

# RECHERCHE DE METAUX DANS L'EAU DU LEMAN

CAMPAGNE 1983

PAR

CLAUDE CORVI

LABORATOIRE CANTONAL DE CHIMIE, GENEVE

## RESUME

*La teneur des divers métaux des eaux du Léman a été déterminée sur des échantillons prélevés à différentes profondeurs à la station SHL 2.*

*Les concentrations des métaux lourds sont, en général, faibles et inférieures aux normes requises pour les eaux de boisson.*

*Cependant, durant la stratification thermique, des concentrations élevées de manganèse sont observées au fond du lac.*

## INTRODUCTION

Le programme quinquennal 1981-1985 de la Commission internationale prévoit la surveillance semestrielle des eaux du Léman. Depuis 1982, l'étude initialement prévue pour quatre profondeurs a été étendue à huit niveaux.

## ECHANTILLONNAGE

Deux campagnes de prélèvements sont effectuées au point SHL 2, le 3 octobre et le 13 décembre 1983, c'est-à-dire pendant la période de stratification thermique des eaux et après homogénéisation partielle.

Les prélèvements sont réalisés à 1, 5, 7.5, 10, 30, 100, 200 et 309 m de profondeur.

De fortes variations saisonnières des concentrations en manganèse ayant été mises en évidence lors des campagnes précédentes dans les échantillons du fond du lac (CORVI 1982), nous avons suivi ces évolutions sur les prélèvements mensuels de 275 à 309 m, tous les 5 m au point SHL 2.

## METHODES

Les dosages sont effectués sur l'eau brute, acidifiée à raison de 0.2 % à l'aide d'acide nitrique suprapur.

Les recherches de plomb, cadmium, chrome, cuivre, fer, manganèse et aluminium sont réalisées par absorption atomique sans flamme (four graphite), soit directement sur l'échantillon acidifié, soit après préconcentration. Le dosage du mercure, par absorption atomique sans flamme également, est effectué sur les échantillons ayant subi, au préalable, une oxydation à reflux par un mélange acides-oxydants. Calcium et magnésium sont mesurés, par absorption atomique, dans une flamme air-acétylène, après dilution de l'eau brute dans une solution correctrice d'interaction à base de nitrate de lanthane.

## RESULTATS

### a. CAMPAGNES COMPLETES

Les résultats concernant les deux campagnes principales sont regroupés dans les tableaux 1 et 2.

Les concentrations relativement élevées de plomb et de cuivre mesurées dans les prélèvements d'octobre ne sont pas reportées dans le tableau 1; elles semblent aberrantes et résultent probablement d'une contamination des échantillons. Les teneurs en cadmium, chrome et mercure sont inférieures aux limites de détection des méthodes utilisées, soit respectivement 0.1 µg/l, 2 µg/l et 0.15 µg/l. Pour ces éléments, les concentrations observées antérieurement sont comprises entre 0.01 et 0.15 µg/l pour le cadmium et entre 1.7 et 6.9 µg/l pour le chrome (BLANC J.P. 1978). Elles sont de l'ordre de 0.012 µg/l pour le mercure (DOGAN S. et al. 1976).

La concentration du cuivre est relativement homogène dans toute la colonne d'eau (à l'exception d'une valeur plus élevée en surface). Par contre, pour l'aluminium, nous observons des valeurs plus élevées dans l'épilimnion.

Les teneurs en fer et manganèse ne varient pas de façon significative en fonction de la profondeur, à l'exception des concentrations observées au fond du lac : fortes teneurs en manganèse dans les deux campagnes, et faibles concentrations de fer, surtout en décembre. Nous reviendrons, dans le paragraphe suivant, sur les phénomènes d'oxydo-réduction qui affectent ces éléments à l'interface eau-sédiment.

Lors de ces deux campagnes, nous n'avons pas observé de fortes teneurs en fer dans l'épilimnion comme c'était le cas en 1982.

Si les concentrations de magnésium sont relativement constantes à toutes profondeurs, il n'en est pas de même pour le calcium dont les teneurs augmentent en s'éloignant de la surface, spécialement pendant la période de stratification thermique des eaux. Le mécanisme de cette diminution du calcium, résultant d'une précipitation de calcite suite à l'activité photosynthétique intense dans les couches superficielles a été décrit par BLANC P. et MONOD R. (1984).

### b. CAMPAGNES "MANGANESE"

La teneur en manganèse des différentes couches du lac, à l'exception du fond, est assez faible. Par contre, de très fortes concentrations sont observées, pendant certaines périodes de l'année, dans les couches très profondes.

Le tableau 3 regroupe, pour différentes profondeurs, les observations de l'année 1983. La figure 1 illustre, pour les 20 derniers mètres, les variations de concentrations mesurées. Il faut signaler que les jours précédant les prélèvements du 30 novembre, une tempête accompagnée de vents violents est venue perturber l'équilibre du lac. Il est possible que les concentrations désordonnées mesurées le 30 novembre et même celles du 13 décembre soient le résultat de mouvements de fond. Ce phénomène n'a aucun lien avec l'instauration d'un gradient de concentration de manganèse comme nous l'observons avant cette date.

Ces augmentations de teneurs près de l'interface eau-sédiments sont à mettre en relation avec les conditions d'oxydo-réduction qui règnent à ces profondeurs au contact des sédiments. STUMM et MORGAN (1981) montrent que, sous certaines situations, en présence d'oxygène, fer et manganèse ne sont stables que sous formes solides oxydées,  $MnO_2$  ou  $FeOOH$ , la concentration des formes solubles étant inférieure à  $10^{-9}$  mole/l, c'est-à-dire bien inférieure à 1 µg/l de métal par litre. Par contre, un abaissement du potentiel redox, conséquence d'une diminution de la concentration en oxygène entraîne une augmentation en manganèse et fer solubles  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ . Si ce phénomène n'est pas perceptible pour le fer, nous pouvons l'observer pour le manganèse, en période de stratification thermique, lorsque les couches profondes s'appauvrissent en oxygène. La figure 2 illustre l'augmentation des teneurs de manganèse soluble au fond, augmentation consécutive à la chute des concentrations d'oxygène.

Dans un deuxième temps, bien que les teneurs d'oxygène restent faibles (septembre et octobre 1983), celles de manganèse diminuent : il y a précipitation de cet élément au-dessus de l'interface eau-sédiment. Cette précipitation induite par l'action de micro-organismes du genre *Metallogenium* (JAQUET et al. 1982) s'accroît d'elle-même, le manganèse soluble s'adsorbant sur des particules de précipité (CHAPNICK et al. 1982). JAQUET et collaborateurs montrent que d'autres métaux, cadmium et zinc, par exemple, sont également entraînés par adsorption sur ce précipité.

## CONCLUSIONS

Les concentrations des métaux lourds étudiés dans l'eau du Léman sont faibles, bien inférieures aux normes internationales admises pour les eaux de boisson. (A l'exception du manganèse dont les teneurs, au fond du lac, dépassent à certaines périodes de l'année les valeurs recommandées. Précisons que pour ce métal, les valeurs recommandées ne le sont pas à titre toxicologique, mais pour des raisons techniques : au-dessus d'une certaine concentration, le manganèse souille les canalisations et le linge, avec risques de dépôts dans les systèmes de distribution d'eau).

## BIBLIOGRAPHIE

- BLANC, J.P., (1978) : Méthodes de préconcentrations pour l'analyse panoramique d'éléments traces dans les eaux douces, par activation neutronique. Thèse No 1874 (1978) Faculté des sciences. Genève.
- BLANC, P. et MONOD, R., (1984) : Rapport de synthèse de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman. Chapitre 3.2.5 : "Equilibres carboniques et paramètres associés". A paraître.
- CHAPNICK, S., MOORE, W. et NEALSON, K., (1982) : "Microbially mediated manganese oxidation in a freshwater lake", *Limnol. Oceanogr.* 27, 1004-1014.
- CORVI, Cl., (1982) : Recherches de métaux dans l'eau du Léman. Commission internationale pour la protection des eaux du Léman. Rapport campagne 1982, pages 61-64.
- DOGAN, S., et HAERDI, W., (1976) : Some applications of separation of mercury on metallic copper to environmental samples and its determination by flameless atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chem. Acta*, 84, 89-96.
- JAQUET, J.M., NEMBRINI, G., GARCIA, J. et VERNET, J.P., (1982) : The manganese cycle in lac Léman, Switzerland : the role of *Metallogenium*. *Hydrobiologica*, 91, 323-340.
- STUMM, W. et MORGAN J.J., (1981) : *Aquatic Chemistry*, II edition, 454-456.

TABLEAU 1 - Echantillons du 3 octobre 1983

Profondeur m	Température °C	Calcium mg/l	Magnésium mg/l	Fer µg/l	Manganèse µg/l
1	17.8	39.8	5.9	6.0	0.5
5	17.4	38.2	5.9	4.5	0.8
7.5	15.8	39.2	6.2	6.5	0.5
10	14.3	39.9	5.6	8.0	0.5
30	6.8	46.4	6.3	5.0	0.5
100	6.0	48.9	6.2	9.0	0.5
200	5.7	47.5	6.2	8.0	1.5
Fond	5.6	50.3	6.4	3.5	170

TABLEAU 2 - Echantillons du 13 décembre 1983

Profondeur m	Température °C	Calcium mg/l	Magnésium mg/l	Fer µg/l	Manganèse µg/l	Cuivre µg/l	Aluminium µg/l
1	7.2	42.5	6.2	9.1	0.3	1.7	10.4
5	7.0	40.6	5.8	9.8	0.3	0.4	8.3
7.5	7.0	42.6	5.9	9.1	0.5	0.2	10.4
10	7.0	43.4	6.0	10.0	3.2	0.3	9.2
30	6.7	42.0	5.7	9.8	1.0	0.5	9.8
100	6.0	43.6	6.2	8.2	0.8	0.3	< 5
200	5.6	45.3	6.1	12.7	3.9	0.7	< 5
Fond	5.5	46.2	6.0	1.8	65.7	0.3	< 5

TABLEAU 3 - Concentrations de manganèse dans les couches profondes (µg/l) - SHL 2

Profondeur (m) Date du prélèvement	275	280	285	290	295	300	305	Fond - 1 m
7 mars 1983	6.5	7.0	5.0	10.0	7.5	8.5	7.5	8.5
11 avril 1983	2.5	2.5	4.0	5.0	3.5	3.5	7.0	7.0
25 avril 1983	2.5	4.0	< 1	2.5	29.5	21.0	28.0	20.0
24 mai 1983	6.5	9.4	10.3	11.1	29.0	29.0	43.6	37.8
20 juin 1983	5.0	6.7	6.3	7.3	8.4	10.1	55.0	65.1
19 juillet 1983	3.3	4.2	4.0	5.2	13.1	21.8	29.8	174.0
22 août 1983	5.0	6.3	9.4	8.9	23.8	32.5	132.3	245.4
19 septembre 1983	5.8	6.2	7.7	10.9	8.6	8.9	37.3	205.2
3 octobre 1983	-	-	-	-	-	-	-	170
17 octobre 1983	3.5	7.0	4.1	5.2	-	19.0	-	31.4
30 novembre 1983	20.2	34.6	26.4	24.0	28.8	19.0	91.5	88.8
13 décembre 1983	4.0	10.4	12.9	28.5	-	71.7	87.1	88.0
20 février 1984	4.4	5.8	6.9	5.5	4.4	5.0	8.1	8.3

FIGURE 1 : EVOLUTION DES TENEURS EN MANGANESE DES COUCHES PROFONDES

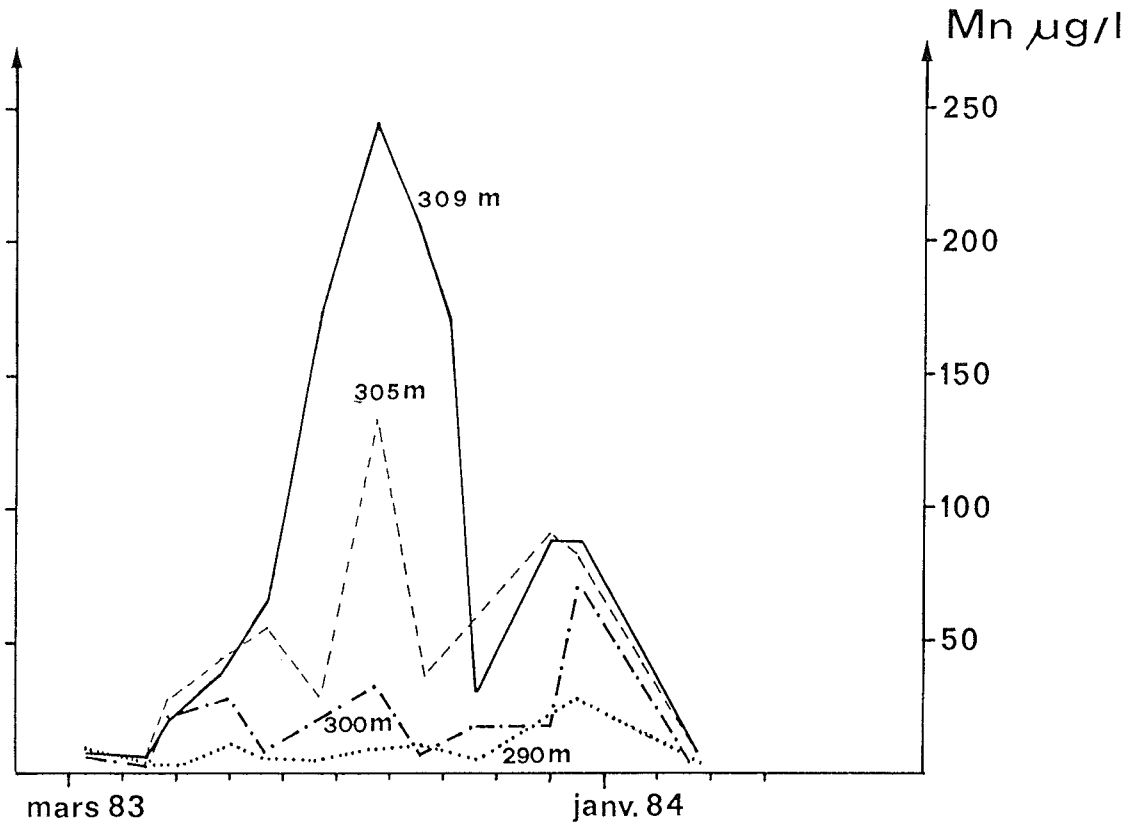


FIGURE 2 : EVOLUTION COMPAREE DES CONCENTRATIONS D'OXYGENE ET DE MANGANESE AU FOND (309 M)

