

Spéciation des métaux lourds en phase dissoute et isotopie du zinc en Seine

Alexandre Gélabert*, Delphine Jouvin, Gildas Ratié, Amaury Gaillard, Laure Cordier,
Marc Benedetti

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

*gelabert@ipgp.fr

1 Introduction

Les flux de métaux dissous dans les eaux de Seine constituent un objet d'étude important aujourd'hui, en particulier en ce qui concerne la fraction biodisponible, partie intégrante de la fraction dissoute. Les éléments comme le zinc, le cuivre, le cadmium et le nickel sont potentiellement toxiques et bien que la majorité des flux d'exportation de la rivière pour ces éléments soit sous forme particulaire, une fraction non négligeable peut transiter dans la fraction dite dissoute. Bien qu'étant déterminant pour la bonne gestion et la préservation de l'écosystème Seine, les processus qui contrôlent la concentration des éléments traces et leur variabilité, sont encore généralement mal connus. A ce jour, trois facteurs font l'objet d'un consensus dans la littérature (Elbaz-Poulichet et al., 2006) : une modification du chemin de l'eau (facteur hydrologique), des échanges entre fraction dissoute et particulaire voire sédiment de fond ou de berge (facteur chimique) et apports dus aux activités humaines sur le bassin versant des hydrosystèmes considérés (facteur source). Pour les facteurs chimiques, la fréquence de l'observation et de l'échantillonnage est déterminante pour bien évaluer leur impact sur les flux d'éléments et leur spéciation qui est aussi importante pour leur biodisponibilité (Slaveykova et al., 2005). Notre contribution cette année vise à poursuivre la mise au point des systèmes de mesures par DMT (Donnan Membrane Technique) dans l'eau de Seine pour mesurer les concentrations de métaux « libres » réelles. Cette action s'inscrit ainsi dans le thème « métaux » du programme Piren Seine, car elle permet en particulier de valider les modèles de spéciation basés sur une approche thermodynamique, de valider ceux-ci ou au contraire de déterminer quels sont les points qui doivent être améliorés pour la modélisation de l'eau de Seine, et enfin de comprendre le partitionnement des métaux entre partie particulaire/dissoute/libre et d'approcher au mieux les conditions de biodisponibilités des métaux dans les environnements naturels. De plus, les mesures de signature isotopique en aval de Paris viennent renforcer la connaissance des flux de métaux dissous et particulaires pour contribuer à l'identification de sources de métaux à ce jour inconnues.

2 Mesure des concentrations en métaux libres.

Les effets toxiques associés aux métaux sont souvent liés à la concentration de l'ion métallique libre (M^{n+}) mais aussi à celles de certaines formes complexées à des ligands minéraux (Campbell, 1995) et/ou organiques. Il apparaît donc important de pouvoir prédire de manière simple la spéciation chimique des éléments traces métalliques dans les environnements naturels, notamment par utilisation de modèles de spéciation thermodynamiques. Pour améliorer la justesse de ces modèles, la Donnan Membrane Technique (DMT) a été utilisée dans cette étude puisqu'il s'agit d'une méthode *in situ* permettant de mesurer la concentration en métal libre dans la Seine. La connaissance de la concentration de cette fraction libre permettra alors de mieux calibrer les modèles de spéciations existantes.

2.1 Méthodologie

La Donnan Membrane Technique (DMT) est utilisée pour mesurer la concentration en ion libre en solution sans perturber l'équilibre de la solution à étudier (Temminghoff et al., 2000). Les cellules utilisées sont des « DMT terrain » semblables à celles développées par Van der Stelt et al. (2005). La cellule DMT est

constituée de deux membranes échangeuses de cations (160 μm d'épaisseur) qui délimitent un compartiment « accepteur » de volume 12 mL. Par opposition, le compartiment donneur est la solution étudiée (ici l'eau de Seine). La technique de la Donnan Membrane repose sur l'équilibre ionique des deux côtés de la membrane. La membrane échangeuse de cations, chargée négativement, va permettre le passage par diffusion de cations du compartiment donneur vers le compartiment accepteur. A l'équilibre les potentiels chimiques, pour une espèce donnée, sont égaux de part et d'autre de la membrane. De ce fait la concentration en ion libre peut être calculée. La DMT a été utilisée en mode « flux continu » en utilisant les acides humiques (40 ppm) comme ligand suivant le protocole décrit dans Gélabert et al., (rapport PIREN 2010). Cette concentration permet d'avoir un rapport ligand/métal libre très élevé (notamment comparé aux travaux effectués en 2009 pour lesquels la concentration était de 30 mg/L seulement et sous estimait la concentration en métal libre).

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

$$[Zn^{2+}]_{Seine} = \frac{V_{acc} \times d_m \times [Zn_{total}]_{accepteur}}{A_e \times D_{i,m} \times B_{Z_i} \times t} \quad (\text{Weng, 2005})$$

- **Di** : coefficient de diffusion de l'ion i dans l'eau ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- **Di,m** : coefficient de diffusion apparent de l'ion i dans la membrane ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- **Pi**: facteur de complexation dans le donneur (sans dimension)
- **d**: épaisseur de la couche de diffusion dans la solution (m)
- **dm**: épaisseur de la membrane (m)
- **B**: facteur de Boltzmann (sans dimension)
- **Zi** : charge de l'ion i.

2.2 Résultats des mesures de concentration en métaux libres

Les DMT préparées en salle blanche, sont ainsi été déployées sur nos sites d'étude situés à Paris, Bougival en aval de Paris, et Triel après la station d'épuration Seine aval. Les mesures des concentrations dans les accepteurs collectés après 4 jours d'exposition ont été effectuées par ICP-MS (Figure 1). Ces mesures présentent une bonne homogénéité entre les DMT déployées sur un même site (surtout pour le cuivre, le manganèse et le nickel, un peu moins bonne pour Zn et Cd). Les calculs (non détaillés ici) ont montré que l'étape limitante pour le transport de l'ion libre étaient la diffusion dans la membrane (et non dans la solution) ce qui permet d'utiliser l'équation de diffusion présentée plus haut (Weng et al., 2005).

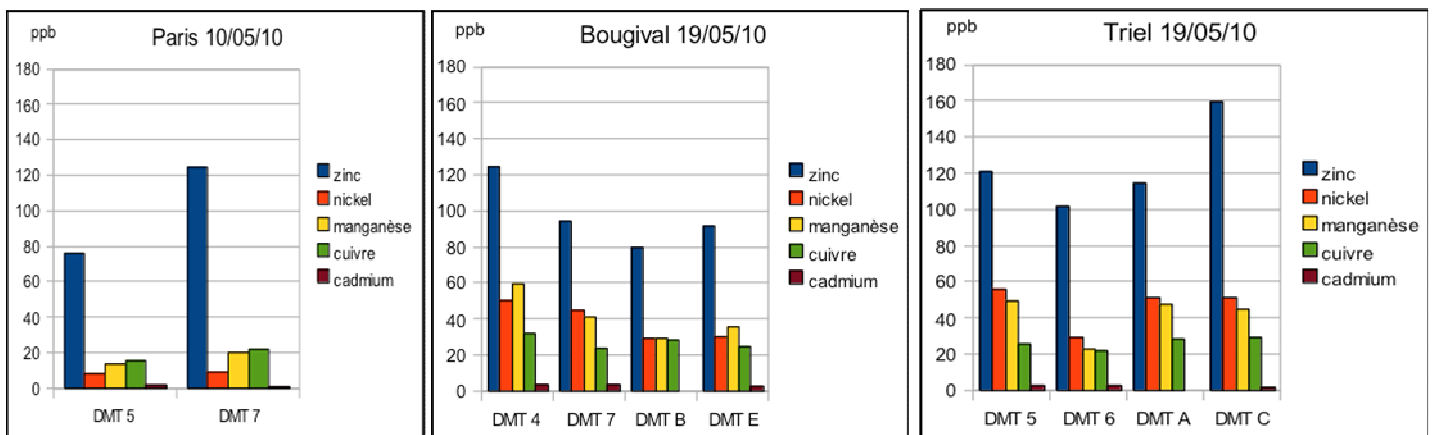


Figure 1 : Mesure des concentrations en métaux dans les DMT déployées à Paris, à Triel et à Bougival.

Les concentrations moyennes en métal libre mesurées avec la DMT sont reportées dans le tableau 1. Ces concentrations sont toutes inférieures au ppb et en accord avec les travaux portant sur les rivières Wyre et le Rhin (Kalis et al., 2006) avec des concentrations allant de 0,06 à 0,65 ppb en Zn^{2+} .

	zinc ($\mu\text{g/L}$)	nickel ($\mu\text{g/L}$)	manganèse ($\mu\text{g/L}$)	cuivre ($\mu\text{g/L}$)	cadmium ($\mu\text{g/L}$)
PARIS	0,3 ± 0,1	0,03 ± 0,01	0,07 ± 0,02	0,06 ± 0,02	0,005 ± 0,001
BOUGIVAL	0,3 ± 0,1	0,17 ± 0,04	0,18 ± 0,05	0,12 ± 0,06	0,010 ± 0,005
TRIEL	0,4 ± 0,1	0,19 ± 0,05	0,15 ± 0,05	0,09 ± 0,01	0,008 ± 0,008

Tableau 1 : concentration en métal libre (en ppb) dans la Seine (à partir des concentrations dans les DMTs)

Seules les concentrations en Ni^{2+} et en Mn^{2+} voient une augmentation significative de leur concentration entre Paris et Triel. Ainsi, le rapport « métal libre / métal dissous total » reste très similaire entre les sites Bougival et Triel : autour de 19 % pour Zn, 0,8 % pour Cu, 52 % pour Cd et 6 % pour Ni (Tableau 2). Ceci confirme l'existence de spéciations très différentes entre les différents métaux considérés.

Comparé aux données collectées en 2009 les données 2010 montrent une proportion plus importante en métal libre. En effet, pour 2009, le rapport « métal libre / métal dissous total » est de 1,9 % pour Zn, 0,0006 % pour Cu et 2,2 % de Cd. Cette différence est expliquée par les perfectionnements apportés à la série 2010, en particulier au niveau de la mise au point de la concentration du complexant dans l'accepteur (acide humique à 40 mg/L) qui permet d'avoir le ligand complexant en net excès par rapport aux concentrations de métaux libres, ce qui est apparu ne pas être le cas avec seulement 30 mg/L de complexant en 2009.

3 Validité des modèles thermodynamiques de spéciation.

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

- La quantité de Matière Organique Dissoute est estimée en multipliant le COD par un facteur 2 ($MOD = 2 * COD$).
- On considère que l'essentiel de la matière organique est de type fulvique (Unsworth et al., 2006).
- En se basant sur les travaux de Cheng et al. (2005), nous avons également pris comme hypothèse que seulement 60 % de la matière organique était réactive et donc capable de complexer les métaux.

3.1 Spéciation de Zn, Cu, Cd et Ni

Dans la figure 2 sont reportés les résultats des calculs de spéciation pour le zinc en fonction du temps, calculés à partir des paramètres mesurés précédemment (pH, COD, cations et anions majeurs...). Les proportions du métal libre est calculée par rapport au total dissous. Comme dans pour les résultats des mesures *in situ* par DMT, la spéciation calculée est très différente en fonction des métaux étudiés, notamment pour le Cu qui est presque totalement complexé à la matière organique et le Cd dont environ la moitié est libre. En revanche, pour chaque élément, la différence entre la fraction libre et la fraction organique et inorganique varie très légèrement selon les sites étudiés de manière similaire aux mesures *in situ* DMT pour la fraction libre, exception faite du cuivre dont la fraction libre est estimée varier de plus d'un ordre de grandeur entre les deux sites (tout en restant très minoritaire comparée à la fraction organique).

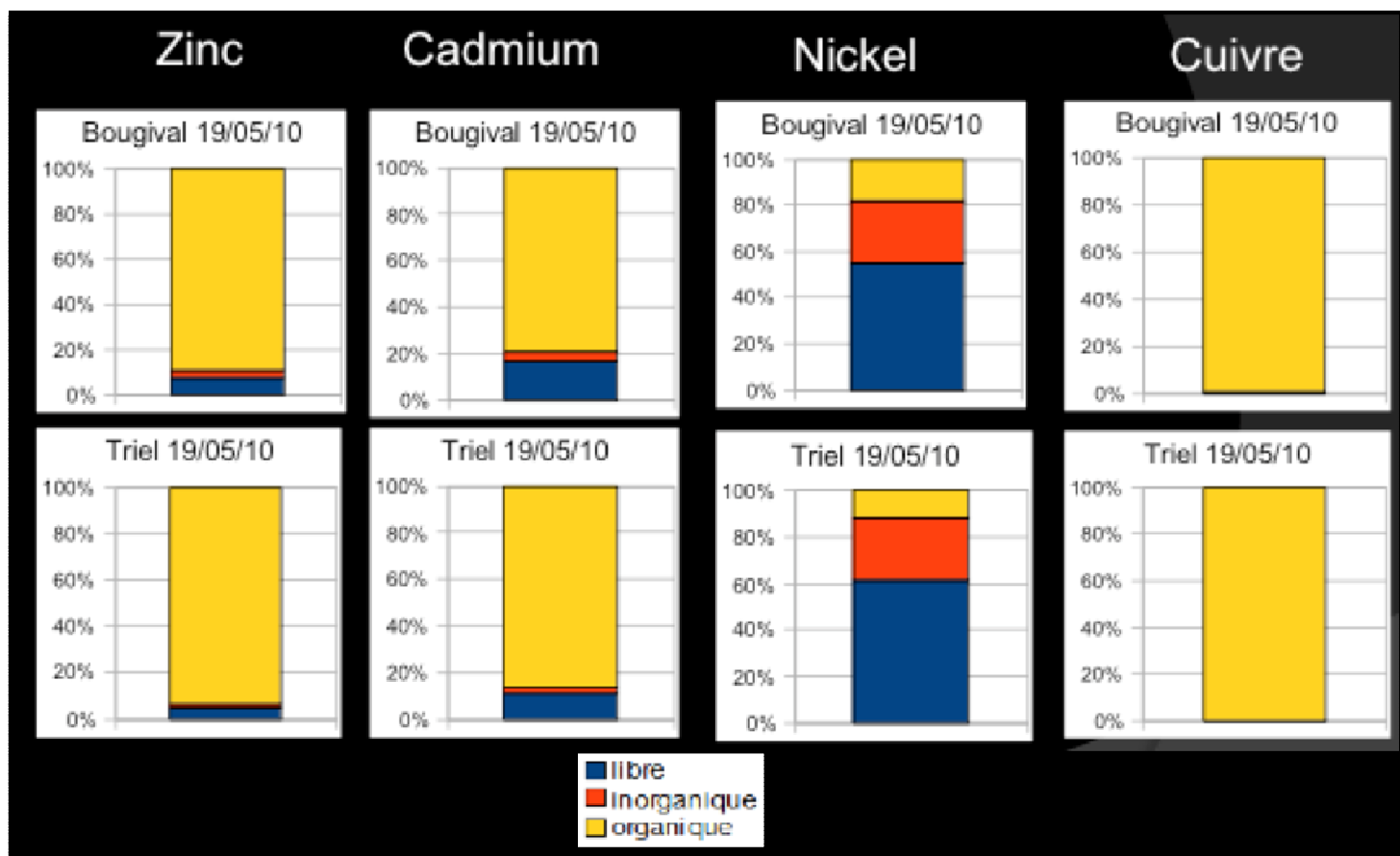


Figure 2 : Spéciation de Zn, Cd, Ni et Cu à Triel et à Bougival calculée avec le modèle thermodynamique de spéciation Visual MINTEQ à partir des mesures de pH, cations majeurs, anions, éléments traces, DOC.

Il est à noter que pour le zinc et le cadmium, la majeure partie du métal est liée à la matière organique, confirmant les données collectées en 2009. Le cuivre lui est presque exclusivement complexé à la matière organique suivant les résultats du modèle. En revanche le nickel est présent principalement sous forme libre (de 51 % à 54 %).

3.2 Comparaison modèle de spéciation thermodynamique/mesures DMT

Le tableau 2 présente la comparaison entre la proportion en métal libre par rapport au métal dissous mesuré *in situ* par DMT et calculé par visual MINTEQ.

		Zn	Cu	Cd	Ni
BOUGIVAL	Proportion métal libre mesurée <i>in situ</i> (par DMT)	15,8 %	1,2 %	53,6 %	6,3 %
	Proportion métal libre calculée (visual MINTEQ)	5,5 %	0,03 %	15,2 %	54,4 %
TRIEL	Proportion métal libre mesurée <i>in situ</i> (par DMT)	22,1 %	0,6 %	51,1 %	6,2 %
	Proportion métal libre calculée (visual MINTEQ)	4,9 %	0,001 %	11,4 %	56,5 %

Tableau 2 : Comparaison entre la proportion en métal libre par rapport au métal dissous mesuré *in situ* par DMT et calculé par visual MINTEQ

Les résultats obtenus dans le tableau 2 sont reportés sur la figure 3 où la concentration en métal libre calculée est représentée en fonction de la concentration en métal libre mesurée. Cette figure permet de juger de la justesse des paramètres du modèle thermodynamique de spéciation, un bon accord entre données modélisées et mesurées se traduisant alors par des points situés sur la droite de pente 1 passant par l'origine (droite pointillée).

Au contraire des données collectées en 2009, les résultats obtenus mettent en évidence une légère sous-estimation des concentrations en métal libre par le modèle thermodynamique pour Zn et Cd. Cette différence entre les données 2009 et 2010 s'explique une nouvelle fois par une amélioration des paramètres du préleveur passif DMT (concentration en acide humique). Cependant le modèle surestime légèrement les concentrations en métal libre pour Ni. Pour ces trois éléments, seuls quelques affinements minimes des paramètres d'entrée des modèles thermodynamiques, en particulier pour les paramètres décrivant la réactivité de la matière organique, sont nécessaires pour retrouver les valeurs mesurées de métal libre.

Une sous-estimation beaucoup plus importante a été mise en évidence pour le cuivre. Cependant, étant donné que cet élément est très majoritairement complexé par la matière organique, là encore un affinement des paramètres décrivant la réactivité de la matière organique pourraient corriger cette différence entre concentration modélisée et concentration mesurée. Ce résultat confirme l'importance du choix des hypothèses faites lors de la construction des modèles pour déterminer la spéciation des métaux. Des calculs avec des valeurs de réactivité différentes pour la matière organique dissoute doivent être faits pour analyser la sensibilité du modèle à la variation des valeurs de certains de ces paramètres.

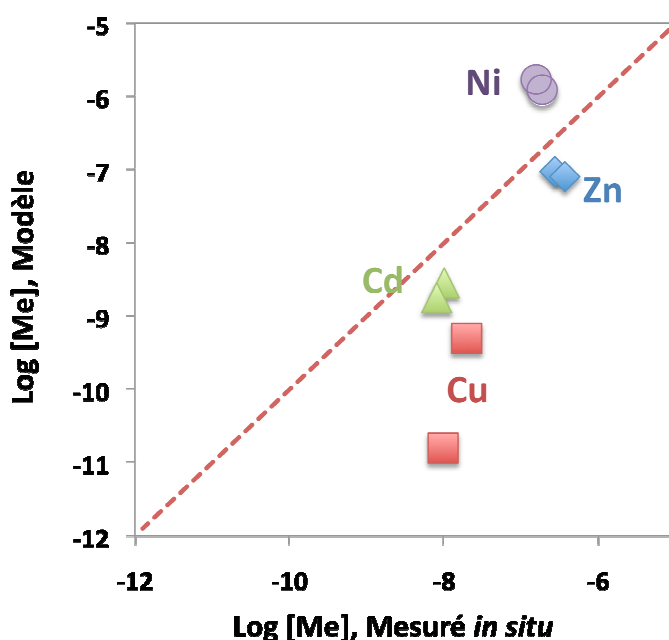


Figure 3 : Concentration en métal libre calculée (visual MINTEQ) représentée en fonction de la concentration en métal libre mesurée (DMT) pour les deux sites Bougival et Triel.

4 Variations spatiales de la signature isotopique du zinc en aval de Paris

Le développement récent des MC-ICP-MS a permis de mesurer les rapports isotopiques du Zn (Maréchal et al., 1999). Cependant, les connaissances sur les compositions isotopiques du Zn des matériaux et réservoirs biologiques, géologiques et anthropiques et sur les mécanismes de fractionnement isotopique lors des processus anthropogéniques et naturelles restent lacunaires. Contrairement aux météorites et aux matériaux lunaires, la plupart des échantillons terrestres analysés (>90 %) ont un rapport isotopique du Zn ($\delta^{66}\text{Zn}$) compris entre $-0,56\text{‰}$ et $1,08\text{‰}$ (thèse Chen, 2008). Le fractionnement isotopique du Zn a été observé également sur l'oxyhydroxide de fer(III) amorphe lors de l'adsorption, avec un enrichissement en isotope

lourd sur les solides (Balistreri et al., 2008). La structure de la surface des complexes, le nombre de coordinance et la position et la longueur de liaison sont des paramètres principaux qui contrôlent le fractionnement isotopique du Zn lors de l'adsorption sur les minéraux. Le fractionnement isotopique du Zn ou le facteur de séparation solide-solution due à l'adsorption généralement ne dépasse pas 0,60‰. Ceci suggère que le processus inorganique contrôlant l'adsorption des isotopes du Zn sur les sols et les sédiments devrait être de second ordre par rapport à l'importance biologique (Balistreri et al., 2008; Pokrovsky et al., 2005). Le fractionnement isotopique du Zn a été observé également pour la diffusion chimique et l'élution chromatographique (Malinovsky, 2004; Maréchal et Albarede, 2002).

4.1 Isotopes de Zn comme traceurs de source et processus

L'utilisation des isotopes du Zn paraît essentielle pour tracer les sources (Cloquet, 2005; Luck et al., 1999). Weiss et al. (2007) ont étudié les rapports isotopiques du Zn dans les boues ombrotrophique en Finlande, ils ont montré que la grande variation en $\delta^{66}\text{Zn}$ (jusqu'à 1,05 ‰) implique un mélange des plusieurs fractionnements isotopiques de Zn au cours de l'altération et les isotopes du Zn sont conformes à l'identification des différentes sources atmosphériques. La possibilité d'utilisation des isotopes du Zn pour tracer les sources est confirmée ensuite par Bentahila et al. (2008). Malgré la grande variation en $\delta^{66}\text{Zn}$ observée et les avantages exposés par les études récentes, l'application de la géochimie isotopique du Zn reste encore très limitée dans l'environnement aquatique. Bermin et al. (2006) ont obtenu pour la première fois une valeur identique de 0,35 ‰ ($\delta^{66}\text{Zn}$) pour l'eau de mer de la Manche avec la méthode d'extraction (résine Chelex-100) que la co-précipitation, ils ont montré également un appauvrissement en isotope léger du Zn (-0,10 à 0,10 ‰) dans la première couche d'un profil d'eau dans le Pacifique.

4.2 Méthodologie

4.2.1 : Points de prélèvement

Les prélèvements et mesures ont été réalisés entre Paris et Rouen et 8 points sélectionnés ont été échantillonnés. Ces points sont pour la plupart situés sur le cours de la Seine, auxquels s'ajoutent les points en amont des confluences pour l'Oise, l'Epte, l'Eure (voir figure 4).

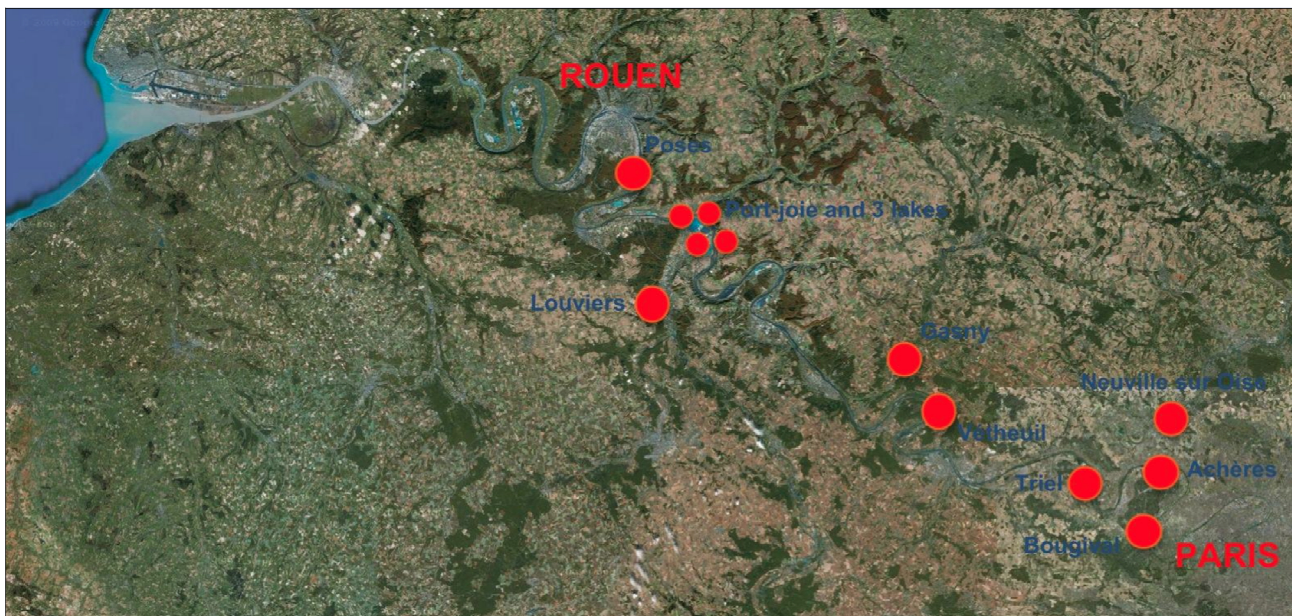


Figure 4 : Situation géographique des points de prélèvements sélectionnés dans cette étude

4.2.2 : Séparation des phases dissoutes et particulaires

La séparation des phases dissoute et particulaire est effectuée par filtration avec des membranes en acétate de

cellulose de 0,2 μ m de taille de pores. Le système Sartorius AG 16540 (142 mm de diamètre) équipé d'une pompe péristaltique a été employé pour tous les échantillons. Ce système est constitué de Téflon (joints, plaques, fritté) et a été rincé en salle propre pour éviter toute contamination du système. Durant cette thèse, les échantillons à analyser ne sont récupérés qu'après une filtration de deux litres d'eau brute afin de conditionner préalablement le système de filtration. Pour la phase dissoute, 5 litres sont récupérés et les échantillons filtrés sont acidifiés (à pH=2 avec HNO₃ distillé 16 N) et conservés au réfrigérateur à 4°C.

En parallèle, à chaque points de prélèvement sont collectés des fractions dissoutes d'eau de Seine à l'aide de filtres à seringues suivant le protocole développé dans un précédent rapport PIREN (Pepe et al., 2008). Les solutions ainsi collectées permettront de déterminer les paramètres suivants : concentrations en cations majeurs, concentrations en anions, concentrations en métaux, alcalinité, concentration en DOC.

4.2.3 : Protocole de purification chimique du Zn

- Préconcentration du Zn (fraction dissoute)

La préconcentration du Zn dans les eaux de la Seine a été effectuée sur résine échangeuse d'ion suivant le protocole développé par Chen et al., 2009. Dans les cas où les volumes à évaporer sont trop importants, comme c'est le cas pour la fraction dissoute de Seine collectée avec des concentrations en Zn autour de la dizaine de μ g/L, il devient nécessaire de préconcentrer sur une résine qui permet de séparer chimiquement des espèces (molécules, cations, anions, etc.) d'affinité variable pour la résine. Il s'agit du remplacement réversible d'un ion, par exemple, lié à une phase stationnaire (la résine) par un ion provenant d'une phase mobile (solution). Ce processus de remplacement a généralement lieu dans une colonne contenant la résine sur laquelle une solution aqueuse (éluant) fait migrer une espèce vers la sortie. A cause de leurs différentes affinités avec la résine vue leurs natures et leurs propriétés, les espèces de l'échantillon sont séparées les unes des autres au cours de leur migration le long de la colonne ce qui permet de récupérer sélectivement le Zn et ainsi d'effectuer une préconcentration à partir des 5 litres de fraction dissoute collectée.

Pour ce faire, nous utilisons une résine Chelex-100, résine structurée par polystyrène avec les groupes fonctionnels d'iminodiacétate. Sa sélectivité la rend appropriée pour la séparation des métaux traces des sels alcalins et des alcalino-terreux. L'utilisation de cette résine permet d'atteindre des facteurs de préconcentration des métaux beaucoup plus élevés et en outre, les échantillons ne sont pas contaminés par des impuretés d'autres réactifs, ou de dissolvants utilisés par d'autres méthodes. Donc les caractérisations de la résine Chelex 100 (forte affinité pour les métaux, sensibilité à pH) rendent possible la pré-concentration du Zn de l'eau douce, due avec une faible force ionique et un coefficient de partage favorable.

Kingston et al. (1978) ont suggéré que pour l'eau douce, les coefficients sont suffisamment élevés à pH 5,5 pour que tous les éléments en trace soient retenus par la résine. Lorsque les échantillons ont été conservés à pH=2, le pH d'introduction de l'échantillon est ajusté à 5,5 avec de l'acide acétique purifié ou de l'ammoniaque purifié, afin d'éviter la contamination et le gaspillage vue la grosse quantité de réactif à rajouter. Après le lavage, la colonne est conditionnée avec une solution d'acétate d'ammonium à pH 5,5. Les échantillons sont tamponnés à 0,05M d'acétate d'ammonium juste avant d'être introduits dans la colonne.

- Processus d'éluion pour la préconcentration (fraction dissoute)

Puisqu'une petite fraction des majeurs (Na, K, Mg, Ca) est retenue, la colonne doit être lavée dans un premier temps avec de l'acétate d'ammonium pour les enlever afin d'obtenir une solution « propre » (Kingston et al., 1978). En premier lieu, avant l'éluion du Zn, une éluion (à pH=3) est nécessaire pour enlever les majeurs restants. Le Zn, dont le Kd (pour un pH donné) est inférieur à ceux de Ni, Pb, Cu et Fe, peut alors être séparé du Ni à pH = 2,5 (figure 5). Ni et Pb peuvent être élués à pH = 1,8 pour la même raison. Le Cu est encore retenu car son Kd est plus élevé et nous passons ensuite à pH = 1 (Kd Cu entre 10 et 100) pour récupérer le Cu ; le Fe, quant à lui, doit rester dans la résine. Le Ni et le Cu doivent être absolument séparés du Zn. En effet, le Ni risque de générer une interférence sur la masse 64 (⁶⁴Ni sur ⁶⁴Zn), le Cu, quant à lui, est utilisé comme le standard interne pour la correction de discrimination de masse.

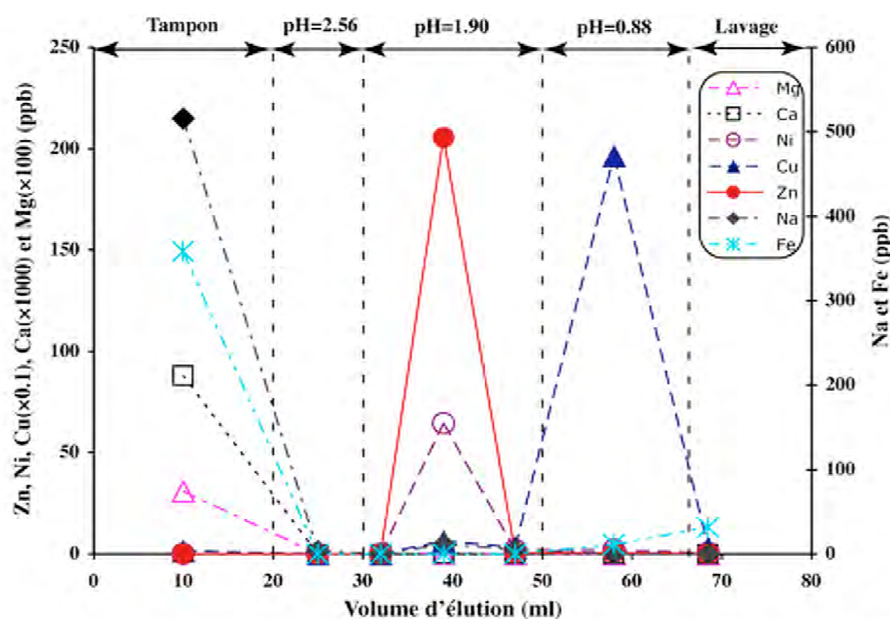


Figure 5 : Courbes d'élution du Mg, Ca, Ni, Cu, Zn, Na et Fe d'un échantillon de la Seine sur Chelex-100 (Thèse Jiubin Chen, 2008).

- Purification du Zn (fraction dissoute)

Les concentrations des éléments ont été mesurées sur chaque fraction d'élution d'une chimie de pré-concentration avec l'eau de la Seine sur la colonne Chelex-100. Le résultat démontre que ce processus permet déjà de séparer le Zn de certains éléments (Na, K, Mg, Ca, Fe etc.) et de la plus grande partie de la matrice de l'eau douce. Mais le Ni se retrouve dans la même fraction que le Zn, ceci nécessite une deuxième purification de Zn de la matrice restante (entre autres, le Ni). Cette purification est réalisée dans une deuxième colonne. La colonne (réservoir de 4ml, Bio-rad), est chargée de 0,1 ml AG1-X4 résine (200-400 mesh, Bio-rad) soigneusement sélectionnés. Le protocole de purification du Zn a été mis au point après treize expériences : La colonne est tout d'abord rincée avec 2N HNO₃ et de l'eau distillée et conditionnée avec 0,2 ml de HCl 2N. Avant l'introduction, l'aliquot de Zn recueillie précédemment a été évaporé à environ 60 ° C dans un système fermé en Teflon. Après avoir été dissous avec 1ml de HCl 2N, la solution contenant du Zn a été chargée sur la colonne pré-conditionnée. Après un rinçage avec 1ml de HCl 2N et 0,05 ml d'eau distillée, le zinc est finalement élué par 0,5 ml de HNO₃ 0,5N. Le détail de protocole d'élution en deux colonnes est indiqué dans la partie 3 de ce chapitre.

- Chimie de séparation du Zn (fraction particulaire)

Maréchal et al. (Maréchal et al., 1999) ont mis au point la première procédure capable de séparer Zn, Cu et Fe de la matrice de l'échantillon. Cette méthode a été utilisée avec succès dans plusieurs travaux suivants après avoir été modifiée pour réduire le volume total d'élution et les blancs (Borrok et al., 2007; Pokrovsky et al., 2005). Durant cette étude, nous avons choisi HCl 6N comme solution d'introduction au lieu de HCl 7N. Cette modification peut non seulement alléger le problème de l'évaporation due à l'utilisation d'acide chlorhydrique concentré (# 7N), mais peut également réduire la quantité de cobalt probablement présente dans la fraction de Cu, puisque le coefficient de partition de Co sous 6N HCl est presque 10 fois plus petit que sous 7N. Ce changement peut également augmenter le coefficient de partition du Zn de 210 jusqu'à autour de 300. Le protocole d'élution est résumé dans le tableau 3: les échantillons préparés précédemment (<1ml, 6N HCl) ont été chargés sur la colonne contenant les 1,6ml de résine AG MP-1. Après l'élution de la matrice avec 10ml de HCl 6N, Cu, Fe et Zn ont été recueillis sous 20ml HCl 6N, 10ml HCl 2N et 10ml HNO₃ 0.5N, respectivement. En fin d'élution le rendement de récupération est calculé et est d'environ

100% par rapport à la concentration mesurée par ICP-MS.

Eluant et lavage	Volume (ml)	Description
1N HNO ₃	10	Lavage de colonne
H ₂ O distillée	10	Rinçage de colonne
6N HCl	6	Conditionnement
6N HCl	1	Chargement d'échantillon
6N HCl	10	Elution de matrice
6N HCl	20	Récupération du Cu
2N HCl	10	Récupération du Fe
0,5N HNO ₃	10	Récupération du Zn

Tableau 3 : Protocole de purification de Zn adapté de Maréchal et al., 1999 (Thèse Jiubin Chen, 2008).

4.2.3 : Mesures du Zn par MC-ICP-MS Neptune

Toutes les mesures des rapports isotopiques du Zn de nos échantillons ont été effectuées en mode basse résolution durant cette étude. Le biais de masse généré durant la mesure isotopique sur le spectromètre de masse est corrigé par une loi empirique de normalisation externe, qui repose sur l'ajout d'un standard interne de cuivre de composition isotopique connue, à la fois dans les échantillons et les standards. La normalisation utilisée ici est décrite en détail. Le système d'introduction de l'échantillon dans le plasma est le déssolvateur Apex HF qui permet une haute sensibilité.

$$\delta^x\text{Zn} = \left[\left(\frac{{}^x\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}}{\text{sample}} \right) / \left(\frac{{}^x\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}}{\text{JMC}} \right) - 1 \right] * 1000 \quad \text{exprimé en } \text{‰}$$

avec xZn pour ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn ou ⁶⁸Zn, JMC représente le standard isotopique JMC 3-0749L international de Zn.

4.3 Résultats

Les 8 points de prélèvement étudiés en aval de Paris (campagne Juillet 2009) ont montré une variation significative dans les signatures isotopiques allant pour la fraction particulaire de ⁶⁶Zn_{Part} = 0,04 ± 0,04 ‰ à ⁶⁶Zn_{Part} = 0,18 ± 0,04 ‰, et pour la fraction dissoute de ⁶⁶Zn_{Diss} = -0,28 ± 0,04 ‰ à ⁶⁶Zn_{Diss} = 0,08 ± 0,04 ‰ (figure 6 et 7). Cette haute hétérogénéité dans les signatures isotopiques semblent confirmée par les analyses XAS (spectroscopie d'absorption des rayons X) effectués sur les mêmes échantillons au synchrotron SOLEIL (ligne de lumière SAMBA) qui met en avant différentes spéciations du Zn (données en cours de traitement donc non détaillées dans ce rapport).

Il est à noter qu'un enrichissement en isotopes lourds est toujours observé pour les fractions particulaires par rapport aux fractions dissoutes dans les échantillons correspondants.

Les points en amont et en aval d'Achères constituent une zone importante du système puisqu'elle contribue à un enrichissement significatif en isotopes « lourds » de Zn à la fraction particulaire de la Seine, enrichissement pouvant être mis en parallèle d'un appauvrissement observé en phases sulfurées après Achères. Ceci peut facilement être expliqué par un mélange simple de masses d'eau contenant la station d'épuration Seine Aval.

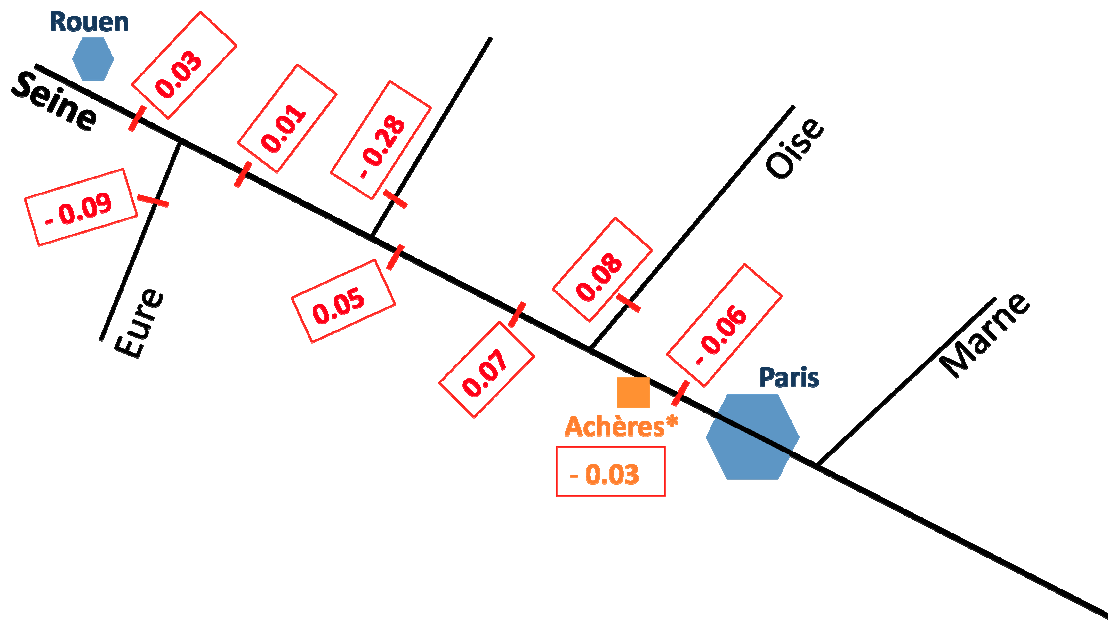


Figure 6 : Signatures isotopiques de Zn ($\delta^{66}\text{Zn}$) pour la fraction dissoute en aval de Paris (campagne Juillet 2009). Données Achères : Chen et al., 2009.

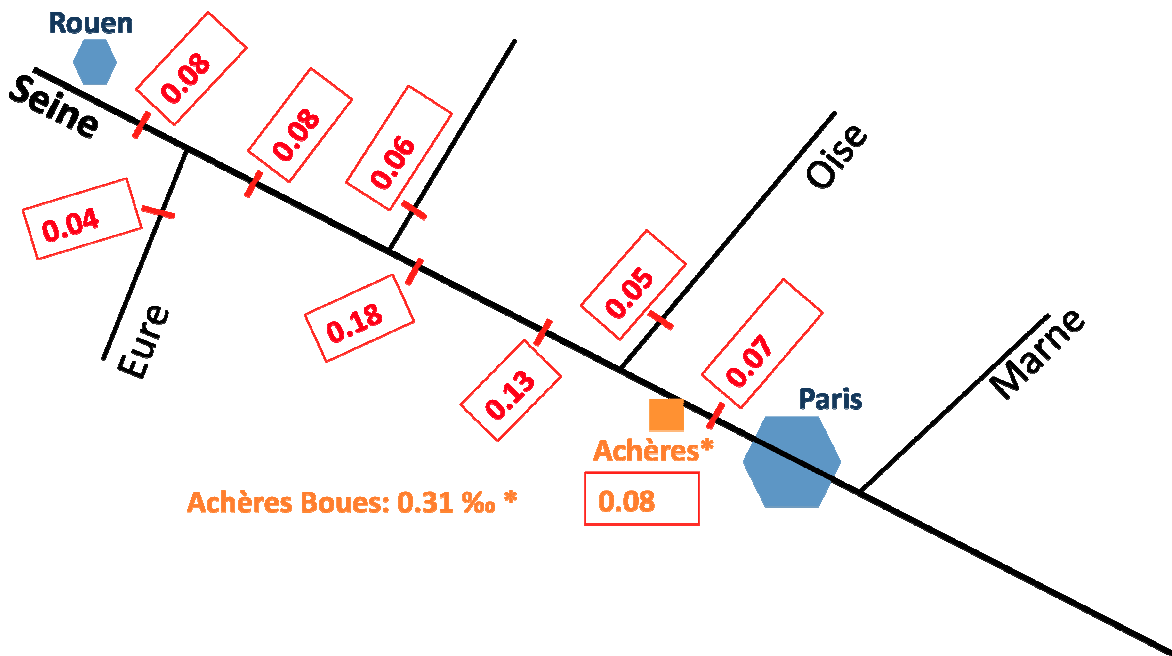


Figure 7 : Signatures isotopiques de Zn ($\delta^{66}\text{Zn}$) pour la fraction particulaire en aval de Paris (campagne Juillet 2009). Données Achères : Chen et al., 2009.

Une seconde zone d'intérêt est la confluence entre la Seine et l'Epte avec une baisse significative en ⁶⁶Zn pour la fraction particulaire et la fraction dissoute qui ne s'accompagne à priori pas de changement important dans la spéciation de Zn. La cause de ce changement reste inconnue mais pourrait être soit une mobilisation

de source particulière et ponctuelle, soit la présence de processus bio-géochimiques capables d'induire un fractionnement isotopique du zinc. Par exemple les microorganismes présents dans les eaux de surfaces tels que les diatomées sont connus pour fractionner le Zn durant les processus de sorption à leur surface (Gélabert et al., 2006) et qui n'impliquent pas nécessairement un changement dans les premiers voisins du Zn si le complexant principal sont les ligands organiques (par exemple substances fulviques qui présentent principalement des groupes carboxyliques et phénoliques).

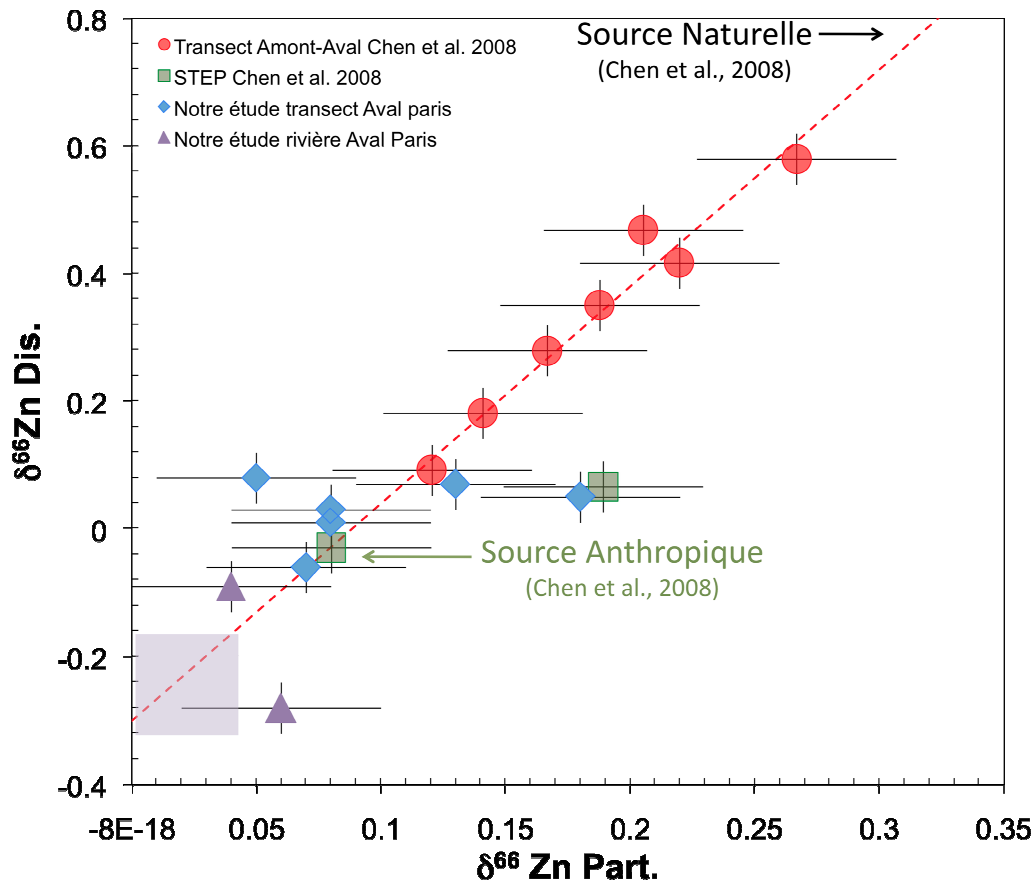


Figure 8 : Rapport isotopique dans la phase dissoute reporté en fonction du rapport isotopique dans la phase particulaire. Comparaison avec les données collectées sur un transect amont-aval de la Seine (Chen et al., 2009).

Enfin, la figure 8 montre le rapport isotopique $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{Dis}}$ dans la phase dissoute reporté en fonction du rapport isotopique $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{Part}}$ dans la phase particulaire. Cette représentation permet de mettre en évidence l'existence d'un nouveau type de source (par rapport à la précédente étude sur une plus grande échelle par Chen et al.) correspondant aux deux rivières en amont de Rouen : l'Eure et l'Epte.

Bibliographie

- Balistrieri, L.S., Borrok, D.M., Wanty, R.B. and Ridley, W.I., 2008. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2): 311-328.
- Benedetti, M. F; Milne, C. J.; Kinniburgh, D. G.; Van Riemsdijk, W. H.; Koopal, L. K., 1995. Metal ion binding to humic substances: Application of the Non-Ideal competitive Adsorption Model. *Environ.Sci.Technol.*, 29, 446-457.
- Bentahila, Y., Ben Othman, D. and Luck, J.-M., 2008. Strontium, lead and zinc isotopes in marine cores as tracers of sedimentary provenance: A case study around Taiwan orogen. *Chemical Geology*, 248(1-2): 62-82.
- Bermin, J., Vance, D., Archer, C. and Statham, P.J., 2006. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chemical Geology*, 226(3-4): 280-297.
- Campbell P. G. C., 1995. "Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critic of the free ion model." in *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*, Buffle J. and Van Leeuwen H. P., John Wiley & sons, Chichester, 45-102.
- Chen J. (2008) La contamination métallique de la Seine et des rivières de son bassin : traçage par les isotopes du zinc, Thèse IPGP
- Cloquet, C., 2005. Géochimie élémentaire et isotopique des métaux lourds. Applications environnementales en tissu urbain et industriel. PhD dissertation.
- Elbaz-Poulichet F, Seidel J-L, Casiot C, Tusseau-Vuillemin M-H. (2006) Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris. *Sci Total Environ*, 367(1):278–87.
- Groleau A, Harrault L, Viollier E, Gaillard A, Pepe M, et Benedetti M-F. Variabilité temporelle du pH et du système carbonate dans la Seine à Paris. Rapport annuel du PIREN-Seine 2008
- Gélabert A, Groleau A, Ihaddadene R, Jouvin D, Pepe M, Gaillard A, Cordier L, Benedetti M.F. (2010) Programme PIREN-Seine : Spéciation des métaux lourds en Seine, Rapport 2009
- Kalis, E. J. J.; Weng, L.; Temminghoff, E. J. M.; Van Riemsdijk, W. H., 2006. Measuring free metal ion concentrations in situ in natural waters using the Donnan Membrane Technique. *Environmental Science and Technology*. 40, 955-961.
- Kalis, E. J. J.; Weng, L.; Temminghoff, E. J. M.; Van Riemsdijk, W. H., 2007. Measuring free metal ion concentrations in multicomponent solutions using the Donnan Membrane Technique. *Analytical Chemistry*. 79, 1555-1563.
- Luck, J.M., Ben Othman, D., Albarede, F. and Telouk, P., 1999. Pb, Zn and Cu isotopic variations and trace elements in rain. *Geochemistry of the earth's surface*, Armannsson: 199-203.
- Malinovsky, D., 2004. Fractionation of Fe and Zn Isotopes: Methods and some applications in aqueous geochemistry. PhD dissertation, Lulea University.
- Marechal, C. and Albarede, F., 2002. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 66(9): 1499-1509.
- Marechal, C., Telouk, P. and Albarede, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem.Geol.*, 156: 251-273.
- Pepe, M.; Gaillard, A.; Harrault, L.; Groleau, A.; Benedetti, M. F. Les métaux dissous en Seine à Paris. Rapport PIREN- Seine 2007.2008.
- Pokrovsky, O.S., Viers, J. and Freyrier, R., 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(1): 192-200.
- Slaveykova VI, Wilkinson KJ (2005) Predicting the bioavailability of metals and metal complexes: Critical review of the biotic ligand model *Environmental Chemistry* 2 (1): 9-24.
- Temminghoff, E. J. M.; Plette, A. C. C.; Van Eck, R.; Van Riemsdijk, W. H., 2000. Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique. *Analytica Chimica Acta*. 417, 149-157.
- Van der Stelt, B.; Temminghoff, E. J. M.; Van Riemsdijk, W. H., 2005. Measurement of ion speciation in animal slurry manures using Donnan Membrane Technique. *Anal. Chim. Acta* 552, 135-140.
- Weng, L., Temminghoff, E. J. M. & van Riemsdijk, W. H., 2001. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. *Environmental Science and Technology*, 35, 4436-4443.
- Weng, L. P.; Van Riemsdijk, W. H.; Temminghoff, E. J. M., 2005. Kinetic aspects of Donnan Membrane Technique for measuring free trace cation concentration. *Anal. Chem.* 77, 2852-2861.