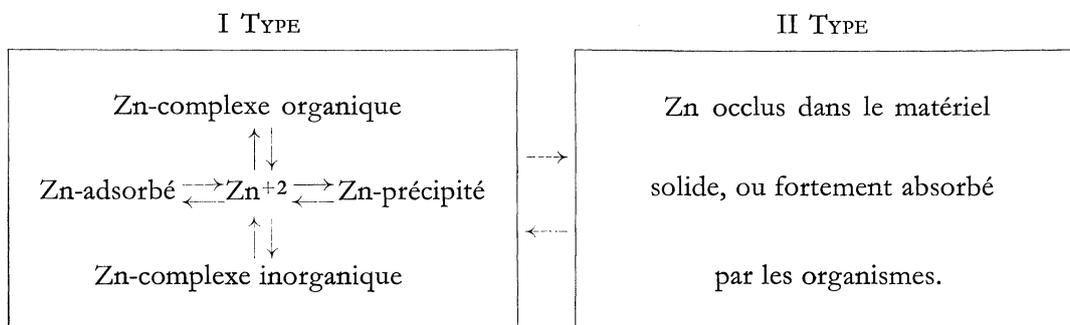


ÉTUDE PRÉLIMINAIRE SUR LA DISTRIBUTION DU ZINC IONIQUE DANS L'EAU DE MER

par G. MACCHI et P. CHAMARD

INTRODUCTION

Du point de vue général la distribution du zinc dans le système marin peut être interprétée selon le schéma suivant :



où sont mis en évidence les différents états dans lesquels ce métal se trouve en mer. On peut donc faire une première distinction entre deux types différents de zinc : un type qui peut être traité par les simples lois de la chimie-physique, car les différentes formes dont il s'explique sont en équilibre chimique et cet équilibre est atteint très vite et un autre type qui lui aussi fait partie du système, mais ne peut être traité d'aucune manière du point de vue de la seule chimie, parce que les phénomènes sont beaucoup plus complexes.

Nous fixerons notre attention seulement sur le premier type duquel les différents équilibres sont tous représentés en relation avec la forme soluble correspondante au simple zinc ionique avec la charge positive 2^+ . En ce qui concerne l'équilibre entre le zinc ionique chargé 2^+ et le zinc précipité comme hydroxyde ou sous forme d'hydroxyde de carbonate, on peut tout de suite établir que cet équilibre a une valeur surtout théorique, en ce sens que le produit de solubilité représente seulement une limite supérieure de la concentration du zinc ionique dans l'eau de mer. En effet tous les chercheurs sont d'accord sur des valeurs plus faibles que la valeur de la concentration d'équilibre du zinc ionique dans une solution saturée d'hydroxyde ou de carbonate.

Les autres équilibres, au contraire, ont tous une signification actuelle et peuvent directement influencer la concentration du zinc ionique.

Cet élément donne facilement des complexes, soit avec les substances organiques soit avec les substances inorganiques dissoutes dans l'eau de mer. Mais, en ce qui concerne les complexes organiques, le zinc trouve des concurrents importants dans certains cations avec un nombre d'oxydation plus haut comme l' Al^{3+} , le Ti^{4+} , le Fe^{3+} etc. et à parité de charge dans des métaux de transition comme le Cu^{2+} , le Ni^{2+} etc. pendant que des substances comme l'EDTA

peuvent donner préférentiellement des complexes avec les métaux alcalino-terreux. Il semble donc peu probable que les substances organiques dans des conditions de concentration normale, environ 1 mg/l, puissent influencer la concentration du zinc ionique. Toutefois une plus profonde connaissance des substances organiques présentes dans la mer est nécessaire pour avoir des connaissances plus précises à cet égard.

Au contraire, si l'on considère la grande quantité de chlorures et le caractère faiblement alcalin du milieu, il est très probable qu'une partie du zinc se trouve comme complexe hydroxylé $Zn(OH)^+$ ou bien chloruré $Zn(Cl)^+$.

D'autres anions capables de concourir avec ces deux ne semblent pas possibles, à juger des valeurs des constantes d'équilibre calculées dans le medium avec une force ionique analogue à celle de l'eau de mer. Il est opportun de remarquer à ce point qu'en tout cas il s'agit de complexes chargés positivement, qui peuvent donc migrer vers une cathode de mercure.

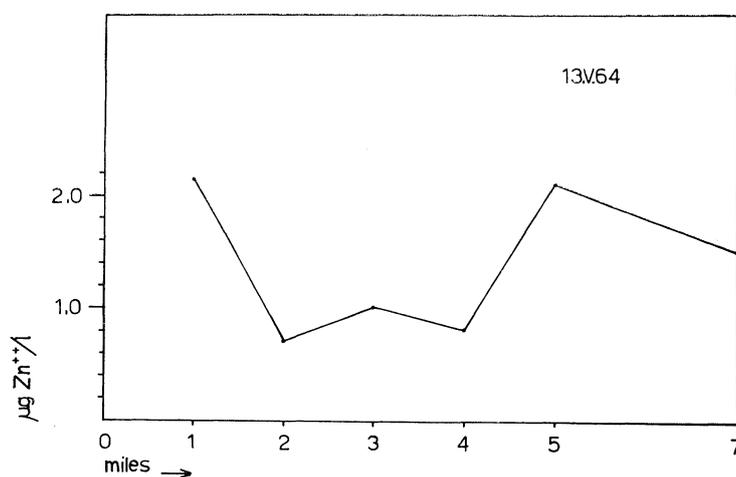


FIG. 1. — Distribution horizontale du zinc ionique à différentes distances de la côte, le long de la route V. Les échantillons ont été pris à 30 m de profondeur.

En outre, le système marin du point de vue de la chimie-physique est extrêmement hétérogène et les phénomènes d'adsorption doivent jouer un rôle important comme facteurs régulateurs de la concentration du zinc ionique. Des données probantes se trouvent d'ailleurs dans la littérature. O'CONNOR et RENN dans une récente publication (1964) ont démontré comme cet élément est facilement adsorbé par le matériel solide en suspension dans les eaux naturelles et comme ce phénomène suit la loi de Freundlich. Ils ont aussi calculé les valeurs des constantes qui en résultent dans l'équation de Freundlich pour certains systèmes. GUTKNECHT a mis en évidence l'adsorption du Zn^{65} à la surface des varechs (seaweeds) (1965).

Tenant donc compte de ces remarques, de la faible valeur du Zn dans l'eau de mer ($5 \mu g/l - 50 \mu g/l$), et de l'extrême complexité et hétérogénéité du milieu, il résulte que la difficulté des investigations, même au simple niveau d'une analyse de la concentration totale du zinc, est évidente. A ce propos, la méthode de l'analyse par radio-activation représente sans doute un moyen spécifique et sensible (RONA et coll., 1962) cependant que son coût élevé rend pratiquement prohibitif son emploi pour la plupart des laboratoires. Les méthodes les plus communément employées se basent sur une mesure spectrophotométrique de l'extinction produite par un complexe coloré du zinc à une longueur d'onde déterminée faisant suite à une séparation préliminaire et à une concentration de l'élément par coprécipitation (PARKER, 1962), ou extraction (FONSELIUS, 1963). BROOKS (1960) fait une analyse spectrographique après une concentration sur des résines échangeuses d'ions. Mais dans toutes ces méthodes, il n'y a rien de définitif regarde à la précision, le coefficient de variation et la valeur de la mesure.

Dans notre recherche on a donc préféré adopter une méthode polarographique, qui a permis la mesure directe du zinc ionique soit Zn^{2+} ou bien $Zn(OH)^+$ ou $Zn(Cl)^+$ présent dans le système marin et qui offre le grand avantage de ne nécessiter l'emploi d'aucun réactif pour la détermination.

Méthode.

La méthode se base sur l'analyse directe des échantillons d'eau de mer préalablement filtrés, par la technique de l'« Anodic stripping voltametry » en employant des électrodes capillaires à goutte de mercure, à longue période d'écoulement.

La sensibilité est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-9} M/div.$ échelle, tandis que le coefficient de variation calculé sur un échantillon contenant $3 \mu g/l$ de zinc ionique a été de 4,5 %. La méthode est spécifique pour le zinc même dans un champ de concentration très haut des autres éléments (MACCHI, 1965).

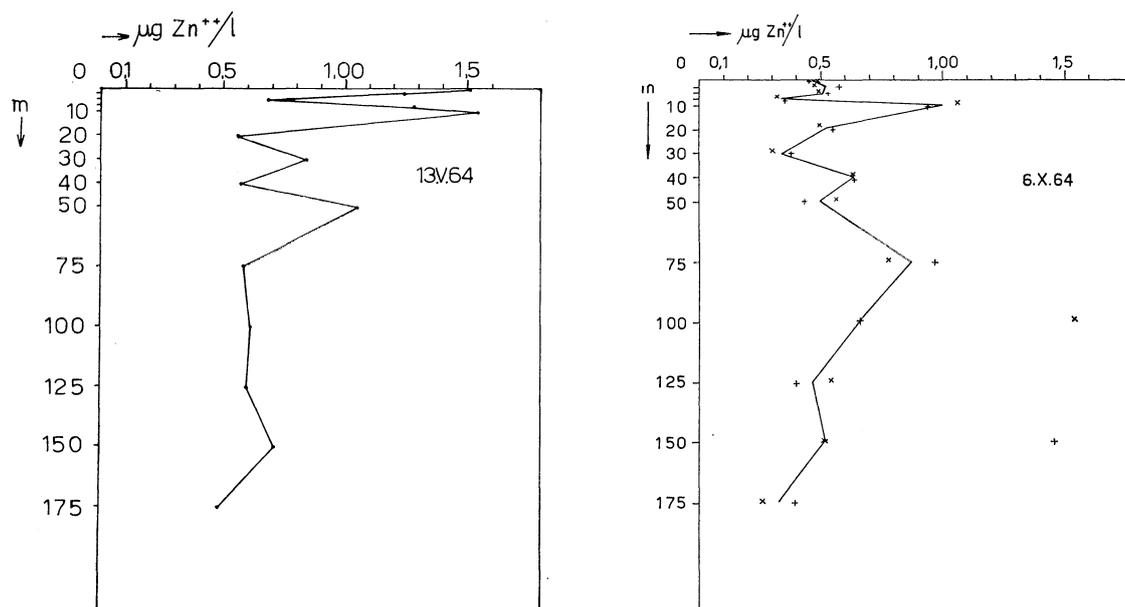


FIG. 2 et 3. — A gauche (fig. 2) distribution verticale du zinc à la station I, croisière du 13-V-64. A droite (fig. 3), distribution verticale du zinc à la station I, croisière du 6-X-64 (nous faisons remarquer que, à cette date, deux échantillons ont été pris à chacune des profondeurs, l'un à 1 m sous l'autre).

Echantillonnage.

Les échantillons ont été pris pendant deux croisières, devant les côtes des « Cinque Terre » dans la station I de la zone d'étude de notre laboratoire décrite dans le travail de BERNHARD et RAMPI (1964). La prise a été effectuée avec des bouteilles de Van Dorn entièrement en polyéthylène, employant un câble de nylon de manière que l'échantillon ne puisse pas venir en contact avec des métaux. Les échantillons ont été conservés à 0°C dans des bouteilles de polyéthylène, précédemment nettoyées avec de l'acide nitrique 1 : 1, puis soigneusement avec de l'eau distillée et bidistillée essayée avec le dithizone, et enfin rincées plusieurs fois avec l'eau de l'échantillon.

Résultats et discussion.

Dans les figures 1 et 2 sont montrés les résultats relatifs à la croisière du 13/V/64. Chaque point représente la moyenne de trois analyses du même échantillon.

Ces résultats montrent une distribution du zinc ionique non homogène, car la concentration de cet élément aux différentes distances peut varier beaucoup. Ces gradients se manifestent aussi entre faibles variations de profondeur. Pour voir si pendant les opérations d'échantillonnage et d'analyse, passaient des contaminations, dans la deuxième croisière on a pris les échantillons en double. Les deux séries ont été conservées de la même manière et enfin ont été analysées séparément (fig. 3).

Cette figure montre que les résultats d'une série d'échantillons concordent assez bien avec les résultats de l'autre et en même temps semblent confirmer ceux des figures 1 et 2. Les résultats discordants de deux échantillons ont été imputés aux contaminations. On n'est pas encore en mesure de tirer des conclusions définitives, même si les données font supposer que la distribution du zinc n'est pas homogène, tandis qu'il semble assez probable d'admettre que les phénomènes d'adsorption peuvent être les responsables d'une telle distribution. Nos prochaines recherches auront pour but de chercher une confirmation à nos résultats et en même temps une éventuelle relation avec les phénomènes d'adsorption.

REFERENCES

- BROOKS (R.R.), 1960. — The use of Ion-exchange enrichment in the determination of trace elements in sea water. — *Analyst*, **85** : 745-748.
- FONSELIUS (S.H.) et KOROLEEF (F.), 1963. — Copper and Zinc content of the water in the Ligurian sea. — IAEA Radioactivity in the sea Publication n° 7.
- GUTKNECHT (J.), 1965. — Uptake and retention of Cesium 137 and Zinc 65 by sea weeds. — *Limnol. and Oceanogr.*, **10** (1) : 58-66.
- MACCHI (G.), 1965. — The determination of ionic zinc in sea water by anodic stripping voltammetry using ordinary capillary electrodes. — *J. electroanalytical chem.*, **9** : 290-298.
- O'CONNOR (J.T.) et RENN (C.E.), 1964. — Soluble-adsorbed Zinc equilibrium in natural waters. — *J. Amer. Water Works Association*, **56** (8) : 1055-1061.
- PARKER (P.L.), 1962. — Zinc in a Texas bay. — *Publications of the Institute of Marine Science*, **8** : 75-79.
- RONA (E.), HOOD (D.W.), MUSE (L.) et BUGLIO (B.), 1962. — Activation Analysis of manganese and zinc in sea water. — *Limnol. and Oceanogr.*, **7** (2) : 201-206.
- BERNHARD (M.) et RAMPI (L.), 1964. — Horizontal microdistribution of marine phytoplankton in the Ligurian sea. — 5th Marine Biological Symposium on « The vertical and horizontal distribution of marine organisms ». EUR 2201.e.
-