



Modélisation et évaluation des équilibres de
complexation entre la Matière Organique
Naturelle, les métaux traces et le proton
Applications aux eaux naturelles

Cédric Garnier

Laboratoire des Processus de Transferts et d'Échanges dans l'Environnement

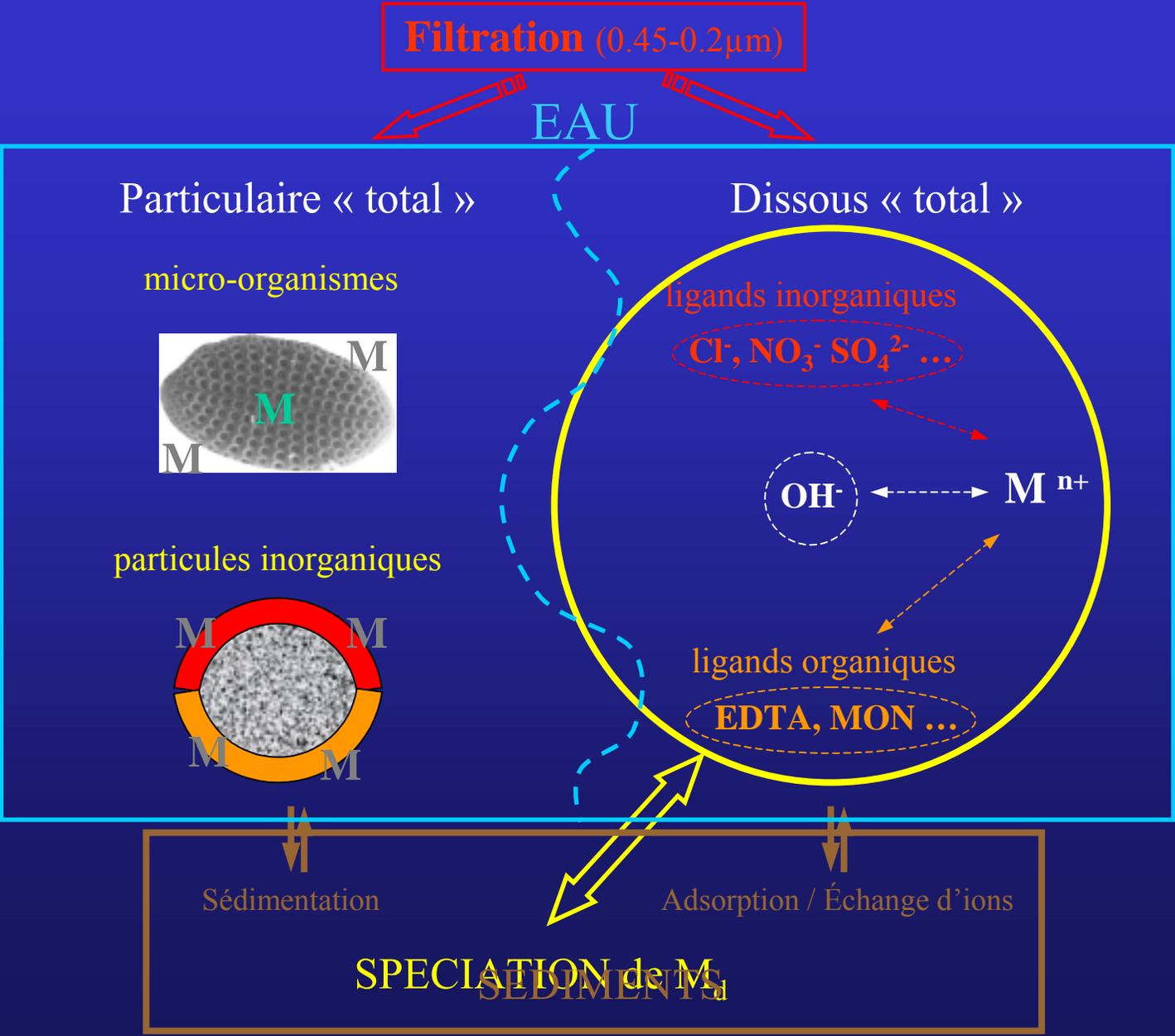
Université du Sud Toulon Var

Plan de l'exposé:

- **Problématique**

- Modélisation des propriétés de complexation et d'acidité de la Matière Organique Naturelle
- Techniques d'analyses spécifiques aux interactions entre la MON, les métaux traces et le proton
- Applications à des systèmes naturels
- Conclusions et Perspectives

Les métaux traces dans l'environnement



La complexation Métal-Ligand est définie par:

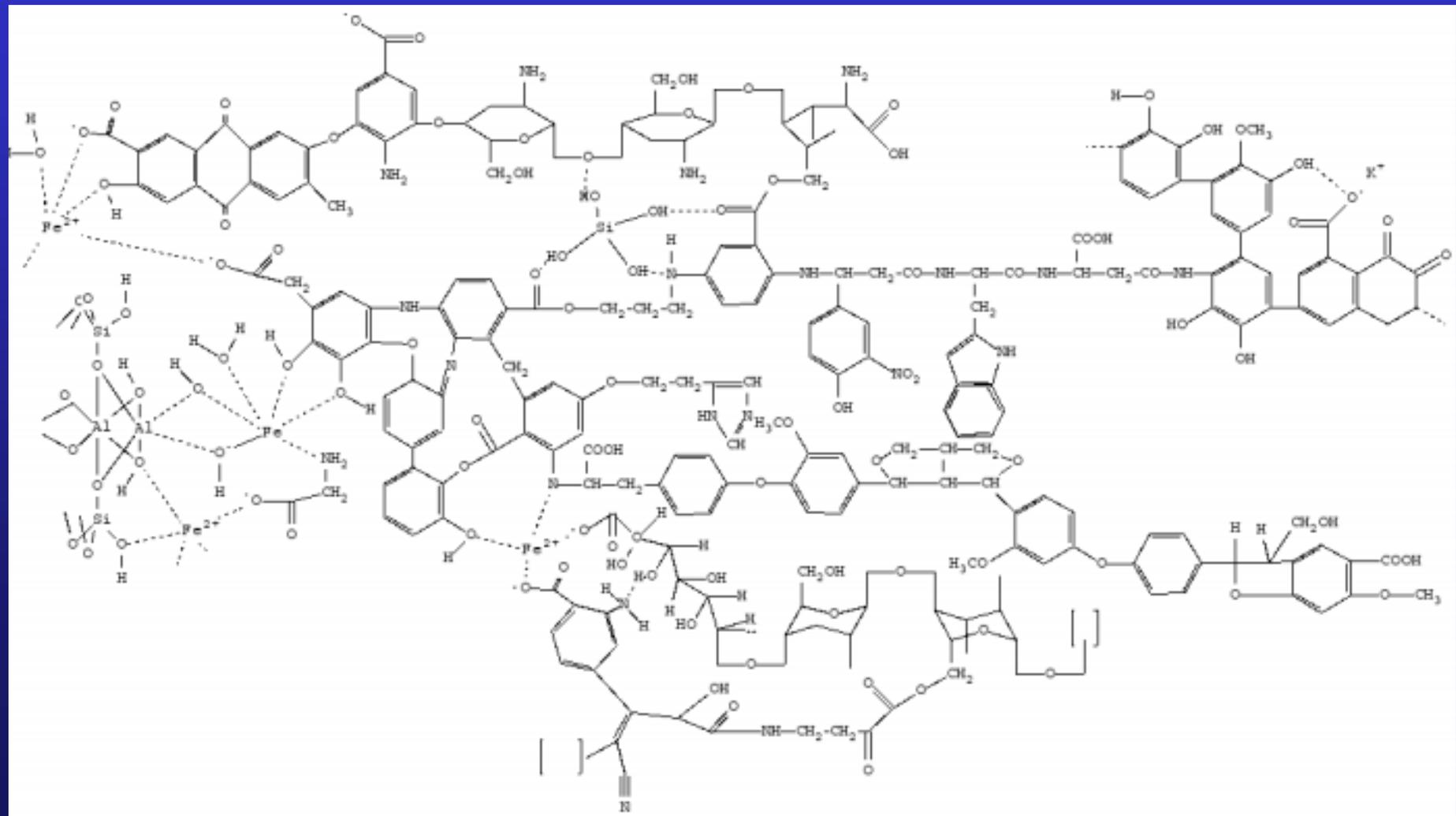
- Équilibre: $iM + jL \Leftrightarrow M_iL_j$
- Constante de stabilité, K : $K = [M_iL_j] / ([M]^i \cdot [L]^j)$
- Capacité complexante, L_T , i.e. concentration totale en ligand L

Définition de la spéciation \Leftrightarrow connaissance complète des propriétés de TOUS les ligands

\Rightarrow Étude de la Matière Organique Naturelle (MON)

Caractérisation de la MON dissoute

MON: mélange, hautement hétérogène, de macro-molécules/colloïdes/polymères



Caractérisation de la MON dissoute

MON: mélange, hautement hétérogène, de macro-molécules/colloïdes/polymères

On peut définir la MON par différentes approches:

- Analyse quantitative:
 - composition atomique (% C, H, N, O, S...),
 - concentration massique (ex: COD, COT),
 - proportion acides Fulvique / Humique (solubilité fonction du pH),
 - ...
- Analyse fonctionnelle:
 - composition moléculaire (% aromatiques, % alcools...),
 - présence de groupements spécifiques (-COOH, -NH₂, -OH...),
 - ...
- Analyse de propriétés spécifiques:
 - sites acides,
 - sites complexant les métaux traces (Cu, Cd, Pb, Zn, Hg...),
 - adsorption sur des particules, des colloïdes...
 - degré de maturité, ...



Objectifs de ce travail de recherche

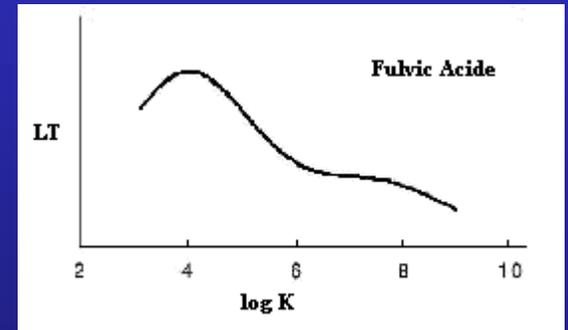
- Mise en place d'un modèle chimique représentant la MON:
 - prenant en compte les phénomènes de complexation, acidité, compétition
 - intégrable dans un modèle biogéochimique (MOCO, IFREMER)
- Développement de techniques d'analyse spécifiques aux interactions entre la MON, les métaux traces (Cd, Pb) et le proton
 - sur la plus large fenêtre analytique
 - ⇔ couvrir la distribution de propriétés de la MON
 - en ayant recours à une seule technique par interaction analysée
- Applications à des matières organiques naturelles et standards
 - valider le modèle chimique de MON et les techniques d'analyse
 - estimer leurs limites

Plan de l'exposé:

- Problématique
- Modélisation des propriétés de complexation et d'acidité de la Matière Organique Naturelle
- Techniques d'analyses spécifiques aux interactions entre la MON, les métaux traces et le proton
- Applications à des systèmes naturels
- Conclusions et Perspectives

Deux catégories de modélisation des propriétés de complexation de la MON:

- Distribution continue de ligands:
 - définition d'une fonction de type: $L_T = f(\log(K))$
ex: gaussienne(s) du modèle NICCA-Donnan (*Benedetti et al.*, 1995)
 - differential equilibrium function (DEF)
ex: MODELm (*Huber et al.*, 2002)
 - ...
- Distribution discrète de ligands:
 - set de molécules organiques représentant les sites de complexation de la MON (-COOH, -SH, ϕ -OH ...) (*Cathalifaud et al.*, 1996)
ex: EDTA, cystéine, phénol, acide acétique...
 - set de "sites" virtuels
ex: Model V (*Tipping and Hurley*, 1992), *Quasi-Particules* (*Sposito*, 1981)
 - ...

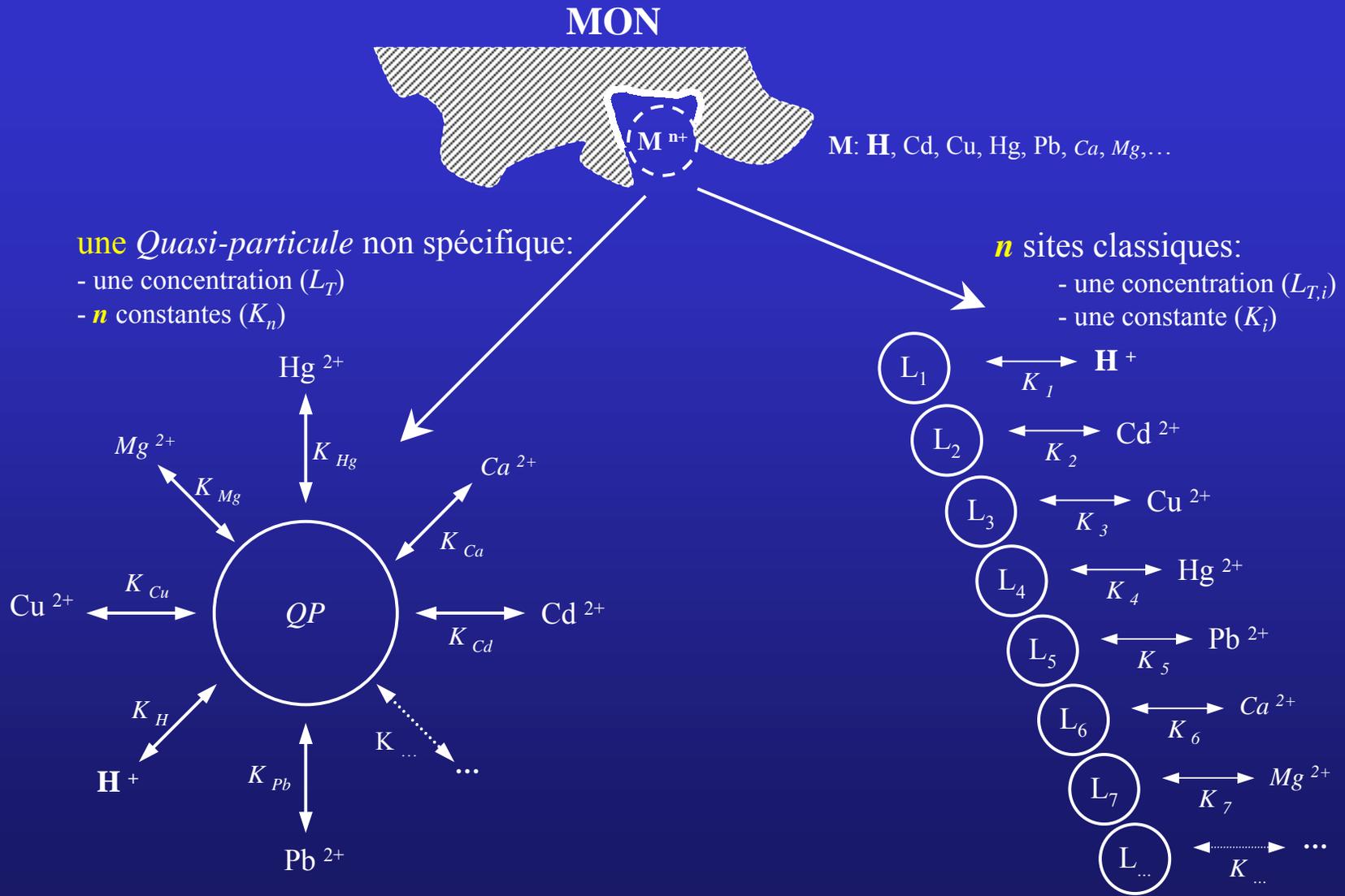


Concept de *quasi-particules* (Sposito, 1981)

Quelles différences par rapport à la définition «usuelle» d'un site complexant?

- ne représentent pas des molécules ou sites réels sur la MON
- entités virtuelles, plus appropriées à un modèle mathématique
- définies par plusieurs propriétés comme:
 - concentration
 - constante(s) de stabilité vis-à-vis des métaux traces
 - constante(s) d'acidité
 - propriétés de fluorescence
 - ...

Différences entre *quasi-particule* et sites classiques



Les *quasi-particules* peuvent modéliser simultanément la *complexation* ET la *compétition* de la MON vis-à-vis des métaux traces et du proton

Types de *quasi-particules* utilisées

Afin de modéliser les propriétés de complexation de la MON, 3 types de *quasi-particules* ont été définies:

I. Sites spécifiques au proton



II. Sites échangeables, prenant en compte les compétitions métal/métal et métal/proton

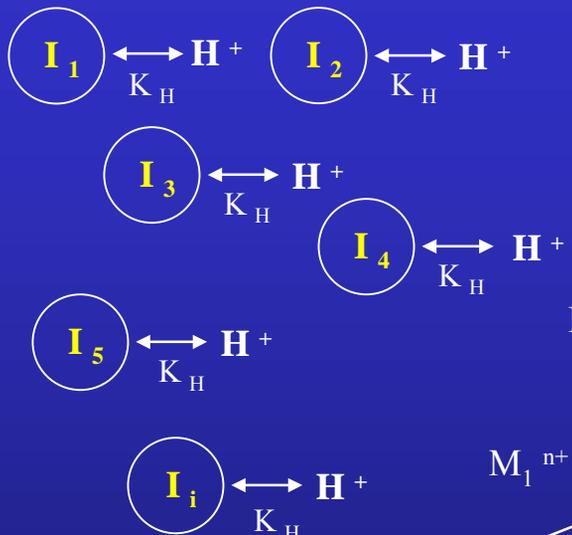


III. Sites spécifiques à un seul métal

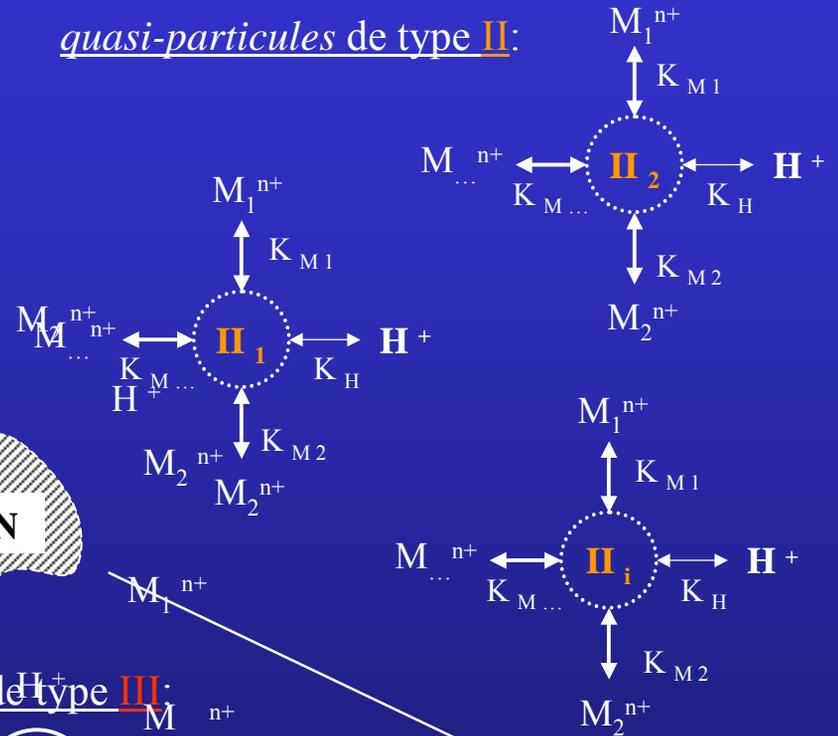


Types de *quasi-particules* utilisées

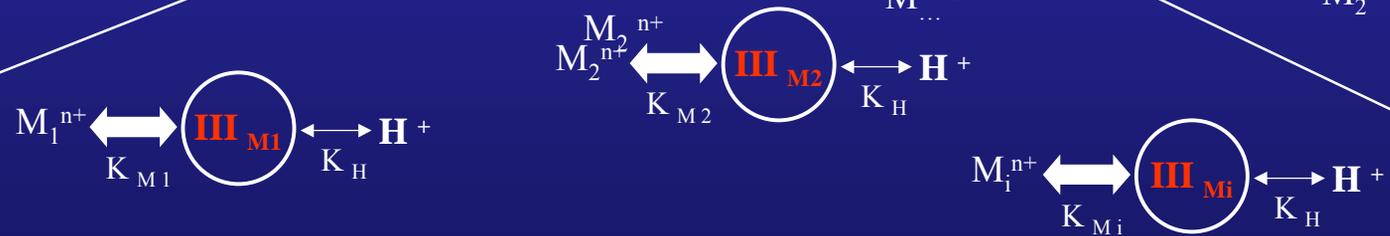
quasi-particules de type **I**:



quasi-particules de type **II**:



quasi-particule de type **III**:



Ce set de *quasi-particules* est appelé *chimio-type* et représente le comportement de la MON



Détermination des paramètres de complexation et d'acidité du *chimio-type* ^{Modélisation}

↔ modélisation de données expérimentales

- Nécessité de:
 - calculer la spéciation chimique des espèces
 - modéliser simultanément différentes interactions de la MON
- ⇒ Logiciel de spéciation et d'optimisation
- Limitations des techniques habituellement utilisées:
 - techniques de linéarisation des données: Chau, Ružić, Scatchard, ...
 - ⇒ 1 ou 2 sites, pas de calcul de spéciation
 - programmes d'optimisation non-linéaire: FITEQL, BEST7, ...
 - ⇒ nombre limité de paramètres, restriction à un type d'analyse ou d'interaction



Développement d'un programme spécifique: **PROSECE**

Principe général de *PROSECE*

(**PR**ogramme d'**O**ptimisation et de **SpE**ciation Chimique en **E**nvironnement)

- *PROSECE* est constitué de deux modules:
 - Calcul de la spéciation chimique des espèces
 - . résolution de l'équilibre par un algorithme de *Newton-Raphson*
 - . minimisation de l'écart au bilan de masse
 - Optimisation de paramètres de complexation, d'acidité, ...
 - . utilisation d'un simplex modifié \Leftrightarrow ajustement des valeurs des paramètres
 - . simulation des données expérimentales (titrations potentiométriques, ...)

I/ Module de calcul de la spéciation chimique:

Définition du système chimique (Cd, L, H, ...) \Leftrightarrow tableau des équilibres (Morel, 1983)

	L ²⁻	Cd ²⁺	H ⁺	
L ²⁻	$\alpha_{1,1}=1$	0	0	
Cd ²⁺	0	1	0	
H ⁺	0	0	1	
OH ⁻	0	0	-1	K_e
CdL	1	0	0	K_{CdL}
HL ⁻	1	0	1	K_{HL}
H ₂ L	1	0	$\alpha_{7,3}=2$	K_{H2L}

en posant $C_i = [\text{composant}]$ et $S_j = [\text{composé}]$:

$$C_{i,tot} = \sum_{j=1}^{Ns} \alpha_{ji} \cdot S_j$$

et

$$S_j = K_j \times \prod_{i=1}^{Nc} C_i^{\alpha_{ji}}$$

\Leftrightarrow

$$C_{i,tot} = C_i + \sum_{j=1}^{Ns} \alpha_{ji} \times K_j \times \prod_{i=1}^{Nc} C_i^{\alpha_{ji}}$$

méthode de *Newton-Raphson* modifiée

minimisation de l'écart au bilan de masse

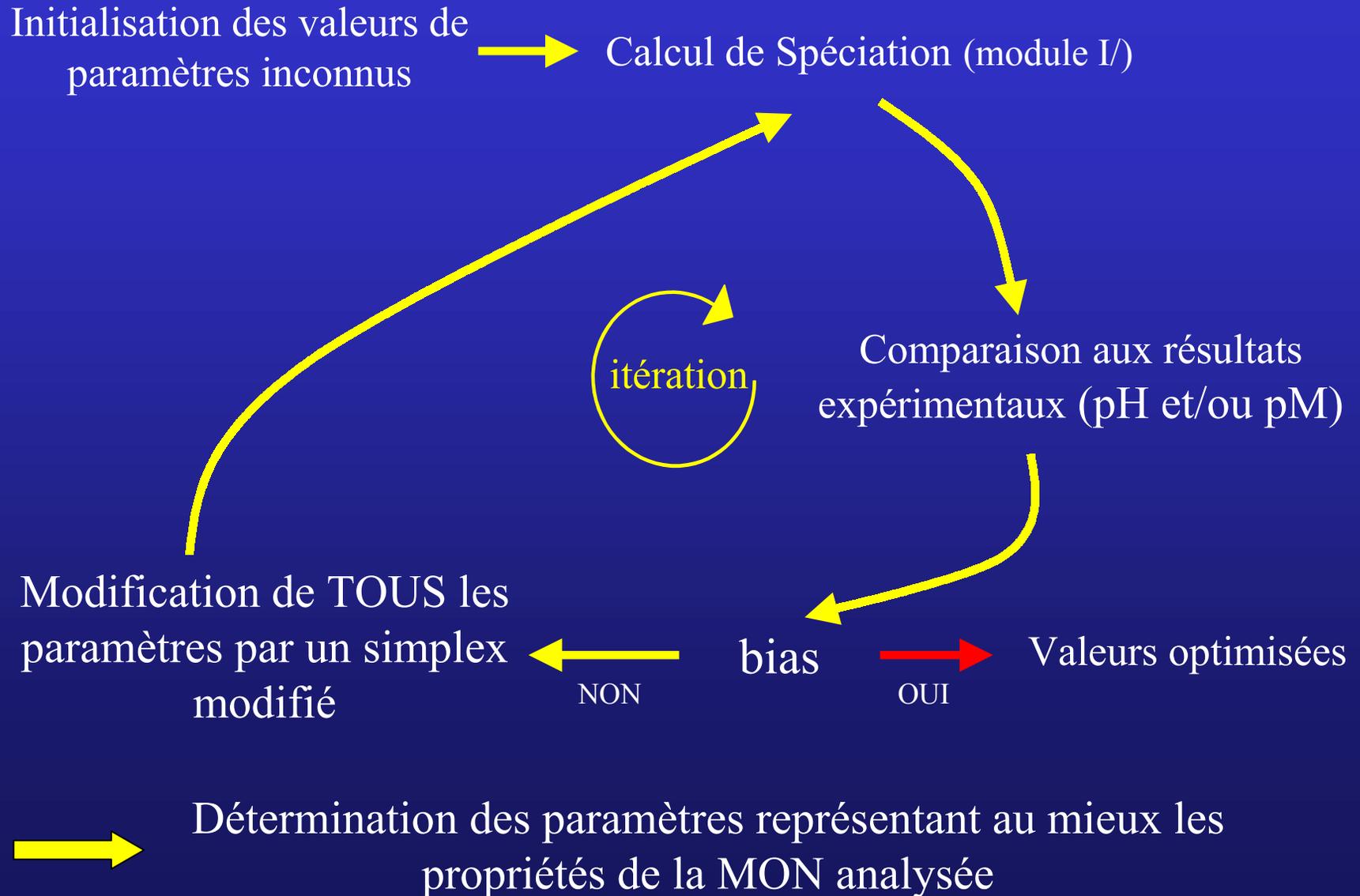
calcul de C_i et S_j
($C_{i,tot}$, α_{ji} et K_j connus)



Spéciation

(programmes: MINEQL, CHESS, FITEQL, ...)

II/ Module d'optimisation:



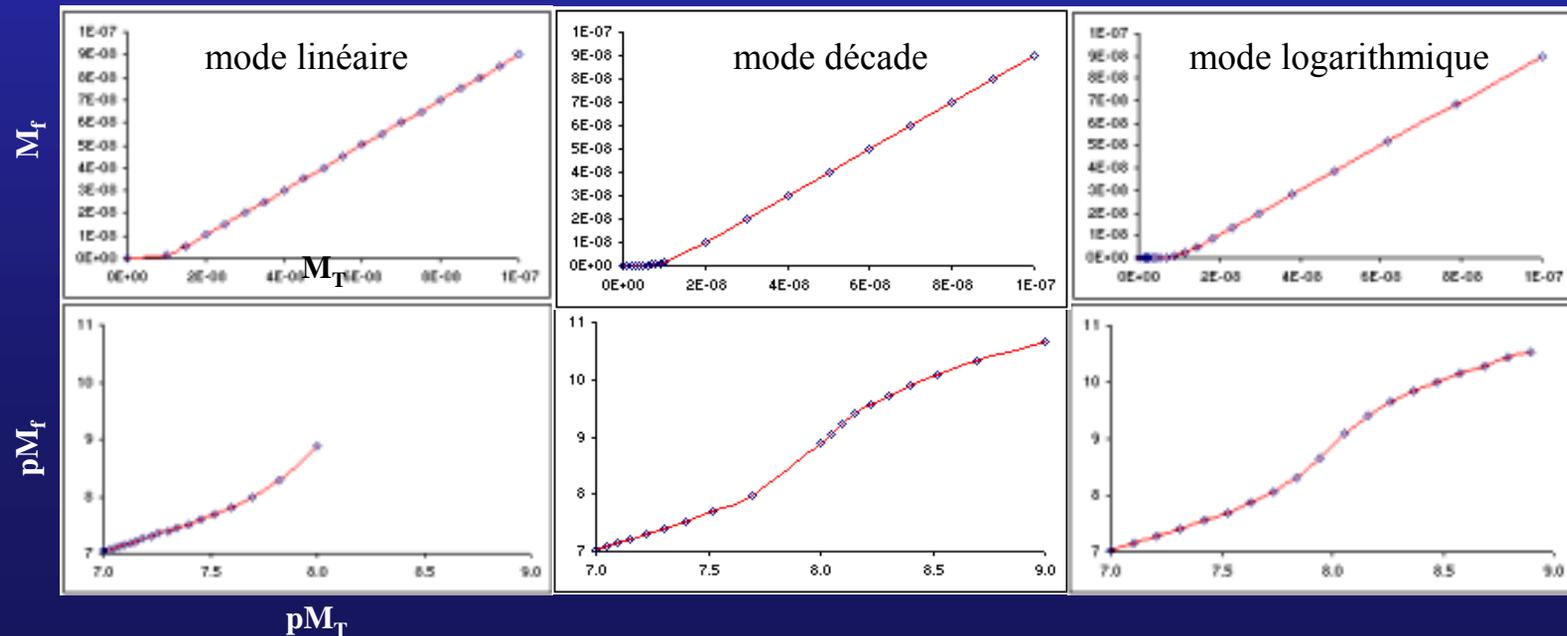
Comparaison théorique de *PROSECE* à d'autres techniques de traitement de données

Objectifs:

- estimer l'influence du mode de titration (répartition des ajouts)
- comparer *PROSECE* à différents traitements de données linéaires et non-linéaires

Expériences réalisées:

- systèmes chimique étudiés: 1 métal (M) complexé par 1 ou 2 ligands (L_1 , L_2)
- modes de titration: ajouts linéaires, par décades et *logarithmiques*



Comparaison théorique de *PROSECE* à d'autres techniques de traitement de données

Objectifs:

- estimer l'influence du mode de titration (répartition des ajouts)
- comparer *PROSECE* à différents traitements de données linéaires et non-linéaires

Expériences réalisées:

- systèmes chimique étudiés: 1 métal (M) complexé par 1 ou 2 ligands (L_1, L_2)
- modes de titration: ajouts linéaires, par décades et *logarithmiques*
- simulation d'expériences sous MINEQL pour différents couples (K_i, L_{iT})

. un ligand: 3 expériences

$$\left. \begin{array}{l} L_{iT}: 10 \text{ à } 90 \text{ nM} \\ \log K_i: 8.7 \text{ à } 9.7 \end{array} \right\} K_i \cdot L_{iT} = 50$$

. deux ligands: 16 expériences

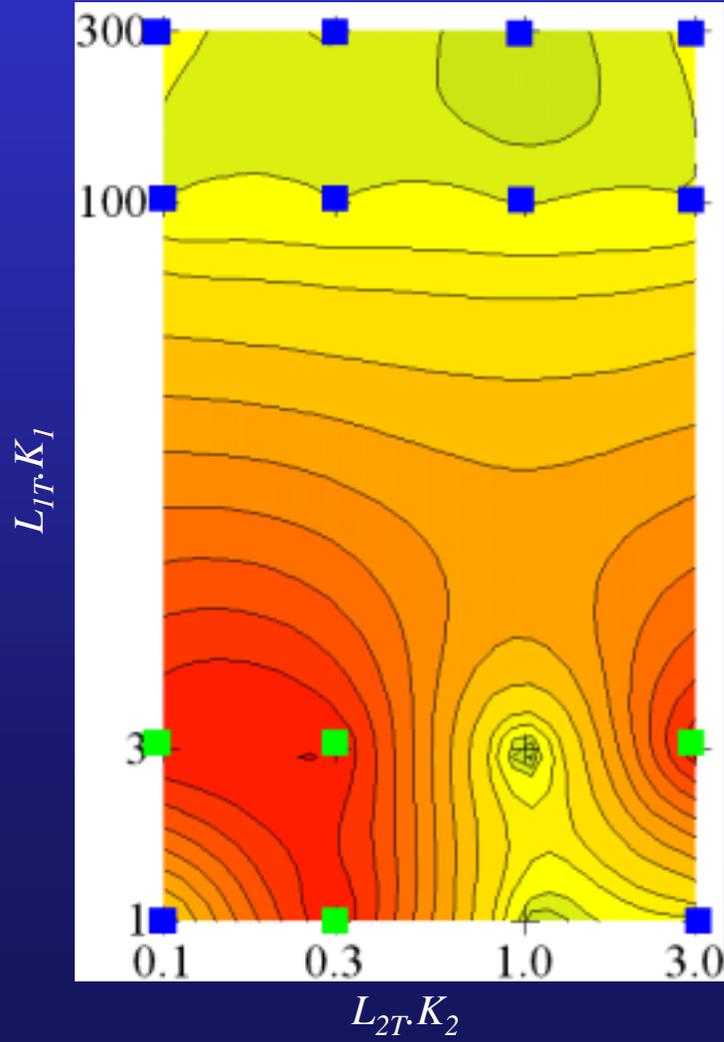
$$\left. \begin{array}{l} L_{iT}: 10 \text{ et } 30 \text{ nM} \\ \log K_i: 8 \text{ et } 10 \\ L_{2T}: 100 \text{ et } 300 \text{ nM} \\ \log K_2: 6 \text{ et } 7 \end{array} \right\} \begin{array}{l} K_1 \cdot L_{iT} = 1 \text{ à } 300 \\ K_2 \cdot L_{2T} = 0.1 \text{ à } 3 \end{array}$$

- ajouts d'un bruit aléatoire entre -2 et $+2$ %

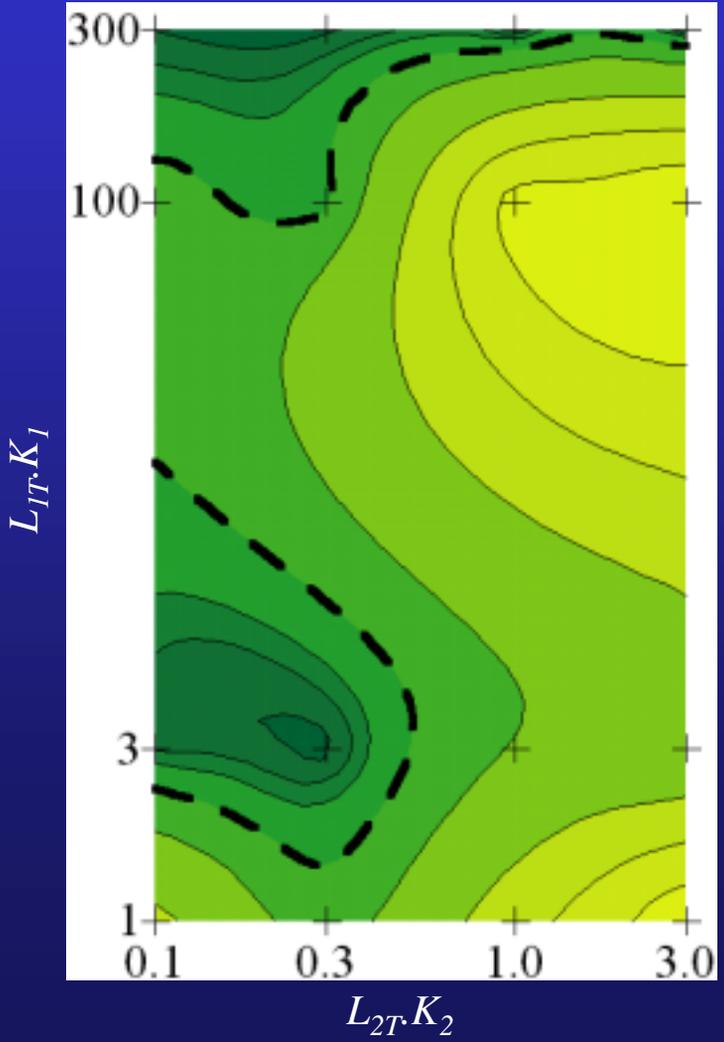
Système à deux ligands:

graphiques contours: erreurs = $f(L_{1T} \cdot K_1, L_{2T} \cdot K_2)$

Ružić – titration linéaire:
erreur sur K_1



PROSECE – titration linéaire:
erreur sur K_1

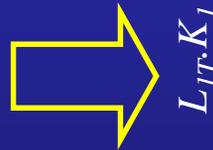
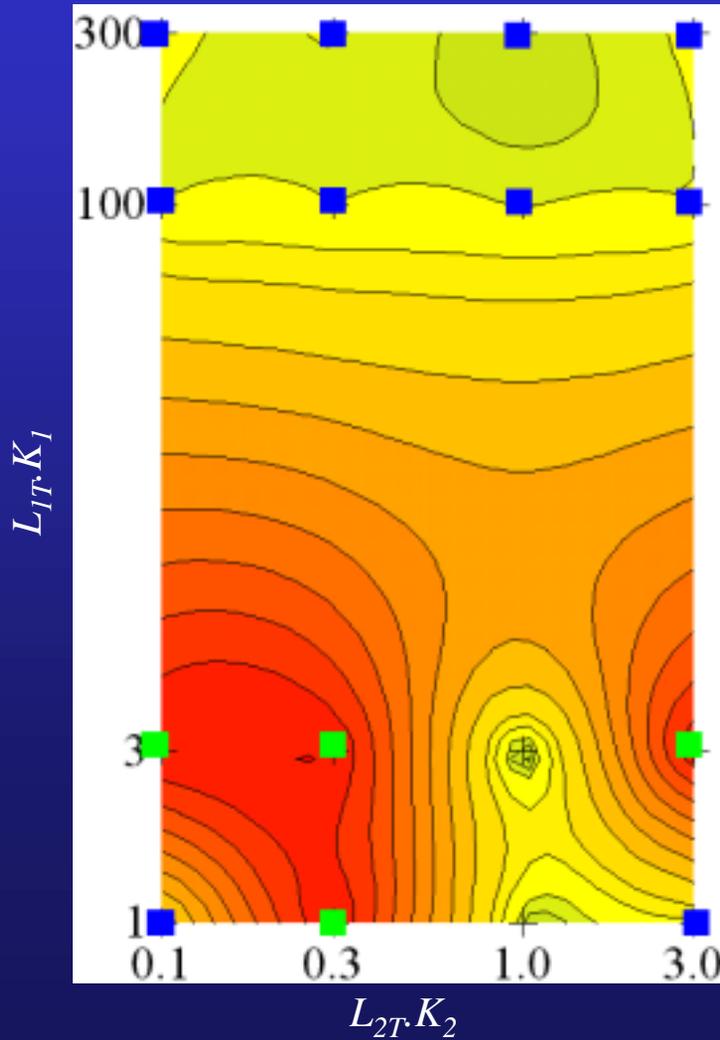


■ valeur < 0
■ E > 1000%

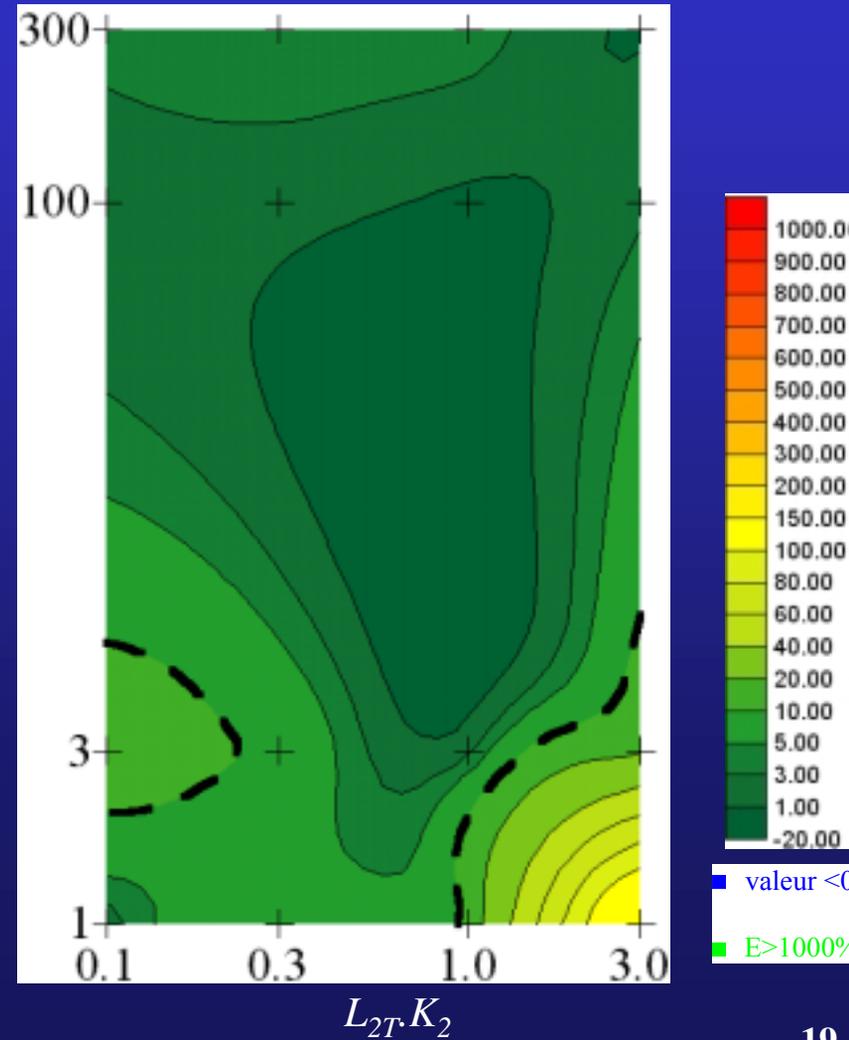
Système à deux ligands:

graphiques contours: erreurs = $f(L_{1T} \cdot K_1, L_{2T} \cdot K_2)$

Ružić – titration linéaire:
erreur sur K_1



Ružić – titration logarithmique:
erreur sur K_1



Techniques utilisées pour le traitement des données:

- linéarisation:
 - . Chau-Buffle: 1 ligand
 - . Scatchard: 1 ou 2 ligands
 - . Ružić-van den Berg: 1 ou 2 ligands
- optimisation non-linéaire:
 - . fitting après transformation des données suivant Ružić
 - . *PROSECE*

Résultats:

- calcul des erreurs sur chaque paramètre: comparaison aux valeurs théoriques
- représentation de ces erreurs sous la forme de *graphiques contours*
- analyse de ces graphiques

Conclusions de cette étude théorique

- Titrations *logarithmique* et décade
 - > mode linéaire, pourtant couramment utilisé, même pour 1 ligand
- Techniques de linéarisations:
 - < techniques non-linéaires, surtout en mode linéaire
 - très sensibles au bruit expérimental
 - 1 ligand: corrélation entre l'erreur sur le paramètre et l'intervalle de confiance
- *PROSECE*
 - > à toutes les autres méthodes
 - moins sensible à l'effet du bruit expérimental
- *Graphiques contours erreurs* = $f(L_{1T}.K_1, L_{2T}.K_2)$
 - permet la prédiction de l'erreur pour des modélisation sur des données expérimentales

⇒ Combinaison retenue pour l'analyse de MON:
titration logarithmique – modélisation par *PROSECE*

⇒ Utilisation pour la modélisation des propriétés de MON par un *chimio-type*₂₀

Plan de l'exposé:

- Problématique
- Modélisation des propriétés de complexation et d'acidité de la Matière Organique Naturelle
- Techniques d'analyses spécifiques aux interactions entre la MON, les métaux traces et le proton
- Applications à des systèmes naturels
- Conclusions et Perspectives

Techniques d'analyses utilisées

Deux types de techniques analytiques ont été spécifiquement développées pour l'étude:

- des interactions spécifiques et non-spécifiques **MON-métaux**, et des phénomènes de compétition métal/métal et métal/proton:
 - titrations par ajouts *logarithmiques* de Cd et Pb
 - suivi par DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltametry) des concentrations labiles en Cd et Pb
- des interactions spécifiques **MON-proton**
 - titrations acido-basiques (ajouts de HNO₃ et KOH)
 - suivi par micro-électrode de pH

Objectifs:

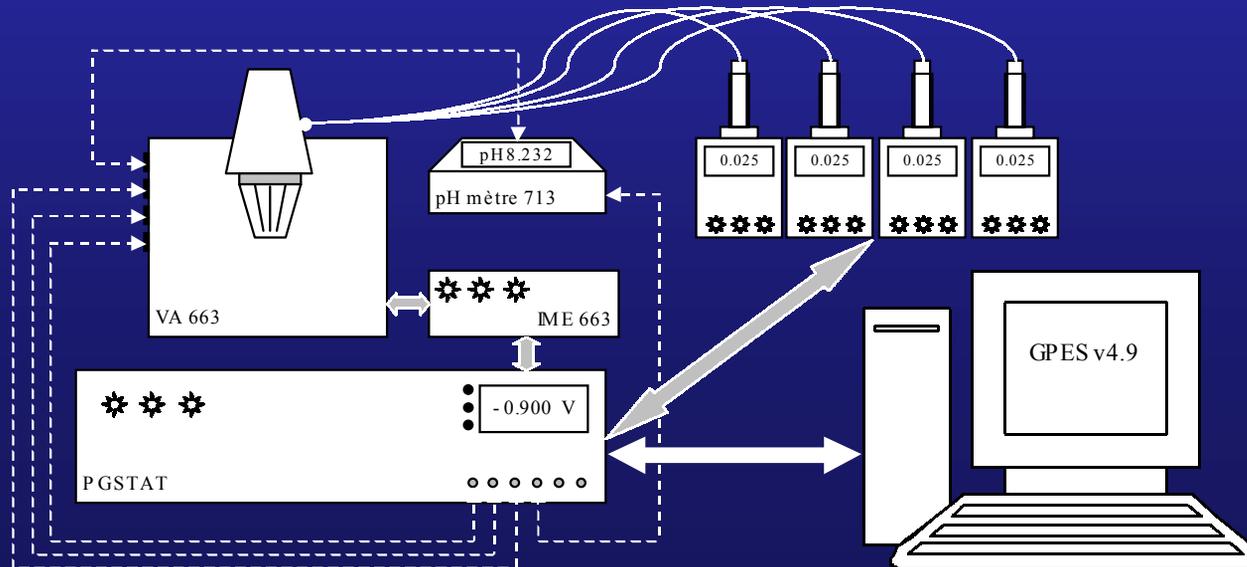
- accroître la sensibilité de ces techniques
- élargir la gamme de pM et pH
- étudier différents phénomènes: complexation, acidité, compétition, ...
- automatiser les titrations, notamment les ajouts *logarithmiques*

Interactions MON - métaux:

Mise au point de la technique d'analyse:

Objectif: automatiser la titration en mode *logarithmique* sur la fenêtre analytique la plus large possible

- Développement d'un appareillage spécifique aux ajouts *logarithmiques*:
 - stand Metrohm VA663 + IME663 (électrode de travail: goutte pendante d'Hg)
 - voltamètre EcoChemie PGSTAT12
 - 4 Burettes automatiques d'ajouts Metrohm 765 (5 mL)
 - pH-mètre Metrohm 713 (micro-électrode de pH combinée)
 - cellule voltamétrique thermostatée
 - ensemble de mesure sous hotte à flux laminaire
 - contrôle par le logiciel GPES 4.9 (EcoChemie)



Interactions MON - métaux:

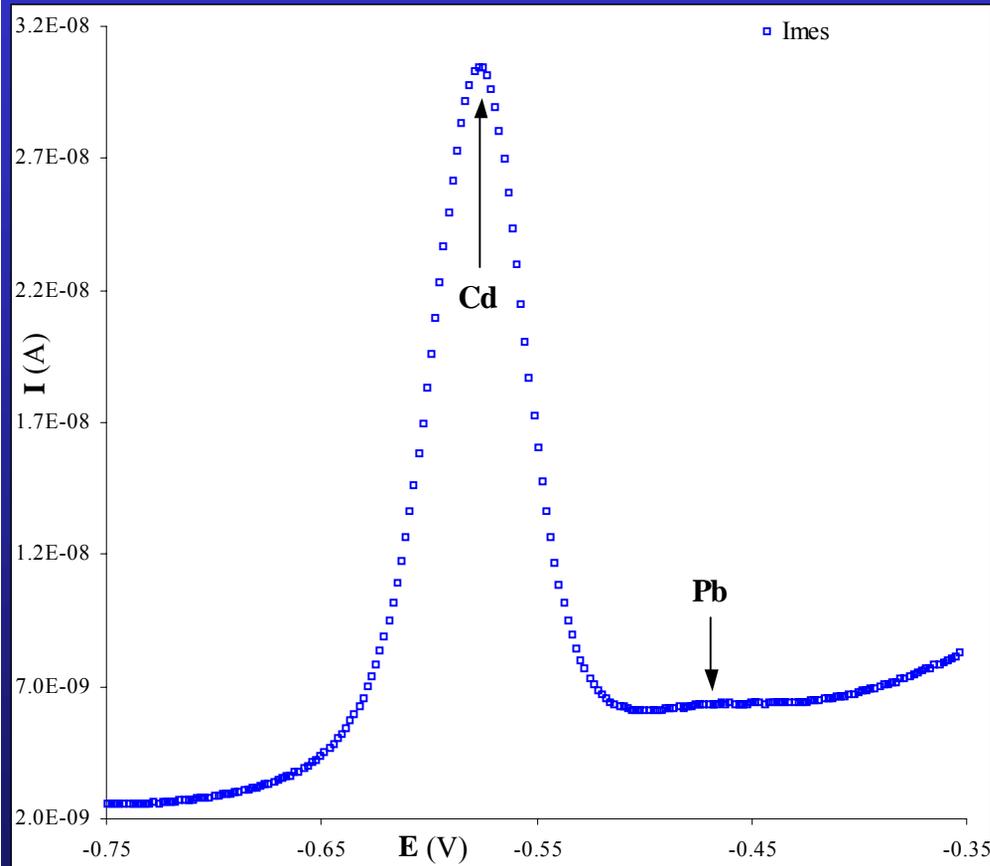
Mise au point de la technique d'analyse:

- Utilisation de 4 solutions standard (Cd ou Pb): 1, 10, 100 et 1000 μM
 - ⇒ optimisation de la répartition des ajouts:
30 ajouts de pM_T 9.3 à 5.3 en mode *logarithmique*
 - Optimisation des paramètres de la procédure de mesure par DPASV
 - ⇒ diminution de la limite de détection
 - ⇒ augmentation de la gamme de concentrations
 - ⇒ amélioration de la répétabilité de la mesure: **3** mesures par ajout
- ⇒ durée totale d'une titration: environ 48 h

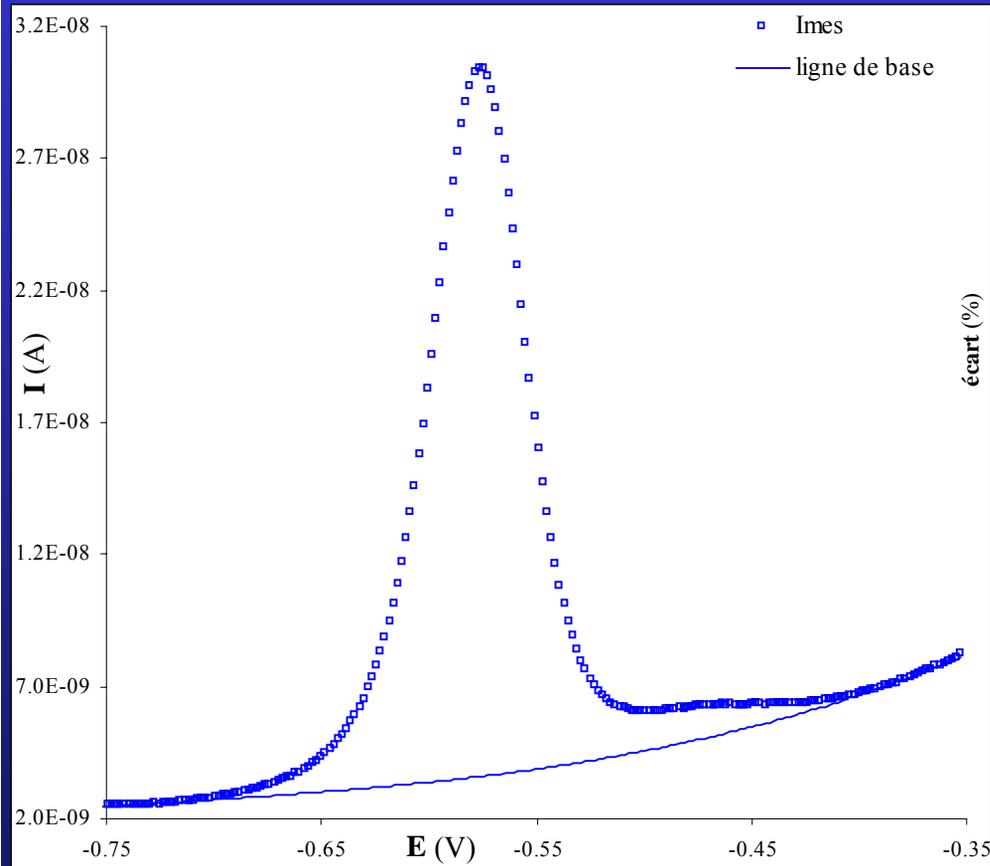
Interactions MON - métaux:

Traitement mathématique des voltamogrammes: déconvolution des pics

Objectif: affiner la détermination des concentrations en Cd et Pb labiles



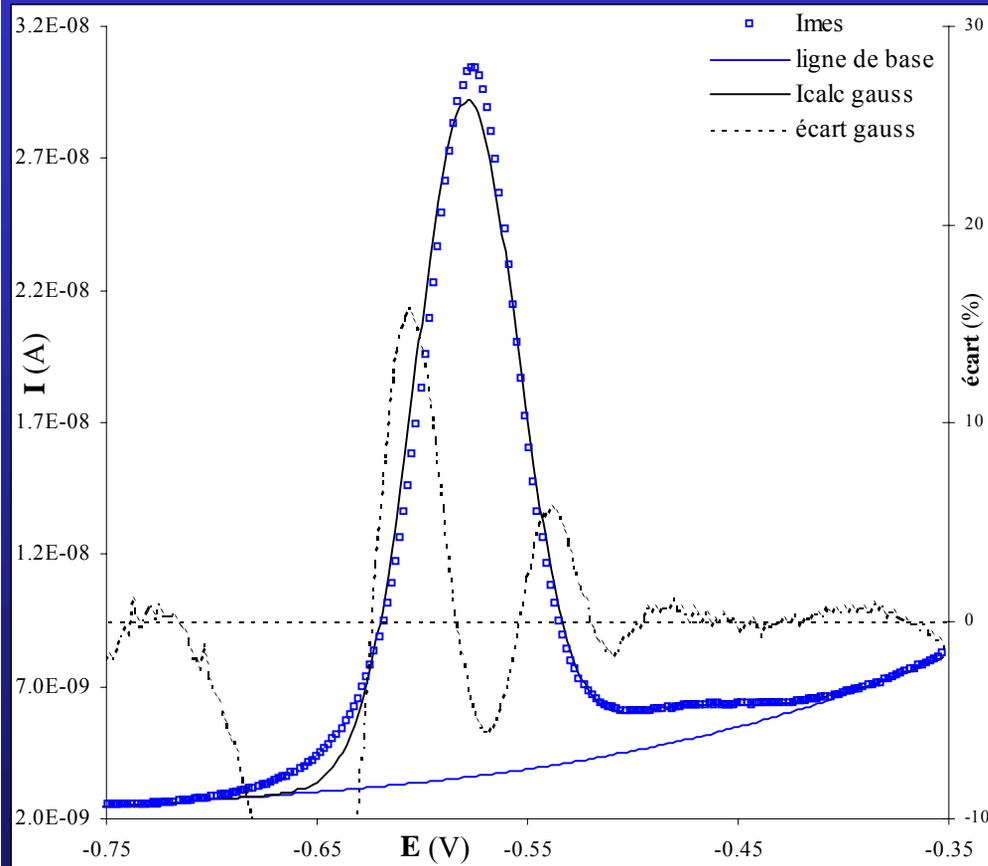
Interactions MON - métaux:

Traitement mathématique des voltamogrammes: déconvolution des pics

✓ Simulation de la ligne de base:

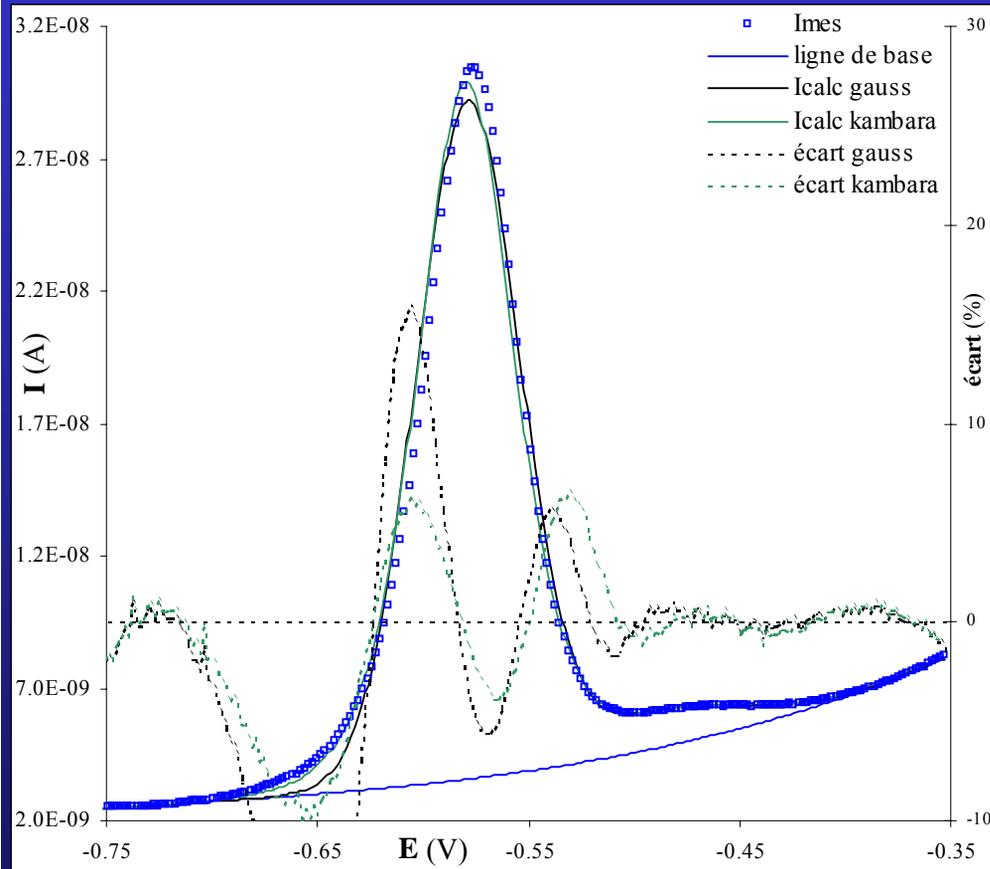
⇒ utilisation d'un polynôme du 3^{ème} degré: $I = f(E)$

Interactions MON - métaux:

Traitement mathématique des voltamogrammes: déconvolution des pics

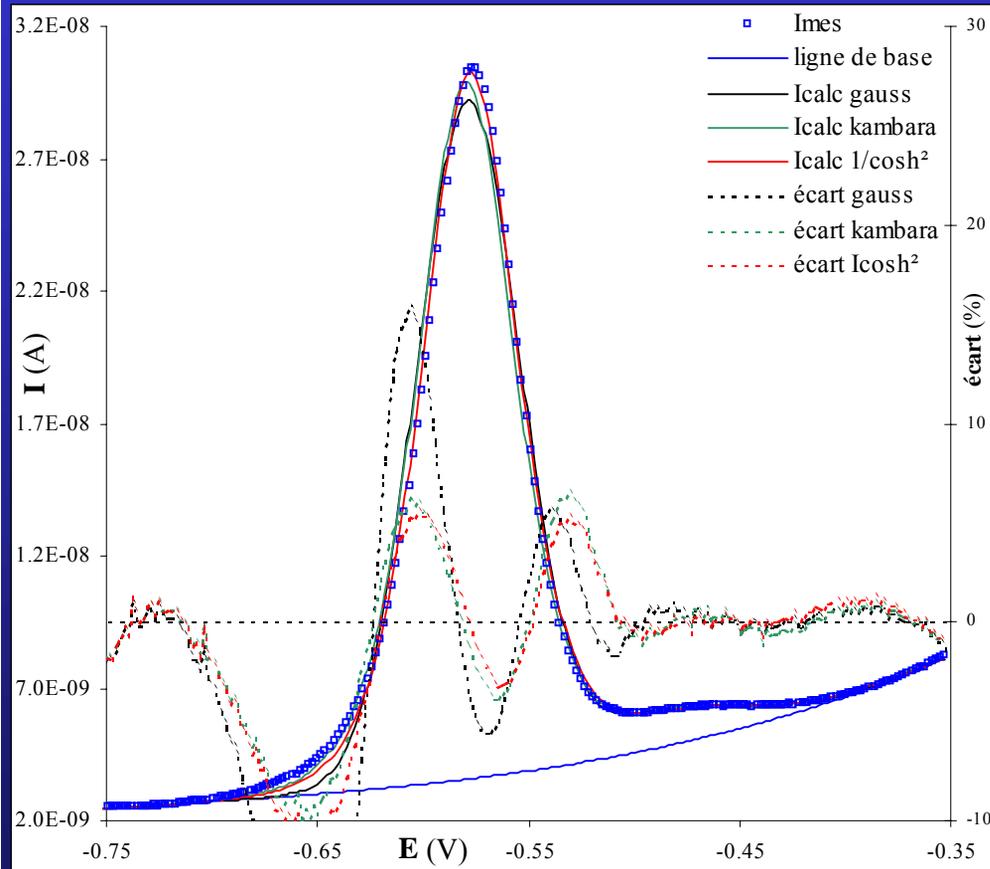
- ✓ Simulation de la ligne de base:
 - ⇒ utilisation d'un polynôme du 3^{ème} degré: $I = f(E)$
- ✓ Déconvolution des pics:
 - ⇒ fonctions gaussiennes

Interactions MON - métaux:

Traitement mathématique des voltamogrammes: déconvolution des pics

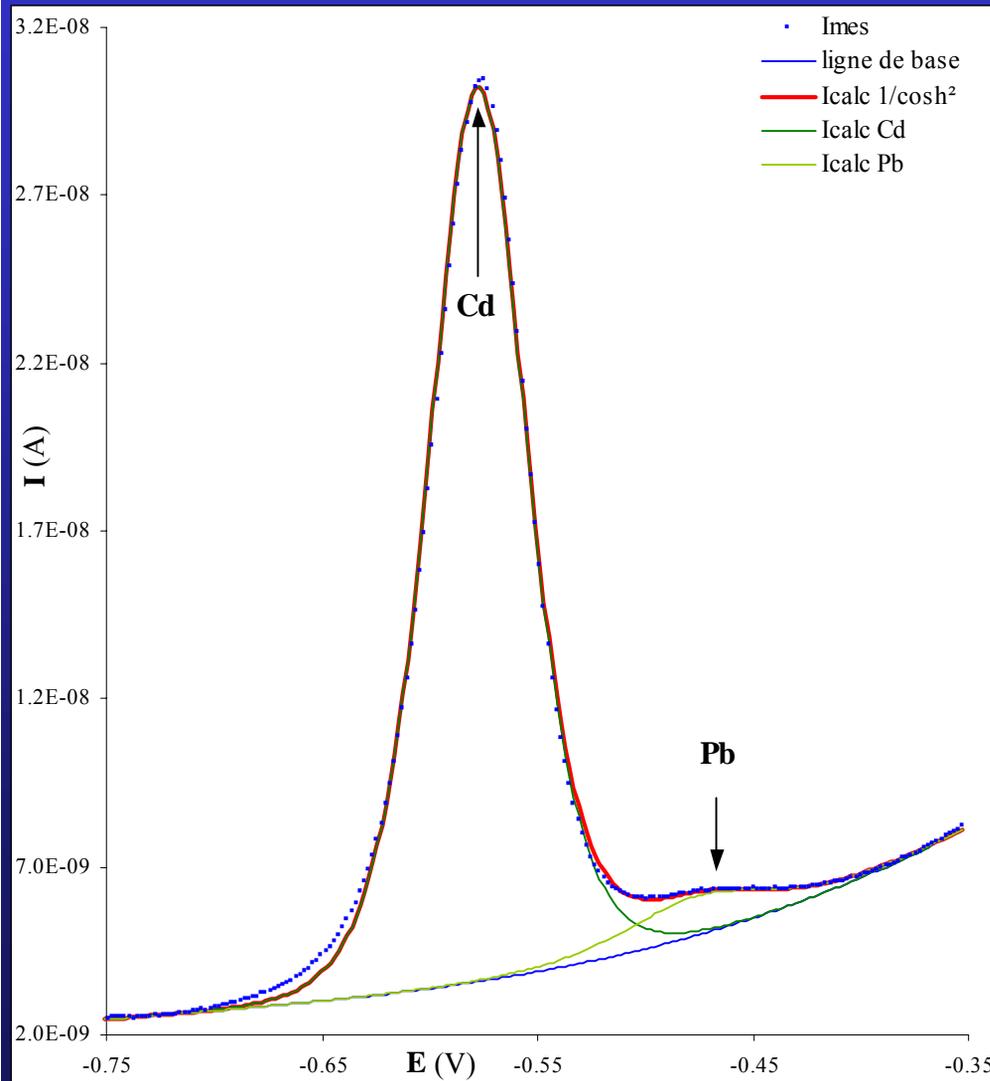
- ✓ Simulation de la ligne de base:
 - ⇒ utilisation d'un polynôme du 3^{ème} degré: $I = f(E)$
- ✓ Déconvolution des pics:
 - ⇒ fonctions gaussiennes
 - ⇒ fonctions de Kambara (1954)

Interactions MON - métaux:

Traitement mathématique des voltamogrammes: déconvolution des pics

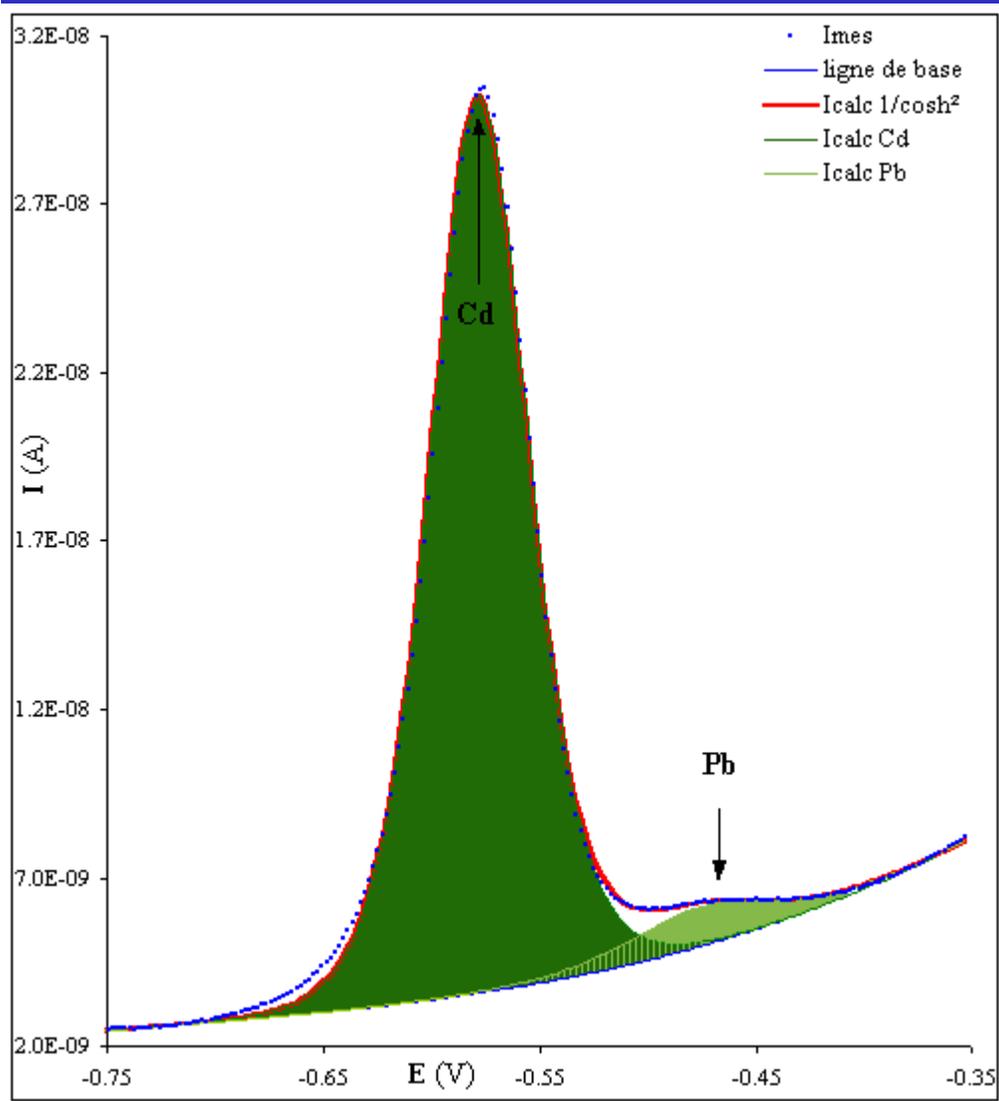
- ✓ Simulation de la ligne de base:
 - ⇒ utilisation d'un polynôme du 3^{ème} degré: $I = f(E)$
- ✓ Déconvolution des pics:
 - ⇒ fonctions gaussiennes
 - ⇒ fonctions de Kambara (1954)
 - ⇒ fonctions en $1/\cosh^2$ (Heyrovski et al., 1966)

Interactions MON - métaux:

Traitement mathématique des voltamogrammes: déconvolution des pics

- ✓ Simulation de la ligne de base:
 - ⇒ utilisation d'un polynôme du 3^{ème} degré: $I = f(E)$
- ✓ Déconvolution des pics:
 - ⇒ fonctions gaussiennes
 - ⇒ fonctions de Kambara (1954)
 - ⇒ fonctions en $1/\cosh^2$ (Heyrovski et al., 1966)
- ✓ Détermination des concentrations en Cd et Pb labiles:
 - ⇒ déconvolution des pics de Cd et Pb

Interactions MON - métaux:

Traitement mathématique des voltamogrammes: déconvolution des pics

- ✓ Simulation de la ligne de base:
 - ⇒ utilisation d'un polynôme du 3^{ème} degré: $I = f(E)$
- ✓ Déconvolution des pics:
 - ⇒ fonctions gaussiennes
 - ⇒ fonctions de Kambara (1954)
 - ⇒ fonctions en $1/\cosh^2$ (Heyrovski et al., 1966)
- ✓ Détermination des concentrations en Cd et Pb labiles:
 - ⇒ déconvolution des pics de Cd et Pb
 - ⇒ intégration des pics, calcul de A_{Cd} et A_{pb}
 - ⇒ tracé des courbes $pM_{labile} = f(pM_T)$

Techniques d'analyses utilisées

Deux types de techniques analytiques ont été spécifiquement développées pour l'étude:

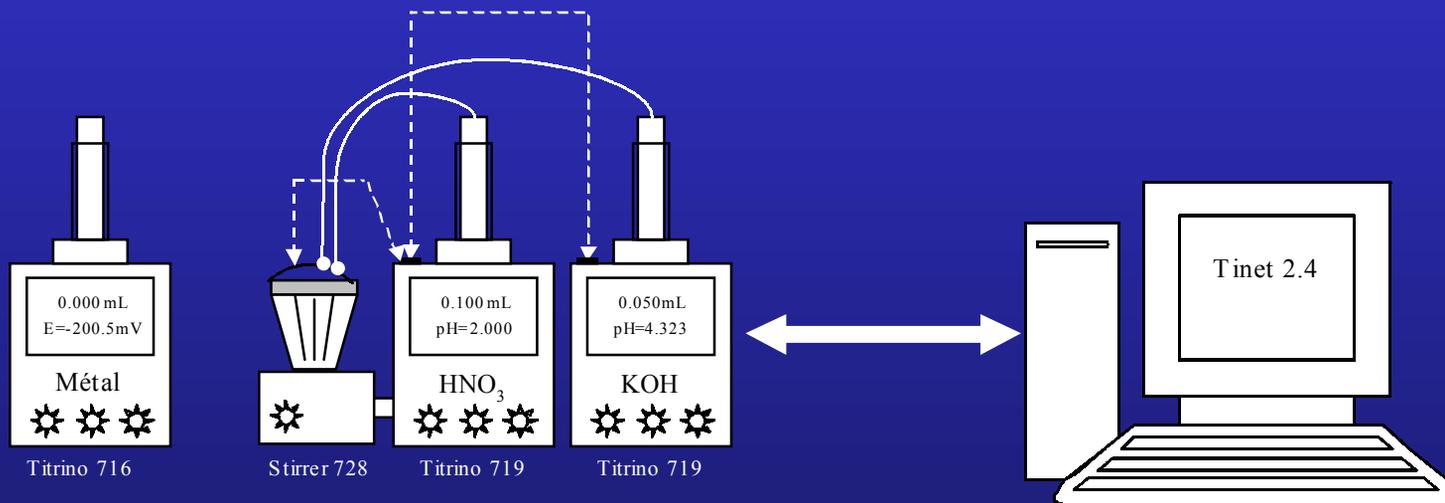
- des interactions spécifiques et non-spécifiques **MON-métaux**, et des phénomènes de compétition métal/métal et métal/proton:
 - titrations par ajouts *logarithmiques* de Cd et Pb
 - mesure simultanée par DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltametry) des concentrations labiles en Cd et Pb
- des interactions spécifiques **MON-proton**
 - titrations acido-basiques (ajouts de HNO_3 et KOH)
 - mesure par micro-électrode de pH

Objectifs:

- accroître la sensibilité de ces techniques
- élargir la fenêtre analytique (gammes de pM et pH)
- étudier simultanément différents phénomènes (complexation, acidité, compétition, ...)
- automatiser les titrations, notamment les ajouts logarithmiques

Interactions MON - proton:

- Appareillage utilisé:
 - 3 Titrino (potentiomètre + burette automatique d'ajout)
 - micro-électrode de pH combinée
 - cellule thermostatée
 - contrôle par le logiciel Tinet 2.4 (Metrohm)

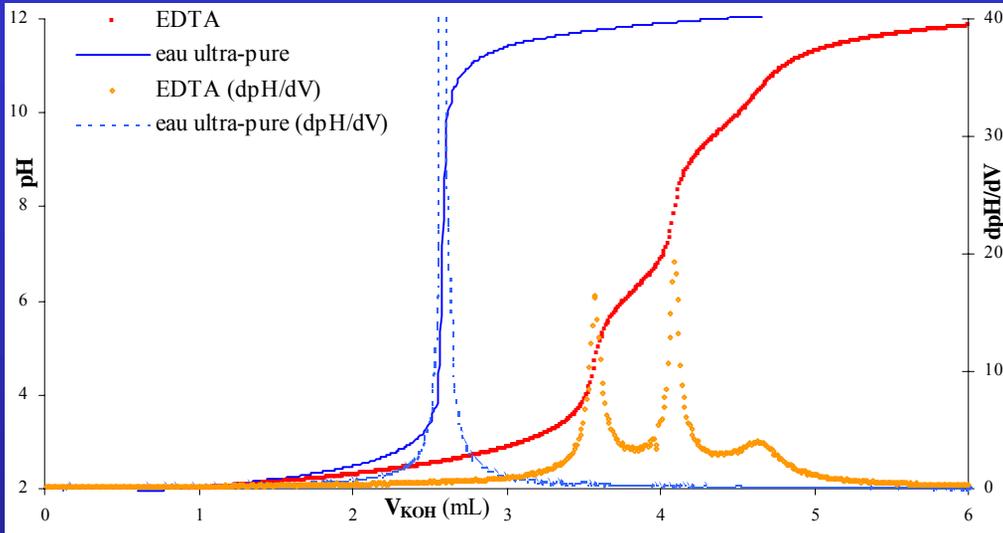


- Titration acido-basique: ajustement des ajouts de HNO_3 et KOH
 - ajouts d' HNO_3 (0.2 M): pH initial \Rightarrow pH = 2
 - décarbonation (bullage sous N_2): 20 min
 - ajouts de KOH (0.1 M): pH = 2 \Rightarrow 2.5 \Rightarrow 3.5 \Rightarrow 10.5 \Rightarrow 11.9
 - mesure du pH: stabilisation \Leftrightarrow 30-120 s ou 0.5 mV/min

\Rightarrow durée totale d'une titration: environ 12 h (150 à 300 points)

Interactions MON - proton:

Traitement des courbes: $\text{pH} = f(V_{\text{KOH}})$



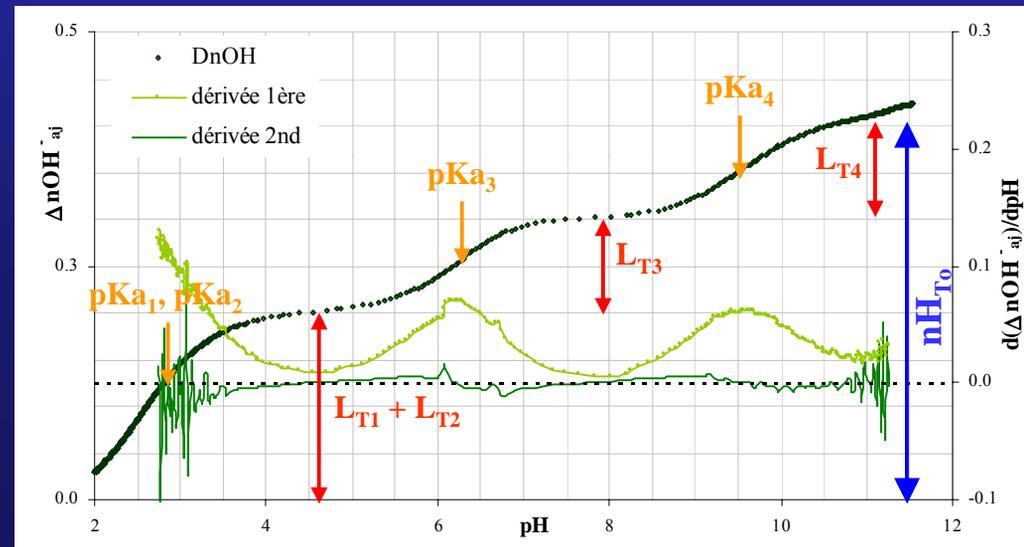
Titration acido-basiques de solutions d'EDTA et d'eau mQ

Traitement des données:
comparaison à une titration d'eau mQ

- calcul de n_{OH^-} pour la MON et mQ
- extrapolation, tracé de $(\Delta n_{\text{OH}^-}) = f(\text{pH})$

Initialisation des paramètres d'acidité:

- estimation de $[\text{H}]_{\text{T}_0}$ par $(\Delta n_{\text{OH}^-})_{\text{max}}$
- répartition des sites acides: $K_{\text{H}}^{\text{I}}, \text{C}^{\text{I}}$



Plan de l'exposé:

- Problématique
- Modélisation des propriétés de complexation et d'acidité de la Matière Organique Naturelle
- Techniques d'analyses spécifiques aux interactions entre la MON, les métaux traces et le proton
- Applications à des systèmes naturels
- Conclusions et Perspectives

Modélisation des propriétés de l'Acide Fulvique Suwannee River (AFSR) par un *chimio-type*

Expériences réalisées:

- solutions d'AFSR: 20 ppm de COD (Cd,Pb) et 200 ppm de COD (H)
- $T = 25 \pm 0.2$ °C, $I = 0.1$ (NaNO₃)
- titration acido-basique (AFSR-H)
- titrations *logarithmiques* (AFSR-Cd et -Pb) à pH 7.8 (borax) et 4.6 (acétate)

Modélisation (*PROSECE*):

- définition d'un *chimio-type* à:
 - . 6 *quasi-particules* de type I
 - . 4 *quasi-particules* de type II
 - . 2 *quasi-particules* de type III
- modélisation de la courbe $\text{pH} = f(\text{H}_T) \Leftrightarrow$ détermination des paramètres de QPI
- modélisation des courbes $\text{pM} = f(\text{pM}_T) \Leftrightarrow$ détermination des paramètres des QPII et QPIII

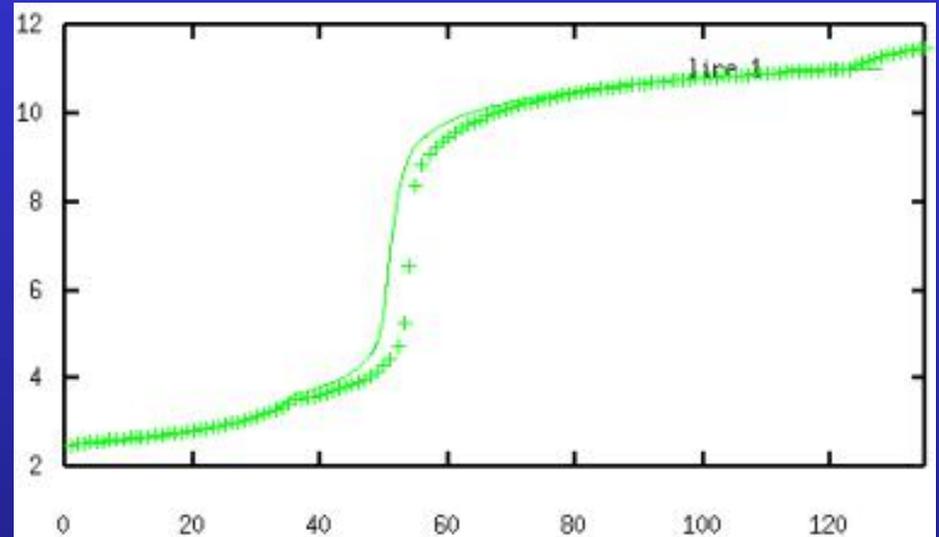
Modélisation des propriétés de l'Acide Fulvique Suwannee River par un *chimio-type* titration acido-basique - optimisation des paramètres de *quasi-particules* de type I

Initialisation

<i>quasi-particule</i>	log K	L_T ($\mu\text{M/ppm DOC}$)
Ca1	3.5	2.5
Ca2	4.5	2.5
Ca3	5.5	2.5
Ph1	8	2.5
Ph2	9.5	2.5
Ph3	11	2.5



Initialisation



Modélisation des propriétés de l'Acide Fulvique Suwannee River par un *chimio-type*

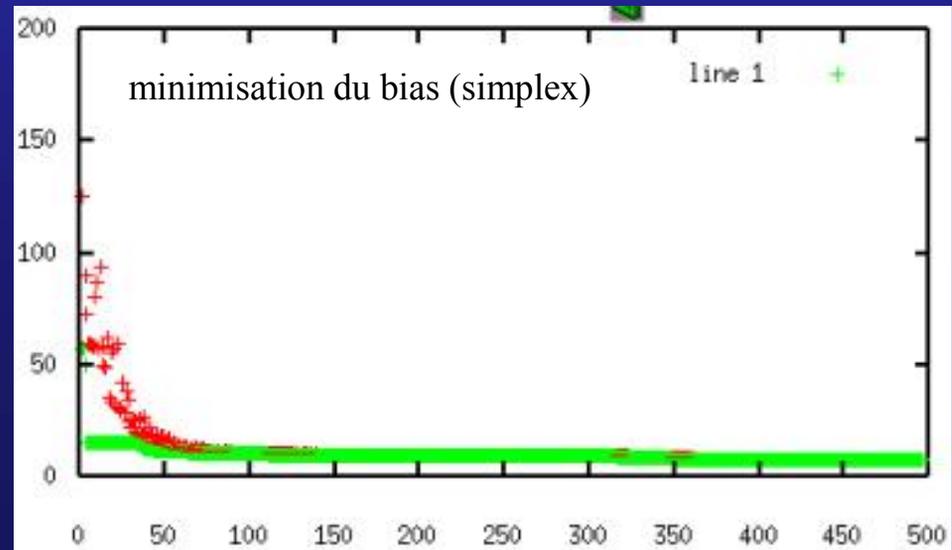
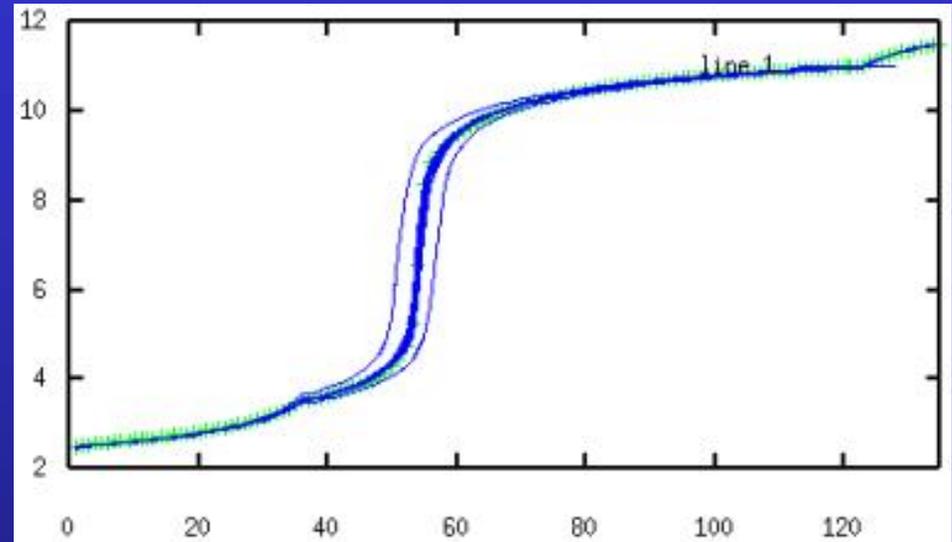
titration acido-basique - optimisation des paramètres de *quasi-particules* de type I

Initialisation

<i>quasi-particule</i>	log K	L_T ($\mu\text{M/ppm DOC}$)
Ca1	3.5	2.5
Ca2	4.5	2.5
Ca3	5.5	2.5
Ph1	8	2.5
Ph2	9.5	2.5
Ph3	11	2.5



Initialisation



Modélisation des propriétés de l'Acide Fulvique Suwannee River par un *chimio-type*

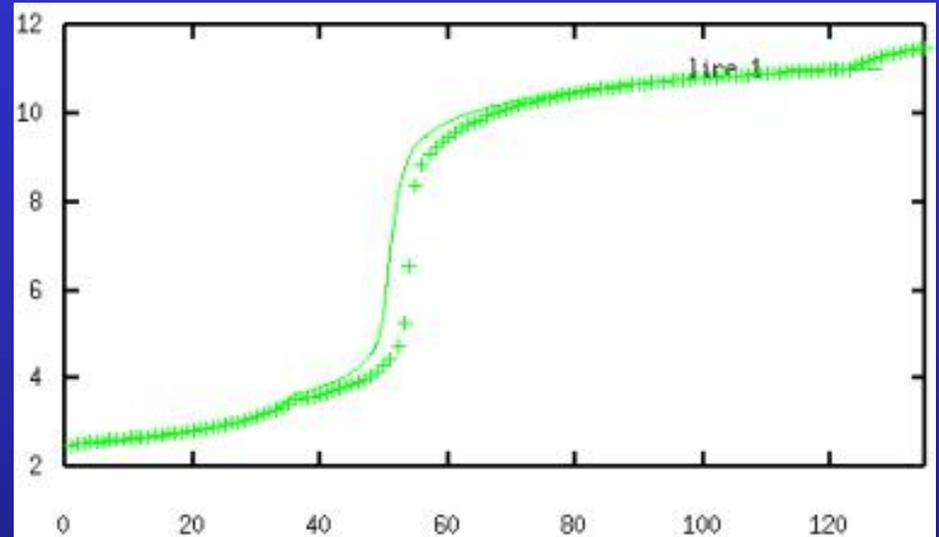
titration acido-basique - optimisation des paramètres de *quasi-particules* de type I

Initialisation

<i>quasi-particule</i>	log K	L_T ($\mu\text{M/ppm DOC}$)
Ca1	3.5	2.5
Ca2	4.5	2.5
Ca3	5.5	2.5
Ph1	8	2.5
Ph2	9.5	2.5
Ph3	11	2.5

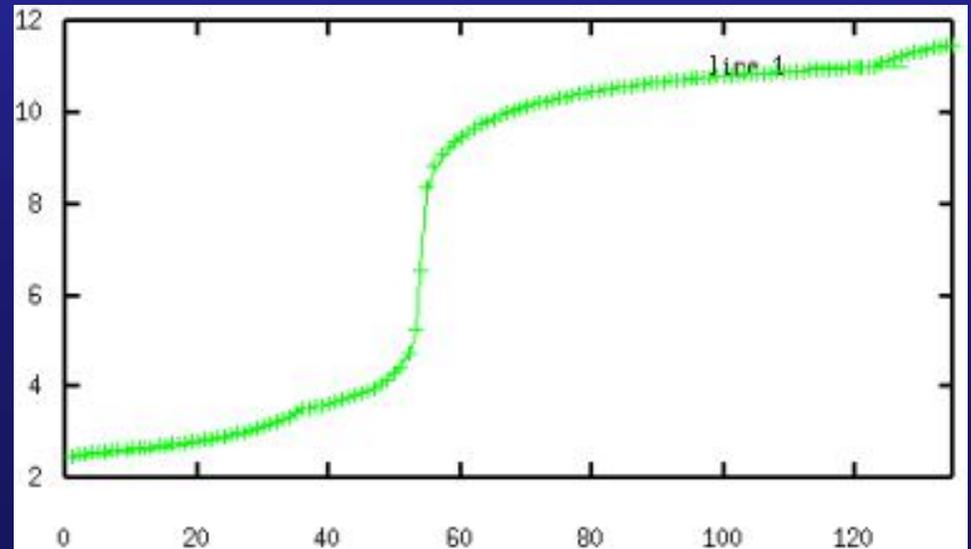


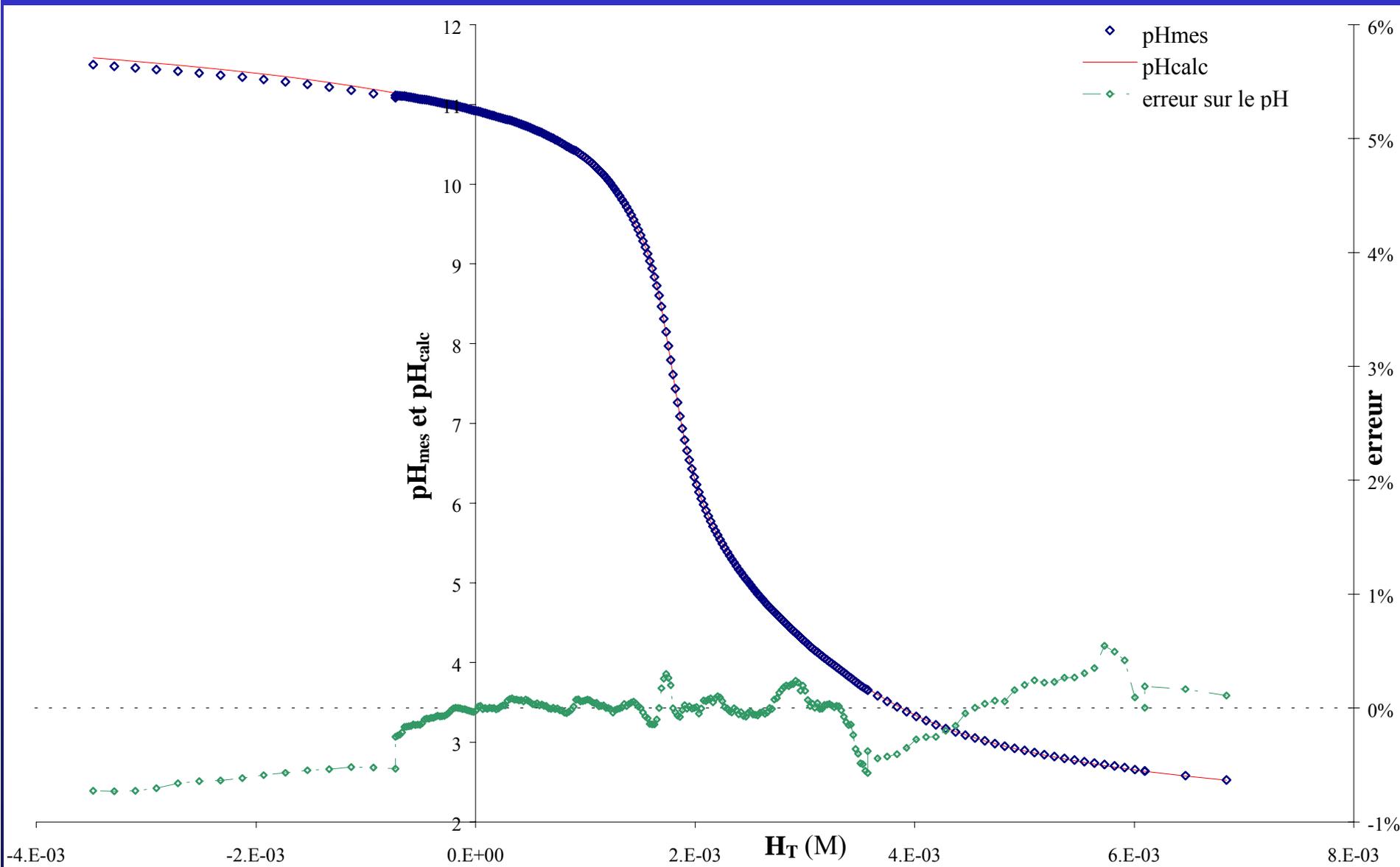
Initialisation

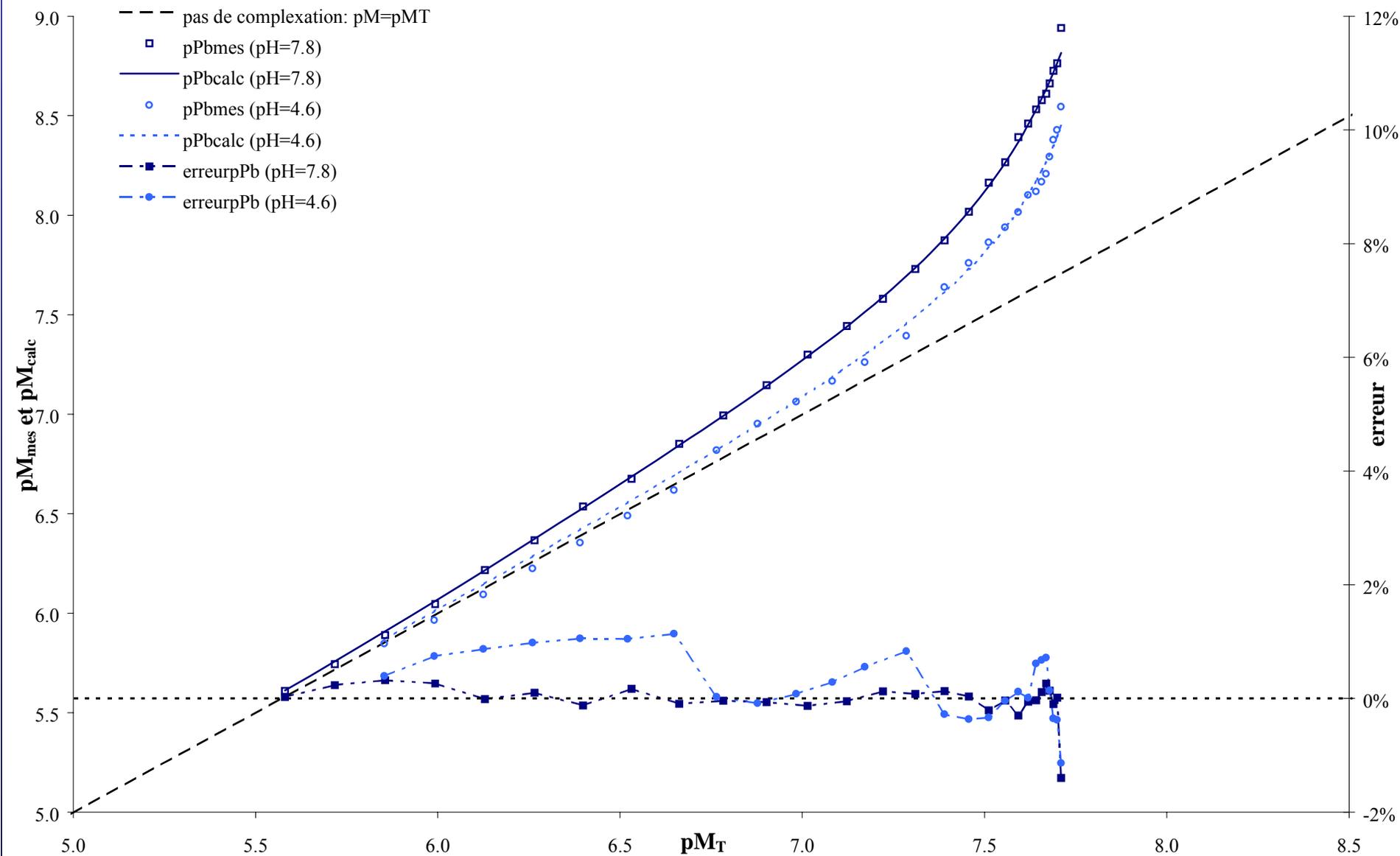


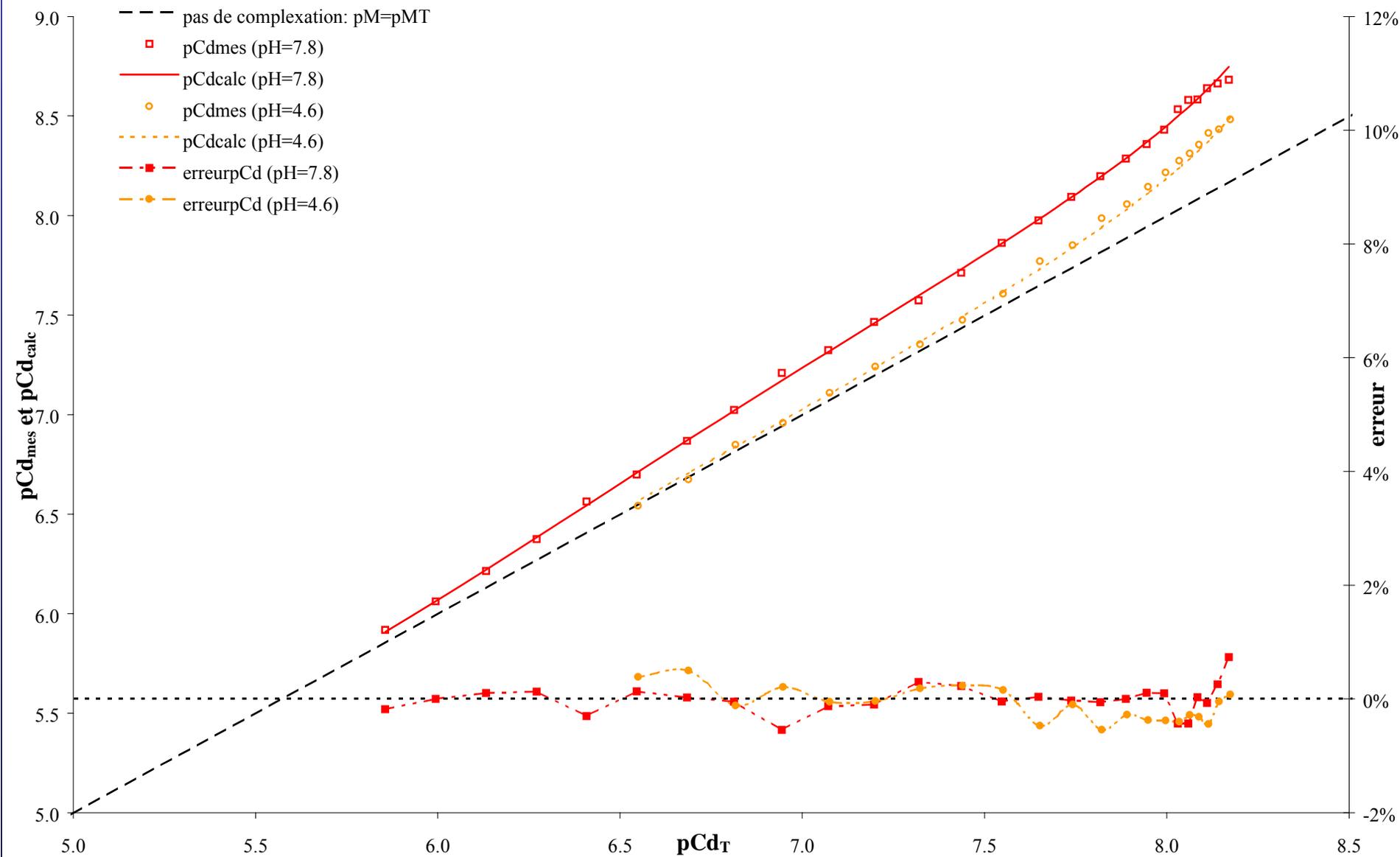
Valeurs optimisées

<i>quasi-particule</i>	log K	L_T ($\mu\text{M/ppm DOC}$)
Ca1	3.9	4.3
Ca2	5.1	2.4
Ca3	6.3	0.8
Ph1	7.8	0.6
Ph2	9.4	1.4
Ph3	11.1	5.6

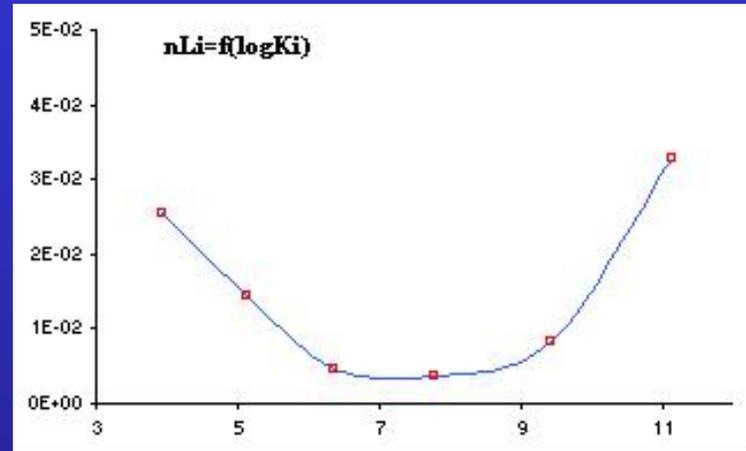
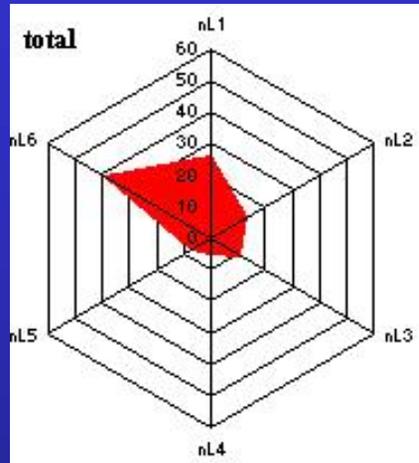


Modélisation des propriétés de l'Acide Fulvique Suwannee River par un *chimio-type*Modélisation de la titration AFSR-proton par 6 *quasi-particules* de type I

Modélisation des propriétés de l'Acide Fulvique Suwannee River par un *chimio-type*

Modélisation des propriétés de l'Acide Fulvique Suwannee River par un *chimio-type*Modélisation des titrations AFSR-Cd (pH 7.8 et 4.6) par 4 *quasi-particules* de type II et 2 de type III

Modélisation des propriétés de l'Acide Fulvique Suwannee River par un *chimio-type*



Distribution des 6 *quasi-particules* de type I

type I	L1	L2	L3	L4	L5	L6
pKa	3.9	5.1	6.3	7.8	9.4	11.1
C (M/ppm DOC)	4.3E-06	2.4E-06	7.9E-07	6.0E-07	1.4E-06	5.6E-06

type II	L1	L2	L3	L4
pK Pb	11.0	9.8	7.3	6.2
pK Cd	6.1	9.0	6.8	3.2
pKa H	8.3	8.7	7.7	10.8
C (M/ppm DOC)	4.2E-10	7.8E-10	1.7E-08	2.2E-07

type III	L1	L2
pK Pb	10.6	
pK Cd		9.1
pKa H	3.6	3.6
C (M/ppm DOC)	1.1E-09	3.1E-10

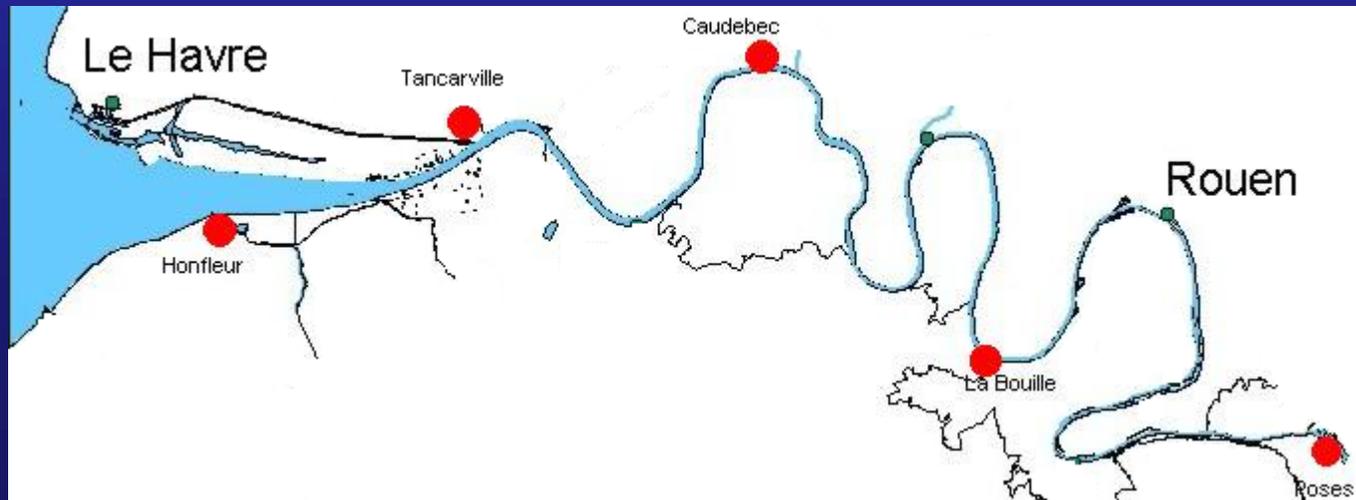
Chimio-type de l'AFSR

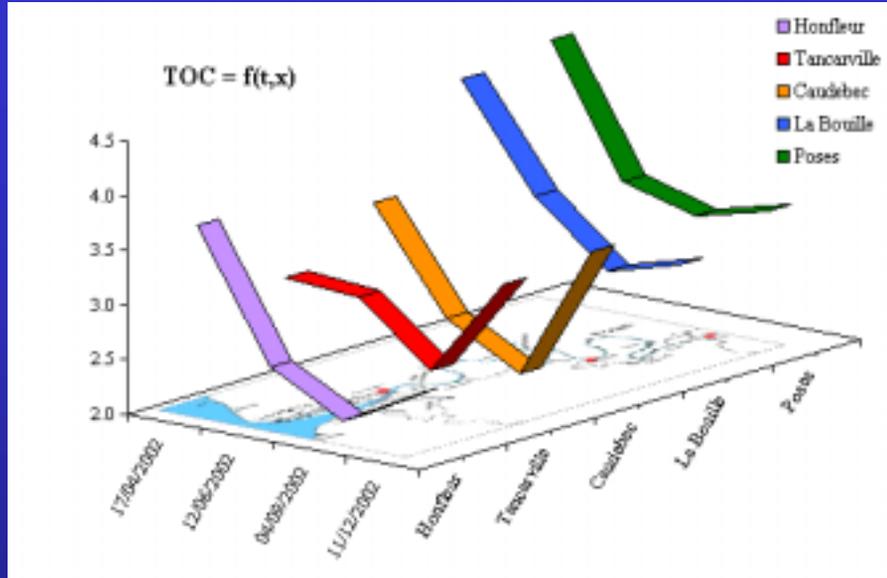
↔ Simulation de l'ensemble des propriétés analysées de l'AFSR

Étude du comportement de la MON le long de la Seine

Expériences et modélisations réalisées:

- ✓ mesure du carbone organique dissous (COD)
- ✓ spectres de fluorescence 2D et 3D
 - détermination des rapports $I_a^{250\text{nm}}/I_c^{350\text{nm}}$ (indice de maturité de la MON)
- ✓ titrations acido-basiques des échantillons
 - modélisation par des *quasi-particules* de type I





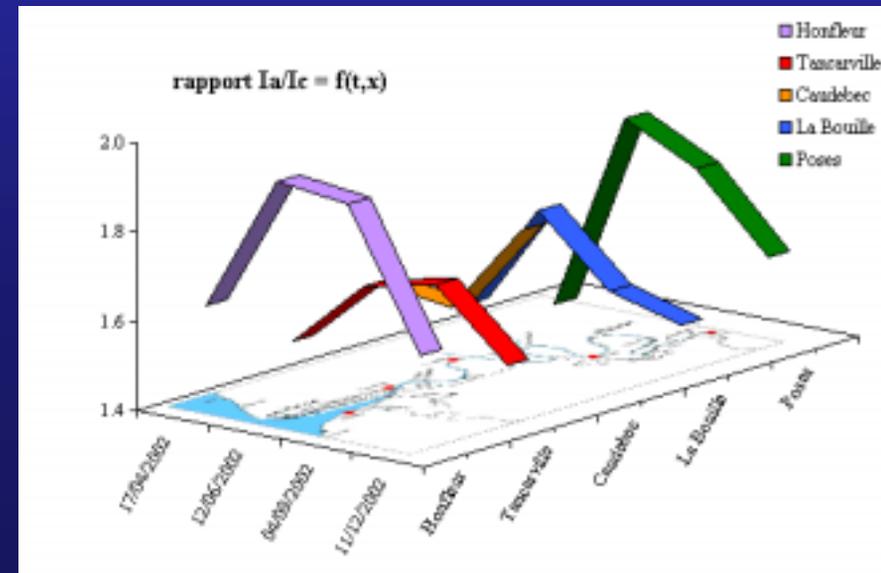
Variations du Carbone Organique Dissous:

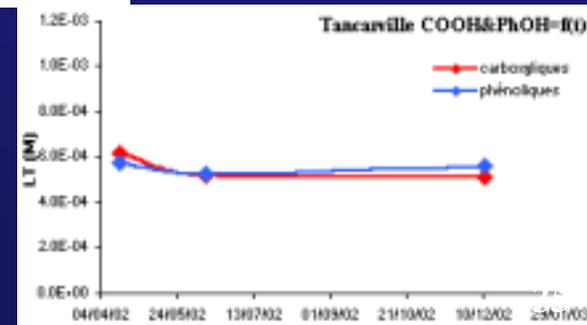
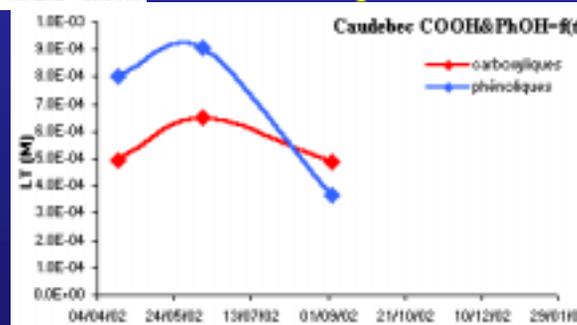
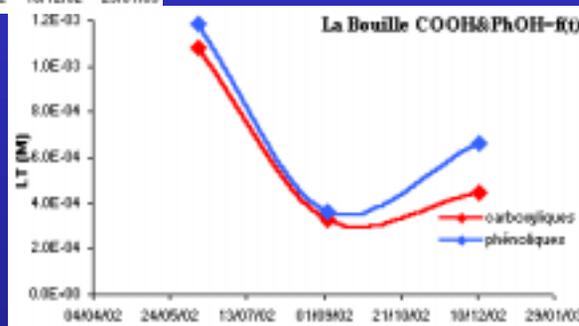
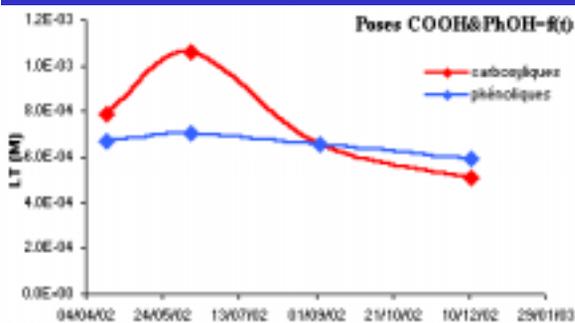
- concentrations plus faibles en période estivale
- pas d'apports quantifiables de la ville de Rouen (entre La Bouille et Caudebec)
- décroissance régulière de l'amont à l'aval

Variations du rapport de fluorescence:

⇒ information sur le degré de maturité de la MON

- augmentation pendant la période estivale ⇔ **production d'une MON juvénile résultant de l'activité biologique**
- couplage avec la diminution de COD?
- maximums à Honfleur (aval) et Poses (amont) ⇔ deux zones de productions?





Variations des concentrations en sites de types carboxylique et phénolique:

- diminution de la concentration en sites d'amont en aval
- comportement différent suivant les stations
- plus de sites carboxyliques en amont
- apport en sites phénoliques (origine anthropique ou terrigène) de **Rouen** ⇔ **modification de la MON** (pas d'apport de COD)
- en intégrant le COD ⇔ variations forts de la densité en sites

⇒ **MON plus réactive en période estivale**

Modélisation des propriétés d'acidité: influence de la teneur en COD

Objectif: étudier l'influence de la teneur en COD sur la détermination des propriétés d'acidité de MON

Échantillons analysés:

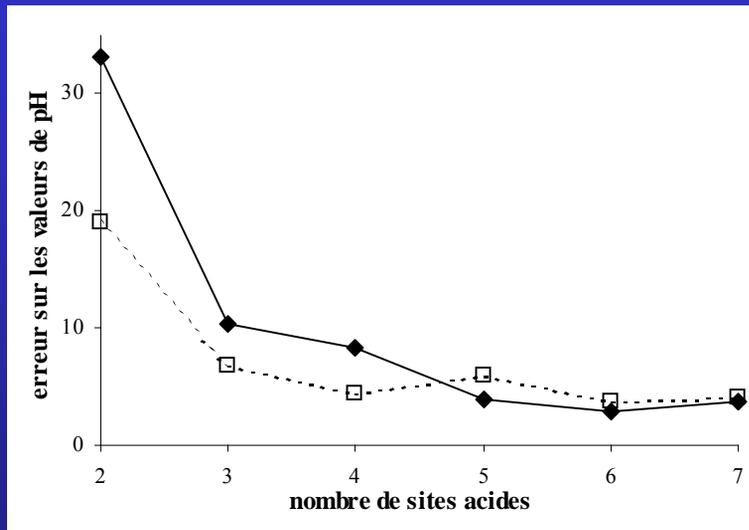
- solutions concentrées et diluées d'AF et AH Laurentian River: 225 à 4 ppm de COD
- solutions modèles d'acétate + phénol concentrées et diluées
- échantillons naturels: Seine Aval 2

Expériences réalisées:

- titrations acido-basiques
- traitement des courbes: $\text{pH} = f(V_{\text{KOH}})$
- détermination par *PROSECE* des propriétés d'acidité

Modélisation des propriétés d'acidité: influence de la teneur en COD

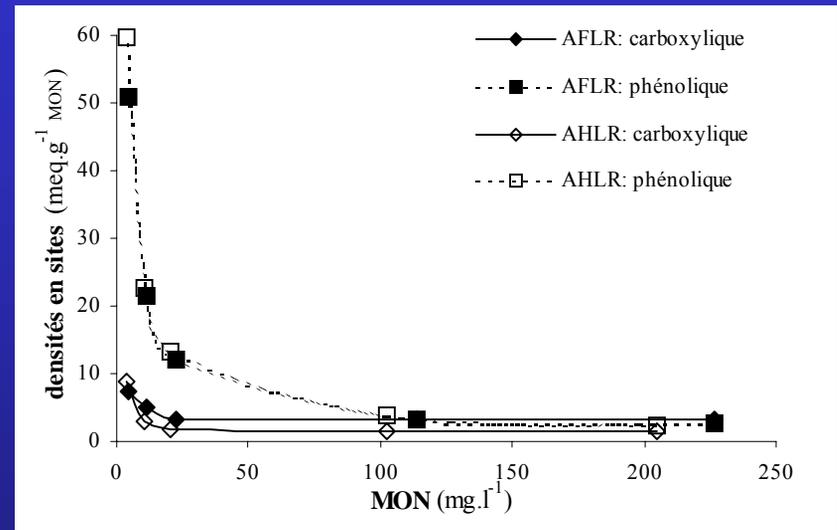
Solutions concentrées d'AFLR et AHLR:



erreur sur la modélisation par *PROSECE* des titrations potentiométriques de solutions d'AFLR (◆) et AHLR (□) en fonction du nombre de sites

⇒ Combinaison retenue: 3 sites de type carboxylique et 3 de type phénolique

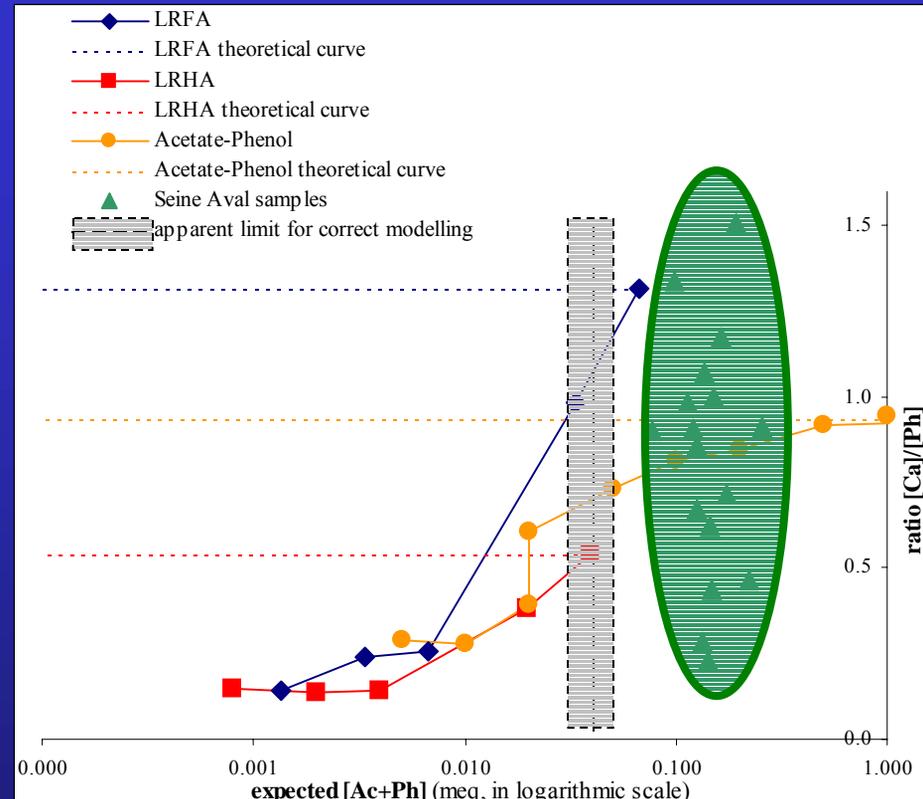
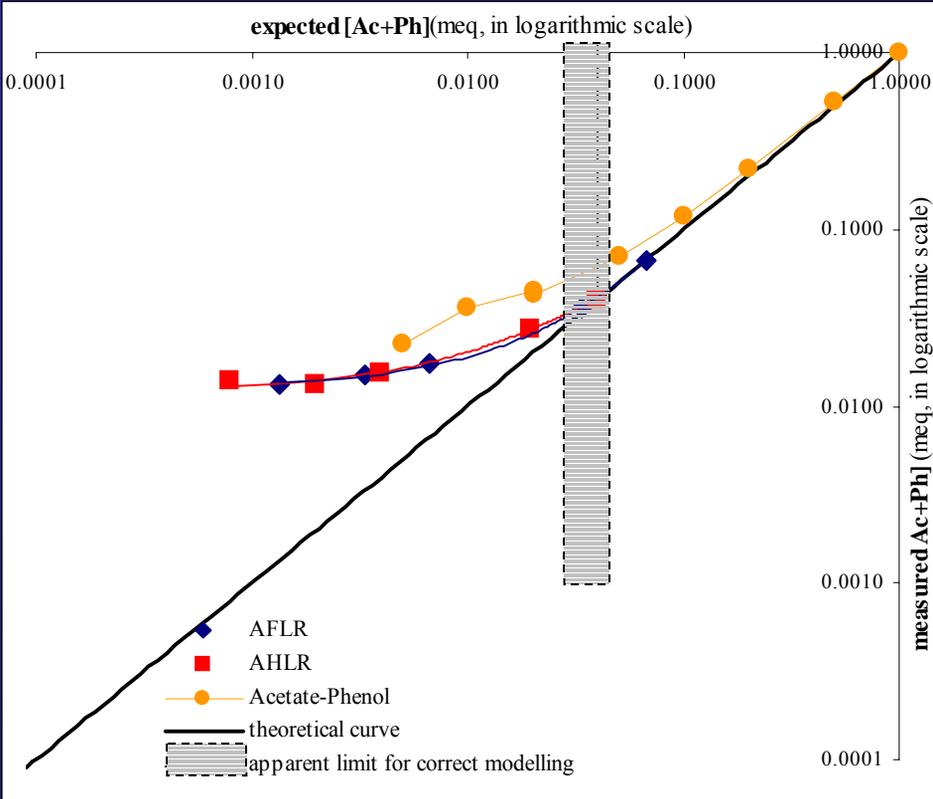
Solutions diluées d'AFLR et AHLR:



Densités en sites de type carboxylique et de type phénolique optimisés

à teneur en COD faible: erreurs sur la modélisation, surtout pour les sites de type phénolique ⇔ changement du ratio carboxylique/phénolique

Limite pour une modélisation correcte



Concentration totale en sites optimisée et rapport carboxylique/phénolique en fonction de la concentration totale en sites attendue (Acétate-Phénol, MO extraite, MON)

=> Définition d'une valeur limite de concentration totale en sites, en dessous de laquelle la modélisation est incorrecte: **0.04 meq**

=> **échantillons de Seine Aval**: concentration en sites acides > limite, COD faible

⇔ MON + colloïdes inorganiques ?

Plan de l'exposé:

- Problématique
- Modélisation des propriétés de complexation et d'acidité de la Matière Organique Naturelle
- Techniques d'analyses spécifiques aux interactions entre la MON, les métaux traces et le proton
- Applications à des systèmes naturels
- Conclusions et Perspectives

Conclusions:

- Utilisation de *quasi-particules* – définition d'un *chimio-type* pour représenter les propriétés de la MON
 - ⇒ modélisation des propriétés de complexation de la MON vis-à-vis des métaux traces ET du proton, et les phénomènes de compétition
 - ⇒ obtention de paramètres de complexation directement intégrables dans un model de transport de contaminants (MOCO-IFREMER)
 - ⇒ traçage du comportement de la MON dans des milieux complexes
- Développement de *PROSECE*:
 - ⇒ améliorer de la précision sur la modélisation de données expérimentales
 - ⇒ applications à différents types de données:
 - . voltamétrie (DPASV)
 - . potentiométrie (pH, ISE Cu, Cd, ...)
 - . quenching de fluorescence
- Développement de techniques d'analyses spécifiques:
 - ⇒ titrations *logarithmiques* – DPASV ⇔ augmentation de la fenêtre analytique et de la précision
 - ⇒ analyse simultanée de différents phénomènes

Perspectives:

- Appliquer cette combinaison modélisation – techniques d'analyse:
 - MON d'origines marines: GDR MONALISA, PNEC Nouvelle-Calédonie
 - MON fractionnées, par exemple par SEC, UFTS, ...
- Utiliser d'autres techniques d'analyse:
 - Analyser d'autres interactions: MON - cations majeurs, - autres métaux (Hg, Ag, ...), ...
 - Étendre la fenêtre analytique \Leftrightarrow la gamme de sites analysables
- Faciliter l'utilisation de *PROSECE*
- Corréler cette caractérisation fine à des mesures rapides (spectroscopie de fluorescence)
 - \Leftrightarrow caractériser rapidement les propriétés de MON