorption du césium dans tous les estuaires. Le FDC de ce métal décroît d'amont en aval d'un facteur 60. Cette réduction est attribuée aux réactions de complexation compétitives entre Cs^+ et K^+ pour les sites de sorption à la surface des particules en suspension.

Les valeurs des FDC de Zn, Mn et Co sont très dispersées. Cette dispersion est de 4 ordres de grandeurs dans le cas du manganèse et du cobalt. Les processus d'échanges solide/liquide de Zn, Co et Mn sont difficilement interprétable du simple point de vue des mécanismes de mélange d'eau douce et d'eau salée. Les phénomènes mis en jeu sont nombreux et complexes. De plus, l'ignorance de la composition chimique détaillée de la solution, notamment les composés organiques ou colloïdaux, accroît la difficulté du problème. Les expériences d'ajout d'EDTA nous ont permis de quantifier le pouvoir complexant des colloïdes et ligands organiques dissous dans le cas de Zn, ces résultats seront exposés et discutés dans le chapitre 5. Les expériences de sorption sur les particules d'alumine nous ont permis de mettre en évidence la grande importance de la matière organique adsorbée à la surface des particules en suspension sur les FDC de Mn et Co, les résultats de ces essais sont exposés et interprétés dans le chapitre 6.

Chapitre 4.

Modélisation et interprétation

La description des équilibres de sorption et désorption par les coefficients de distribution a été jugée insuffisante par plusieurs auteurs (Kent et al., 1986; Honeyman et Santchi, 1988; Davis et Kent 1990). Cette limitation peut être contournée par l'utilisation de la théorie de complexation de surface (Davis et al., 1978; Bourg 1986, Dzombak et Morel, 1990, Stumm 1992). Cette approche permet de considérer les sites d'adsorption à la surface des particules comme des ligands dissous, qui peuvent être incorporés dans des modèles d'équilibre de chimie aquatique (Osaki et al. 1990; Davis et Kent, 1990).

Dans ce chapitre, nous utilisons un modèle de complexation de surface simple pour décrire l'adsorption des métaux sur les particules naturelles. Ce modèle sera appliqué aux mesures de FDC obtenues expérimentalement dans différents milieux estuariens pour mettre en évidence et quantifier certains processus. En particulier, les effets des constituants inorganiques de l'eau de mer sont étudiés. Il nous permet aussi d'accéder à des paramètres caractérisant la réactivité de surface des particules vis-à-vis des métaux étudiés.

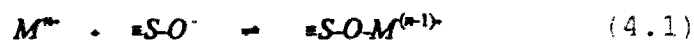
4.1. Mise en équation

4.1.1. Modèle de complexation de surface

Les oxydes possèdent des groupes OH de surface sur lesquels peuvent se complexer les ions métalliques (Breeuwsma et Lyklema, 1973; Huang et Stumm, 1973; Dzombak et Morel, 1990). De même les particules organiques présentent différents types de groupes fonctionnels complexants à leurs surface (Sigg, 1987; Young et Harvey, 1992).

Le modèle est basé sur une extension de la chimie de coordination pour la description de l'interaction des ions métalliques avec les sites réactifs de surface présents à l'interface solide/eau (Bourg, 1986). Dans cette approche les ions adsorbés sont considérés réagir chimiquement avec les groupes de surface après avoir vaincu le champ électrique à l'interface. Cette approche est distincte du modèle de Stern qui associe l'adsorption à des effets électriques engendrés par la charge de surface des particules (Davis et Kent, 1990). La réaction de l'ion métallique avec le groupe de surface est analogue à la formation de complexes dissous et est décrite par une loi d'action de masse bien que leurs constantes de complexation ne soient pas intrinsèques et sont donc conditionnelles. Ce qui distingue les réactions de surface des réactions de solutés est l'énergie d'interaction électrostatique variable engendrée par la charge variable des surfaces (Davis et Kent, 1990). Ces effets électrostatiques doivent être pris en compte en appliquant un facteur de correction coulombique, dérivant par exemple de la théorie de double couche électrique pour les constantes d'équilibre des réactions de complexation de surface (Dzombak et Morel, 1990).

La réaction d'un métal M avec un site de surface particulière S est représentée par:¹



Dans la suite de ce rapport et pour alléger les équations nous notons $\equiv S-O^-$ sera noté S et $\equiv S-O-M^{(n-1)+}$ sera noté M-S

Selon le modèle de complexation de surface, l'adsorption du métal sur le site à la surface de la particule est décrite par une loi d'action de masse:

$$[M-S] = K_s \cdot N_s \cdot [M^{n+}] \quad (4.2)$$

Où:

K_s est la constante apparente de complexation de surface du métal M, en M^{-1} .

N_s est le nombre molaire de sites de sorption à la surface de la particule, en $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

¹ En fait la notation M^{n+} a été adoptée à la place de $(M(H_2O)_m)^{n+}$ pour aérer les équations.

$[M^{n+}]$ est la concentration en métal libre, en M.

$[M-S]$ est la concentration en métal adsorbé par les particules, en mol.kg⁻¹.

Les constantes apparentes de complexation de surface sont corrigées par les coefficients d'activité ioniques, en supposant que les activités ioniques des sites libres et occupés sont identiques (Dzombak et Morel, 1990). Le paramètre $K_s.N_s$ représente la réactivité globale des MES vis-à-vis du métal étudié.

4.1.2. Modèle de calcul

Le modèle de calcul utilisé distingue entre métal lié à la phase particulaire, ions métalliques libres, complexes inorganiques et métal lié à la phase colloïdale ou liés à d'autres ligands dissous. Ce modèle permet de décrire la compétition des ligands dissous et des ligands de surface des particules pour la complexation des métaux en solution. La sorption des métaux sur les particules est décrite par le modèle de complexation de surface. L'adsorption des métaux sur les colloïdes et leurs complexation par les autres ligands organiques sont aussi décrite par un concept semblable au modèle de complexation de surface, avec seule différence qui consiste à considérer que le nombre molaire de ligands inconnus et colloïdes totaux est en mol.l⁻¹. En supposant que toutes les réactions ont atteint l'équilibre, le problème consiste alors à résoudre le système d'équilibre suivant :

$$\begin{aligned}
 M^{n+} + S &= M-S & [M-S] &= K_s N_s \cdot (M^{n+}) \\
 M^{n+} + L &= M-L & [M-L] &= K_L L \cdot (M^{n+}) \\
 \sum [a M^{n+} + b Li^{m+} = M Li_b^{(a-bm)+}] & & (M Li_b^{(a-bm)+}) &= k_i \cdot (M^{n+})^a \cdot (Li^{m+})^b
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

où :

L_i est la concentration du ligand inorganique i , en M.

k_i est la constante de complexation du ligand i .

L est la concentration totale en colloïdes et ligands organiques, en M.

K_L est la constante de complexation globale des colloïdes et ligands organiques dissous,

en M^+ .

[M-L] est la concentration de métal lié aux colloïdes et ligands organiques dissous en M.

La concentration totale en espèces inorganiques de métal M' sera donnée par:

$$[M'] = [M^{n+}] + \sum a [M_n L_b^{(a-bn)}] \quad (4.4)$$

ou encore en passant aux activités ioniques des espèces¹:

$$[M'] = \frac{(M^{n+})}{\gamma_{(M^{n+})}} + \sum a K_i \cdot \frac{(M^{n+})^a \cdot (Li^{m-})^b}{\gamma_{(M_n L_b^{(a-bn)})}} \quad (4.5)$$

Les coefficients d'activité ionique γ sont calculés par la formule de Davies.

$$\log(\gamma) = -0.5 Z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 I \right) \quad (4.6)$$

Où I est la force ionique du milieu et Z la valence de l'ion.

Dans le cas de coefficient stoechiométrique $a=1$, l'équation (4.5) donne:

$$[M'] = K' \cdot (M^{n+}) \quad (4.7)$$

Ou encore, nous définissons K' comme étant le pouvoir complexant des anions inorganiques:

$$K' = \frac{1}{\gamma_{(M^{n+})}} \cdot \sum \frac{K_i \cdot (Li^{m-})^b}{\gamma_{(M_n L_b^{(a-bn)})}} \quad (4.8)$$

Le paramètre sans dimension K' est fonction du coefficient d'activité du métal étudié, de la concentration en ligands inorganiques dissous et des constantes de complexation du métal avec ces ligands inorganiques. Les constantes thermodynamiques de complexation des métaux par les ligands inorganiques simples sont données dans la littérature (Kotrly et Sucha, 1985;

¹(X) indique l'activité ionique de la substance X alors que [X] est la molarité de la substance X.

Dzombak et Morel, 1990; Kerr, 1993). Dans les estuaires, les coefficients d'activité sont fonction de la salinité de l'eau. De plus, les principaux ligands inorganiques sont les ions chlorures et les sulfates, dont les concentrations peuvent être aussi exprimées en fonction de la salinité. Donc le paramètre K' peut être aisément exprimé en fonction de la salinité du milieu qui est le principal paramètre caractérisant le mélange dans les estuaires.

Le coefficient de distribution rapide est le rapport entre la concentration de métal dans les suspensions en mol.kg^{-1} et la concentration totale du métal dans la phase dissoute (non détectable par filtration) en M . Il s'écrit:

$$FDC = \frac{[M-S]}{[M'] + [M-L]} \quad (4.9)$$

En supposant que la sorption des métaux sur les particules ne modifie pas leurs activités ioniques, l'équation (4.9) donne:

$$FDC = \frac{K_s \cdot N_s}{k' + K_L \cdot L} \quad (4.10)$$

Nous aboutissons à une expression des FDC qui est fonction de: i) $K_s.N_s$ qui est le produit de la concentration en sites de surface des particules par la constante de complexation de surface globale du métal étudié. Ce paramètre est donc représentatif de la réactivité des suspensions vis-à-vis du métal et est donné en l.kg^{-1} . ii) $K_L.L$ qui est le produit de la concentration en colloïdes et ligands organiques par la constante de complexation équivalente du métal. Ce paramètre sans dimension est représentatif du pouvoir complexant des espèces non détectables par filtration et autres que les ligands inorganiques. iii) enfin le coefficient sans dimensions K' qui représente l'effet des anions inorganiques sur les mécanismes de transfert solide/liquide.

4.1.3. Modèle d'échange d'ions à l'interface solide/liquide

L'échange d'ion binaire idéal, tel que l'échange du césium avec le potassium à la surface

d'un aluminosilicate est un cas très simple. Pour qu'un tel système soit idéal, la concentration de l'un des cations échangés (l'élément trace) doit être suffisamment faible pour ne pas influencer la concentration du cation majeur adsorbé. Ainsi le nombre de sites de surface disponibles à la surface du solide dépend uniquement de la sorption de l'élément majeur à la surface du même solide. La réaction d'échange de cations dans ce cas peut s'écrire:



où M : est le métal trace
 N : est l'élément majeur
 S : est le site particulaire
 n : est la valence des cations

Cette relation peut aussi s'étendre pour les colloïdes:



où L: est le site colloïdal.

En supposant que la sorption de M et N à la surface des particules et colloïdes ne modifie pas l'activité ionique de leurs supports et dans le cas de réactions à l'équilibre, les concentrations en cations adsorbés peuvent être calculées par l'utilisation du modèle de complexation de surface détaillé dans la section 3.1.1:

$$\begin{aligned} [M-S] &= K_{sM} \cdot N_s \cdot (M^{n+}) \\ [M-L] &= K_{lM} \cdot L \cdot (M^{n+}) \\ [N-S] &= K_{sN} \cdot N_s \cdot (N^{n+}) \\ [N-L] &= K_{lN} \cdot L \cdot (N^{n+}) \end{aligned} \quad (4.13)$$

En supposant que M et N sont les seuls cations qui se fixent aux sites spécifiques S et qui se complexent aux colloïdes L, les concentrations en sites des particules totaux N_{s_0} et en colloïdes spécifiques L_0 sont obtenues par:

$$\begin{aligned} N_{s_0} &= N_s + [M-S] + [N-S] \\ L_0 &= L + [M-L] + [N-L] \end{aligned} \quad (4.14)$$

soit,

$$\begin{aligned} N_{s_0} &= N_s \cdot (1 + K_{s_M} \cdot (M^{n+}) + K_{s_N} \cdot (N^{m+})) \\ L_0 &= L \cdot (1 + K_{l_M} \cdot (M^{n+}) + K_{l_N} \cdot (N^{m+})) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Comme l'activité de l'élément trace (M^{n+}) est très faible par rapport à celle de l'élément majeur (N^{m+})¹, nous négligeons ($K_{s_M} \cdot (M^{n+})$) et ($K_{l_M} \cdot (M^{n+})$) respectivement par rapport à ($K_{s_N} \cdot (N^{m+})$) et ($K_{l_N} \cdot (N^{m+})$). Cette dernière simplification n'est valable que si les rapports des constantes de complexation de surface apparentes de l'élément majeur et de l'élément trace ne sont pas très grandes par rapport à 1. Les concentrations en sites des particules et colloïdes non occupés par des cations s'écrivent donc:

$$\begin{aligned} N_s &= \frac{N_{s_0}}{(1 + K_{s_N} \cdot (N^{m+}))} \\ L &= \frac{L_0}{(1 + K_{l_N} \cdot (N^{m+}))} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Les coefficients de distribution rapide FDC sont dans ce cas:

$$FDC = \frac{[M-S]}{[M'] + [M-L]} = \frac{K_{s_M} \cdot N_s \cdot (M^{n+})}{K' \cdot (M^{n+}) + K_{l_M} \cdot L \cdot (M^{n+})} \quad (4.17)$$

En simplifiant par (M^{n+}) et en remplaçant N_s et L par leurs expressions dans le système (4.16), nous obtenons:

$$FDC = \frac{K_{s_M} \cdot N_{s_0}}{1 + K_{s_N} \cdot (N^{m+})} \cdot \frac{1}{K' + \frac{K_{l_M} \cdot L_0}{1 + K_{l_N} \cdot (N^{m+})}} \quad (4.18)$$

¹ Dans le cas du couple (K.Cs), le rapport des concentrations du majeur et du trace est de l'ordre de 10^6 .

Nous rappelons que le modèle d'échange d'ions entre un élément trace et un élément majeur est basé sur l'hypothèse de saturation des sites des particules et colloïdaux par l'élément majeur sans affecter significativement la concentration de ce dernier. par conséquent, la concentration de l'élément majeur doit être beaucoup plus grande que la concentration en sites des particules et colloïdaux, alors que les constantes de complexation de surface de l'élément trace et majeur sont supposés avoir des ordres de grandeur peu différents. Donc le terme $(Kl_M \cdot L_0)$ est négligeable devant $(Kl_N \cdot (N^{m+}))$. Toutefois, dans le cas particulier des estuaires, cette dernière hypothèse reste à vérifier pour les faibles salinités. Nous obtenons ainsi une expression simplifiée de FDC, qui est fonction uniquement des constantes de complexation de surface apparentes, du taux de complexation du métal trace par les ligands inorganiques dissous, du nombre molaire de sites de surface totaux et de l'activité ionique du cation majeur:

$$FDC = \frac{Ks_M \cdot Ns_0}{1 + Ks_N \cdot (N^{m+})} \cdot \frac{1}{K'} \quad (4.19)$$

Dans le cas de l'étude du mélange estuarien, K' et (N^{m+}) peuvent être exprimés en fonction de la salinité et sont donc caractéristiques de la phase dissoute, alors que Ks_M , Ks_N et Ns_0 dépendent des propriétés de surface des particules en suspension.

4.2. Résultats et discussion

Dans cette section, nous validons les modèles développés dans la section 4.1, en les appliquant à des mesures de FDC relatives à des expériences de sorption de métaux in vitro sur des phases pures d'alumine. Une expérience d'ajout de potassium à de l'eau MQ contenant des particules d'alumine pure a été faite dans le but de valider le modèle d'échange d'ions Cs^+/K^+ . L'expérience de mélange d'eau du Rhône avec de l'eau de mer, toutes les deux exposées à un rayonnement UV, a été menée dans le but de valider les modèles de complexation pour les autres métaux et d'étudier l'importance de la complexation compétitive à la surface des particules spécialement Mn et Co. Nous appliquons alors les modèles développés aux mesures de FDC des particules naturelles afin d'obtenir des paramètres plus

significatifs que les FDC pour décrire les mécanismes de transfert entre les différentes phases.

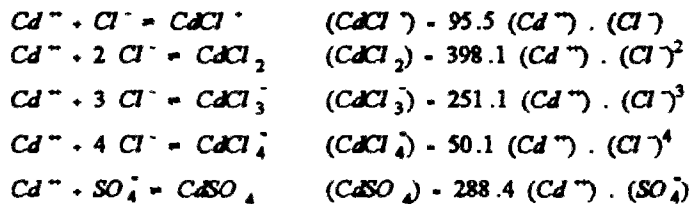
4.2.1. Complexation des métaux par les anions majeurs dans les estuaires

Les anions majeurs d'eau de mer qui jouent le rôle le plus important dans la complexation des métaux sont les chlorures et en moindres proportions les sulfates. Dans cette section, nous donnerons une quantification du pouvoir complexant des anions majeurs en calculant pour chaque métal le paramètre sans dimension K' défini par l'équation (4.8).

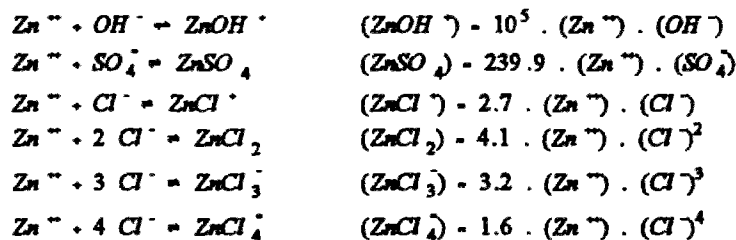
Il est bien connu que le césium est très peu complexé par les ligands inorganiques dans les eaux naturelles (Kotrly et Sucha, 1985; Byrne et al., 1988). Dans ce cas, le paramètre représentatif du pouvoir complexant des ligands inorganiques $k'_{(Cs)}$ vaut:

$$K' = \frac{1}{Y_{(Cs)}} \quad (4.20)$$

Contrairement au césium, le cadmium est le métal le plus complexé par les chlorures en milieu estuarien. Les réactions chimiques ayant lieu dans le cas de ce métal sont:



Dans le cas du zinc, les réactions de complexation les plus importantes sont:



Dans le cas de Mn et Co, seule la complexation par les sulfates est significative et les

réactions s'écrivent:



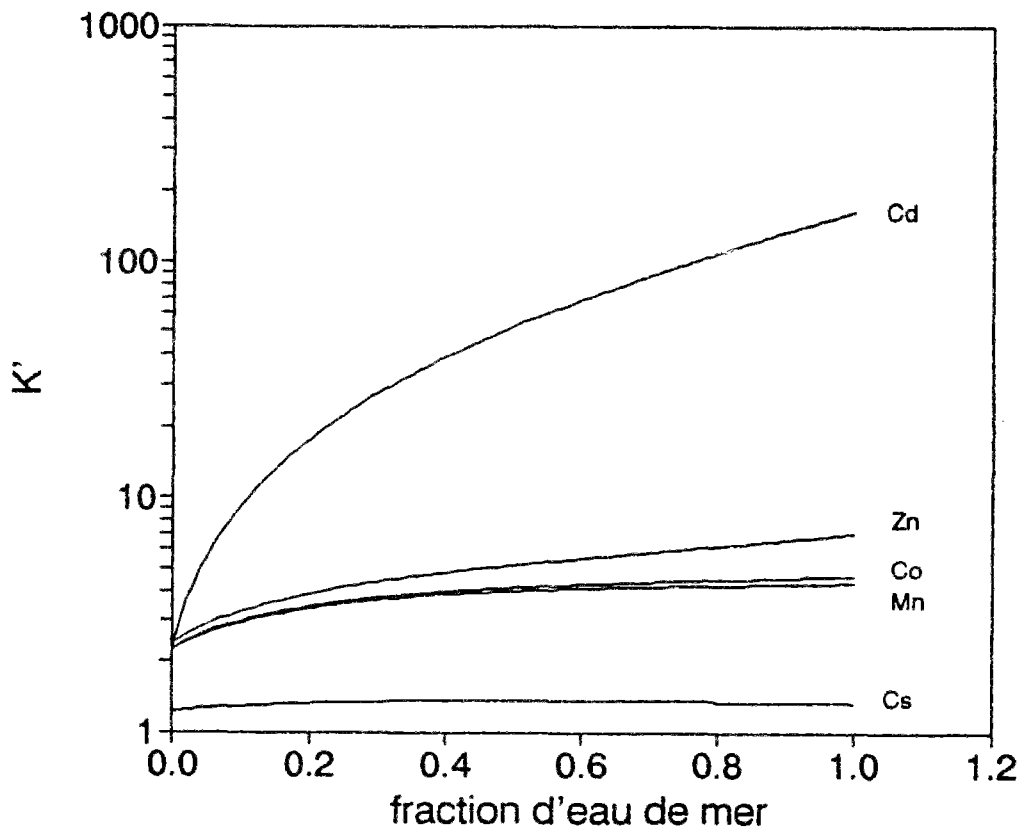
Les constantes de complexation des métaux avec les ions sulfates, chlorures et hydroxydes ont été données par Kotrly et Sucha (1985). Les concentrations en ions chlorures et sulfates sont calculées à partir de mesures in situ en faisant des corrections par la formation de paires d'ions avec les autres constituants inorganiques dissous de la solution. Ces calculs sont effectués à l'aide d'un code de calcul MINEQL et permettent d'exprimer les activités en ions chlorures et sulfates en fonction de la salinité. Les coefficients d'activité ioniques sont aussi exprimés en fonction de l'activité ionique et donc de la salinité. L'activité en OH⁻ est déterminée à partir des mesures de pH in situ. Il nous est alors aisé de calculer le paramètre sans dimension K' pour tous les métaux en fonction de la salinité dans les différents estuaires étudiés (figure 4.1).

Les métaux peuvent ainsi être classés en fonction de leurs sensibilité aux ligands inorganiques Cd > Zn > Co > Mn. L'effet de ces ligands est très important dans le cas du cadmium, alors qu'il l'est beaucoup moins pour Zn, Co et Mn.

4.2.2. Rôle des cations majeurs d'eau de mer dans la mobilisation du césium en milieu estuarien

Toutes les études expérimentales de mesure de FDC de Cs dans les estuaires ont montré une évolution régulière en fonction de la salinité avec une nette décroissance des FDC indiquant la désorption en solution de la fraction labile facilement échangeable adsorbée à la surface des particules solides. Plusieurs études ont mis en évidence l'effet de certains cations tels que NH₄⁺ (Sholkovitz, 1985) et K⁺ (Evans et al., 1983; Stanners et Aston, 1981). L'ion ammonium a un effet essentiel dans les eaux anoxiques de lacs alors que le potassium joue un rôle important sur les réactions de sorption et de désorption du césium dans les estuaires.

Figure 4.1: Pouvoir complexant des ligands inorganiques dans l'estuaire du Rhône.



Le comportement du césium lors du mélange estuarien peut être mieux compris et étudié en utilisant le modèle d'échange d'ions développé dans la section (4.1.3). Nous considérons en premier lieu la compétition de Cs^+ et K^+ pour les sites de surface des particules. L'équation (4.19) s'écrit alors:

$$FDC = \gamma_{(Cs)} \cdot \frac{Ks_{(Cs)} \cdot Ns_{\alpha(Cs)}}{1 + Ks_{\alpha} \cdot (K^+)} \quad (4.21)$$

Les FDC sont mesurés expérimentalement, les coefficients d'activité de Cs^+ et de K^+ sont calculés par la formule de Davies et sont fonction de la salinité, et les concentrations en ions potassium sont corrigées par la formation de paires d'ions. Le paramètre $Ks_{(Cs)} \cdot Ns_{\alpha(Cs)}$, en l.kg^{-1} , est représentatif de la réactivité des particules vis-à-vis de Cs alors que le paramètre Ks_{α} est la constante de complexation de surface du potassium. Ces deux paramètres sont variables d'un échantillon à l'autre et sont les inconnues du problème.

Ayant n points de mesures dans un site donné, nous aboutissons à un système de n équations à $2n$ inconnues; des hypothèses supplémentaires sont envisageables pour résoudre le problème et accéder à des paramètres plus significatifs que les FDC pour la caractérisation des mécanismes de sorption.

4.2.2.1. Mise en évidence du modèle d'échange d'ions Cs^+/K^+

Nous avons effectué une expérience d'ajout d'ions potassium à de l'eau MQ contenant des particules pures d'alumine et ayant un pH de 8. Nous avons procédé ensuite à une expérience de marquage classique. Les résultats de cette expérience sont présentés dans le tableau A4.1 et par la figure A4.1, en annexe.

Lors de cette expérience, nous avons fait varier la concentration en potassium de 10^{-4}M (concentration dans l'eau du Rhône) à 10^{-3}M (concentration dans l'eau de mer). Les valeurs de FDC de Cd, Zn, Mn et Co ne varient pas avec la concentration en potassium, alors que les FDC de Cs baissent d'un facteur 3. Cependant l'ajout d'ions sodium à des solutions d'eau MQ

contenant des particules d'alumine pures ne modifie pas les mesures de FDC de tous les métaux¹.

Les résultats des expériences d'ajout de potassium nous ont donc permis de mettre en évidence l'hypothèse d'échange d'ions entre Cs^+ et K^+ , utilisée lors de la modélisation du transfert de ce métal entre l'eau et les suspensions. Nous appliquons le modèle d'échange d'ions développé pour le césium (équation 4.21) aux mesures de FDC relatives à cette expérience. Les résultats du modèle représentent correctement la variation des FDC mesurés en fonction de la concentration en potassium pour $K_{s(\text{Cs})}$, $N_{s(\text{Cs})}$ et $K_{s(\text{K})}$ constantes et égaux respectivement à 12 l.kg^{-1} et 486 l.mol^{-1} (figure 4.2.a). Ce résultat est une validation des hypothèses du modèle utilisé dans le cas du césium.

4.2.2.2. Etude de cas: l'estuaire du Changjiang

Le comportement géochimique du Césium dans le Changjiang est illustré par l'expérience de mélange. Toutes les mesures des différentes missions sont très similaires dans la zone estuarienne et les FDC décroissent d'amont en aval de deux unités logarithmiques décimales. Les matières en suspension dans l'estuaire semblent avoir la même réactivité vis-à-vis du césium indépendamment de la saison hydrologique. Les particules en suspension recueillies dans la zone estuarienne sont homogénéisées dans le temps et dans l'espace grâce au long temps de résidence des particules qui est le résultat de l'importance des processus sédimentologiques et du stock de particules qui sont en continuel remuement dans cette zone. C'est la raison essentielle pour laquelle nous commençons notre étude par ce site.

L'homogénéisation des particules dans l'estuaire du Changjiang nous permet de postuler l'hypothèse $K_{s(\text{Cs})}$, $N_{s(\text{Cs})}$ et $K_{s(\text{K})}$ constants et indépendants de la saison hydrologique le long de l'estuaire. Nous aboutissons ainsi à un système de 67 équations à deux inconnues. La résolution du problème est faite par la minimisation des écarts quadratiques entre les FDC

¹Les résultats de cette expérience ne sont pas présentés dans ce rapport.

Figure 4.2.a: Validation du modèle d'échange d'ions K⁺/Cs⁺ à la surface de particules d'alumine pure.

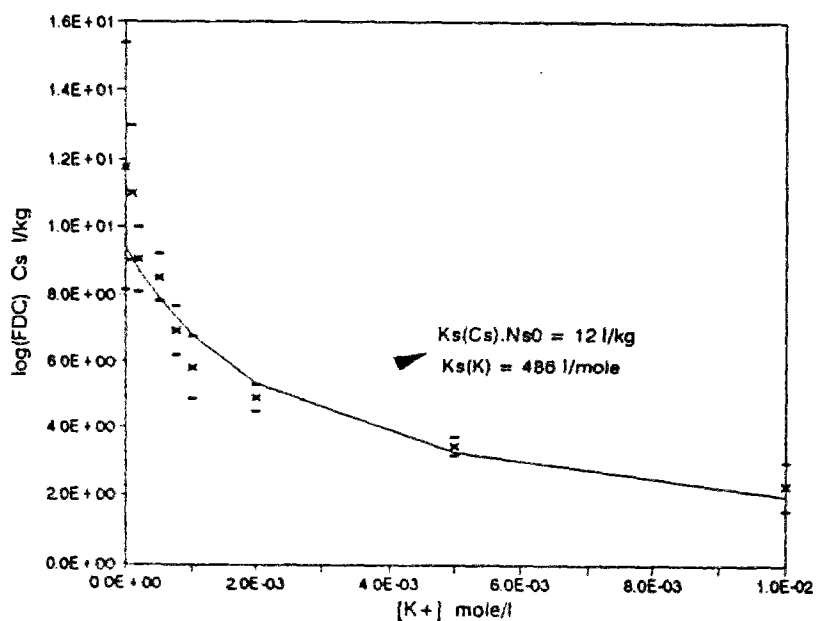
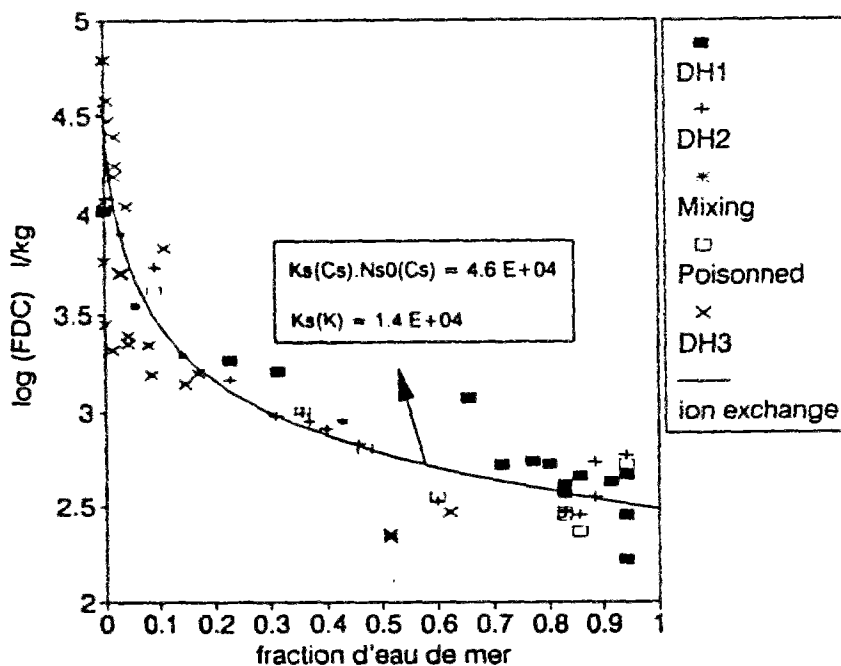


Figure 4.2.b. Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K dans l'estuaire du Changjiang.



calculés par l'expression (4.21) et ceux mesurés pour les 67 points. Nous utilisons la méthode de Powell (Press et al., 1989), et nous obtenons les paramètres optimaux moyens¹ $K_{S(Cs)} N_{S(Cs)} = 4.6 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$ et $K_{S(K)} = 1.4 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}$.

Nous calculons les FDC théoriques obtenus par l'équation (4.21), en fonction de la salinité et utilisant les paramètres optimaux estimés ci dessus. Les résultats sont représentés par la figure (4.2 b). L'évolution des FDC expérimentaux du césium dans cet estuaire est convenablement décrite par les résultats du modèle d'échange d'ions avec le potassium. Il en découle que les processus de sorption et de désorption du césium dans cet estuaire sont contrôlés par la concentration de potassium dans la phase dissoute.

Dans la zone amont de rivière, l'estimation du modèle est une valeur moyenne des FDC expérimentaux. Les suspensions ramassées dans cette zone ont des FDC très variables (plus de deux unités d'échelle logarithmique de variabilité) car d'autres processus géochimiques entrent en jeu. D'une part, les particules étant plus ou moins fraîches, elles peuvent avoir des constantes de complexation de surface différentes. D'autre part, le nombre de sites de sorption peut être aussi variable selon la nature et la composition des particules entrant dans l'estuaire. Enfin, l'hypothèse de saturation des sites de surface des particules et colloïdaux par les ions K^+ n'est pas toujours vérifiée, ce qui implique que le modèle n'est pas applicable dans cette zone.

En ce qui concerne l'hypothèse de variation des constantes de complexation de surface, il est connu que le césium et le potassium sont très peu complexés dans le milieu naturel; la sorption de ces cations à la surface des particules est en partie le produit d'une adsorption physique engendrée en partie par les attractions électrostatiques. L'autre partie est due à des réactions de surface spécifiques très peu connues et peut être inexistantes dans le cas de Cs et K. Cependant si ces affinités spécifiques sont importantes, les variations importantes des FDC peuvent être attribuées à des variations des constantes de complexation de surface.

¹X fait référence à une valeur moyenne des variables X.

Concernant la deuxième hypothèse, nous estimons que les variations de la concentration en sites totaux de surface N_{s_0} doivent être du même ordre de grandeur que les variations de l'ASI (Ammonium saturation index) parce que les processus de sorption mis en jeu pour Cs^+ et NH_4^+ sont similaires. Comme les mesures d'ASI varient au plus d'un facteur 2 (tableau 4.2), nous en déduisons que les variations de N_{s_0} sont relativement faibles pour expliquer les hautes variations des FDC observées en zone amont de l'estuaire.

Dans le cas de non applicabilité du modèle d'échange d'ions à cause de la non saturation des sites de surface des particules et colloïdaux, la variabilité des FDC de Cs à l'amont peut provenir de la variation de la composition de la phase dissoute. La fraction dissoute de métal peut être contrôlée par sa sorption par les colloïdes naturels dont la concentration et les propriétés de surface peuvent être très variables.

4.2.2.3. Réactivités des particules estuariennes vis-à-vis du césium:

Les considérations énumérées ci-dessus et le comportement régulier du césium observé dans tous les estuaires nous ont permis de généraliser l'hypothèse effectuée pour le modèle appliqué dans le Changjiang pour les autres estuaires. Nous rappelons que cette hypothèse consiste à considérer $K_{s(Cs)}$, $N_{s_0(Cs)}$ et $K_{s(K)}$ constants et indépendants de la saison hydrologique le long de l'estuaire. Bien que les particules collectées dans les autres sites ne soient pas homogènes géographiquement et temporellement, cette hypothèse peut être justifiée par le fait que le principal facteur de variation des FDC de ce métal dans les estuaires est la salinité ou en d'autres termes la concentration en ions potassium.

Nous généralisons l'application du modèle d'échange d'ions entre Cs^+ et K^+ pour les sites de sorption de surface des particules. L'estimation des paramètres optimaux est effectuée en calibrant le modèle sur 98, 38 et 10 points de mesures respectivement dans les estuaires du Rhône, de l'Ebre et de la Lena. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1.

tableau 4.1: Paramètres optimaux du modèle d'échanges d'ions (Cs-K).

Estuaire	$\frac{K_{s(Cs)} \cdot N_{s0(Cs)}}{l.kg^{-1}}$	$K_{s(K)}$ l.mol ⁻¹	ASI moyen mol.kg ⁻¹	$K_{s(Cs)}$ l.mol ⁻¹	erreur $K_{s(K)}$ %	erreur $K_{s(Cs)}$ %
Changjiang	4.6 10 ⁴	1.4 10 ⁴	0.35	1.3 10 ⁵	59	24
Ebre	2. 10 ⁴	1. 10 ⁴	0.32	6.2 10 ⁴	33	6
Lena	4.5 10 ⁴	4. 10 ⁴	0.43	1.0 10 ⁵	23	20
Rhône	1.6 10 ⁴	5. 10 ³	0.36 <small>(mission Cynl)</small>	4.4 10 ⁴	95	43
Al ₂ O ₃	12	4.8 10 ²	0.048	2.5 10 ²	10	8

Les constantes de complexation de surface moyenne du césium ($K_{s(Cs)}$) sont calculées par le rapport entre les valeurs moyennes de $\frac{K_{s(Cs)} \cdot N_{s0(Cs)}}{l.kg^{-1}}$ et ASI. Les erreurs sont estimées à partir des tests de sensibilité du modèle aux paramètres. Dans tous les estuaires, les valeurs moyennes de $K_{s(Cs)}$ sont plus grandes que les valeurs moyennes de $K_{s(K)}$. Ce résultat est en accord avec celui de Sholkovitz (1985) qui a montré que les sites de sorption des particules naturelles ont une sélectivité plus élevée pour Cs⁺ que pour K⁺. Cependant dans le cas de particules pures d'alumine la constante de surface du potassium est plus grande que celle du césium, mais les deux constantes sont du même ordre de grandeur et nettement inférieures aux constantes obtenues avec des particules naturelles.

Nous définissons les coefficients de sélectivité comme étant le rapport $K_{s(Cs)}/K_{s(K)}$. Bruggenwert et Kamphorst (1982) ont donné des valeurs de ce paramètre pour des réactions d'échange d'ions Cs/K à la surface de particules de montmorillonite. Ils ont donné un intervalle de variation de ce paramètre de 10.8 à 18.3. Le rapport $K_{s(Cs)}/K_{s(K)}$ pour des particules naturelles est de 14.7 dans l'estuaire du Rhône, 9.3 dans l'estuaire du Changjiang, 6.2 dans l'estuaire de l'Ebre et 2.5 dans l'estuaire de la Lena. Les coefficients de sélectivité obtenues dans notre étude pour des particules naturelles sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour des particules de montmorillonite par Bruggenwert et Kamphorst.

Nous calculons par le modèle les valeurs théoriques de FDC en fonction de la salinité, en utilisant les paramètres optimaux. Les comparaisons des résultats du modèle avec les mesures sont présentées par les figures 4.2 (c, d et e) respectivement pour les estuaires du Rhône, de l'Ebre et de la Lena.

Pour les 4 estuaires, le modèle d'échange d'ions utilisé permet de décrire la décroissance des FDC avec la salinité observée expérimentalement. Dans le Rhône et l'Ebre, les FDC des échantillons collectés dans la zone amont fluviale sont très variables d'une mission à l'autre indiquant que les compositions des particules et de l'eau entrant dans la zone estuarienne sont variables. Comme il s'agit d'estuaires microtidaux à faible temps de résidence des particules et de l'eau, ces variations quasi quotidiennes, bien qu'atténuées, persistent le long de l'estuaire. Ce qui montre que les hypothèses $K_{s(Cs)}$, $N_{s(\alpha Cs)}$ et $K_{s(K)}$ constants et indépendants des conditions hydrologiques et saisonnières ne sont pas toujours valides.

Des expériences de sorption de radionucléides sur des particules en suspension du Rhône préalablement lyophilisées ont été effectuées par Garnier et al. (1991). Pour tous les échantillons, ils ont utilisé la même eau de dilution (salinité approximative de 15). Ces auteurs ont montré l'existence d'une corrélation positive linéaire entre les FDC du césium, du cadmium et du zinc avec ASI et HI (Chaleur d'immersion dans l'eau). Dans le cas du césium, cette relation dépend aussi de la mission d'échantillonnage. Il y a donc probablement des variations saisonnières de la composition de la fraction réactive au césium des particules dans le Rhône.

Observons de près l'équation (4.21), les paramètres $K_{s(K)}$ et $K_{s(Cs)}$ sont par définition les constantes de complexation de surface apparentes et sont donc directement reliés aux propriétés de surface des particules, le paramètre $N_{s(\alpha Cs)}$ est le nombre total de sites de surface échangeables pour Cs et K. Il est inconnu mais il est similaire à une capacité d'échange cationique représentée par une mesure d'ASI (Dzombak et Morel, 1990). Les résultats obtenus par Garnier et al. (1991) ont montré que les FDC du césium sont proportionnels à ASI et donc probablement à $N_{s(\alpha Cs)}$. En appliquant le modèle d'échange d'ions représenté par l'équation (4.21) aux données de Garnier et al. (1991), pour que les FDC d'échantillons de même salinité

Figure 4.2.c: Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K dans l'estuaire du Rhône.

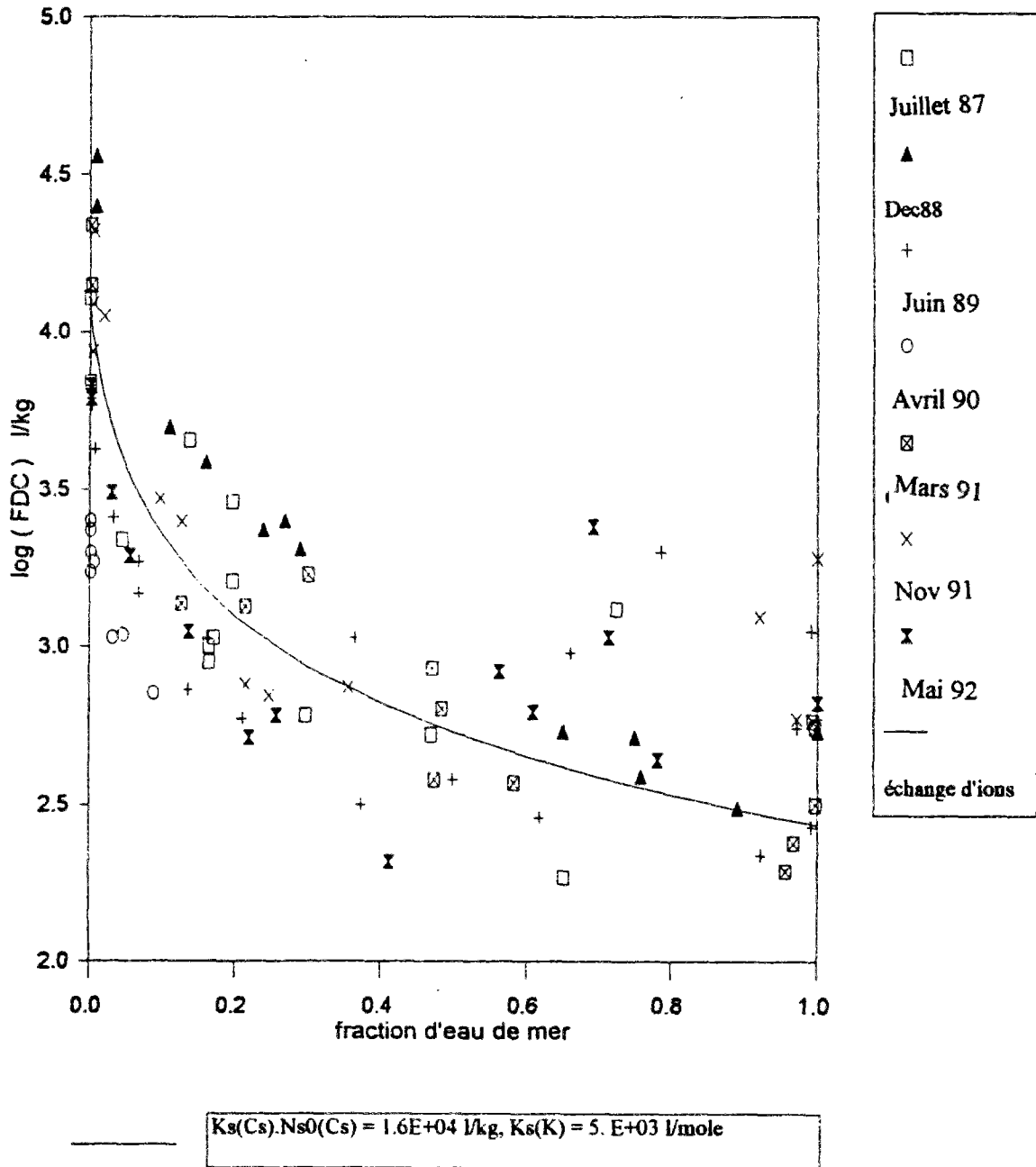


Figure 4.2.d: Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K dans l'estuaire de l'Ebre.

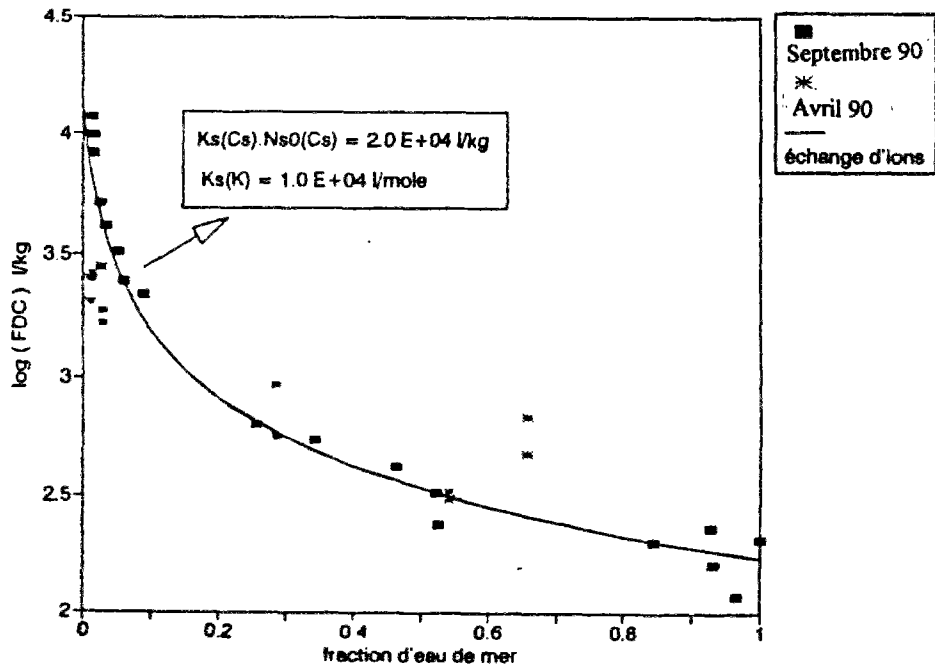
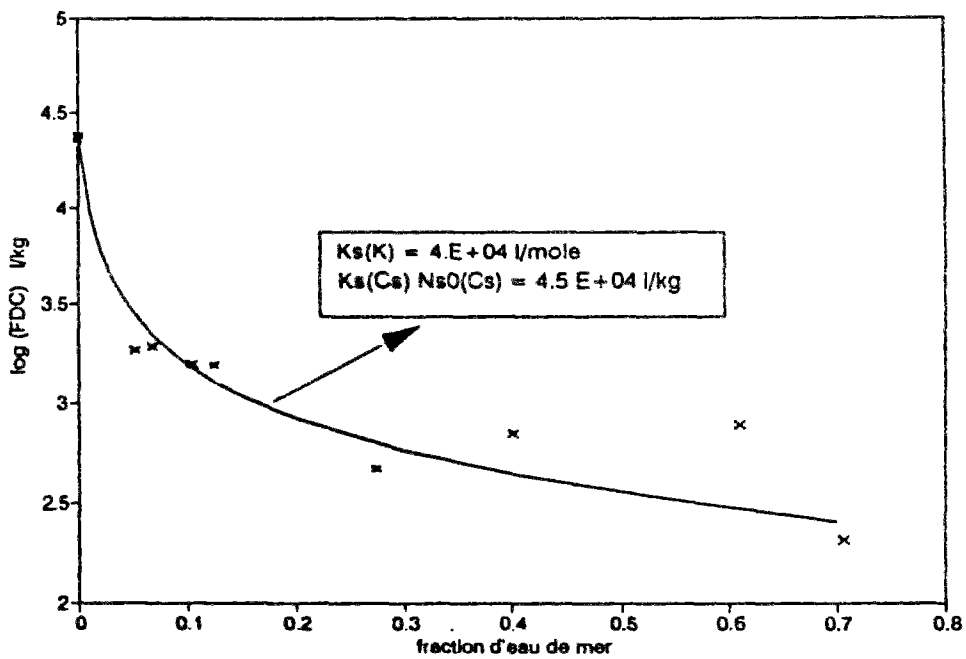


Figure 4.2.e Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K dans l'estuaire de la Lena.



montrent une relation linéaire avec $N_{s(Cs)}$, il faut que $K_{s(Cs)}$ et $K_{s(K)}$ soient peu variables, bien que les particules utilisées soient différentes. Il faut alors garder à l'esprit le fait que ces expériences ont été effectuées sur des particules lyophilisées, en serait-il de même pour des particules fraîches?

Dans une deuxième approximation, nous adoptons l'hypothèse $K_{s(Cs)}$ et $K_{s(K)}$ constantes et $N_{s(Cs)}$ variable. Nous donnons à $K_{s(K)}$ la valeur optimale moyenne calculée ci-dessus avec les premières hypothèses dans chaque estuaire. Nous calculons alors le produit $K_{s(Cs)} \cdot N_{s0}$ en fonction de la concentration en ions potassium et des valeurs expérimentales de FDC du césium par:

$$K_{s(Cs)} \cdot N_{s0} = \frac{FDC}{\gamma(Cs)} \cdot [1 + K_{s(K)} \cdot (K^*)] \quad (4.22)$$

Les résultats de $K_{s(Cs)} \cdot N_{s(Cs)}$ sont donnés ainsi que les valeurs d'ASI pour certains points dans le tableau (4.2). La figure (4.3) montre une représentation de ce paramètre en fonction d'ASI dans les estuaires du Changjiang, du Rhône et de l'Ebre.

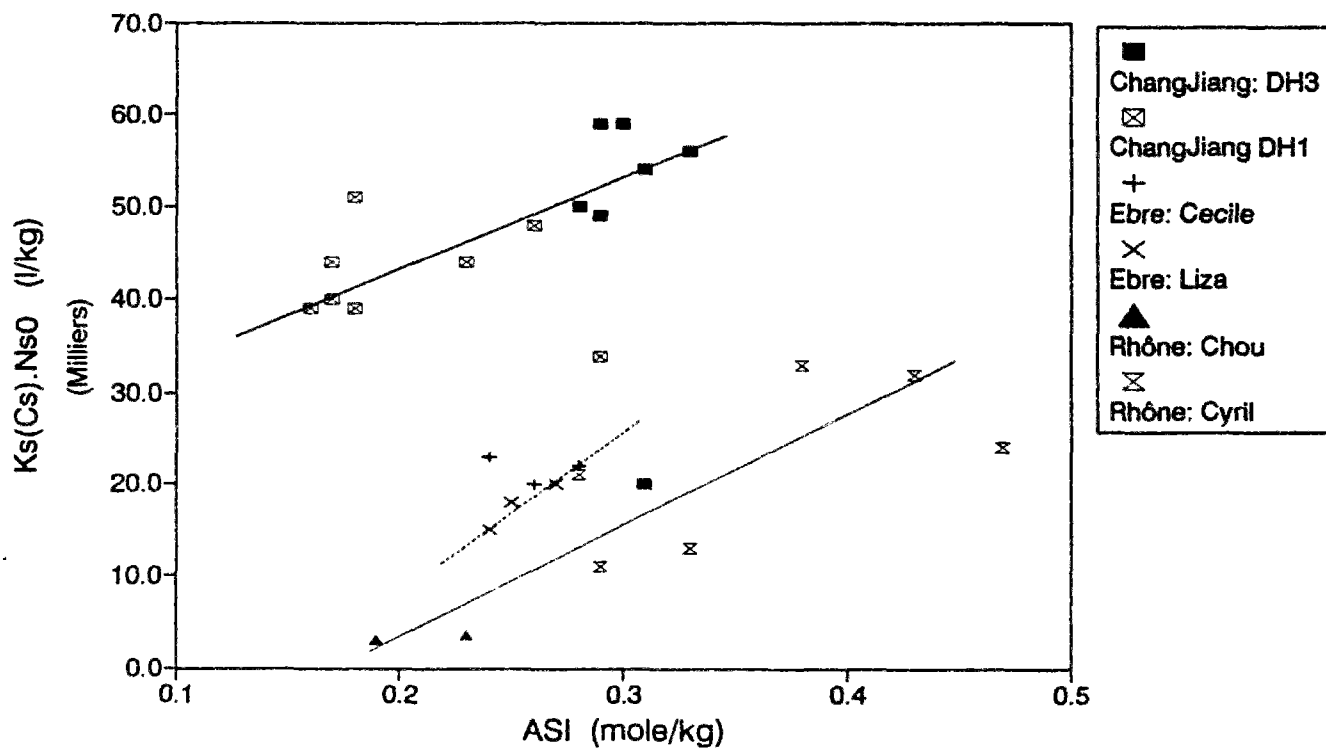
Les paramètres $K_{s(Cs)} \cdot N_{s(Cs)}$ ainsi calculés montrent une relation positive linéaire avec les mesures d'ASI dans les trois estuaires. Ce résultat permet d'une part de valider le modèle d'échange d'ions utilisé en adoptant les hypothèses de $K_{s(Cs)}$ et $K_{s(K)}$ constantes dans chaque estuaire, d'autre part il montre que le deuxième facteur, après la salinité, contrôlant la sorption et désorption du césium à la surface des particules est le nombre de sites de sorption qu'on a quantifié expérimentalement dans ce travail par la capacité d'échange cationique d'ions NH_4^+ (ASI). Par ailleurs, les calculs de $K_{s(Cs)} \cdot N_{s(Cs)}$ ont aussi montré que les particules collectées dans le Changjiang sont plus réactives vis-à-vis du césium que celles des estuaires du Rhône et de l'Ebre sans que les concentrations en sites de sorption de surface ne soient significativement différentes.

Les valeurs des constantes de complexation de surface de césium estimées dans le tableau (4.1) ne sont pas des valeurs intrinsèques parce que les mesures d'ASI sont effectuées

Tableau 4.2: Propriétés de surface des particules estuariennes du Rhône, du Changjiang et de l'Ebre.

Nom de l'échantillon	Salinité	P.O.C.	ASI	Hi	SSA	Ks(Cs).Ns0(Cs)
		%C	mole/kg	J/g	m ² /g	l/kg
Estuaire du ChangJiang						
mission: DH3						
CTD053 10m N°4	21.8		0.31	26.5	27.7	2.0E+04
CTD058 2.5m N°15	0.21		0.29	27	25.7	5.9E+04
CTD071 2.5m	0.7		0.28	24.7		5.0E+04
E8804 2.5m	0.33		0.33	27.4	27.7	5.6E+04
E8804 fond	0.009		0.3	25.9	24.4	5.9E+04
E8803 2.5m	0.38		0.31	26.5		5.4E+04
R8803 fond	0.65		0.29	26.2		4.9E+04
mission: DH1						
RDL4 C3PM	32		0.17	19.8	27.9	4.4E+04
RDL7 C4PM	29		0.29	30.8	33	3.4E+04
RDL14 R3B10	8		0.26	24.8		4.8E+04
RDL10 STA19	30		0.23	23.7		4.4E+04
RDL2 C1BM	29		0.17	21.5	18.4	4.0E+04
RDL5 C2BM	25		0.18	18.1	22.2	3.9E+04
RDL6 C2PM	28		0.18	20		5.1E+04
RDL9 STA13	25		0.16	18.6		3.9E+04
Estuaire de l'Ebre						
mission: Cecile						
Ceci 01	0.5	2.8	0.24	33.2	13.7	2.3E+04
Ceci 24	0.5	2.5	0.28	38.9	14.7	2.2E+04
Ceci 32	2.1	3.3	0.26	54	17.5	2.0E+04
mission: Liza						
Liza 01	0.4	3.3	0.24	27	15.4	1.5E+04
Liza 04	9	4.5	0.27	28.8	15	2.0E+04
Liza 10	0.96	3.6	0.25	24.8	12.9	1.8E+04
Estuaire du Rhône						
mission: Chou						
Chou 01	0.12		0.23		7	3.5E+03
Chou 02	0.12		0.19		7.7	3.0E+03
mission: Cyril						
Cyr03 GV	22.2	4.1	0.33	21.2	9.74	1.3E+04
Cyr04 GV	18	2.6	0.47	16.4	9.15	2.4E+04
Cyr05 GV	36.5	3.6	0.29	20.8	10	1.1E+04
Cyr06 GV	37.9	3.2	0.38	16.8		3.3E+04
Cyr07 GV	11.5	3.6	0.43	27.4	10.7	3.2E+04
Cyr08	0.098		0.28	26.8	14.9	2.1E+04

Figure 4.3: Evolution de la réactivité des particules estuariennes vis-à-vis de Cs en fonction de ASI

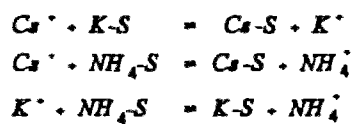


sur des particules lyophilisées, alors que les expériences de FDC sont faites sur des particules fraîches en solution. Cependant Dzombak et Morel (1990) ont mentionné que les mesures de CEC obtenues par des méthodes à sec ou humides ne sont pas très variables. L'ordre de grandeur des constantes $K_{S(Cs)}$ peut donc être retenu.

Par ailleurs, pour les échantillons de salinité nulle, le modèle d'échange d'ions n'est pas applicable car l'hypothèse de saturation des sites de surface des particules et des colloïdes n'est pas vérifiée. Une estimation directe de la fraction de métal lié aux colloïdes s'impose pour la détermination des coefficients de distribution du césium entre les particules et la solution dans cette zone

4.2.2.4. Conditions anoxiques: modèle d'échange multi-cations

La sorption du césium à la surface des particules en suspension est indirectement influencée par les conditions anoxiques. De tels milieux sont en effet caractérisés par de hautes concentrations en ions ammoniums. Sholkovitz (1985) a montré que les ions NH_4^+ sont responsables de la désorption du césium à partir de sédiments anoxiques de lacs. Il s'agit alors de considérer le système:



Dans ce cas nous aboutissons à une expression des FDC en fonction des activités de (NH_4^+) et (K^+) :

$$FDC = Y_{(Cs)} \cdot \frac{K_{S(Cs)} \cdot N_{S_0(Cs)}}{1 + K_{S(K)} \cdot (K^+) + K_{S(NH_4)} \cdot (NH_4^+)} \quad (4.23)$$

Ce modèle est utilisé dans le cas de l'estuaire de l'Escaut où les concentrations en ions ammoniums sont relativement importantes. Dans ce cas aussi nous supposons aussi que $K_{S(Cs)}$, N_{S_0} , $K_{S(K)}$ et $K_{S(NH_4)}$ sont peu variables. Nous estimons le triplet de valeurs de ces

constantes qui donne des FDC théoriques les plus proches des FDC expérimentaux. La meilleure approximation est obtenue pour $K_{S(Cs)} \cdot N_{S_0(Cs)} = 7.5 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$ (avec une précision de 16%), $K_{S(K)} = 3.0 \cdot 10^4 \text{ l.mole}^{-1}$ (avec une précision de 32%) et $K_{S(NH_4)} = 1.0 \cdot 10^5 \text{ l.mole}^{-1}$ (avec une précision de 254%). Nous calculons les FDC théoriques à l'aide de l'équation (4.28), en fonction de la salinité, de l'activité de l'ion ammonium et des paramètres estimés ci-dessus. Les résultats du modèle d'échange multi-cations ainsi défini décrivent correctement l'évolution des FDC du césium dans l'estuaire (figure 4.4). Une meilleure validation du modèle est impossible car nous ne disposons pas de suffisamment de points de mesures. Notons bien alors que la constante de complexation de surface de l'ion ammonium est plus élevée que celle de l'ion potassium indiquant que les particules en suspension de l'Escaut sont plus réactives avec les ions NH_4^+ que les ions K^+ . Si on considère que $ASI = 0.35 \text{ mol.kg}^{-1}$, on aura $K_{S(Cs)} = 2.14 \cdot 10^5 \text{ l.mol}^{-1}$, qui est aussi plus grand que les constantes de NH_4 et K , le rapport des constantes est respectivement de 2.1 à 7. Ces rapports sont inférieurs aux taux de sélectivité des réactions de substitution de K ou NH_4 par Cs à la surface de particules de montmorillonite qui varient de 10.8 à 18.3 pour K et de 10 à 25 pour NH_4 . Cependant des résultats contradictoires (pour la paire NH_4/Cs) ont été obtenus par Evans et al (1983) sur des sédiments de lac où ils ont montré que la sélectivité des sites de sorption des particules aux ions en solution décroît selon $NH_4^+ > H^+ > Cs^+ > K^+ > Ca^{2+} > Na^+ = Mg^{2+}$.

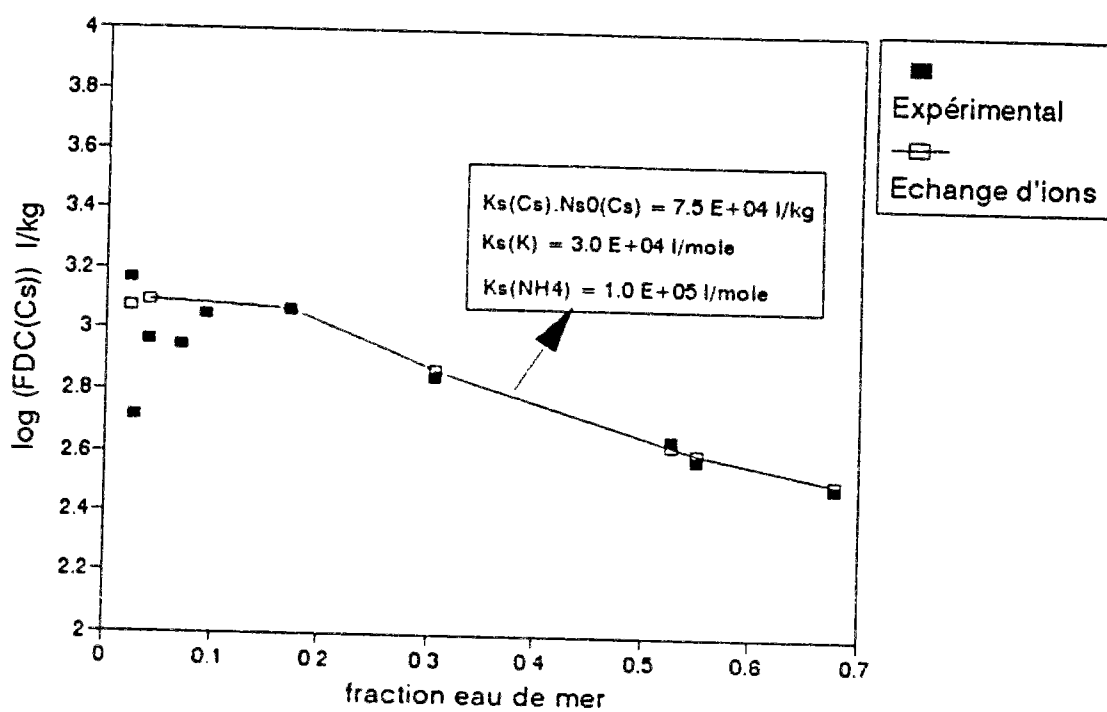
Dans l'estuaire de l'Ebre les zones d'eau anoxiques sont situées à des salinités > 15 , les effets des ions ammonium sont masqués par ceux des ions potassium, parce que la concentration de ces derniers est plus importante.

4.2.2.5. Conclusion

L'adsorption de Cs^+ à la surface des particules solides est contrôlée par les mécanismes d'échange d'ions, principalement K^+ lors du mélange estuarien et en moindres proportions NH_4^+ dans les milieux anoxiques

La réactivité des particules en suspension vis-à-vis du césium montre une relation

Figure 4.4: Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K et NH_4 dans l'estuaire de l'Escaut.



positive avec la capacité d'échange cationique de l'ion ammonium indiquant que les mécanismes de sorption du césium sont semblables à un échange de cations et validant le modèle d'adsorption compétitive utilisé dans le cas de ce métal.

Les constantes de complexation de surface moyennes du césium obtenues par le modèle varient entre $4.4 \cdot 10^4$ et $1.3 \cdot 10^5 \text{ l.mole}^{-1}$ dans les différents estuaires, et sont supérieures aux constantes de complexation de surface du potassium qui varient entre $5 \cdot 10^3$ et $4 \cdot 10^4 \text{ l.mole}^{-1}$.

4.2.3. Importances relatives des processus de complexation et d'échange d'ions dans la distribution de Cd, Zn, Co et Mn entre l'eau et les suspensions

Nous avons effectué une expérience de mélange d'eau douce (Rhône) et d'eau salée (Méditerranée) traitées comme suit. Les échantillons d'eau naturelle sont filtrés plusieurs fois à travers des filtres GF/F 0.7 μm , et empoisonnés par ajout de NaN_3 à 10^{-3} M . L'eau filtrée est ensuite exposée à un rayonnement ultraviolet pendant 8 heures afin de minéraliser la matière organique dissoute. Nous effectuons différents mélanges à salinités variables de l'eau provenant des deux échantillons. Nous plongeons des particules d'alumine pure dans les différentes solutions et nous procédons aux expériences de marquage classiques.

Les mesures de FDC relatives à ces expériences sont présentées dans le tableau A4.1 en annexe et par la figure A4.2 en annexe. Les FDC de tous les métaux baissent avec la salinité.

Nous supposons que l'effet des colloïdes naturels et ligands organiques dissous est négligeable car l'eau utilisée dans ces expériences ne contient pas de matière organique. L'équation (4.10) donne dans ce cas

$$FDC(M) = \frac{K_s(\omega) N_s(\omega)}{K'(M)} \quad (4.24)$$

Les particules étant identiques, la décroissance des FDC est engendrée par l'effet des ions majeurs d'eau de mer. Cette variation est due à: i) la complexation des métaux par les anions, notamment Cl^- et SO_4^{2-} , qui agit sur $K'(M)$; ii) la compétition avec les cations majeurs pour les sites de surface des particules, qui agit sur $K_s.N_s$.

La réactivité de surface des particules vis-à-vis des métaux est calculée en fonction du pouvoir complexant des anions majeurs et des FDC mesurés, par:

$$K_s(N_s).N_s(M) = FDC(M) \cdot K'(M) \quad (4.25)$$

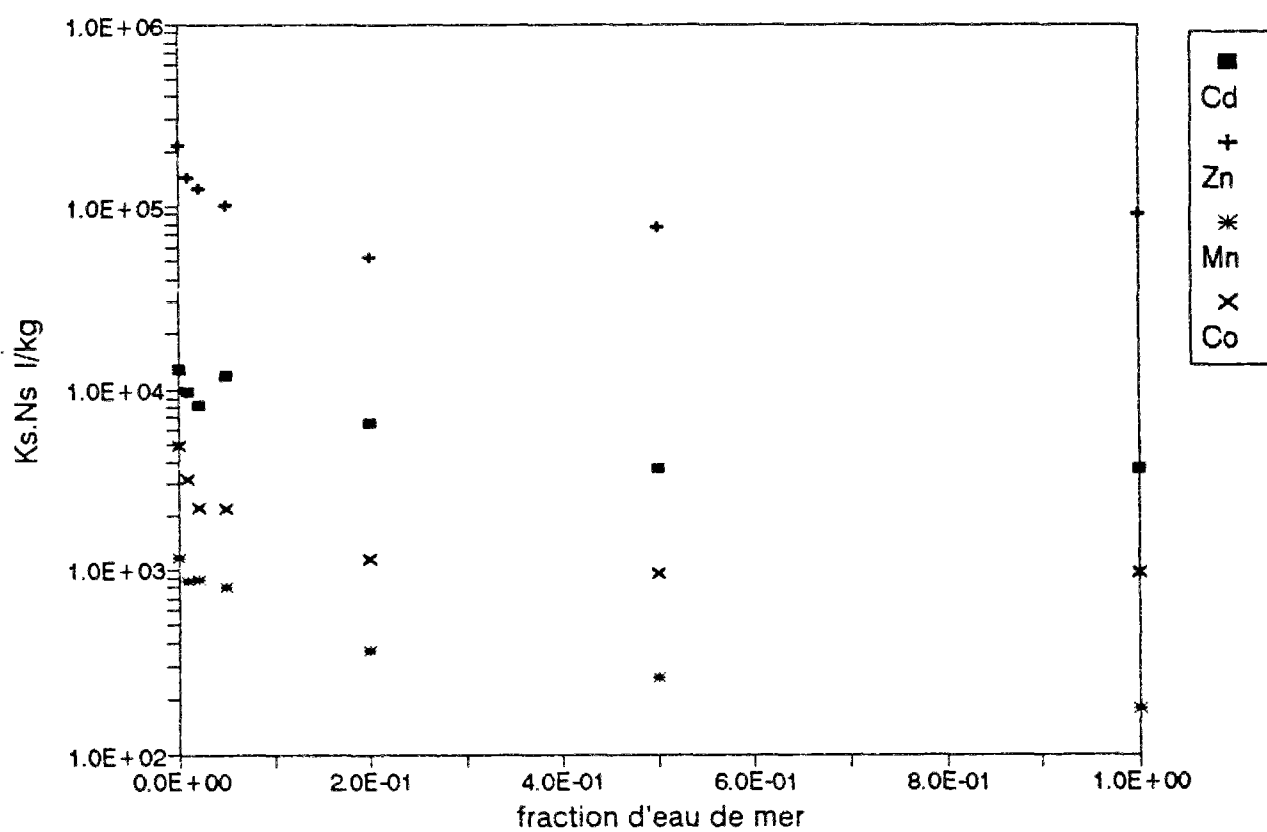
Nous représentons les variations de $K_s(N_s).N_s(M)$ en fonction de la fraction d'eau de mer par la figure 4.4. Pour tous les métaux ce paramètre décroît avec la salinité. L'effet de la complexation des métaux par les anions majeurs (Cl^- et SO_4^{2-}) étant retranché, les variations de $K_s(N_s).N_s(M)$ avec la salinité sont dues à la compétition des cations majeurs d'eau de mer pour les sites de surface des particules. Les métaux sont classés par ordre décroissant de l'effet de la compétition des cations majeurs sur $K_s(N_s).N_s(M)$, $\text{Mn} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Zn}$.

La décroissance des FDC avec la salinité est donc due d'une part à la complexation des métaux par les anions majeurs et d'autre part à la compétition des cations majeurs avec les métaux au niveau des sites de surface de sorption. Pour quantifier l'importance relative de chaque processus, nous supposons pour chaque métal que $K_s(N_s).N_s(M)$ est constant, et est égal à la valeur de salinité nulle (eau du Rhône). Nous calculons des valeurs théoriques de FDC en tenant compte uniquement de la complexation par les anions majeurs:

$$FDC_{\text{comp}}(M) = \frac{[K_s(N_s).N_s(M)]_0}{k'(M)} \quad (4.26)$$

L'importance relative de la complexation des métaux par les anions majeurs dans les mécanismes de transfert des métaux entre la phase particulaire et la phase dissoute est calculée par le rapport entre la variation de FDC_{comp} et la variation de FDC_{mes} entre l'eau du Rhône (sans colloïdes organiques) et l'eau de mer. Ce rapport vaut 99% pour Cd, 78.6% pour Zn, 58.2% pour Co et 50.1% pour Mn.

Figure 4.5: Variation de la réactivité de surface des particules d'alumine vis-à-vis des métaux lors de l'expérience de mélange d'eau douce et d'eau salée passées aux UV.



Ces résultats montrent que l'effet de la compétition des cations majeurs (notamment Ca^{++} et Mg^{++})¹ pour la sorption à la surface des particules solides est faible par rapport à l'effet de la complexation par Cl^- et SO_4^{2-} dans le cas du cadmium et du zinc. Pour Mn et Co, les deux processus sont importants.

4.2.4. Comportements biogéochimiques du cadmium et du zinc dans les estuaires

Dans la plupart des estuaires étudiés, l'évolution des FDC du cadmium avec la salinité est assez régulière, et présente une nette tendance de décroissance de plus d'une unité logarithmique d'amont en aval. La désorption de la fraction labile de cadmium lors du mélange estuarien a été attribuée par plusieurs auteurs à la formation de chlorures et de sulfates de cadmium hautement solubles et très stables (Commans et al., 1988; Turner et al., 1992, 1993).

Cependant, les FDC du zinc montrent souvent des fluctuations accompagnées d'une légère tendance de diminution globale en fonction de la salinité, ce qui montre que ce dernier paramètre n'a pas une grande influence sur les processus d'échange du zinc entre l'eau et les suspensions.

Dans le but d'évaluer l'effet des anions d'eau de mer Cl^- et SO_4^{2-} sur les FDC du cadmium et du zinc et afin d'isoler cet effet et d'accéder à des paramètres plus significatifs, nous utilisons le modèle de spéciation développé dans la section (4.1.2) en adoptant les valeurs de K' calculées dans la section (4.2.1). L'équation (4.10) est réécrite pour chaque métal:

$$FDC = \frac{Ks_{(M)} \cdot Ns_{(M)}}{K'_{(M)} + KI_{(M)} \cdot L(M)} \quad (4.27)$$

Regardons de près l'expression (4.27), supposons dans un premier cas que le terme $KI \cdot L$ est négligeable devant K' , ce qui signifie que pour des particules de propriétés de surface

¹Dans la section 4.2.2.1 nous avons montré que les ions sodium et potassium n'ont pas d'effet sur les FDC de Cd, Zn, Mn et Co.

proches, les variations des FDC du cadmium sont entièrement contrôlées par les anions majeurs Cl^- et SO_4^{2-} . Comme les valeurs de K' du cadmium (Zinc) varient par exemple dans le Rhône de 2.2 (2.4) en eau douce à 164 (7.0) en eau de mer, les valeurs de FDC théoriques obtenus montrent une décroissance d'un facteur 74 (3) entre les valeurs extrêmes de salinité. De tels résultats sont très semblables aux résultats expérimentaux obtenus dans l'estuaire du Changjiang et pour certaines missions seulement dans l'estuaire du Rhône. Des résultats similaires ont été aussi obtenus par Commans et al. (1988) pour la sorption et désorption du cadmium sur des particules collectées dans l'estuaire du Rhin.

Dans un second cas, supposons que K' est négligeable devant K_{1L} . Pour des particules de propriétés de surface proches, les variations de salinité n'auront aucun effet sur les FDC et les échanges solide/liquide sont dans ce cas contrôlés par les colloïdes naturels et autres ligands dissous.

Dans ce qui suivra, on appliquera le modèle défini aux données expérimentales de FDC du cadmium obtenues dans les différents estuaires, pour estimer dans chaque cas l'importance relative des différents processus.

4.2.4.1. Mise en évidence de l'effet des chlorures et des sulfates sur les échanges solide/liquide du cadmium et du Zinc dans les estuaires

Dans cette section, nous adoptons deux principales hypothèses: la première est que les propriétés de surface des particules sont peu variables dans les estuaires; la seconde est que l'effet des colloïdes et des ligands organiques est négligeable dans les processus d'échanges solide/liquide.

Dans ce cas, les variations des FDC des deux métaux seront uniquement attribuées aux variations des concentrations en ligands inorganiques dissous et donc de la salinité. Soit.

$$FDC(M) = \frac{K_s \cdot Ns_{(M)}}{K'_{(M)}} \quad (4.28)$$

La première hypothèse peut être vraie dans certains estuaires à long temps de résidence tel que le Changjiang où les propriétés des particules recueillies dans la zone estuarienne sont assez homogènes indépendamment de la salinité. Elle correspond aussi à l'expérience de mélange d'eau et de suspensions fluviales avec de l'eau salée ne contenant pas de particules. Cette hypothèse peut être aussi valable dans le cas d'estuaire à court temps de résidence et à faible productivité biologique, où les particules provenant du fleuve ne subissent pas de grande détérioration lors de leur passage dans la zone estuarienne et gardent donc les mêmes propriétés. Ce cas de figure pourrait peut-être avoir lieu dans l'estuaire du Rhône en hiver.

Quant à la deuxième condition, elle est plus difficile à réaliser, aussi bien pour le cadmium que pour le zinc qui ont de grandes affinités pour les ligands organiques. De tels ligands peuvent être présents seulement à très faibles doses (Van den Berg et al., 1986; Bruland, 1989, 1992), mais avoir une très grande importance. Il a été également prouvé que les colloïdes naturels sont très réactifs vis-à-vis des métaux (Morel et Gswend, 1987; Martin et al., 1993; Stumm, 1993)

Le modèle ainsi défini, a un seul paramètre inconnu qui est $K_s \cdot Ns_{(M)}$. La validation du modèle par les mesures expérimentales de FDC revient à estimer pour chaque lot de points le paramètre optimal qui permet d'avoir des valeurs théoriques de FDC très proches des valeurs expérimentales. Le problème revient alors à déterminer le paramètre moyen $K_s \cdot Ns_{(M)}$ qui est représentatif de la réactivité moyenne des particules en suspension vis-à-vis du métal étudié. La minimisation des écarts quadratiques entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est obtenue par la méthode de Powell (Press et al., 1989).

Etude de cas : l'estuaire du Changjiang.

Nous commençons notre validation par l'estuaire du Changjiang pour trois principales raisons: i) La première dérive du fait que les FDC de Cd et Zn montrent des évolutions

beaucoup plus régulières que dans les autres estuaires. ii) La seconde est qu'il y a de très fortes chances pour que les propriétés de surface des particules soient peu variables dans cet estuaire. Cette deuxième hypothèse est effectuée grâce au long temps de résidence des particules dans la zone estuarienne et de la faible teneur en POC mesuré. D'autre part, des résultats remarquables ont été obtenus avec le modèle d'échange d'ions pour Cs en l'adoptant. iii) La troisième raison est la faible teneur en matière organique dissoute dans cet estuaire ce qui pourrait donner une justification à l'hypothèse $K_{1.L}$ négligeable devant k' .

La minimisation des écarts quadratiques entre les FDC mesurés et les FDC calculés est faite dans le cas de Cd sur l'ensemble des points des trois missions, le paramètre optimal est $K_{s.Ns_{(Cd)}}=1.8 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$ (avec une précision de 30%). Dans le cas du zinc, les mesures peuvent être séparées en deux lots: le premier correspond aux points de la mission hivernale DH1 (janvier 1986) qui montre des FDC nettement plus bas que ceux des deux autres missions, le second s'étend sur le reste des échantillons c.a.d. les missions d'été et d'automne DH2 (juin 1986) et DH3 (septembre 1988). Dans le cas de DH1, le paramètre optimal est $K_{s.Ns_{(Zn)}}=1.5 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$ (avec une précision de 59%). Pour DH2 et DH3 le paramètre optimal est $K_{s.Ns_{(Zn)}}=4 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$ (avec une précision de 78%).

Nous utilisons les paramètres optimaux estimés ci-dessus pour calculer des valeurs théoriques de FDC en fonction de la salinité par le modèle de spéciation pour les deux métaux. Une comparaison des résultats du modèle avec les résultats expérimentaux est représentée par les graphiques (4.6). Le modèle de spéciation définit avec les hypothèses $K_{1.L}$ négligeable devant K' , et $K_{s.Ns}$ constant donne une bonne approximation de l'évolution des FDC des deux métaux dans l'estuaire. Donc la complexation des métaux par les ligands inorganiques d'eau de mer peut expliquer les variations des FDC du Cd et du Zn dans l'estuaire du Changjiang. Cependant, les hypothèses adoptées ne sont pas sûrement valables en zone fluviale, spécialement pour la mission DH3, où les particules et l'eau collectées ont probablement des caractéristiques très variables dans le temps et dans l'espace. De même, à l'aval en mer ouverte, les variations des FDC sont importantes, indiquant l'existence d'autres processus ayant un effet sur la réactivité des particules en suspension et peut-être sur la phase dissoute.

Figure 4.6.a: Effets des chlorures et des sulfates sur les échanges solide/liquide de Cd dans l'estuaire du Changjiang.

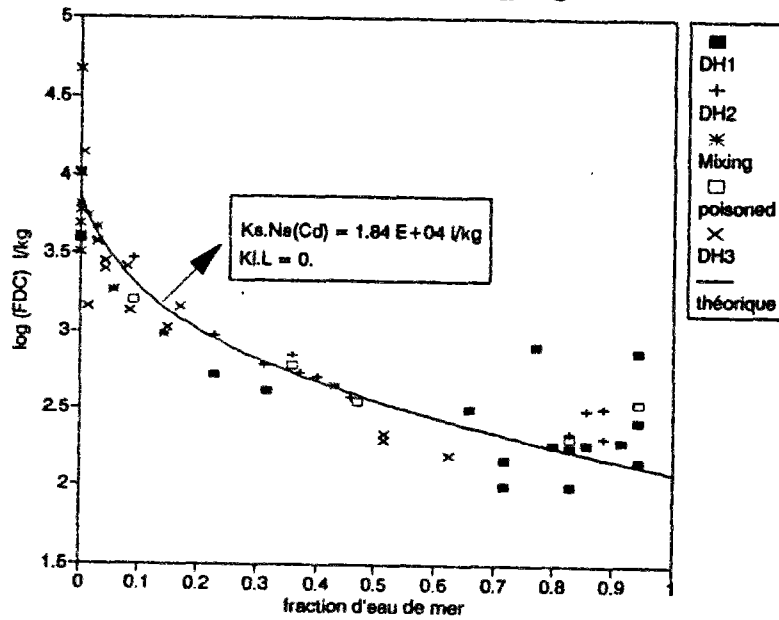
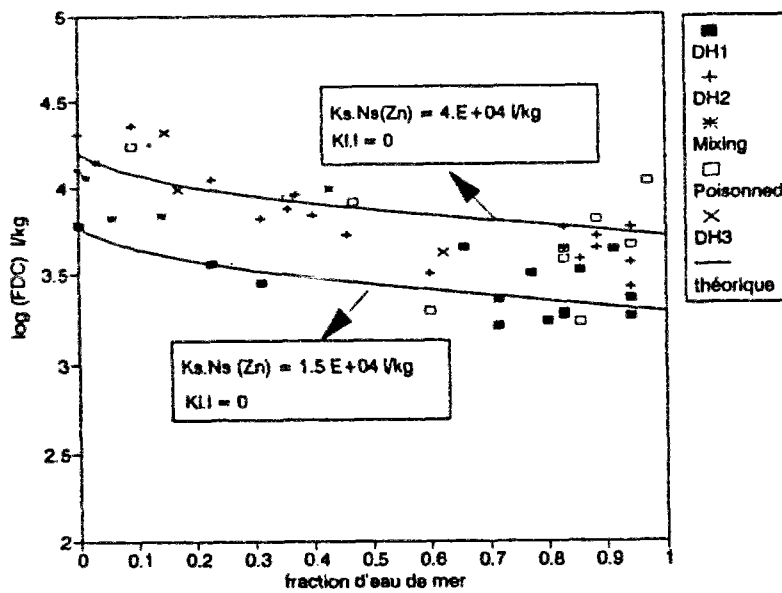


Figure 4.6.b: Effets des chlorures et des sulfates sur les échanges solide/liquide de Zn dans l'estuaire du Changjiang.



En dépit des bons résultats obtenus, l'hypothèse $K_{l,L}$ négligeable par rapport à K' n'a aucune réalité expérimentale et reste le point faible de ce modèle. D'autant plus que les études de Bruland (1989, 1992) ont montré que plus de 98% du Zn et 67% du Cd dissous sont complexés par des ligands organiques forts dans le Pacifique nord. Dans un deuxième cas et pour tester les limites de cette hypothèse, nous supposons que $K_{l,L}$ n'est pas négligeable devant K' . Nous définissons $K_{l,L}$ comme étant le pouvoir complexant global des espèces dissoutes (colloïdes, ligands inorganiques dissous et ligands organiques dissous). Notons bien que L_t inclut Cl^- et SO_4^{2-} . Nous supposons en plus que le transport des espèces dissoutes colloïdales et organiques est identique à celui de l'eau dans l'estuaire. Cette dernière hypothèse est validée pour Cd par la similarité entre l'expérience de mélange avec les données réelles. Ce qui veut dire que pour une fraction d'eau de mer donnée S , le volume V (ml) d'eau collecté est le résultat du mélange de $(S.V)$ (ml) d'eau de mer, contenant L_s mol.l⁻¹ de ligands de constante de complexation $K_{l,s}$ et $((1-S).V)$ (ml) d'eau de rivière, contenant L_r mol.l⁻¹ de ligands de constante de complexation globale $K_{l,r}$. Le pouvoir complexant global de la phase dissoute peut être exprimé par:

$$K_{l,L} \cdot L_t = S \cdot K_{l,s} L_s + (1 - S) \cdot K_{l,r} L_r \quad (4.29)$$

Le modèle de spéciation a alors trois paramètres de calage constants pour tous les points: $K_s.N_s$ qui est représentatif de la réactivité des particules, $K_{l,s}L_s$ et $K_{l,r}L_r$ qui sont respectivement le pouvoir complexant de la phase dissoute en zone fluviale et en mer, soit:

$$FDC = \frac{K_s N_s}{S \cdot K_{l,s} L_s + (1 - S) \cdot K_{l,r} L_r} \quad (4.30)$$

Nous définissons Q comme étant le rapport des pouvoirs complexant de l'eau de mer et de l'eau de rivière, et R comme le rapport entre la réactivité des particules solides et le pouvoir complexant de la phase dissoute en zone fluviale.

$$Q = \frac{Kl_r L_s}{Kl_r L_r} \quad (4.31)$$

$$R = \frac{Ks Ns}{Kl_r L_r} \quad (4.32)$$

L'équation (4.30) donne alors:

$$FDC = \frac{R}{1 + S \cdot (Q - 1)} \quad (4.33)$$

Nous calibrons le modèle sur les FDC expérimentaux et nous déterminons les paramètres optimaux Q et R qui minimisent la somme des écarts quadratiques entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Dans le cas du Cd, le paramètre sans dimension optimal Q vaut 65. Dans le cas du Zn, il ne vaut que 3. Supposons que l'augmentation du pouvoir complexant global de la phase dissoute d'amont en aval n'est pas due aux chlorures et aux sulfates. Deux cas se présentent:

i) L'augmentation de $Kl_r L_r$ avec la salinité est engendrée par l'adsorption des métaux à la surface des colloïdes minéraux. Cette hypothèse est probablement à écarter parce qu'elle contraste avec les résultats bien connus montrant que la concentration des colloïdes est proportionnelle à la concentration en MES (Gschwend et Wu 1986). Etant donnée que la concentration en MES décroît avec la salinité, la concentration en colloïdes inorganiques devrait être plus élevée en eau de rivière qu'en eau de mer.

ii) L'augmentation du pouvoir complexant de la phase dissoute est engendrée par les ligands organiques dissous. Cette deuxième hypothèse aussi n'est pas justifiée à cause du contraste des résultats obtenus pour Zn et Cd. Les résultats de l'optimisation sur Q montreraient que le pouvoir complexant des ligands organiques marins pour le cadmium est 64 fois plus élevé que celui des ligands organiques fluviaux. Cependant ces ligands organiques marins sont seulement trois fois plus réactifs vis-à-vis de Zn que les ligands organiques fluviaux. Price et Morel (1990), Bruland (1992, 1989) et Bruland et al. (1991), ont montré que le zinc est beaucoup plus complexé que le cadmium par les ligands organiques spécialement marins. Par conséquent,

si l'on suppose que l'augmentation de $K_{L,L}$ du cadmium en fonction de la salinité est le résultat de l'existence de ligands organiques puissants en eau de mer, l'augmentation du paramètre du zinc serait encore plus prononcée et non l'inverse. Cette deuxième hypothèse est donc également non valable. Nous concluons alors que la désorption de Zn et Cd avec la salinité observée dans l'estuaire du Changjiang ne peut être que le résultat de la complexation de ces deux métaux en solution par les ions chlorures et sulfates.

L'estuaire du Changjiang est donc un estuaire type où le principal processus gérant les mécanismes d'échanges solide/liquide du cadmium et en moindres proportions du zinc est le mélange physique des masses d'eau mesuré par la salinité. Toutefois, en zone amont fluviale et en mer ouverte, d'autres processus importants entrent en jeu. Il existe aussi une variabilité saisonnière notable dans le cas du zinc qui pourrait être attribuée à l'activité biologique.

Estuaire de l'Escaut:

Une seule mission d'échantillonnage a été effectuée dans l'estuaire de l'Escaut. Lors de cette mission les FDC de Cd montrent une décroissance régulière avec la salinité. Cependant nous n'avons pas suffisamment de points pour le Zn dans cet estuaire, car les limites de détection ont été atteintes pour ce radionucléide lors du comptage des échantillons.

Les particules solides dans l'Escaut ont aussi un long temps de séjour et sont sujets à d'importants processus de mélange dans la zone estuarienne. L'hypothèse $K_s.N_s$ constante appliquée dans le cas du Changjiang peut alors être valable également dans ce cas. Cependant, l'Escaut est caractérisé par de grands flux de matières organiques dissoutes et des particules, dont la dégradation engendre la présence de zones anoxiques. Ce qui rend la deuxième hypothèse $K_{L,L}$ négligeable devant K' faible et peut-être non valide.

Nous appliquons le modèle défini par l'équation (4.28), en supposant que $K_s.N_{s(Cd)}$ est

constant dans l'estuaire. Nous calibrons graphiquement¹ le paramètre moyen $K_s.Ns_{(Cd)}$ qui donne une meilleure approximation des FDC expérimentaux. Nous adoptons $K_s.Ns_{(Cd)} = 1.3 \cdot 10^5$ l/kg, et nous calculons les FDC théoriques en fonction de la salinité (figure 4.7.a). Les résultats du modèles sont très proches des résultats expérimentaux excepté pour trois points. Il faut également noter que les FDC du césium de ces trois points sont faibles par rapport au reste (tableau A3.4 en annexe).

Pour appréhender ce problème, nous supposons maintenant que $K_s.Ns_{(Cd)}$ est variable, mais que $K_1.L$ est toujours négligeable devant K' . A partir de l'équation (4.27), nous calculons la réactivité des particules solides vis-à-vis du cadmium en fonction des FDC mesurés par:

$$K_s.Ns_{(Cd)} = K'_{(Cd)} \cdot FDC(Cd) \quad (4.34)$$

Nous traçons l'évolution de ce paramètre en fonction des différents paramètres physico-chimiques classiques (figure 4.7.b). Les trois points mentionné ci-dessus ne montrent aucune particularité. Ce qui indique que cette variabilité pourrait être due à l'intervention d'autres processus, notamment la complexation par les colloïdes et les ligands organiques dissous.

Estuaire du Rhône:

Plusieurs missions d'échantillonnage ont été effectuées dans l'estuaire du Rhône. Ces missions ont eu lieu dans des conditions hydrologiques et biologiques différentes. Les évolutions des FDC du Cd et du Zn sont très différentes d'une campagne à une autre. Une seule mission (Dec88) a montré une décroissance des FDC du Cd comparable aux résultats calculés tenant compte uniquement de l'effet de Cl^- et SO_4^{2-} et pour des particules de même réactivité. Cependant, les FDC du Zn décroissent dramatiquement avec la salinité d'approximativement une échelle logarithmique lors de cette mission, montrant que l'effet des ions chlorures et sulfates n'est pas l'unique facteur important dans l'évolution des coefficients d'échange de ce métal entre les phases dissoute et particulaire. Notons bien que la mission Dec88 correspond

¹) Il a été impossible d'utiliser une méthode numérique parce que nous n'avons pas suffisamment de points de mesure.

à une mission d'hiver en période de crue et de faible activité biologique. Ces conditions favorisent la validité des hypothèses adoptées précédemment pour les deux autres estuaires, soit $K_s.N_s$ constant et $K_{l.L}$ négligeable devant K' . Nous appliquons le modèle défini par l'équation (4.28) pour les mesures de la mission Dec88. Nous estimons les paramètres moyens $K_s.N_s_{(Cd)}$

Figure 4.7.a: Effets des Chlorures et des sulfates sur les échanges solide/liquide de Cd dans l'estuaire de l'Escaut.

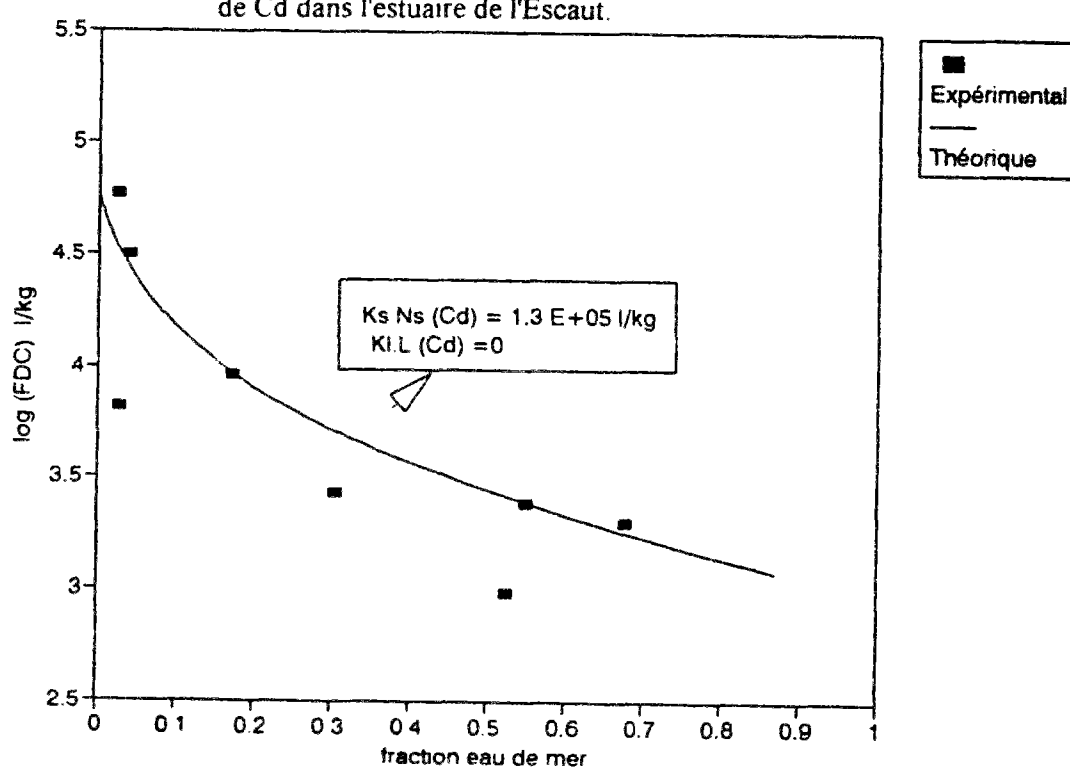
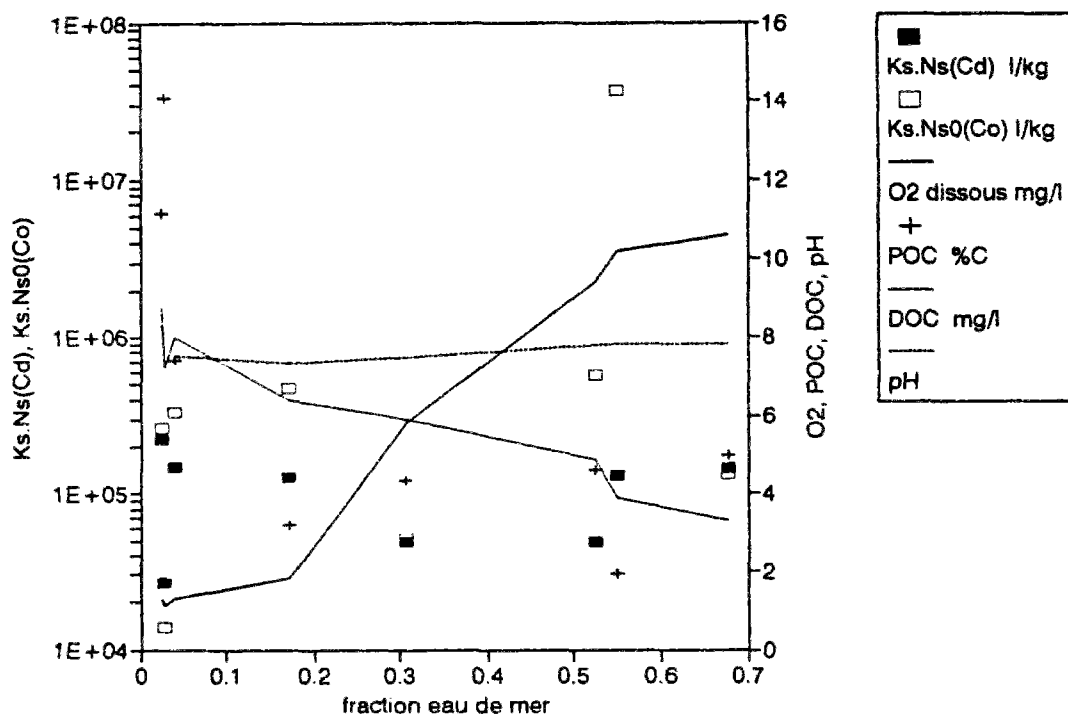


Figure 4.7.b: Evolution de la réactivité de surface des suspensions et des paramètres physico-chimiques en fonction de la fraction d'eau de mer dans l'estuaire de l'Escaut.



et $K_s.N_s_{(Zn)}$ qui donnent de meilleures approximations des FDC expérimentaux des échantillons Dec88. Nous adoptons $K_s.N_s_{(Cd)} = 1.3 \cdot 10^5 \text{ l.kg}^{-1}$ (avec une erreur de 28%) et $K_s.N_s_{(Zn)} = 4.8 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$ (avec une erreur de 140%), et nous calculons les FDC théoriques en fonction de la salinité (figures 4.8). Pour la mission Dec88, les résultats du modèle sont très proches des résultats expérimentaux dans le cas du cadmium. Cependant pour Zn, les FDC expérimentaux décroissent beaucoup plus que les FDC calculés, indiquant l'existence d'autres ligands dissous en mer, ou la décroissance de la réactivité des particules solides le long de l'estuaire. L'étude de l'effet des colloïdes et des ligands organiques dissous sera traité dans la section 4.2.4.3, alors que l'évolution de la réactivité des suspensions sera explorée dans la section 4.2.4.2. Dans les deux cas, les hypothèses de modélisation prise en compte ($K_s.N_s$ constant et $K_l.L$ négligeable devant K') ne sont pas valables.

Pour toutes les autres missions Rhône et les mesures dans les estuaires de la Lena et l'Ebre, l'effet des chlorures et des sulfates sur les FDC n'est pas le seul facteur important. D'autres processus sont mis en jeu; notamment l'altération des particules et le changement de leurs propriétés lors du mélange estuarien et l'effet des colloïdes et des autres ligands dissous, qui peuvent être très importants dans le contrôle des processus d'échange solide/liquide.

4.2.4.2. Effet des changements de la réactivité des suspensions sur la mobilité de Zn et Cd en milieu estuarien.

Dans la section précédente, nous avons isolé l'effet du changement de la composition inorganique de l'eau sur les échanges de métaux à l'interface eau/particule. Dans cette section, nous essayons de mettre en évidence l'importance de l'altération et des changements des propriétés de surface des particules lors de leurs transits dans les estuaires sur les mécanismes de transfert de métaux entre les phases dissoute et particulaire.

Nous utilisons le modèle de spéciation défini dans la section (4.1.2), en adoptant de nouvelles hypothèses. Nous supposons dans ce cas uniquement que $K_l.L$ est négligeable devant K' , alors que $K_s.N_s$ est variable d'un point de mesure à un autre. L'équation (4.10) donne:

Figure 4.8.a: Effets des chlorures et sulfates sur les échanges solide/liquide de Cd dans l'estuaire du Rhône.

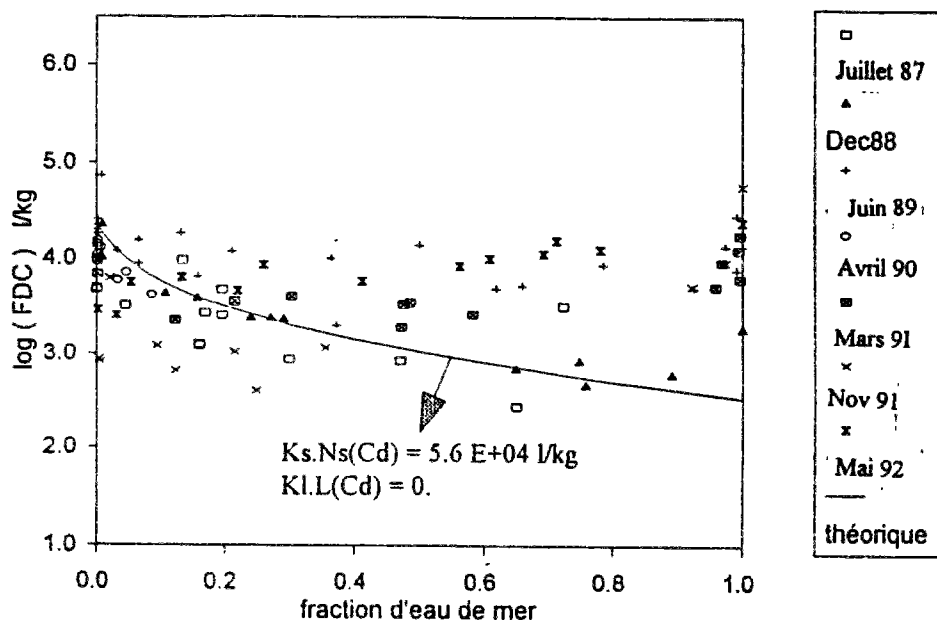
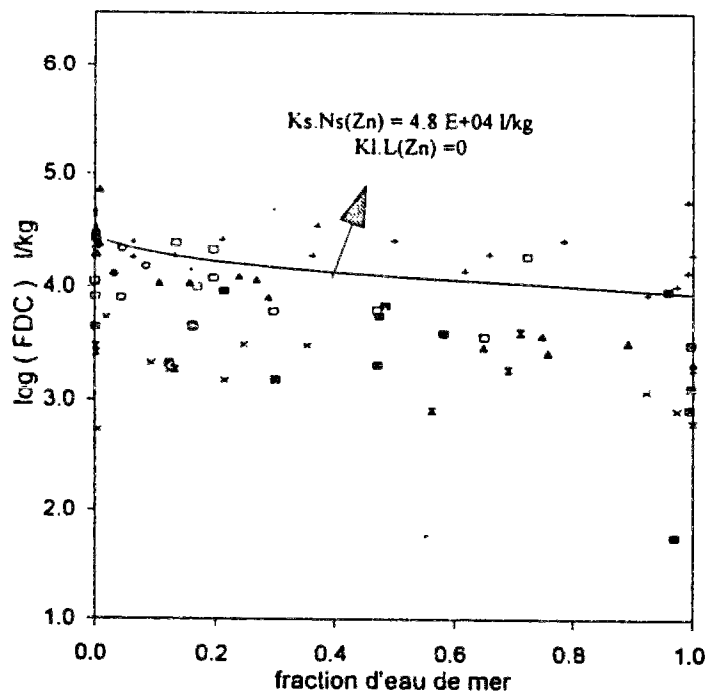


Figure 4.8.b: Effets des chlorures et sulfates sur les échanges solide/liquide de Zn dans l'estuaire du Rhône.



$$K_s \cdot Ns_{(Cd)} = K'_{(Cd)} \cdot FDC (M) \quad (4.35)$$

Nous déterminons les réactivités globales des suspensions vis-à-vis de Zn et Cd à partir du pouvoir complexant des ligands inorganiques et des FDC mesurés. Nous traçons l'évolution de ces paramètres en fonction de la salinité dans les estuaires du Rhône, l'Ebre et de la Lena (figures 4.9, 4.10 et 4.11).

Dans le cas de l'estuaire du Rhône, exception faite pour la mission Dec88 où les valeurs calculées de $K_s \cdot Ns_{(Cd)}$ sont relativement constantes, les réactivités calculées des particules vis-à-vis du cadmium montrent une relation positive avec la salinité. Des résultats similaires ont été observés dans les deux autres estuaires. Si les hypothèses adoptées pour faire ces calculs sont correctes, ce résultat pourrait être interprété dans le sens que les particules marines sont plus réactives que les particules fluviales vis-à-vis du cadmium.

Nous notons aussi dans l'estuaire du Rhône une nette variation saisonnière où les valeurs de $K_s \cdot Ns_{(Cd)}$ les plus faibles sont celles des missions d'hiver (Viviane, novembre 1991 et Dec88) alors que les plus fortes sont celles des missions du début de l'été (Procor, mai 1992, et Sandrine, juin 1989).

Dans le cas du zinc l'évolution des réactivités $K_s \cdot Ns_{(Zn)}$ est différente. Dans l'estuaire du Rhône, exception faite pour la mission Dec88 où ce paramètre décroît avec la salinité, la réactivité des suspensions vis-à-vis de ce métal ne montre aucune tendance particulière (figure 4.9). Dans l'estuaire de la Lena, $K_s \cdot Ns_{(Zn)}$ affiche une diminution en fonction de la salinité. Cependant dans l'estuaire de l'Ebre ce paramètre pour Zn a une évolution semblable à celle de Cd et croît légèrement avec la salinité.

Dans l'estuaire de l'Ebre, il existe une corrélation positive entre les paramètres $K_s \cdot Ns_{(Zn)}$ et $K_s \cdot Ns_{(Cd)}$ avec une pente voisine de 1 (figure 4.10). Cependant, dans les deux autres estuaires le paramètre $K_s \cdot Ns_{(Cd)}$ croît nettement avec la salinité (plus que deux unités logarithmiques),

Figure 4.9.a: Evolution de la réactivité des suspensions vis-à-vis de Cd avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Rhône.

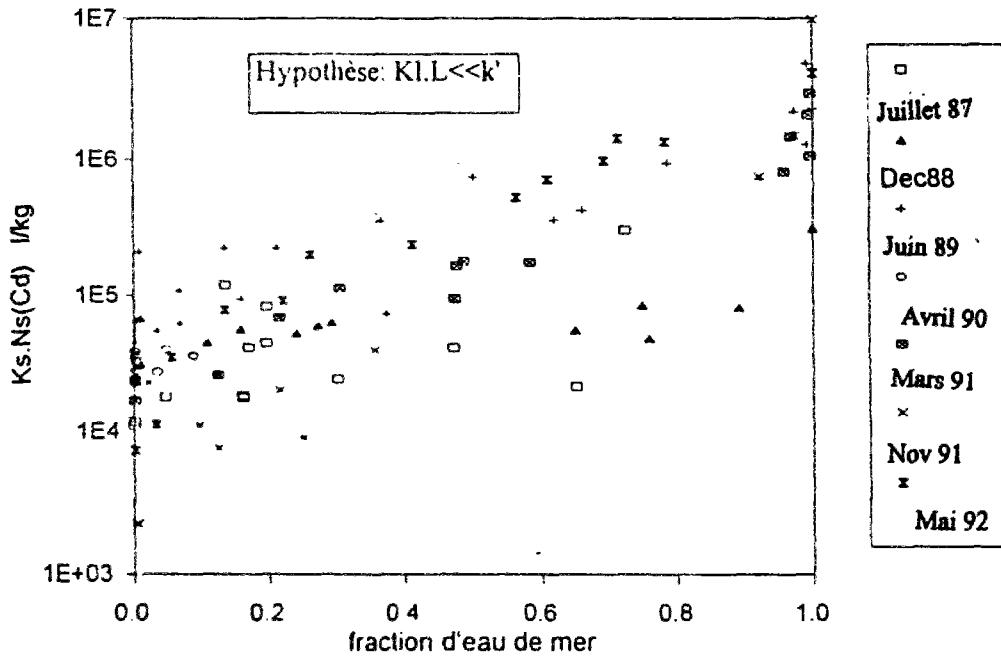


Figure 4.9 b Evolution de la réactivité des suspensions vis-à-vis de Zn avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Rhône.

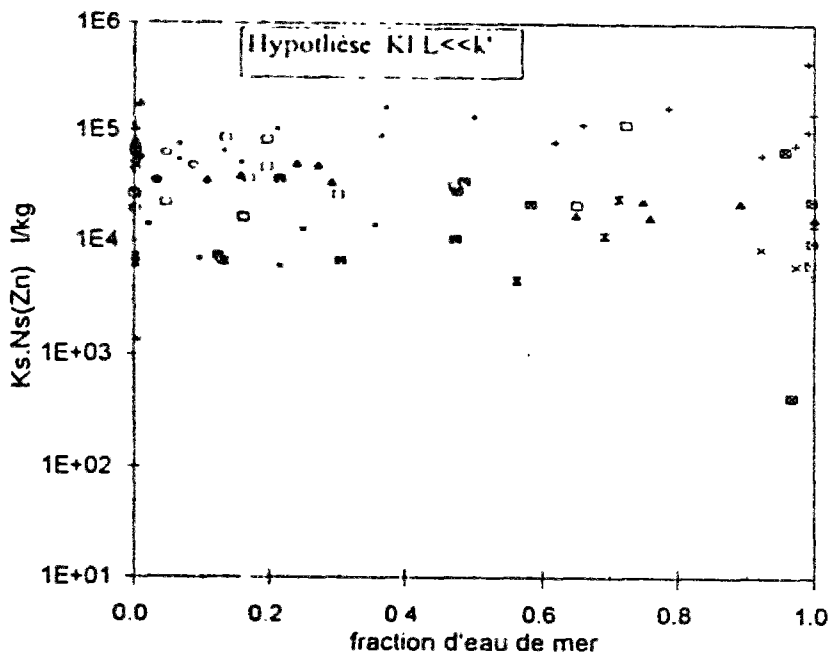


Figure 4.10: Evolution de la réactivité des suspensions vis-à-vis de Cd et Zn avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire de l'Ebre.

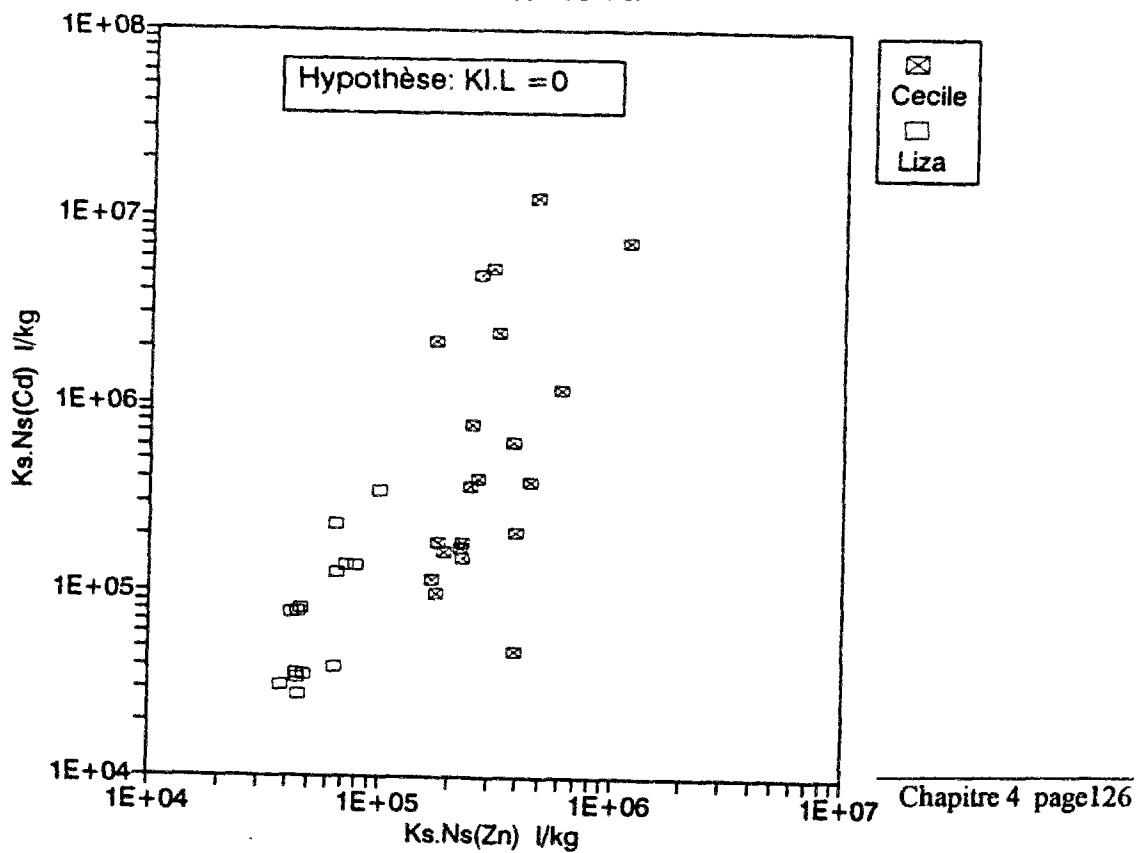
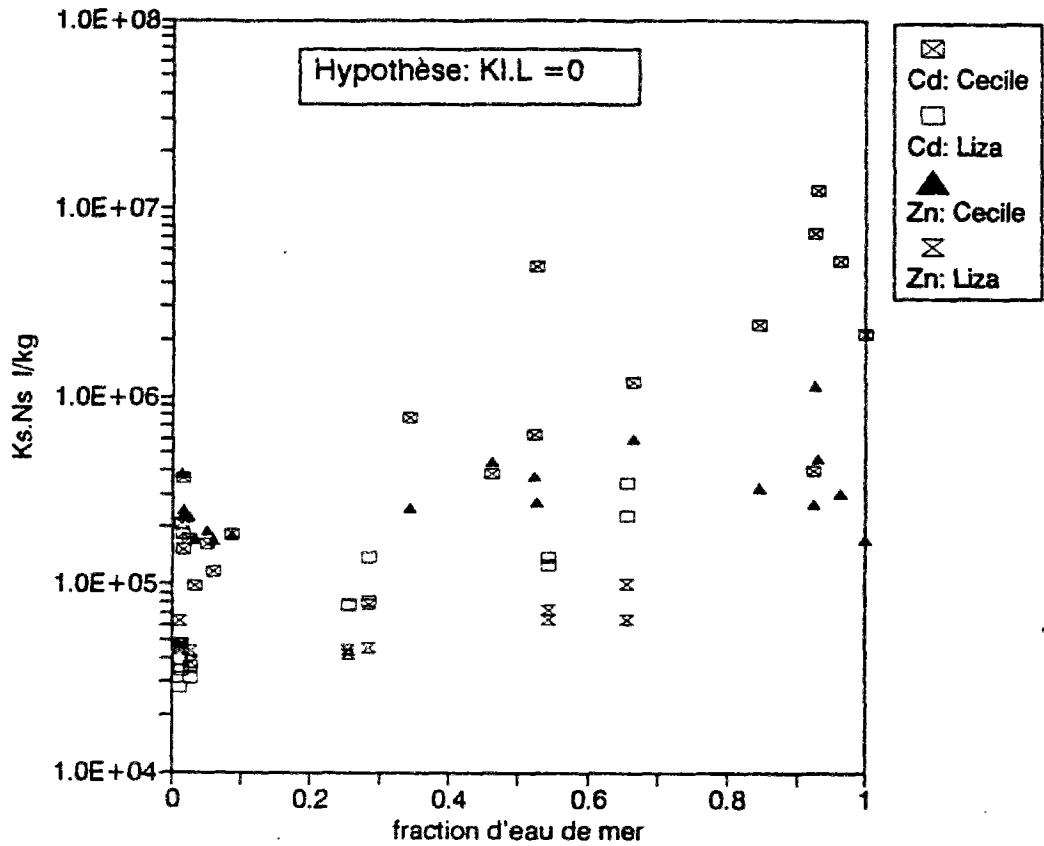
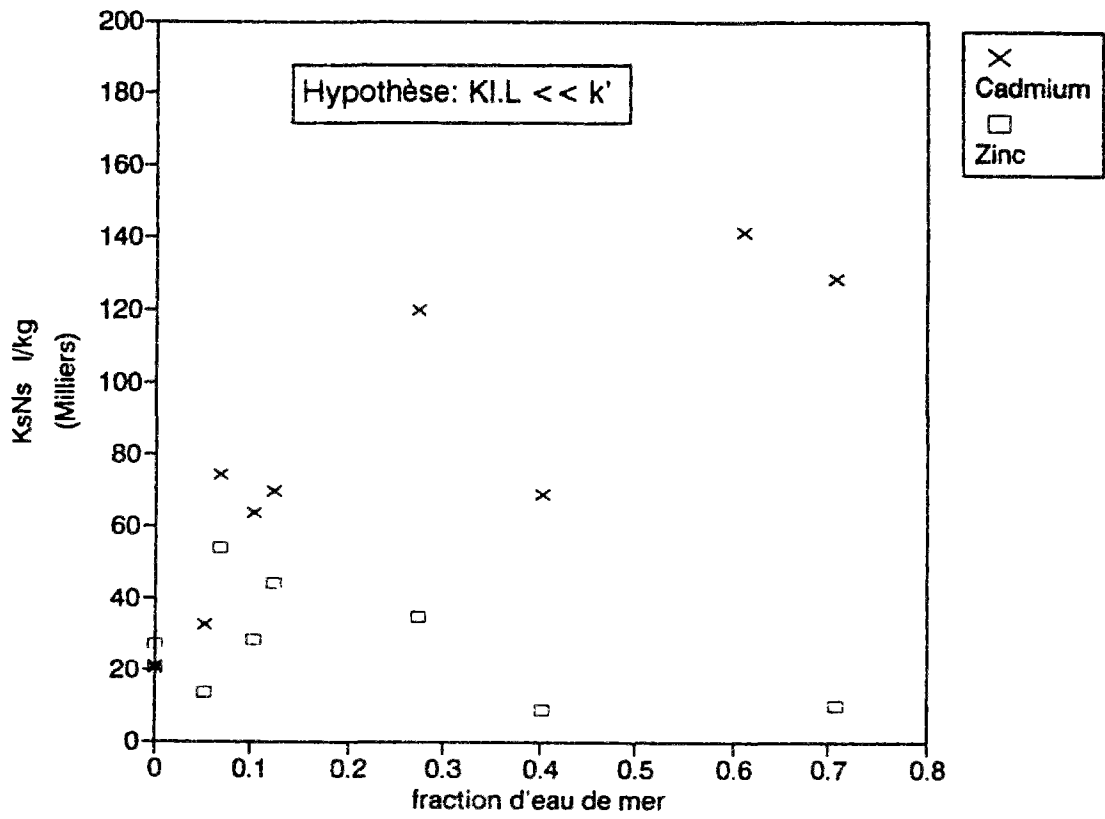


Figure 4.11: Evolution de la réactivité des suspensions vis-à-vis de Cd et Zn avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire de la Lena.



alors que le paramètre $K_s.Ns_{(Zn)}$ ne montre aucune tendance particulière. La question qui émerge: est-ce que les particules en suspension marines sont plus réactives vis-à-vis de Cd que les particules fluviales? Si oui, pourquoi n'en est-il pas de même pour Zn? A cette question, nous ne pouvons donner qu'une seule réponse c'est que les ligands dissous jouent un rôle important dans les échanges solide/liquide et que l'hypothèse $Kl.L$ négligeable devant K' n'est pas valable dans ces estuaires.

4.2.4.3. Importance des colloïdes et des ligands organiques dissous dans les échanges solide/liquide de métaux

Dans cette section, nous considérons le modèle de spéciation sans hypothèses supplémentaires. En inversant l'équation (4.10), nous obtenons:

$$\frac{1}{FDC(M)} = \frac{K'(M)}{K_s.Ns(M)} + \frac{Kl.L(M)}{K_s.Ns(M)} \quad (4.36)$$

Dans les estuaires de la Lena, de l'Ebre et du Rhône, nous traçons l'évolution de l'inverse de FDC en fonction du pouvoir complexant de Cd et Zn. Notons bien que si les paramètres $K_s.Ns$ et $Kl.L$ sont constants, cette évolution sera représentée par une droite.

Dans le cas de l'estuaire de la Lena, il existe une corrélation linéaire pour le cadmium entre $1/FDC$ et k' ($R^2 = 0.87$), alors que pour Zn aucune tendance particulière n'est observée (figure 4.12). Ce qui veut dire que pour Cd, les variations relatives de $K_s.Ns$ et $Kl.L$ sont peu importantes devant celles de K' . Nous calculons dans ce cas les coefficients de la droite et nous en déduisons les valeurs moyennes de ces paramètres. Nous obtenons $K_s.Ns(Cd)=1.5 \cdot 10^5 \text{ l.kg}^{-1}$ et $Kl.L(Cd)=15.6$. Nous calculons les valeurs théoriques des FDC utilisant ces paramètres que nous comparons à ceux obtenus en effectuant l'hypothèse $Kl.L(Cd)$ négligeable devant $K'(Cd)$. La comparaison est présentée par la figure (4.13). C'est une illustration de l'effet tampon des colloïdes et des ligands organiques dissous sur la désorption du cadmium lors du mélange estuarien.

Figure 4.12: Détermination graphique de $K_s.N_s$ et $K_{I.L}$ de Cd dans l'estuaire de la Lena.

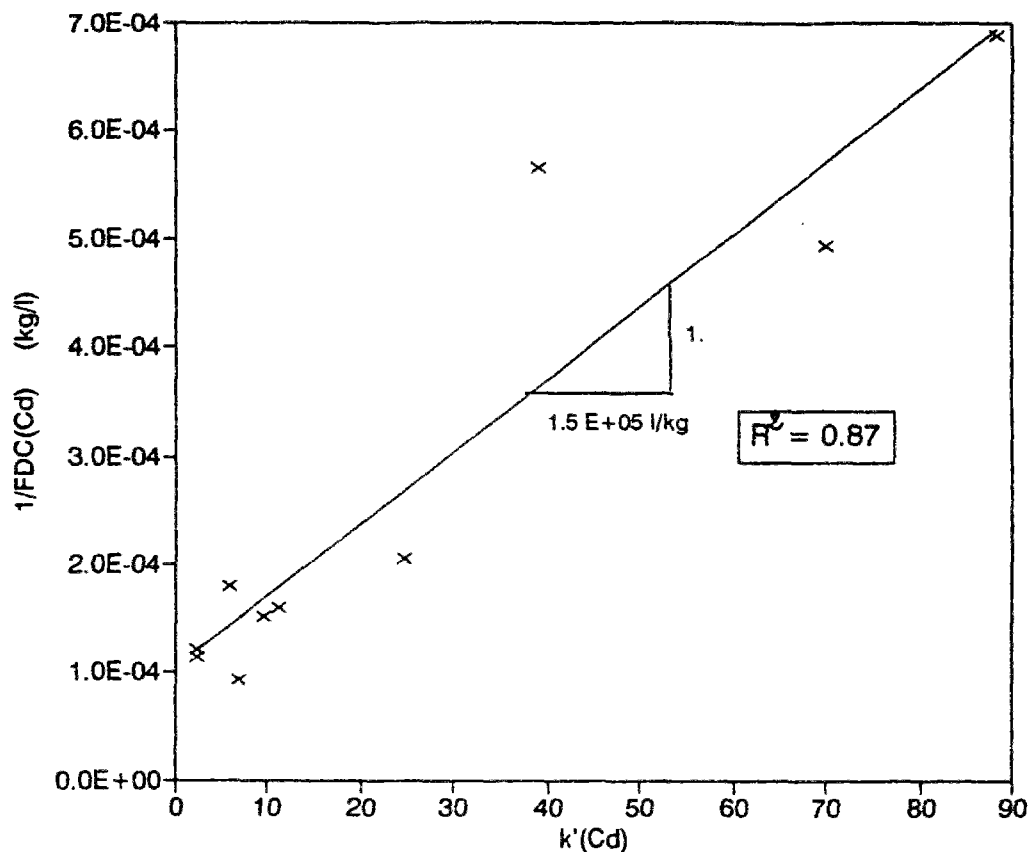
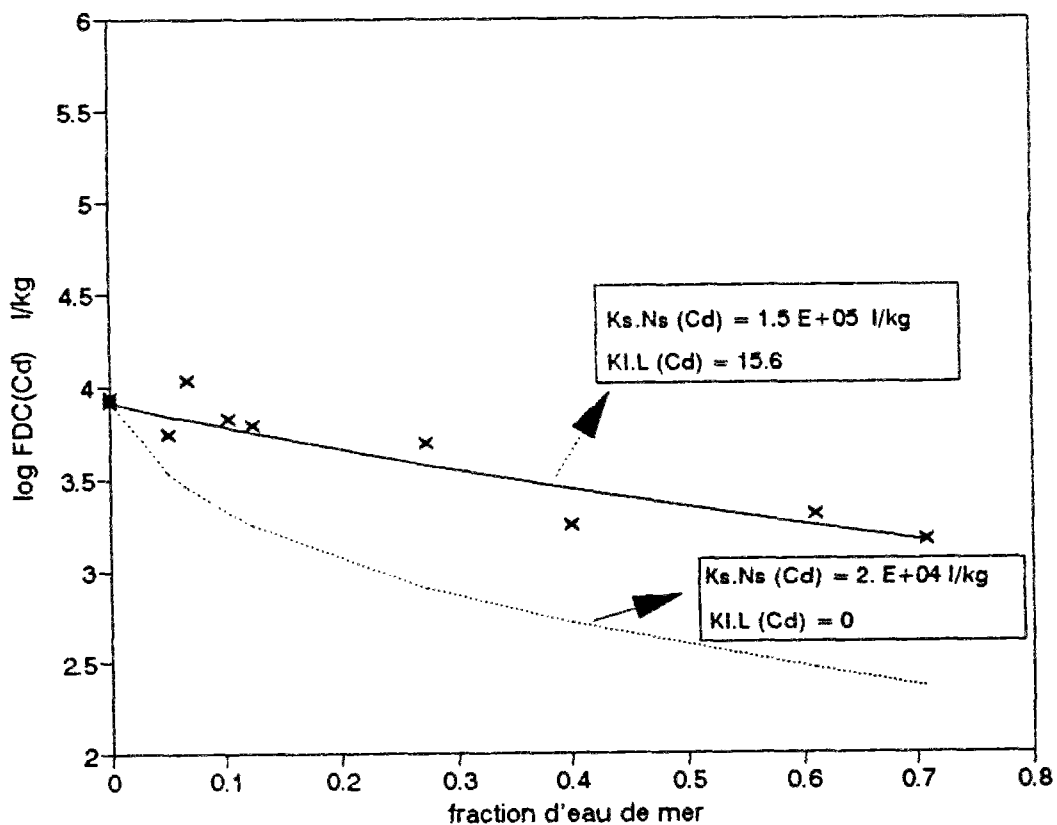


Figure 4.13: Effet tampon des colloïdes et des ligands organiques dissous sur la désorption de Cd dans l'estuaire de la Lena.



Dans le cas de Zn, toujours dans l'estuaire de la Lena, les variations des paramètres $Kl.L$ et $Ks.Ns$ sont importants par rapport à celles de $K'_{(Zn)}$. Devant l'impossibilité d'accéder à ces deux variables nous procédons par élimination. En premier, supposons que les variations de $Ks.Ns$ sont plus importantes que celles de $Kl.L$, nous adoptons une valeur de $Kl.L_{(Zn)}$ égale à $Kl.L_{(Cd)}$ estimée ci-dessus et nous calculons aussi bien pour Zn que pour Cd les paramètres $Ks.Ns$ par l'équation:

$$Ks.Ns_{(M)} = FDC(M) \cdot (K'_{(M)} + Kl.L_{(M)}) \quad (4.37)$$

Il n'y a pas de nette ressemblance entre l'évolution des deux paramètres $Ks.Ns_{(Zn)}$ et celui de Cd.

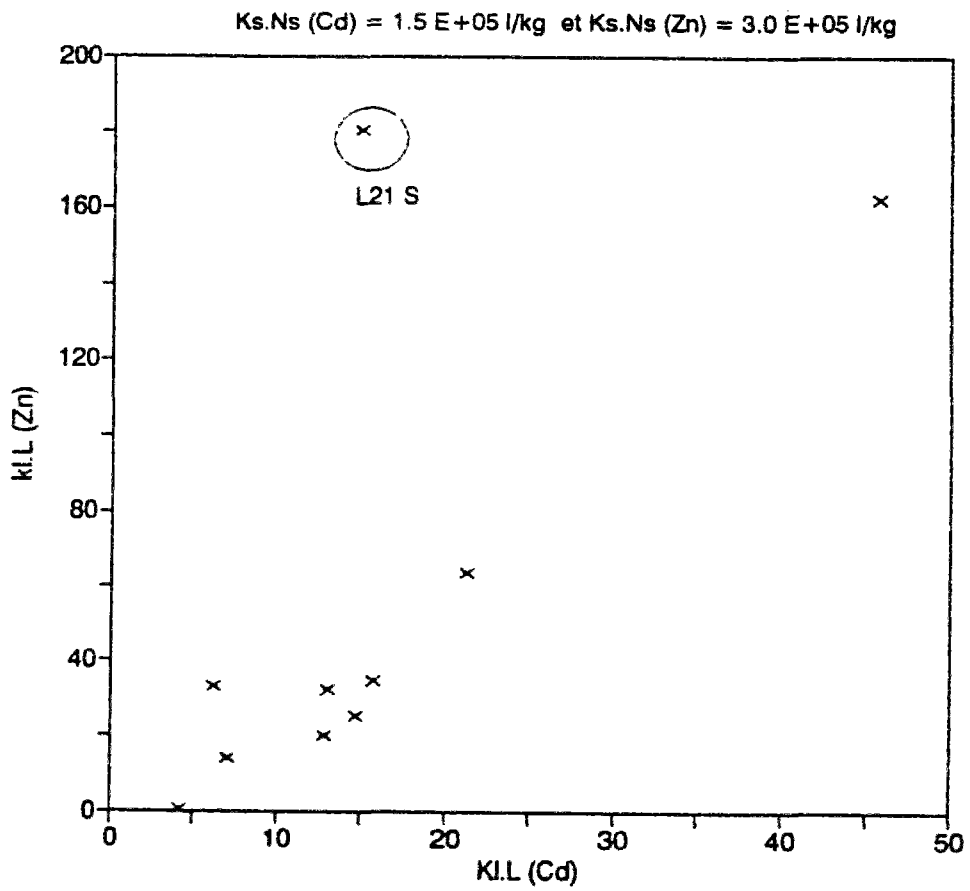
Dans un second cas, nous avons supposé $Ks.Ns_{(Zn)}$ peu variable par rapport à $Kl.L_{(Zn)}$. Nous donnons à $Ks.Ns_{(Zn)}$ une valeur constante et nous calculons $Kl.L_{(Zn)}$ par:

$$Kl.L_{(M)} = \frac{Ks.Ns_{(M)}}{FDC(M)} - K'_{(M)} \quad (4.38)$$

Nous adoptons pour $Ks.Ns_{(Zn)}$, la plus petite valeur qui permet d'avoir des valeurs de $Kl.L_{(Zn)}$ non négatives. Pour Cd, nous donnons à $Ks.Ns_{(Cd)}$ la valeur estimée ci-dessus et nous calculons aussi les variations de $Kl.L_{(Cd)}$ par l'équation (4.28). Dans ce deuxième cas, nous aboutissons à une corrélation positive entre les paramètres $Kl.L_{(Zn)}$ et $Kl.L_{(Cd)}$ avec une pente d'approximativement 3. (figure 4.14). Ce résultat montre l'existence d'un éventuel ligand qui serait plus réactif vis-à-vis de Zn que Cd, en accord avec les résultats connus de Bruland (1989, 1992), d'autant plus que le pouvoir complexant des ligands inorganiques est plus faible pour Zn. Cet éventuel ligand dissous serait donc à la base de la décroissance des FDC du Zn observée d'amont en aval. Il semble alors que le paramètre $Ks.Ns$ est vraisemblablement réellement peu variable.

Cependant pour les estuaires du Rhône et de l'Ebre, l'évolution de $1/FDC$ en fonction de K' ne montre aucune tendance dans le cas des deux métaux, indiquant que les deux

Figure 4.14: Relation entre les pouvoirs complexants des colloïdes vis-à-vis de Cd et Zn dans l'estuaire de la Lena.



paramètres $K_s.N_s$ et K_{1L} sont très variables. Les expériences d'adsorption de métaux sur des particules d'alumines (couvertes de matière organique ou non), nous informeront sur l'importance des variations des propriétés de surface des suspensions sur les FDC (chapitre 6). Cependant les expériences d'ajout d'EDTA nous permettront d'évaluer dans certains cas le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous (chapitre 5).

4.2.5. Comportement biogéochimique de Mn et Co dans les estuaires

Dans tous les estuaires étudiés, les FDC de Mn et Co montrent une tendance de décroissance variant de 0.5 à 1.5 en échelle logarithmique, selon la campagne et selon l'estuaire. Cette réduction des FDC ne peut pas être associée à une complexation par des ligands inorganiques car le pouvoir complexant de ces derniers est très faible dans le cas de Mn et Co.

Plusieurs auteurs ont suggéré l'existence de réactions de complexation compétitives à la surface des particules solides entre ces deux métaux et les cations bivalents d'eau de mer Ca^{2+} et Mg^{2+} (Davis, 1984, Midorikawa, 1990).

Pour Mn et Co, nous développons alors un modèle de complexation compétitive de surface bi-cations avec Ca et Mg. Les hypothèses adoptés sont semblables à celles effectuées pour le modèle d'échange d'ions (section 4.1.3).

$$FDC(M) = \frac{1}{K'(M)} \cdot \frac{K_s(M) \cdot N_{s,op}(M)}{1 + K_s(Ca)(Ca^{2+}) + K_s(Mg)(Mg^{2+})} \quad (4.39)$$

Avec $N_{s,op}$, les concentrations en sites de sorption à la surface des particules totaux en $mol.kg^{-1}$.

Les activités ioniques des ions calcium et magnésium sont calculées à partir des mesures in situ et corrigées par la formation de paires d'ions.

Etant donné la multitude des processus dans lesquels les ions métalliques Mn et Co

peuvent être impliqués, il est difficile d'admettre que les mécanismes d'échanges solide/liquide de Mn et de Co se limitent à un simple échange de cations. Dans le but d'évaluer l'étendue de cette hypothèse, nous n'essayons pas d'estimer les constantes de complexation de surface à partir des données expérimentales de FDC, mais nous essayons de voir l'importance relative de ce processus. Notons bien que la sorption de ces deux cations sur les particules artificielles ou naturelles suit une cinétique lente, et 4 heures de temps d'incubation sont insuffisantes pour atteindre l'équilibre. Les ordres de grandeur des valeurs des constantes calculées dans cette section, doivent être considérées avec réserve. Il faudra alors noter que le procédé expérimental utilisé lors des expériences de FDC élimine les effets des conditions anoxiques du milieu qui peuvent jouer un rôle important dans les échanges solide/liquide du Mn. Par ailleurs, certaines études ont montré que Mn et Co sont faiblement liés à la matière organique dissoute (Mantoura et al. 1978; Lazerte et al., 1990; Price et Morel 1990)

Dzombak et Morel (1990) ont fait une synthèse des études se rapportant à l'adsorption de métaux sur des hydroxydes de fer amorphes. Ils ont montré que pour les cations alcalino-terreux tels que Ca^{2+} et Sr^{2+} , les constantes de complexation intrinsèques de surface sont peu variables d'un cation à l'autre. Cependant pour les métaux de transition, ils ont montré l'existence d'une corrélation linéaire entre les constantes de complexation de surface intrinsèque et la constante de complexation de ces métaux avec les ions hydroxydes (OH^-). L'ion Mg^{2+} étant un alcalino-terreux, nous supposons que dans notre cas les constantes de complexation de surface de Ca et Mg sont égales, éliminant ainsi une variable supplémentaire du problème.

Nous commençons notre étude par l'estuaire de la Lena pour lequel nous avons obtenu la décroissance de FDC avec la salinité la plus régulière et la plus prononcée. En première approximation et par similarité avec Cs, nous supposons que les paramètres $K_{s(\text{Ca,Mg})}$, $K_{s(\text{Co})}$, $N_{s(\text{Co})}$ et $K_{s(\text{Mn})}$, $N_{s(\text{Mn})}$ sont peu variables. Dans ce cas, le problème revient à déterminer les valeurs moyennes de ces paramètres qui optimisent les écarts quadratiques entre les FDC expérimentaux et les FDC calculés par l'équation (4.39). Le calage du modèle ainsi défini est fait par $K_{s(\text{Ca,Mg})} = 1 \cdot 10^5 \text{ l.mol}^{-1}$ et $K_{s(\text{Mn,Co})} \cdot N_{s(\text{Mn,Co})} = 1.5 \cdot 10^7 \text{ l.kg}^{-1}$. Notons bien que la valeur de la constante de sorption intrinsèque sur des particules d'hydroxyde de fer donnée par

(Dzombak et Morel, 1990), $K_{s(Ca)} = 9.3 \cdot 10^4$. Cette valeur est à 9% égale à celle estimée par le modèle dans l'estuaire de la Lena. Par ailleurs, la constante moyenne de sorption intrinsèque de Co sur les particules d'hydroxyde de fer donnée par Dzombak et Morel (1990) a pour logarithme (-0.46). Cette valeur a été donnée pour l'équilibre:



Pour avoir une constante homogène avec la constante de complexation de surface K_s en M^{-1} , définie par le modèle de complexation de surface, il faut la corriger par la constante d'acidité de surface intrinsèque ($\log(K_{a1}^{\text{OH}}) = -7.29$). Ce qui donne $\log(K_{s(Co)}) = 6.83$ pour les particules d'hydroxyde de fer amorphes. Si on estime que le nombre de sites de surface est de l'ordre de 1 mol.kg^{-1} , les constantes de complexation de surface de Mn et Co pour les particules recueillies dans l'estuaire de la Lena ont pour logarithme (7.2). Donc les constantes de complexation de surface estimées par le modèle de complexation compétitive sont du même ordre de grandeur que les constantes de sorption intrinsèques calculées pour les hydroxydes de fer.

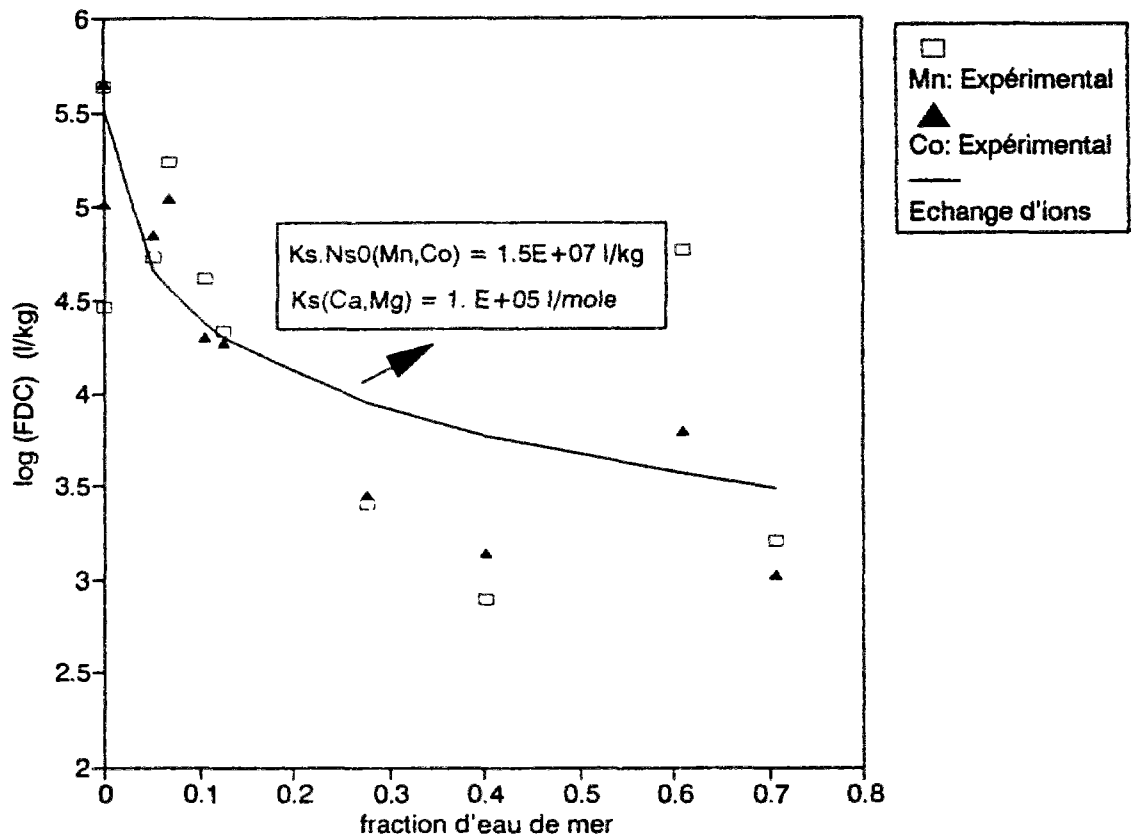
La comparaison des résultats du modèle avec ceux expérimentaux est présentée par la figure (4.15). Cette présentation montre que la réduction des FDC de Mn et Co lors du mélange estuarien dans la Lena peut être expliquée par la complexation compétitive avec Ca et Mg au niveau des sites de surface spécifiques.

Pour les autres estuaires, l'évolution des FDC de Mn et Co en fonction de la salinité n'est pas aussi régulière que pour l'estuaire de la Lena. Dans une deuxième approximation et tenant compte des hypothèses énoncées ci-dessus, nous supposons que $K_{s(Ca,Mg)}$ sont constantes et égales à $1 \cdot 10^5 \text{ l.mol}^{-1}$, et nous calculons les variations de $K_{s(Co,Mn)} \cdot N_{s(Mn,Co)}$ par:

$$K_{s(Co,Mn)} \cdot N_{s(Mn,Co)} = FDC(M) \cdot K'(M) \cdot (1 + K_{s(Ca)} \cdot (Ca^{2+}) + K_{s(Mg)} \cdot (Mg^{2+})) \quad (4.40)$$

Dans l'estuaire de Changjiang, bien que les particules en suspension soient assez homogènes, les paramètres $K_{s(Mn)} \cdot N_{s(Mn)}$ et $K_{s(Co)} \cdot N_{s(Co)}$ sont variables de plus de quatre unités

Figure 4.15: Modélisation de l'échange solide/liquide de Mn et Co par la complexation compétitive avec Ca et Mg dans l'estuaire de la Lena.



logarithmiques, et montrent une augmentation globale avec la salinité (figure 4.16.a). Exception faite pour la mission DH1 (janvier 1986) où $K_{s_{(Co)}} \cdot N_{s_{(Co)}}$ est relativement constant dans la zone estuarienne avec une valeur approximative de $4 \cdot 10^6 \text{ mol.kg}^{-1}$. Il semblerait alors que les particules marines sont plus réactives vis-à-vis de Mn et Co que les particules fluviales. Une conclusion pareille est hâtive et ne peut pas expliquer les fluctuations importantes de ces paramètres pour des échantillons de salinités semblables. Nous traçons alors l'évolution des réactivités de surface en fonction de la chaleur d'immersion HI. Rappelons que la chaleur d'immersion dans l'eau est représentative entre autre des forces d'adhésion à la surface qui incluent l'hydroxylation et la protonation des sites de surface. Dzombak et Morel (1990) ont montré l'existence d'une corrélation linéaire positive entre les constantes de complexation de surface intrinsèques de métaux avec leurs constantes de complexation par les ions hydroxydes. L'évolution de $K_{s_{(Mn)}} \cdot N_{s_{(Mn)}}$ et $K_{s_{(Co)}} \cdot N_{s_{(Co)}}$ en fonction de la chaleur d'immersion dans l'eau HI montrent une corrélation positive pour la mission DH3, alors que les variations de la chaleur d'immersion dans l'eau ne semble avoir aucun effet sur la réactivité des suspensions vis-à-vis de Mn et Co pour la mission DH1 (figure 4.16.b).

Dans le cas de l'estuaire de l'Ebre aussi les paramètres $K_{s_{O(Mn)}} \cdot N_{s_{O(Mn)}}$ et $K_{s_{O(Co)}} \cdot N_{s_{O(Co)}}$ sont très variables (5 unités logarithmiques) et montrent une nette corrélation avec la chaleur d'immersion dans l'eau HI (figures 4.17). De plus, pour les deux métaux et pour les deux missions, ces paramètres montrent une relation positive avec $K_s \cdot N_{s_{(Zn)}}$ et $K_s \cdot N_{s_{(Cd)}}$ calculés dans la section précédente. Indiquant qu'une fois les effets des ions majeurs soustraits, les processus qui gèrent les transferts de métaux entre eau et suspensions sont semblables pour les deux groupes de métaux. Ces processus semblent être aussi plus importants pour Mn et Co que pour Zn et Cd. Par contre uniquement pour la mission Liza (avril 1990), il existe une corrélation entre $K_{s_{(Mn)}} \cdot N_{s_{O(Mn)}}$ ou $K_{s_{(Co)}} \cdot N_{s_{O(Co)}}$ et $K_{s_{(Cs)}} \cdot N_{s_{O(Cs)}}$ qui est relativement peu variable par rapport au deux premiers.

En ce qui concerne les estuaires du Rhône et de l'Escaut, les processus qui contrôlent les échanges solide/liquide de Mn et Co semblent être plus compliqués. Les paramètres $K_{s_{(Mn)}} \cdot N_{s_{O(Mn)}}$ et $K_{s_{(Co)}} \cdot N_{s_{O(Co)}}$ sont aussi très variables et ne montrent pas de tendances

Figure 4.16.a: Evolution de $K_s.Ns_0(Mn, Co)$ en fonction de la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Changjiang.

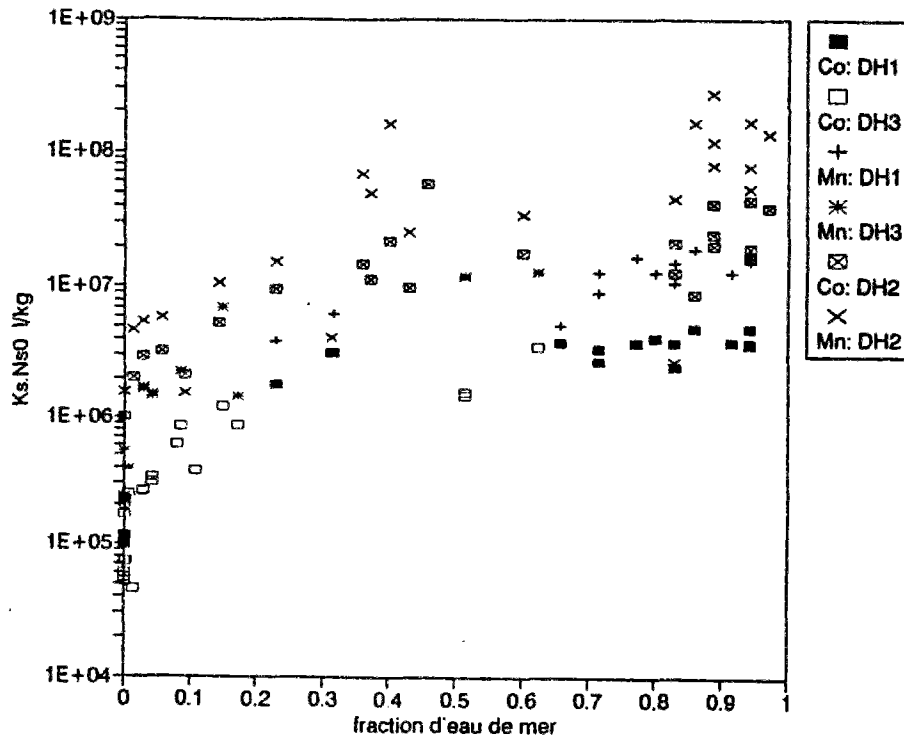


Figure 4.16b : Evolution de $K_s.Ns_0(Mn, Co)$ en fonction de HI dans l'estuaire du Changjiang.

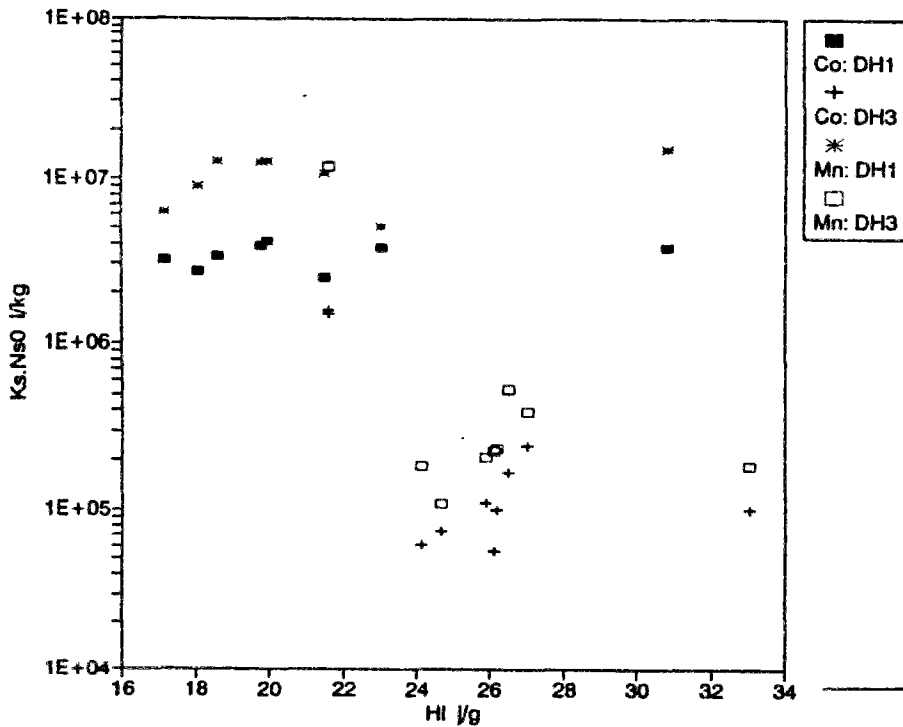


Figure 4.17.a: Evolution de la réactivité de surface des suspensions vis-à-vis de Mn et Co dans l'estuaire de l'Ebre.

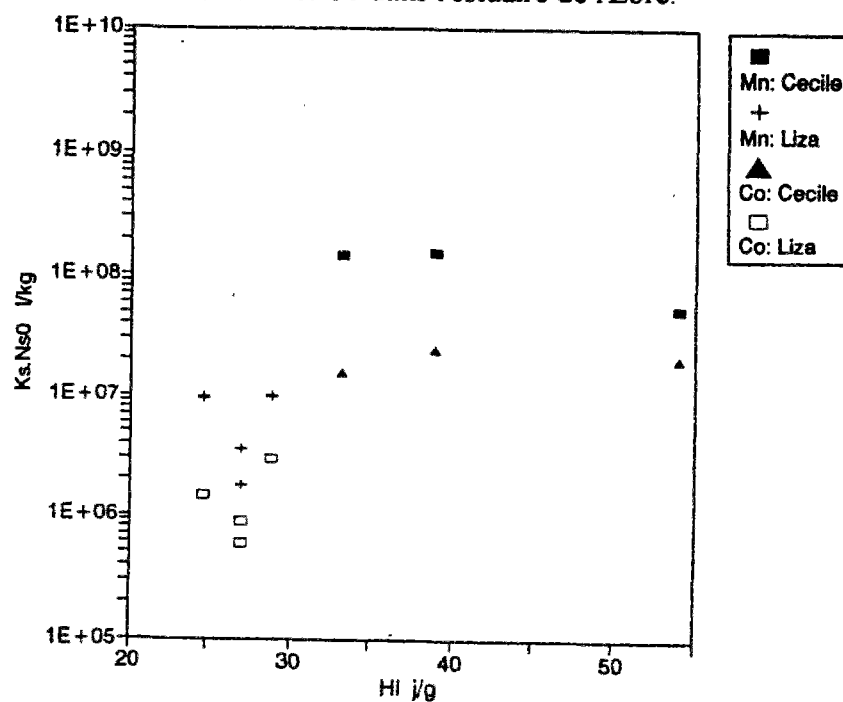
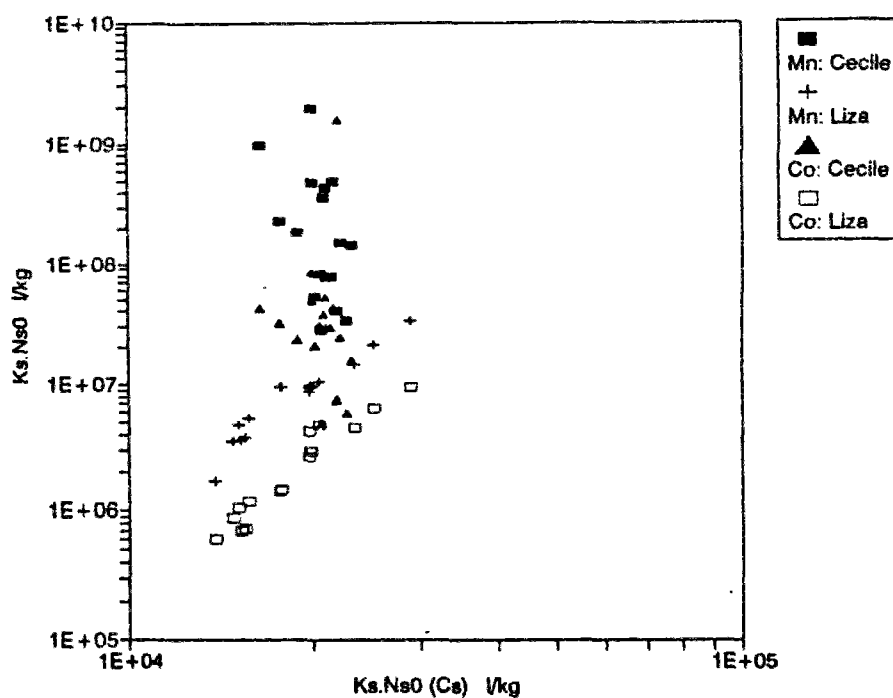


Figure 4.17.b: Relation entre la réactivité de surface des suspensions vis-à-vis de Mn et Co avec celle vis-à-vis de Cs dans l'estuaire de l'Ebre.



d'évolutions particulières avec les autres paramètres physico-chimiques (figure 4.18). Exception faite pour la mission Procor (Mai, 1992) où $N_{s(Co)}$ et $N_{s(Mn)}$ augmentent avec le POC; ce résultat est sûrement engendré par l'activité biologique des particules vivantes.

Dans cette section, nous avons mis en évidence l'importance des processus d'échange d'ions sur la sorption et désorption de Mn et Co dans les estuaires. D'autre part, nous avons montré que d'autres processus notamment reliés aux propriétés de surface sont extrêmement importants et sont à la base des grandes variations des FDC de ces deux métaux dans les estuaires. Une étude plus détaillée de l'effet de la matière organique particulaire sur les taux d'échange solide/liquide de ces deux métaux sera exposée dans le chapitre suivant.

Enfin dans l'estuaire de la Lena, les paramètres $K_{s(Co)} \cdot N_{s0(Co)}$ et $K_{s(Mn)} \cdot N_{s0(Mn)}$ sont beaucoup moins variables que dans les autres estuaires, et montrent une relation positive avec le POC.

4.3. Conclusion

La description de l'adsorption des métaux sur les particules naturelles par le modèle de complexation de surface nous a permis de quantifier l'effet des ions majeurs d'eau de mer sur les échanges solide/liquide de métaux lors du mélange estuarien. Cd et en moindres proportions Zn sont affectés par les réactions de complexation par les chlorures et les sulfates. Cependant Cs et en moindres proportions Mn et Co sont sujets aux réactions de complexation compétitives aux sites de sorption de surface avec les cations majeurs.

Nous avons montré que les échanges solide/liquide de Cd dans les estuaires peuvent être expliqués dans la plupart des cas par la formation de chlorocomplexes et de sulfate de cadmium dans la phase dissoute. Cependant pour certaines autres missions d'autres effets perturbent les profils de variation des FDC de ce métal tels que les effets des processus biologiques ou ceux relatifs à la variation des propriétés de surface des particules en

suspension. Dans le cas de Zn, les anions majeurs (Cl^- et SO_4^{2-}) jouent un rôle, mais moins dominant que dans le cas de Cd.

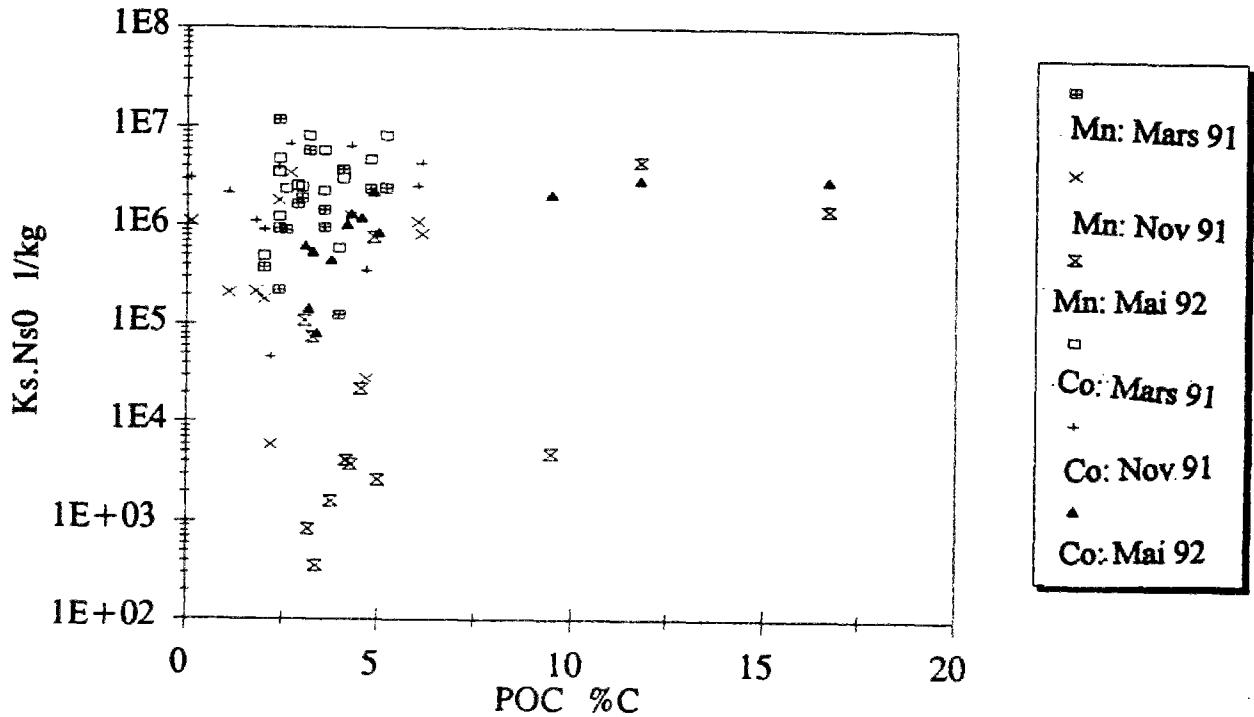


Figure 4.18: Evolution de la réactivité de surface des suspensions vis-à-vis de Mn et Co en fonction du COP dans l'estuaire du Rhône.

Les processus d'échanges d'ions avec les cations majeurs (K^+ , NH_4^+) à la surface des particules expliquent correctement et presque totalement les échanges solide/liquide de Cs dans les estuaires. Excepté dans la zone amont où certains effets peuvent provenir de la composition des particules ou des colloïdes. Pour Co et Mn, les cations majeurs (Ca^{++} , Mg^{++}) sont en principe un facteur important mais il y'a beaucoup d'autres processus qui masquent leurs effets.

La variation des propriétés de surface des particules, et spécialement la modification de la composante organique particulaire peut jouer un rôle très important dans les transferts de métaux à l'interface particule/solution. L'effet de la matière organique adsorbée à la surface de particules d'alumine sur les coefficients de distribution des métaux et plus précisément sur la

réactivité de surface des particules sera étudié dans le chapitre 6.

Enfin, la complexation des métaux par les sites de surface des colloïdes naturels et par les ligands organiques dissous (non détectables par filtration 0.4 μm) est très importante. Une estimation directe de la fraction de métal liée aux colloïdes et ligands organiques dissous s'impose pour la détermination correcte de la réactivité des particules vis-à-vis des métaux étudiés. Dans le chapitre 5 nous essayerons d'estimer pour certains métaux la fraction colloïdale ou organique à l'aide des expériences d'ajout d'EDTA.

Chapitre 5.

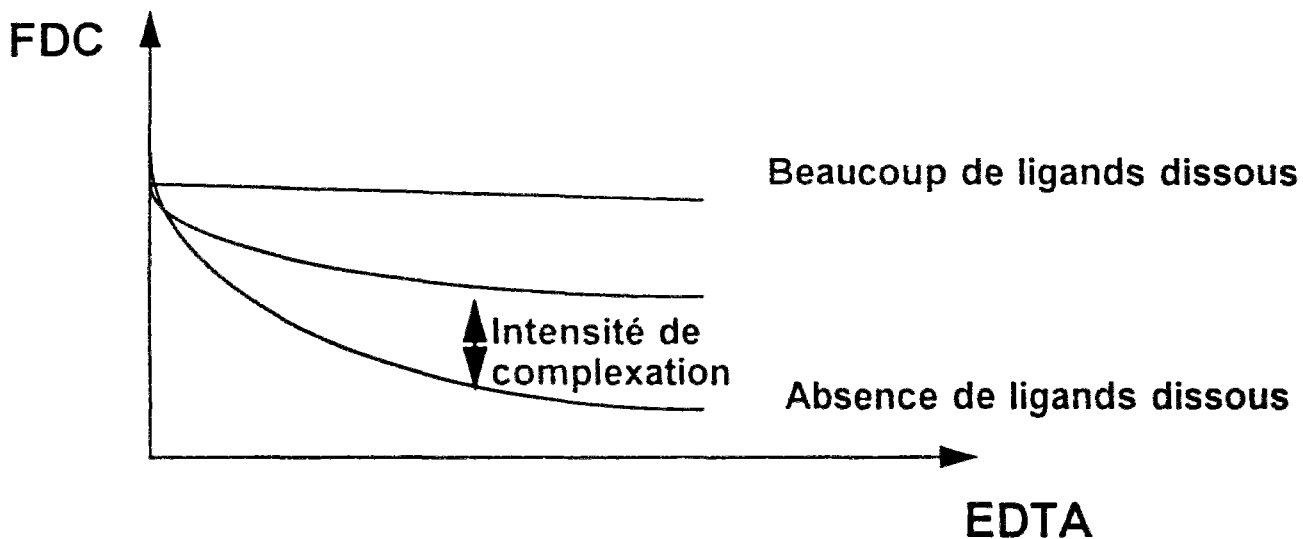
Complexation des métaux par les colloïdes naturels et ligands organiques dissous dans les estuaires

5.1 Introduction

Dans le milieu aquatique, de nombreuses interactions ont lieu entre différents composés organiques et inorganiques. Ces interactions ne sont pas bien caractérisées et souvent très peu connues. Pour faciliter l'étude des eaux naturelles, les géochimistes ont été amenés à séparer ces composés en groupes ayant certaines propriétés communes. Lors de l'étude de la spéciation des métaux dans les milieux estuariens et marins, la classification la plus commune est basée sur la distinction entre les particules en suspension et les composés dissous. En général, la séparation entre phase particulaire et phase dissoute se fait par filtration utilisant des filtres de 0.4 μ m ou 0.45 μ m de porosité. Le filtrat est alors un mélange de composés vraiment dissous (ions libres et molécules de faible poids moléculaire), de composés organiques dissous ou colloïdaux (virus, bactéries, protéines, peptides, polysaccharides,...) et de colloïdes inorganiques (aluminosilicates, oxydes et hydroxydes de métaux,...) souvent appelés colloïdes.

Le rôle des colloïdes et des composés organiques dissous dans les échanges solide/liquide des métaux dans le milieu aquatique est mal étudié (Wells et Goldberg, 1992). La composition des colloïdes et des ligands organiques dissous est presque inconnue (sauf quelques études spécifiques), et leur caractérisation s'avère nécessaire (Sigleo et al., 1982; Sempere, 1991). Les colloïdes et ligands organiques dissous contribuent à la fixation des métaux dans les milieux estuariens et marins et peuvent contrôler la partition de métaux entre les phases dissoutes et particulaires (Morel et Gschwend, 1987). Baskaran et al. (1992) et Baskaran et Santschi (1993) ont montré qu'il y a une cohérence entre la réactivité des colloïdes naturels et celle des particules détectées par filtration vis-à-vis de Pb, Be et Th.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la complexation des métaux par les colloïdes et les ligands organiques dissous estuariens. Une méthode simple a été développée servant à quantifier le pouvoir complexant de ces composés non détectables par filtration et à donner une spéciation des métaux entre les phases vraiment dissoute, colloïdale ou organique dissoute et particulaire. La méthode consiste à ajouter à une solution d'eau naturelle un ligand dissous puissant (EDTA) en faibles quantités. Dans le cas de présence d'une grande quantité de colloïdes et ligands dissous suffisamment réactifs vis-à-vis des métaux, l'ajout d'un peu d'EDTA n'a aucun effet sur les FDC. Au contraire, dans le cas d'absence de colloïdes et de ligands dissous les métaux sont complexés par l'EDTA dans la phase dissoute et les FDC baissent en fonction de la quantité d'EDTA ajoutée. En général on est situé dans un état intermédiaire, il est alors possible d'estimer l'intensité de complexation du filtrat par la différence entre la décroissance des FDC mesurés en fonction de la quantité d'EDTA ajoutée avec la décroissance théorique des FDC dans le cas d'absence de ligands dissous et de colloïdes (Schémas 1). Nous supposons que les complexes d'EDTA ne s'adsorbent pas à la surface des particules. La validité de cette hypothèse est discutée plus loin dans ce chapitre.



Schémas 1: Principe de l'ajout d'EDTA.

La méthode utilisée soulève trois problèmes. Le premier est ce que les réactions des métaux avec l'EDTA sont suffisamment rapides (temps de réaction < 4h) pour avoir des mesures fiables de FDC? Le second est le masquage de l'effet de l'EDTA par la complexation des métaux (spécialement Cd) par les anions majeurs d'eau de mer. Ces deux problèmes sont étudiés plus loin dans ce chapitre. Le troisième problème est que la concentration naturelle d'EDTA dans les eaux estuariennes est non négligeable. Dans ce cas faute de mesures, l'EDTA naturelle fait partie de la quantité de ligands dissous ou colloïdal total et inconnu L.

5.2 Méthodologie expérimentale

5.2.1 Principe des expériences d'ajout d'EDTA

L'EDTA (éthylène-diamine-tétra-acétate) est un produit chimique largement utilisé pour ses propriétés de complexant puissant. Sous la forme ionique l'EDTA a 4 charges négatives et a des constantes de complexation très élevées¹ avec tous les métaux étudiés exception faite du césium. La réaction de l'EDTA, notée Y, avec un métal bivalent M s'écrit:



β_i sont les constantes de stabilité des complexes H_i MEDTA en M^{2+} . Les grandeurs entre parenthèses sont les activités ioniques des espèces. Les valeurs de β_0 pour différents cations, et à force ionique nulle, sont données par le tableau 5.1 d'après Kotrly et Sucha (1985).

¹ Il faut remarquer que les constante de complexation de certains cations métalliques tel que Fe^{3+} et Cr^{3+} sont beaucoup plus élevées que celles de Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} et Mn^{2+} .

Tableau 5.1: Constantes de complexation de l'EDTA avec différents cations.

Métal	log (β_0)	log (β_1)	Métal	log (β_0)	log (β_1)
Cd⁺⁺	16.46	13.3	Ca⁺⁺	11.00	8.3
Mn⁺⁺	13.87	10.9	Mg⁺⁺	9.12	7.0
Co⁺⁺	16.31	14.6	Fe³⁺	25.1	19.8
Zn⁺⁺	16.50	14.7	Cr³⁺	23.4	

(log (K_{H1}) = 11.01 et log (K_{H2}) = 6.32).

L'EDTA ajoutée à l'échantillon d'eau naturelle (eau de fleuve ou eau de mer), à une concentration de 10^{-6} M et à pH=8, réagit quantitativement avec les ions calcium et magnésium. Dans ces conditions, la forme prédominante de complexes d'EDTA est CaEDTA^{2-} et MgEDTA^{2-} (Spencer, 1958; Sunda, 1984). Les concentrations en EDTA^{4-} , HEDTA^{3-} , FeEDTA^- et CrEDTA^- représentent dans ce cas une fraction négligeable de la quantité totale d'EDTA ajoutée (Duursma et Dawson, 1981).

L'ajout d'EDTA aux échantillons naturels marqués entraîne la complexation des radionucléides réduisant ainsi leurs adsorption à la surface des particules en suspension. Ceci est vrai seulement si les complexes de métaux avec l'EDTA ne se fixent pas à la surface des particules. Bowers et Huang (1986), Sunda (1984) et Osaki et al. (1990) ont montré qu'à pH 8, l'adsorption de complexes de métaux avec l'EDTA sur les particules solides (respectivement sur des particules d'alumine, une résine échangeuse d'ions "chelex" et du cilicagel) est négligeable. Donc l'ajout d'EDTA aux échantillons marqués entraînera une réduction des FDC des métaux qui réagissent avec l'EDTA (dans 4 heures de temps de réaction).

Nous utilisons le modèle de complexation de surface développé dans la section 4.1 pour décrire la répartition des métaux entre les phases dissoute et particulaire. Le coefficient de distribution rapide s'écrit dans ce cas:

$$FDC(M) = \frac{K_{s(M)} \cdot N_{s(M)}}{k'(M) + K_{l(M)} \cdot L_{(M)} + \beta_{0(M)} \cdot (Y^{4-}) + \beta_{1(M)} \cdot (HY^{3-})} \quad (5.2)$$

Nous rappelons que $K_{s(M)}$ est la constante de complexation de surface de M avec les sites de sorption à la surface des particules, elle est donnée en M^{-1} , $N_{s(M)}$ est le nombre molaire de sites de sorption particuliers spécifiques à M donné en mol.kg^{-1} , $k'(M)$ est le pouvoir complexant des anions majeurs d'eau de mer (sans dimension), $K_{l(M)}$ est la constante de complexation de M avec les colloïdes et autres ligands organiques, elle est donnée en M^{-1} , $L_{(M)}$ est la concentration en ligands organiques dissous ou colloïdaux spécifiques à M, donnée en M, $\beta_0(M)$ est la constante de complexation de M avec l'EDTA, donnée en M^{-1} , $\beta_1(M)$ est la constante de complexation de M avec HEDTA, donnée en M^{-1} , (Y^{4-}) est l'activité ionique de l'EDTA donnée en M^{-1} et $(HY^{3-})^1$ est l'activité ionique de HEDTA donnée en M^{-1} .

Considérons une quantité d'eau naturelle, partagée en différents échantillons, auxquels nous ajoutons différentes doses d'EDTA en solution. Pour un ajout de faibles quantités d'EDTA, le pH de la solution ne change pas. Donc les paramètres $K_{s(M)} \cdot N_{s(M)}$, $K_{l(M)} \cdot L_{(M)}$ et $k'(M)$ sont identiques pour les différents échantillons. Seuls (Y^{4-}) et (HY^{3-}) sont variables, et sont calculés proportionnellement à la concentration en EDTA ajoutée (Y_{tot}) par la technique MINEQL. Donc a priori, nous obtiendrons une décroissance hyperbolique des FDC en fonction de la quantité d'EDTA ajoutée. Pour chaque échantillon, $k'(M)$ est calculé en fonction de la salinité. Le FDC étant mesuré, il reste à déterminer deux inconnues $K_{s(M)} \cdot N_{s(M)}$ et $K_{l(M)} \cdot L_{(M)}$ qui représentent respectivement les réactivités globales des particules et des colloïdes ou ligands organiques dissous. Il suffit en principe d'avoir deux couples de mesure (FDC, Y_{tot}) pour accéder à une estimation de ces deux paramètres.

Donc, les expériences d'ajout d'EDTA à des échantillons d'eau naturels permettent de déterminer indirectement le pouvoir complexant des colloïdes et ligands organiques dissous

¹ (Y^{4-}) et (HY^{3-}) sont calculées en tenant compte uniquement des réactions de l'EDTA avec Ca^{2+} et Mg^{2+} . Les concentrations en (HY^{3-}) $i > 1$, sont négligeables.

naturels et la réactivité de surface globale des particules en suspension. Les résultats de telles expériences effectuées dans les estuaires du Rhône et de l'Escaut sont détaillés dans les sections suivantes.

5.2.2 Protocole expérimental

Les échantillons d'eau prélevés sont partagés en plusieurs aliquotes. Une demi heure après le marquage, nous ajoutons aux différents aliquotes des quantités variables d'EDTA.

Ces expériences ont été effectuées lors des missions Cyril (Mars 1991) et Viviane (Novembre 1991) dans l'estuaire du Rhône, et lors de la mission Mari dans l'estuaire de l'Escaut. Les quantités ajoutées d'EDTA sont de quelques dixièmes de μmoles .

Des expériences de cinétique de sorption de métaux sur des particules naturelles, avec ajout de quantités égales d'EDTA ont été effectuées lors des missions Cyril et Viviane dans l'estuaire du Rhône. Ces ajouts ont été effectués 30 min après le marquage également pour des échantillons de différentes salinités. Les mesures de FDC de ces expériences ainsi que les concentrations en EDTA ajoutée sont détaillés dans les tableaux A5.1 et A5.2 en annexe, et représentés dans les figures A5.1 et A5.2 en annexe aussi.

Le comportement cinétique de ces expériences est à priori différent de celui des expériences de marquage sans ajout d'EDTA. En effet, pour tous les métaux, exception faite du césium, deux processus cinétiques différents sont mis en jeu. Le premier est la cinétique de sorption classique de métaux à la surface des particules. Le second est la cinétique de complexation des métaux et des cations majeurs par l'EDTA. Le premier est un processus qui tend à accroître les FDC, alors que le deuxième tend à les diminuer. Quatre expériences de cinétiques avec ajout d'EDTA ont été effectuées dans le delta du Rhône: Cyril02 et Vivi08, des points de référence fluviaux prélevés en surface; Cyril06GV, un échantillon d'eau de mer prélevé à une profondeur de 5m; et Vivi10.2, un échantillon de surface prélevé dans la zone de

mélange.

Dans le cas de l'échantillon Cyril02, les FDC de tous les métaux augmentent jusqu'à 2 heures de temps de réaction. Entre 2 et 4 heures, les FDC de Zn, Cd et Mn baissent respectivement d'un facteur 5, 2 et 1.6 (figure A5.1 en annexe). Entre 4 et 24 heures de temps d'incubation, les FDC de ces trois métaux augmentent progressivement et se stabilisent à des valeurs du même ordre de grandeur que celles obtenues après 2 heures. Ce comportement ne peut pas être expliqué par la combinaison de deux cinétiques sensiblement d'ordre 1 (d'adsorption et de complexation). Nous pensons que les mesures de FDC du point 4 heures sont fausses pour un problème d'homogénéité des aliquotes. Dans le cas de Co les valeurs de FDC augmentent peu au delà de 2 heures de temps d'incubation.

Dans le cas de l'échantillon Cyril06GV, la cinétique de sorption observée est semblable à celle obtenue lors de l'expérience de sorption sans ajout d'EDTA (figure A5.1 en annexe). Les FDC augmentent fortement jusqu'à 4 heures de temps d'incubation, et continuent à augmenter légèrement jusqu'à un temps de 24 heures. Cependant, la valeur de FDC obtenue au bout de quatre heures de temps d'incubation est assez stable et les variations observées au delà de ce temps d'incubation sont comparables aux erreurs de mesure.

Pour l'échantillon Vivi08, nous ne disposons pas de mesures pour un temps inférieur à 4 heures. Les mesures de FDC obtenues sont constantes pour tous les métaux entre 4 et 8 heures de temps d'incubation.

Dans le cas de l'échantillon Vivi10.2, les FDC de Zn, Cd, Mn et Co baissent progressivement de 4 à 6 heures de temps d'incubation, puis se stabilisent (figure A.5.2 en annexe).

En conclusion, les expériences de cinétiques de sorption avec ajout d'EDTA ont montré un quasi équilibre des FDC des différents métaux au bout de quatre heures de temps

d'incubation. Toutes les mesures de FDC présentées dans les sections suivantes sont relatives à un temps d'incubation de 4 heures.

5.2.3 Résultats des mesures de FDC avec ajout d'EDTA

Nous présentons les résultats de mesures de FDC des cinq métaux en fonction de la concentration en EDTA par les tableaux, en annexe, A5.1 pour la mission Cyril, A5.2 pour la mission Viviane et A5.3 pour la mission Mari.

Lors de la mission Cyril, nous observons effectivement une décroissance des FDC de Zn avec l'ajout d'EDTA pour la majorité des échantillons. Cependant, les FDC de Mn, Co et Cd ne décroissent avec la concentration en EDTA que pour les échantillons amont d'eau douce (Cyril02 et Cyril 08) Les FDC de Cs ne varient pas avec l'ajout d'EDTA pour tous les échantillons. Dans l'estuaire, certains échantillons ne montrent une décroissance des FDC de Mn et Co que pour les fortes valeurs d'EDTA (Cyril7GV11, Cyril03GV et Cyril04.88), d'autres montrent des fluctuations irrégulières des FDC de Co et de Mn (stations Cyril04.40, Cyril07.18 et Cyril04GV), d'autres montrent des fluctuations des FDC de tous les éléments (stations Cyril04 20 et Cyril07.17) Les mesures de ces derniers échantillons ne sont pas traitées.

Lors de la mission Viviane, les expériences d'ajout d'EDTA ont montré que les FDC de Zn décroissent en fonction de la concentration totale en EDTA pour tous les échantillons, exception faite de l'échantillon Vivi06 l. où les valeurs de FDC ne varient pour aucun métal en fonction de l'ajout d'EDTA. Les FDC de Mn, Co et Cd décroissent nettement avec la concentration en EDTA pour les échantillons amonts d'eau douce (Vivi1 et Vivi8), alors qu'ils ne baissent pas pour les échantillons saumâtres et salés. Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment lors de la mission Cyril.

Lors de la mission Mari, comme pour les échantillons bruts, les limites de détection lors

du comptage du filtre sont atteintes pour Cd, Mn et Zn. Les FDC de Cs ne varient pas avec la concentration en EDTA, comme les résultats des deux premières missions. Cependant, les FDC de Co baissent légèrement avec la concentration en EDTA pour les échantillons Mari3, Mari4, Mari10 et Mari11.

Ces différences entre les comportements des différents métaux peuvent en grande partie être expliquées. Reprenons l'expression des FDC en fonction de l'activité ionique de l'EDTA:

$$FDC(M) = \frac{K_{s(M)} \cdot N_{s(M)}}{k'(M) + K_{l(M)} \cdot L_{(M)} + \beta_{0(M)} \cdot (Y^{4-}) + \beta_{1(M)} \cdot (HY^{3-})} \quad (5.3)$$

Notons bien que si $(k'(M) + K_{l(M)} \cdot L_{(M)})$ est très grand par rapport à $(\beta_{0(M)} \cdot (Y^{4-}) + \beta_{1(M)} \cdot (HY^{3-}))$, aucune variation des FDC en fonction de la quantité d'EDTA ajoutée n'est observée. Dans le cas contraire, l'effet du terme $(k'(M) + K_{l(M)} \cdot L_{(M)})$ est insignifiant par rapport aux erreurs de mesure de FDC. Dans les deux cas, il est impossible d'estimer le pouvoir complexant des colloïdes et autres ligands dissous $K_{l(M)} \cdot L_{(M)}$ grâce à la technique d'ajout d'EDTA. Donc le paramètre $(\beta_{0(M)} \cdot (Y^{4-}) + \beta_{1(M)} \cdot (HY^{3-}))$ doit être du même ordre de grandeur que $(k'(M) + K_{l(M)} \cdot L_{(M)})$, ni trop grand, ni trop petit. De plus, si $K'(M)$ est très grand par rapport à $K_{l(M)} \cdot L_{(M)}$, on ne pourra pas mesurer $K_{l(M)} \cdot L_{(M)}$.

Comme il n'existe pas de valeur qui convienne à tous les métaux, le choix de la concentration d'EDTA à ajouter est très difficile. Les concentrations utilisées dans notre étude conviennent à Zn, mais elles ne sont pas toujours adéquates pour les autres métaux.

En tenant compte de la complexation de l'EDTA par les cations majeurs Ca^{++} et Mg^{++} , et pour une concentration totale ajoutée d'EDTA de $1 \mu\text{mole.l}^{-1}$, nous calculons le terme $(\beta_{0(M)} \cdot (Y^{4-}) + \beta_{1(M)} \cdot (HY^{3-}))$ pour de l'eau de fleuve et de l'eau de mer (tableau 5.2). Nous supposons que toutes les réactions ont atteint leurs équilibres.

Tableau 5.2 : Comparaison des pouvoirs complexant de l'EDTA à 1µmole/l ($(\beta_{\alpha(M)}(Y^{4-}) + \beta_{1(M)}(HY^{3-}))$) et des anions majeurs ($k'(M)$) vis-à-vis des métaux étudiés dans l'eau de fleuve et l'eau de mer.

Métal	$(\beta_{\alpha(M)}(Y^{4-}) + \beta_{1(M)}(HY^{3-}))$ eau du Rhône (Cyril02)	$(\beta_{\alpha(M)}(Y^{4-}) + \beta_{1(M)}(HY^{3-}))$ eau de mer (Cyril04.40)	$k'(M)$ eau du Rhône (Cyril02)	$k'(M)$ eau de mer (Cyril04.40)
Zn	$1.01 \cdot 10^3$	39.2	2.37	7.02
Cd	$9.20 \cdot 10^2$	35.7	2.26	164.15
Mn	2.37	$9.18 \cdot 10^{-2}$	2.24	4.33
Co	$6.51 \cdot 10^2$	25.3	2.25	4.65

Dans le cas du zinc, le pouvoir complexant de l'EDTA à 10^{-6} M est nettement plus élevé que le pouvoir complexant des ions chlorures et sulfates $k'(Zn)$. Le fait que les FDC de Zn décroissent avec l'ajout d'EDTA pour la majorité des échantillons montre que le terme $(\beta_{\alpha(Zn)}(Y^{4-}) + \beta_{1(Zn)}(HY^{3-}))$ est du même ordre de grandeur, sinon plus grand que le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous $Kl_{(Zn)} \cdot L_{(Zn)}$.

Les mêmes remarques peuvent être formulées pour le cadmium pour les échantillons d'eau douce. Par contre, l'effet de l'EDTA est nettement moins important que celui des chlorures et sulfates, et est masqué pour les échantillons salés (tableau 5.2). Ceci explique le fait que les FDC de Cd ne varient pas avec l'ajout d'EDTA pour les échantillons marins et saumâtres. Des ajouts de plus grandes quantités d'EDTA (de l'ordre de 10^{-5} M) devrait être adoptés pour avoir des variations significatives des FDC de ce métal dans ces zones, mais dans ce cas les limites de détection peuvent être atteinte lors du comptage du filtre, et les FDC ne sont plus mesurables. De plus on risque toujours d'avoir $k'(M) \gg Kl_{(M)} \cdot L_{(M)}$.

Dans le cas du manganèse, l'effet sur les FDC de la complexation par l'EDTA n'est pas significatif (tableau 5.2). Les variations provoquées par les concentrations d'EDTA utilisées dans ce travail sont inférieures aux erreurs de mesure. Des quantités beaucoup plus grandes (de l'ordre de 10^{-4} M) devrait être ajoutées pour avoir des variations significatives des FDC. Par

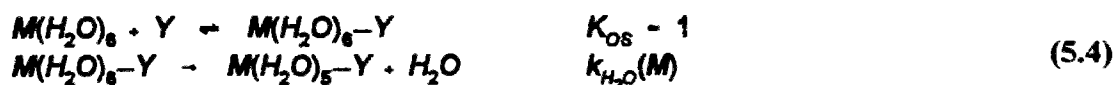
ailleurs, la décroissance des FDC de ce métal avec la concentration en EDTA, observée pour certains échantillons n'est pas justifiée par les ajouts d'EDTA effectués. Remarquons aussi que les profils de variation des FDC de ce métal avec l'EDTA montrent souvent des fluctuations. Celles-ci sont en partie dues aux importantes erreurs de mesure des FDC de Mn.

Dans le cas du cobalt, le pouvoir complexant de l'EDTA à une concentration totale de $10^{-6}M$, $\beta_{(Co)}(Y^4)$ est nettement plus élevé que le pouvoir complexant des chlorures et sulfates $k'(Co)$ (tableau 5.2). Cependant, le fait que les FDC de ce métal ne décroissent pas systématiquement avec l'ajout d'EDTA peut être engendré par deux facteurs. Le premier est que le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous $Kl_{(Co)}L_{(Co)}$ est très grand par rapport à $\beta_{(Co)}(Y^4)$. Le deuxième est que la réaction de l'EDTA avec Co est très lente et nécessite plus de 4 heures de temps de réaction. Les problèmes de cinétique seront étudiés dans la section 5.2.4.

5.2.4 Importance des cinétiques de complexation des métaux par l'EDTA

Les constantes de complexation données par le tableau 5.1 sont estimées pour des réactions en équilibre. Ces réactions sont-elles suffisamment rapides pour atteindre l'équilibre au bout de 4 heures de temps d'incubation?

La réaction d'un métal M avec l'EDTA notée Y peut être décomposée en une réaction de coordination à la sphère externe de l'ion métallique et d'une réaction plus lente de perte de molécule d'eau à la sphère interne (Hering et Morel, 1990):



Les cinétiques des réactions de complexation des métaux avec l'EDTA peuvent être décrites par des vitesses de réaction du deuxième ordre, où pour simplifier, les H₂O liés à M

ne sont pas mentionnés (Hering et Morel, 1988b)¹.

$$\frac{d [MY]}{dt} = k_f \cdot [M] \cdot [Y] - k_2 \cdot [MY] \quad (5.5)$$

avec:

$$\beta_{0(M)} = \frac{(M \cdot Y^2)}{(Y^4) \cdot (M^2)} = \frac{k_f}{k_2} \quad (5.6)$$

Etant donné que les constantes de complexation des métaux avec l'EDTA β_0 sont très grandes (tableau 5.1), il en résulte que les constantes k_2 sont très faibles par rapport à k_f .

La vitesse de réaction de l'EDTA avec M (k_f en $M^{-1} \cdot s^{-1}$) s'écrit en fonction de la constante de coordination à la sphère externe de l'ion métallique K_{OS} et de la constante de réaction au niveau de la sphère interne $k_{H_2O}(M)$ (taux de perte d'une molécule d'eau du composé intermédiaire formé).

$$k_f(M) = K_{OS} \cdot k_{H_2O}(M) \quad (5.7)$$

La formation du complexe à la sphère externe est rapide et est essentiellement contrôlée par des processus du type physique (diffusion, forces électrostatique) (Margerum et al., 1978). Les taux de perte d'une molécule d'eau par les cations métalliques utilisés (Cd, Zn, Mn, Co, Ca et Mg) ont été listés par Margerum et al. (1978). Ces auteurs ont montré que $\log(k_{H_2O})$ est en corrélation linéaire négative avec le rapport Z/r_i , où Z est la charge de l'ion métallique et r_i est le rayon ionique du métal. Morel et Hering (1993) ont montré qu'il existe une corrélation linéaire positive entre $\log(k_f^{EDTA})$ et $\log(k_{H_2O})$ pour des métaux bivalents.

Dans les eaux naturelles et dans le cas d'une concentration ajoutée en EDTA de 10^{-6} M, la quasi totalité de l'EDTA est complexée par les ions calcium, étant donné que la concentration en Ca^{++} est au moins 1000 fois plus grande que celle de l'EDTA (Spencer, 1958; Sunda, 1984;

¹ $M(H_2O)_2 \rightarrow Y$ est noté MY pour les équations suivantes.

Duursma et Dawson, 1981). Donc la complexation des métaux par l'EDTA est en réalité une réaction d'échange d'ions:



Kuempel et Schapp (1968), d'après Margerum et al. (1978), ont mesuré la vitesse de réaction de la réaction (5.8) pour Cd et ont estimé une constante de cinétique de réaction k'_r de $2.3 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$.

Dans le cas où la concentration totale en EDTA est beaucoup plus grande que la concentration en métal (ce qui est le cas de Cd, Zn, Co et Mn), la cinétique de la réaction (5.8) s'écrit:

$$\frac{d[\text{MY}]}{dt} = - \frac{d[\text{M}]}{dt} = k'_r \cdot [\text{Ca-Y}] \cdot [\text{M}] \quad (5.9)$$

$[\text{M}]_0$, étant la concentration en métal libre avant ajout d'EDTA, la concentration de métal non complexé $[\text{M}]$ est calculée en fonction du temps de réaction t par l'intégration de l'équation (5.9).

$$[\text{M}] = [\text{M}]_0 \cdot e^{-k'_r [\text{Ca-Y}] t} \quad (5.10)$$

Nous définissons le temps de demi-réaction $\tau_{0.5}$ comme étant le temps nécessaire pour que la moitié de la quantité de métal de départ réagisse avec l'EDTA, soit:

$$e^{-k'_r [\text{Ca-Y}] \tau_{0.5}} = 0.5 \quad (5.11)$$

Dans le cas d'une concentration totale ajoutée d'EDTA de 10^{-6} M , le temps de demi réaction $\tau_{0.5}$ vaut approximativement 0.8 heures dans le cas de Cd. Donc l'échelle de temps de 4 heures utilisée lors des expériences de marquage est suffisante pour que la réaction de complexation de Cd avec l'EDTA ajoutée atteignent un état proche de l'équilibre.

La réaction (5.8) peut être décomposée en une réaction de dissociation du composé

CaY ensuite en une réaction de formation de MY. Pour un ajout d'un mélange de métaux à une solution d'eau naturelle les cinétiques des réactions (5.8) pour chaque métal différent par la vitesse de formation de MY. Les constantes de ces cinétiques sont exprimées par le principe d'Eigen (soit $k_r(M) = K_{os} \times k_{H_2O}(M)$), Margerum et al. (1978) et Hering et Morel (1990) donnent des valeurs de $k_{H_2O}(Cd)$, $k_{H_2O}(Zn)$ et $k_{H_2O}(Co)$ respectivement de $10^{8.1}$, $10^{8.1}$ et 10^6 . Nous en déduisons que la cinétique de réaction de Zn avec l'EDTA peut être du même ordre de grandeur que celle de Cd et est donc acceptable, alors que celle de Co est beaucoup plus lente (d'un facteur 100). ce qui explique le fait que les FDC de Co ne décroissent pas avec l'ajout d'EDTA au bout de 4 heures de temps d'incubation.

En conclusion, le temps d'incubation de 4 heures adopté pour les expériences de mesure de FDC, est suffisant pour que les réactions de complexation de Cd, et Zn avec l'EDTA, aux concentrations usuelles, se rapprochent de l'équilibre. Dans ce cas l'hypothèse de réactions en équilibre effectuée dans la section précédente est valable. Dans le cas de Co, les cinétiques de réaction avec l'EDTA sont très lentes

Dans les sections suivantes nous présentons les pouvoirs complexants des colloïdes et des ligands organiques dissous vis-à-vis de Zn et Cd, tels que nous les avons mesurés par ajout d'EDTA. Ceci nous permet d'effectuer des spéciations de ces deux métaux entre les phases vraiment dissoute, particulaire et colloïdale ou dissoute organique.

5.3 Partition des métaux entre les phases vraiment dissoute (inorganique), colloïdale (organique dissoute) et particulaire

L'utilisation du modèle de complexation de surface pour la description de la sorption des métaux sur les particules solides lors de l'interprétation des résultats des expériences d'ajout d'EDTA permet d'estimer la réactivité de surface des particules $K_{s(M)} \cdot N_{s(M)}$ et le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous naturels $Kl_{(M)} \cdot L_{(M)}$.

5.3.1 Méthode de calcul

Dans le cas de réaction en équilibre, l'expression des FDC est donnée par l'expression (5.3). Il est alors possible de réécrire autrement cette équation en exprimant (YH^2) en fonction de (Y^4)

$$\frac{1}{FDC(M)} = \frac{\beta_{0(M)} + \beta_{1(M)} \cdot K_{n1} \cdot (H^+)}{K_{s(M)} \cdot N_{s(M)}} \cdot (Y^4) + \frac{k'(M) + K_{l(M)} \cdot L(M)}{K_{s(M)} \cdot N_{s(M)}} \quad (5.12)$$

K_{n1} est la constante de protonation de l'EDTA ($\log(K_{n1}) = 11$ à activité ionique nulle). L'activité ionique de l'EDTA est conditionnée par les réactions de complexation avec Ca et Mg. Elle est exprimée en fonction de la concentration totale ajoutée $[Y_A]$ et des constantes de complexation de Ca et Mg avec l'EDTA par:

$$(Y^4) = \frac{[Y_A]}{(\beta_{0(Mg)} + \beta_{1(Mg)} \cdot K_{n1} \cdot (H^+)) \cdot [Mg^{2+}] + (\beta_{0(Ca)} + \beta_{1(Ca)} \cdot K_{n1} \cdot (H^+)) \cdot [Ca^{2+}]} \quad (5.13)$$

Pour chaque échantillon, nous disposons de n couples $(1/FDC_i(M), (Y^4)_i)$, les paramètres $K_{s(M)} \cdot N_{s(M)}$ et $(k'(M) + K_{l(M)} \cdot L(M))$ sont calculés par une régression linéaire.

Les mesures de FDC sont faites avec des erreurs plus ou moins importantes, qui sont calculées en fonction des erreurs de comptage et des erreurs de mesure de poids des filtres. Pour chaque mesure de FDC nous calculons $FDC_i(M)_{max}$ et $FDC_i(M)_{min}$, nous utilisons ensuite une distribution uniforme pour tirer pour chaque échantillon i une valeur de $FDC_i(M)$ comprise chacune entre $FDC_i(M)_{min}$ et $FDC_i(M)_{max}$. Nous effectuons N_{cal} tirages de n couples $(FDC_i(M), (Y^4)_i)$, pour lesquels nous calculons les paramètres de la régression. Nous obtenons ainsi N_{cal} valeurs de paramètres optimaux, qui serviront à calculer la valeur moyenne et les bornes supérieure et inférieure de chaque paramètre. Le nombre N_{cal} est suffisamment grand pour que les variations des valeurs moyennes, minimales et maximales des paramètres de la régression entre deux itérations deviennent négligeables. Nous déterminons ensuite la réactivité

de surface des particules $K_{s(M)} \cdot N_{s(M)}$ et le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous $K_{l(M)} \cdot L_{(M)}$ ainsi que les erreurs relatives maximales des deux paramètres. Les figures A.5.3, en annexe, sont une illustration des résultats de la méthode de calcul utilisée.

5.3.2 Partition du Zinc entre les phases vraiment dissoute (inorganique), colloïdale (organique dissoute) et particulaire dans l'estuaire du Rhône

Les expériences d'ajout d'EDTA ont montré une décroissance des FDC pour la majorité des échantillons. Nous calculons par la méthode présentée dans la section 5.3.1 le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous vis-à-vis de ce métal $K_{l(Zn)} \cdot L_{(Zn)}$ et la réactivité de surface des particules $K_{s(Zn)} \cdot N_{s(Zn)}$.

Le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous vis-à-vis de Zn varie entre 0.5 et 270 dans l'estuaire du Rhône. Nous rappelons que pour un ajout d'EDTA total de $1 \mu\text{M}$, le pouvoir complexant de l'EDTA $\beta_{(Zn)} \cdot (Y^+)$ vaut $1.01 \cdot 10^3$ dans le fleuve du Rhône et 39.2 pour l'eau de mer. Cependant le pouvoir complexant des anions majeurs varie de 2.37 à 7.02. Nous vérifions ainsi que les termes du dénominateur de l'équation (5.3) sont du même ordre de grandeur ce qui explique la décroissance des FDC avec l'ajout d'EDTA observée pour la majorité des échantillons.

Dans le cas de l'échantillon Vivi5.1, le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous est très faible comparé à $(k'(Zn) + \beta_{(Zn)} \cdot (Y^+))$, alors que dans le cas des échantillons Cyril4.20m, Cyril4.88m et Vivi6.1, les limites de détection sont atteintes lors du comptage des filtres.

Le pouvoir complexant des sites de surface particulaire vis-à-vis d'un métal M peut être calculé par le produit entre la réactivité de surface des particules $K_{s(M)} \cdot N_{s(M)}$ (en $\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$) et la concentration en MES (en $\text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$). Nous calculons dans le cas de Zn ce produit et nous le comparons au pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous naturels. La

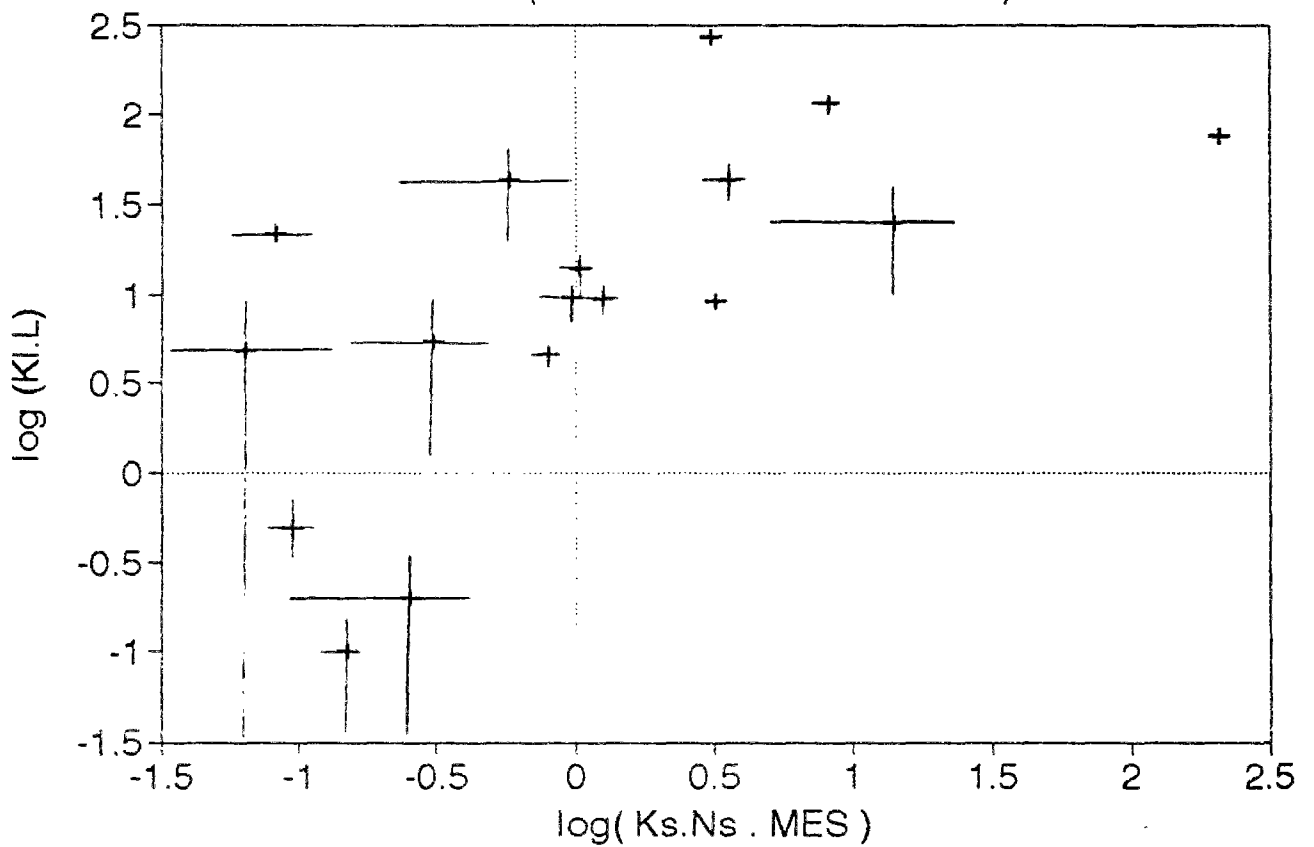
figure 5.1 représente la variation du logarithme du pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous en fonction de celui des groupements de surface des particules. Nous notons que le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous est dans la plupart des cas plus grand que celui des particules. Par ailleurs, il existe une relation positive entre les deux pouvoirs, indiquant que les échantillons ayant des particules très réactives vis-à-vis de Zn ont également des colloïdes et ligands organiques dissous très réactifs (et vis versa). Ce résultat est en accord avec ceux de Gschwend et Wu (1985) qui montrent que la nature et composition des particules et des colloïdes naturels sont semblables.

Dans l'estuaire du Rhône, et pour les deux missions, les réactivités de surface des particules naturelles $K_{s(Zn)} \cdot N_{s(Zn)}$ dans la zone fluviale sont plus grandes (d'un facteur 10 en moyenne) que celles dans les zones estuariennes et marines (figure A5.4 en annexe). ce résultat montre que les particules fluviales sont globalement plus réactives vis-à-vis de Zn que les particules marines.

Le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous $K_{l(Zn)} \cdot L_{(Zn)}$ des échantillons fluviaux est plus grand que dans le reste de l'estuaire d'un facteur supérieur à 10. Comme il est difficile de dissocier les deux composantes de ce produit, ce résultat peut montrer que les colloïdes (ligands organiques) fluviaux sont plus réactifs que les colloïdes (ligands organiques) marins. Ou bien, il peut être dû au fait que l'eau de fleuve contient plus de colloïdes (ligands organiques) que l'eau de mer. Ce dernier résultat a été mis en évidence par des expériences de titrage acide/base qui ont montré que le pouvoir tampon de l'eau de fleuve filtrée est 5 fois plus élevé que celui de l'eau de mer², après élimination des carbonates et des bicarbonates. Par ailleurs, $K_{s(Zn)} \cdot N_{s(Zn)}$ et $K_{l(Zn)} \cdot L_{(Zn)}$ ne montrent aucune tendance régulière de variation avec respectivement COP et COD, (figures A5.5 en annexe), indiquant encore une fois que les mesures de COP et de COD sont insuffisantes pour caractériser l'effet de la matière

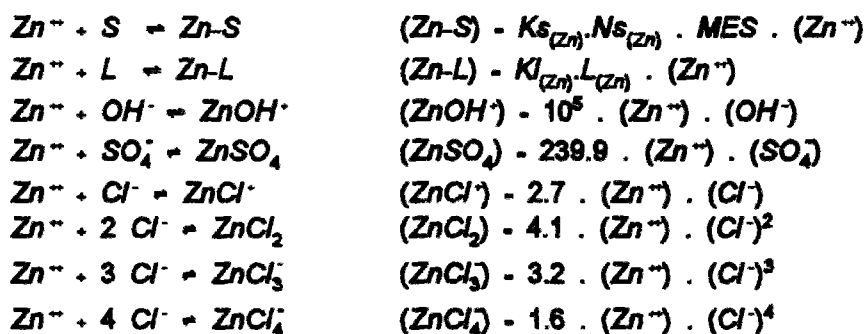
² Ces expériences ont été effectués dans le cadre de cette thèse mais nous avons jugés qu'il était inutile de présenter les détails expérimentaux.

Figure 5.1: Variation du pouvoir complexant des colloïdes et ligands organiques dissous en fonction du pouvoir complexant des particules vis-à-vis de Zn dans l'estuaire du Rhône (missions Mars et Novembre 1991)



organique sur le transfert des métaux dans le milieu naturel.

La connaissance des paramètres $K_{s(Zn)} \cdot N_{s(Zn)}$ et $K_{l(Zn)} \cdot N_{l(Zn)}$ nous permet d'effectuer pour chaque échantillon une spéciation précise de ce métal entre les phases vraiment dissoute (composés inorganiques dissous), colloïdale (colloïdes minéraux et organiques, et ligands organiques dissous) et particulaire (particules de taille $> 0.4 \mu m$). Nous utilisons un modèle basé sur la technique MINEQL pour résoudre l'équilibre:



Les résultats des calculs des fractions vraiment dissoute (inorganique), colloïdale ou organique dissoute et particulaire sont présentés par les figures en annexe A5.6 respectivement pour les missions Cyril et Viviane.

La fraction de Zn liée aux anions majeurs varie de 0.8 à 5.7% pour l'eau douce de fleuve et de 10 à 91.8% dans le reste de l'estuaire. La fraction de Zn lié aux autres ligands organiques dissous et colloïdes naturels varie entre 26.1 et 98% pour l'eau douce de fleuve et entre 0 et 85% pour les échantillons estuariens. La fraction particulaire de métaux varie pour les échantillons d'eau douce de 1.1 à 73% et pour l'eau prélevée dans la zone estuarienne de 0.3 à 19%.

5.3.3 Spéciation du cadmium entre les phases vraiment dissoute (inorganique), colloïdale (organique dissoute) et particulaire dans le Rhône

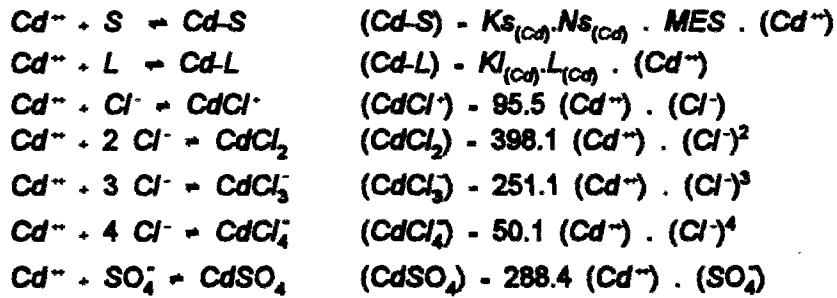
Les résultats des expériences d'ajout d'EDTA ont montré une décroissance des FDC(Cd) avec la concentration en EDTA uniquement pour les échantillons fluviaux du Rhône. Nous calculons de la même façon que pour Zn, le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous vis-à-vis du cadmium $K_{l(Cd)} \cdot L_{(Cd)}$ et la réactivité de surface des particules $K_{s(Cd)} \cdot N_{s(Cd)}$ pour les échantillons prélevés dans l'eau douce du Rhône (Cyril02, Cyril08, Viviane01 et Vivi08).

Le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous, $K_{l(Cd)} \cdot L_{(Cd)}$ varie de 2 à 1200, alors que la réactivité de surface des particules $K_{s(Cd)} \cdot N_{s(Cd)}$ varie de $1.3 \cdot 10^4$ à $8.2 \cdot 10^6 \text{ l.kg}^{-1}$ (tableau 5.3)

Dans le cas de tous les autres échantillons, le pouvoir complexant de l'EDTA ajoutée $\beta_{(Cd)}(Y^4)$ est très faible par rapport au pouvoir complexant des ligands dissous (inorganiques, organiques et colloïdaux minéraux) calculé par $(k'(Cd) + K_{l(Cd)} \cdot L_{(Cd)})$. La complexation du Cd par les chlorures en mer contribue beaucoup à l'augmentation de ce dernier terme. Des quantités d'EDTA plus importantes devraient être ajoutées pour avoir une variation significative des FDC de ces échantillons

Nous calculons le pouvoir complexant des sites de surface particulaire vis-à-vis de Cd ($K_{s(Cd)} \cdot N_{s(Cd)} \cdot \text{MES}$). Ce paramètre est toujours inférieur à $K_{l(Cd)} \cdot L_{(Cd)}$ et varie de 1 à 131.2 pour les échantillons d'eau du Rhône.

Nous utilisons le même modèle que pour Zn pour déterminer une spéciation du Cd entre les phases vraiment dissoute (inorganique), colloïdale (organique dissoute) et particulaire et pour résoudre l'équilibre



La fraction de Cd complexée par les chlorures et sulfates varie de 0.2 à 41% dans l'eau du Rhône. La fraction de Cd liée aux ligands organiques dissous et colloïdes naturels varie de 40.4 à 89.8%. Cependant, la fraction particulaire de Cd varie de 10 à 37% (figure A5.6.c en annexe).

Tableau 5.3: Estimations de Ks.Ns et KIL de Zn et Cd dans l'estuaire du Rhône.

Nom de l'échantillon	profondeur (m)	salinité (ppt)	MES mg/l	P.O.C. %C	D.O.C. (mg/l)	Ks.Ns /kg	Zinc			Cadmium			Zinc (Ks.Ns)/MES	
							err.max(Ks.Ns) %	KIL	err.max(KIL) %	err(Ks.Ns) %	KIL	err(KIL) %		
Cyrlil 02	0.2	0.1	100.0	2.0	3.54	2.1E+06	3.7	7.5E+01	8.6	1.2E+06	5.7	2.0E+02	26.0	211.00
Cyrlil 03	0.2	8.2	25.0	3.0	3.05	1.3E+05	7.7	9.2E+00	10.4					3.20
Cyrlil 03 GV	1	22.0	18.5	4.1		1.9E+05	23.0	4.3E+01	25.6					3.55
Cyrlil 04 GV	1	17.9	10.0	2.6	2.12	1.5E+04	20.1	1.0E-01	74.2					0.15
Cyrlil 04 20m	20	36.9	5.0	2.9	2.88	ND	ND	ND	ND					
Cyrlil 04 40m	40	38.0	3.7	2.4	2.4	1.6E+05	61.7	4.3E+01	66.0					0.58
Cyrlil 04 88m	88	38.0	6.7	2.4	1.81	ND	ND	ND	ND					
Cyrlil 05 GV	72	36.5	7.0	3.6	2.92	1.4E+04	13.1	5.0E-01	44.0					0.10
Cyrlil 06 GV	5	37.6	4.5	3.2	2.12	1.9E+04	31.3	2.2E+01	11.0					0.08
Cyrlil 07.18	0.2	18.2	10.0	4.8		1.0E+05	16.5	1.4E+01	28.8					1.03
Cyrlil 07.5.5	0.2	4.9	22.0	2.4	4.34	4.4E+04	26.0	9.5E+00	76.2					0.96
Cyrlil 07.17	0.2	18.5	12.5	5.2		1.0E+05	18.2	9.3E+00	21.8					1.25
Cyrlil 07 GV 11	0.25	11.5	15.0	3.6	5.3	2.1E+04	55.6	5.4E+00	85.3					0.31
Cyrlil 08	0.2	0.1	16.0	4.0	3.12	5.2E+05	11.1	1.2E+02	14.1	8.2E+06	1180.0	1.2E+03	30.0	8.24
Viviane 01	0.2	0.22	19.80	6		7.0E+05	65.5	2.5E+01	72.4	3.6E+06	61.1	3.2E+02	67.0	13.92
Viviane 2.1	0.2	13.5	20.30	4.3		1.3E+04	64.5	2.0E-01	87.5					0.26
Viviane 2.2	0.2	8.19	57.89	6.1										
Viviane 03	0.2	0.23	342.77	2.2										
Viviane 4.1	0.2	4.8	180.50	1.8										
Viviane 4.2	0.2	3.7	182.00	2										
Viviane 5.1	20	37	17.45	2.7		5.5E+04	32.6	<<1	ND					0.96
Viviane 6.1	70	38	6.90	0.1		ND	ND	ND	ND					
Viviane 08	0.2	0.18	77.40	4.7	2.78	4.0E+04	4.8	2.7E+02	14.3	1.3E+04	5.5	2.2E+00	87.8	3.07
Viviane 10.2	0.2	9.43	29.30	2.4		2.7E+04	11.1	4.6E+00	14.1					0.79
Viviane 11.4	0.2	35.01	6.70	1.1		9.7E+03	99.0	4.8E+00	99.9					0.07
Viviane 16.1	0.2	0.79	5.20		4.85									

5.4 Conclusion

Au cours de cette étude nous avons montré qu'il existe une relation positive entre les pouvoirs complexants des particules en suspension et ceux des colloïdes et ligands organiques dissous vis-à-vis de Zn. Nous avons aussi montré que la fraction de métaux complexés par des ligands organiques dissous ou adsorbés à la surface des colloïdes estuariens est très importante. Cette fraction peut atteindre 98% dans le cas de Zn et 90% pour Cd.

Le transport des métaux dans le milieu naturel est étroitement lié à la nature et à la quantité des composés organiques dissous et colloïdaux. Ces produits ont une composition très complexe (Sigleo et al., 1982), et il n'existe actuellement aucune méthode directe pour mesurer leur concentration dans le milieu aquatique naturel.

Les études rapportées dans la littérature se sont limitées à des mesures de spéciation de métaux entre la phase vraiment dissoute (inorganique) et la phase colloïdale ou organique dissoute (Bruland, 1989; 1992; Baskaran et al., 1992). La méthode utilisée dans notre étude permet d'une part de donner un ordre de grandeur du pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous vis-à-vis des métaux étudiés. Un tel paramètre a une importance capitale dans la modélisation des transferts de métaux dans le milieu aquatique naturel. D'autre part, la méthode permet d'accéder à un autre paramètre aussi important que le premier, qui est la réactivité globale des particules naturelles vis-à des métaux.

La méthode utilisée dans ce travail peut être généralisée pour d'autres métaux, tels que Mn et Co, en utilisant un ligand autre que l'EDTA ayant une constante de complexation plus élevée pour le premier, et ayant une cinétique de réaction plus rapide avec le deuxième, tel que le DTPA (diethylene-trinitrilo-penta-acetic acid). Cependant nous aurons toujours le même problème de la détermination de la dose de complexant ajoutée. Chaque métal nécessite alors un ajout d'une quantité bien déterminée et un seul ajout ne suffira sans doute pas pour tous les métaux.

Avec cette méthode on mesure en fait la somme de $k'(M)$, (le pouvoir complexant des ligands inorganiques) et $Kl_{(M)} \cdot L_{(M)}$ (le pouvoir complexant des colloïdes et autres ligands dissous). Dans le cas où $Kl_{(M)} \cdot L_{(M)}$ est petit par rapport à $k'(M)$, ce qui peut être le cas de Cd, il nous est impossible d'estimer le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous.

Chapitre 6.

Effets de la matière organique sur la réactivité de surface des particules : Cas de l'alumine.

6.1. Introduction

Les particules naturelles ont deux composantes géochimiques principales: la matrice minérale (argiles, aluminosilicates, oxydes de fer ou de manganèse, etc..) et la composante organique de nature et de composition très variables. Ces deux composantes s'associent dans la sorption des métaux traces et ont des rôles plus ou moins importants, selon le métal et selon leurs abondances relatives, à l'interface eau/particule. Par exemple, Davis (1984) a montré que la complexation du Cu^{2+} par la matière organique adsorbée est plus importante que la complexation de cet ion par les groupes de surface hydroxyles de particules d'alumine. Alors que Young et Harvey (1992) ont étudié l'adsorption des métaux sur différents sédiments de lacs et ont montré que les proportions de zinc et de cadmium complexés par des groupements de surface organiques et minéraux sont comparables.

Notre objectif est de déterminer l'importance relative de la complexation des métaux par la matière organique adsorbée à la surface des particules. Nous avons procédé à des expériences de formation de recouvrements organiques à la surface de particules d'alumine dont nous nous sommes servis comme adsorbant modèle.

L'alumine, étant issue d'un traitement thermique à haute température, est quasiment inexistante dans les milieux naturels. Cependant, elle est couramment utilisée comme adsorbant modèle pour l'étude des mécanismes d'interaction entre les surfaces alumineuses et les ions organiques et minéraux (Huang et Stumm, 1973; Davis, 1982; Davis et Kent, 1990), en raison

des avantages qu'elle possède par rapport aux autres oxydes et hydroxydes naturels:

- sa solubilité est faible à pH compris entre 5 et 10,
- sa structure est stabilisée par le traitement thermique,
- le point de charge nulle se situe à pH compris entre 6 et 10 (Huang et Rhoads, 1989; Davis et Kent, 1990), ce qui en fait un bon adsorbant des colloïdes naturels spécialement organiques (Lyklema, 1987, Thomas, 1987).

- comme pour les hydroxydes naturels c'est la chimie du groupement OH qui gouverne la réactivité de la surface hydratée (Huang et Stumm, 1973).

6.2. Propriétés de surface de l'alumine

L'adsorption de solutés sur les surfaces d'oxydes est affectée par les propriétés physico-chimiques de la surface. Ces propriétés englobent la composition chimique, la morphologie structurale, la distribution de taille des particules, la charge électrique de surface, la surface spécifique, la porosité, et la nature et densité des sites de surface (Dzombak et Morel, 1990).

L'alumine utilisée dans ce travail est une alumine Prolabo en poudre pour polissage de qualité très douce. Les particules ont un diamètre maximal de 1.87 μm . Les différentes formes de l'alumine caractérisées par le spectre de diffraction des rayons X sont par ordre d'importance le Corindon, la Gibbsite, la Nordstrandite et la Bayérite.

Les principales propriétés de cette alumine sont présentées dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1: Propriétés de surface de l'alumine

SSA	ASI	HI	(OH).nm ⁻²
46.7 m ² .g ⁻¹	4.8 10 ⁻⁵ mole.g ⁻¹	17.9 J.g ⁻¹	7 à 8

Ces mesures ont été effectuées par Garnier J.M. (comm. pers.). Le protocole

expérimental des méthodes de mesure utilisées est présenté dans Garnier et al. (1991, 1993).

6.2.1. Détermination du pH de charge nulle

La charge de surface nette d'un oxyde hydraté est établie par des réactions de transfert de protons. Au pH de charge nulle (pH_{ZPC}) le nombre de charges dues à H^+ est égal à celui des charges dues à OH^- (Dzombak et Morel, 1990; Stumm, 1992). D'autres auteurs ont fait référence à l'unique point d'intersection de la famille des courbes de titrage acide-base à différentes forces ioniques, et l'ont appelé le point d'effet de sel nul (Davis et Kent 1990; Davis et Leckie, 1978; Stumm, 1992).

Nous utilisons la méthode d'ajout de sel pour déterminer le pH_{ZPC} (Davis et Leckie, 1978). Pour des solutions d'eau MQ contenant 1 g.l^{-1} d' Al_2O_3 et purifiées de CO_2 dissous, nous ajoutons des quantités différentes de NaNO_3 à différentes valeurs de pH. Ces expériences sont faites dans un vase en verre thermostaté (20°C) et sous bullage d'air ne contenant pas de CO_2 . Un ajout de sel à pH inférieur au pH_{ZPC} entraîne une augmentation du pH, alors qu'un ajout de sel à pH supérieur au pH_{ZPC} donne une diminution de pH. Nous traçons ces variations de pH en fonction du pH d'origine pour toutes les expériences (figure 6.1). Les courbes relatives aux différentes forces ioniques montrent l'existence d'un point d'intersection unique qui correspond au point à effet de sel nul et qui est peu différent du point de charge nulle. Le pH_{ZPC} de l'alumine utilisée dans ce travail est estimé expérimentalement à 6.81.

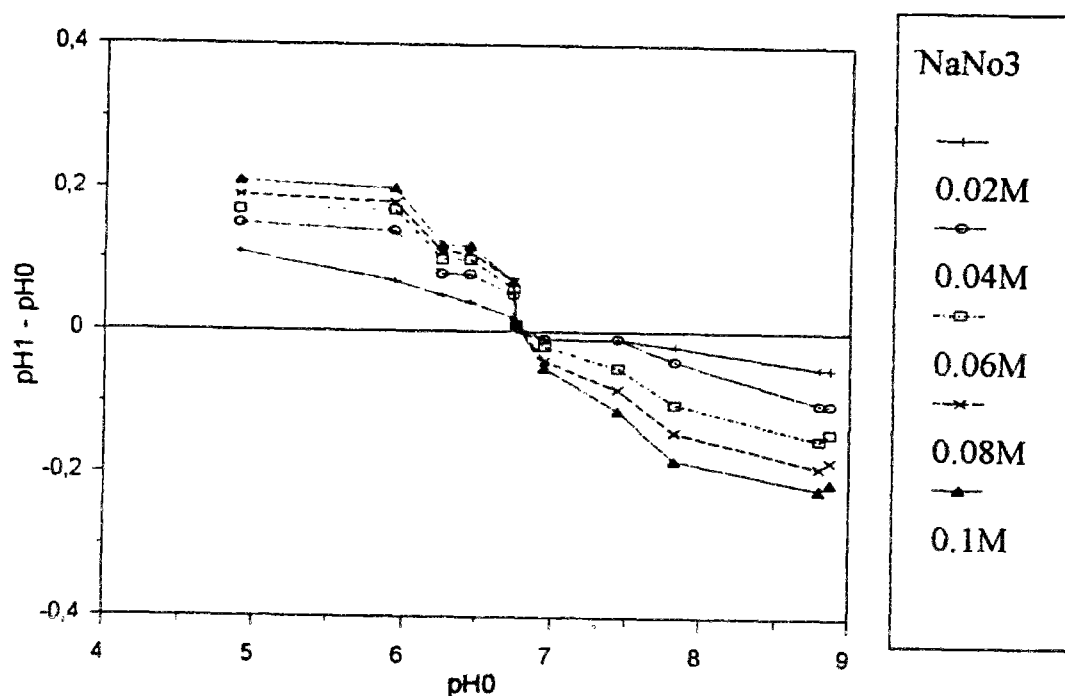
6.2.2. Charge de surface

6.2.2.1. Considérations théoriques

La charge de surface de l'alumine est principalement engendrée par les réactions de transfert de protons entre les groupes hydroxyles de surface et la solution. Ces réactions comme toutes les réactions de sorption d'ions sur la surface peuvent être décrites par le modèle

de la double couche électrique proposé par Stumm (Huang et Stumm, 1973; Dzombak et Morel, 1990; Stumm 1992). Le modèle décompose l'interface oxyde/eau en deux couches: une couche de surface et une couche diffuse d'ions en solution entourant la surface solide. Les ions adsorbés spécifiquement forment la couche de surface alors que tous les ions en solution mais entourant la surface solide et non adsorbés de façon spécifique forment la couche diffuse. Ces derniers sont supposés avoir une distribution de Gouy-Chapman dans la couche diffuse.

Figure 6.1: Détermination du pH(ZPC) de l'alumine par la méthode d'ajout de sel.



pH0 : pH de la solution eau MQ + alumine 1g/l à 0,01 NaNO3

pH1 : pH après ajout de sel

Température = 20°C

La charge de surface nette de l'oxyde est déterminée par les réactions de transfert de protons et par les réactions de coordination de surface avec d'autres anions et cations, et est donnée par:

$$\sigma = F \cdot [\Gamma_H - \Gamma_{OH} + \Sigma(Z_M \Gamma_M) + \Sigma(Z_A \Gamma_A)] \quad (6.1)$$

où F est la constante de Faraday (96485 C.mole⁻¹), Z est la valence de l'ion adsorbé, Γ_H et Γ_{OH} sont les densités de sorption respectivement de protons et ions hydroxyles (en mole.m⁻²), et Γ_M et Γ_A sont les densités de sorption de cations et anions spécifiquement adsorbés.

D'après la théorie de Gouy-Chapman (pour un électrolyte symétrique de valence Z), la densité de charge de surface (σ , en C.m⁻²) est reliée au potentiel de surface (Ψ , en volts) par:

$$\sigma = (8RT \epsilon \epsilon_0 c \cdot 10^3)^{\frac{1}{2}} \cdot \sinh\left(\frac{Z\Psi F}{2RT}\right) \quad (6.2)$$

où R est la constante molaire des gaz parfaits (8.314 J.mole⁻¹.K⁻¹), T est la température absolue (en °K), ϵ est la constante diélectrique de l'eau (sans dimensions), ϵ_0 est la permittivité du vide (8.854 · 10⁻¹² C.V⁻¹. m⁻¹), et c est la molarité de l'électrolyte. Pour les faibles valeurs de Ψ , l'équation (6.2) peut être linéarisée et devient:

$$\sigma = \epsilon \epsilon_0 k \Psi \quad (6.3)$$

où l'épaisseur de la double couche 1/k (en mètres) est définie par:

$$k^2 = \frac{2 F^2 I \cdot 10^3}{\epsilon \epsilon_0 RT} \quad (6.4)$$

où I est la force ionique de la solution (en mole.l⁻¹).

A T=20°C (T=293.15 °K), la constante diélectrique de l'eau vaut 80 et les équations (6.2) et (6.3) donnent respectivement:

$$\sigma = 0.1174 c^{\frac{1}{2}} \sinh(19.8 Z\Psi) \quad (6.5)$$

$$\sigma = 2.33 I^{\frac{1}{2}} \psi \quad (6.6)$$

Nous rappelons que σ est en $C.m^{-2}$, c et I sont en $mole.l^{-1}$, et ψ est en volts.

6.2.2.2. Protocole expérimental

Le titrage acide base des sites de surface est une méthode largement réputée dans la littérature et est utilisée pour estimer la charge de surface des particules solides ainsi que les constantes d'acidité et de basicité de surface de l'oxyde étudié (Lyklema, 1987; Davis et Kent, 1990; Dzombak et Morel, 1990; Stumm, 1992).

Les expériences de titrage sont effectuées sur des solutions contenant $1g.l^{-1}$ d' Al_2O_3 et à température constante dans un vase en verre thermostaté. L'alumine utilisée est purifiée par lavage avec de l'eau MQ et est brûlée à $450^{\circ}C$ pour éliminer les composés organiques, ensuite elle est mise en solution sous vide. Nous commençons l'essai avec une acidification de l'échantillon jusqu'à un pH de 3.5 avec bullage d'air purifié (ne contenant pas de CO_2) dans la solution. Nous utilisons pour l'acidification une solution HNO_3 Titrisol à 1N. L'air de bullage est purifié par passage dans des solutions de $BaCl_2$ (5N) et eau MQ, l'air est ensuite séché par le contact de cristaux de $CaCl_2$. Le bullage dans la solution à titrer est effectué durant une heure afin d'éliminer le maximum de CO_2 dissous. Après acidification, nous arrêtons le bullage dans la solution et nous continuons le bullage au dessus de la solution dans le vase thermostaté. Nous procédons à la titration par ajout d'une solution $NaOH$ Titrisol, 0.02N ultrapure. Après chaque ajout de base, nous attendons le rétablissement de l'équilibre chimique pendant 10 min. Les ajouts d'acide et de base sont effectués par deux burettes automatiques à haute précision pilotées par un ordinateur. L'acquisition des données est également faite automatiquement par ordinateur permettant ainsi des acquisitions à faibles intervalles de temps réduisant les erreurs de lecture.

Ces expériences ont été effectuées pour différentes forces ioniques (0.01N, 0.03N, 0.1N, 0.5N 0.7N et 1N). La force ionique a été variée par ajout de NaNO₃. Toutes les expériences dont on présentera les résultats dans ce chapitre ont été effectuées à une température de 20°C. Certains essais ont été effectués pour des températures différentes (5, 10 et 30°C), nous n'avons pas noté de variations significatives du nombre de protons échangés en fonction de la température.

Chaque expérience de titrage est précédée d'un titrage à blanc (eau MQ pure) permettant d'évaluer la qualité de la solution de NaOH titrante utilisée, étant donné que les solutions fortement basiques ne sont pas à l'abri de l'effet du CO₂ de l'air. Ainsi nous déterminons pour chaque ajout le nombre exact d'ions OH⁻ effectivement consommés en fonction du volume de base ajouté.

6.2.2.3. Transfert de protons à l'interface solide/liquide et charge de surface

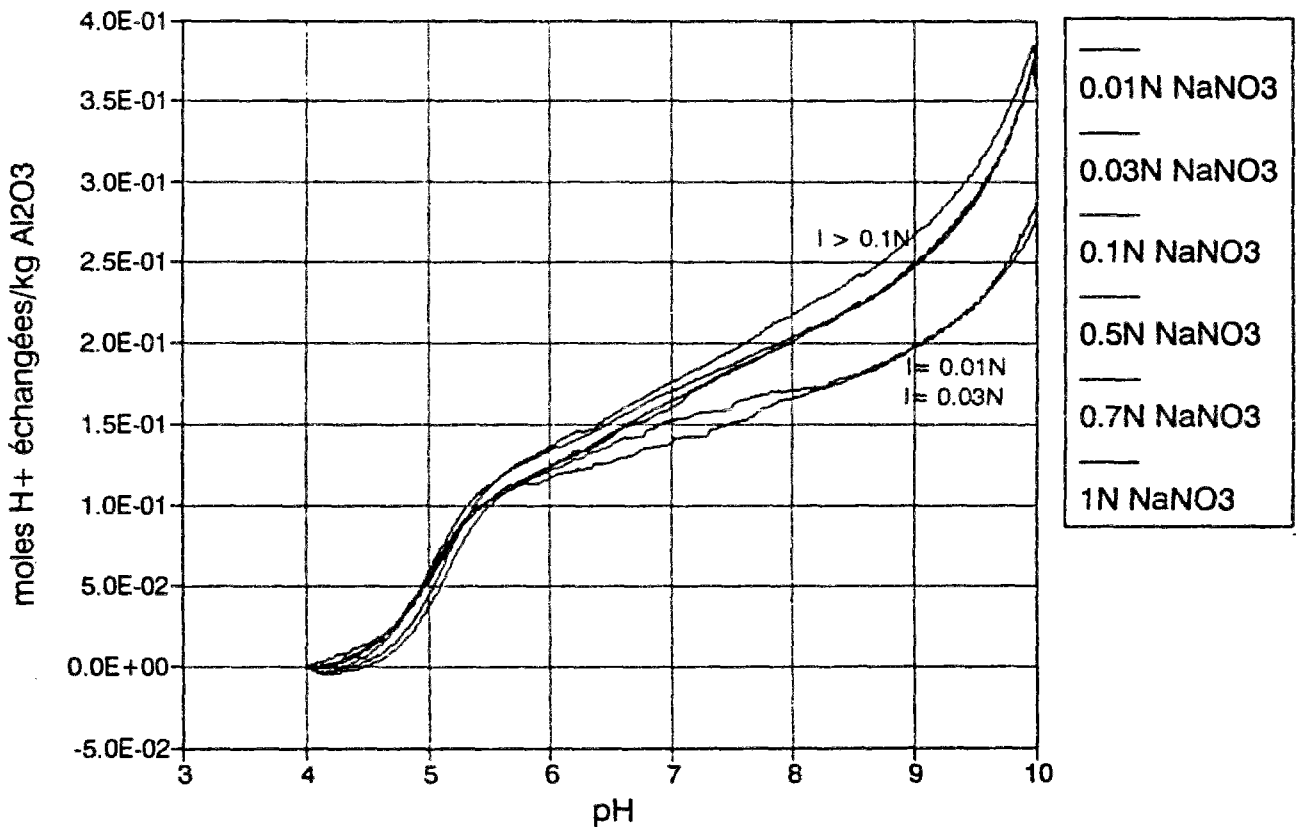
Pour toutes les expériences de titrage effectuées, nous calculons, pour chaque valeur de pH donnée, le nombre d'ions OH⁻, par unité de masse de suspensions, qui ont servis à neutraliser un proton fixé à l'interface alumine/eau à pH 4. Ce nombre correspond au nombre de protons transférés à la surface de l'alumine entre un pH de 4 et la valeur de pH donnée. Il est donné par:

$$N_{s_H}(pH, I) = [(V_b(pH, I) - V_b(4, I))_{(alumine)} - (V_b(pH, I) - V_b(4, I))_{(blanc)}] \cdot \frac{N_b}{m} \quad (6.7)$$

N_{s_H} est donné en mole.kg⁻¹, m est la masse de suspensions titrées en kg, $V_b(pH, I)$ est le volume en litre de la solution de base ajouté pour atteindre la valeur de pH donnée pour chaque valeur de force ionique, N_b est la molarité de la base utilisée pour la titrage, l'indice alumine fait référence aux expériences de titration de solutions contenant des particules d'alumine, et l'indice blanc est relatif aux essais de titrage d'eau MQ pure.

Nous représentons par la figure (6.2) l'évolution du nombre de protons transférés en fonction du pH pour les différentes valeurs de force ionique. Toutes les courbes montrent la même évolution; le nombre de protons échangés à l'interface croît rapidement entre pH=4 et pH=6 (de 0.12 mole.kg⁻¹ pour I=1N), et augmente un peu moins entre pH=6 et pH=8 (de 0.08 mole.kg⁻¹ pour I=1N) et croît rapidement au delà de pH=8 (de 0.18 mole.kg⁻¹ pour I=1N). Par ailleurs le nombre molaire total de protons transférés entre pH 4 et 10 est peu variable en fonction de la force ionique du milieu et ce pour des forces ioniques comprises entre 0.1N et 1N. La concentration de protons transférés à l'interface vaut approximativement 0.37 mole par kg d'Al₂O₃.

Figure 6.2: Transfert de proton à l'interface alumine/eau lors des expériences de titrage acide-base.



Pour les expériences avec des faibles forces ioniques (0.01N et 0.03N), moins de protons ont été transférés entre pH=4 et pH=10 (0.28 mole.kg⁻¹). Les mesures de pH de cette gamme de force ionique sont peu stables pour les valeurs de pH voisines de 7. En effet, la présence de plus grandes concentrations d'ions en solution fragilise la liaison des protons avec les groupements de surface à l'interface eau/alumine et augmente le transfert de protons à l'interface dans le cas de fortes activités ioniques. Ce qui explique le fait que la désorption de protons est plus faible pour les forces ioniques faibles.

Les expériences de titrage acide/base sont la méthode de mesure de charge de surface la plus communément utilisée (Dzombak et Morel, 1990; Davis et Kent, 1990; Stumm, 1993). La charge de surface dans ce cas est accessible par l'estimation de la quantité d'ions H⁺ et OH⁻ qui sont liés à la surface solide:

$$Q_p = \{Al-OH_2^+\} - \{Al-O^-\} \quad (6.8)$$

Q_p est la concentration protonique de surface (en mole.kg⁻¹) accumulée à l'interface et les accolades indiquent la concentration en mole.kg⁻¹.

A chaque point de la courbe de titrage, la concentration protonique de surface est égale à la concentration initiale (pH=4) de laquelle nous retranchons le nombre de H⁺ neutralisés à l'interface par unité de masse de suspension:

$$Q_p(pH) = Q_p(4) - N_{sH}(pH) \quad (6.9)$$

Au pH de charge nulle nous obtenons:

$$Q_p(pH_{ZPC}) = 0 = Q_p(4) - N_{sH}(pH_{ZPC}) \quad (6.10)$$

En combinant les équations (6.9) et (6.10) nous obtenons une expression de la concentration protonique de surface en fonction de la quantité de protons transférés:

$$Q_p(pH) = N_{sH}(pH_{ZPC}) - N_{sH}(pH) \quad (6.11)$$

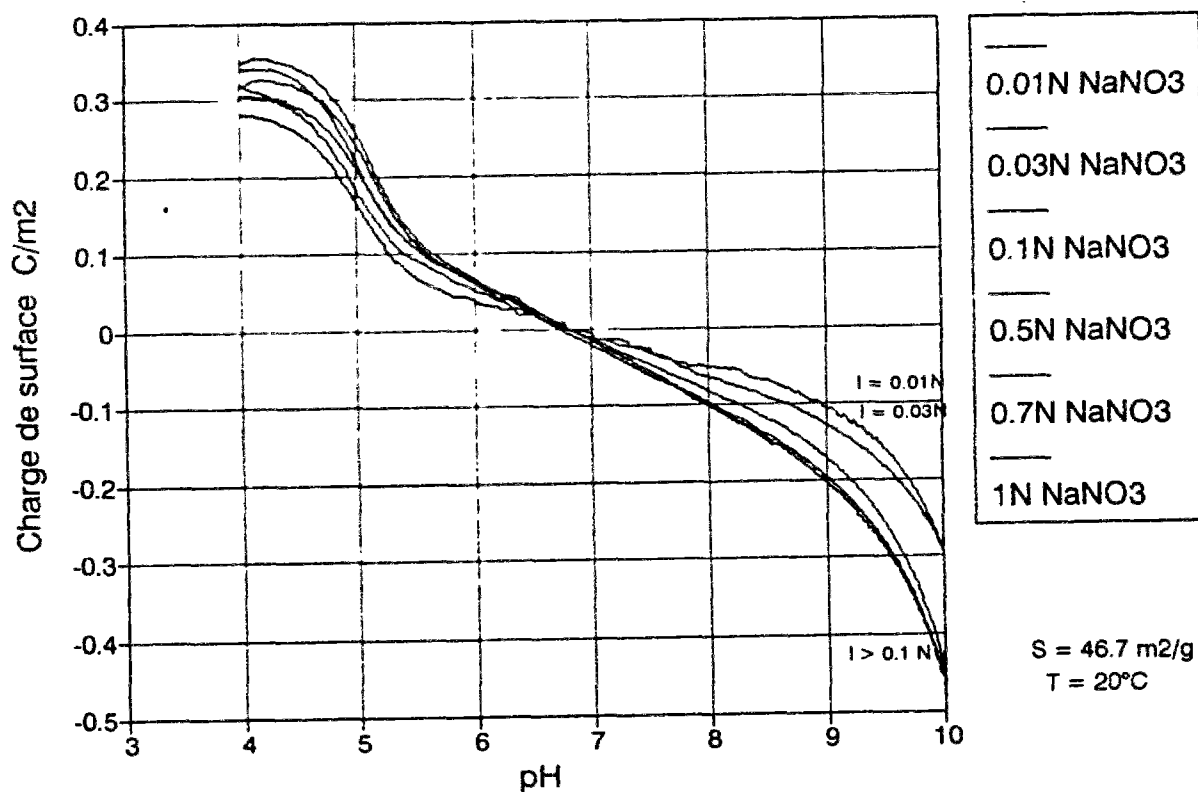
Q_p peut être convertie en charge de surface totale nette en $C.m^{-2}$ par:

$$\sigma = \frac{Q_p(pH) \cdot F}{S} = \frac{(N_{s_H}(pH_{ZPC}) - N_{s_H}(pH)) \cdot F}{S} \quad (6.12)$$

où F est la constante de Faraday ($F=96485 \text{ C.mole}^{-1}$) et S est la surface spécifique ($S=46.7 \cdot 10^3 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$).

Nous calculons la charge de surface pour les différentes forces ioniques en fonction du pH. Les résultats sont représentés par la figure (6.3). La charge de surface est positive pour les faibles valeurs de pH ($\sigma=0.32 \text{ C.m}^{-2}$ pour $I=1\text{N}$ et $\text{pH}=4$), et est négative pour les hautes valeurs de pH ($\sigma=-0.46 \text{ C.m}^{-2}$ pour $I=1\text{N}$ et $\text{pH}=10$). Notons bien que la charge de surface n'est pas très faible, et donc nous utilisons l'équation non linéarisée (6.5) pour calculer le potentiel électrique de surface Ψ en volts.

Figure 6.3 Charge de surface des particules d'alumine.



6.2.2.4. Constantes d'acidité de surface

Les réactions de protonation des surfaces des oxides sont couramment représentées par (Huang et Stumm, 1973; Davis et Leckie, 1978, 1980; Balistrieri et Murray, 1981; Hiemstra et al., 1989a, 1989b; Sprycha, 1989; Dzombak et Morel, 1990; Stumm, 1992, 1993; Kanungo, 1994; etc.):



K_a^{app} sont les constantes d'acidité de surface en mole.l⁻¹. Les lois d'action de masse correspondant aux réactions (6.13) et (6.14) sont:

$$K_a^{app} = \frac{[=Al-OH] \cdot (H^+)}{[=Al-OH_2^+]} \quad (6.15)$$

$$K_a^{app} = \frac{[=Al-O^-] \cdot (H^+)}{[=Al-OH]} \quad (6.16)$$

où [X] représente la concentration et (X) représente l'activité. Dans ce qui suivra nous supposons que la perte de protons ne modifie pas les coefficients d'activité de surface des particules d'alumine.

Les constantes d'acidité apparentes englobent les effets de charge et dépendent du potentiel électrique de la surface. Une énergie supplémentaire est nécessaire pour déplacer les ions désorbés de la surface à travers le potentiel électrique près de la surface. Si la charge de surface est positive, il est difficile d'adsorber les protons. Par contre, si la charge de surface est négative il est difficile de les désorber.

Il est impossible de séparer pratiquement les énergies des réactions chimiques à la surface (spécifiques) de celles des forces de repulsion ou d'attraction électriques (non spécifiques) (Sposito, 1992). Cependant plusieurs auteurs les ont séparées théoriquement moyennant certaines hypothèses afin d'accéder à des constantes d'équilibre chimique de surface intrinsèques rendant compte des réactions spécifiques et ne dépendant pas de la charge de surface des particules (Dzombak et Morel, 1990). En séparant les interactions spécifiques et non spécifiques, les équations (6.15) et (6.16) donnent:

$$K_{a1}^{int} = K_{a1}^{app} \exp\left(\frac{-F\psi}{RT}\right) \quad (6.17)$$

$$K_{a2}^{int} = K_{a2}^{app} \exp\left(\frac{-F\psi}{RT}\right) \quad (6.18)$$

Notons bien que pour pH_{ZPC} , ψ est nul et nous avons autant de protons que d'hydroxydes liés à la surface, et en combinant les équations (6.15), (6.16), (6.17) et (6.18) nous obtenons:

$$\text{pH}_{ZPC} = -0.5 \cdot [\log(K_{a1}^{int}) + \log(K_{a2}^{int})] \quad (6.19)$$

Connaissant le potentiel à la surface et pH_{ZPC} , nous aboutissons à un système à 7 inconnues (les constantes d'acidité intrinsèques et apparentes et les concentrations des différentes espèces de surface) et 5 équations (6.15, 6.16, 6.17, 6.18 et 6.19). Deux équations supplémentaires peuvent être obtenues par les relations de conservation de la masse:

$$H_{TOT} = [H^+] + [OH^-] + [Al-OH_2^+] + [Al-O^-] \quad (6.20)$$

$$[Al-OH]_{TOT} = [Al-OH_2^+] + [Al-OH] + [Al-O^-] \quad (6.21)$$

Nous avons utilisé la méthode de Huang et Stumm (1973) pour résoudre le système

d'équations et estimer les constantes d'acidité intrinsèques des particules d' Al_2O_3 utilisées. Il a été impossible de calculer ces constantes par cette méthode. Nous pensons que les processus de dissolution de l'alumine, ayant lieu essentiellement aux faibles valeurs de pH, sont importants durant les expériences de titrage effectuées (Thomas, 1987). Notons que les expériences de titration de Huang et Stumm (1973) ont été faite rapidement, (quelques minutes), alors que celles que nous avons effectué durent 6 heures en moyenne, d'où nous avons une plus grande influence de la dissolution de l'alumine. Cependant les mesures de protons transférés à l'interface alumine/eau entre pH 4 et pH 10 sont reproductibles. Ce qui montre que les processus de dissolution de l'alumine dans les conditions expérimentales des titrations effectuées sont reproductibles. L'inter-comparaison des résultats de ces séries d'expériences reste donc justifiée bien que la dissolution de l'alumine n'ait pas pu être évitée.

6.3. Effet de la matière organique adsorbée sur la réactivité de surface de l'alumine

Dans le but d'étudier l'effet de la matière organique sur la réactivité de surface des particules, nous avons procédé à des expériences de formation de revêtement de matière organique dissoute ("coating") sur les surfaces de particules d'alumine. Deux types de matière organique dissoute ont été utilisés, la première provient d'eau prélevée dans le fleuve du Rhône (R124, mission Mai 1992), et la seconde provient d'eau prélevée en mer ouverte dans le golfe du Lion (M129, mission Mai 1992). Deux types d'expériences ont été effectuées pour caractériser et mettre en évidence l'effet de la matière organique adsorbée sur les propriétés de surface de l'alumine: (i) des expériences de titrage acide/base qui ont permis d'évaluer la variation de la capacité d'échange protonique et par conséquent la variation de la charge de surface, (ii) des expériences de sorption de radionucléides métalliques classiques qui ont permis d'estimer l'effet de la matière organique adsorbée sur les FDC des différents métaux et par conséquent sur leurs constantes de complexation de surface respectives.

6.3.1. Effet de la matière organique adsorbée sur le transfert de protons à l'interface solide/liquide des particules d'alumine

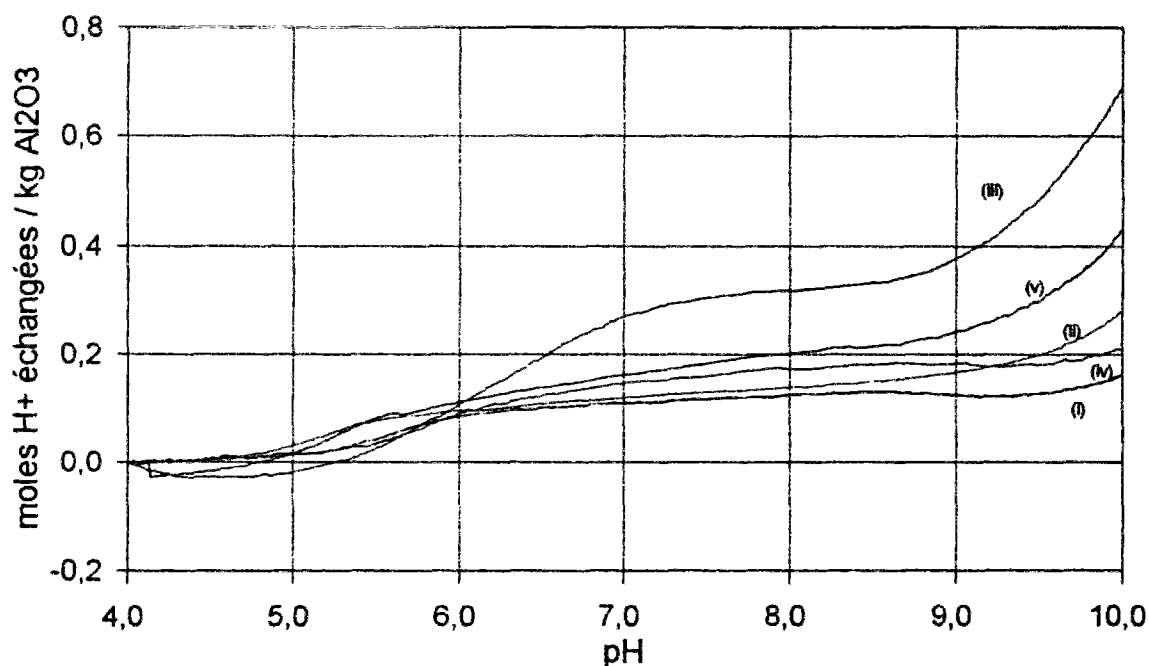
Nous effectuons des expériences de titrage de solutions contenant des particules d'alumine couvertes de matière organique dissoute. Ces particules ont été plongées durant 24 heures dans des solutions d'eaux naturelles prélevées dans l'estuaire du Rhône et filtrées par des filtres GF/F 0.7 μm de porosité, et empoisonnées par ajout de 10^{-3} M NaN_3 . Après formation de revêtement ("coating") à la surface des particules d'alumine, ces dernières sont séparées de la solution par passage par un filtre GF/F 0.7 μm de porosité.

Toutes les expériences de titration ont été effectuées dans des solutions d'eau MQ 0.1N NaNO_3 . Ces expériences diffèrent de celles effectuées précédemment sur les phases pures par le fait que les particules d'alumine sont passées à travers un filtre GF/F 0.7 μm de porosité. Donc, nous ne gardons que les particules de taille supérieure à 0.7 μm ; les particules plus petites sont supprimées. Par ailleurs, nous calculons les capacités d'échange protonique de l'alumine couverte de MO entre les pH 4 et 10 de façon similaire aux calculs pour la phase pure (section 6.2.2.3).

Contrairement aux résultats des expériences de titrage de phases pures, les résultats obtenus avec l'alumine couverte de matière organique ne sont pas parfaitement reproductibles. Les erreurs relatives sur les capacités d'échanges protoniques atteignent 50%. Cependant le nombre molaire de protons échangés à la surface est toujours nettement plus élevé que celui échangé sur une surface d'alumine pure (d'un facteur variant de 3 à 10). Nous rappelons que les matières organiques naturelles utilisées proviennent des échantillons (R124) et (M129) qui ont été prélevés dans l'estuaire du Rhône en Mai 1992. Les mesure de DOC de ces échantillons sont de 1.62 mg.l⁻¹ et 1.24 mg.l⁻¹ respectivement pour l'eau du Rhône (R124) et l'eau de mer (M129). Cependant les mesures de POC fixé sur les particules d'alumine sont faibles et peu fiables (<0.2%).

Les résultats des expériences de titrage relatifs à ces échantillons sont représentés par la figure 6.4. Les particules d'alumine couvertes de matière organique riverine ont une capacité d'échange protonique plus grande ($0.68 \cdot 10^{-3} \text{ mole.g}^{-1}$ en moyenne) que celles couvertes par de la matière organique marine ($0.43 \cdot 10^{-3} \text{ mole.g}^{-1}$ en moyenne). La capacité d'échange protonique de la phase pure d'alumine dans le même milieu, pour ces expériences, est de $0.16 \cdot 10^{-3} \text{ mole.g}^{-1}$ pour des particules d'alumine pure d'une taille $> 0.7 \mu\text{m}$, contre $0.38 \cdot 10^{-3} \text{ mole.g}^{-1}$ pour l'alumine non préfiltrée.

Figure 6.4: Effet de la matière organique adsorbée sur le transfert de protons à l'interface alumine/eau lors des expériences de titrage acide/base



- (i) Eau MQ 0.1N NaNO₃ + 0.93 g/l Al₂O₃ pure.
- (ii) Eau MQ 0.1N NaNO₃ + 0.94 g/l Al₂O₃ coatée dans eau du Rhône filtrée et passée aux UV (8h).
- (iii) Eau MQ 0.1N NaNO₃ + 0.35 g/l Al₂O₃ coatée dans eau du Rhône filtrée.
- (iv) Eau MQ 0.1N NaNO₃ + 0.53 g/l Al₂O₃ coatée dans eau de mer filtrée et passée aux UV (8h).
- (v) Eau MQ 0.1N NaNO₃ + 0.5 g/l Al₂O₃ coatée dans eau de mer filtrée.

La matière organique n'est pas l'unique adsorbat qui forme des coatings à la surface des oxydes. Les colloïdes minéraux naturels peuvent aussi bien s'adsorber à la surface des particules ajoutées (Young et Harvey, 1992). Pour appréhender ce problème, nous avons plongé de l'alumine pure dans de l'eau de mer et de l'eau du Rhône préalablement soumises à un rayonnement UV durant 8 heures. Nous supposons qu'après ce rayonnement la quasi totalité de la matière organique dissoute a été minéralisée. Nous récupérons les particules revêtues de colloïdes minéraux préexistants, par filtration par un filtre GF/F 0.7 μm . Nous procédons ensuite à une expérience de titration. Nous calculons par la suite les capacités d'échange protonique entre pH 4 et 10. Dans le cas de l'eau de mer la capacité d'échange protonique vaut $0.22 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{g}^{-1}$, alors que dans le cas de l'eau du Rhône elle vaut $0.28 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{g}^{-1}$. Ce qui montre que les colloïdes minéraux jouent aussi un rôle dans le changement des propriétés de surface des particules d'alumine ajoutée. L'effet des colloïdes minéraux est alors nettement moins important que celui de la matière organique, d'autant plus que nous ne sommes pas sûr d'avoir détruit toute la matière organique par les rayonnement UV.

En conclusion, nous avons montré que la matière organique naturelle adsorbée à la surface des particules a un effet très important sur le transfert de protons à l'interface solide/liquide, et donc sur les propriétés physiques et chimiques de cette interface. Par ailleurs, les colloïdes minéraux peuvent aussi s'adsorber à la surface des particules, ils ont un rôle moins important que celui la matière organique mais qui est non négligeable dans le changement des propriétés de surface des particules qui les accueillent.

Dans la section suivante nous étudions les effets des "coatings" sur la réactivité de surface des particules vis-à-vis des métaux.

6.3.2. Effet de la matière organique adsorbée sur la sorption de métaux à la surface de particules d'alumine (essais in vitro)

6.3.2.1. Protocole expérimental

Nous plongeons des particules d'alumine à 50 mg.l⁻¹ dans de l'eau de mer (M129, mission Mai 1992) et de l'eau du Rhône (R124, mission Mai 1992) préfiltrées deux fois par des filtres GF/F 0.7 µm. Les particules sont séparées par filtration sur GF/F 0.7 µm après 24 heures. Les échantillons sont gardés à température ambiante. Les particules couvertes de matière organique et de colloïdes marines et riverines sont plongées respectivement dans des solutions d'eau de mer et d'eau du Rhône préalablement filtrées et exposées à des rayonnements UV durant 8 heures pour oxyder la matière organique. Nous varions le pH par ajout de solutions de NaOH et de HNO₃ ultrapures. Nous procédons ensuite à une expérience de marquage similaire à celles explicitées dans la section 2.2.1. Les résultats de ces expériences sont présentés dans le tableau A6.2.a en annexe. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus par l'expérience de mélange d'eau du Rhône avec de l'eau de mer filtrées et exposées à des rayonnements UV et contenant des particules d'alumine pure (tableau A6.2.b).

6.3.2.2. Résultats et interprétations

i) Variations de la réactivité de surface de l'alumine couverte de matière organique vis-à-vis des métaux avec le pH:

Nous représentons les variations des FDC en fonction du pH pour les différents métaux et différentes expériences de sorption sur des particules d'alumine couvertes de matière organique riverine (R124) et marine (M129) (figures A6.1 en annexe). Dans tous les cas les FDC des particules couvertes de matière organique croissent avec le pH.

Les FDC du césium augmentent légèrement avec le pH, d'un facteur 4 en moyenne,

entre pH 3 et pH 9 (figure A6.2.a). Cette augmentation est principalement engendrée par la variation de la charge de surface des particules et par conséquent des forces de répulsion et d'attraction électrostatiques ayant lieu à l'interface particule/eau (figure 6.3).

Les FDC de Cd et Zn croissent fortement avec le pH (figures A6.2.b et A6.2.c en annexe). Les mesures de FDC augmentent entre pH 3 et pH 9, d'un facteur 100 pour Cd et plus de 10^4 pour Zn.

Les FDC de Mn et Co sont quasiment constants et de l'ordre de 10 l.kg^{-1} jusqu'à approximativement pH 6. Au delà de cette valeur de pH les valeurs de FDC augmentent d'un facteur de plus de 1000 entre pH 3 et pH 9 (figure A6.2.d et A6.2.e).

En conclusion, la classification de la variation des FDC avec le pH: $Zn > Mn = Co > Cd > Cs$. L'augmentation des FDC des métaux avec le pH entraîne la croissance de la réactivité de surface des particules vis-à-vis des métaux avec le pH.

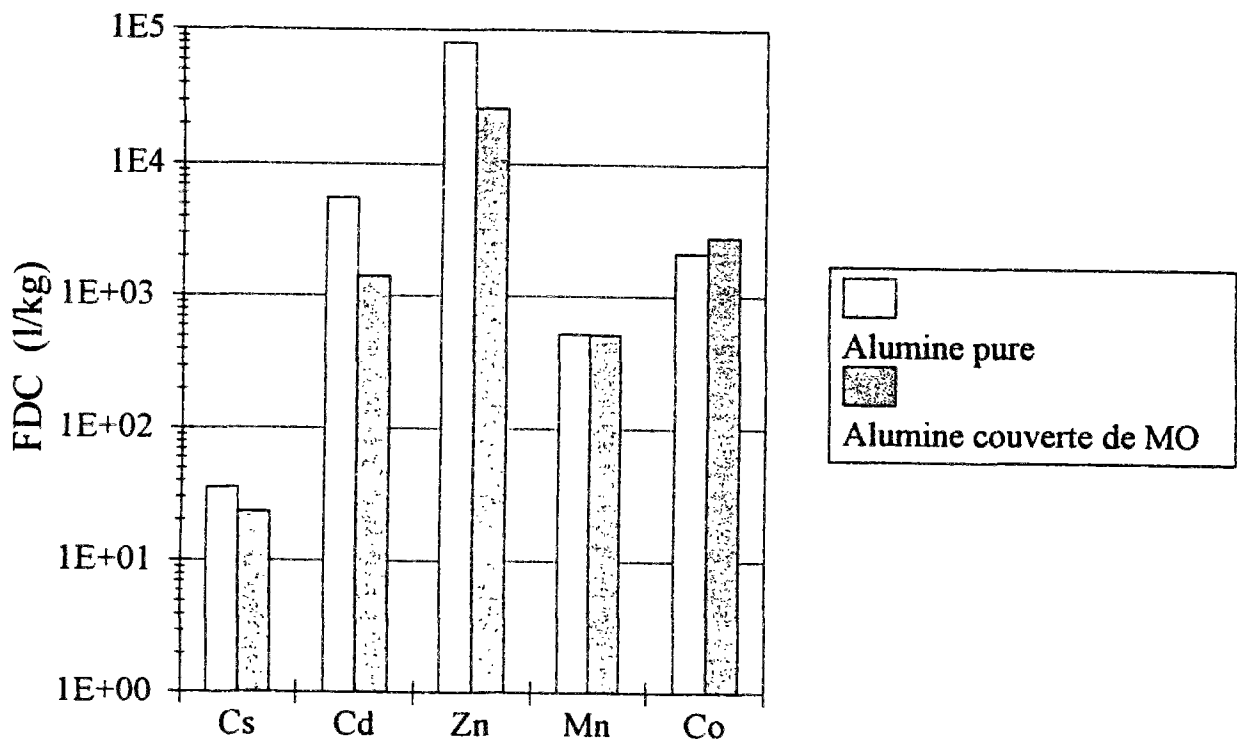
ii) Variation de la réactivité de surface des particules d' Al_2O_3 par l'adsorption de matière organique dissoute:

Nous comparons les mesures de FDC de particules d'alumine pures avec celles couvertes par de la matière organique riverine (R124) et marine (M129) plongées respectivement dans des solutions d'eaux naturelles du Rhône (R124) et de mer (M129) filtrées et exposées à un rayonnement UV durant 8 heures (figures 6.5 et 6.6). La comparaison est effectuée pour des valeurs de pH de 8.13 pour l'eau du Rhône et 8.14 pour l'eau de mer, et les résultats sont présentés par le tableau A6.2.b en annexe.

Dans le cas du césium, les FDC obtenus sur des particules couvertes de MO sont légèrement inférieurs à ceux obtenus pour la sorption sur une phase pure d'alumine. La réactivité de surface de l'alumine couverte de matière organique vis-à-vis de Cs est peu

différente de celle de l'alumine pure. Ce résultat montre en fait que le césium n'engendre pas de sorption spécifique, et que la matière organique adsorbée a peu d'effet sur les échanges solide/liquide de ce métal. C'est la raison pour laquelle les évolutions des FDC de ce métal (pour les particules naturelles prélevées dans différents estuaires) sont très semblables (figure 3.3).

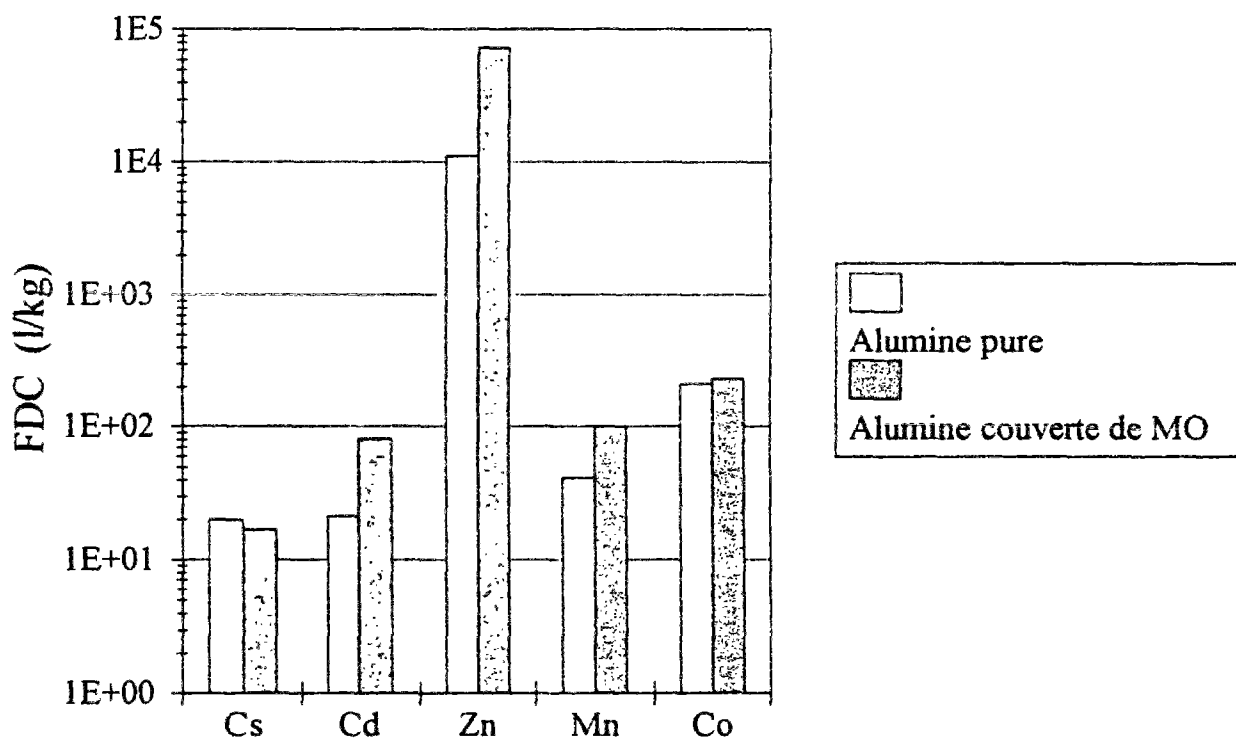
Figure 6.5: Comparaison des FDC de l'alumine pure avec ceux de l'alumine couverte de MO dissoute. Eau du Rhône (Mai 1992) filtrée et exposée aux UV.



Dans le cas de Cd et Zn, les mesures de FDC des particules d'alumine pure sont nettement plus élevées que celles des particules couvertes de "coating" de l'eau de fleuve du Rhône (d'un facteur 4 pour Cd et plus de 6 pour Zn). Au contraire, les mesures de FDC de Cd et Zn des particules d'alumine pure sont plus faibles que celles des particules d'alumine couverte de "coating" de l'eau de mer (d'un facteur 4 pour Cd et 3 pour Zn, figures 6.5 et 6.6). Ce

dernier résultat indique que la matière organique adsorbée modifie la réactivité de surface des particules vis-à-vis de Cd et Zn. Cependant le fait de plonger de particules couvertes de MO dans de l'eau passée aux UV ne contenant pas de MO dissoute pourrait entraîner la désorption de la MO adsorbée. La désorption de la MO entraîne la complexation en solution des métaux et tend à diminuer les FDC. Donc les valeurs réelles de FDC sur des particules d'alumine couvertes de MO dissoute sont plus élevées que celles mesurées. En dépit de ce biais expérimental, les mesures de FDC de Cd et Zn des particules d'alumine couvertes de MO sont plus élevées que ceux de l'alumine pure dans le cas de l'eau de mer (M129). Ce résultat montre que la matière organique adsorbée fait accroître considérablement la réactivité de surface de l'alumine vis-à-vis de Cd et Zn en eau de mer. En eau douce c'est le contraire, les composés organiques désorbés l'emportent.

Figure 6.6: Comparaison des FDC de l'alumine pure avec ceux de l'alumine couverte de MO dissoute. Eau du mer (Mai 1992) filtrée et exposée aux UV.



Les FDC de Cd des échantillons d'eau de mer sont nettement plus faibles que ceux des échantillons d'eau du Rhône à cause de la formation de chlorures de cadmium

Dans le cas de Mn et Co les mesures de FDC de l'alumine pure et de l'alumine couverte de MO dissoute sont sensiblement égales. Compte tenu de la désorption éventuelle de la MO adsorbée mentionnée ci-dessus, les réactivité de surface des particules d'alumine couvertes de MO dissoute sont sûrement plus élevées dans le cas de Mn et Co que celles de l'alumine pure.

6.4. Sorption des métaux par la matière organique estuarienne fraîchement adsorbée à la surface des particules d'alumine (essais in Situ)

Plusieurs auteurs ont mentionné le contrôle des propriétés de surface des particules par la matière organique adsorbée à leur surface (Hunter et Liss, 1979). Dans la section précédente nous avons montré que la matière organique estuarienne du Rhône, adsorbée sur les particules d'alumine, peut accroître leurs réactivité de surface vis-à-vis des métaux. Nous nous intéressons alors à l'effet de la variation de la nature et de l'origine de cette matière organique fraîchement adsorbée sur la réactivité de surface des particules d'alumine vis-à-vis des métaux étudiés.

6.4.1. Mode expérimental

Des expériences de fixation de matière organique dissoute sur des particules d'alumine ont été effectuées lors des missions Cecile (Sept 90) et Liza (Avril 90) dans l'estuaire de l'Ebre; Chou (Avril 90), Cyril (Mars 91), Viviane (Nov 91) et Procor (Mai 92) dans l'estuaire du Rhône et Mari dans l'estuaire de l'Escaut. Un volume de 2 litres de chaque échantillon prélevé est filtré par un filtre en fibre de verre GF/F 0.7 μm de taille de pores et prégrillé durant une nuit à 450°C. Nous injectons dans les solutions filtrées des particules d'alumine prélavées. La quantité d'alumine ajoutée est calculée de telle sorte que la concentration en particules soit de l'ordre de 10 mg.l⁻¹. Après 24 heures nous procédons à des expériences de marquage d'une partie de l'échantillon avec le mélange de radionucléide habituel (¹⁰⁹Cd, ⁶⁰Co, ¹³⁴Cs, ⁵⁴Mn et ⁶⁵Zn).

Nous procédons ensuite de façon similaire aux essais de marquage de solutions naturelles et nous déterminons les FDC des différents radionucléides au bout de quatre heures de temps d'incubation.

Un volume de 0.5 litre de la solution non marquée est filtré utilisant un filtre GF/F 0.7 μm prépesé. Ce filtre est séché à 35°C, après la filtration, et est destiné pour la mesure du COP adsorbé à la surface des particules d'alumine. Un volume de 10 ml de filtrat est empoisonné par HgCl_2 et est mis dans un tube en verre afin de mesurer le COD.

6.4.2. Cinétiques de sorption de métaux sur l'alumine

Des expériences de cinétiques de sorption de métaux sur des particules d'alumine allant jusqu'à 1 jour de temps d'incubation ont été effectuées. Nous avons mené deux expériences de cinétiques de sorption lors de la mission Mari sur l'Escaut (Mari01 et Mari12), et deux lors de la mission Viviane dans l'estuaire du Rhône (Vivi08 et Vivi10.2). Les résultats sont représentés par le tableau A6 3 en annexe

Les résultats obtenus par ces expériences de cinétique montrent une phase de sorption rapide (< 1 heure) et presque totale pour tous les radionucléides. Pour les quatre échantillons et pour tous les métaux, comme pour les essais de cinétique sur les particules naturelles, les valeurs de FDC obtenues après 4 heures de temps d'incubation sont représentatives des processus d'échange à court terme

Des expériences de désorption rapide (10 min) ont été effectuées sur des particules d'alumine sur lesquelles a été adsorbée de la matière organique dissoute prélevée dans l'estuaire de l'Escaut. Nous calculons les taux de désorption rapide et les taux de désorption maximale comme indiqué dans la section (2.4). Les résultats de ces expériences sont présentés dans le tableau (2.4). La comparaison des taux de désorption rapide avec les taux de désorption maximale montrent que les processus de sorption des métaux sur les particules d'alumine sont

majoritairement réversibles. Comme pour les particules naturelles, dans tous les cas, plus de 60% de métaux adsorbés sont désorbés instantanément, i.e. moins de cinq minutes. Cette phase de désorption instantanée concerne 72% du Cd, 60% du Cs, 92% du Mn, 81% du Zn et 81% du Co. Ce qui n'exclut pas qu'on puisse en désorber davantage à l'échelle de temps de 4 heures.

6.4.3. Coefficients de distribution rapide (FDC)

Dans la section précédente nous avons obtenu deux résultats importants. Le premier est que les valeurs de coefficients de distribution obtenues après quatre heures de temps d'incubation, pour les particules d'alumine, sont représentatives des processus d'échange à court terme. Le second est la réversibilité des réactions de sorption de métaux sur les particules d'alumine, qui souligne le fait que les processus de sorption à court terme concernent principalement la fraction labile et facilement échangeable de ces métaux.

Les estuaires sont des milieux où les réactions de sorption et de désorption peuvent être favorisées par les changements rapides des propriétés physico-chimiques des particules en suspension. Les colloïdes naturels minéraux et organiques ont une grande tendance à être adsorbés sur des particules plus grosses (argiles, calcites etc...) pour former une couverture externe qui modifie les propriétés de surface des particules. La réactivité de surface de ces particules couvertes de "coating" dans la solution peut être contrôlée par la réactivité du "coating", bien que ce dernier peut ne représenter qu'une infime partie de la surface (Buffle, 1990; Davis, 1982, 1984). La comparaison des FDC obtenus à partir de la sorption de métaux sur des particules d'alumine couverte de matière colloïdale minérale ou organique, avec les FDC obtenus sur les particules naturelles nous permettrait de mettre en évidence ces hypothèses. Dans les sections suivantes nous comparons les résultats des expériences de sorption de métaux sur des particules d'alumine couvertes de MO dissoute provenant de différents estuaires et prélevées à différentes saisons. Nous soulignons les principales caractéristiques communes ainsi que les spécificités des résultats obtenus pour chaque métal.

Des expériences de sorption de métaux sur des particules d'alumine couverte de matière organique dissoute adsorbée à leur surface ont été effectuées lors des missions Cecile et Liza dans l'estuaire de l'Ebre, Chou, Cyril, Viviane et Procor dans l'estuaire du Rhône et la mission Mari dans l'estuaire de l'Escaut. Les résultats des FDC relatifs aux expériences de sorption sur des particules d'alumine couvertes de MO au bout de 4 heures de temps d'incubation sont présentés par le tableau A6.4 en annexe. Les évolutions des FDC en fonction de la salinité pour chaque métal sont présentées par les figures 6.7. Les présentations de la variation des FDC de l'alumine couverte de MO avec ceux des particules naturelles des mêmes échantillons sont données par les figures A6.2 en annexe.

La comparaison des FDC de l'alumine couverte de matière organique avec ceux des particules naturelles nous permettent d'avoir une idée sur l'effet de la MO et des colloïdes minéraux qui s'adsorbent sur les particules sur les processus de sorption et désorption. En effet la phase dissoute étant la même pour chaque échantillon, la variation des FDC des particules naturelles avec ceux de l'alumine couverte de MO dépend de la réactivité de surface des particules.

Ecrivons l'expression des FDC par le modèle de complexation de surface pour les particules naturelles et l'alumine. Nous effectuons l'hypothèse que la présence d'Al₂O₃ ne change pas significativement la composition de la phase dissoute:

$$FDC_N = \frac{Ks_N(M).Ns_N(M)}{K'(M) + Kl(M).L(M)} \quad (6.22)$$

$$FDC_A = \frac{Ks_A(M).Ns_A(M)}{K'(M) + Kl(M).L(M)} \quad (6.23)$$

où l'indice "N" fait référence aux particules naturelles et l'indice "A" aux particules d'alumine couvertes de matière organique adsorbée.

La combinaison des deux équations précédentes (6.23) et (6.24) donne:

$$FDC_A(M) = \frac{Ks_A(M).Ns_A(M)}{Ks_N(M).Ns_N(M)} \cdot FDC_N(M) \quad (6.24)$$

L'équation (6.25) montre que la variation des FDC des particules d'alumine couvertes de matière organique avec ceux des particules naturelles est contrôlée par le rapport des réactivités de surface des particules d'alumine et naturelles (à condition que la présence d'alumine ne modifie pas K_lL). Notons bien que si cette variation est linéaire et que la pente est voisine de 1 cela veut dire que la réactivité de surface de l'alumine couverte de matière organique est la même que celles des particules naturelles et suggérerait fortement que la matière organique dissoute adsorbée à la surface des particules naturelles ou artificielles est le principal facteur contrôlant la réactivité de surface de ces particules vis-à-vis des métaux.

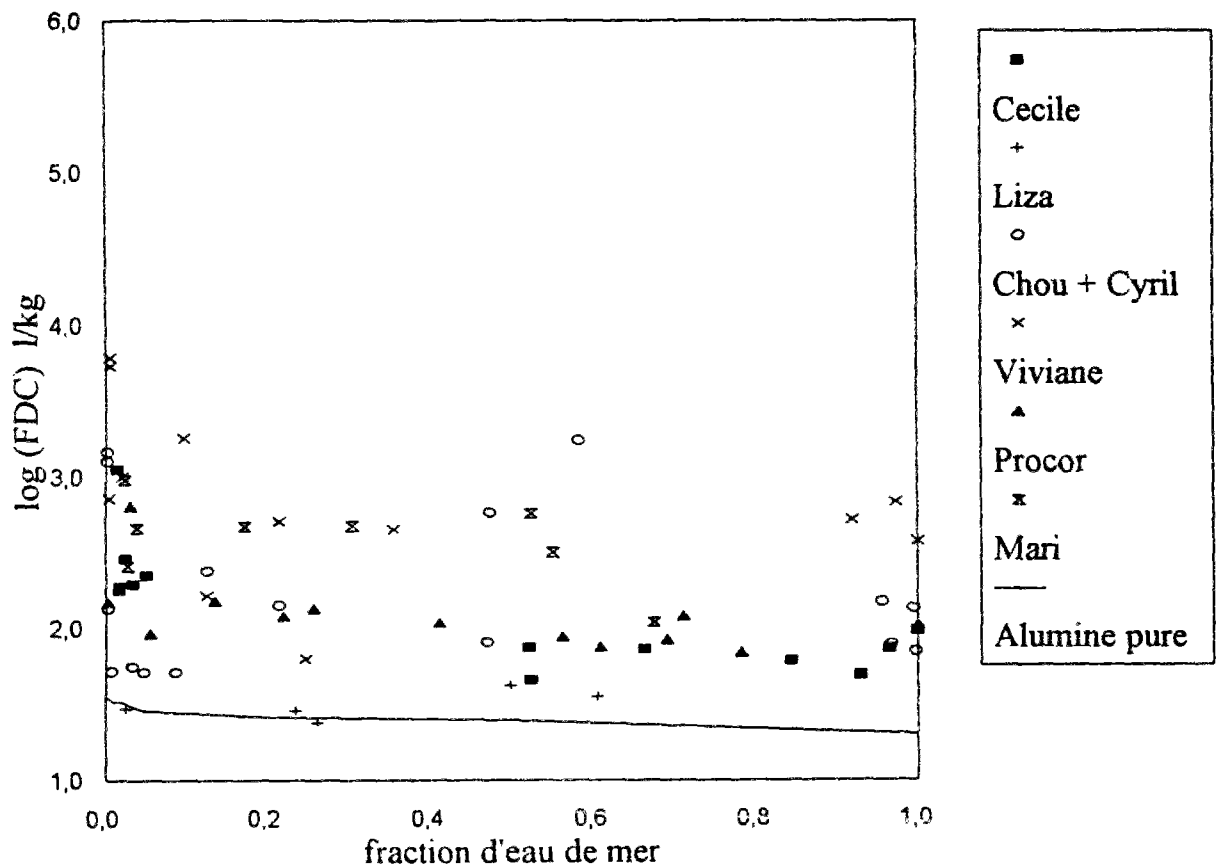
La comparaison des FDC de l'alumine couverte de MO avec ceux de l'alumine pure plongée dans de l'eau passée aux UV, permet de mettre en évidence l'importance des composés organiques dissous qui s'adsorbent ou non à la surface des particules en suspension dans les transferts solide/liquide de métaux. Nous représentons par les figures 6.7 les variations des FDC de l'alumine couverte de MO estuarienne en fonction de la salinité. Nous représentons sur le même graphique pour chaque métal les variations des FDC de l'alumine pure plongée dans de l'eau passée aux UV avec la salinité.

Césium:

La représentation des FDC de l'alumine couverte de matière organique estuarienne en fonction de la fraction d'eau de mer montre une légère tendance de diminution pour toutes les missions. Les valeurs obtenues varient entre 30 et 10⁴ l.kg⁻¹ (figure 6.7.a). Le profil de variation des FDC en fonction de la fraction d'eau de mer lors de la mission Cecile (Ebre, Sept 90) et Procor (Procor, Mai 92) est très régulier et montre une diminution de plus d'un facteur 10. Dans le cas de la mission Liza (Ebre, Avril 90), les FDC sont peu variables et valent en moyenne 30 l.kg⁻¹. Dans le cas de la mission Chou (Rhône, Avril 90) et Cyril (Rhône, Mars91),

les FDC sont très variables et montrent des fluctuations qui s'élèvent à un facteur 100. Dans le cas de la mission Mari (Escaut, Mars 92), on note une légère tendance de diminution. Les FDC de l'alumine pure diminuent avec la salinité de 35 à 20 l.kg⁻¹.

Figure 6.7.a: Evolution des FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique en fonction de la salinité dans les estuaires.
(Césium)



Il est bien connu que la MO adsorbée à la surface des particules naturelles ou artificielle augmente les charges négatives de surface (Hunter et Liss, 1979; cette étude). Les charges négatives à la surface accroissent les forces d'attraction électrostatiques vis-à-vis du césium et donc les FDC de ce métal.

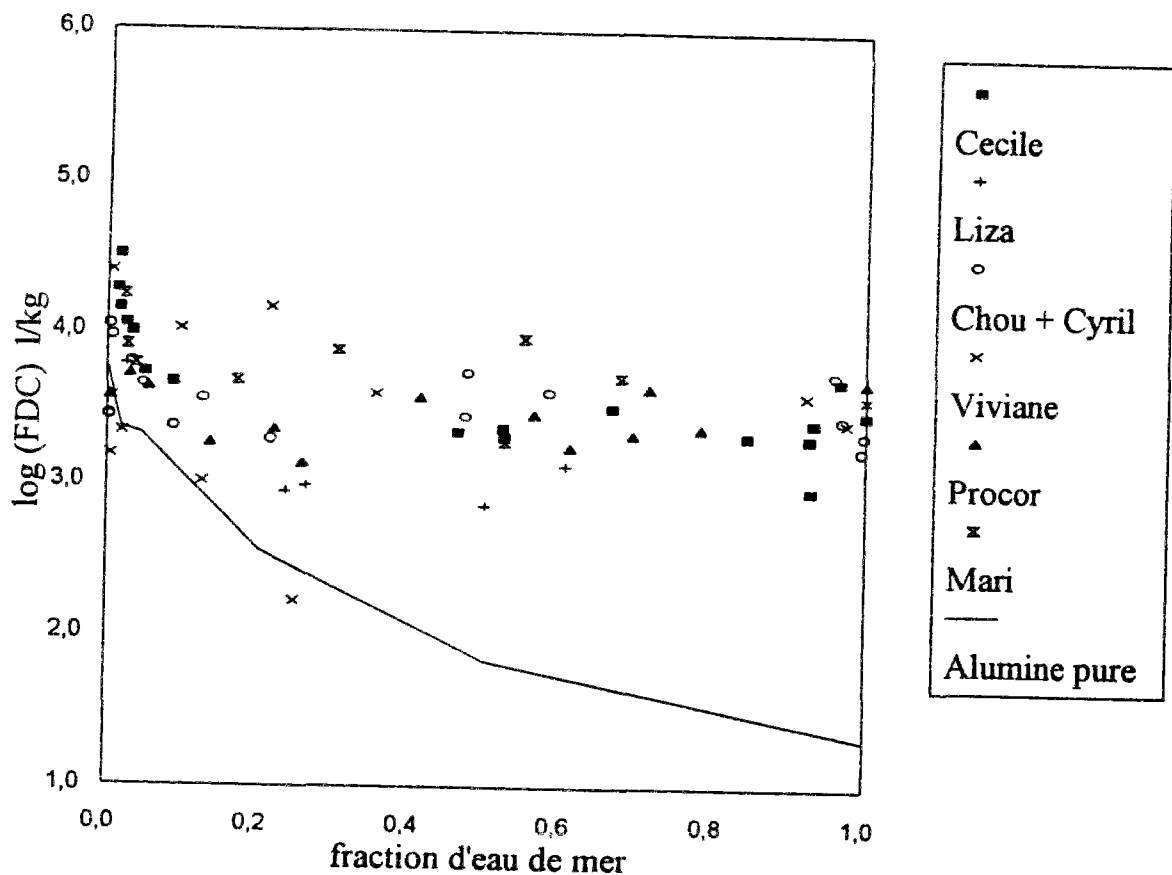
Dans le cas du césium, la comparaison des FDC de l'alumine couverte de matière

organique estuarienne et ceux des particules naturelles est représentée par la figure A6.2.a. Les FDC des particules naturelles sont nettement supérieurs aux premiers (d'un facteur variant de 1 à 100 et de 10 en moyenne). Cependant, les points sont très dispersés et il n'y a pas de corrélation nette entre les mesures des deux expériences.

Cadmium:

Dans le cas du cadmium, les FDC des particules d'alumine couvertes de MO varient entre 10^3 l.kg⁻¹ et $3 \cdot 10^4$ l.kg⁻¹. Ils montrent une légère tendance de diminution avec la salinité dans les estuaires étudiés (figure 6.7.b). Cette diminution atteint plus d'un facteur 10 pour la mission Cecile (Ebre, Sept 90). Pour les autres missions, les valeurs des FDC sont dispersées.

Figure 6.7.b: Evolution des FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique en fonction de la salinité dans les estuaires.
(Cadmium)



Les FDC de l'alumine pure varient de 21 (en mer) à $5.6 \cdot 10^3 \text{ l.kg}^{-1}$ (Rhône). Les FDC de l'allumine couverte de MO estuarienne dissoute sont 10 fois plus élevés que ceux de l'alumine pure pour des échantillons de même salinité. Il faut alors noter que dans le cas de l'alumine couverte de MO, Cd peut réagir avec la MO dissoute et les colloïdes dans la phase liquide. Ce résultat confirme encore le fait que la MO adsorbée accroît la réactivité de surface des particules vis-à-vis de ce métal.

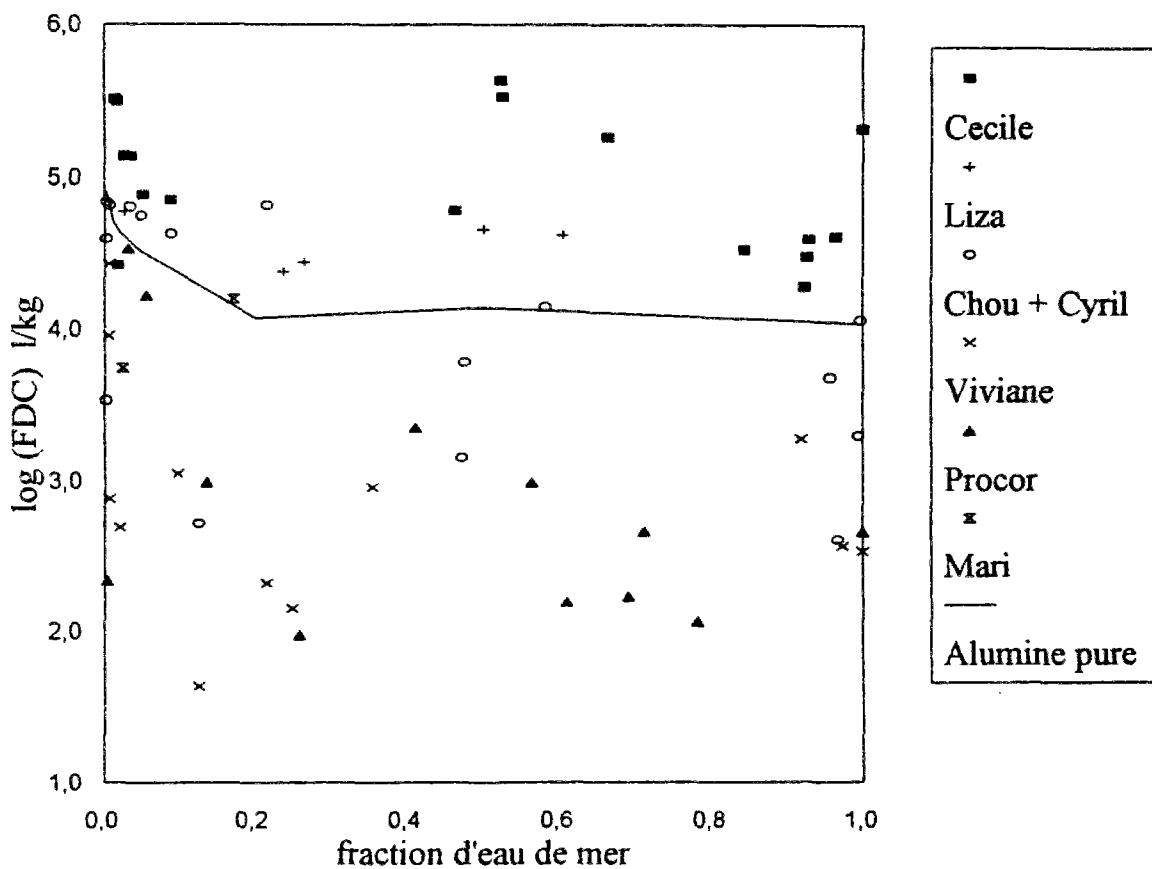
Par ailleurs, toute mission confondue les FDC des particules d'alumine couvertes de matière organique sont du même ordre de grandeur que ceux des particules naturelles (figure A6.2.b en annexe). Dans l'estuaire de l'Ebre lors des missions Cecile et Liza, les FDC des particules naturelles sont plus élevés d'un facteur 3, que ceux des particules d'alumine. Dans les estuaires du Rhône et de l'Escaut, les variations des FDC des particules d'alumine avec ceux des particules naturelles montrent un nuage de points dispersé autour de la droite 1/1.

Pour toutes les missions, les FDC des particules d'alumine montrent une relation positive avec ceux des particules naturelles. Ce qui montre que les coatings organiques jouent un rôle important dans le contrôle de la réactivité de surface des particules vis-à-vis du cadmium.

Zinc:

Dans le cas du zinc, les FDC de l'alumine pure varient de $1.1 \cdot 10^4$ à $8.1 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$. Les FDC de l'alumine couverte de MO dissoute varient de 10^2 à $4 \cdot 10^5 \text{ l.kg}^{-1}$. La présence de MO dissoute entraîne des mesures de FDC supérieures ou inférieures aux mesures de FDC de l'alumine pure plongées dans de l'eau naturelle passée aux UV (figure 6.7.c). D'une part la MO adsorbée à la surface des particules d'alumine change la réactivité de surface de ces particules vis-à-vis du zinc. D'autre part, La MO dissoute en solution contribue à la complexation des ions Zn dans la phase dissoute et inhibe leurs fixation à la surface des particules. Ainsi les coefficients de distribution sont plutôt contrôlé par la composition de la solution et non par la nature primaire des particules en suspension.

Figure 6.7.c: Evolution des FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique en fonction de la salinité dans les estuaires.
(Zinc)



Comme dans le cas des FDC des particules naturelles, les profils de variation des FDC du zinc des particules d'alumine ne sont pas réguliers et montrent d'importantes fluctuations dans tous les estuaires et toutes les missions. Ces fluctuations s'élèvent à un facteur 10^4 et ne montrent aucune tendance avec la salinité n'est observée (figure 6.7.c).

Les mesures de FDC du zinc sur des particules d'alumine varie de 100 à $3.4 \cdot 10^5$ l.kg⁻¹. Les valeurs les plus hautes de FDC sont obtenues lors de la mission Cecile dans l'Ebre

(Septembre 1990), alors que les plus faibles sont obtenues dans le Rhône lors des missions Viviane (Novembre 1991) et Procor (Mai, 1992).

Par ailleurs, la comparaison des FDC des particules d'alumine avec les FDC des particules naturelles montre l'existence d'une nette corrélation avec une pente voisine de 1 (figure A6.2.c en annexe). Ce résultat montre que la matière organique dissoute adsorbée à la surface des particules peut contrôler la réactivité de surface des particules vis-à-vis du zinc. D'autant plus que nous avons observé dans la section 6.3 que la sorption de MO sur les particules d'alumine a modifié significativement la réactivité de surface des particules vis-à-vis de Zn et Cd.

Manganèse et Cobalt:

Dans le cas du manganèse et du cobalt, les FDC de l'alumine pure varient de 40 à $2.1 \cdot 10^3$ l.kg⁻¹. Les FDC de l'alumine couverte de MO dissoute varient de 15 à $2 \cdot 10^3$ l.kg⁻¹. Les conclusions tirées pour le zinc sont aussi valables pour ces deux métaux.

Les valeurs de FDC de Mn et Co relatives aux expériences de sorption sur des particules d'alumine couverte de matière organique estuarienne sont très variables d'une mission à l'autre de plus d'un facteur 10^3 (figures 6.7.d et 6.7.e). Rappelons que les mesures de FDC pour les particules naturelles varient d'un facteur de plus que 10^4 .

Cependant contrairement au zinc, chaque mission prise à part, les profils de variation des FDC avec la salinité montrent une cohérence et une nette décroissance d'un facteur allant de 10 à 100 pour Mn. Dans le cas de Co cette réduction avec la salinité atteint un facteur 30 en moyenne dans l'Ebre et le Rhône.

La comparaison des FDC de Mn et Co de l'alumine couverte par de la matière organique et ceux des particules naturelles montrent une nette corrélation, indiquant comme pour ces deux métaux, que la matière organique adsorbée est un facteur important contrôlant

la réactivité de surface des particules en suspension dans les estuaires. Par ailleurs, les FDC des particules naturelles sont plus grands que les FDC de l'alumine avec un facteur 100 pour la mission Cecile (Ebre, Septembre 1990) et Cyril (Rhône, Mars 1991) et un facteur 10 pour le reste des missions (figures A6.2.d et A6.2.e).

Les mesures de FDC de Co de toutes les expériences effectuées, utilisant des particules d'alumine pure, couverte de matière organique, ou des particules naturelles montrent une nette corrélation avec ceux du manganèse. La pente de la corrélation est très voisine de 1 (figure 4.7). Ce résultat confirme les hypothèses mentionnées dans la section 3.5.6.

Figure 6.7.d: Evolution des FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique en fonction de la salinité dans les estuaires.
(Manganèse)

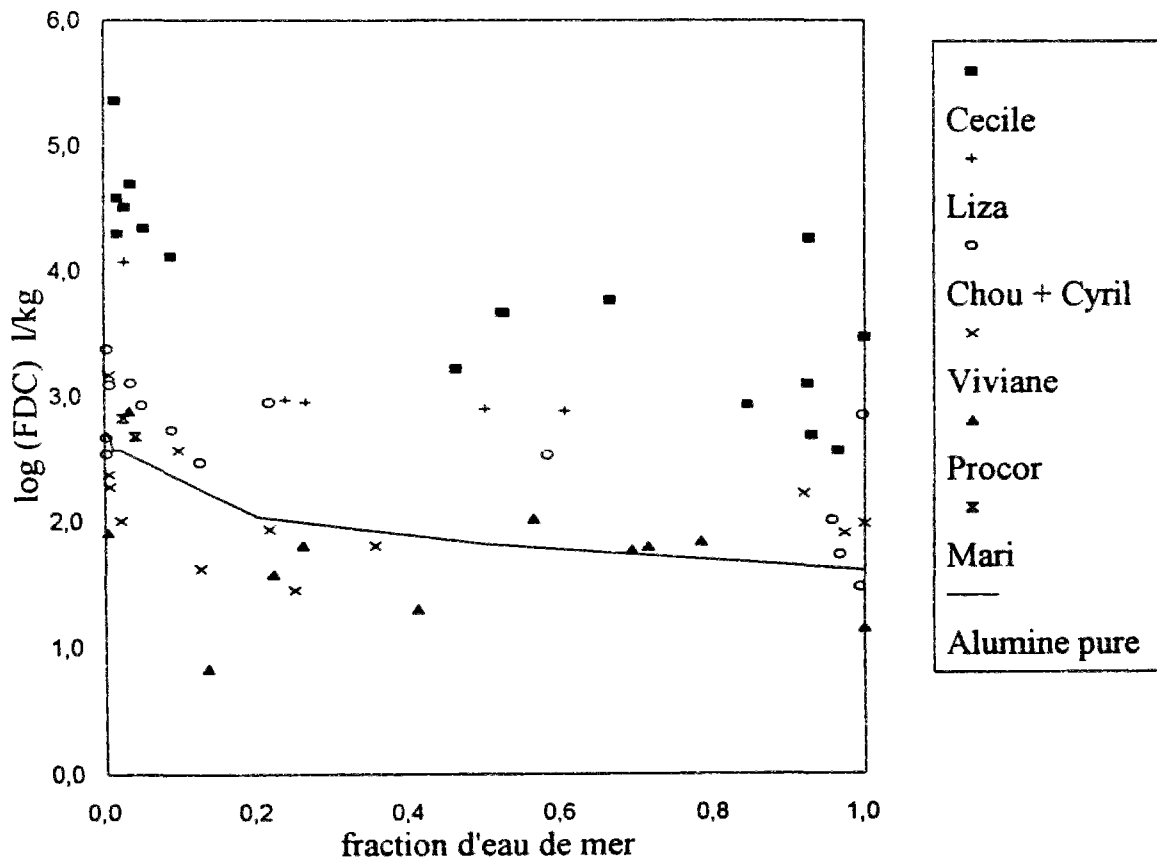
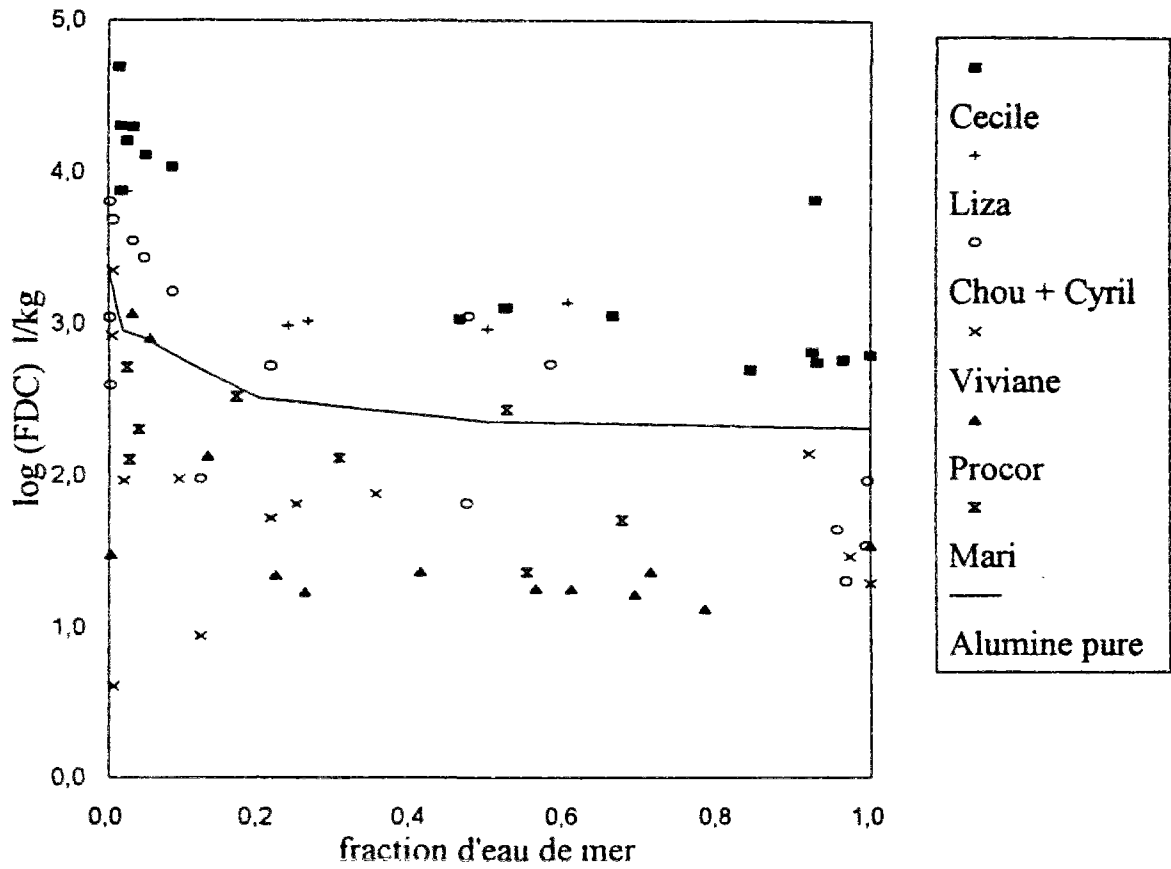


Figure 6.7.e: Evolution des FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique en fonction de la salinité dans les estuaires.
(Cobalt)



6.5. Conclusion

Les expériences de titrage, nous ont permis de montrer que la matière organique naturelle adsorbée à la surface des particules d'alumine jouent un rôle très important dans le transfert de protons à l'interface solide/liquide. Ces composés organiques paraissent contrôler les propriétés physico-chimiques de surface des particules qui les accueillent.

La MO dissoute contrôle la répartition des métaux (excepté Cs) entre les phases dissoute et particulaire plutôt que la composition primaire des particules. La matière organique dissoute adsorbée à la surface des particules d'alumine augmente significativement la réactivité de surface des particules qui l'accueillent vis-à-vis de Cd, Zn, Mn et Co. La matière organique dissoute complexe aussi les métaux en solution et inhibe leurs fixation sur les particules solides.

Conclusion Générale

L'un des problèmes rencontrés lors de l'étude de la pollution des zones estuariennes et côtières est le devenir des métaux transportés par les fleuves et acheminés dans les estuaires vers la mer ouverte.

Le transport des métaux dans le milieu aquatique se fait par deux vecteurs principaux: l'eau et les particules solides en suspension. Le devenir des métaux adsorbés à la surface des particules est lié à celui du solide qui les accueillent, alors que les métaux dissous ou liés à des colloïdes et autres ligands dissous sont transportés par l'eau.

Plusieurs recherches ont montré l'importance des cinétiques de sorption et de désorption de métaux dans le transport de ces derniers dans le milieu aquatique. Newton et al. (comm. pers.) ont montré que les expériences de sorption de métaux de longue durée (72 jours) sur des particules naturelles du Rhône sont presque totalement réversibles. Dans le cadre de notre étude, nous avons montré que les expériences de sorption de métaux à court terme (4 heures), sur des particules estuariennes sont également réversibles.

Ces deux résultats montrent que l'élimination des métaux par les particules qui sédimentent dans les zones estuariennes et côtières n'est pas définitive. Une partie ou la totalité des métaux piégés dans le sédiment est relarguée dans la colonne d'eau si les conditions physico-chimiques du milieu le favorisent. Dans ce cas le problème du devenir des métaux dans le milieu aquatique n'est plus un problème de transport mais plutôt un problème de transfert de ces métaux entre les phases dissoute et particulaire. Bien sûr le transfert concerne uniquement la fraction labile facilement échangeable de métal. Les K_D sont plutôt utilisés pour étudier le transfert de métaux à long terme entre la phase dissoute et la phase particulaire. Cependant les FDC (coefficients de distribution rapide) représentent une mesure du transfert de métaux entre l'eau et les suspensions

au bout de quelques heures de temps d'incubation. Ces derniers sont par conséquent adaptés pour l'étude des processus de transfert à court terme.

Les expériences de cinétiques à court terme (< 24 heures) ont montré que les réactions de sorption de la plupart des métaux à la surface de particules naturelles ou artificielles atteignent un quasi-équilibre après quatre heures de temps de réaction. Ceci montre que les mesures de FDC obtenues après quatre heures de temps d'incubation sont significatives et représentatives des processus de transfert à court terme.

Les FDC sont des coefficients de partage rapide de métaux entre les matières en suspension et la phase dissoute. Cette dernière se décompose en phase vraiment dissoute et en phase colloïdale. Il n'y a pas de limite distincte entre les deux phases. Pour simplifier, nous avons considéré, dans ce travail, que la phase vraiment dissoute se limite aux complexes inorganiques de métaux, alors que la phase dite colloïdale englobe les colloïdes inorganiques et organiques et tous les composés organiques dissous.

La distribution des métaux entre les trois phases dépend de plusieurs facteurs: les propriétés physico-chimiques du milieu (pH, activité ionique, température...), la charge de surface des particules, le caractère vivant ou non vivant des particules, les concentrations des différents constituants, les réactivités des ligands dissous, la présence d'autres cations métalliques, etc La variation de l'un ou de plusieurs de ces paramètres entraîne un enrichissement de l'une ou l'autre des différentes phases et par conséquent une variation du coefficient de distribution des métaux entre les particules et la phase dissoute. La question à laquelle il faut répondre: quels sont les facteurs de transfert entre les différentes phases particulaire, colloïdale et vraiment dissoute? et quelles sont leurs importances?

Dans ce travail nous avons utilisé cinq métaux impliqués dans différents processus (Cd, Cs, Zn, Mn et Co). Nous avons effectué des mesures de FDC de ces métaux dans des estuaires ayant des caractéristiques différentes. Pour décrire l'adsorption des métaux sur les particules en

suspension, nous avons adopté un modèle de complexation de surface simple. Ce modèle a été appliqué aux mesures de FDC obtenues expérimentalement dans les différents estuaires pour mettre en évidence et quantifier certains processus.

Les estuaires sont des milieux où les réactions de sorption et désorption sont favorisées à cause des changements rapides dans la composition chimique de l'eau et les propriétés physico-chimiques des particules en suspension. Le paramètre représentatif des processus de mélange couramment utilisé est la salinité, qui est sans doute un paramètre essentiel parmi d'autres dans les processus d'échanges.

Les ions majeurs d'eau de mer jouent un rôle important dans les processus de sorption et de désorption du césium dans tous les estuaires. Le FDC de ce métal décroît d'amont en aval avec la salinité d'un facteur 60. Lors de cette étude nous avons montré que les processus d'adsorption et de désorption de Cs^+ à la surface des particules solides sont contrôlés par les réactions d'échange d'ions, principalement K^+ lors du mélange estuarien et NH_4^+ dans les milieux anoxiques.

La réactivité des particules en suspension vis-à-vis du césium, sont en corrélation linéaire avec la capacité d'échange cationique de l'ion ammonium, indiquant que les mécanismes de sorption du césium sont semblables à un échange de cations et validant le modèle d'échange d'ions utilisé dans le cas de ce métal.

La diminution des FDC du cadmium avec la salinité dans la zone de mélange, observée dans la plupart des estuaires, est attribuée à la formation de chlorocomplexes et de sulfate de cadmium, des composés stables et hautement solubles. Dans l'estuaire du Rhône, on note particulièrement l'effet de la nature des suspensions, d'un point de vue biologique, sur les coefficients de distribution. Les échantillons marins prélevés dans cet estuaire, qui sont riches en particules organiques, probablement vivantes, ont des FDC plus élevés (de plus d'un facteur 10 dans certains cas) que ceux des échantillons prélevés dans la zone de mélange.

Dans l'estuaire du ChangJiang, le principal processus gérant les mécanismes d'échange solide/liquide du cadmium et en moindre proportions du zinc est le mélange physique des masses d'eau paramétré par la salinité. Dans l'estuaire de la Lena, au contraire, les colloïdes et les ligands organiques dissous naturels jouent un rôle tampon minimisant l'effet de la salinité sur les FDC du cadmium. Cependant, dans les estuaires du Rhône et de l'Ebre les processus mis en jeu sont très compliqués.

Les valeurs de FDC de Zn, Mn et Co sont généralement très dispersées. Cette dispersion est de quatre ordres de grandeurs dans le cas de Mn et Co. Les processus d'échanges solide/liquide de ces métaux sont difficilement interprétables par de simples mécanismes de mélange d'eau douce et d'eau salée. Les phénomènes mis en jeu sont nombreux et complexes. De plus, l'ignorance de la composition chimique détaillée de la solution, notamment les composés organiques et colloïdaux, accroît la difficulté du problème.

Les mesures de FDC de Mn et Co dans les différents estuaires sont en corrélation, avec une pente voisine de l'unité. Ce résultat est en accord avec la similarité des cycles géochimiques de ces deux métaux observée dans les océans (Bruland et al., 1991).

Dans les estuaires les anions majeurs d'eau de mer (principalement Cl^- et SO_4^{2-}) contribuent lors du mélange estuarien à l'enrichissement de la phase vraiment dissoute inorganique. L'importance de ces ligands dans les mécanismes de transfert de métaux est classé par ordre décroissant: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Co} = \text{Mg}$. Cependant Cs n'est pas complexé par les anions majeurs. Les cations majeurs d'eau de mer contribuent à l'appauvrissement en métaux de la phase particulaire grâce à la compétition avec les métaux pour les sites de surface particulaires. L'échange d'ions avec le potassium est le facteur principal de transfert du césium entre la phase particulaire et la phase dissoute. Cependant, Ca et Mg font la compétition avec Mn et Co et en moindres proportions avec Zn pour la sorption sur les sites de surface des particules naturelles.

L'interprétation des mesures de FDC de métaux dans les différents estuaires par les modèles de complexation de surface nous a permis de dégager deux aspects importants du problème. Le premier est la variation des propriétés de surface des particules lors du mélange estuarien. Le deuxième est l'importance des colloïdes et des ligands organiques dissous dans la complexation des métaux dans la phase dissoute.

Dans les estuaires, les transferts entre les phases colloïdale ou organique et particulaire peuvent être plus importants que les effets des ions d'eau de mer. La dégradation des particules notamment organiques, et principalement l'exudation des algues et des bactéries contribuent à l'enrichissement de la phase dissoute. Cependant, la floculation des petites particules et l'adsorption des colloïdes à la surface des particules en suspension contribuent à l'enrichissement de la phase particulaire. Les deux premiers facteurs sont très importants et peuvent faire l'objet de recherches futures. Le troisième a été étudié lors de cette thèse par les expériences de formation de coatings organiques à la surface de particules d'alumine.

Certains chercheurs ont mentionné le fait que la matière organique adsorbée contrôle la charge de surface des particules naturelles. Lors de cette étude, nous avons montré qu'elle modifie significativement la réactivité de surface des particules vis-à-vis de Cd et Zn.

Les expériences de formation de coating à la surface des particules d'alumine ont également montré que la matière organique adsorbée à la surface des particules joue un rôle très important sur le transfert de protons à l'interface solide/liquide, et donc sur les propriétés physiques et chimiques de cette interface. Par ailleurs, les colloïdes minéraux peuvent aussi s'adsorber à la surface des particules. Ils ont un rôle moins important que celui de la matière organique, mais non négligeable, dans le changement des propriétés de surface des particules qui les accueillent.

Les corrélations obtenues entre les mesures de FDC de Cd, Zn, Mn et Co avec des particules naturelles et celles avec les particules d'alumine couverte de matière organique dissoute

fraîchement adsorbée, permet de déduire un résultat très important: La matière organique dissoute adsorbée peut contrôler la distribution des métaux entre l'eau et les suspensions dans les estuaires, indépendamment de la composition primaire des particules. Cette matière organique adsorbée change la réactivité de surface et peut masquer les propriétés des particules qui l'accueillent.

La matière organique dissoute existe en majorité sous forme colloïdale (Sigleo et al., 1982, Sempere, 1991). Les résultats obtenus dans notre travail soulignent l'intérêt accru de l'étude de ces colloïdes naturels et de leurs effets sur les FDC de métaux. Les expériences d'ajout d'EDTA à des échantillons d'eau naturels ont permis de déterminer indirectement pour Zn et Cd le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous naturels et la réactivité de surface globale des particules en suspension.

Au cours de cette étude, nous avons montré que la fraction de métaux complexés par des ligands organiques dissous ou adsorbés à la surface des colloïdes estuariens est très importante. Cette fraction peut atteindre 98% dans le cas de Zn et 90% pour Cd. De plus, les échantillons ayant les particules les plus réactives ont également les colloïdes (ligands organiques dissous) les plus réactifs.

Les études rapportées dans la littérature se sont limitées à des mesures de spéciation de métaux entre la phase vraiment dissoute et la phase colloïdale ou organique (Bruland, 1989; 1992; Baskaran et al., 1992). La méthode utilisée dans notre étude permet d'une part de donner un ordre de grandeur du pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous vis-à-vis des métaux étudiés. Un tel paramètre a une importance capitale dans la modélisation des transferts de métaux dans le milieu aquatique naturel. D'autre part, la méthode permet d'accéder à un autre paramètre aussi important que le premier, qui est la réactivité globale des particules naturelles vis-à-vis des métaux. Cette méthode peut être généralisée pour d'autres métaux, tels que Mn et Co, en utilisant un ligand autre que l'EDTA ayant une constante de complexation plus élevée pour le premier, et ayant une cinétique de réaction plus rapide pour le deuxième, tel que le DTPA.

Le transport des métaux dans le milieu naturel est étroitement lié à la nature et à la quantité des composés colloïdaux ou organiques dissous. Ces produits ont une composition très complexe, et il existe très peu de méthodes directes pour mesurer leur concentration dans le milieu aquatique naturel. Le rôle des colloïdes et des ligands organiques dissous dans la chimie des milieux aquatiques est mal étudié, bien que leur caractérisation est nécessaire. Les ligands organiques dissous et les colloïdes contribuent à la complexation des métaux dans les milieux estuariens et marins et peuvent s'adsorber à la surface des particules plus grosses en suspension et contrôler leur réactivité de surface vis-à-vis des métaux. Les colloïdes naturels et les ligands organiques jouent donc un rôle fondamental dans le transfert de métaux entre la phase dissoute et la phase particulaire. L'étude de la nature, de la composition et de la réactivité des colloïdes et des ligands organiques continuera encore à faire l'objet de nombreuses recherches dans l'avenir.

Références bibliographiques:

- 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. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 23, pp. 621-640.
- Aloisi J. C., Cambon J. P., Carbonne J., Cauwet G., Millot C., Monaco A., Pauc H. 1982,** Origine et rôle du néphéloïde profond dans le transfert des particules au milieu marin. Application au Golfe du Lion. *Oceanol. Acta*, 5, pp. 481-491.
- Andersen, T. & Hessen D.O. 1991,** Carbon, nitrogen, and phosphorus content of freshwater zooplankton. *Limnol. Oceanogr.*, 36, pp. 807-814.
- Aston S. R. 1978,** Estuarine chemistry., in Riley J. P. & Chester R. (eds) *Chemical Oceanography*, 2nd edition, volume 7, pp. 361-440.
- Aston S.R. & Stanners D.A. 1982,** Local variability in the distribution of windscale fission products in estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. Vol. 14, pp. 167-174.
- Bale A.J. 1987,** The characteristics , behaviour and heterogeneous chemical reactivity of estuarine suspended particles. PHD report, Plymouth polytechnic department of marine science, 216P.
- Balistreri L.S. & Murray J.W. 1981,** The surface chemistry of goethite (αFeOOH) in major ion seawater. *American Journal of Science*, Vol. 281, June, pp. 788-806.
- Balistreri L.S. & Murray J.W. 1983,** Metal-solid interactions in the marine environment: estimating apparent equilibrium binding constants. *Geochem. et Cosmochem. Acta* Vol. 47, pp. 1091-1098.
- Balistreri L. S. et Murray J. W., 1984,** Marine scavenging: trace metal adsorption by interfacial sediment from MANOP site H. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 48: 921-929.
- Balistreri L.S. & Murray J.W. 1987,** The influence of major ions of seawater on the adsorption of simple organic acids by goethite. *Geochem. et Cosmochem. Acta*, Vol. 51, pp. 1151-1160.
- Barnes R. S. K. (ed.) 1977,** The coastline. John Wiley & sons.
- Bartschat B.M., Cabaniss S.E. & Morel F.M.M. 1992,** Oligoelectrolyte model for cation binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp. 284-294.
- Baskaran M. & Santschi P.H. 1993,** The role of particles and colloids in the transport of radionuclides in coastal environments of texas. *Marine Chemistry*, 43, pp. 95-114.
- Baskaran M., Santchi P.H., Benoit G. & Honeyman B.D. 1992,** Scavenging of thorium isotopes by colloids in seawater of the gulf of Mexico. *Geochem. Cosmochem. Acta*, Vol. 56, pp. 3375-3388.
- Beene G.M., Bryant R. & Williams D.J.A. 1991,** Electrochemical properties of illites. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 147, No. 2, PP. 358-369.
- Bewers J. M., Barry P. J. & Macgregor D. J. 1987,** Distribution and cycling of cadmium in the environment. in J. O. Nriagu & J. B. Sprague (eds.), *Cadmium in the aquatic environment*. John Wiley & Sons.
- Bolt G.H. & Van Riemsdijk W.H. 1987,** Surface chemical processes in soil. in Werner Stumm (ed), *Aquatic Surface Chemistry, Chemical Processes at the particle-water interface*. John Wiley & Sons, pp. 127-166.

- Boughriet A., Ouddane B., Fischer J.C., Wartell M & Leman G. 1992**, Variability of dissolved Mn and Zn in the Seine estuary and chemical speciation of these metals in suspended matter. *Wat. Res.*, Vol. 26, N° 10, pp. 1356-1378.
- Bourg A.C.M. 1986**, A coordination approach for modeling trace element adsorption. in Sibley T.H & Myttenaere C. (eds.), *Application of distribution coefficients to radiological assessment models*. Elsevier Applied Science Publishers.
- Bowers et Huang 1985**, Adsorption characteristics of polyacetic amino acids onto hydrous γ - Al_2O_3 . *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 105, N° 1, pp. 197-214.
- Bowers A.R. & Huang C.P. 1986**, Adsorption characteristics of Metal-EDTA complexes onto hydrous oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 110, N° 2, pp. 575-589.
- Brand L.E., Sunda W.G. & Guillard R.R.L. 1983**, Limitation of marine phytoplankton reproductive rates by zinc, manganese, and iron. *Limnol. Oceanogr.*, 28, pp. 1182-1195.
- Britton L. N. 1984**, Microbial degradation of aliphatic hydrocarbons. in Gibson D.T. (ed), *Microbial Degradation of Organic Compounds*, Microbiology series, Vol. 13, Marcel Dekker, Inc., pp. 89-130.
- Bruland K.W. 1989**, Complexation of Zinc by natural organic ligands in central North Pacific, *Limnol. Oceanogr.*, 34(2), pp. 269-285.
- Bruland K.W. 1992**, Complexation of Cadmium by natural organic ligands in the central North Pacific, *Limnol. Oceanogr.*, 37(5), pp. 1008-1017.
- Bruland K.W., Donat J.R. & Hutchins D.A. 1991**, Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters., *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), pp. 1555-1577.
- Brun-Cottan J.C. 1976**, Stokes Settling and dissolution rate model for marine particles as a function of size distribution. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 81, No. 9, pp.1601-1606.
- Brun-Cottan J.C. 1984**, Remise en suspension des particules à l'interface eau sédiment en méditerranée occidentale Campagne Phycemed 83. VIIes Journées Etud. Polltions, Lucerne, C.I.E.S.M. (1984).
- Brun-Cottan J.C. 1986**, Vertical transport of particles within the ocean. P. Buat-Ménard (ed.), *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, pp. 83-11.
- Brunauer S., Emmett P. H. & Teller E. 1938**, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 309-319.
- Buffle J. 1988**, *Complexation Reactions in aquatic systems, an analytical approach*. Ellis Horwood series in analytical chemistry.
- Buffle J. & Van Leeuwen H.P. (ed.) 1992**, *Environmental particles, volume 1*. Lewis Publishers.
- Buffle J., Perret D. & Newman M. 1992**, The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids and macromolecules. Buffle J. & Van Leeuwen H.P. (ed.) 1992, *Environmental particles, volume 1*. Lewis Publishers, pp. 171-230.
- Buma A.G.J., de Baar H.J.W., Nolting R.F. & Van Bennekom A.J.V. 1991**, Metal enrichment experiments in the weddel-Scotia seas: Effects of iron and manganese on various plankton communities. *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), pp. 1865-1878.
- Byrne R. H. , Kump L. R. & Cantrell K.J. 1988**, The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater. *Mar. Chem.* 25, pp. 163-181.
- Carpenter P.D. & Smith J.D. 1984**, Effect of pH, iron and Humic acid on the estuarine behavior of phosphate. *Environ. Technol. Lett.*, 6, PP. 65-72.

- Cauwet G.** 1990, Distribution of organic carbon in the gulf of Lions: Influence of Rhone inputs. in J. M. Martin & H. Barth eds. Water Pollution Research Report 20. Commission of the European Communities. pp. 209-230.
- Cauwet G., Gadel F., de Souza-Sierra M. M., Donard O. & Ewald M.** 1990, Contribution of the Rhône river to organic carbon input to the Northwestern Mediterranean Sea. *Cont. Shelf Res.*, 10, pp. 1025-1037.
- Chamley H.** 1971, Recherches sur la sédimentation argileuse en Méditerranée. Thèse de doctorat d'état. Université de Marseilles, Mém. n° 35, Sciences géologique, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 226 pp.
- Chin C.S., Johnson K.S. & Coale K.H.** 1992, Spectrophotometric determination of dissolved manganese in natural waters with 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol: application to analysis in situ hydrthermal plumes. *Marine Chemistry*, 37, pp. 65-82.
- Cheng T.W. & Zhao C.N.** 1984, *Acta Geographica Sinica* 39, 418 (in Chinese).
- Coale K. H.** 1991, Effects of iron, manganese, copper, and zinc enrichments on productivity and biomass in the subarctic Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), pp. 1851-1864.
- Comans R.N.J. & Hockley D.E.** 1992, Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochem. et Cosmochem. Acta* Vol. 56, pp. 1157-1164.
- Comans R. N. J. & Van Dijk C. P. J.** 1988 Role of the complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing. *Nature* 336, 151-154.
- Courties C., Shi J., Ning X. & Chen Z.** 1990, Seasonal variations in the respiration rates at the Changjiang estuary and the adjacent East China sea. Relations with bacterial numbers and chlorophyll a concentrations. In Yu Guohui, J.M. Martin & Zhou Jiayi (Eds), *Biogeochemical study of the Changjiang estuary*, China Ocean Press.
- Cremers A. & Maes A.** 1986, Radionuclide partitioning in environmental systems: A critical analysis. in Sibley T.H & Myttenaere C. (eds.), *Application of distribution coefficients to radiological assessment models*. Elsevier Applied Science Publishers.
- Cross F. A. & Sunda W. G.** 1978, Relationship between bioavailability of trace metals and geochemical processes in estuaries. in *Estuarine interactions*, Academic Press.
- Danielson L.G., Magnusson B., Westerlund S. and Zhang K.** 1982 Tracs metal determinations in estuarine waters by electrothermal adsorption spectrometry after extractions of dithiocarbamate complexes into freon. *Anal. Chim. acta* 144, 183-188.
- Davis J.A. & Gloor R.** 1981, Adsorption of dissolved organics in lake water by Aluminium Oxide. Effect of Molecular Weight. *American Chemical Society*, Vol. 15, pp. 1223-1229.
- Davis J.A.** 1982, Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochimica et Cosmochemica Acta* vol. 46, pp. 2381-2393.
- Davis J.A.** 1984, Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochimica Cosmochemica Acta* vol. 48. PP. 679-691.
- Davis J.A. & D.B. Kent.** 1990, Surface complexation modelling in aqueous geochemistry. in M.F. Hochella & A.F. White, Eds. *Mineral-water interface geochemistry*, *Reviews in Mineralogy*, vol. 23, pp. 177-260.
- Davis J.A. & Leckie J.O.** 1978, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *Journal of colloid and interface science*. Vol. 67, NO. 1.
- Davis J.A. & Leckie J.O.** 1978, Surface ionization and complexation at the oxide/water

- interface. III. adsorption of anions. *Journal of colloid and interface science*. Vol. 74, NO. 1.
- Decarreau 1990**, Matériaux argileux, structure, propriétés et applications. Société Française de Minéralogie et Cristallographie, Groupe Français des Argiles, 586p.
- Deryto-Marczewska A. & Jaroniec, M.** Surface and colloid science volume 14, Adsorption of organic solutes from dilute solutions on solids. Egnon Matijevic, Plenum Press 1987.
- Di Toro D. M., Mahony J. D., Kirchgraber P. R., O'Byrne A. L., Pasquale L. R. & Piccirilli D. C.** 1986, Effects of nonreversibility, particle concentration, and ionic strength on heavy metal sorption. *Environ. Sci. Technol.*, 20, pp. 55-61.
- Donat J.R., Bruland K.W.** 1988, Direct determination of dissolved cobalt and nickel in seawater by differential pulse cathodic stripping voltametry preceded by adsorptive collection of cyclohexane-1,2-dione dioxime complexes. *Anal. Chem.*, 60, pp.240-244.
- Duinker J.C.** 1981, Effects of particle size and density on the transport of metals to the oceans. In C.S. Wong, Boyle E., Bruland K.W., Burton J.D. & Goldberg E.D. (ed.), *Trace metals in sea water*, pp. 209-226.
- Duursma E.K. & Bewers J.M.** 1985, Application of K_d s in marine geochemistry and environmental assessment. C.E.C. reports, Scientific Seminar on the application of distribution coefficients to radiological assessment models. Louvain-La-neuve, Belgium, October, 7-11 1985.
- Duursma E.K. & Bosch C.J.** 1970, Theoretical, experimental and field studies concerning diffusion of radioisotopes in sediments and suspended particles of the sea. Part B: Methods and experiments. *Neth. J. Sea Res.*, 4, 395-469.
- Duursma E.K. et Dawson R., (eds.)**, 1981, *Marine Organic Chemistry*. Elsevier Sc. Publ. Co., Amsterdam, 521pp.
- Duursma E.K., Dawson R. & Vincent J.R.** 1975, Competition and time of sorption for various radionuclides and trace metals by marine sediments and diatoms. *Thalassia Jugosl.* 11, pp. 47-51.
- Dzombak D.A. & Morel F.M.M.** 1990, *Surface Complexation Modeling*, John Wiley & Sons.
- Edmond J.M., Spivack A., Grant B.C., Hu Ming-Hui, Chen Zexiam, Chen Sung & Zeng Xiusshau** 1985, Chemical dynamics of the Changjiang Estuary. *Cont. Shelf Res.*, 4: pp. 17-36.
- Eigen M. & Wilkins R.G.** 1965, The kinetics and mechanism of formation of metal complexes. In *Mechanisms of inorganic reactions (ACS Symposium Series N. 49)*, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 55-80.
- Eisma D.** 1986, Flocculation and deflocculation of suspended matter in estuaries. *Neth. J. Sea Res.*, 20, pp. 183-199.
- Elbaz-Poulichet F., Guan D.M., Seyler P., Martin J.M., Morley N.H., Statham P.J., Burton J.D., Mart L. & Klahre P.** 1989, Dissolved trace metals and metalloids in the Rhône river/estuarine system. *Water Poll. Res. NO 13*, Commission of the European Communities, Martin J.M. & Barth H. Eds., 395-422.
- Elbaz-Poulichet F., Martin J.M., Huang W.W. & Zhu J.X.** 1987, Dissolved Cd behavior in some selected french and chinese estuaries. Consequences on supply to the ocean., *Marine Chemistry*, 22, pp. 125-136.
- Eppley R.W. & Peterson B.J.** 1979, Particulate organic matter flux and planktonic new production in deep ocean. *Nature*, Vol. 282, December, pp. 677-680.
- Evans D.W., Alberts J.J. & Clark R.A.** 1983, Reversible ion-exchange of cesium-137 leading to mobilization from reservoir sediments. *Geochemica et Cosmochimica Acta* vol(47), pp. 1041-1049.

- Ferrer M. C. 1983**, Etude expérimentale de l'étude du comportement de huit radionucléides artificiels dans le cours terminal du Rhône. Fixation sur les matières en suspension. Etude des formes physico-chimiques. Thèse de doctorat en Géologie appliquée de l'université de Bordeaux I.
- Fischer H.B., List E.J., Koh R.C.Y., Imberger J., Brooks N.H. 1979**, Mixing in inland and coastal waters. Academic press, A subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, Publishers.
- Forster P.L. & Morel F.M.M. 1982**, Reversal of cadmium toxicity in a diatom: An interaction between cadmium activity and iron. *Limnol. Oceanogr.* 27, pp. 745-752.
- Förstner U. 1987**, Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles. in J.W. Patterson & R. Passino eds. Metals speciation, separation and recovery. Lewis Publishers, Inc.
- Förstner U. & Wittman G.T.W. 1981**, Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag.
- Foulquier L., Baudin J.P. & Lambrechts A. 1989**, Données sur le transfert du ^{137}Cs et du ^{60}Co dans un écosystème fluvial: le Rhône. *Revue des Sciences de l'Eau*, 2, n°4, pp. 641-658.
- Froelich et al. 1979**, Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, pp. 1075-1090.
- Froelich P.N. 1988**, Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanisms. *Limnol. Oceanogr.*, 33(4, part2), 1988, pp. 649-668.
- Fuller C.C. & Davis J.A. 1987**, Processes and kinetics of Cd^{2+} sorption by a calcareous aquifer sand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol.51, pp. 1491-1502.
- Gadel F. & Pauc H. 1973**, Sédimentation récente à l'embouchure du Grand Rhône: Données sédimentologiques et géochimiques. *Bull. Inst. Géol. Bassin Aquitaine*, 14, PP. 127-141.
- Gardner G.B., Nowell A.R.M. & Smith J.D. 1980**, Turbulent processes in estuarine, 1-34, *Estuarine and Wetland Processes*, Marine Science 11, Edited by P. Hamilton and K.B. Macdonald, Pleuman Press.
- Garnier J.M., Martin J.M., Mouchel J.M. & Thomas A.J. 1993**, Surface properties characterisation of suspended matter in the Ebro delta (Spain); to an application to trace metal sorption. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 36, pp. 315-332.
- Garnier J.M., Martin J.M., Mouchel J.M. & Thomas A.J. 1991**, Surface reactivity of the Rhône suspended matter and relation with trace element sorption., *Marine Chemistry*, 36, pp. 267-289.
- Garnier J. M., Lipiatou E., Martin J. M., Mouchel J. M. & Thomas A. J. 1990**, Surface properties of particulates and distribution of selected pollutants in the Rhone delta and the gulf of Lions. in J. M. Martin & H. Barth eds. *Water Pollution Research Report 20*. Commission of the European Communities. pp. 501-523.
- Gibson D.T. & Subramanian V. 1984**, Microbial degradation of aromatic hydrocarbons. in Gibson D.T. (ed), *Microbial Degradation of Organic Compounds*, Microbiology series, Vol. 13, Marcel Dekker, Inc., pp. 181-252.
- Gschwend P.M. & Wu S.U. 1985**, On the constancy of the sediment/water partitioning coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Envir. Sci. and Technol.* 85 vol 19 90,96.
- Guan D.M. 1991** Eléments traces dissous en milieu fluvial, estuarien et marin: distribution, spéciation et biochimie, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI.
- Guieu C. 1991** Apports atmosphériques à la Méditerranée Nord-Occidentale. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI.

- Guieu C., Mouchel J. M., Noel M. H., Guan D. M. & Martin J. M. 1991**, Flux and behaviour of trace metals in the Ebro delta, Spain. Water Pollution report N° 20, Commission of the European Communities, Martin J.M. & Barth H. Eds.
- Hamilton E.L. 1986**, Kd values: an assessment of field v laboratory measurements. in Sibley T.H & Myttenaere C. (eds.), Application of distribution coefficients to radiological assessment models. Elsevier Applied Science Publishers.
- Hart B.T. & Davies S.H.R. 1977**, A new dialysis-ion exchange technique for determining the forms of trace metals in water. Australian Journal of Marine and Freshwater Research, 28, PP. 105-112.
- Hasle J.R. & Abdullah M.I. 1981**, Analytical fractionation of dissolved copper, lead and cadmium in coastal sea water. Marine Chemistry, 10, pp. 487-503.
- Hecky R.E. & Kilham P. 1988**, Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: A review of recent evidence on the effects of enrichment. Limnol. Oceanogr., 33, pp. 796-822.
- Hecky R.E., Campbell P. & Hendzel L.L. 1993**, The stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in particulate matter of lakes and oceans. Limnol. Oceanogr., 38(4), pp. 709-724.
- Hering G. J. & Morel F.M.M. 1990**, Kinetics of trace metal complexation: Ligand-exchange reactions. Environ. Sci Technol., 24, pp. 242-252.
- Hering J.G. & Morel F.M.M. 1988a**, Humic acid complexation of cadmium and copper. Environ. Sci. Technol., Vol 22, pp. 1234-1237.
- Hering G. J. & Morel F.M.M. 1988b**, Kinetics of trace metal complexation: Role of alkaline-earth metals. Environ. Sci Technol., 22, pp. 1469-1478.
- Hiemstra T. & Van Riemsdijk W.H. 1990**, Multiple activated complex dissolution of metal (hydr)oxides: A thermodynamic approach applied to quartz. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 136, NO. 1, April 1990.
- Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. & Bolt G.H. 1989**, Multisite proton adsorption modelling at the solid/solution interface of (Hydr) oxides. A new approach. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 133, NO. 1, November 1989.
- Higgins L.J., Hammond R.C. & Scott D. 1984**, Transformation of Cl compounds by microorganisms. in Gibson D.T. (ed), Microbial Degradation of Organic Compounds, Microbiology series, Vol 13, Marcel Dekker, Inc., pp. 43-88.
- Hirata S. 1983**, Speciation of dissolved metals associated with organic matter in coastal seawater. Journal of the Oceanographical Society, Japan, 39, pp. 376-386.
- Hirose K. & Sigimura Y. 1983**, Relationship between metallic elements and organic matter in marine environments. Papers in meteorology and geophysics. 34, pp.291-306.
- Hirst D.M. 1962a**, The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria. I: The relationship between the mineralogy and the distribution of major elements. Geochem. Cosmochem. Acta, 26, pp 309-334.
- Hirst D.M. 1962b**, The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria. II: The location and distribution of trace elements. Geochem. Cosmochem. Acta, 26, pp. 309-334.
- Hobbie J.E. 1988**, A comparison of the ecology of planktonic bacteria in fresh and salt water. Limnol. Oceanogr., 33(4, part2), pp. 750-764.
- Honeyman B.D. & Santschi P.H. 1992**, The role of particles and colloids in the transport of radionuclides and trace metals in the oceans. in Environmental particles, J. Buffle & H.P. van

Leeuwen eds., pp. 379-424. Lewis Publishers.

Horowitz A. J., Rinella F. A., Lamothe P., Miller T. L., Edwards T. K., Roche R. L. & Rickert D. A. 1990, Variation in suspended sediment and associated trace element concentrations in selected riverine cross sections. *Environ. Sci. Technol.*, 24, pp. 1313-1320.

Hovey J.K. & Hepler L.G. 1983, Thermodynamics of aqueous EDTA systems: Apparent and partial molar heat capacities and volumes of aqueous cadmium, mercury, and lead EDTA complexes. *Inorg. Chem.*, 27, pp. 3442-3446.

Howarth R.W., Marino R., Lane J. & Cole J.J. 1988, Nitrogen fixation in freshwater, estuarine, and marine ecosystems. 1. Rates and importance. *Limnol. Oceanogr.*, 33(4, part2), pp. 669-687.

Huang C.P. & Rhoads E. A. 1989, Adsorption of Zn(II) onto hydrous aluminosilicates, *Journal of Colloid and interface science*, Vol. 131, N° 2, pp. 289-306.

Huang C. P. & Stumm W. 1973, Specific adsorption of cations on hydrous $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. *J. Coll. Inter. Science*, 43, N°2, pp. 409-420.

Hudson R.J.M. & Morel F.M.M. 1990, Iron transport in marine phytoplankton: Kinetics of cellular and medium coordination reactions. *Limnol. Oceanogr.*, 35, pp. 1002-1020.

Hunter K. A. 1980, Microelectrophoretic properties of natural surface-active organic matter in coastal seawater. *limnol. Oceanogr.* 25, pp. 807-822.

Hunter K.A. & Liss P.S. 1979, The surface charge of suspended particles in estuarine and coastal waters. *Nature* vol. 282 20/27 dec 1979, pp. 823-825.

Hunter R.J. 1989, Foundations of colloid science. Oxford Science Publications, VolumeI 673P, VolumeII 1089P.

Jannasch H. W., Honeyman B. D., Balistrieri L. S. & Murray J. W. 1988, Kinetics of trace element uptake by marine particles. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, Vol. 52, pp. 567-577.

Jardim W.F. & Allen H.E. 1984, Measurement of copper complexation by naturally occurring ligands. In *Complexation of Trace metals in natural waters*, C.J.M. Kramer & J.C. Duinker (eds.), Nijhof/Junk. pp. 1-16.

Jones P., Williams T. & Ebdon L. 1990, Development of a novel multi-element detection system for trace metal determination based on chemiluminescence after separation by ion chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 237, pp. 291-298.

Kanungo S.B. 1994a, Adsorption of cations on hydrous oxides of iron. I. Interfacial behavior of amorphous FeOOH and β -FeOOH (Akaganeite) in different electrolyte solutions. *J. of Coll. and Int. Sci.* 162, pp86-92.

Kanungo S.B. 1994b, Adsorption of cations on hydrous oxides of iron. II. Adsorption of Mn, Co, Ni, and Zn onto amorphous FeOOH from simple electrolyte solutions as well as from a complex electrolyte solution resembling seawater in major ion content. *J. of Coll. and Int. Sci.* 162, pp93-102.

Kanungo S.B. 1994c, Adsorption of cations on hydrous oxides of iron. III. Adsorption of Mn, Co, Ni, and Zn on β -FeOOH from simple electrolyte solutions as well as from a complex electrolyte solution resembling seawater in major ion content. *J. of Coll. and Int. Sci.* 162, pp103-109.

Kerr J.A. 1993, Strengths of chemical bonds. in *Handbook of Chemistry and Physics*, edited by David R. Lide, 74th edition, 1993-1994, CRC Press, Boca Raton, Florida, U.S.A.

Kirk T.K. 1984, Degradation of Lignin. in Gibson D.T. (ed), *Microbial Degradation of Organic Compounds*, Microbiology series, Vol. 13, Marcel Dekker, Inc., pp. 399-438.

- Knox G.A. 1986**, Estuarine Ecosystems: A Systems Approach. CRC Press, Inc.
- Koike I., Hara S., Terauchi K. & Kogure K. 1990**, Role of submicrometer particles in the ocean., *Nature* 345: pp. 242-244.
- Kotrlý et Sucha 1985**, Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons.
- Kuempel, J.R. et Schaap W.B. 1968**, *Inorg. Chem.* 7, 2435.
- Kuwabara J.S., Davis J.A. & C.C.Y. Chang 1986**, Algal growth response to particle-bound orthophosphate and Zinc. *Limnol. Oceanogr.*, 31(3), 1986, 503-511.
- Landing W.M., Burnett W.C., Lyons W.B. & Orem W.H. 1991**, Nutrient cycling and the biogeochemistry of manganese, iron and zinc in jellyfish lake, Palau. *Limnol. Oceanogr.*, 36(3), pp. 515-525.
- Laumond F., Copin-Montegut G., Courau P. & Nicolas E. 1984**. Cadmium, Copper and lead in the western Mediterranean, *Marine Chemistry*, 15, 251-261.
- Lazerte B.D. & Burling K. 1990**, Manganese speciation in dilute waters of the precambrian shield, Canada. *Wat. Res. Vol. 24, N° 9*, pp. 1097-1101.
- Le Gal Y. 1988**, *Biochimie Marine*. Masson Eds.
- Létolle R., Martin J.M., Thomas A. J., Gordeev V. V., Gusarova S. & Sidorov I.S. 1993**. ¹⁸O abundance and dissolved silicate in the Lena Delta and Laptev Sea. (Russia). *Mar. Chem.*, 43, 47-64.
- Li Y. H., Burkhardt L., Buchholtz M., O'Hara P. et Santschi P. H., 1984a**, Partition of radiotracers between suspended particles and seawater. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 48, pp: 2011-2019.
- Li Y. H., Burkhardt L. et Terakoa H., 1984b**, Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 48, pp. 1879-1884.
- Lion L. W., Harvey R. W., Young L. Y. & Leckie J. O. 1979**, Particulate matter. Its association with microorganisms and trace metals in an estuarine saltmarsh microlayer. *Env. Scien. & Technol.*, Vol. 13, NO 12, pp. 1522-1525.
- Liss P.S. 1976**, Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing., in Burton J.D. & Liss P.S. (eds) *Estuarine Chemistry*, London, Academic press, pp. 93-130.
- Loder T.C. & Liss P.S. 1985**, Control by organic coatings of the surface charge of estuarine suspended particles. *Limnol. Oceanogr.*, 30(2), 1985, pp. 418-421.
- Loijens M. & Wollast R. 1991**, In-situ incorporation experiments of radioactive trace metals in the water column of the Gulf of Lions. in J. M. Martin & H. Barth eds. *Water Pollution Research Report 28*. Commission of the European Communities. pp. 309-320.
- Lum K. R. 1987**, Cadmium in fresh waters: The great lakes and St Lawrence river. in J. O. Nriagu & J. B. Sprague (eds.), *Cadmium in the aquatic environment*. John Wiley & Sons.
- LyKlema J. 1987**, Structure of the solid/liquid interface and the electrical double layer. in Th. F. Tadros ed. *Solid/Liquid Dispersions*, Academic Press.
- Mann K.H. 1988**, Production and use of detritus in various freshwater, estuarine and coastal marine ecosystems. *Limnol. Oceanogr.* 33(4, part2), pp. 910-930.
- Mantoura R.F.C. 1987**, Organic film at the halocline. *Nature* , 328, pp. 579-580.
- Mantoura R.F.C., Dickson A. & Riley J.P. 1978**, The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 6, pp. 387-408.

- Margerum D.W., Cayley G.R., Weatherburn D.C. et Pagenkopf G.K. 1978**, in *Coordination Chemistry*, Vol 2, A. E. Martell Ed., ACS Monograph 174, Washington DC, pp. 1-220.
- Martin J.M., Dai M. & Cauwet G. ,** Significance of colloids in the biogeochemical cycling of organic carbon and trace metals in a coastal environment-example of the Venice lagoon (Italy). Submitted to *Limnol. & Oceanogr.* July 1993.
- Martin J.M., Mouchel J.M., Thomas A.J. 1986**, The concepts in Hydrodynamic systems with an application to ⁷Be in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 18(1986), pp. 369-392.
- Martin J.M. & Thomas A.J. 1990**, Origins, concentrations and distributions of artificial radionuclides discharged by the Rhone river to the Mediterranean sea. *J. Environ. Radioactivity*, 11(1990), 105-139.
- Martin J.M. & Whitfield M. 1983**, The significance of the river input of chemical elements to the ocean. in Wong, Boyle, Bruland, Burton & Goldberg eds. *Trace metals in sea water*. Plenum Publishing Corporation.
- Martin J.M., Guan D. M., Elbaz-Poulichet F., Thomas A.J. & Gordeev V.V.**, First assessment of trace metals distribution in a pristine aquatic environment: The Lena river estuary. Submitted to *Mar. Chem* 1993.
- Martin J.M., Dai M. & Cauwet G. (in press)**, Significance of colloids in the biogeochemical cycling of organic carbon and trace metals in a coastal environment-example of the venice lagoon (Italy). Submitted to *limnology and Oceanography* July 1993.
- McCracken I. R. 1987**, Biological cycling of cadmium in fresh water. in J. O. Nriagu & J. B. Sprague (eds.), *Cadmium in the aquatic environment*. John Wiley & Sons.
- McLeese D. W., Sprague J. B. & Ray S. 1987**, effects of cadmium on marine biota. in J. O. Nriagu & J. B. Sprague (eds.), *Cadmium in the aquatic environment*. John Wiley & Sons.
- Mehta A.J. 1986**, Estuarine cohesive sediment dynamics, Lecture notes on coastal and estuarine studies NO 14. Springer-Verlag.
- Midorikawa T., Tanoue E. & Sigimura Y. 1990**, Determination of complexing ability of natural ligands in sea water for various metal ions using ion selective electrodes. *Anal. Chem.*, 62, pp. 1737-1746.
- Minas M. & Minas H.J. 1991**, Hydrological and chemical conditions in the gulf of Lions and relationships to primary production encountered during Cybelle (first leg, 12-29 April 1990). in *EROS 2000* 1991.
- Moore J. W. & Ramamoorthy S. 1984**, *Heavy metals in natural waters*. Springer-Verlag.
- Morel F.M.M. & Gschwend P.M. 1987**, The role of colloids in partitioning of solutes in natural waters, in W. Stumm, Ed., *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, pp. 405-422.
- Morel F.M.M. et Hering J.G. 1993**, *Principles and applications of aquatic chemistry. of aquatic chemistry*. John Wiley and Sons, Inc.
- Morel F.M.M. & Hudson R.J.M. 1985**, The geobiological cycle of trace elements in aquatic systems: Redfield revisited. in Werner Stumm (Eds.), *Chemical processes in lakes*. John Wiley & Sons.
- Morel F.M.M., Hudson R.J.M. & Price N.M. 1991**, Limitation of productivity by trace metals in the sea. *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), pp. 1742-1755.
- Morera-Turcq P., Garnier J. M., Mouchel J. M., Martin J. M. & Thomas A. J. 1991**, Characterisation of estuarine particulates in the rhone and ebro deltas. in J. M. Martin & H. Barth eds. *Water Pollution Research Report 28*. Commission of the European Communities. pp. 309-320.

- Morley N.H., Burton J.D. & Statham P.J. 1991**, Dissolved trace metals in the Gulf of Lions. Water Pollution report N° 20, Commission of the European Communities, Martin J.M. & Barth H. Eds.
- Morris A.W., Bale A.J. & Howland R.J.M. 1982**, The dynamics of estuarine manganese cycling. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 14, pp. 175-192.
- Mouchel J. M. 1988**, Contribution à l'évaluation des flux de métaux en milieu estuarien. Thèse de doctorat de l'École Nationale des Mines de Paris.
- Mouchel J. M. 1990**, Fractionation of selected metals between the dissolved and particulate phases in the Rhone river estuary. in J. M. Martin & H. Barth eds. *Water Pollution Research Report 20*. Commission of the European Communities. pp. 525-545.
- Mouchel J. M. & Martin J. M. 1988**, Adsorption behavior of several trace metals in the ChangJiang plume. Proceedings of Hangzhou symposium, March 1988. Biogeochemical study of the ChangJiang estuary and its adjacent coastal waters in the East China sea. China Ocean Press.
- Murray J.W. 1975**, The interaction of cobalt with hydrous manganese dioxide. *Geochem. Cosmochem. Acta*, 39, pp. 635-647.
- Naudin J. J., Cauwet G., Leveau M., Lochet F., Pauc H., Romano J.C., Sempere R. 1992**, Le néphéloïde benthique au large du Rhône. Transferts particulaires à l'interface continent-océan. *Oceanologica Acta*, Vol. 15, N°6, pp. 621-638.
- Neihof R.A. & G.I. Loeb. 1972**, The surface charge of particulate matter in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 17: pp 7-16.
- Nelson-Smith A. 1977**, Estuaries. in R.S.K. Barnes Eds., *The Coastline*. John Wiley & Sons.
- Newton P.P., Mouchel J.M., Garnier J.M., Thomas A.J. et Martin J.M.**, Slow sorption kinetics of trace metals on the natural sediments. (in press).
- Nikodic J. & Pieri J. 1986**, Sorption kinetics of Co-60 by main clay-type minerals present in estuaries concentration, pH, salinity and temperature effects on Kd values Equilibrium dialysis application. in Sibley T.H & Myttenaere C. (eds.), *Application of distribution coefficients to radiological assessment models*. Elsevier Applied Science Publishers.
- Ning Xiuren, Cauwet G., Shi Junxian, Chen Zhongyuan, Liu Zilin & Liu Zhensheng 1990**, Relationships between chlorophyll a, bacteria, ATP and POC in the Changjiang estuary and the plume. In Yu Guohui, J.M. Martin & Zhou Jiayi (Eds), *Biogeochemical study of the Changjiang estuary*, China Ocean Press.
- Nixon, S.W. 1988**, Physical energy inputs and the comparative ecology of lake and marine ecosystems. *Limnol. Oceanogr.*, 33, pp. 1005-1025.
- Nolting R.F. & van Hoogstraten R.J. 1992**, Diagenesis and the vertical distribution of metals in sediments of the gulf of Lions. in *Water Research Report*, N° 30. J.M. Martin & H. Barth eds. pp. 237-242.
- Nürnberg H.W. 1984**, Potentialities of voltametry in the study of physicochemical aspects of heavy metal complexation in natural waters. In *Complexation of Trace metals in natural waters*, C.J.M. Kramer & J.C. Duinker (eds.), Nijhof/Junk, pp. 95-116.
- Nyffeler U. P., Li Y. H. et Santschi P. H., 1984**, A kinetic approach to describe trace element distribution between particles and solution in aquatic systems. *Geochemie et Cosmochemica Acta*, 48, pp 1513-1522.
- Osaki S., Kuroki Y., Sugihara S. & Takashima Y. 1990**, Effects of metal ions and organic ligands on the adsorption of Co(II) onto ciliacel. *The Science of the Total Environment*, 99, pp. 93-103.
- Park S.W. & Huang C.P. 1989**, The adsorption characteristics of some heavy metal ions onto

- hydrous CdS(s) surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 128, NO. 1, March 1, 1989.
- Parsons R. 1987**, The electric double layer at the solid-solution interface. in Werner Stumm (ed), *Aquatic Surface Chemistry, Chemical Processes at the particle-water interface*. John Wiley & Sons, pp. 33-48.
- Patrick R. 1988**, Importance of diversity in the functioning and structure of riverine communities. *Limnol. Oceanogr.*, 33(6, part1), pp. 1304-1307.
- Pauc H. 1980**, Floculation et potentiel de surface des matériaux de surface des matériaux en suspension en environnement d'embouchure. *C.R.Hebd. Seances Acad. Sci.* 290: pp. 175-178.
- Paulson A.J., Feely R. A., Curl H. C., Tennant Jr. & D. A. 1989**, Estuarine transport of trace metals in a buoyant riverine plume., *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 28, pp. 231-248.
- Peterson D.H., Cayan D.R., Festa J.F. 1986**, Interannual variability of biogeochemistry of partially mixed estuaries: dissolved silicate cycles in Northern San Francisco bay. in D.A. Wolfe Eds., *Estuarine variability*. Academic press Inc., Harcourt Brace Jovanovich Publishers.
- Plummer D.H., Owens N.J.P. & Herbert R.A. 1987**, Bacteria-particle interactions in turbid estuarine environments. *Continental Shelf Research*. Vol. 7, pp. 1429-1433.
- Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A. & Vetterling W. T.(ed.) 1989**, *Numerical recipes in Pascal*. Cambridge university press.
- Price N. M. & Morel F. M. M. 1990**, Cadmium and Cobalt substitution for Zinc in marine diatom. *Nature*. vol. 344. pp.658-660.
- Prichard D.W. 1967**, What is an estuary, physical viewpoint?, in *Estuaries*, Publ. NO.85, Lauff, G., Ed., Am. Assoc. Adv. Sci., Washington, D.C., 1967, 37.
- Qu C. & Yan R. 1990**, Chemical composition and factors controlling suspended matter in three major chinese rivers. *The Science of the Total Environment*, 97/98, pp. 335-346.
- Ray S. & McLeese D. W. 1987**, Biological cycling of cadmium in marine environment. in J. O. Nriagu & J. B. Sprague (eds.), *Cadmium in the aquatic environment*. John Wiley & Sons.
- Regnier P., Hoening M., Chou L. & Wollast R. 1990**, Trace metals in the suspended matter collected in the mixing zone of the rhone estuary. in J. M. Martin & H. Barth eds. *Water Pollution Research Report 20*. Commission of the European Communities. pp. 385-396.
- Rommel H. & Kim J.I. 1986**, Colloid generation and solid-liquid distribution of transuranic elements in natural aquifer systems. in Sibley T.H & Myttenaere C. (eds.), *Application of distribution coefficients to radiological assessment models*. Elsevier Applied Science Publishers.
- Schindler P.W. & Stumm W. 1987**, The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. in Werner Stumm (ed), *Aquatic Surface Chemistry, Chemical Processes at the particle-water interface*. John Wiley & Sons, pp. 83-110.
- Schweich D. & Sardin M. 1986**, Methodology for determining distribution coefficients and alternative description of the sorption process. in Sibley T.H & Myttenaere C. (eds.), *Application of distribution coefficients to radiological assessment models*. Elsevier Applied Science Publishers.
- Sempere R. 1991**, Role des colloïdes organiques dans les cycles biogéochimiques. Contribution au cycle du "nouveau carbone". Mise au point d'une technique d'ultrafiltration tangentielle sur membrane minérale. Thèse de doctorat de l'université de Perpignan, Spécialité Océanologie, 170p.
- Sheldon R. W., Prakash A., Sutcliffe S. 1972**, The size distribution of particles in the ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 17, pp. 327-340.
- Shi Junxian, Courties C., Chen Zhongyuan, Hermin M.N. & Ning Xiuren 1990**, Measurements of bacteria and ATP in the Changjiang estuary and the adjacent east China sea. In Yu Guohui, J.M.

- Martin & Zhou Jiayi (Eds), Biogeochemical study of the Changjiang estuary, China Ocean Press.
- Sholkovitz E.R. 1985**, Redox-related geochemistry in lakes: alkalimetals, alkaline-earth elements, and ¹³⁷Cs. in Werner Stumm (Eds.), Chemical processes in lakes. John Wiley & Sons.
- 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., *Geochemica. and Cosmochimica acta.* 45: pp. 181-189.
- Sigg L. 1987**, Surface chemical aspects of the distribution and fate of metals ions in lakes. in Werner Stumm (ed), *Aquatic Surface Chemistry, Chemical Processes at the particle-water interface.* John Wiley & Sons, pp. 319-350.
- Sigleo A.C., Hoering T.C. & Helz G.R. 1982**, Composition of estuarine colloidal material: organic components., *Geochim et Cosmochimica Acta* vol. 46, pp. 1619-1629
- Spencer C.P. 1958**, The chemistry of ethylenediamine tetra-acetic acid in sea water. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 37: 127-144
- Sposito G. 1992**, Characterisation of particle surface charge. Buffle J. & Van Leeuwen H.P. (ed.) 1992, *Environmental particles, volume 1.* Lewis Publishers, pp. 291-314.
- Sprycha R. 1989**, Electrical double layer at alumina/electrolyte interface. II Adsorption of supporting electrolyte ions. *Journal of colloid and interface science*, Vol. 127, NO.1.
- Spryha R., Kosmulski M. & Szczypa J. 1989**, Ionic components of charge on oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 128, No. 1, pp. 88-95.
- Stanners D.A. & Aston S.R. 1981**, Factors controlling the interactions of Cs-137 with suspended and deposited sediments in estuarine and coastal environments. in *Impacts of radionuclide releases into the marine environment* pp 131-141. International Atomic Energy Agency (ed), Venna 1981.
- Statham P.J., Burton J.D. & Hydest D.J. 1985**, Cd and Mn in the Alboran sea and adjacent North Atlantic geochemical implications for the Mediterranean. *Nature*, 313, 565-566.
- Stumm W. & Morgan J.J. 1981**. *Aquatic Chemistry, An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters* John Wiley & sons.
- Stumm W. 1992** *Chemistry of the Solid-Water Interface.* John Wiley & sons, inc.
- Stumm W. 1993**, Aquatic colloids as chemical reactants: surface structure and reactivity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, Vol. 73, pp. 1-18.
- Stumm W; & Sulzberger B. 1992**, The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochem Cosmochem. Acta*, Vol. 56, pp. 3233-3257.
- Sunda W.G. 1984**, Measurement of manganese, zinc and cadmium complexation in seawater using chelex ion exchange equilibria *Marine Chemistry*, 14: 365-378.
- Sunda W.G. & Hansen A.K. 1987**, Measurement of free cupric ion concentration in seawater by a ligand competition technique involving copper sorption onto C₁₈ Sep-Pak cartridges. *Limnol. Oceanogr.*, 32(3), pp. 537-551.
- Sunda W. G. & Huntsman S. A. 1992**, Feedback interactions between zinc and phytoplankton in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 37(1), pp. 25-40.
- Tabata M. & Kajihara N. 1989**, Kinetic and spectrophotometric determination of trace zinc(II) in the presence of a large amount of lead(II) using ligand-substitution reactions of their metalloporphyrins with EDTA. *Analytical Sciences*, December 1989, vol.5.
- Tabata M. & Suenaga K. 1991**, Different kinetic behavior of zinc(II), Cadmium(II), and lead(II)

- porphyrins in the ligand-substitution reaction with Ethylenediaminetetraacetic acid. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, pp. 469-475.
- Tadros Th.F. 1987a**, Solid/Liquid dispersion. Tadros Th.F. (ed.), pp. 1-16. Academic Press.
- Tadros Th.F. 1987b**, Settling of suspensions and prevention of formation of dilatant sediments, in Solid/Liquid dispersion. Tadros Th.F. (ed.), pp. 225-253. Academic Press.
- Tadros Th.F. 1987c**, Assessment of the properties of suspensions, in Solid/Liquid dispersion. Tadros Th.F. (ed.), pp. 225-274. Academic Press.
- Tessier A. 1992**, Sorption of trace éléments on natural particles in oxic environments, in Environmental particles, J. Buffles & H.P. Van Leeuwen (eds.), Lewis publishers.
- Thomas A.J. & Martin J.M. 1982**, Chemical composition of river suspended sediment: Yangtse, Mackenzie, Indus, Orinoco, Parana and Frensh rivers (Seine, Loire, Garonne, Dordogne, Rhône). *Mit. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg, Scope/Unep Sonderband Heft 52*, pp. 555-564.
- Thomas F. 1987**, Mécanismes de rétention à l'interface alumine-solution aqueuse. Thèse de l'université de Nancy I, U.E.R. Géosciences et Matières Premières.
- Tiessen H. & Stewart J.W.B. 1988**, Light and electron microscopy of stained microaggregates: the role of organic matter and microbes in soil aggregation. *Biogeochemistry*, 5, pp. 312-322.
- Turner, A., Millward, G. E., Schuchardt, B., Schirmer, M. & Prange, A. 1992** Trace metal distribution coefficients in the Wester estuary (Germany). *Continental Shelf Research* 12, 1277-1292.
- Turner, A., Millward, G. E., Bale A. J. & Morris A. W. 1993** Application of the K_d concept to the study of trace metal removal and de sorption during estuarine mixing. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 36, 1-13.
- Turner D., Whitfield M. and Dickson A.G. 1981**, *Geochim. Cosmochim. acta*, 45, 855.
- Van Bennekom A.J., Berger G.W., Helder W. & De Vries R.T.P. 1978**, Nutrient distribution in the Zaire estuary and river plume. *Neth. J. Sea Res.*, 12, PP. 296-323.
- Van Grieken R. 1993**, Concentration and partitioning of havy metals in the Scheldt estuary. Thesis Universiteit Antwerpen.
- Van den Berg C.M.G. & Kramer J.C. 1979**, Determination of complexing capacities and conditional stability constants for copper in natural waters using MnO₂. *Analytica Chimica Acta*, 106, pp. 113-120.
- Van den Berg C.M.G., Buckley P.J., Huang Z.Q. & 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. & Dharmvanij S. 1984**, Organic complexation of zinc in estuarine interstitial and surface water samples. *Limnology et Oceanography*, 29, pp. 1026-1036.
- Van Zoest R. & Van Eck G. T. M. 1990**, Behaviour of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Sheldt estuary. *Netherlands Journal of sea Research*, 26 (1), pp. 89-96.
- Vaulot D. & Ning Xiuren 1990**, Estimation by epifluorescence microscopy of photosynthetic plankton abundance in the dilution zone of the Changjiang river. In Yu Guohui, J.M. Martin & Zhou Jiayi (Eds), *Biogeochemical study of the Changjiang estuary*, China Ocean Press.
- Wells M.L. & Goldberg E.D. 1992**, Marine submicron particles, *Mar. Chem.*, 40: pp. 5-18.
- Westall J.C., Zachary J.L. and Morel F.M. 1976**, MINEQL, a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous system. *Ralph M. Parson Water Quazi*

Lab. Tech. Note 18. Mass. Inst. Technol.

Westall J.C. 1987, Adsorption mechanisms in aquatic surface chemistry. in Werner Stumm (ed), Aquatic Surface Chemistry, Chemical Processes at the particle-water interface. John Wiley & Sons, pp. 3-31.

Wetzel R.G. 1983, Limnology. Saudners College Publishing.

Wetzel R.G. & Manny B.A., 1972, Decomposition of dissolved organic carbon and nitrogen compounds from leaves in an experimental hard-water stream. *Limnol. Oceanogr.*, 17, pp. 927-931.

Williams P. J. & Robinson C. 1990, Seasonal differences in the control of productivity in the Rhone outfall region of the gulf of Lions. in J. M. Martin & H. Barth eds. Water Pollution Research Report 20. Commission of the European Communities. pp. 145-154.

Wilson T. R. S. 1975, Salinity and the major elements of sea water. in J. P. Riley & G. Skirrow, *Chemical Oceanography*. Academic Press.

Whitfield M. and Turner D.R. 1979, *Nature*, 278, 132.

Whitfield M. and Turner D.R. 1987, The role of particles in regulating the composition of seawater. In W Stumm (ed), Aquatic surface chemistry, Chemical processes at the particle water interface, Wiley-Interscience, pp. 457- 493.

Wolfe D.A. 1986, Estuarine variability. Academic press Inc., Harcourt Brace Jovanovich Publishers.

Wolfe D.A. & Kjerfve B. 1986, Estuarine variability: an overview. pp. 3-17, In D.A. Wolfe (ed.), Estuarine variability. Academic press Inc., Harcourt Brace Jovanovich Publishers.

Wollast R. 1982, Behaviour of organic carbon, nitrogen and phosphorus in the sheldt estuary. *Thalassia Jugoslavica*, 18, pp. 11-34.

Wollast R. 1983, Interactions in estuaries and coastal waters, in. the Major Biogeochemical Cycles and their Interactions. B. Bolin and R.B Cook (ed.)

Wollast R. 1987, The Scheldt estuary. In W. Salomons, B.L. Bayne, E.K. Duursma & U. Förstner (Eds), Pollution of the North Sea An Assessment. Springer-Verlag.

Wollast R. 1991, The coastal organic carbon cycle: fluxes, sources and sinks. in Ocean Margin Processes in Global Change, R. F. C. Mantoura, J. M. Martin & R. Wollast, editors. John Wiley & Soons, pp. 365-381.

Wollast R., Billen G. & Duinker J. C. 1979, Behaviour of manganese in the Rhine and Scheldt estuaries. Physico-chemical aspects. *Est. Coast. Mar. Sci.*, 9, pp. 161-169. (à rechercher)

Wollast R. & Loijens M. 1990, Rate of transfer of trace elements from the dissolved to the particulate phase. in J. M. Martin & H. Barth eds. Water Pollution Research Report 20. Commission of the European Communities. pp. 453-461.

Wollast R. & Peters J. J. 1978, Biogeochemical properties of an estuarine system: the river Scheldt, in Goldberg, E. D. (ed.) *Biochemistry of Estuarine Sediments*, Paris, UNESCO, 279-293 (à rechercher).

Wong P. T. S. 1987, Toxicity of cadmium to freshwater microorganisms, phytoplankton, and invertebrates. in J. O. Nriagu & J. B. Sprague (eds.), *Cadmium in the aquatic environment*. John Wiley & Sons.

Woodward E. M. S., Owens N. J. P., Rees A. P. & Law C. S. 1990, A seasonal survey of nutrient cycling and primary productivity in the gulf of Lions, during 1988 and 1989. in J. M. Martin & H. Barth eds. Water Pollution Research Report 20. Commission of the European Communities. pp. 83-91.

- Xie Q. & Li Y. 1990**, Behaviors of suspended matter in the Changjiang estuary. in Yu Guohui, J.M. Martin & Zhou Jiayi (ed), Biochemical study of the Changjiang Estuary, China Ocean Press 1990.
- Yeats P.A., Dalziel J.A. & Moran S.B. 1992**, Acomparision of dissolved and particulate Mn and Al distributions in the Western North Atlantic. *Oceanologica Acta*, vol. 15, 6, pp. 609-619.
- Young L.B. & Harvey H.H. 1992**, The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochem. et Cosmochem. Acta* Vol. 56, pp. 1175-1186.
- Zhang J. 1990**, Drainage basin weathering and major element transport of two large chinese rivers (HuangHe and ChangJiang). *Journal of Geophysical Research*. Vol. 95, N° C8, pp. 13.277-13.288.
- Zhang J., Huang W.W., Liu S.M., Liu M.G., Yu Q. & Wang J.H. 1992**, Transport of particulate heavy metals towards the China sea: a preliminary study and comparison. *Marine Chemistry*, 40, pp. 161-178.
- Zhang H. & Wollast R. 1990**, Distribution of dissolved Co and Ni in the Gulf of Lions, *Water Pollution Report N° 20*, Commission of the European Communities, Martin J.M. & Barth H. Eds., pp. 397-414.
- Zhang Z.Z., Sparks D.L. & Scrivner N.C. 1994**, Characterization and modeling of the Al-oxide/aqueous solution interface. I. Measurement of electrostatic potential at the origin of the diffuse layer using negative adsorption of Na⁺ ions. *J. of Coll. and Interf. Sci.* 162, PP. 244-251.
- Zitko V. 1984**, Methods for chemical characterization of biodegradation. in Gibson D.T. (ed), *Microbial Degradation of Organic Compounds*, Microbiology series, Vol. 13, Marcel Dekker, Inc., pp. 29-42.

Figures et tableaux annexes au chapitre 2

Tableau A2.1: concentrations naturelles et quantités ajoutées de métaux

	Concentrations naturelles nmol/l			Concentrations ajoutées nmol/l														
	Rhône	Golfe du Lion	Méditerranée	M1	M2	M3												
Elément																		
Cd	0.25 [2]	0.06 [5]	0.07 [7]	0.36	0.28	0.28												
Co	1.1 [1]	0.25 [4]	0.15 [4]	0.03	0.02	0.01												
Cs	0.32 [1]			0.009	0.06	0.02												
Mn	65 [3]	1.9 [5]	4.2 [7]	0.9	0.58	0.58												
Zn	20 [3]	8 [5]	2.5 [5]	1.2	0.98	0.98												
Références :	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Mission</th> <th>Solution de marquage</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Cecile</td> <td>M1</td> </tr> <tr> <td>Cyril</td> <td>M1</td> </tr> <tr> <td>Viviane</td> <td>M2</td> </tr> <tr> <td>Mari</td> <td>M3</td> </tr> <tr> <td>Procor</td> <td>M3</td> </tr> </tbody> </table>						Mission	Solution de marquage	Cecile	M1	Cyril	M1	Viviane	M2	Mari	M3	Procor	M3
Mission	Solution de marquage																	
Cecile	M1																	
Cyril	M1																	
Viviane	M2																	
Mari	M3																	
Procor	M3																	
[1] Guieu 1992																		
[2] Guan 1991																		
[3] Elbaz et al [1989]																		
[4] Zhang et Wollast 1990																		
[5] Morley et al 1990																		
[6] Laumond F. et al 1984																		
[7] Statham P. J. et al 1985																		
[8] Regnier P. et al 1990																		

Tableau A2.2.A: Reproductibilité des mesures de FDC dans les estuaires

Echantillon	salinité	log (FDC) en l/kg									
		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
		Cd	Cd	Cs	Cs	Mn	Mn	Zn	Zn	Co	Co
Estuaire du ChangJiang											
CTD001 2.5m	18	2.34	2.3	2.36	2.34	3.59	3.56			2.69	2.67
CTD049 2.5m	1.5	3.45	3.4	3.39	3.35	3.76	3.74			3.07	3.11
CTD052 2.5m	1	3.58	3.57	3.7	3.7	3.97	3.95			3.15	3.14
E8804 fond	0.009	4.01	4	4.79	4.79	3.7	3.72			3.43	3.43
Estuaire du Rhone											
Cyr02 2h	0.2	3.97	3.95	4.23	4.24	3.72	3.74	4.46	4.49	3.38	3.4
Cyr02 edta 2h	0.2	3	3.12	4.37	4.35	3.72	3.7	3.8	3.74	3.45	3.43
Vivi 16.1	0.79	3.79	3.51	4.05	3.71	3.21	2.72	3.73	3.22	3.63	3.06
Vivi8 2h	0.18	3	3.1	4.03	4.02	2.24	2.22	2.95	2.94	2.62	2.66
Vivi8 edta 8h	0.18	1.68	1.73	3.81	3.76	1.27	1.42	1.54	1.68	1.75	1.71
Estuaire de l'Escaut											
*Mari1 Al2O3	23.7	3.72	4.04	2.04	2.88	2.26	2.72	3.18	3.58	1.71	2.48
*Mari3 Al2O3	19.3	3.97	4.52	2.51	3.1	2.16	3.27	2.74	3.59	1.36	2.63
*Mari4 Al2O3	18.4	3.43	3.91	2.76	2.7	1.83	2.06	3.01	3.36	2.44	2.51
*Mari6	10.7	3.27	4.03	2.58	3.24	1.12	2.39	2.012	2.38	1.46	2.76
*Mari6 Al2O3	10.7	3.89	4.33	2.68	2.94	2.57	2.57	3.52	2.3	2.12	2.57
*Mari8	6	3.96	3.83	3.06	3.09	2.34	2.66	3.79	4.47	2.66	2.72
*Mari8 Al2O3	6	3.66	4.12	2.68	2.95	2.58	2.3	4.2	3.67	2.53	2.67
*Mari10	1.4	4.5	4.49	2.96	3.06	2.99	3	4.18	3.93	3.13	3.19
*Mari10 Al2O3	1.4	3.79	4.07	2.67	2.86	2.68	3.02	2.97	3.34	2.3	2.55
*Mari12	0.86	4.5	4.56	3.17	3.2	3.24	3.25	4.49	4.56	3.2	3.31
Mari12 Al2O3 24h	0.86	3.99	4.19	2.89	2.89	2.88	2.86	3.37	4.17	1.66	1.91
Estuaire de l'Ebre											
Liza01	0.4	3.95	4.09	3.31	3.4	4.23	4.54	4.23	4.36	3.76	3.93
Liza04	9	3.52	3.53	2.8	2.79	3.78	3.79	3.99	4.02	3.26	3.27
Liza05	1	3.86	3.82	3.22	3.27	4.37	4.42	4.13	4.19	3.72	3.77
Liza06	10	3.49	3.73	2	2.96	3.69	3.92	4.01	4.25	3.17	3.4
Liza07	19	3.32	3.37	2.46	2.52	3.41	3.46	4.07	4.12	3.07	3.12
Liza08	23	3.46	3.64	2.67	2.83	3.66	3.66	4.03	4.22	3.15	3.32
Liza09	0.5	4	4.03	3.39	3.42	4.48	4.49	4.22	4.24	3.76	3.78
Liza10	0.96	4.04	4.04	3.45	3.44	4.7	4.79	4.3	4.28	3.87	3.87

* : Les échantillons marqués de * sont relatifs aux expériences de désorption

Tableau A2.2.B: Erreurs relatives moyennes de reproductibilité des mesures de FDC

	Cd	Cs	Mn	Zn	Co
erreur %	11.30	6.24	12.92	13.06	8.02

Figures et tableaux annexes au chapitre 3

Tableau A3.1.a: Données de FDC dans l'estuaire du Rhône.

Nom de l'échantillon	date	Salinité	log (FDC) /kg				
			Cd-109	Cu-134	Mn-54	Zn-65	Co-60
Mission delta 77							
Rous1		5.21	3.99	3.66	4.03	4.39	4.06
Rous2		7.49	3.41	3.21	3.67	4.08	3.63
Rous2A		7.49	3.68	3.46	3.93	4.33	3.87
Rous3		6.50	3.44	3.03	3.75	4.00	3.41
Rous4		1.77	3.52	3.34	3.70	3.90	3.64
Rous5		0.06	3.70	3.84	3.67	3.91	3.77
Rous6		0.03	3.68	4.11	3.72	4.05	4.18
Rous10		27.55	3.52	3.12	3.62	4.27	4.19
Rous11		24.74	2.44	2.27	2.61	3.56	2.73
Rous12		17.90	2.93	2.72	3.20	3.79	3.32
Rous13		11.32	2.95	2.78	3.10	3.78	3.07
Rous14		6.19	3.11	3.00	3.05	3.66	3.26
Rous15		6.23	3.09	2.95	3.12	3.64	3.29
Mission Dec 88							
Rd88 1	13/12/88	11.02	3.38	3.31	3.34	3.90	3.15
Rd88 2	13/12/88	24.70	2.85	2.73	3.00	3.47	3.04
Rd88 4	13/12/88	28.88	2.68	2.59	2.83	3.42	3.14
Rd88 5	13/12/88	28.50	2.94	2.71	3.11	3.57	3.22
Rd88 6	13/12/88	33.82	2.79	2.49	2.87	3.51	2.90
Rd88 7	13/12/88	10.26	3.39	3.40	3.52	4.06	3.20
Rd88 8	13/12/88	38.00	3.28	2.73	3.42	3.33	3.44
Rd88 13	14/12/88	4.18	3.65	3.70	3.33	4.03	3.17
Rd88 14	14/12/88	9.12	3.39	3.37	3.12	4.09	3.03
Rd88 15	14/12/88	6.08	3.60	3.59	3.41	4.03	3.15
Rd88 16	14/12/88	0.38	4.02	4.40	3.87	4.38	3.48
Rd88 23	14/12/88	0.38	4.36	4.56	4.97	4.86	4.22
Mission Sandrine							
sand02		0.00	4.30	3.79	5.93	4.63	5.40
sand03		0.12	4.35	3.77	6.09	4.67	5.49
Sand08		0.32	4.87	3.63	5.99	4.27	4.95
sand 09		1.29	4.08	3.41	5.75	4.12	4.73
sand 10		2.58	3.95	3.27	5.16	4.26	4.70
sand 11		6.12	3.82	3.03	4.74	4.15	4.50
sand 12		13.85	4.01	3.03	5.47	4.28	4.39
sand16		0.12	4.41	3.83	5.61	4.49	4.60
sand21		17.00	4.15	2.74	4.08	4.01	4.25
sand 22		35.10	3.71	2.34	3.99	3.93	3.69
sand 23		37.70	4.47	3.05	5.00	4.76	4.56
sand 24		37.70	3.90	2.43	4.47	4.13	4.23
sand 25		38.00	4.15	2.77	4.73	4.29	4.25
sand 30		2.58	4.19	3.17	6.03	4.40	4.63
sand 31		5.15	4.27	2.86	5.02	4.27	4.67
sand 32		8.05	4.08	2.77	5.37	4.42	4.55
Sand 33		14.17	3.31	2.50	4.61	4.54	4.38
sand 33b		19.00	4.15	2.58	5.43	4.41	4.27
sand 34		23.50	3.70	2.46	4.75	4.14	4.16
sand 36		0.12	4.26	3.82	4.25	4.53	3.99
sand 37		29.00	3.95	3.30	3.92	4.41	4.05
sand 40		25.10	3.73	2.98	3.78	4.29	3.73
Mission Chou							
chou1	11/4/90	0.12	4.12	3.37	4.63	4.34	4.16
Chou2	11/4/90	0.12	4.15	3.30	4.80	4.42	4.30
Chou3	12/4/90	0.12	4.05	3.24	4.52	4.27	4.14
chou6	13/4/90	0.12	4.19	3.40	5.02	4.48	4.51
Chou7	13/4/90	1.29	3.78	3.03	4.23	4.11	3.86
Chou8	13/4/90	3.36	3.63	2.85	4.09	4.18	3.82
Chou9	13/4/90	1.84	3.86	3.04	4.55	4.34	4.17
Chou11	13/4/90	0.28	4.12	3.27	5.06	4.36	4.55

Tableau A3.1.b: Données générales dans l'estuaire du Rhône.

Nom de l'échantillon	date	h prelev	station	profondeur (m)	salinité (ppt)	débit Rhone m3/sec	PH	O2 diss (mg/l)	MES mg/l	P.O.C. %C	D.O.C. (mg/l)	Spike
Cyril 02	12/3/9	13:10	Aval d'Arlès	0.2	0.1	3200	8.21	12.1	100.0	2.0	3.54	1
Cyril 03	13/3/9	13:40	Roustan	0.2	8.2	2600	8.08	9.22	25.0	3.0	3.05	1
Cyril 03 GV	13/3/9	16:00	Roustan	1	22.0	2600	8.17	9.45	18.5	4.1		0.5
Cyril 04 GV	14/3/9	10:00	43°19.74 04°54.61	1	17.9	2000	8.09	7.9	10.0	2.6	2.12	0.5
Cyril 04 20m	14/3/9	11:00	43°15.12 04°50.70	20	38.9	2000	8.21	7.9	5.0	2.9	2.88	0.5
Cyril 04 40m	14/3/9	12:00	43°15.12 04°50.70	40	38.0	2000	8.25	7.4	3.7	2.4	2.4	1
Cyril 04 88m	14/3/9	12:10	43°15.12 04°50.70	88	38.0	2000	8.25		6.7	2.4	1.81	0.5
Cyril 05 GV	15/3/9	12:00	43°17.21 04°50.75	72	36.5	1800	8.01	8.1	7.0	3.6	2.92	0.5
Cyril 06 GV	16/3/9	11:00	43°17.20 04°50.62	5	37.6	1730	8.1	8.06	4.5	3.2	2.12	0.5
Cyril 07.18	17/3/9		Roustan	0.2	18.2	1500	8.32	10.83	10.0	4.8		0.5
Cyril 07 5.5	17/3/9		Roustan	0.2	4.9	1500	8.16	9.7	22.0	2.4	4.34	0.5
Cyril 07.17	17/3/9		Roustan	0.2	18.5	1500	8.43	9.94	12.5	5.2		0.5
Cyril 07 GV 11	17/3/9		Roustan	0.25	11.5	1500	8.27	8.6	15.0	3.6	5.3	0.5
Cyril 08	18/3/9	11:00	Aval d'Arlès	0.2	0.1	1500	8.14	9.27	16.0	4.0	3.12	0.5
Viviane 01	13/11/91	16:00	Aval d'Arlès	0.2	0.22	1760			19.80	6		1
Viviane 2.1	14/11/91	11:00	Roustan	0.2	13.5	2280	7.68		20.30	4.3		1
Viviane 2.2	14/11/91	11:00	Roustan	0.2	8.19	2280	7.92		57.89	6.1		1
Viviane 03	15/11/91	15:30	Embouchure du Rhône	0.2	0.23	3570	7.99		342.77	2.2		1
Viviane 4.1	16/11/91	09:15	Roustan	0.2	4.8	2797			180.50	1.8		1
Viviane 4.2	16/11/91	09:15	Roustan	0.2	3.7	2797			182.00	2		1
Viviane 5.1	16/11/91	10:15	43°18.75 4°50.435	20	37	2797			17.45	2.7		1
Viviane 6.1	16/11/91	14:45	43°16.696 4°55.017	70	38	2797			6.90	0.1		1
Viviane 08	17/11/91	11:00	Aval d'Arlès	0.2	0.18	2797			77.40	4.7	2.78	1
Viviane 10.2	18/11/91	14:25	Roustan	0.2	9.43	2713			29.30	2.4		1
Viviane 11.4	18/11/91	15:10	43°22.00 4°57.25	0.2	35.01	2713			6.70	1.1		1
Viviane 16.1	19/11/91	11:30	Embouchure du Rhône	0.2	0.79	2793			5.20		4.85	1

Tableau A3.1.c: Données de FDC dans l'estuaire du Rhône.

Nom des l'échantill	MES mg/l	Salinité	log (FDC) l/kg				
			Cd-109	Cs-134	Mn-54	Zn-65	Co-60
Mission Cyril							
Cyril 02	131.30	0.10	3.99	4.34	3.84	4.43	3.50
Cyril03	26.70	8.20	3.56	3.13	3.15	3.96	2.80
Cyril03 Gv	19.18	22.20	3.43	2.57	2.97	3.59	2.41
Cyril04 Gv	10.32	18.00	3.29	2.93	2.47	3.31	2.41
Cyril4 20m	5.12	36.90	3.98	2.38	2.33	1.76	2.04
Cyril04 40m	3.71	38.00	4.26	2.50	3.17	3.49	2.29
Cyril04 88m	6.87	38.00	3.81	2.74	2.07	3.11	2.15
Cyril05 Gv	6.99	36.50	3.73	2.29	2.28	3.96	2.40
Cyril06 Gv	4.40	37.90	4.11	2.76	2.86	2.92	2.52
Cyril07.18	11.68	18.10	3.53	2.58	2.88	3.74	2.71
cyril07 5.5	22.50	4.80	3.36	3.14	2.46	3.33	2.74
Cyril07 .17	12.29	18.50	3.55	2.80	2.88	3.83	2.94
Cyril 07 Gv 11	14.55	11.50	3.61	3.23	2.71	3.18	2.61
Cyril08	16.00	0.10	3.84	4.15	3.36	3.64	3.58
Mision Viviane							
Viviane01	14.78	0.22	4.05	4.09	4.19	4.41	4.09
Viviane2.1	28.87	13.50	3.07	2.87	2.75	3.48	2.98
Viviane2.2	57.89	8.19	3.03	2.88	2.80	3.17	3.05
Viviane3	342.77	0.23	2.92	4.32	1.90	2.74	2.33
Viviane4.1	181.55	4.80	2.83	3.40	2.44	3.26	2.70
Viviane4.2	182.03	3.70	3.09	3.47	2.48	3.33	2.72
Viviane5.1	14.69	37.00	3.98	2.77	2.64	2.91	2.45
Viviane6.1	7.61	38.00	4.78	3.28	2.14	2.80	2.09
Viviane8	77.43	0.18	2.95	3.94	2.63	4.02	3.27
Viviane10.2	44.48	9.43	2.61	2.84	3.07	3.49	2.94
Viviane11.4	5.72	35.01	3.73	3.10	1.47	3.08	1.99
Viviane16.1	347.37	0.79	3.80	4.05	3.21	3.73	3.63

Tableau A3.2: Données de FDC dans l'estuaire de l'Ebre.

Echantillon	date	Salinité	profondeur m	MES mg/l	P.O.C. %C	D.O.C. mg/l	PH	log (FDC) l/kg				
								Cd	Cs	Mn	Zn	Co
Mission Cecile												
Ceci 01	14/9/90	0.5	1.0	10.8	2.8	6.5	8.0	4.8	4.1	6.1	5.2	5.1
Ceci 02	15/9/90	0.6	1.0	5.4	3.9	3.7	7.7	4.7	3.9	5.5	5.0	4.7
Ceci 03	15/9/90	33.8	4.3	15.4	1.7	1.5	7.8	4.5	2.1	5.1	4.6	3.7
Ceci 06	16/9/90	0.6	1.2	6.8	3.1	3.6	7.6	4.7	3.9	5.5	5.0	4.7
Ceci 07	16/9/90	0.9	2.7	8.3	1.9	3.7	7.6	4.6	3.7	5.2	4.9	4.4
Ceci 08	16/9/90	29.6	3.2	7.9	2.0	1.1	7.8	4.3	2.3	5.5	4.7	4.1
Ceci 09	16/9/90	32.5	3.7	10.1	2.6	0.9	7.9	4.7	2.4	ERR	5.2	5.3
Ceci 10	16/9/90	32.6	4.7	11	1.5	0.8	7.7	4.9	2.2	4.4	4.8	3.5
Ceci 14	17/9/90	0.6	3.5	5.3	5.2	3.3	7.7	5.0	4.0	5.4	5.0	4.6
Ceci 15	17/9/90	12.0	4.5	11	3.6	2.8	7.9	4.4	2.7	5.2	4.7	4.2
Ceci 17	18/9/90	36.6	0.0	2.1	4.6	5.8	8.2	4.1	2.3	4.8	4.4	3.7
Ceci 18	18/9/90	18.3	0.0	4.7	5.0	7.2	8.2	4.1	2.5	5.1	4.8	4.2
Ceci 19	18/9/90	18.4	0.0	3.6	4.0	7.0	8.2	4.9	2.4	4.8	4.7	4.0
Ceci 20	18/9/90	16.2	0.0	5.7	4.2	7.2	8.2	3.9	2.6	5.2	4.9	4.2
Ceci 21	18/9/90	23.3	0.0	4	4.9	6.6	8.2	4.2		5.4	5.0	4.3
Ceci 24	19/9/90	0.5		10.9	2.5	7.6		4.2	4.0	6.1	5.2	5.3
Ceci 25	20/9/90	3.1	0.0	8	1.9	6.8	8.1	4.3	3.3	5.2	4.7	4.7
Ceci 26	20/9/90	1.8	0.0	7.8	2.6	7.2	7.9	4.5	3.5	5.4	4.8	4.9
Ceci 27	20/9/90	32.4	4.4	7.1	1.5	1.2	8.0	3.5		5.9	4.6	5.0
Ceci 28	20/9/90	1.2	0.0	8.6	2.8	6.8	8.0	4.3	3.6	5.6	4.8	5.1
Ceci 32	21/9/90	2.1	0.0	8.1	3.3	6.6	8.0	4.3	3.4	5.2	4.8	4.7
Mission Liza												
Liza 01 A	25/4/90	0.4						3.9	3.3	4.2	4.2	3.8
Liza 01 B	25/4/90	0.4						4.1	3.4	4.5	4.4	3.9
Liza 04 A	26/4/90	9.0						3.5	2.8	3.8	4.0	3.3
Liza 04 B	26/4/90	9.0						3.5	2.8	3.8	4.0	3.3
Liza 05 A	26/4/90	1.0						3.9	3.2	4.4	4.1	3.7
Liza 05 B	26/4/90	1.0						3.9	3.3	4.4	4.2	3.8
Liza 06 A	26/4/90	10.0						3.5	2.8	3.7	4.0	3.2
Liza 06 B	26/4/90	10.0						3.7	3.0	3.9	4.3	3.4
Liza 07 A	26/4/90	19.0						3.3	2.5	3.4	4.1	3.1
Liza 07 B	26/4/90	19.0						3.4	2.5	3.5	4.1	3.1
Liza 08 A	26/4/90	23.0						3.5	2.7	3.7	4.0	3.2
Liza 08 B	26/4/90	23.0						3.6	2.8	3.9	4.2	3.3
Liza 09 A	26/4/90	0.5						4.0	3.4	4.5	4.2	3.8
Liza 09 B	26/4/90	0.5						4.0	3.4	4.5	4.2	3.8
Liza 10 A	27/4/90	0.5						4.0	3.5	4.7	4.3	3.9
Liza 10 B	27/4/90	0.5						4.0	3.4	4.7	4.3	3.9

Tableau A3.3: Données de FDC dans l'estuaire du Changjiang.

Nom de l'échantillon	Salinité	Log (FDC) L/kg					Nom de l'échantillon	Salinité	Log (FDC) L/kg				
		Cd	Ce	Mn	Zn	Co			Cd	Ce	Mn	Zn	Co
Mission DH1							Mission DH2						
STA1 RDL13	33	2.16	2.66	3.38	3.26	2.85	R0	0	4.02	4.97	4.00	4.31	4.15
RDL4 C3 PM	32	2.26	2.82	3.31	3.63	2.76	R228 1	29	ND	ND	2.70	3.78	3.34
RDL7 C4 PM	29	2.25	2.57	3.44	3.27	2.81	CII 40m 1	33	ND	ND	3.92	3.56	3.37
R3b 10m RDL14	6	2.73	3.27	3.48	3.56	3.13	CII 40m 2	33	ND	ND	4.06	3.42	3.46
R5	11	2.62	3.21	3.54	3.45	3.23	C18 23H30	8	2.98	3.17	4.07	4.04	3.65
RDL10 STA19	30	2.27	2.66	3.53	3.51	2.91	C1 7m 23H30	31	2.32	2.54	4.13	3.64	3.59
RDL12 STA5	33	2.42	2.45	3.41	3.36	2.74	BV15 H+5 S	13	2.74	2.95	4.36	3.95	3.71
RDL2 C1 BM	29	2.00	2.81	3.30	3.28	2.83	C4S bio 9H30	21	ND	2.52	3.97	3.50	3.67
RDL3 C3 BM	23	2.50	3.07	3.10	3.65	2.95	ROS69 F	29	2.35	2.47	3.92	3.64	3.59
RDL5 C2 BM	25	2.00	2.71	3.30	3.35	2.78	ROS68 F	33	ND	2.77	4.42	3.77	3.61
RDL6 C2 PM	28	2.27	2.72	3.36	3.24	2.87	ROS69 S	12.5	2.85	2.99	4.52	3.87	3.64
RDL8 C4 BM	27	2.92	2.74	3.52	3.50	2.66	ROS71 S	14	2.72	2.91	4.84	3.63	3.95
RDL9 STA19	25	2.17	2.72	3.45	3.21	2.85	ROS71 F	18	2.58	2.83	ND	3.72	4.32
TR14 STA10	33	2.88	2.22	3.44	3.26	2.72	ROS72 F	31	2.52	2.73	4.86	3.71	3.62
R3B8 Seau27	0	3.56	4.02	3.48	3.78	3.39	ROS84 F	34	ND	ND	4.30	ND	3.73
Mission DH3							S7 S	3.2	3.47	3.73	3.47	4.35	3.61
CTD001 2.5m n°4	18	2.34	2.36	3.59	ND	2.69	S22S	10.9	2.79	2.96	3.36	3.82	3.24
CTD001 2.5m n°4	18	2.30	2.34	3.58	ND	2.67	ROS69 F	30	2.50	2.45	4.46	3.56	3.16
CTD004 2.5m n°5	3	3.13	3.19	3.67	ND	3.23	S1 F	31	ND	ND	4.30	ND	3.51
CTD006 2.5 m n°6	0.12	3.81	3.45	3.58	ND	3.11	Expérience de mélange						
CTD036 3m n°10	5.2	3.03	3.15	3.92	4.31	3.16	mixing 0	0	3.82	4.53	4.60	4.09	4.40
CTD049 2.5m n°11	1.5	3.45	3.39	3.78	ND	3.11	mixing 05	0.5	3.75	4.09	4.62	4.05	4.25
CTD049 2.5m n°11	1.5	3.40	3.35	3.74	ND	3.07	mixing 1	1	3.67	3.90	4.47	4.14	4.20
CTD052 2.5m n°12	1	3.56	3.70	3.97	ND	3.15	mixing 2	2	3.27	3.54	4.24	3.82	3.98
CTD052 2.5m n°12	1	3.57	3.70	3.95	ND	3.14	mixing 5	5	2.99	3.30	4.12	3.83	3.82
CTD053 2.5m n°13	6	3.16	3.21	3.17	3.99	2.95	mixing 15	15	2.65	2.95	4.01	3.96	3.59
CTD053 10m n°14	21.8	2.20	2.47	3.53	3.62	2.94	Expérience d'empoisonnement						
CTD058 2.5m n°15	0.21	4.15	4.58	3.74	ND	3.54	S7 Hg	3.2	3.20	3.61	3.33	4.23	3.47
E8804 2.5m	0.01	3.77	4.48	3.64	ND	3.38	C4S bio Hg	21	ND	2.54	4.72	3.29	3.78
E8804 fond	0.009	4.01	4.79	3.70	ND	3.43	ROS59 F Hg	29	ND	2.45	ND	3.56	3.50
CTD010 2.5m n°7	0.5	3.16	3.32	ND	ND	2.80	ROS59 F Cl3	29	2.31	2.47	4.37	3.63	3.57
CTD025 2.5m n°8	2.8	3.41	3.35	ND	ND	3.12	ROS66 F Cl3	33	2.54	2.72	4.55	3.66	3.85
CTD030 3.3m n°9	3.6	ND	3.83	ND	ND	2.79	ROS69 S Hg	12.5	2.79	3.00	4.65	3.63	3.92
R8801 12m n°2	0.01	4.66	4.07	3.46	ND	3.09	ROS69 F Hg	16.4	2.55	2.80	4.89	3.91	3.96
R8801 4m n°1	0.01	3.90	3.76	3.64	ND	3.17	ROS64 F HG	34	ND	ND	4.51	4.03	3.86
R8802 4m n°3	0.006	3.61	4.04	3.74	ND	3.13	ROS69 F Hg	30	ND	2.37	3.72	3.23	3.14
R8802 4m n°3	0.011	ERR	ERR	ERR	ND	ERR	S1 F Hg	31	ND	ND	4.24	3.81	3.64
R8803 2.5m	0.011	4.02	4.40	4.11	ND	3.61							
R8803 fond	0.021	3.96	4.25	3.73	ND	3.36							

Tableau A3.4: Données de FDC dans l'estuaire de l'Escaut.

Nom de l'échantillon	salinité	pH	O2 mg/l	NH4+ mole/l	POC %C	DOC mg/l	MES mg/l	log (FDC) /kg				
								Cd	Cs	Mn	Zn	Co
mar11	23.7	7.83	10.6	1.6E-04	5.0	3.3	30.2	3.30	2.50	<1.39	<2.80	1.48
mar13	19.3	7.81	10.2	8.7E-05	1.9	3.91	26.8	3.38	2.58	3.07	<3.25	4.03
mar14	18.4	7.76	9.4	7.8E-05	4.6	4.88	39.4	2.99	2.65	1.92	<2.58	2.25
mar16	10.7	7.48	5.8	2.4E-05	4.3	5.9	27.6	3.43	2.85	<1.12	2.01	2.35
mar18	6	7.33	1.8	8.3E-05	3.2	6.4	66.8	3.96	3.06	2.34	3.79	2.68
mar110	1.4	7.51	1.3	4.6E-04	7.4	8	19.4	4.50	2.96	2.99	4.18	3.13
mar111	0.99		1.1		14.1	7.2	9.9	3.82	2.72	<1.09	<1.50	1.87
mar112	0.86	7.4	1.3	5.4E-04	11.2	8.8	34.9	4.77	3.17	3.24	4.67	3.20
mar113	2.43						113.8	<2.82	2.94	<1.23	<2.31	<1.41
mar114	3.18	7.35	2.5				96.9	<2.62	3.05	<1.21	<1.86	<1.30

Tableau A3.5: Données de FDC dans l'estuaire de la Lena.

Nom de échantillon	fraction eau de mer	profondeur échantillon (m)	profondeur du fond (m)	T °C	Oxygène dissous mg/l	M.E.S. mg/l	P.O.C. %C	D.O.C. mg/l	Leg (FDC) l/kg				
									Cd-109	Ce-134	Mn-84	Zn-65	Co-60
L2S	0.00	0	9	11	9.72	15.72	4.00	5.31	3.94	4.36	4.46	4.03	5.01
L1	0.00	12	24		9.34	39.80	3.80	5.97	3.82	4.36	5.03	3.90	5.85
L3S	0.05	2.5	9	6.2		5.41	11.13	7.38	3.74	3.27	4.73	3.85	4.84
L28S	0.07	6	15	5.5		4.36	6.89	7.52	4.03	3.29	5.23	4.24	5.04
L30	0.10	2	14	5		5.43	10.67	6.93	3.82	3.20	4.81	3.83	4.31
L27S	0.12	7.3	15	5.5		4.95	8.51	6.20	3.79	3.20	4.33	4.10	4.27
L26S	0.27	7	22	4		4.65	6.35	5.94	3.69	2.66	3.41	3.90	3.45
L3F	0.40	6.5	9	3	5.89	10.98	8.61	5.91	3.25	2.85	2.89	3.25	3.14
L29F	0.81	12	15	0.5		17.28	3.52	4.68	3.31	2.89	4.78	4.66	3.80
L21S	0.71	8	16	0.2		1.80	7.23	4.65	3.16	2.32	3.20	3.21	3.03

Figure A3.1.a: Evolution des FDC de Cd avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Rhône.

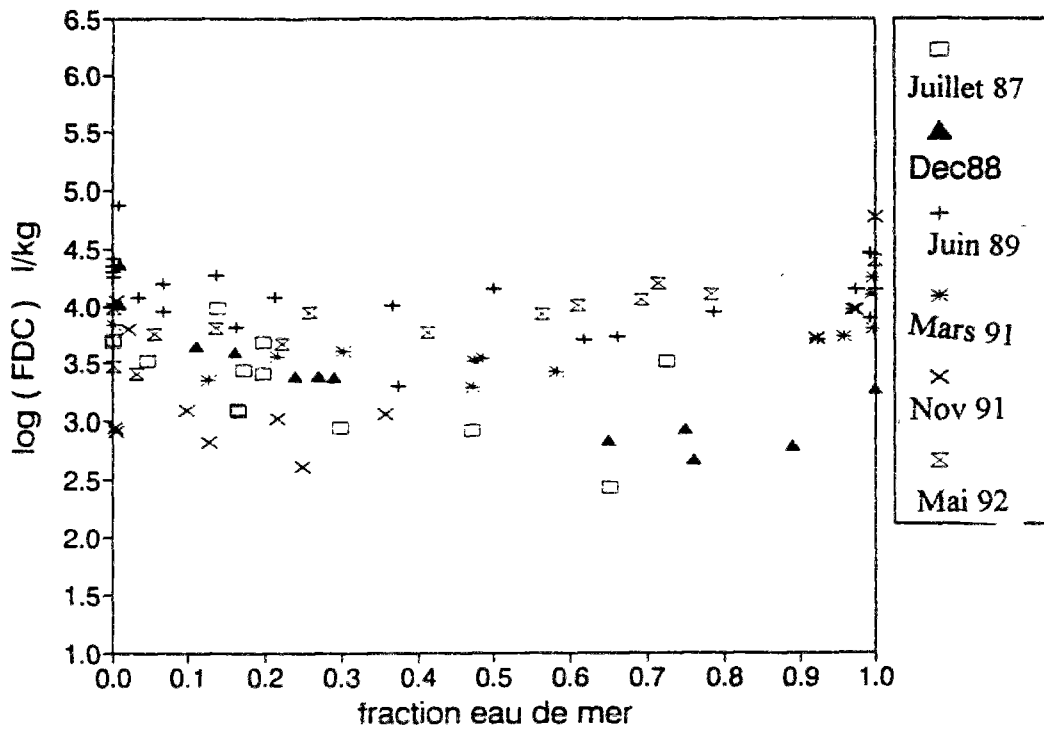


Figure A3.1.b: Evolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Rhône.

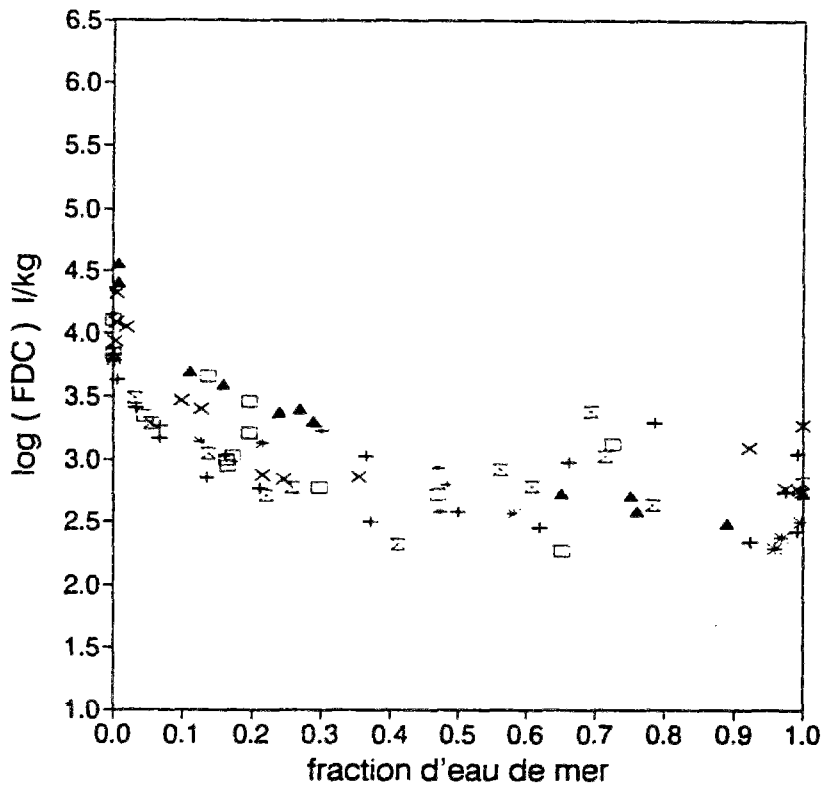


Figure A3.1.c: Evolution des FDC de Zn avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Rhône.

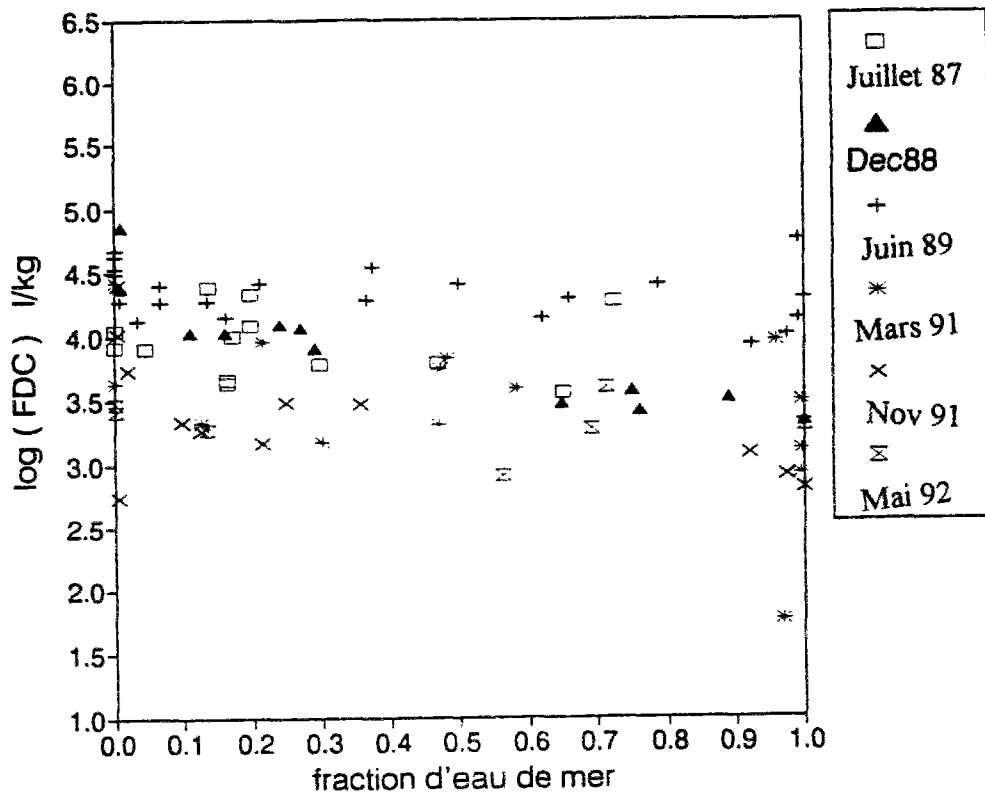


Figure A3.1.d: Evolution des FDC de Mn avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Rhône.

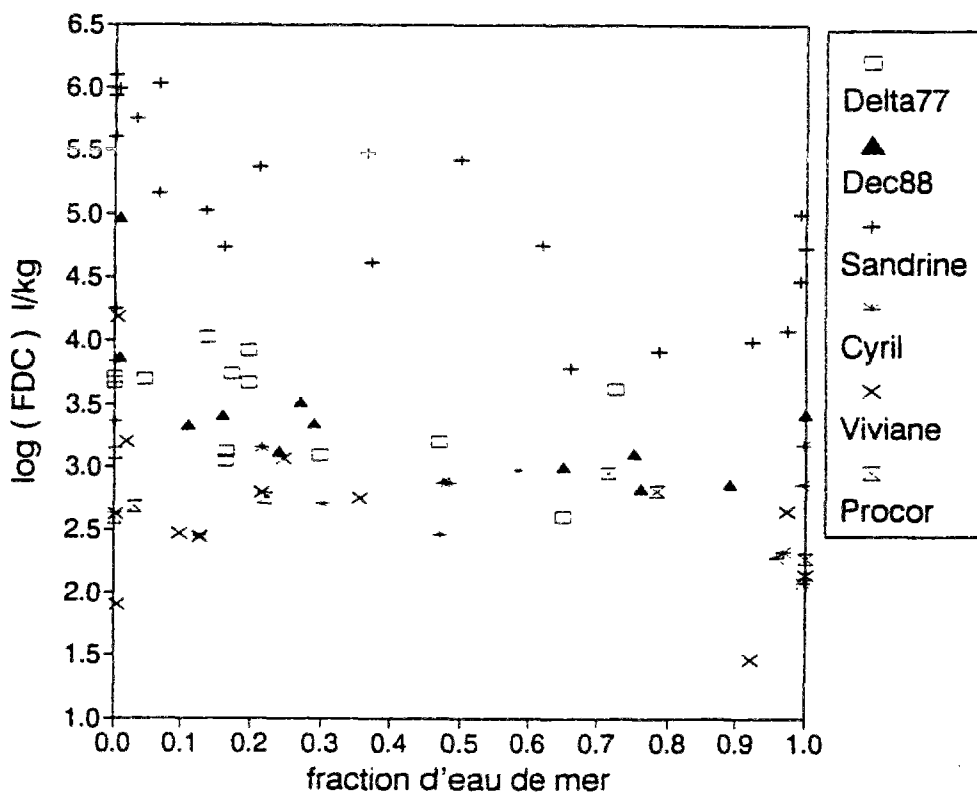


Figure A3.1.e: Evolution des FDC de Co avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Rhône.

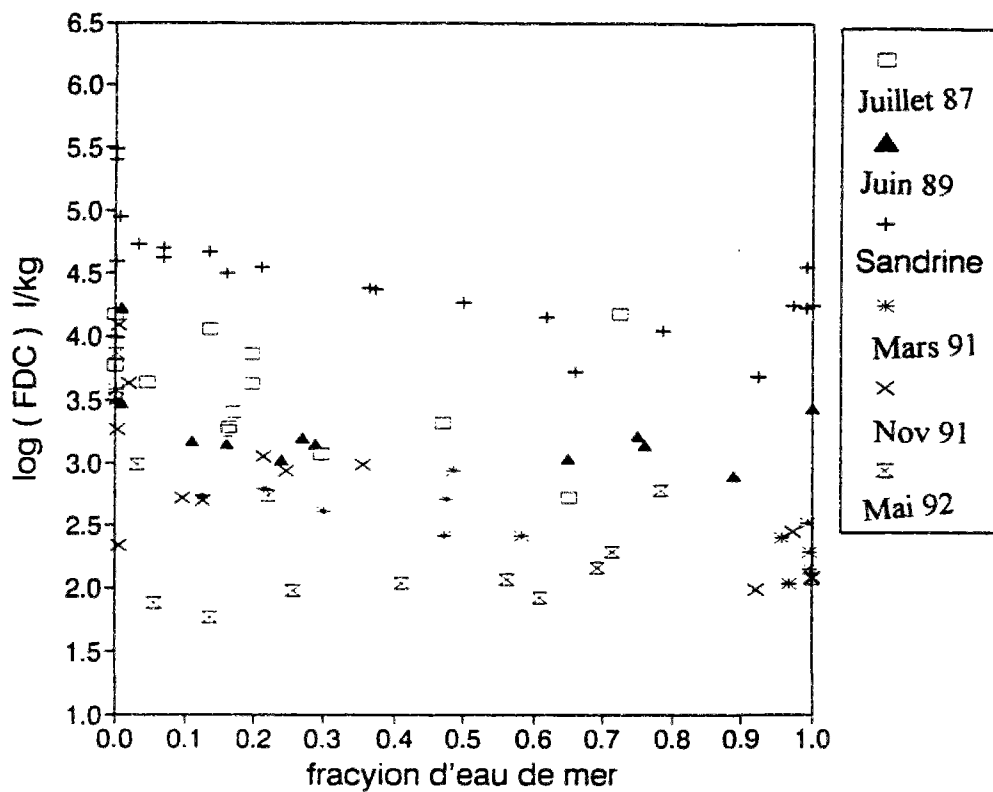


Figure A3.1.f: Relation entre les FDC de Co et Mn dans l'estuaire du Rhône.

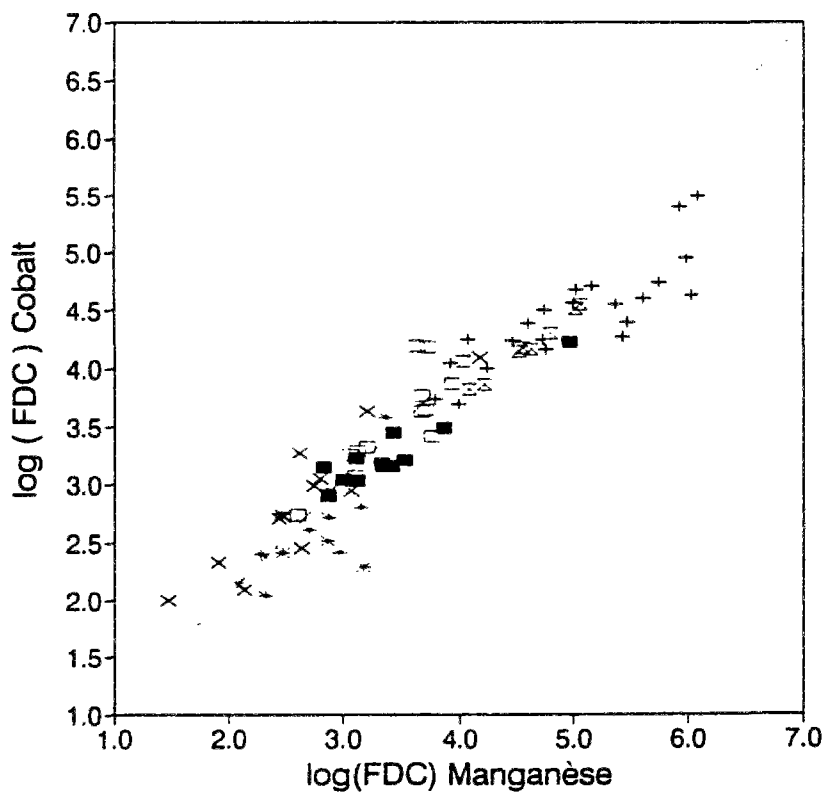


Figure A3.2: Evolution des FDC avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire de l'Ebre.

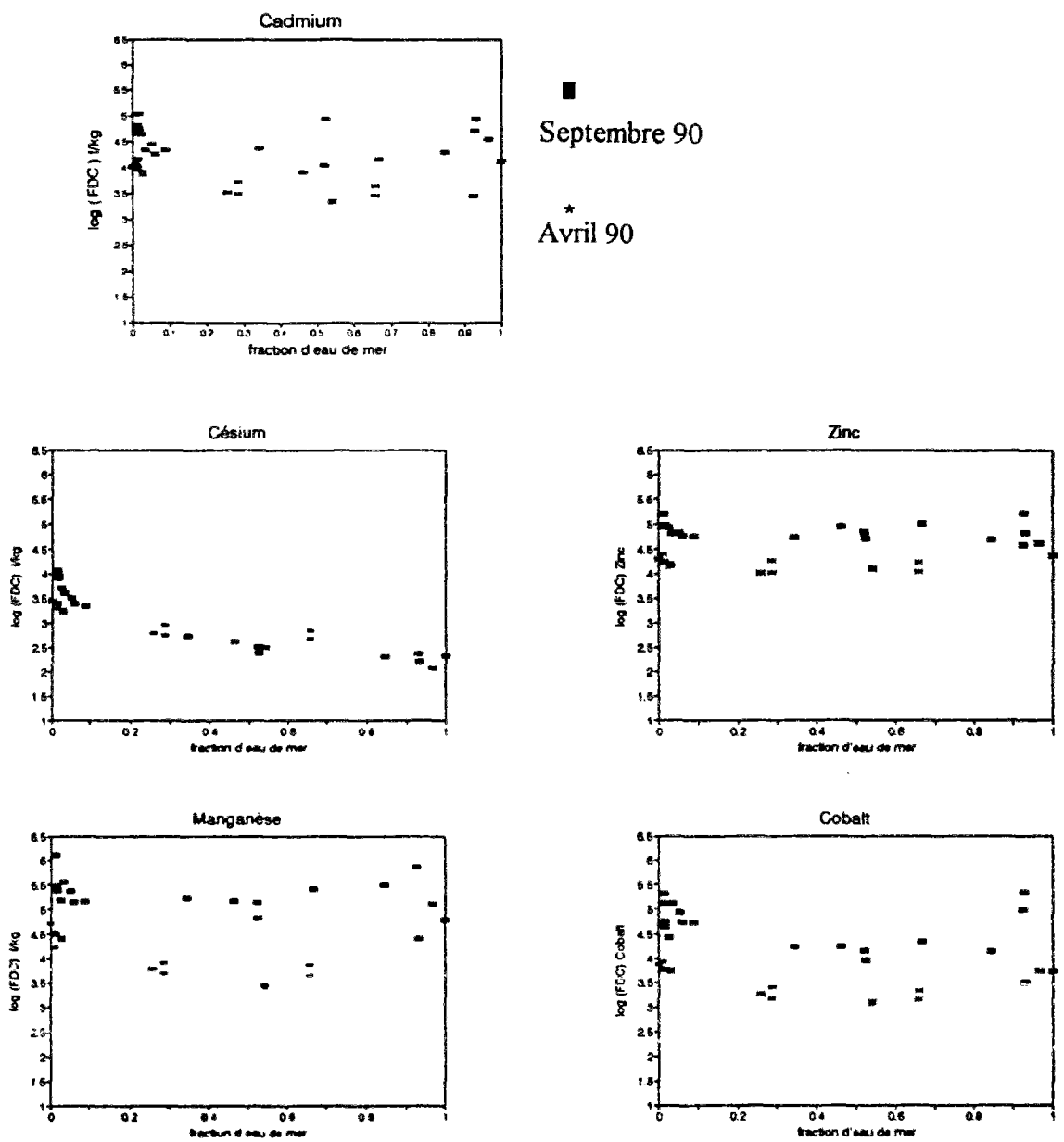


Figure A3.3.a: Evolution des FDC de Cd avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Changjiang.

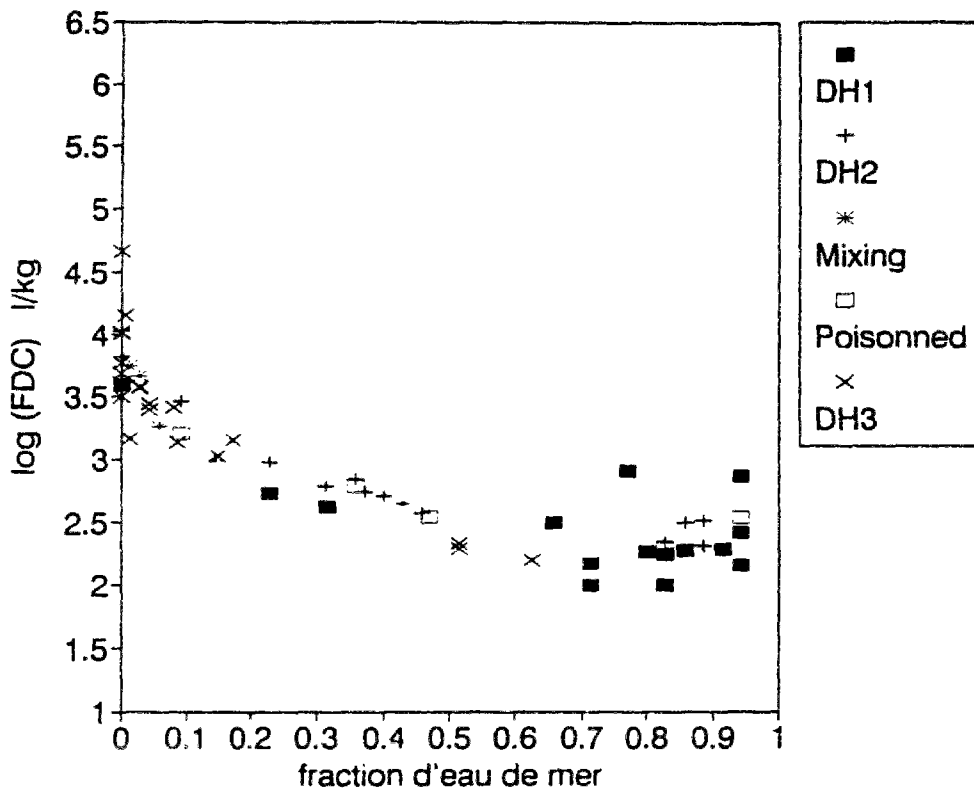


Figure A3.3.b: Evolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Changjiang.

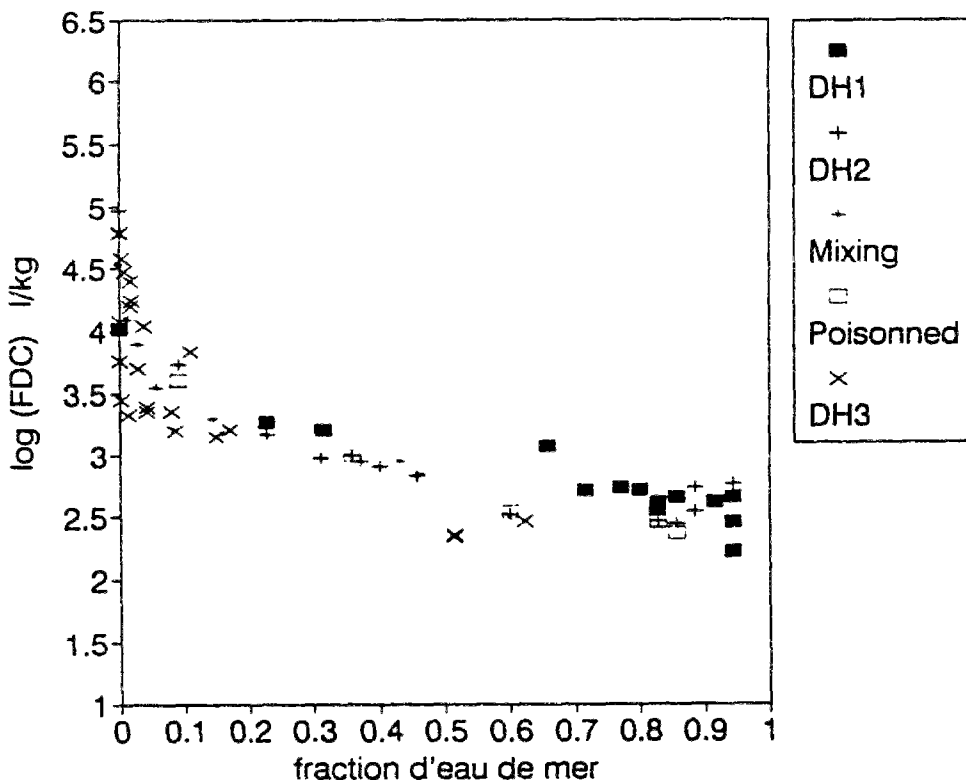


Figure A3.3.c: Evolution des FDC de Zn avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Changjiang.

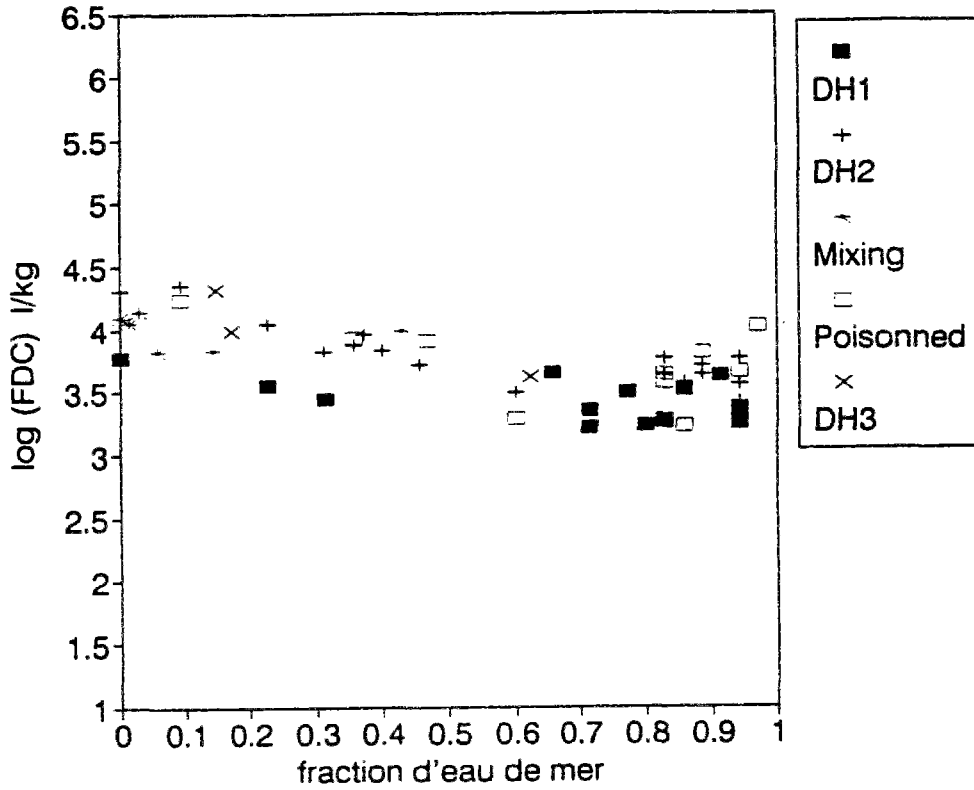


Figure A3.3.d: Evolution des FDC de Mn avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Changjiang.

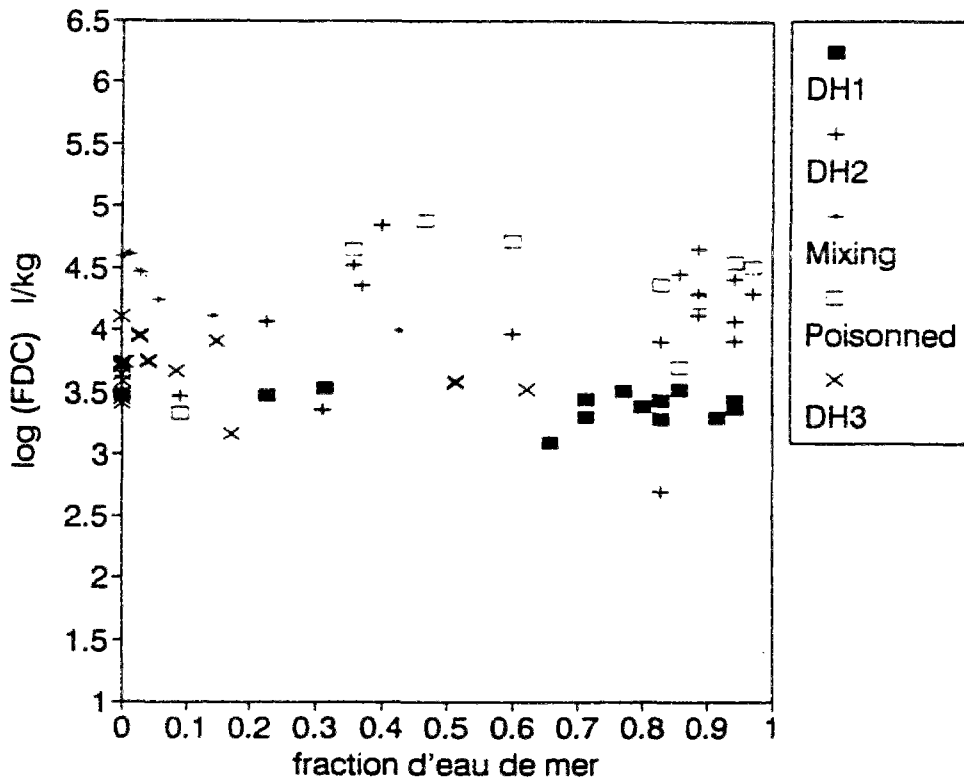


Figure A3.3.e: Evolution des FDC de Co avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Changjiang.

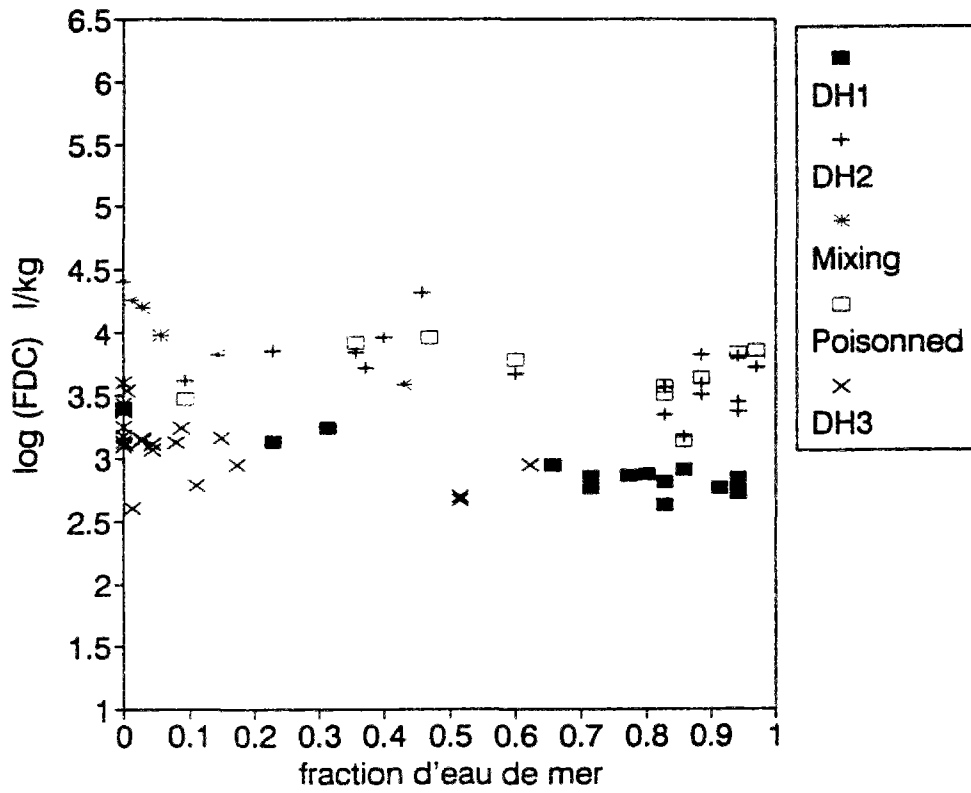


Figure A3.4: Evolution des FDC avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire de l'Escaut.

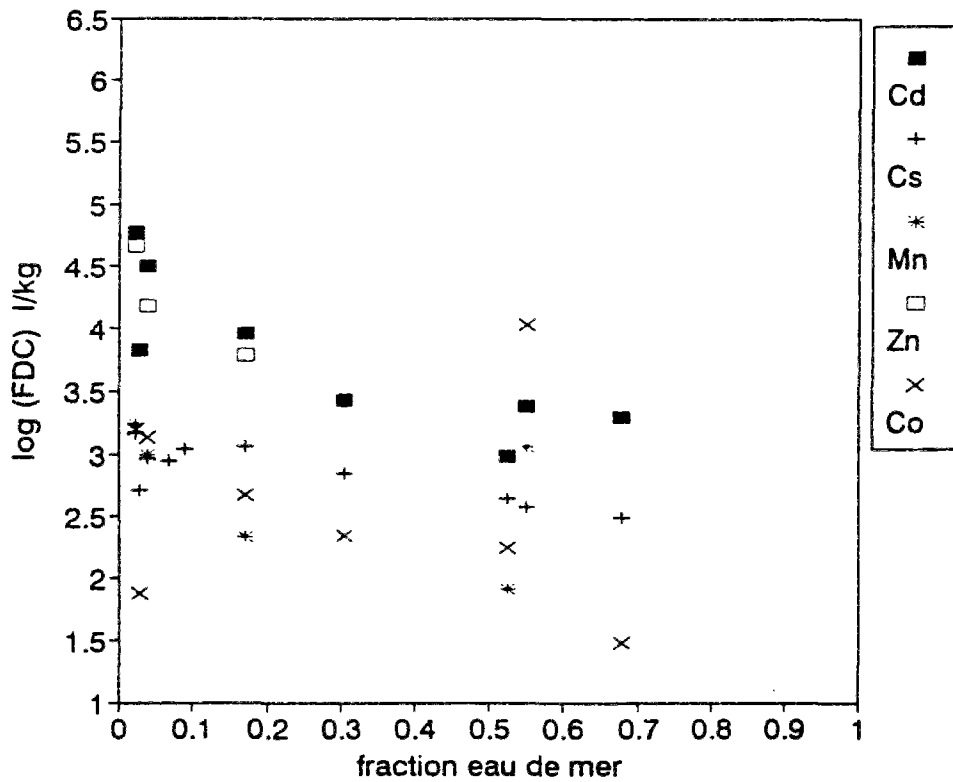


Figure A3.5.a: Evolution des FDC avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire de la Lena.

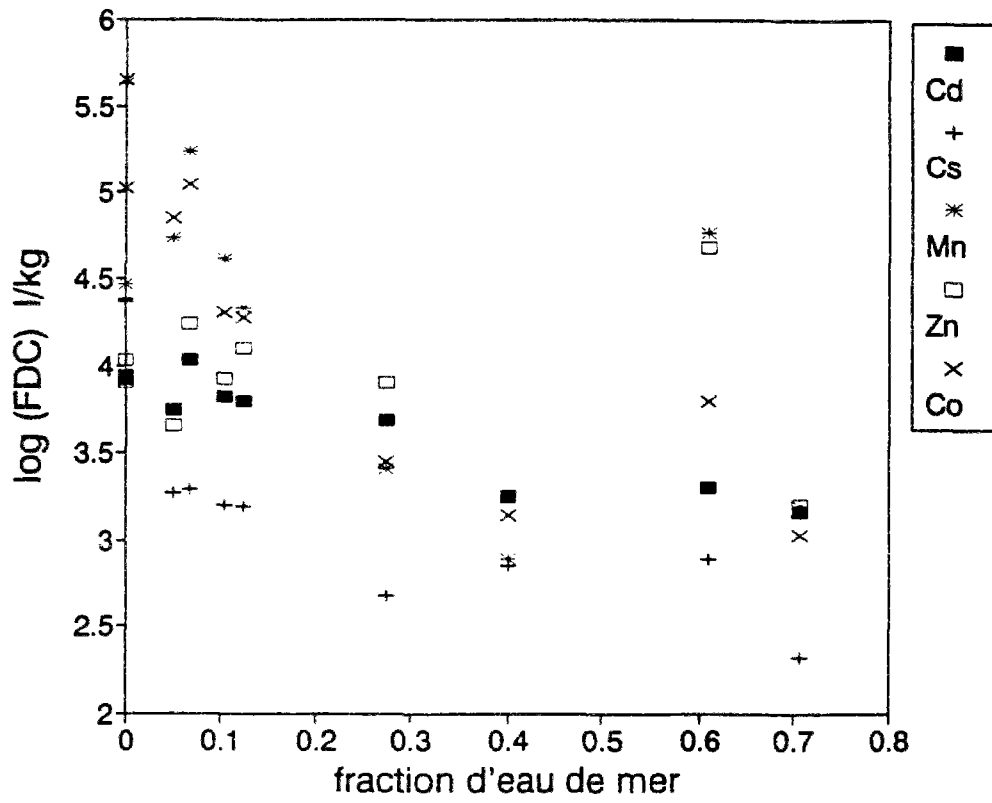


Figure A3.5.b: Relation entre les FDC de Mn et Co dans l'estuaire de la Lena.

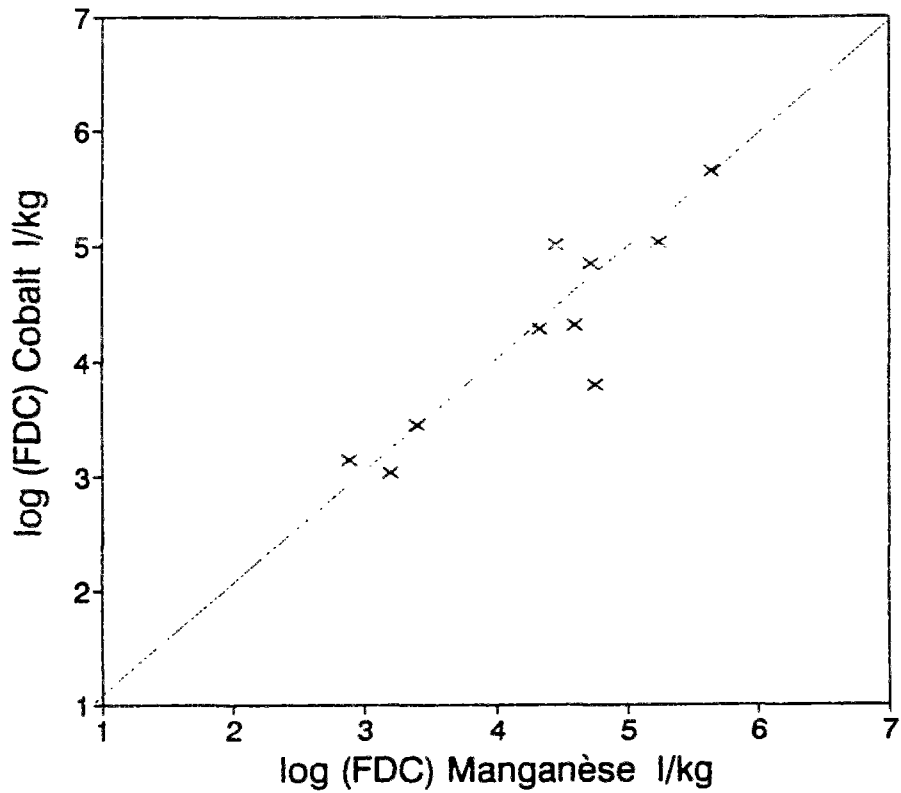
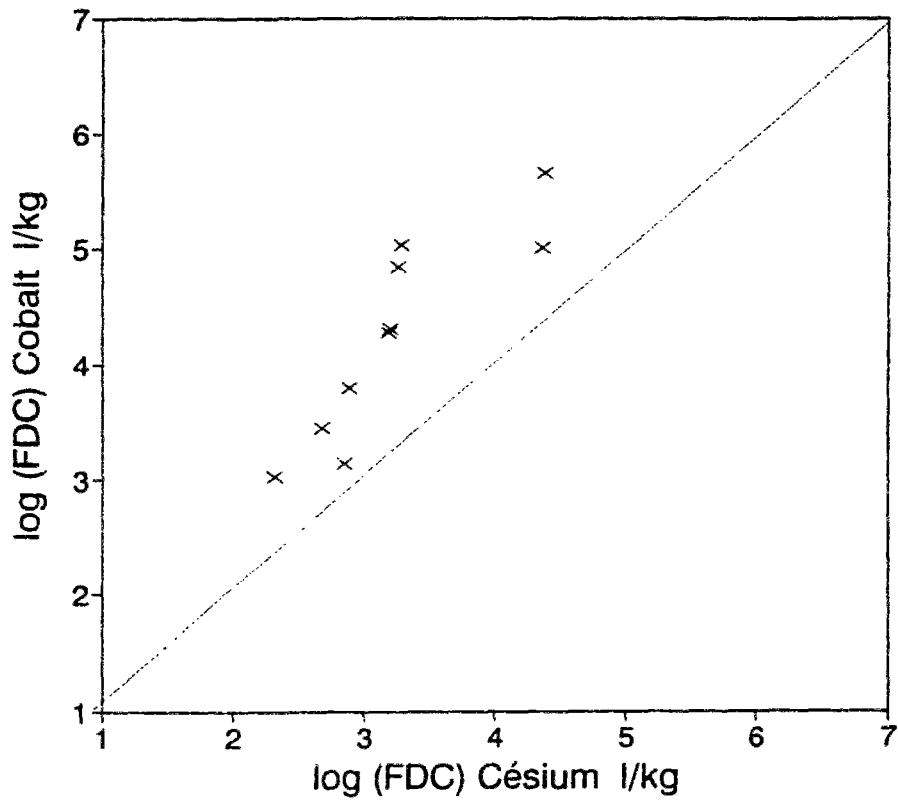


Figure A3.5.c: Relation entre les FDC de Co et Cs dans l'estuaire de la Lena.



Figures et tableaux annexes au chapitre 4

Tableau A4.1: Résultats de FDC de particules d'alumine pure

Nom	Type	I	K+	salinité	MES	pH	FDC	err FDC	FDC	err FDC	FDC	err FDC	err FDC			
		action	mole/l	ppt	réel		l/kg	%	l/kg	%	l/kg	%	%			
		M			mg/l		Cd	Mn	Zn	Zn	Ca	Ca	Co			
Alumine + eau de mer et eau de rhone bifiltrée et passée aux UV (6h)																
Me10	R124+M129	0.055		0.1	45.5	8.13	5.6E+03	7.2	5.2E+02	19.4	8.1E+04	3.5	3.5E+01	26.9	2.1E+03	5.8
Me10.4	R124+M129	0.060		0.4	47.6	8.13	3.3E+03	6.7	3.7E+02	27.2	5.2E+04	4.1	3.3E+01	36.7	1.3E+03	7.4
Me10.75	R124+M129	0.066		0.75	49.1	8.14	2.3E+03	8.5	3.7E+02	41.3	4.4E+04	3.8	3.3E+01	30.9	9.0E+02	7.2
Me11.8	R124+M129	0.084		1.8	51.5	8.14	2.1E+03	8.3	3.1E+02	38.5	3.3E+04	3.6	2.9E+01	49.5	8.1E+02	6.6
Me17.6	R124+M129	0.182		7.6	57.7	8.14	3.6E+02	15.2	1.1E+02	61.5	1.2E+04	3.7	2.6E+01	33.6	3.3E+02	7.5
Me119	R124+M129	0.377		19	47.7	8.13	6.7E+01	88.5	6.6E+01	24.8	1.4E+04	4.8	2.5E+01	41.5	2.3E+02	15.2
Me138	R124+M129	0.700		38	57.8	8.14	2.1E+01	53.1	4.1E+01	71.9	1.1E+04	3.7	2.0E+01	45.9	2.1E+02	9.5
Expériences d'ajout de KNO3																
E34	EauMq 0.1N NaN	0.1	0.0E+00		105.3		3.4E+01	21.0	1.4E+01	36.1	2.1E+01	11.0	1.2E+01	30.6	7.9E+00	21.7
E26	EauMq 0.1N NaN	0.1	1.0E-04		94.5		3.5E+01	10.4	1.2E+01	41.4	2.0E+01	7.7	1.1E+01	18.1	7.5E+00	14.7
E27	EauMq 0.1N NaN	0.1	2.0E-04		109.1		3.2E+01	16.0	1.5E+01	24.8	2.0E+01	16.6	9.1E+00	10.7	6.9E+00	29.0
E28	EauMq 0.1N NaN	0.1	5.0E-04		105.5		3.5E+01	15.3	9.7E+00	94.0	2.3E+01	10.6	8.5E+00	8.2	5.5E+00	24.1
E29	EauMq 0.1N NaN	0.1	7.5E-04		105.0		3.3E+01	23.6	1.3E+01	24.5	1.9E+01	13.1	6.9E+00	10.7	6.2E+00	16.3
E30	EauMq 0.1N NaN	0.1	1.0E-03		76.2		3.3E+01	17.5	1.2E+01	32.7	2.0E+01	14.6	5.8E+00	16.3	6.4E+00	19.4
E31	EauMq 0.1N NaN	0.1	2.0E-03		107.6		3.3E+01	9.1	1.0E+01	24.5	1.6E+01	7.5	4.9E+00	8.3	5.3E+00	9.7
E32	EauMq 0.1N NaN	0.1	5.0E-03		95.1		3.2E+01	10.2	1.3E+01	21.3	2.0E+01	9.8	3.4E+00	8.3	6.5E+00	15.8
E33	EauMq 0.1N NaN	0.1	1.0E-02		104.2		3.3E+01	16.3	1.1E+01	42.7	1.6E+01	21.6	2.3E+00	30.7	4.8E+00	30.6

Figure A4.1 Effet des ions potassium sur l'adsorption de métaux sur des particules d'alumine pure

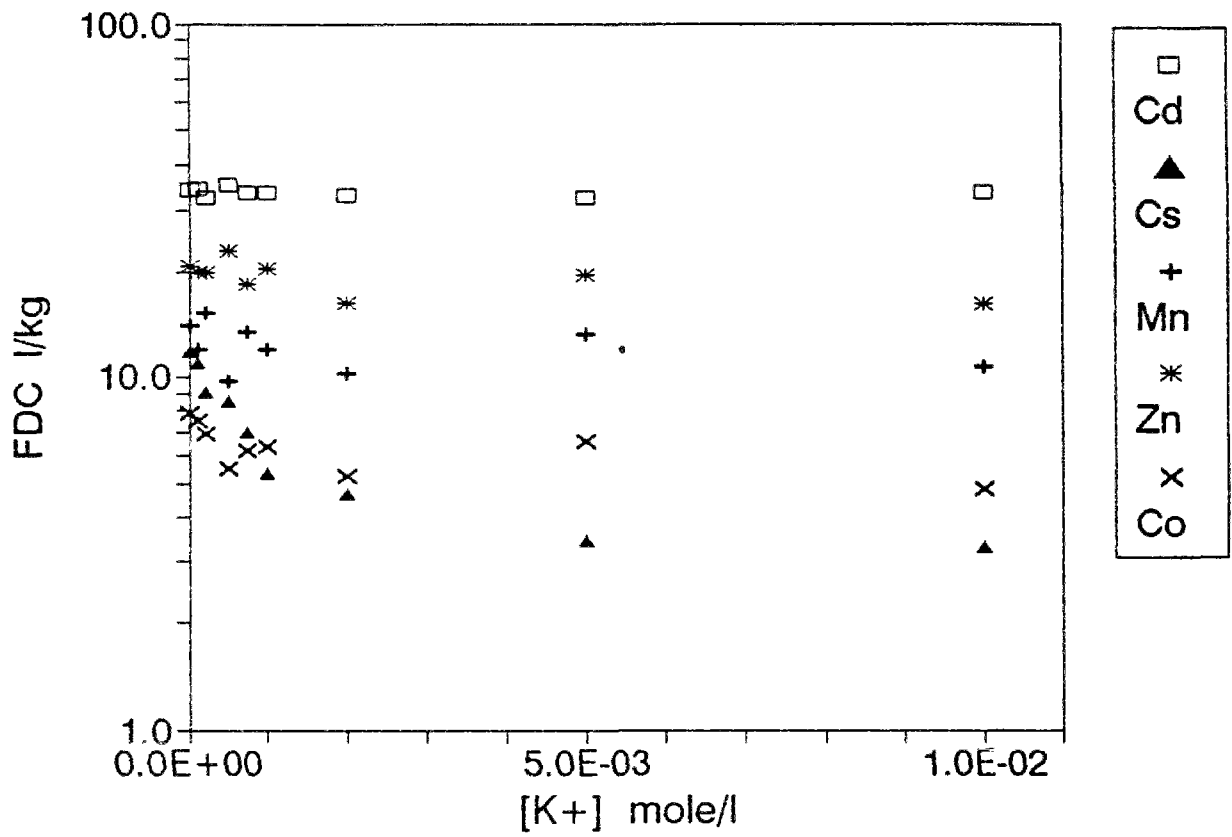
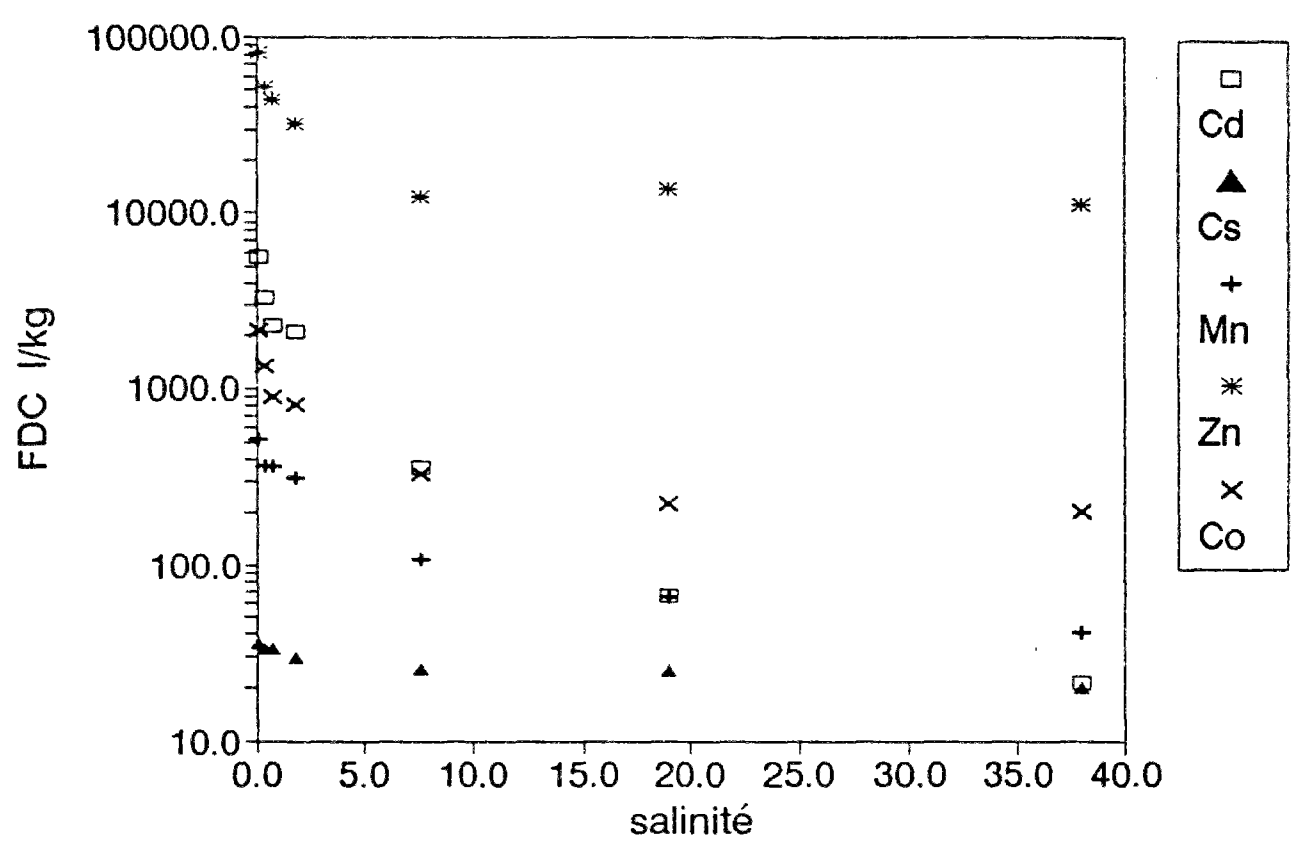


Figure A4.2 Variation des FDC de particules d'alumine pure avec la salinité
 expérience de mélange d'eau douce et d'eau salée passéé aux UV



Figures et tableaux annexes au chapitre 5

Tableau A5.1.a: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA, mission Cyril (Rhône, Mars 1991)

Nom de l'échantillon	temps d'incubation heures	[MES] (mg/l)	[EDTA] (micro moles/l)	log(FDC)				
				Cd_109	Mn_54	Zn_65	Cs-134	Co-60
cyr02 2h	2.5	117.33	0.00	3.97	3.72	4.46	4.23	3.38
cyr02 2h	2.5	117.33	0.00	3.95	3.74	4.49	4.24	3.40
cyr02 4h	4	103.34	0.00	3.99	3.84	4.43	4.34	3.50
cyr02 8h	8.5		0.00	3.80	3.80	4.01	4.36	3.52
cyr02 24h	22	84.04	0.00	3.54	3.79	3.91	4.10	3.79
cyr02 edta 1h	1.67	106.34	0.91	2.85	3.42	3.37	4.22	3.44
cyr02 edta 2h	2.42	82.32	1.01	3.00	3.72	3.80	4.37	3.45
cyr02 edta 2h	2.42	82.32	1.01	3.12	3.70	3.74	4.35	3.44
cyr02 edta 4h	4	110.11	0.90	2.82	3.52	2.99	4.27	3.52
cyr02 edta 8h	8	262.16	1.07	3.14	3.98	3.74	4.40	3.46
cyr02 edta 24h	21.33	104.70	0.89	2.78	3.88	3.30	4.30	3.41
cyr02 4h	4	103.34	0.00	3.99	3.84	4.43	4.34	3.50
cyr02 edta0.5	4	384.95	0.48	3.15	3.78	3.56	4.31	3.37
cyr02 edta 4h	4	110.11	0.90	2.82	3.52	2.99	4.27	3.52
cyr02 edta1.5	4	118.81	1.41	3.09	3.70	2.99	4.50	3.20
cyr02 edta2	4	62.60	1.70	3.13	3.43	2.83	4.56	2.89
cyr02 edta2.5	4	152.08	2.67	3.09	3.87	3.37	4.41	3.38
cyr2 al2o3	4	21.77	0.00	3.43	2.68	4.60	3.12	3.04

Tableau A5.1.b: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA, mission Cyril (Rhône, Mars 1991)

Nom de l'échantillon	temps d'incubation heures	[MES] (mg/l)	[EDTA] micro moles/l	LOG (FDC)				
				Cd-109	Mn-54	Zn-65	Cs-134	Co-60
cyr03 edta0	3.33	25.51	0.00	3.56	3.15	3.96	3.13	2.80
cyr03 edta0.5	3.42	29.69	0.35	3.28	3.23	3.15	3.15	2.71
cyr03 edta1.5	3.58	28.69	1.05	3.59	3.13	2.23	3.16	2.80
cyr03 edta2	4.75	23.67	1.24	3.48	3.07	1.85	2.90	2.65
cyr03 edta2.5	4.93	25.88	1.59	3.66	3.18		3.07	2.82

Tableau A5.1.c: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA, mission Cyril (Rhône, 1991).

Nom de l'échantillon	temps d'incubation heures	[MES] (mg/l)	[EDTA] micro moles/l	log (FDC)				
				Cd_109	Mn_54	Zn_65	Cs-134	Co-60
cyr03GV edta0	3.17	19.56	0.00	3.43	2.97	3.59	2.57	2.41
cyr03GV edta0.5	3.30	18.51	0.26	3.49	2.88	3.44	2.75	2.58
cyr3GV edta1	3.67	20.59	0.61	3.32	2.83	2.72	2.59	2.56
cyr03GV edta1.5	3.82	19.94	0.80	3.55	3.02	2.77	2.64	2.59
cyr03GV edta2.5	4.13	17.29	1.17	3.56	2.16	2.71	2.08	1.95

Tableau A5.1.d: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA, mission Cyril, (Rhône, 1991).

Nom de l'échantillon	temps d'incubation heures	[MES] (mg/l)	[EDTA] micro moles/l	log (FDC)				
				Cd-109	Mn-54	Zn-65	Cs-134	Co-60
cyr4GV edta0	3.75	10.19	0.00	3.29	2.47	3.31	2.93	2.41
cyr4GV edta0.5	3.82	10.41	0.33	3.73	2.57	2.63	2.76	2.44
cyr4GV edta1	4.00	7.80	0.58	3.57	2.77	2.39	3.11	2.49
cyr4GV edta1.5	4.08	11.68	0.92	3.89	2.38	2.15	2.71	2.16
cyr4GV edta2	4.73	9.40	1.25	3.25	1.62	2.19	2.55	1.24
cyr4GV edta2.5	5.06	12.46	1.68	3.43	2.80	2.56	2.85	2.23

Tableau A5.1.e: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA, mission Cyril (Rhône, Mars, 1991)

Nom de l'échantillon	temps d'incubation heures	[MES] (mg/l)	[EDTA] micro moles/l	log (FDC)				
				Cd_109	Mn-54	Zn-65	Cs-134	Co-60
cyr4 40m edta0	5.08	4.09	0.00	4.26	3.17	3.49	2.50	2.30
cyr04 40m edta0.5	5.00	4.48	0.30	4.04	2.22	3.39	2.54	1.88
cyr4 40m edta1.0	5.25	4.58	0.65	4.06	3.19	2.77	2.47	2.16
cyr4 40m edta1.5	5.66	3.47	0.95	3.95	2.89	2.57	2.61	2.29
cyr4 40m edta2	5.66	2.75	1.10	4.09	3.56	2.91	2.48	2.69
cyr4 40m edta2.5	5.66	2.92	1.46	3.81	3.21	2.65	2.58	2.31

Tableau A5.1.f: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA, mission Cyril (Rhône, Mars 1991)

Nom de l'échantillon	Temps d'incubation heures	[MES]	[EDTA]	log(FDC)				
		(mg/l)	micro moles/l	Cd-109	Mn-54	Zn-65	Cs-134	Co-60
cyr4 20m edta0	4	6.16	0.00	3.98	2.33	1.76	2.38	2.04
cyr4 20m edta0.5	4	7.39	0.30	3.68	1.32	2.83	2.42	1.48
cyr4 20m edta1	4	4.92	0.52	4.11	3.42	3.93	3.21	2.59
cyr4 20m edta1.5	4	3.84	0.82	4.04	3.15	3.19	2.89	2.24
cyr4 20m edta2	4	3.05	1.11	4.00	3.31	3.12	2.97	2.58
Cyr4 20m edta2.5	4	5.42	1.93	3.94	2.79	2.73	2.81	1.94

Tableau A5.1.g: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA, mission Cyril (Rhône, Mars 1991)

Nom de l'échantillon	Temps d'incubation heures	[MES]	[EDTA]	log (FDC)				
		(mg/l)	micro moles/l	Cd_109	Mn_54	Zn_65	Cs-134	Co-60
cyr4 88m edta0	4	5.70	0.00	3.81	2.07	3.11	2.74	2.15
cyr4 88m edta0.5	4	10.63	0.38	3.67	2.20	3.07	2.46	2.20
cyr4 88m edta1	4	4.63	0.54	3.87	2.83	2.69	3.05	2.60
cyr4 88m edta1.5	4	6.05	0.83	3.82	3.13	2.87	2.72	2.44
cyr4 88m edta2.5	4	7.39	1.76	3.72	2.17	2.49	2.16	1.72

Tableau A5.1.h: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA, mission Cyril (Rhône Mars 1991)

Nom de l'échantillon	temps d'incubation heures	[MES]	[EDTA]	log (FDC)				
		(mg/l)	micro moles/l	Cd_109	Mn_54	Zn_65	Co-60	Cs-134
cyr5 GV edta0	3.50	9.12	0.00	3.73	2.29	3.96	2.40	2.30
cyr5 GV edta0.5	3.58	7.09	0.25	3.73	1.25	3.06	2.28	2.63
cyr5 GV edta1	3.67	6.54	0.37	3.59	1.70	2.35	2.24	2.38
cyr5 GV edta1.5	3.75	6.67	0.74	3.53	2.32	1.74	1.88	2.46
cyr5 GV edta2	3.83	5.50	0.92	3.74	2.06	2.25	1.86	2.48
cyr5 GV edta2.5	4.00	7.06	1.47	3.69	2.00	2.04	1.93	2.26

Tableau A5.1.i: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA, mission Cyril (Rhône Mars 1991)

Nom de l'échantillon	temps d'incubation heures	[MES]	[EDTA]	log (FDC)				
		(mg/l)	micro moles/l	Cd	Mn	Zn	Cs	Co
cyr06GV 1h	1	6.55	0.00	3.76	2.15	2.61	2.19	1.79
cyr06GV 2h	2	7.25	0.00	4.11	2.29	2.65	2.35	1.84
cyr6GV 4h	4	3.50	0.00	4.11	2.86	2.92	2.76	2.52
cyr6GV 8h	8	2.46	0.00	4.15	2.20	2.85	2.56	2.38
cyr6GV 24h	21	5.14	0.00	4.40	3.24	2.73	2.41	2.56
cyr6GV Al2O3	4	13.34	0.00	3.24	1.48	3.30	2.14	1.54
cyr06GV edta1.0 1h	1.5	5.70	0.76	3.86	1.89	1.45	2.46	1.85
cyr06GV edta1.0 2h	2.5	6.25	0.83	3.85	2.54	2.31	2.41	1.88
cyr6GV edta1.0 4h	4.25	4.81	0.90	3.97	2.58	2.51	2.24	2.00
cyr6GV edta1.0 8h	8.25	4.88	0.85	4.05	2.68	2.72	2.42	2.28
cyr6GV edta1.0 24h	21	4.94	0.86	3.97	3.50	3.36	2.49	2.70
cyr6GV 4h	4	3.50	0.00	4.11	2.86	2.92	2.76	2.52
cyr6GV edta0.5	4	2.79	0.39	3.96	2.31	2.71	2.51	1.96
cyr6GV edta1.0 4h	4.25	4.81	0.90	3.97	2.58	2.51	2.24	2.00
cyr06GV edta1.5	4.08	2.03	1.22	4.38	2.67	2.09	2.88	2.17
cyr06GV edta2	4.17	2.61	1.62	4.11	2.52	2.59	2.92	1.86
cyr06 GV edta2.5	4.25	3.47	2.03	3.75	2.54	2.02	2.43	1.90

Tableau A5.1.j: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA, mission Cyril (Rhôn, Mars 1991)

Nom de l'échantillon	temps d'incubation heures	[MES]	[EDTA]	log (FDC)				
		(mg/l)	micro moles/l	Cd_109	Mn_54	Zn_65	Cs-134	Co-60
cyr7 17	5.75	11.04	0.00	3.55	2.89	3.83	2.81	2.94
cyr7 17 edta1.0	5.82	14.10	0.56	3.24	3.24	3.16	2.65	3.04
cyr7 17 edta2.0	5.92	11.71	1.12	3.59	3.73	3.65	2.90	3.21
cyr7 17 edta3.0	7.16	12.32	1.64	3.56	3.26	3.53	3.27	2.83

Tableau A5.1.k: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA, mission Cyril (Rhône Mars 1991)

Nom de l'échantillon	temps d'incubation heures	[MES]	[EDTA]	log (FDC)				
		(mg/l)	micro moles/l	Cd_109	Mn_54	Zn_65	Cs-134	Co-60
cyr7 18	4	14.41	0.00	3.53	2.88	3.74	2.58	2.71
cyr7 18 edta0.5	4.08	10.26	0.31	3.89	3.01	2.33	2.88	2.31
cyr7 18 edta1	4.16	12.66	0.63	3.79	3.24	3.09	2.64	2.85
cyr7 18 edta1.5	4.33	9.73	0.97	3.46	2.52	2.30	2.80	2.46
cyr7 18 edta2	4.91	11.36	1.17	3.36	2.75	2.89	2.71	2.69
cyr7 18 Al2O3	4	13.46	0.00	3.74	ERR	3.78	2.77	3.06

Tableau A5.1.l: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA, mission Cyril (Rhône, Mars 1991)

Nom de l'échantillon	temps d'incubatio heures	[MES]	[EDTA]	log (FDC)				
		(mg/l)	micro moles/l	Cd_109	Mn_54	Zn_65	Cs-134	Co-60
cyr7 5.5	4.5	23.08	0.00	3.36	2.46	3.33	3.14	2.74
cyr7 5.5 edta0.5	4.75	20.92	0.28	3.48	2.61	2.70	3.44	2.78
cyr7 5.5 edta1	4.92	22.94	0.58	3.39	2.47	2.28	3.18	2.53
cyr7 5.5 edta1.5	5.17	19.52	0.89	3.35	2.82	2.47	3.44	2.84
cyr7 5.5 edta2	5.17	26.33	1.14	3.22	2.84	1.61	3.21	2.78

Tableau A5.1.m: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA, mission Cyril (Rhône, Mars 1991)

Nom de l'échantillon	temps d'incubation heures	[MES]	[EDTA]	Cd_109	Mn_54	log (FDC)		
		(mg/l)	micro moles/l			Zn_65	Cs-134	Co-60
cyr7GV 11 1h	1	12.78	0.00	3.45	0.78	2.73	2.79	2.18
cyr7GV 11 2h	2	11.36	0.00	3.54	2.14	3.09	2.92	2.47
cyr7GV 11 4h	4	12.53	0.00	3.61	2.71	3.18	3.23	2.63
cyr7GV 11 8h	8	8.98	0.00	3.73	2.76	3.16	3.38	3.00
cyr7GV 11 24h	24	11.11	0.00	3.44	2.60	3.71	3.25	2.93
cyr7GV 11 edta1.0 1h	1	16.33	0.84	3.19	1.57	1.56	1.72	1.14
cyr7GV 11 edta1.0 2h	2	17.92	0.78	3.24	1.80	2.39	2.84	1.52
cyr7GV 11 edta1.0 4h	4	14.15	0.74	3.27	2.33	2.22	2.87	2.15
cyr7GV 11 edta1.0 8h	8	13.32	0.78	3.22	2.15	2.33	3.06	2.01
cyr7GV 11 edta1.0 24h	24	13.34	0.89	3.48	2.23	1.28	3.23	2.02
cyr7GV 11 4h	4	12.53	0.00	3.61	2.71	3.18	3.23	2.63
cyr7GV 11 edta0.5	4.33	16.27	0.42	3.02	2.02	2.03	2.93	2.17
cyr7GV 11 edta1.0 8h	8	13.32	0.78	3.22	2.15	2.33	3.06	2.01
cyr7GV 11 edta1.5	4.35	15.84	1.32	3.42	2.26	2.35	2.70	2.06
cyr7GV 11 edta2	4.42	18.84	1.67	3.61	2.33	1.56	2.74	1.27
cyr7GV 11 edta2.5	4.767	20.88	1.90	3.28	1.63	1.82	2.57	1.80

Tableau A5.1.n: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA, mission Cyril (Rhône Mars 1991)

Nom de l'échantillon	temps d'incubation heures	[MES]	[EDTA]	LOG FDC				
		mg/l	micro moles/l	Cd-109	Mn-54	Zn_65	Cs-134	Co-60
cyr8GV	4	15.86	0.00	3.84	3.36	3.64	4.15	3.58
cyr8GV edta1.0	4.33	15.20	0.63	3.66	3.31	2.82	4.46	3.18
cyr8GV edta2.0	4.4	17.07	1.75	3.20	3.18	1.92	4.29	3.21
cyr8GV edta3.0	4.48	16.07	2.61	3.54	2.54	2.01	4.26	2.55
cyr8 GV Al2O3	3.5	16.37	0.00	3.44	2.54	3.53	3.17	2.60

Tableau A5.2: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA lors de la mission Vivinne dans l'estuaire du Rhône.

Nom de l'échantillon	fraction eau de mer	temps d'incubation heures	MES mg/l	pH	EDTA mole/l	Erreurs relatives de mesure de FDC %					Log(FDC) 1/kg				
						Cd	Cs	Mn	Zn	Co	Cd	Cs	Mn	Zn	Co
vivi1	0.01	4	14.8		0.00E+00	28.5	5.8	8.9	29.1	6.0	4.05	4.09	4.19	4.41	4.09
vivi2.1	0.36	4	28.9	7.68	0.00E+00	15.1	2.5	5.0	13.5	2.6	3.07	2.87	2.75	3.48	2.98
vivi2.2	0.22	4	57.9	7.92	0.00E+00	34.8	3.5	13.2	55.1	4.0	3.03	2.88	2.80	3.17	3.05
vivi3	0.01	4	342.8	7.99	0.00E+00	13.8	1.3	6.8	13.7	1.2	2.92	4.32	1.90	2.74	2.33
vivi4.1	0.13	4	181.5		0.00E+00	34.6	1.8	8.1	27.8	2.3	2.83	3.40	2.44	3.26	2.70
vivi4.2	0.10	4	182.0		0.00E+00	25.0	1.3	6.5	19.3	1.7	3.09	3.47	2.48	3.33	2.72
vivi5.1	0.97	4	14.7		0.00E+00	46.7	7.3	26.7	57.7	8.7	3.98	2.77	2.64	2.91	2.45
vivi6.1	1.00	4	7.6		0.00E+00	31.2	10.6	50.8	81.5	17.7	4.78	3.28	2.14	2.80	2.09
vivi11.4	0.92	4	5.7		0.00E+00	40.5	17.3	70.5	99.2	27.4	3.73	3.10	1.47	3.08	1.99
vivi16.1	0.02	4	347.4		0.00E+00	30.2	4.0	9.4	25.7	4.4	3.80	4.05	3.21	3.73	3.63
Vivi1 edta	0.01	4	20.3		2.46E-07	37.0	5.2	10.3	63.0	5.6	3.80	4.10	3.81	3.39	3.91
vivi2.1 edta	0.36	4	11.7		1.56E-07	38.4	6.2	14.5	60.5	6.7	3.07	3.03	2.89	2.70	3.09
vivi4.1 edta	0.13	4	179.5		2.89E-07	32.7	1.5	7.3	26.6	2.0	2.98	3.34	2.35	2.73	2.61
vivi5.1 edta	0.97	4	20.2		2.13E-07	23.9	5.4	28.2	33.8	8.1	3.46	2.62	1.87	1.80	1.98
vivi6.1 edta	1.00	4	6.2		2.07E-07	31.6	12.9	33.0	72.4	17.4	3.90	3.04	2.48	2.83	2.24
vivi11.4 edta	0.92	4	7.7		2.50E-07	35.2	12.8	26.1	98.3	15.2	3.64	2.98	2.67	2.64	2.49
vivi8 edta 4h	0.00	4	77.4		2.50E-07	8.1	1.9	6.4	5.3	3.2	1.61	3.87	1.34	1.70	1.79
vivi8 edta 6h	0.00	6	82.8		3.07E-07	18.4	2.2	14.4	12.4	6.0	1.62	3.83	1.34	1.63	1.80
vivi8 edta 8h a	0.00	8	69.4		2.55E-07	11.9	2.0	11.6	9.2	4.8	1.68	3.82	1.27	1.54	1.75
vivi8 edta 8h b	0.00	8	73.2		3.15E-07	11.5	3.0	9.2	9.1	5.7	1.73	3.77	1.42	1.68	1.71
vivi8 edta 24h	0.00	24	93.7		3.12E-07	2.3	1.9	2.0	2.3	1.8	3.33	4.17	3.35	3.46	2.56
vivi8 4h	0.00	4	77.4		0.00E+00	8.6	2.9	3.5	5.7	3.3	2.95	3.94	2.62	3.02	3.27
vivi8 edta0.5	0.00	4	78.8		2.20E-07	10.2	2.2	6.7	6.3	3.7	1.55	3.80	1.34	1.63	1.79
vivi8 edta 4h	0.00	4	77.4		2.50E-07	8.1	1.9	6.4	5.3	3.2	1.61	3.87	1.34	1.70	1.79
vivi8 edta2.0	0.00	4	72.1		5.69E-07	13.1	2.8	12.4	10.8	5.4	1.64	3.83	1.23	1.53	0.72
vivi8 edta3.0	0.00	4	101.0		9.88E-07	6.2	1.9	8.4	5.8	4.3	1.74	3.82	1.25	1.51	1.82
vivi8 edta4.0	0.00	4	81.4		1.21E-06	13.9	2.4	12.6	10.7	5.2	1.60	3.79	1.22	1.49	1.74
vivi8 edta5.0	0.00	4	75.4		1.78E-06	13.4	3.2	15.4	12.7	6.8	1.69	3.63	1.18	1.48	1.63
vivi8 al2o3 6h	0.00	6	16.7		0.00E+00	13.5	13.7	17.0	12.8	13.3	3.18	2.87	2.38	3.96	2.92
vivi8 al2o3 edta 6h	0.00	6	16.8		3.90E-07	11.4	8.8	12.0	10.7	9.8	2.36	3.07	2.33	2.86	2.56
vivi8 al2o3 edta2.0 6h	0.00	6	10.1		6.91E-07	19.6	13.9	17.4	16.9	18.1	2.23	2.56	2.02	2.33	1.84
vivi8 al2o3 edta3.0 6h	0.00	6	17.9		1.07E-06	16.8	9.1	33.2	28.1	32.3	2.30	2.93	1.39	1.65	1.26
vivi8 al2o3 edta 6h	0.00	6	16.8		3.30E-07	11.4	8.8	12.0	10.7	9.8	2.36	3.07	2.33	2.86	2.56
vivi8 al2o3 edta 9h	0.00	9	7.2		3.32E-07	27.0	20.1	44.2	30.4	29.8	2.41	2.62	1.55	2.04	1.71
vivi8 al2o3 edta 28h	0.00	28	16.4		3.51E-07	17.1	11.4	43.7	93.6	20.7	2.26	2.43	2.26	1.06	1.55
vivi10.2 edta 2h	0.25	2	21.3		2.74E-07	8.1	5.8	8.1	7.0	6.5	2.70	3.05	2.40	3.01	2.68
vivi10.2 edta 4h	0.25	4	26.8		2.98E-07	7.5	5.7	6.9	7.1	5.8	2.62	3.05	2.48	2.97	2.78
vivi10.2 edta 6h	0.25	6	20.9		2.53E-07	11	5.8	11.5	13.9	8.0	2.71	3.05	1.50	1.78	2.03
vivi10.2 edta 8h	0.25	8	21.6		2.63E-07	16.9	6.4	39.9	17.5	11.5	2.23	2.94	1.32	2.13	2.10
vivi10.2 edta 24h	0.25	24	21.4		2.73E-07	13.6	6.0	21.1	25.5	14.0	2.16	3.02	1.36	1.46	1.59
vivi10.2 4h	0.25	4	11.5		0.00E+00	5.6	3.9	3.8	3.9	3.6	2.61	2.84	3.07	3.49	2.94
vivi10.2 edta0.5	0.25	4	13.3		1.77E-07	11.8	6.1	6.7	8.6	6.0	2.43	2.85	2.82	2.80	2.84
vivi10.2 edta 4h	0.25	4	26.8		2.98E-07	7.5	5.7	6.9	7.1	5.8	2.62	3.05	2.48	2.97	2.78
vivi10.2 edta2.0	0.25	4	24.5		5.53E-07	12.9	5.7	8.1	18.1	7.2	2.20	3.02	2.38	1.79	2.39
vivi10.2 edta3.0	0.25	4	26.7		9.41E-07	10.5	5.5	12.4	13.4	8.0	2.25	3.03	1.75	1.91	2.14
vivi10.2 edta4.0	0.25	4	29.0		1.09E-06	13.6	5.3	8.9	26.4	8.7	2.12	2.97	2.17	1.52	2.09
vivi10.2 edta5.0	0.25	4	11.7		1.55E-06	10.1	4.5	11.8	17.6	9.2	2.68	2.83	1.30	1.55	1.55

Tableau A5.3: Résultats des expériences d'ajout d'EDTA dans l'estuaire de l'Escaut

Nom de l'Echantillon	MES mg/l	pH	EDTA ajouté mol/l	log (FDC) l/kg					Erreurs relatives de mesure de FDC %				
				Cd	Cs	Mn	Zn	Co	Cd	Cs	Mn	Zn	Co
Man1	30.2	7.83	0.00E+00	3.3	2.5	1.4	2.8	1.5	33.4	5.3	57.9	71.2	12.5
Man1 EDTA0.3	29.6		6.12E-07	3.2	2.5	1.2	1.9	1.7	27.3	5.0	11.5	111.7	9.3
Man1 EDTA0.4	24.2		7.76E-07	3.4	2.8	2.0	2.7	2.0	40.7	5.6	59.3	73.2	8.5
Man3	26.8	7.81	0.00E+00	3.4	2.6	3.1	3.3	4.0	40.5	5.6	12.1	42.5	5.2
Man3 EDTA	26.0		3.85E-07	3.1	2.5	1.8	1.6	2.4	35.7	5.1	35.3	52.1	6.1
Man4	39.4	7.76	0.00E+00	3.0	2.7	1.9	2.6	2.2	22.0	3.4	21.1	48.5	4.7
Man4 EDTA (0.2)	40.6		3.86E-07	3.1	2.7	1.5	2.2	1.5	27.9	3.6	55.6	69.6	10.2
Man6	27.6	7.48	0.00E+00	3.3	2.6	1.1	2.0	1.5	27.0	4.9	103.4	29.7	11.1
Man6 EDTA (0.2)	26.4		0.00E+00	3.5	2.8	1.8	2.4	2.4	35.1	5.2	40.8	134.0	6.6
Man8	66.8	7.33	0.00E+00	4.0	3.1	2.3	3.8	2.7	26.7	2.4	18.7	30.5	3.0
Man8 EDTA (0.2)	71.6		3.87E-07	3.5	2.8	2.1	2.7	2.7	27.8	2.4	11.2	42.2	3.0
Man10	19.4	7.51	0.00E+00	4.5	3.0	3.0	4.2	3.1	24.5	6.7	16.3	27.7	7.2
Man10 EDTA0.2	14.8		3.69E-07	4.4	2.8	2.9	4.0	2.8	19.2	7.8	20.6	31.2	8.3
Man11	9.9		0.00E+00	3.8	2.7	1.1	1.5	1.9	29.2	12.0	56.9	61.4	18.6
Man11 EDTA0.2	5.8		3.87E-07	4.4	2.9	2.4	3.8	1.6	65.2	19.2	88.9	84.7	31.7
Man12	34.9	7.4	0.00E+00	4.8	3.2	3.2	4.7	3.2	63.7	4.4	14.2	509.5	4.7
Man12 EDTA0.2	39.8		3.88E-07	4.3	3.2	3.3	4.4	3.2	22.7	4.0	15.0	61.0	4.4
Man12 EDTA0.3	38.0		5.71E-07	4.4	3.2	3.3	4.2	3.2	42.0	3.9	11.7	35.6	4.2
Man12 EDTA0.4	35.1		7.81E-07	4.4	3.2	3.3	4.1	3.2	20.2	3.7	10.2	22.9	4.0

Figure A5.1: Cinétiques de sorption avec ajout d'EDTA
Echantillon Cyril02

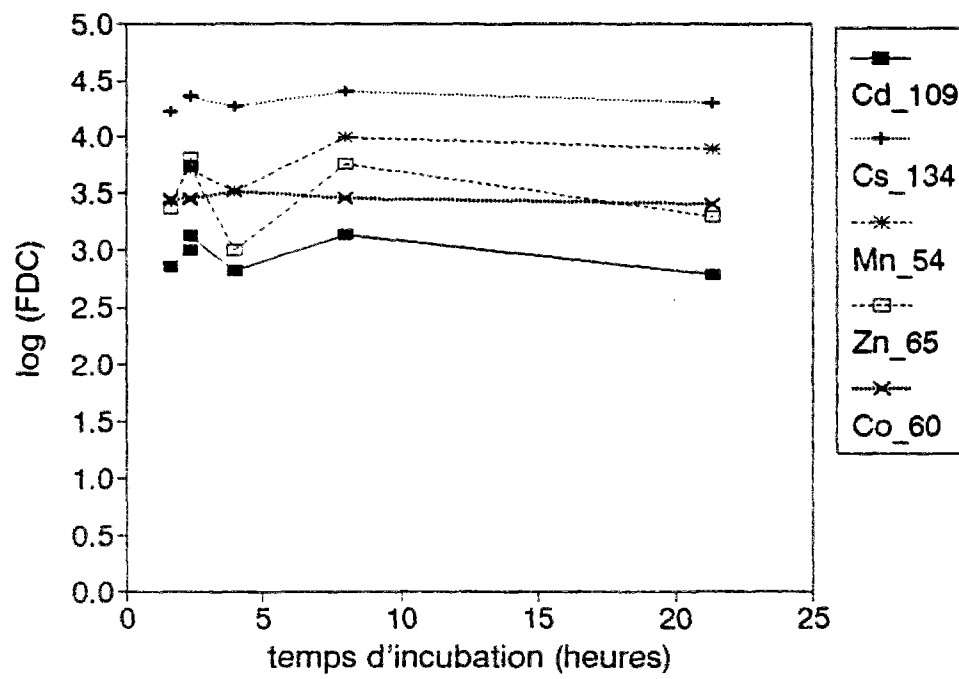


Figure A5.1.b: Cinétiques de sorption avec ajout d'EDTA
Echantillon Cyril06

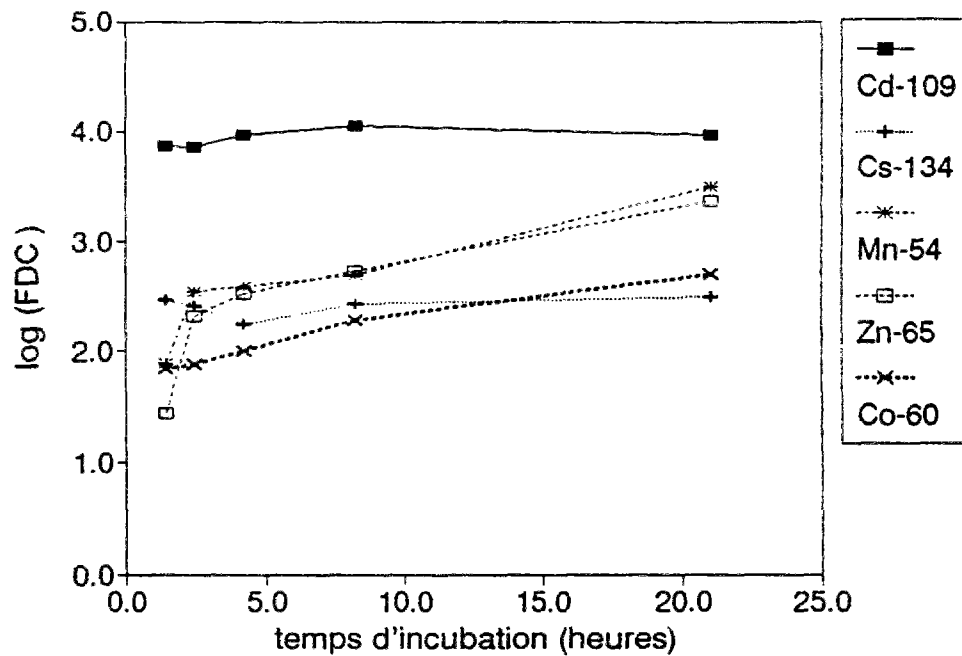


Figure A5.2.a: Cinétiques de sorption avec ajout d'EDTA

Echantillon: Vivi 08

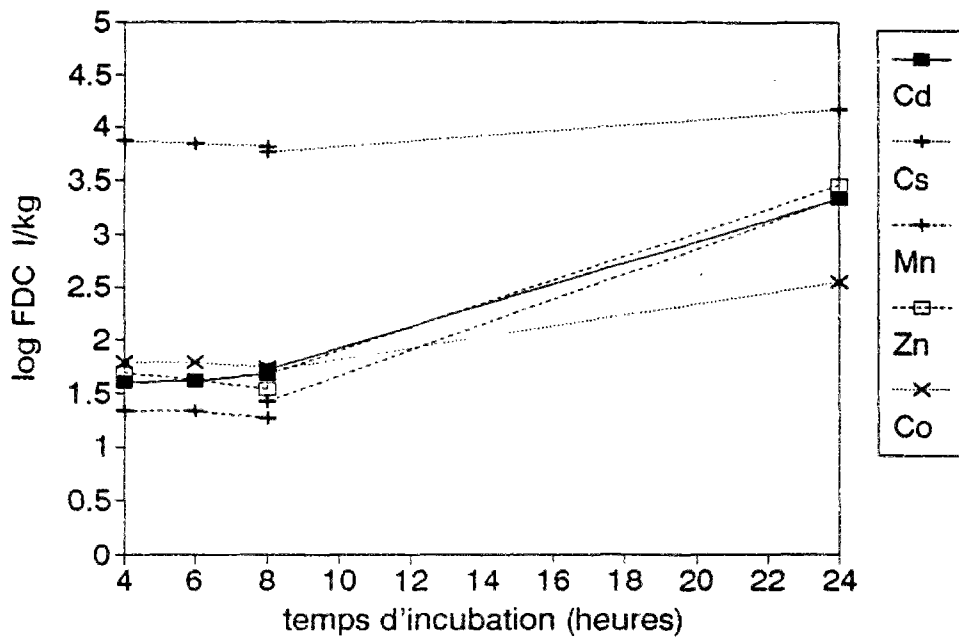


Figure A5.2.b: Cinétiques de sorption avec ajout d'EDTA

Echantillon: Vivi10.2

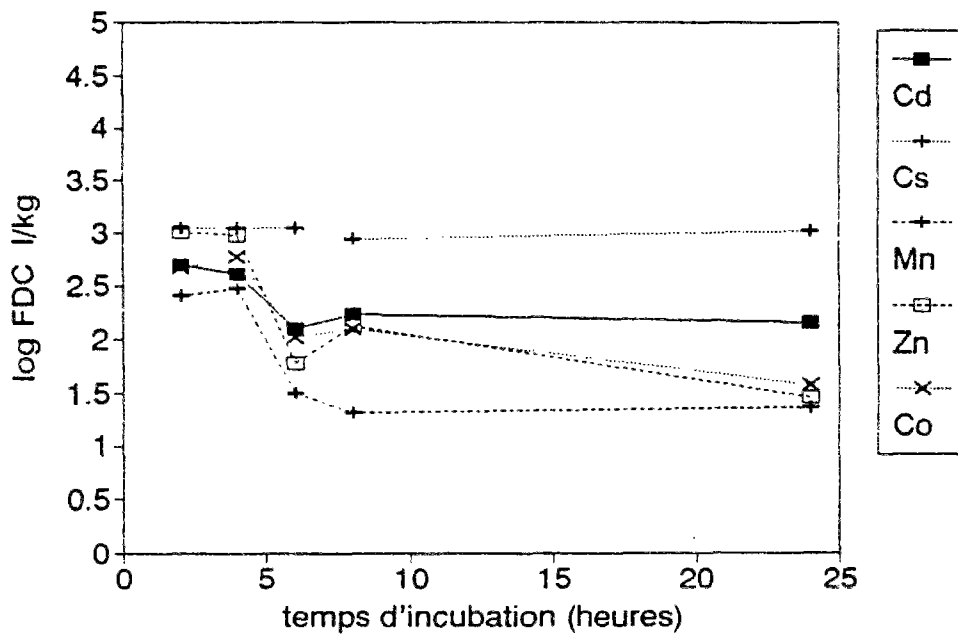


Figure A5.3: Estimation de $K_s.N_s$ et $K_{l.L}$ de Zn
 Cyr 3 GV, Rhône, Mars 1991

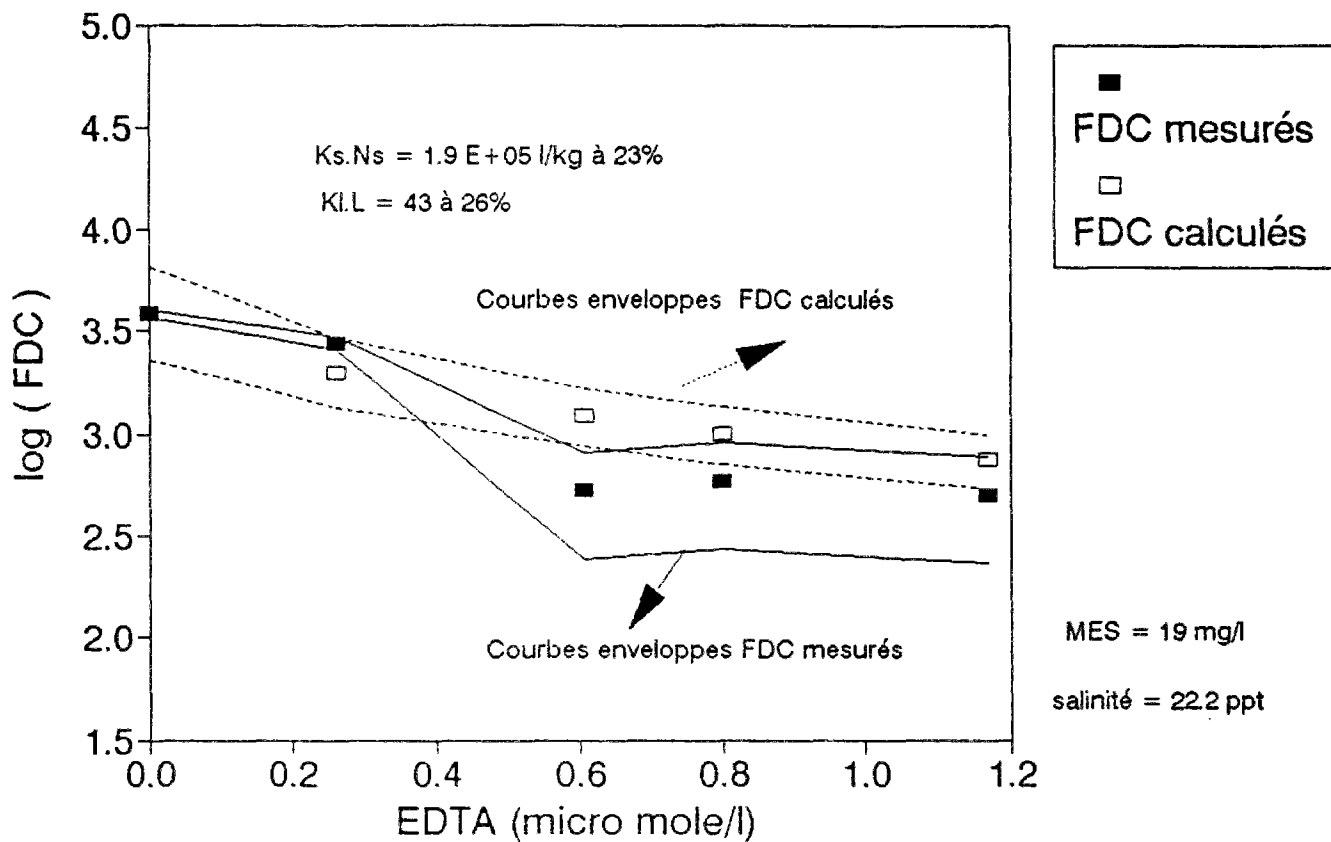


figure A5.4.a : Variation de la réactivité de surface des particules naturelles vis-à-vis de Zn en fonction de la salinité dans l'estuaire du Rhône

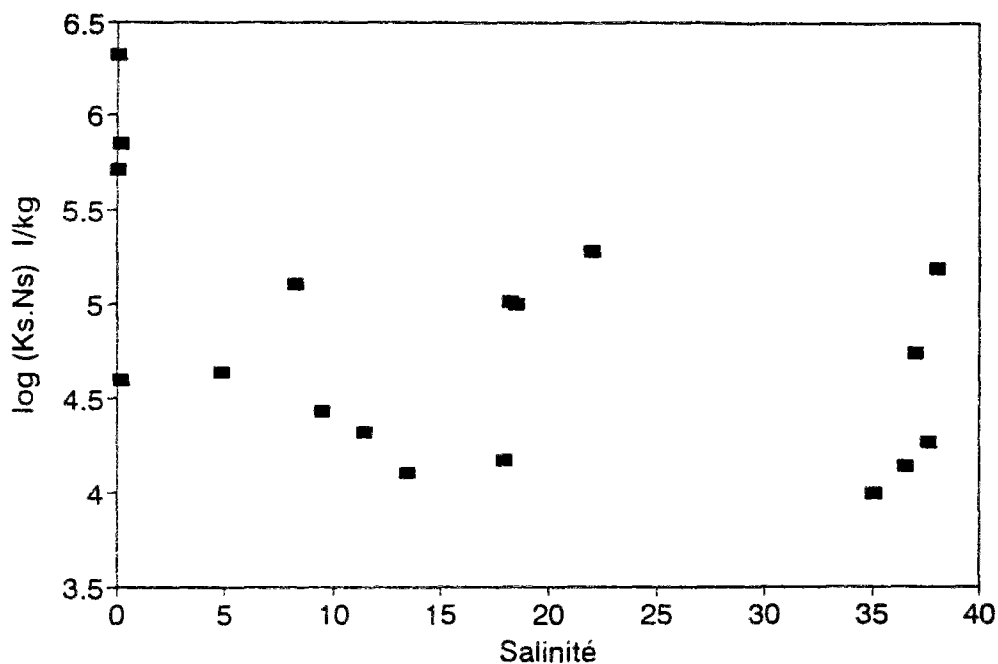


Figure A5.4.b: Variation du pouvoir complexant des colloïdes et ligands organiques dissous vis-à-vis de Zn en fonction de la salinité dans l'estuaire de Rhône

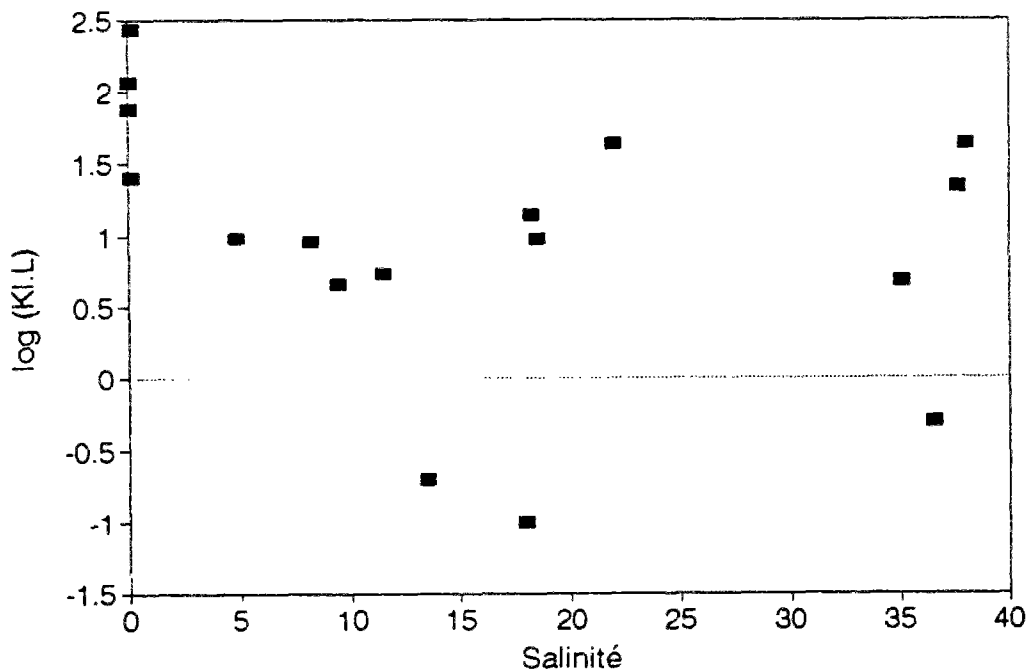


figure A5.5.a Variation de la réactivité de surface des particules naturelles vis-à-vis de Zn
 En fonction de la reneur en carbone particulaire dans l'estuaire du Rhône

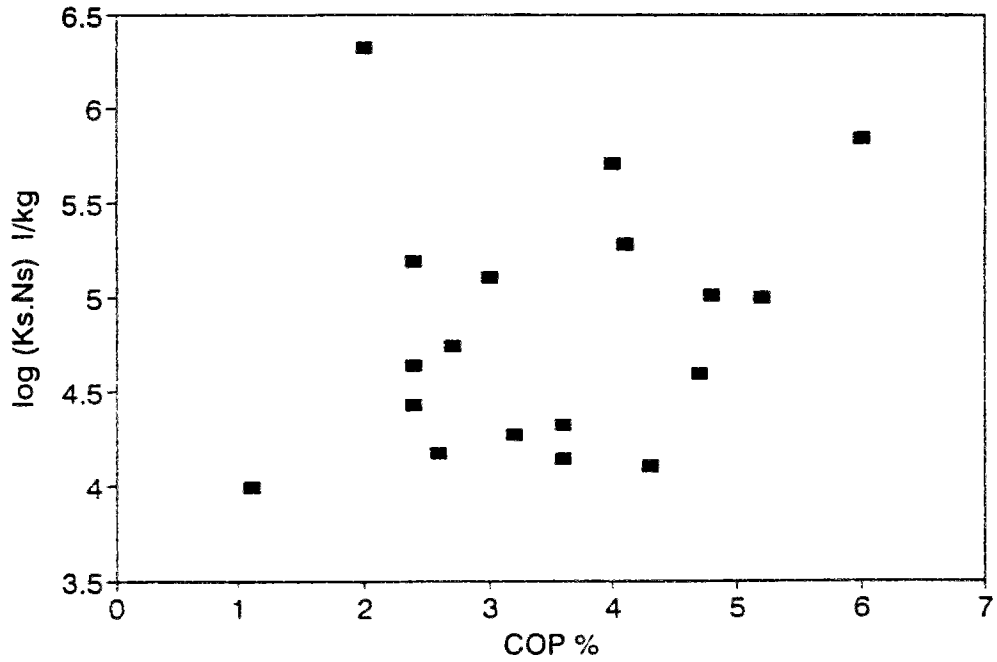


Figure A5.5.b: Variation du pouvoir complexant des colloïdes et ligands organiques dissous
 en fonction du carbone organique dissous dans l'estuaire du Rhône

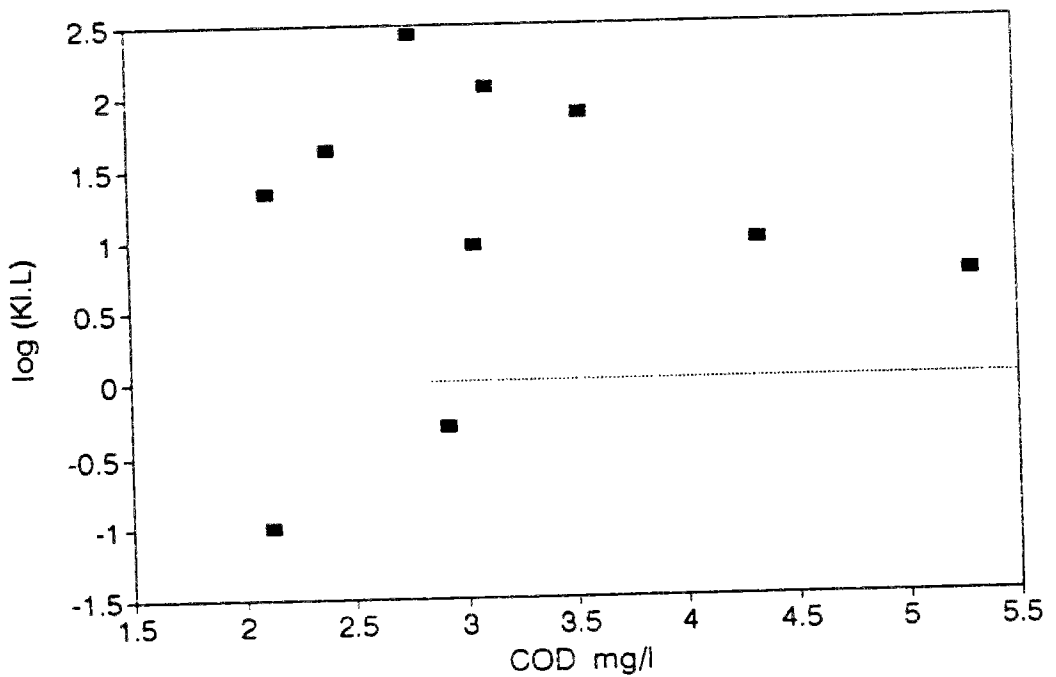


figure A5.6.a : Spéciation du Zinc dans l'estuaire du Rhône

Mission Cyril

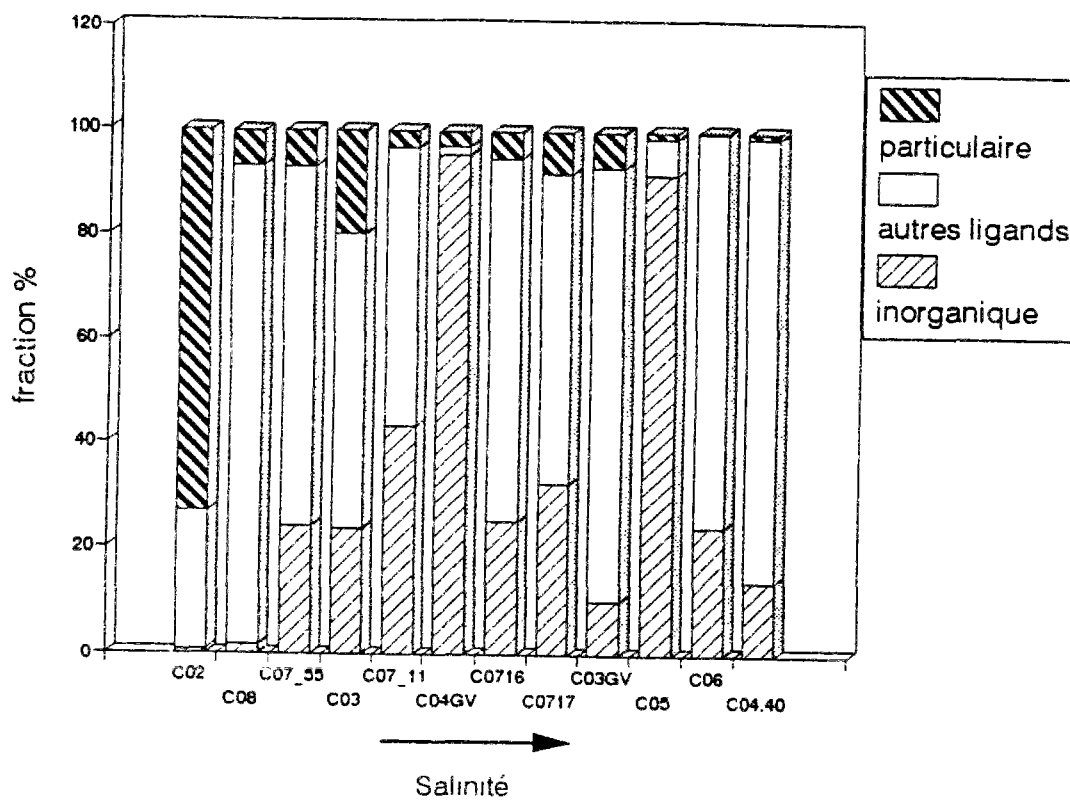


figure A5.6.b : Spéciation du Zinc dans l'estuaire du Rhône

Mission Viviane

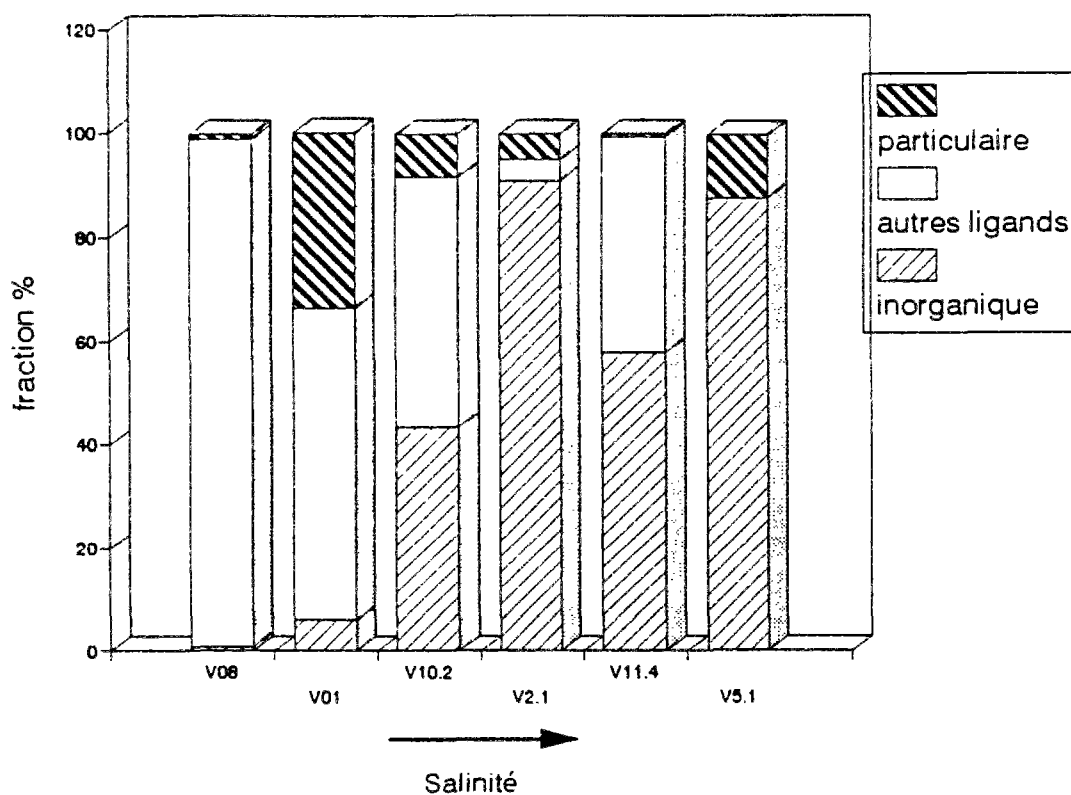
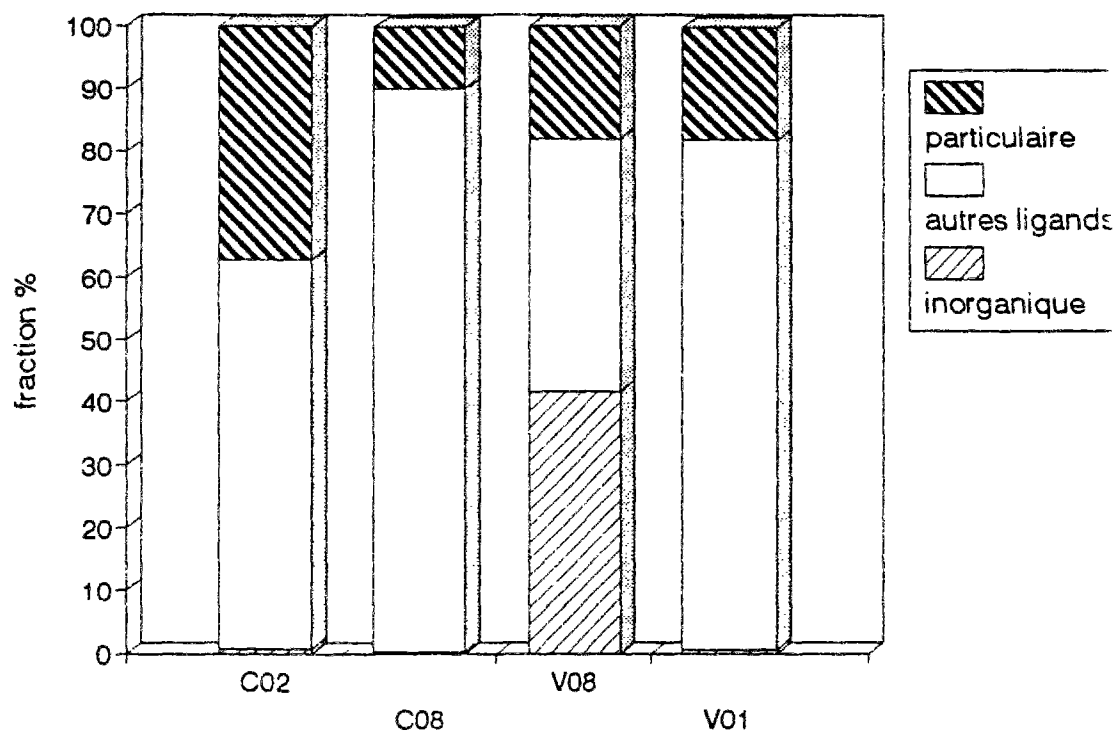


figure A5.6.c : Spéciation du Cadmium dans l'eau douce du Rhône



Figures et tableaux annexes au chapitre 6

Tableau A6.1: Capacité d'échange protonique et charge de surface de particules d'alumine pure

pH	capacité d'échange protonique N _s H (mole/kg)						charge de surface (C/m ²)					
	I=1N	I=0.01N	I=0.03N	I=0.1N	I=0.5N	I=0.7N	I=0.01N	I=0.03N	I=0.1N	I=0.5N	I=0.7N	I=1N
4	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.80E-01	3.03E-01	3.39E-01	3.48E-01	3.17E-01	3.18E-01
5	5.14E-02	5.39E-02	5.74E-02	5.75E-02	4.34E-02	3.63E-02	1.68E-01	1.84E-01	2.20E-01	2.58E-01	2.41E-01	2.12E-01
6	1.24E-01	1.17E-01	1.21E-01	1.34E-01	1.36E-01	1.23E-01	3.85E-02	5.27E-02	6.30E-02	6.73E-02	6.19E-02	6.23E-02
6.5	1.44E-01	1.26E-01	1.36E-01	1.51E-01	1.55E-01	1.42E-01	1.84E-02	2.13E-02	2.67E-02	2.80E-02	2.31E-02	2.07E-02
6.81	1.57E-01	1.35E-01	1.47E-01	1.64E-01	1.68E-01	1.53E-01	-4.8E-05	-1.2E-04	-1.2E-04	-5.1E-05	2.44E-05	-6.9E-03
7	1.64E-01	1.38E-01	1.52E-01	1.70E-01	1.76E-01	1.60E-01	-5.7E-03	-1.2E-02	-1.3E-02	-1.6E-02	-1.4E-02	-2.2E-02
7.5	1.84E-01	1.51E-01	1.59E-01	1.87E-01	1.95E-01	1.82E-01	-3.2E-02	-2.6E-02	-4.7E-02	-5.5E-02	-6.0E-02	-6.2E-02
8	2.01E-01	1.66E-01	1.71E-01	2.04E-01	2.17E-01	2.01E-01	-6.3E-02	-5.1E-02	-8.2E-02	-1.0E-01	-9.8E-02	-9.6E-02
9	2.49E-01	1.97E-01	1.98E-01	2.47E-01	2.67E-01	2.48E-01	-1.3E-01	-1.1E-01	-1.7E-01	-2.0E-01	-2.0E-01	-2.0E-01
10	3.79E-01	2.77E-01	2.87E-01	3.80E-01	3.75E-01	3.62E-01	-2.9E-01	-2.9E-01	-4.5E-01	-4.3E-01	-4.3E-01	-4.7E-01

Tableau A6.2.a: Mesures de FDC de métaux sur des particules d'alumine couvertes de matière organique.
Etude de l'effet des variations du pH sur les FDC.

Nom	salinité ppt	MES mg/l	pH	FDC (l/kg)						Erreur relative %																	
				Cd109	Mn54	Zn65	Cs134	Co60		Cd109	Mn54	Zn65	Cs134	Co60													
Expérience de sorption sur de l'alumine couverte de matière organique riverine du Rhône																											
R1	0	53,4	3,55	1,7E+02	1,3E+01	7,7E+00		1,4E+01		20,4	58,9	7,4		51,6													
R2	0	57,3	6,07	1,8E+02	3,1E+01	5,6E+02	1,0E+01	4,7E+01		16,6	78,5	5,6	40,7	16,2													
R6	0	49,2	6,62	1,4E+03	1,1E+02	3,5E+03	1,7E+01	3,4E+02		10,9	83,8	5,8	32,8	12,2													
R7	0	44,4	7,55	1,2E+03	3,7E+02	1,3E+04	2,0E+01	1,7E+03		9,4	23,8	4,1	33,1	6,2													
R3	0	53,5	8,13	1,4E+03	5,1E+02	2,6E+04	2,3E+01	2,8E+03		6,4	15,4	3,5	41,7	4,3													
R4	0	56,3	9,05	2,4E+03	8,6E+03	9,5E+04	3,1E+01	1,9E+04		5,5	8,0	3,5	41,9	4,6													
R5	0	74,4	9,34	1,3E+04	9,0E+03	1,1E+05	4,3E+01	3,6E+04		6,4	8,9	2,7	32,6	4,7													
Expérience de sorption sur de l'alumine couverte de matière organique marine																											
EM7	38	61,7	2,35	8,6E+01	1,2E+01	8,9E+00	6,3E+00	1,3E+01		30,8	40,9	20,5	7,1	54,9													
EM1	38	61,9	5,55	8,5E+01	1,5E+01	1,8E+02	8,8E+00	1,4E+01		19,5	23,0	7,2	30,6	36,9													
EM2	38	69,3	6,58	1,2E+02	7,0E+01	1,6E+03	1,4E+01	1,7E+01		33,5	60,6	5,5	7,1	50,2													
EM3	38	68,4	6,84	1,4E+02	1,4E+02	2,8E+03	1,7E+01	4,0E+01		29,4	46,9	4,4	34,4	25,9													
EM4	38	69,7	8,14	8,1E+01	1,0E+02	7,3E+04	1,7E+01	2,3E+02		34,3	47,3	2,7	49,4	7,5													
EM5	38	67,9	8,76	3,0E+02	1,3E+03	3,4E+05	2,0E+01	9,5E+02		14,4	10,2	3,0	34,3	5,3													
EM6	38	147,8	10,24	4,6E+03	6,6E+03	5,2E+05	2,2E+01	7,9E+04		4,2	4,7	2,3	49,4	3,8													

Tableau A6.2.b: Comparaison des mesures de FDC de l'alumine pure et de l'alumine couverte de MO.

Nom de l'échantillon	FDC (l/kg)						erreur FDC (%)					
	Cd	Cs	Mn	Zn	Co	Cd	Cs	Zn	Mn	Co		
Alumine pure												
Alumine + R124 + UV	5600	35	520	81000	2100	7,2	26,9	3,5	19,4	5,8		
Alumine + M129 + UV	21	20	41	11000	210	53,1	45,9	3,7	71,9	9,5		
Alumine couverte de MO												
Alumine + R124	1400	23	510	26000	2800	6,4	41,9	3,5	15,4	4,3		
Alumine + M129	81	17	100	73000	230	34,3	49,4	2,7	47,3	7,5		

Tableau A6.3 : cinétiques de sorption de métaux sur des particules d'Alumine couvertes de matière organique estuarienne du Rhône et de l'Escaut

Nom de l'échantillon	Salinité	temps d'incubation heures	[MES] (mg/l)	LOG FDC µg				
				Cd-109	Mn-54	Zn-65	Cs-134	Co-60
Mission Mari								
Mar1 Al2O3 1h	23,73	1,00	3,02	4,12	2,07	2,85	2,19	1,98
Mar1 Al2O3 2h	23,73	2,00	8,19	3,61	2,10	1,59	3,12	1,88
Mar1 Al2O3 4h	23,73	4,00	15,90	3,72	2,04	2,26	3,18	1,71
Mar1 Al2O3 4h	23,73	4,00	16,00	4,04	2,88	2,72	3,58	2,48
Mari 01 Al2O3 11h	23,73	11,00	13,12	3,81	2,13	2,39	3,50	2,04
Mar1 Al2o3 24h	23,73	24,00	13,69	3,84	2,33	1,42	3,44	2,27
Mission Mari 2								
Mari12Al2o3 1h	0,86	1,00	6,08	3,80	2,85	1,97	3,36	2,40
Mari12Al2o3 2h	0,86	2,00	5,64	3,89	2,94	2,18	3,66	2,73
Mari12Al2o3 4h	0,86	4,00	6,37	4,24	2,99	2,83	3,74	2,72
Mari12Al2o3 6h	0,86	6,00	6,21	4,26	2,98	2,84	3,76	2,60
Mari 12 Al2O3 24h (a)	0,86	24,00	6,98	3,99	2,90	2,88	3,37	1,68
Mari12Al2o3 24h (b)	0,86	24,00	10,55	4,19	2,90	2,87	4,17	1,91
Mission Viviane								
vivi8 al2o3 2h	0,18	2	12,22	2,37	1,62	1,82	3,00	1,75
vivi8 al2o3 6h	0,18	6	10,68	3,18	2,38	3,96	2,87	2,92
vivi8 al2o3 9h	0,18	9	8,63	2,48	1,83	1,85	2,81	1,95
vivi8 al2o3 14h	0,18	14	12,17	2,78	2,06	3,37	2,85	2,53
vivi8 al2o3 28h	0,18	28	8,48	2,42	2,67	1,89	2,76	1,77
Mission Viviane 10.2								
vivi10.2 al2o3 2h	9,43	2	13,52	2,43	1,44	2,40	1,97	1,72
vivi10.2 al2o3 4h	9,43	4	11,90	2,22	1,46	2,15	1,80	1,81
vivi10.2 al2o3 6h	9,43	6	7,90	2,58	1,48	1,99	2,29	1,84
vivi10.2 al2o3 8h	9,43	8	20,06	2,42	1,68	2,68	2,02	1,47
vivi10.2 al2o3 36h	9,43	36	16,91	2,15	1,73	2,82	1,83	2,14

Tableau A6.4: Mesures de FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique estuarienne

Echantillon	Salinité (ppt)	Fraction eau de mer	turbidité g/l	COD mg/l	PH	log(FDC) µg				
						Cd	Cs	Mn	Zn	Co
Mission Cecile, Ebre										
Ceci1 AI	0,50	0,01	0,01	6,50	8,00	4,28	3,05	5,36	5,51	4,69
Ceci2 AI	0,60	0,02	0,01	3,70	7,70	4,50	2,28	4,30	5,50	3,87
Ceci3 AI	33,80	0,97	0,01	1,50	7,80	3,70	1,87	2,56	4,61	2,77
Ceci6 AI	0,60	0,02	0,01	3,60	7,60	4,15	2,26	4,59	4,42	4,31
Ceci7 AI	0,90	0,03	0,01	3,70	7,60	4,05	2,47	4,51	5,14	4,21
Ceci8 AI	29,60	0,85	0,01	1,10	7,90	3,32	1,79	2,93	4,52	2,70
Ceci9 AI	32,50	0,93	0,01	0,90	7,90	2,97		4,26	4,48	3,82
Ceci10 AI	32,60	0,93	0,01	0,80	7,70	3,42	1,70	2,69	4,80	2,75
Ceci17 AI	36,60	1,00	0,01	5,80	8,20	3,48	1,99	3,47	5,32	2,80
Ceci18 AI	18,30	0,52	0,01	7,20	8,20	3,37	1,88	3,67	5,63	3,10
Ceci19 AI	18,40	0,53	0,01	7,00	8,20	3,31	1,66	3,66	5,53	3,11
Ceci20 AI	16,20	0,46	0,01	7,20	8,20	3,34		3,22	4,78	3,03
Ceci21 AI	23,30	0,67	0,01	6,60	8,20	3,51	1,86	3,77	5,28	3,06
Ceci25 AI	3,10	0,09	0,01	6,80	8,10	3,67		4,11	4,85	4,03
Ceci26 AI	1,80	0,05	0,01	7,20	7,90	3,73	2,36	4,34	4,88	4,11
Ceci27 AI	32,40	0,93	0,01	1,20	8,00	3,31		3,10	4,28	2,82
Ceci28 AI	1,20	0,03	0,01	6,80	8,00	4,00	2,30	4,70	5,14	4,30
Mission Liza, Ebre										
Liza04 AI	9,00	0,24				2,95	1,46	2,97	4,38	2,98
Liza05 AI	1,00	0,03				3,79	1,47	4,07	4,78	3,87
Liza06 AI	10,00	0,26				2,98	1,38	2,96	4,45	3,02
Liza07 AI	19,00	0,50				2,86	1,62	2,90	4,66	2,97
Liza08 AI	23,00	0,61				3,13	1,55	2,88	4,62	3,14
Mission Chou, Rhône										
Chou6 AI	0,12	0,00				4,04	2,14	3,38	4,84	3,80
Chou7 AI	1,29	0,03				3,80	1,75	3,11	4,61	3,54
Chou8 AI	3,36	0,09				3,37	1,71	2,73	4,63	3,21
Chou9 AI	1,84	0,05				3,65	1,71	2,93	4,75	3,43
Chou11 AI	0,28	0,01				3,97	1,72	3,09	4,82	3,68
Mission Cyril, Rhône										
cyr2 AI	0,10	0,00	21,77	3,54	8,21	3,43	3,11	2,67	4,60	3,04
cyr8 AI	0,10	0,00	28,39	3,12	8,14	3,44	3,17	2,54	3,53	2,60
cyr3 AI	8,20	0,22	15,96	3,05	8,08	3,29	2,16	2,95	4,82	2,73
cyr3GV AI	22,20	0,58	14,82		8,17	3,61	3,24	2,53	4,15	2,74
cyr4GV AI	18,00	0,47	18,98	2,12	8,09	3,45	1,91		3,16	1,82
cyr4 20m AI	36,90	0,97	15,41	2,88	8,21	3,44	1,90	1,74	2,61	1,31
cyr4 40m AI	38,00	1,00	12,16	2,40	8,25	3,34	1,85	2,85	4,06	1,97
cyr5 GV AI	36,50	0,96	11,42	2,92	8,01	3,74	2,18	2,01	3,68	1,85
cyr6GV AI	37,90	0,99	13,34	2,12	8,10	3,24	2,14	1,48	3,30	1,54
cyr7 18 AI	18,10	0,48	13,46		8,32	3,74	2,77		3,78	3,05
cyr7 5.5 AI	4,80	0,13	15,55	4,34	8,16	3,56	2,39	2,47	2,72	1,98
Mission Viviane, Rhône										
vivi1 AI	0,22	0,01	3,51			4,40	3,79	3,17	4,43	3,34
vivi2 1 AI	13,50	0,36	8,37		7,68	3,60	2,66	1,81	2,96	1,88
vivi2 2 AI	8,19	0,22	7,86		7,92	4,17	2,72	1,94	2,32	1,72
vivi3 AI	0,23	0,01	8,24		7,99	3,57	3,73	2,28	2,88	0,60
vivi4 1 AI	4,80	0,13	21,36			3,01	2,23	1,63	1,64	0,94
vivi4 2 AI	3,70	0,10	4,00			4,02	3,26	2,57	3,05	1,98
vivi5 1 AI	37,00	0,97	12,18			3,42	2,84	1,91	2,57	1,47
vivi6 1 AI	38,00	1,00	12,80			3,58	2,58	1,99	2,53	1,29
vivi8 AI	0,18	0,00	10,68	2,78		3,18	2,87	2,38	3,96	2,92
vivi10 2 AI	9,43	0,25	11,90			2,22	1,80	1,46	2,15	1,81
vivi11 4 AI	35,01	0,92	11,63			3,60	2,73	2,22	3,28	2,15
vivi16 1 AI	0,79	0,02	13,57	4,85		3,34	3,01	2,01	2,69	1,97
Mission Procor, Rhône										
P123a AI	29,83	0,78	17,87	1,26	7,98	3,38	1,85	1,85	2,07	1,12
R124 AI	0,12	0,00	15,99	1,62	7,90	3,57	2,19	1,91	2,33	1,48
P125A AI	9,87	0,26	21,85	1,51	7,87	3,14	2,14	1,81	1,98	1,24
P125C AI	21,46	0,56	24,38	1,28	7,90	3,47	1,95	2,02	2,99	1,26
P125D AI	23,22	0,61	28,35	1,17	7,97	3,25	1,88		2,19	1,26
P125E AI	27,19	0,71	17,69	1,17	7,99	3,64	2,09	1,80	2,66	1,37
P125F AI	26,42	0,69	21,70	1,17	8,00	3,33	1,93	1,77	2,23	1,22
R126A AI	1,22	0,03	11,71	1,67	7,85	3,72	2,82	2,89	4,53	3,07
R126B AI	2,14	0,06	12,90	1,84	7,85	3,63	1,97		4,22	2,91
P127A AI	5,18	0,14	15,74	1,67	7,87	3,27	2,19	0,84	2,99	2,13
S128A AI	8,41	0,22	23,80	1,64	1,64	3,36	2,09	1,58		1,34
S128C AI	15,71	0,41	23,16	1,46	7,90	3,58	2,04	1,31	3,36	1,37
M129 AI	38,10	1,00	15,04	1,24	7,93	3,69	2,03	1,16	2,66	1,54
Mission Mari, Escaut										
Man1 AI	23,70	0,68	15,90	3,30	7,83	3,72	2,04	<2,26	<3,2	1,71
Man3 AI	19,30	0,55	18,30	3,91	7,81	3,97	2,51	<2,16	<2,74	1,36
Man4 AI	18,40	0,53	17,80	4,88	7,76	3,28	2,77	<1,63	<3,01	2,44
Man6 AI	10,70	0,31	13,80	5,90	7,48	3,89	2,69	<2,57	<3,52	2,12
Man8 AI	6,00	0,17	14,58	6,40	7,33	3,68	2,68	<2,58	4,20	2,53
Man10 AI	1,40	0,04	14,69	8,00	7,51	3,79	2,67	2,68	<2,96	2,31
Man11 AI	0,99	0,03	12,85	7,20		3,91	2,42	<1,08	<2,96	2,11
Man12AI	0,86	0,02	6,37	8,80	7,40	4,24	2,99	2,83	3,74	2,72

Figure A6.1.a: Variations des FDC du Césium sur des particules d'alumine couvertes de MO naturelle en fonction du pH

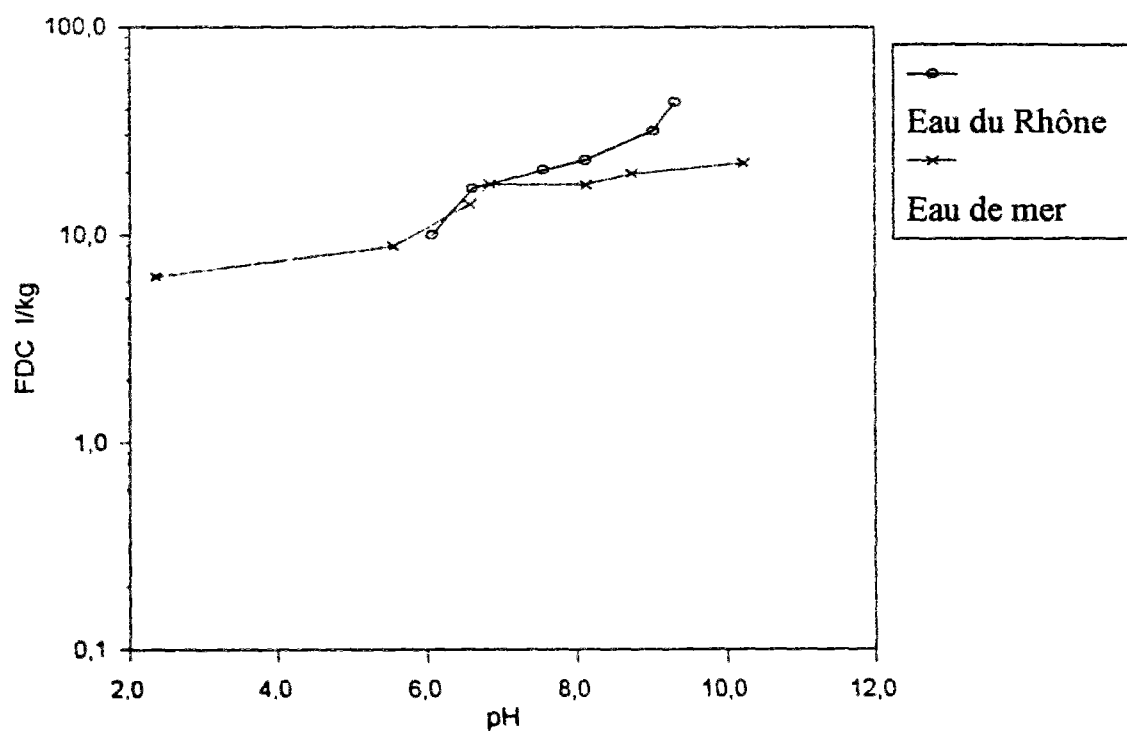


Figure A6.1.b: Variations des FDC du Cadmium sur des particules d'alumine couvertes de MO naturelle en fonction du pH

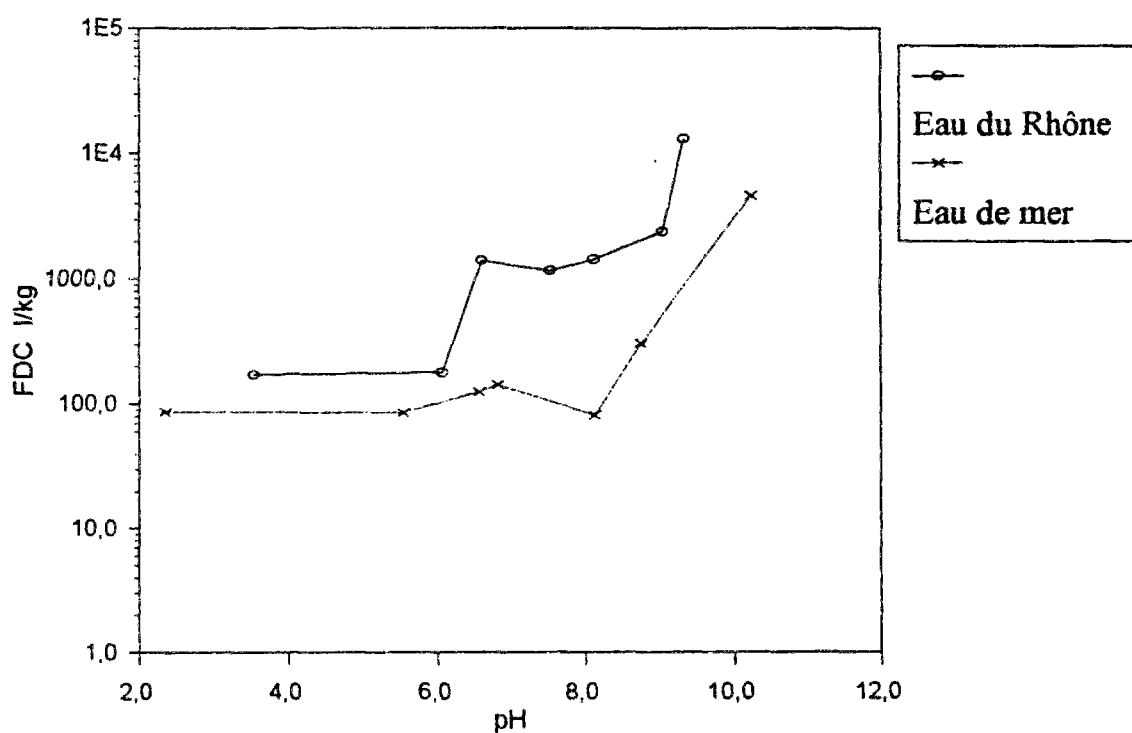


Figure A6.1.c: Variation des FDC du Zinc sur des particules d'alumine couvertes de MO naturelle en fonction du pH.

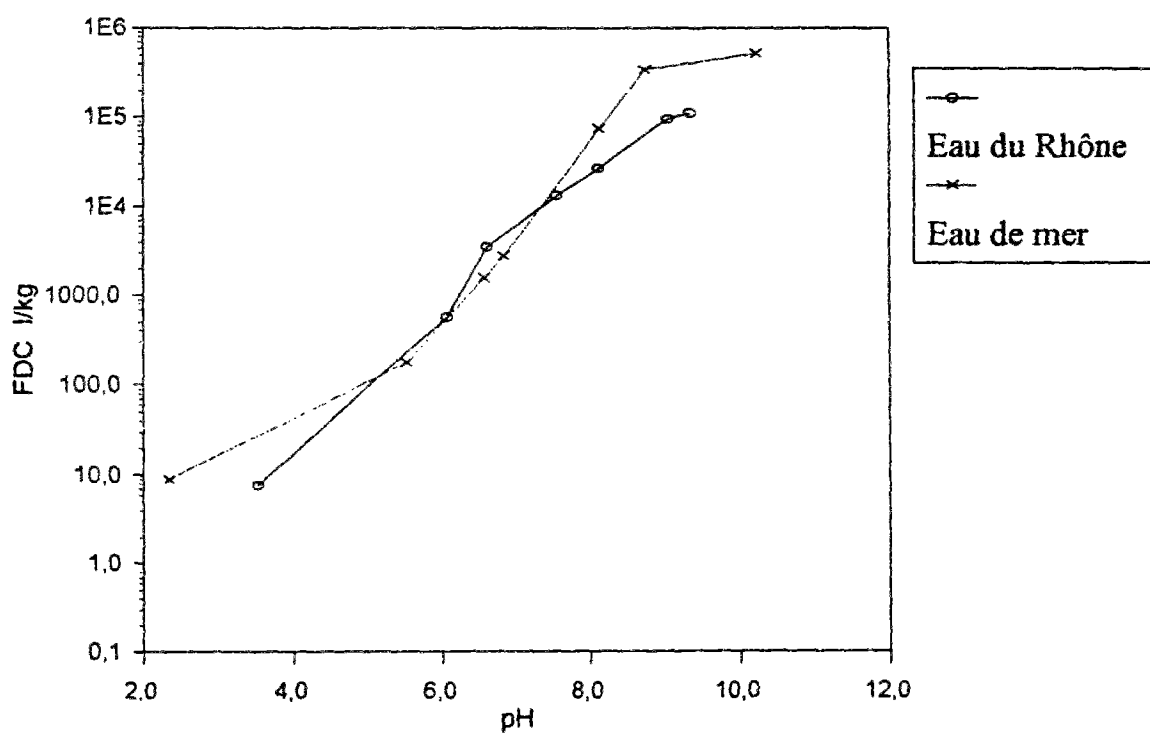


Figure A6.1.d: Variations des FDC du Manganèse sur des particules d'alumine couvertes de MO naturelle en fonction du pH

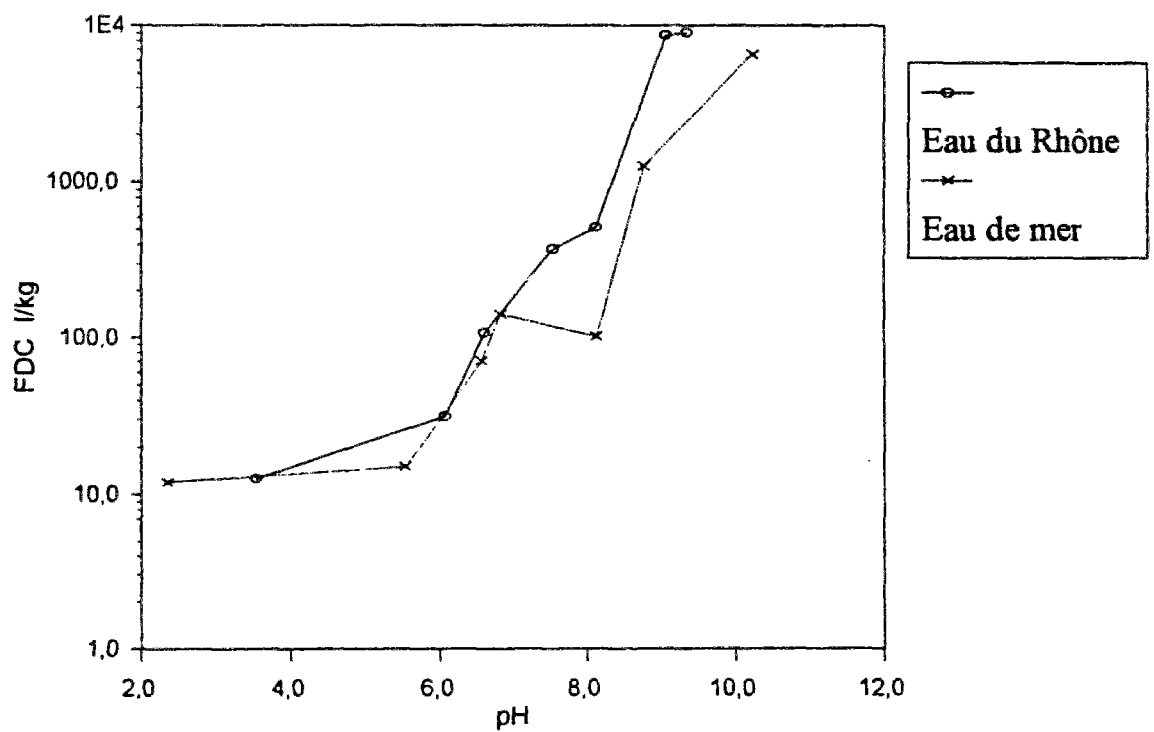


Figure A6.1.e: Variations des FDC du Cobalt sur des particules d'alumine couvertes de MO naturelle en fonction du pH

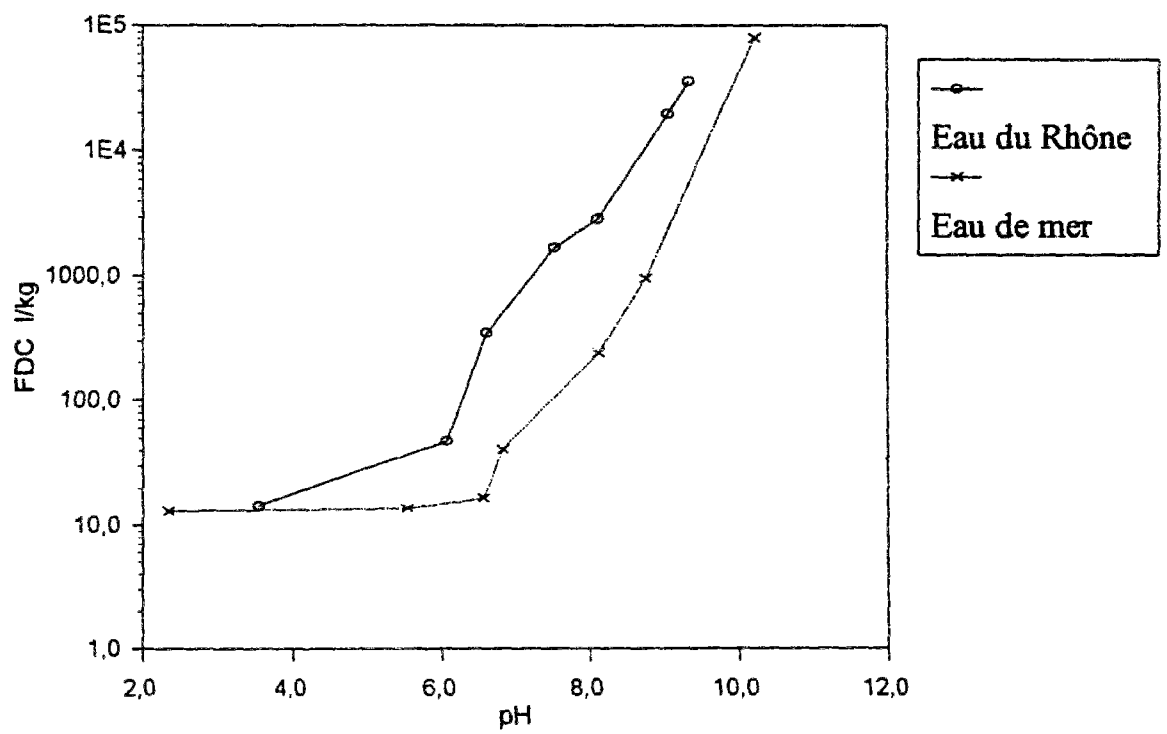


Figure A6.2.a: Variation des FDC des particules d'alumine couvertes de MO en fonction des FDC des particules naturelles.
(Césium)

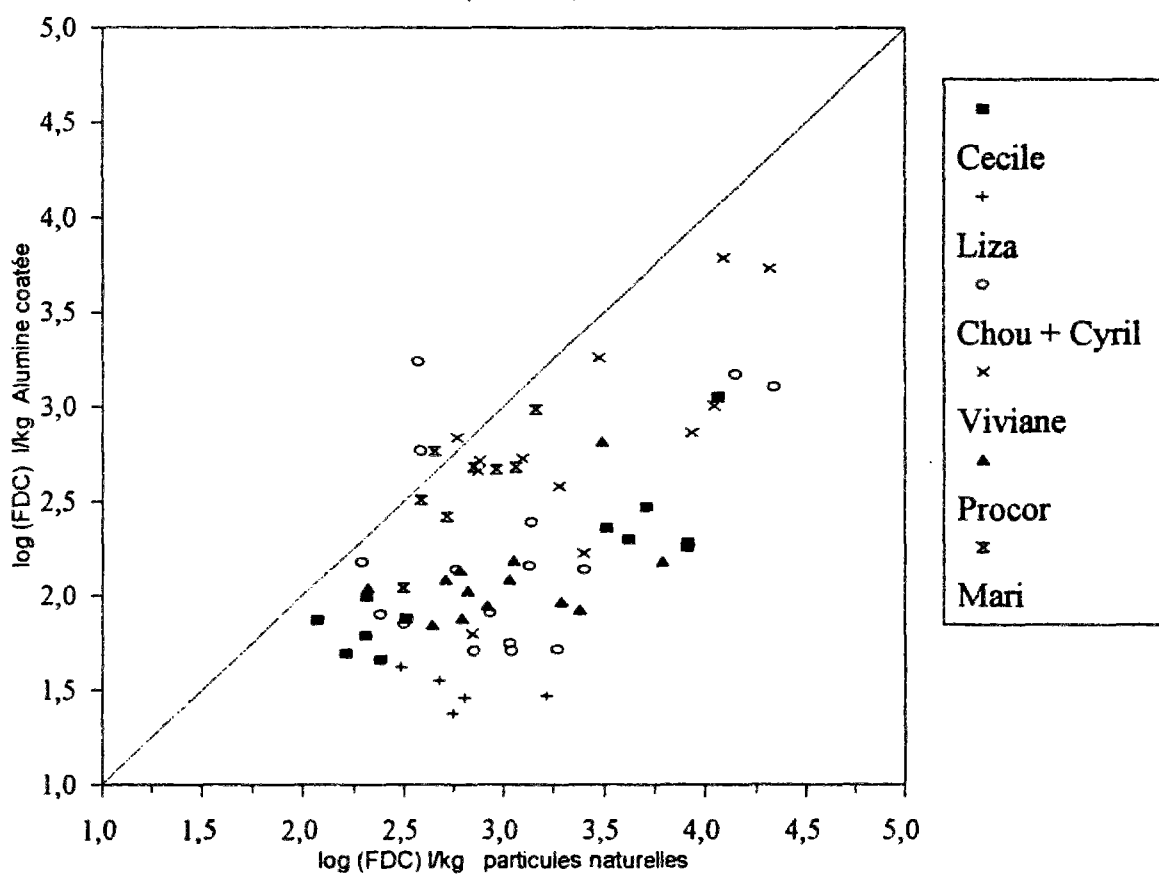


Figure A6.2.b: Variation des FDC des particules d'alumine couvertes de MO en fonction des FDC des particules naturelles.
(Cadmium)

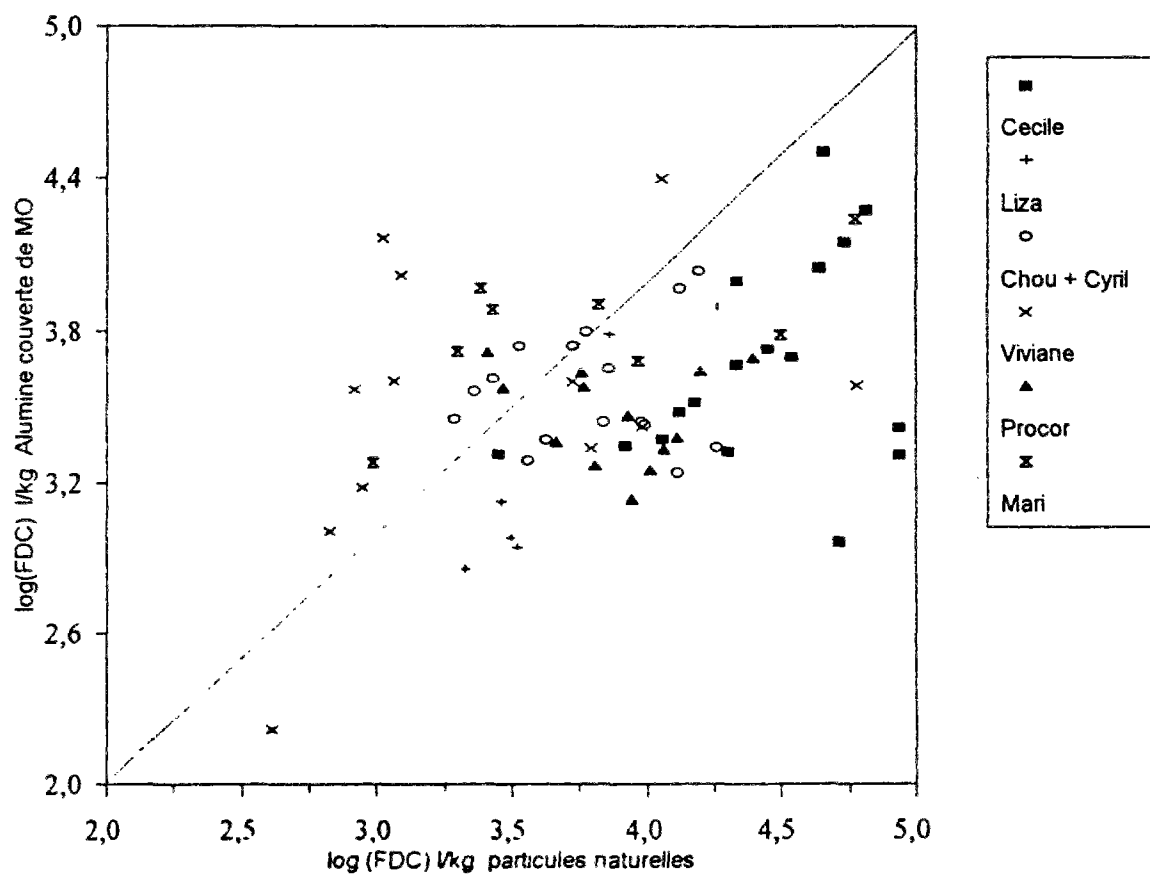


Figure A6.2.c: Variation des FDC des particules d'alumine couverte de MO en fonction des FDC des particules naturelles (Zinc)

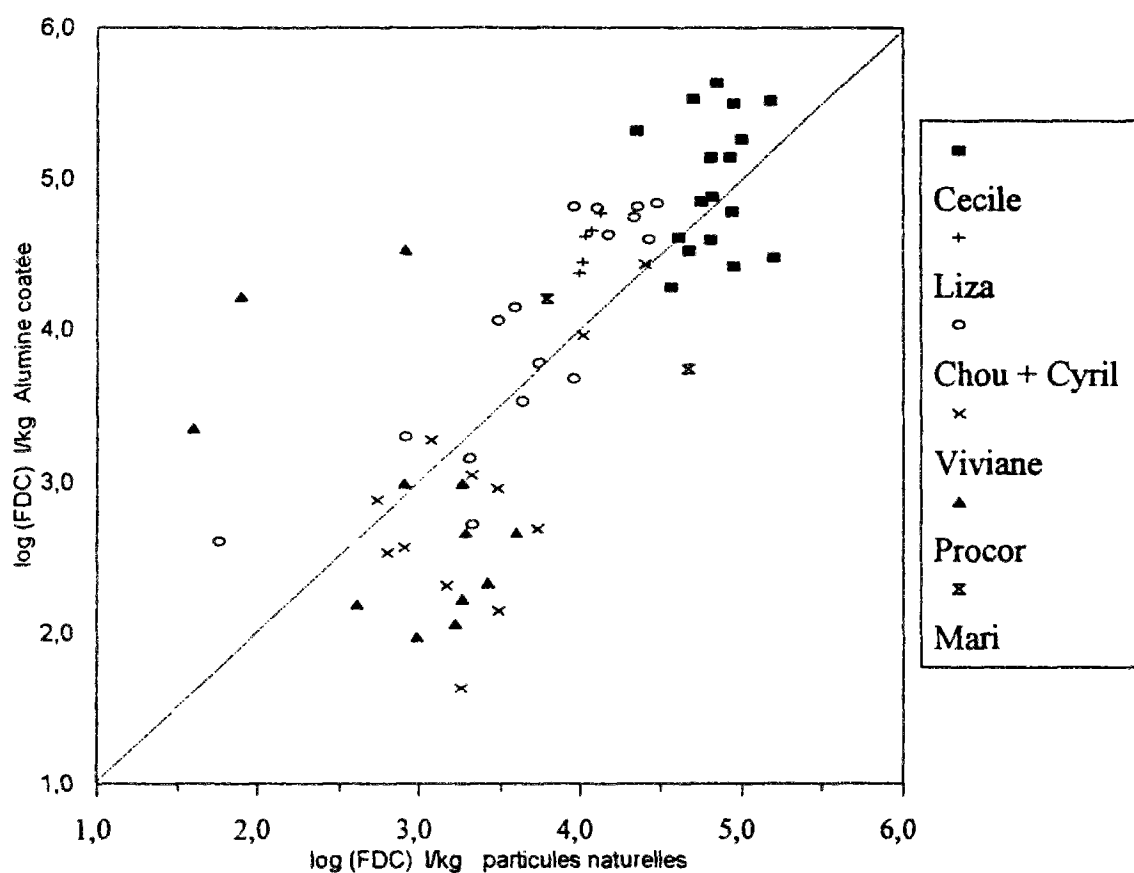


Figure A6.2.d: Variation des FDC des particules d'alumine couvertes de MO en fonction des FDC des particules naturelles (Manganèse)

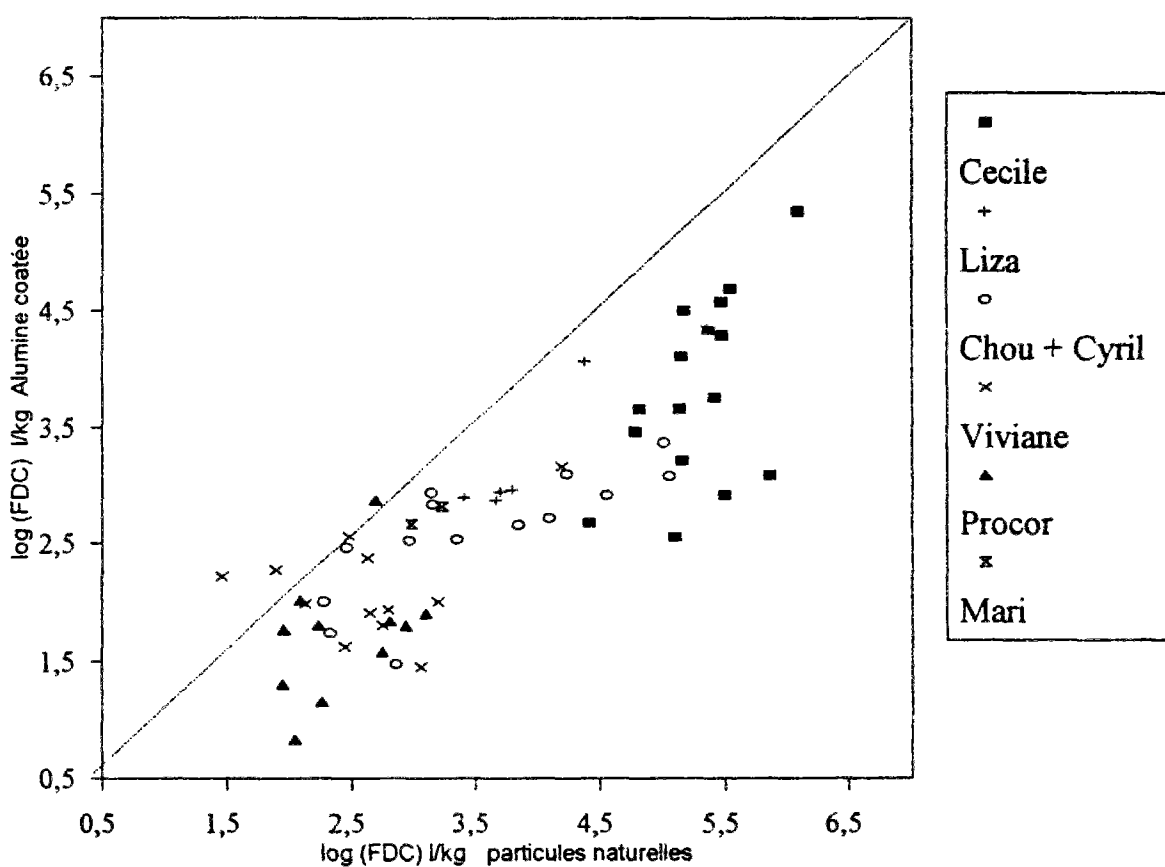


Figure A6.2.e: Variation des FDC des particules d'alumine couverte de MO en fonction des FDC des particules naturelles.
(Cobalt)

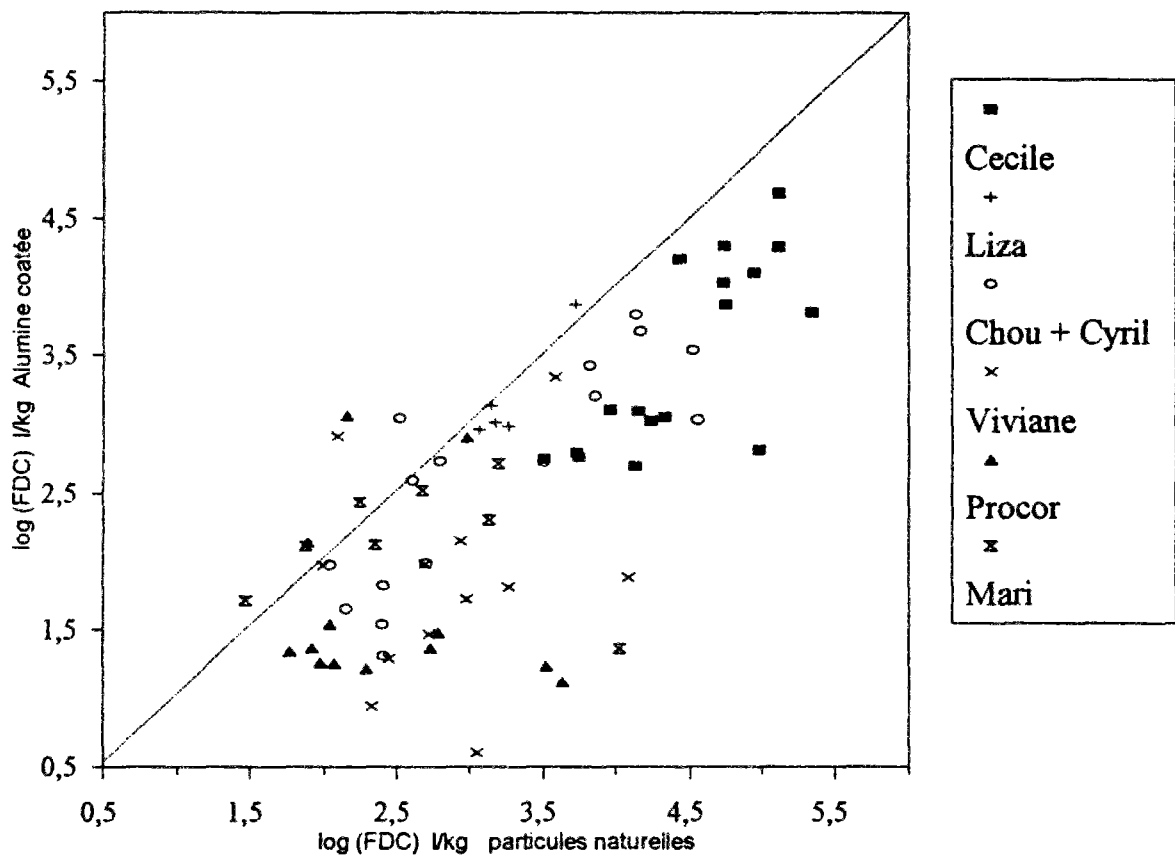


Figure A6.3: Corrélation entre les FDC de Mn et Co de particules naturelles et d'alumine couvertes de matière organique ou non

