

Stabilité et solubilité des complexes formés entre le cuivre, le plomb, le zinc et les acides fulviques

A. HATIRA⁽¹⁾
 T. GALLALI⁽¹⁾
 J. ROUILLER⁽²⁾
 B. GUILLET⁽³⁾

RESUME

La stabilité des complexes formés entre des acides fulviques et le cuivre le plomb et le zinc a été testée par titrage potentiométrique et les constantes de stabilité ont été évaluées selon les méthodes d'IRVING et ROSSOTTI (1953), GREGOR *et al.* (1955) adaptées aux substances humiques par BIZRI *et al.* (1984). On montre ainsi, qu'à pH 5, les complexes du plomb et du cuivre ont à peu près la même stabilité alors que le zinc forme des complexes bien moins stables.

Des indications sur la solubilité des complexes ont été obtenues en faisant varier la concentration des éléments par rapport aux acides fulviques. Il apparaît que les complexes du plomb forment aisément des agrégations de micelles alors que ceux du cuivre et surtout du zinc demeurent solubles.

La stabilité des complexes du plomb et leur faible solubilité expliqueraient pour partie l'accumulation du plomb dans les horizons humifères des sols.

MOTS CLES : acides fulviques - titrages protométriques - mobilité des complexes - floculation.

STABILITY AND SOLUBILITY OF COMPLEXES FORMED WITH FULVIC ACIDS AND COPPER, LEAD AND ZINC

The stability of complexes formed with fulvic acids and copper, lead and zinc was estimated using the method of potentiometric titration. The fulvic acids were extracted from a « sol humo-calcique » (lithic rendoll) of Tunisia, and then purified and titrated in absence and in presence of metallic ions.

The titration of fulvic acids only makes it possible to evaluate a weak acidity composed of carboxylic groups (Afo of Table 1) : figure 1 shows the variations of the ionisation coefficient (α_a) as function of pH. Supplies of metallic ions in given conditions (known ratio ligand/metal (R) with ligand being defined as the titrable weak acidity) indicate (Figure 1) the competitive effects between the metallic ions and the protons of carboxylic groups. So, for the same ratios (for example R = 2) Cu and Pb, displacing much more protons than Zn, appear to be much more complexed with organic ligands than Zn.

*The exploitation of titration curves according to the method of IRVING and ROSSOTTI (1953), leads to the establishment of the formation curves of the complexes (Figures 2 and 3). From these curves, the stability constants were computed by the method of GREGOR *et al.* (1955) revised and adapted to the specificity of humic substances by BIZRI *et al.* (1984). So, it was found that Cu and Pb complexes have approximately the same stability whereas Zn forms less stable complexes.*

(1) Faculté des Sciences de Tunis, Département de Géologie, Tunis, 1060 Tunisie.

(2) Centre de Pédologie Biologique, CNRS, B.P. 5, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy Cédex.

(3) Université d'Orléans, Laboratoire de Géochimie Organique et Biogéochimie, B.P. 6759, 45067 Orléans Cédex 2.

The solubility of the complexes was tested at pH 5 in experiments consisting in observing the coflocculation of metals and organic carbon as a function of variations of metallic ion concentrations. Figure 5 shows that Pb complexes cause particle aggregation much more easily than Cu and Zn complexes. The relatively high stability of the Pb-complexes and their low solubility could explain the lead accumulation in the humiferous soil horizons.

KEY WORDS : soil fulvic acids - protometric titration - mobility of complexes - flocculation.

INTRODUCTION

L'affinité des ions métalliques dits lourds pour les matières organiques des sols est reconnue depuis très longtemps (KONONOVA, 1966, cite la recherche pionnière de BERZELIUS). Depuis les premiers travaux de MILLER et OHLROGGE (1958), beaucoup de chercheurs ont tenté d'adapter les méthodes mises au point par les chimistes pour évaluer la stabilité des associations formées, en milieu liquide, entre métaux et substances humiques. Un inventaire critique des méthodes et des résultats qu'elles ont permis d'obtenir est présenté dans les travaux de synthèse de SCHARFF (1985), STEVENSON et FITCH (1986).

SCHNITZER et HANSEN (1970) ont été parmi les premiers chercheurs à comparer la stabilité des complexes formés selon des procédés identiques entre les acides fulviques et divers ions métalliques. Selon leurs résultats, le cuivre serait plus complexable que le plomb et le zinc. Par ailleurs, on considère souvent qu'un complexe stable est un complexe soluble, ce qui implique une solubilité du métal complexé au moins équivalente à celle qu'il aurait à l'état libre.

Ce point de vue semble peu acceptable. En effet, les molécules complexantes des solutions fulviques sont, avant tout, des macromolécules déformables, sensibles aux propriétés des solutions (pH ; force ionique ; effets des cations). Il s'agit avant tout de pseudo-solutions constituées de polycondensats organiques pouvant se présenter à l'état dispersé ou floculé. Les recherches d'ANDREUX (1978), de PORTAL *et al.* (1977) ont bien montré avec des macromolécules de type humique, que la complexation des ions métalliques Al^{3+} et Fe^{3+} pouvait ne pas étendre le domaine de solubilité de ces éléments.

La recherche présentée concerne les associations créées entre les macromolécules fulviques et les ions Cu^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} . Elle vise d'abord à comparer la stabilité des complexes dont on évalue les constantes par une méthode de titrage potentiométrique et ensuite à saisir des différences de comportement, dispersion ou floculation, des associations organo-métalliques.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

A) CARACTÉRISATION DES ACIDES FULVIQUES

1. Préparation et purification

Les acides fulviques ont été extraits d'un horizon A_0A_1 d'un sol humo-calcaïque prélevé dans la région de Sakiet Sidi Youssef en Tunisie. Après décarbonatation par HCl et tamisage sous eau, on a isolé la fraction inférieure à $50 \mu m$ d'où l'on a

extrait par NaOH N/10 les composés humiques alcalino-solubles.

Les acides fulviques restant en solution après acidification (pH 2) et centrifugation ont été purifiés par dialyse contre de l'eau distillée (membrane 1 000) et ont été décationisés par percolation sur une colonne de résines H⁺ échangeuses d'ions (Amberlite IR 120).

La concentration en carbone organique de la solution fulvique a été déterminée au moyen de l'Analyseur de carbone de Carlo Erba.

2. Caractéristiques fonctionnelles des acides fulviques

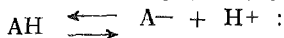
L'acidité totale et la contribution des différents types de groupements fonctionnels des acides fulviques ont été déterminées par titrage potentiométrique selon la méthode de McCALLUM et MIDGLEY (1975) exposée par BIZRI *et al.* (1984) et par APLINCOURT *et al.* (1988). Les courbes de titrage direct transformées en fonction de GRAN linéaires et la courbe dérivée dpH/dv (v est le volume de base titrante) permettent de déterminer des acidités fortes, principalement minérales, des acidités carboxyliques faibles (Afo) et phénoliques très faibles (Atfo).

A partir des données du titrage, les règles de neutralité électrique et de conservation de masse des solutions autorisent le calcul :

— du coefficient de dissociation des groupements acides faibles ou très faibles :

$$\alpha_a = (A^-)/C_A \quad (1)$$

— de la constante stoechiométrique K_a correspondant à l'équilibre



$$K_a = (A^-) (H^+) / (AH) \quad (2)$$

C_a est la concentration totale des sites d'acides faibles ou très faibles ; c'est aussi la somme des concentrations des sites dissociés (A⁻) et dissociables (AH).

Il est connu (POSNER, 1964) que cette constante stoechiométrique varie avec le pH et le coefficient de dissociation des polyacides humiques, de sorte qu'un de ses points caractéristiques est la constante apparente moyenne Km (ou pKm = - log Km) définie lorsque 50 % des groupements fonctionnels sont dissociés.

pH	C. org. (mg/l)	Acidité faible		Acidité très faible	
		Afo (mé/l)	pKm	Atfo (mé/l)	pKm
3,05	120	0,804	4,59	0,164	9,32

Tableau I : Caractéristiques fonctionnelles et concentration en carbone organique de la solution d'acides fulviques ($\mu = 0,1$ M (NaClO₄) ; T = 25°C).

Functional characteristics and organic concentration of the fulvic acid solution.

Les valeurs présentées dans le tableau I font état d'une acidité faible carboxylique dominante (Afo = 0,804 mé/l), 84 % de l'acidité titrable organique étant de nature carboxylique.

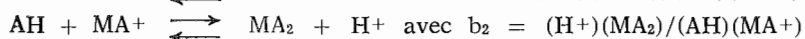
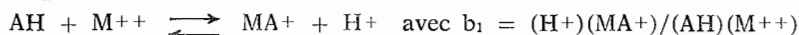
B) MÉTHODES D'ÉTUDE SUR LA STABILITÉ DES COMPLEXES

1. Démarche opérationnelle et rappel théorique

Les constantes de stabilité des complexes acides fulviques-métaux (Cu, Pb, Zn) ont été déterminées selon la méthode potentiométrique (GREGOR *et al.*,

1955 ; STEVENSON *et al.*, 1973) et très précisément par la méthode de IRVING et ROSSOTTI (1954) qui permet de comparer les courbes de titrages des solutions fulviques dopées ou non par des ions métalliques. Plusieurs titrages sont effectués à partir de rapports de concentration de ligands sur métaux (L/M) différents. La concentration en ligands est définie comme l'acidité totale titrable : dans ce qui suit, nous l'assimilerons à l'acidité carboxylique faible.

L'évaluation des constantes de stabilité est basée sur les compétitions entre l'ion métallique et les protons des sites complexants. La démarche opérationnelle mise au point par GREGOR *et al.* (1955) pour les polyacides macromoléculaires et adaptée aux substances humiques par STEVENSON *et al.* (1973) vise à quantifier les échanges entre les protons et les ions métalliques (M) à la surface des sites réactionnels. Pour simplifier, on envisage avec STEVENSON *et al.* (1973) la formation de complexes de type MA⁺ et MA₂ caractérisés par des constantes d'équilibre expérimentales successives b₁ et b₂.



Pour chaque valeur de pH, le nombre moyen de sites complexants liés à un ion métallique (\bar{r}) est donné par :

$$\bar{r} = [(\text{MA}) + 2(\text{MA}_2)] / [(\text{m}) + (\text{MA}) + (\text{MA}_2)] \quad (3)$$

où (m) est la concentration en ions libres métalliques. Cette relation est équivalente à la suivante :

$$\bar{r} = [C_A - (\text{HA}) - (\text{A}^-)] / C_M \quad (4)$$

où C_A et C_M sont respectivement la concentration totale des sites complexants acides et des ions métalliques.

Pour introduire dans l'équation 4 les valeurs des concentrations des sites complexants non dissociés (AH), on a utilisé la relation suivante :



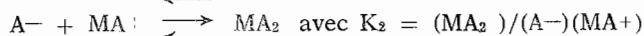
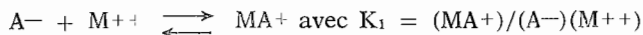
où α_m est le coefficient apparent de dissociation des groupements carboxyliques faibles déduits des courbes de titrage des acides fulviques en présence des ions métalliques. Les détails de la méthode d'évaluation des α_m sont décrits chez BIZRI *et al.* (1984).

La concentration en sites libres dissociés (A⁻) est évaluée par la relation :

$$(\text{A}^-) = K_a (\text{HA}) / (\text{H}^+) \quad (6)$$

Conformément aux démonstrations de BJERRUM reprises par GREGOR *et al.* (1955) le tracé $\bar{r} = f [-\log[(\text{HA})/(\text{H}^+)]]$ permet d'évaluer aux demi-valeurs de \bar{r} , les constantes d'équilibre expérimentales ou opérationnelles successives b₁ : ($\bar{r} = 0,5$) et b₂ : ($\bar{r} = 1,5$).

En réalité, ces constantes d'équilibre sont d'un usage moins fréquent que les constantes de formation qui correspondent à l'écriture suivante des réactions de complexation



On voit qu'avec $K_a = (\text{A}^-)(\text{H}^+) / (\text{AH})$ on relie les constantes d'équilibre b₁, b₂... b_i aux constantes de formation classiques K₁, K₂, K_i.

$$K_i = b_i / K_a \quad (7)$$

2. Technique de titrage

Les mesures potentiométriques ont été réalisées en cellule thermostatée à 25°C dans un milieu de force ionique μ = 0,1 (NaClO₄) et sous atmosphère

d'azote avec NaOH 0,1 N comme base titrante. Le volume total à titrer était de 200 ml comprenant :

— 10 ml d'acide perchlorique en quantité telle que sa concentration dans la cellule de titrage soit de $5,8 \times 10^{-3}$ mol/l ;

— 150 ml de la solution d'acide fulvique, ce qui ramène à 0,603 mé/l la concentration des acides faibles titrables (c'est la valeur C_a des équations 1 et 4) ;

— un volume variable (< 15 ml) de solution mère d'ions métalliques déposé dans la cellule de façon que le rapport ligand/métal (chacun exprimé en mé/l) soit connu. Les sels utilisés étaient du nitrate de Pb et Zn et du perchlorate de Cu ;

— 10 ml de NaClO₄ 2N, et de l'eau permutée en quantité suffisante pour atteindre 200 ml.

La chaîne de mesure comprend un pH-mètre millivoltmètre ORION, une burette automatique asservie METROHM, une électrode combinée ORION saturée NaCl, un microprocesseur et un logiciel permettant l'acquisition automatique des données (potentiel et volume de soude ajoutée).

C) MÉTHODE D'ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DES COMPLEXES

5 ml de la solution-mère d'acides fulviques amenée à pH 5 par NaOH N/10, ont été mélangés à 5 ml d'une solution d'ions métalliques de concentration variable. La concentration en carbone organique est alors de 58 mg/l. Les concentrations en ions métalliques varient de 0,39 à 7,80 mé/l pour Cu, 0,12 à 5 mé/l pour Pb et 0,5 à 6 mé/l pour Zn.

Les mélanges ont été agités par retournement pendant 4 h à la température ambiante puis après repos à 4°C pendant une nuit, ils ont été centrifugés à 18 000 g. Les solutions surnageantes ont été microfiltrées (Sartorius, membrane de 0,01 µm) et on a dosé le carbone organique et les métaux dans la fraction microfiltrée. Des témoins sans métaux ou sans matière organique ont subi les mêmes traitements et analyses.

La concentration en carbone organique des solutions microfiltrées a été déterminée par mesure de la densité optique à 330 nm. Cette méthode a été retenue après que nous ayons montré qu'à cette longueur d'onde, les ions métalliques n'altèrent pas une relation linéaire établie entre une gamme de concentration variable d'acides fulviques et la densité optique (HATIRA, 1987). Les ions métalliques ont été dosés par absorption atomique. La part du carbone organique et des ions métalliques cofloculés a été déduite des différences de concentrations initiales et finales.

RESULTATS

A) RÉACTION DE COMPLEXATION ORGANO-MÉTALLIQUE

La variation des coefficients d'ionisation des fonctions acides faibles carboxyliques avec le pH (Fig. 1) est une façon indirecte de représenter les courbes $\text{pH} = f(v)$ de titrage. Deux faits essentiels apparaissent.

Premièrement, toutes les courbes des coefficients α_m sont situées à la droite de la courbe α_a . Cela signifie que pour une valeur de pH donnée, la seule présence des ions métalliques est de nature à provoquer le déplacement des protons des fonctions carboxyliques : les groupements carboxylates créés s'associent donc de préférence avec les métaux. En outre, à pH donné, la libération des protons est d'autant plus grande que le rapport ligand/métal (L/M) est bas.

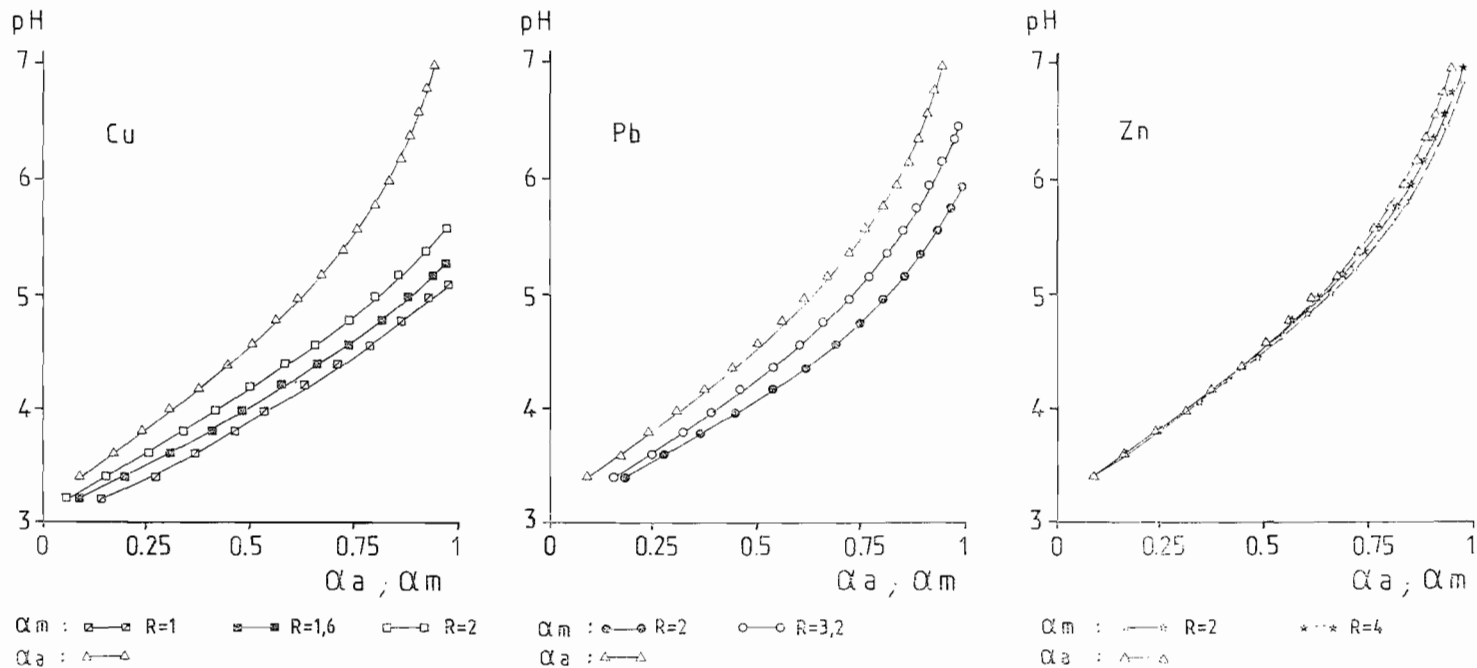


Figure 1 : Relation entre pH et coefficients de dissociation des acides fulviques en absence d'ion métallique (α_a) et en leur présence (α_m) selon des rapports ligand/métal définis (R).

Relationships between pH and dissociation coefficients of fulvic acids titrated without (α_a) or with metallic ions (α_m) present in concentrations defined by R ratios.

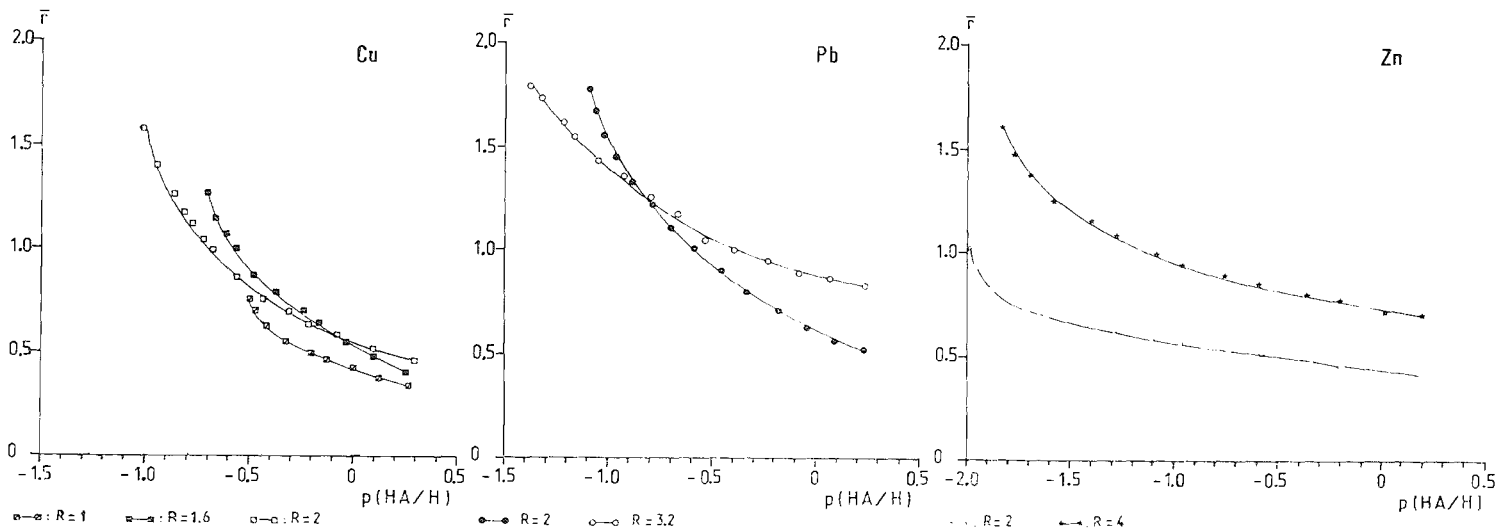


Figure 2 : Courbes de formation des complexes (R est le rapport ligand/métal).

Formation curves of complexes (R is the ratio ligand/métal).

Autrement dit, la concentration des ions métalliques au voisinage des sites de complexation est un paramètre influent qui a conduit STEVENSON *et al.* (1973) à considérer que toute évaluation de constante de stabilité n'est définie que pour un rapport L/M donné.

Deuxièmement, pour des rapports L/M identiques (2 par exemple), le cuivre et le plomb exercent un plus fort déplacement de protons que le zinc. C'est l'indice que Cu^{2+} et Pb^{2+} sont plus aisément complexés que Zn^{2+} .

B) ÉVALUATION DES CONSTANTES DE STABILITÉ DES COMPLEXES

Les courbes de formation des complexes tracées dans le plan $\bar{r} = f(p(\text{AH})/(\text{H}))$ montrent, après BIZRI *et al.* (1984), qu'elles ne se superposent pas pour les différents rapports L/M (Fig. 2). Elles montrent aussi que les complexes de type MA^+ , dont on évalue la constante d'équilibre b_1 graphiquement sur les courbes par la valeur d'abscisse $p(\text{AH})/(\text{H})$ au point d'ordonnée $\bar{r} = 0,5$, sont aisément formés, même pour le zinc, à bas rapport ligand/métal. En revanche, les complexes de type MA_2 ($\bar{r} = 1,5$) ne paraissent avoir une existence probable que pour les hauts rapports L/M.

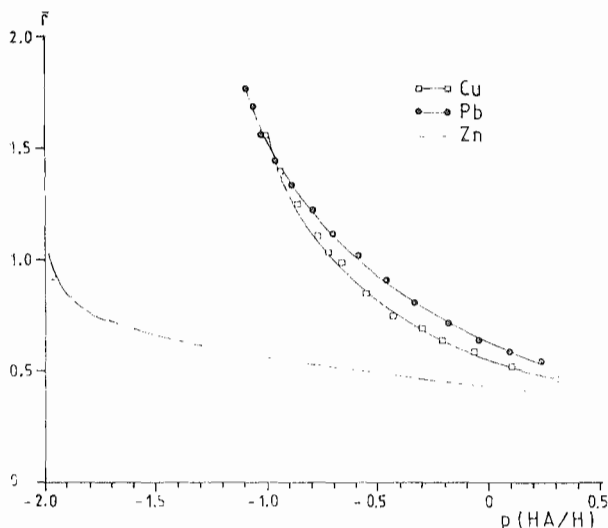


Figure 3 :
Courbes de formation des complexes du cuivre, plomb et zinc pour $R = 2$.
Formation curves of Cu, Pb, and Zn complexes for $R = 2$.

Si l'on regroupe en un seul graphe (Fig. 3) les expériences faites au même rapport L/M = 2, on peut comparer la stabilité des complexes métalliques. On sait que plus les courbes de formation se situent vers la droite, plus le métal est complexable : à l'évidence, Cu^{2+} et Pb^{2+} sont plus complexables que Zn^{2+} .

Le calcul des constantes K_1 de stabilité livre à pH 5 et pour un rapport L/M de 2 des valeurs de $\log K_1$ de 4,2 (Zn) à 4,9 (Pb) et 5,0 (Cu). Ainsi il n'apparaît pas de différence significative de stabilité des complexes du plomb et du cuivre. On a pu en outre observer pour ces deux métaux que la constante K_2 était inférieure à la constante K_1 ($\log K_2 = 3,8$).

Cette particularité reconnue aussi bien avec les substances hydrosolubles de podzol (BIZRI *et al.*, 1988) qu'avec les exsudats racinaires (MENCH *et al.*, 1988) démontre bien que les sites complexants des macromolécules humiques sont des sites d'inégale valeur énergétique, ce qui confirme « la non-équivalence réactionnelle des groupes de même nature chimique » (DISNAR, 1985). Les pre-

miers cations complexés sont fixés sur des sites qui les retiennent plus énergiquement (d'où $\log K_1$ fort) que ceux fixés ensuite ($\log K_2$ plus faible).

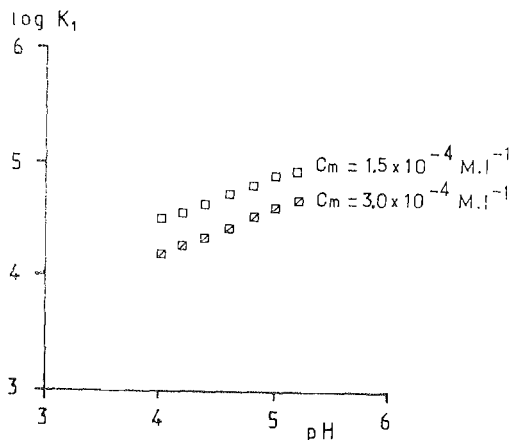


Figure 4 :

Variation de la constante de formation ($\log K_1$) des complexes ACu^+ selon le pH et avec la concentration totale en Cu.

Variation of the formation constant ($\log K_1$) of ACu^+ complexes with pH and with the total Cu concentration.

Enfin, la figure 4 récapitule deux faits essentiels déjà notés chez bon nombre de chercheurs (BIZRI *et al.*, 1984 ; LAMY, 1986 ; APLINCOURT *et al.*, 1988) : la stabilité du complexe de type MA^+ croît avec le pH et avec la dilution des ions métalliques.

C) SOLUBILITÉ DES ASSOCIATIONS ORGANO-MÉTALLIQUES

La figure 5 fait état de la floculation des composés fulviques lorsqu'ils sont mis en présence d'ions métalliques Cu^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} selon des rapports ligand/métal (en mé/l) variant de 2 à 0,1 environ. A pH 5 apparaît un effet de floculation occasionné par les ions métalliques en dehors de toute considération de précipitation d'hydroxydes. Des expériences témoins faites en absence d'acides fulviques ont montré qu'à pH 5, tous les ions métalliques restaient en solution, ce qui est logique puisqu'à ce pH la proportion d'espèces ioniques hydroxylées apparaît comme étant inférieure à 1 % (BAES *et al.*, 1976) aux concentrations mises en jeu (de 4×10^{-3} à 10^{-5} mol/l).

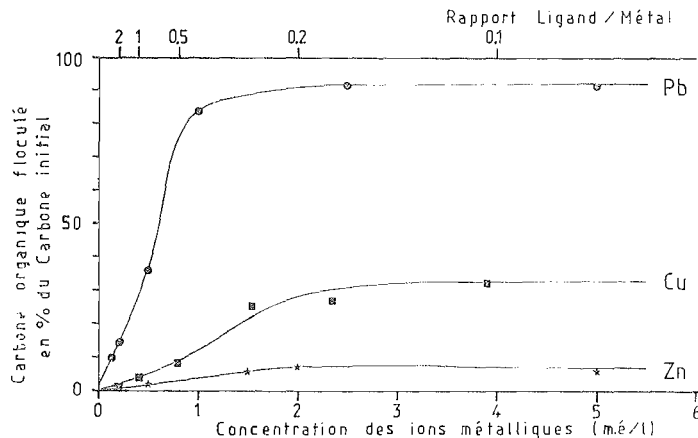


Figure 5 : Floculation des associations organo-métalliques à pH 5. Pourcentage du carbone organique floculé en fonction de la concentration initiale des ions métalliques.

Flocculation of organo-metallic associations at pH 5. Flocculated organic carbon as a function of the initial concentration of the metallic ions.

Les associations établies avec le plomb sont plus flocculables que celles du cuivre. Le zinc n'a un effet appréciable que si sa concentration initiale est au moins le double des acidités titrables ($L/M \leq 0,5$). Pour des concentrations initiales en Pb^{2+} telles que le rapport $L/M = 2$, le flocculat représente plus de 10 % des substances fulviques. Il est clair que la flocculation s'accroît quand la concentration relative des métaux s'élève. Avec des techniques de diffusion de la lumière, BARTOLI *et al* (1987) ont également noté que l'agrégation des complexes organiques du cuivre augmente avec le rapport L/M décroissant. Les complexes du Pb flocculent plus rapidement que ceux du cuivre. Dans les conditions expérimentales d'un rapport $L/M = 0,2$, soit 5 fois plus d'ions métalliques que de charges organiques titrables, 90 % du carbone organique est flocculé avec le plomb et seulement 30 % pour le cuivre.

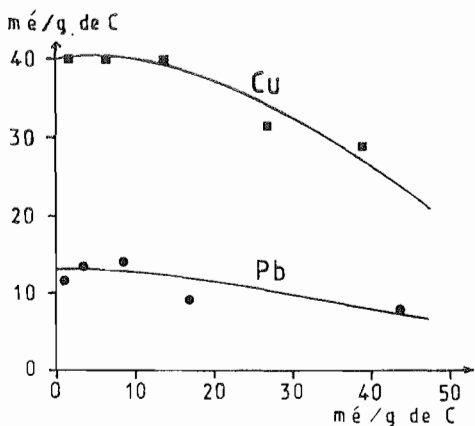


Figure 6 :

Evolution de la phase flocculée : rapport de la masse de métal coprécipitée avec les acides fulviques (en mé/g de C) en fonction du rapport ions métalliques sur carbone organique de la solution initiale.

Evolution of the aggregated phase. Ratio of the metal mass coprecipitated with fulvic acids (expressed as mé/g of C), as a function of the ratio metallic ions over organic carbon of the initial solution.

La figure 6 permet de comparer le pouvoir flocculant du cuivre et du plomb. Les courbes sont établies en portant en ordonnée les caractéristiques de la phase flocculée et en abscisse les rapports métal/C organique de la solution initiale. L'allure décroissante des courbes montre que la flocculation fait intervenir de moins en moins d'ions métalliques au fur et à mesure que l'activité initiale des cations s'élève. Ceci rappelle que les sites de fixation des macromolécules humiques polyfonctionnelles sont loin d'avoir la même équivalence réactionnelle. Mais le fait essentiel est qu'il faut moins de plomb que de cuivre pour assurer la flocculation des complexes, notamment dans les premiers stades de leur formation. Le plomb fixé sur les sites exerce donc un plus fort pouvoir flocculant.

Alors que les propriétés des ions et notamment les différences de potentiel ionique ($I_{Pb} < I_{Cu}$) ne pourraient rendre compte du phénomène, il semblerait que des considérations stéréochimiques soient mieux à même d'expliquer ces différences de comportement.

DISCUSSION

JUSTE (1983) a fait récemment observer que les ordres de grandeur des constantes de formation de complexes métalliques formés avec les macromolécules humiques sont bien inférieurs à ceux des molécules simples, mais qu'il n'en demeure pas moins que la complexation des métaux est un processus important de la chimie des sols. En ce qui concerne le cuivre, le plomb et le zinc, nous avons reconnu, après bien d'autres chercheurs (SCHNITZER et HANSEN, 1970 ; STEVENSON, 1976 ; DISNAR, 1981 ; ADRIAN *et al.*, 1983) que Cu et Pb sont plus complexables que Zn.

La floculation préférentielle des macromolécules fulviques, une fois qu'elles ont complexé Pb, a été vérifiée avec plusieurs types d'acides fulviques (HATIRA, 1987). La floculation ou l'agrégation de ces polyélectrolytes de haut poids moléculaire peut avoir au moins trois causes : importance des liaisons hydrogène, sursaturation des charges anioniques par les cations et enfin phénomène de pontage entre les polycondensats fulviques par des cations di- et surtout trivalents. Dans les conditions expérimentales mises en œuvre, les deux premières causes ne paraissent pas devoir expliquer les différences observées entre Pb et Cu. En effet, en fixant un même pH d'observation (pH 5), on peut penser que les macromolécules se déploient de la même manière. En outre, les forces ioniques étant sensiblement les mêmes pour chaque expérience (pas d'électrolyte ajouté), la neutralisation des charges est exactement assurée par des cations monovalents (Na^+ apporté avec la soude à pH 5).

Pour expliquer la floculation des macromolécules fulviques par le plomb, on pourrait faire appel aux hypothèses de GAMBLE *et al.* (1985). Leurs expériences faites sur la complexation du cuivre et l'agrégation des complexes tendraient à montrer que les complexes bidentés intermoléculaires, c'est-à-dire utilisant deux groupements appartenant à deux polymères différents, seraient floculables alors que les complexes bidentés intra-moléculaires restent dispersibles et solubles. Ces derniers utilisent des ligands adjacents d'un même polymère : les modèles en seraient les complexes de type salicylate ou phtalate.

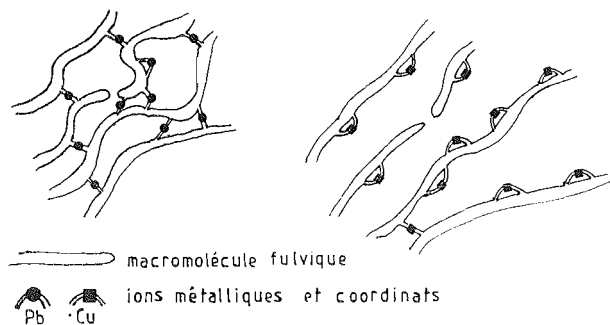


Figure 7 :

Représentation schématique des complexes « pseudo-chélates » du plomb conduisant à l'agrégation et la floculation des complexes et des complexes intramoléculaires du cuivre mieux dispersés.

Schematic representation of the Pb pseudochelates showing a trend to aggregation and of the Cu intramolecular complexes less aggregated.

On peut penser qu'à pH = 5 et pour des rapports L/M voisins de 2 pour lesquels on a la preuve que les complexes MA_2 sont formés, l'agencement des liaisons entre le métal et les ligands diffère pour Pb et Cu. Pour le plomb, une « pseudochélation intermoléculaire » (GAMBLE *et al.*, 1985) favoriserait le rapprochement des macromolécules : le pontage serait le premier pas d'une étape conduisant à des flocs lorsque la concentration en métal s'élève (rapport L/M tendant vers 0,5 sur la figure 5). A l'opposé, les complexes du cuivre résistent à l'agrégation et devraient avoir une structure proche des chélates qu'autorise la distorsion de l'octaédre des orbitales du cuivre (effet Jahn-Teller). On sait en effet que cette déformation induit une complexation plus aisée par les molécules bidentées (RINGBOM, 1967). Le schéma de la figure 7 donne une représentation symbolique de la tendance qu'aurait le plomb à « ponter » les macromolécules entre elles alors que le cuivre interagirait plutôt avec les ligands d'une même macromolécule. Cette représentation s'accorde avec celle proposée par STEVENSON (1977).

CONCLUSION

En conclusion, la relative stabilité des complexes formés entre le plomb et les acides fulviques et l'aptitude qu'ont ces complexes à flocculer et à s'agréger pourraient bien être une des causes de l'immobilisation du plomb dans les horizons humifères des sols acides. La conjugaison des mécanismes de complexation et de solubilisation des complexes expliquerait la mobilité différente du Pb et du Cu dans les sols acides. La moindre solubilité des complexes organiques qu'il forme paraît être à l'origine de l'accumulation du plomb souvent notée dans les horizons superficiels (DENAËYER DE SMET, 1974 ; BRUCKERT *et al.*, 1979 ; REAVES et BERROW, 1984). Le cuivre, formant des complexes aussi stables que le plomb et en outre plus solubles, pourrait plus aisément migrer dans les profils. Son accumulation dans les horizons humifères est bien plus discrète que celle du plomb (BERROW et REAVES, 1985). Quant au zinc, sa mobilité est notoire puisqu'il est moins complexable et garde en conséquence un caractère ionique affirmé. Son destin dans les profils des sols acides pourrait être comparable à celui des alcalino-terreux : échangeable, lixiviable et recyclable.

REMERCIEMENTS : Cette recherche a bénéficié d'un financement du C.N.R.S.-P.I.R.E.N. « A.S.P.-Eau ». Nous remercions E. SCHOULER et J.-M. PORTAL pour l'aide apportée pour la préparation et la caractérisation des acides fulviques.

Reçu pour publication : Janvier 1989
 Accepté pour publication : Janvier 1990

BIBLIOGRAPHIE

- ADRIAN Ph., BONNE M., GUILLET B., HATIRA A., ROUILLER J., BIZRI Y., CROMER M. et SCHARFF J.-P., 1983. — Détermination par titrage potentiométrique des constantes de stabilité de complexes formés entre UO_2^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} et les composés organiques hydrosolubles de podzol. In : *Pétrologie des altérations et des sols*. Coll. Intern. du CNRS, Paris, Juillet 1983 (D. Nahon et Y. Noack, Ed.), p. 100-101 (abstract).
- ANDREUX F., 1978. — *Etude des étapes initiales de la stabilisation physico-chimique et biologique d'acides humiques modèles*. Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Nancy I., 174 p.
- APLINCOURT M., BEE-DEBRAS A. et PRUDHOMME J.-C., 1988. — Complexes du Cuivre (II) avec des molécules modèles de synthèse et implications pour l'interaction du Cuivre avec la matière organique du sol. *Science du Sol*, 26, 3, 157-168.
- BAES Ch. F. Jr. and MESMER R.E., 1976. — *The hydrolysis of cations*. Wiley, Interscience, Pub., 489 p.
- BARTOLI F., HATIRA A., ANDRE J.C. et PORTAL J.M., 1987. — Propriétés fluorescentes et colloïdales d'une solution organique de podzol au cours du processus de complexation par le cuivre. *Soil Biol. Biochem.*, 19, 355-362.
- BERROW M.L. and REAVES G.A., 1985. — Extractable copper concentrations in Scottish soils. *J. Soil Sci.*, 36, 31-43.
- BIZRI Y., CROMER M., SCHARFF J.P., GUILLET B. et ROUILLER J., 1984. — Constantes de stabilité de complexes organo-minéraux. Interactions des ions plumbeux avec les composés organiques hydrosolubles des eaux gravitaires de podzol. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 348, 227-234.
- BRUCKERT S., CACHAU-HERREILLAT F., CAPDECOMBE H. et GUILLET B., 1979. — Intervention du cycle biogéochimique dans la genèse des concentrations anormales du plomb. Exemple de la vallée du Rahin (Haute-Saône, France). *Bull. Centre de Rech. de Pau*, 3, 281-297.
- DENAËYER-DE SMET S., 1974. — Cycle biologique et distribution du plomb dans une pessière (Picetum) et une hêtraie (Fagetum) établies sur une même roche-mère. *Bull. Soc. Roy. Bot. Belg.*, 107, 115-125.

- DISNAR J.R., 1981. — Etude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire actuel d'origine algale. II. Fixation in vitro de UO_2^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , ainsi que de VO_3^- , Mo_4^{2-} et GeO_3^{2-} . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 363-379.
- DISNAR J.R., 1985. — Capacité apparente et capacité de fixation (d'espèces métalliques cationiques) des géopolymères organiques. *Sols*, INA, Paris-Grignon, 15, 29-41.
- GAMBLE D.S., LANGFORD C.H. and UNDERDOWN A.W., 1985. — Light scattering measurements of Cu(II)-fulvic acid complexing : the interdependence of apparent complexing capacity and aggregation. *Org. Geochem.*, 8, 35-39.
- GREGOR H.P., LUTTINGER L.B. and LOEBL E.M., 1955. — Metal-polyelectrolyte complexes. I. The polyacrylic acid-copper complex. *J. Phys. Chem.*, 59, 34-39.
- HATIRA A., 1987. — *Géochimie des complexes organo-métalliques en pédologie expérimentale. Application à l'étude des interactions entre les acides fulviques ou les oxyhydroxydes de fer et les métaux Cu, Pb, Zn*. Thèse de Doctorat de Spécialité en Géologie, Tunis, 147 p.
- IRVING H., and ROSSOTTI H.S., 1953. — Method for computing successive stability constants from experimental formation curves. *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 3397-3405.
- JUSTE Ch., 1983. — Problèmes posés par l'évaluation de la disponibilité pour la plante des éléments-traces du sol et de certains amendements organiques. *Science du Sol*, 2, 109-122.
- KONONOVA M.M., 1966. — *Soil organic matter*. Pergamon Press Ed., 544 p.
- LAMY I., 1986. — *Complexation dans les systèmes organo-minéraux modèles et naturels. Etude comparative des interactions Cuivre(II) - ligand(s) monomère(s) et Cuivre(II) - polymères*. Thèse Université Claude-Bernard, Lyon I, 180 p.
- MCCALLUM C. and MIDGLEY D., 1975. — Linear titration plots for potentiometric determination of mixtures of strong and weak acids. *Analytica Chimica Acta*, 78, 171-181.
- MENCH B., MOREL J.L., GUCKERT A. and GUILLET B., 1988. — Metal binding with root exudates of low molecular weight. *J. Soil Sci.*, 39, 521-527.
- MILLER M.M. and OHLROGGE A.J., 1958. — Water-soluble chelating agents in organic material. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 22, 225-228.
- PORTAL J.M., ANDREUX F., and JEANSON P., 1977. — Sur la nature saline ou complexe des liaisons entre matières humiques et cations : étude des combinaisons d'un modèle synthétique d'acide humique avec les cations Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} . *C.R. Acad. Sci.*, 285, 865-868.
- POSNER A.M., 1964. — Titration curves of humic acid. *8th Intern. Congress of soil Science*, Bucharest, Romania, II, (17), 161-173.
- REAVES G. and BERROW M.L., 1984. — Total lead concentrations in scottish soils. *Geoderma*, 32, 1-8.
- RINGBOM A., 1967. — *Les complexes en chimie analytique*. Dunod Ed., Paris, 369 p.
- SCHARFF J.P., 1985. — Méthodes d'étude de la complexation en phase soluble et évaluation des constantes de stabilité. *Sols*, INA Paris-Grignon, 15, 55-72.
- SCHNITZER M. and HANSEN E.H., 1970. — Organo-metallic interactions in soils : 8. An evaluation of methods for the determination of stability constant of metal-fulvic acid complexes. *Soil Sci.*, 109, 333-340.
- STEVENSON F.J., 1976. — Stability constants of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} complexes with humic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 665-672.
- STEVENSON F.J., 1977. — Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method. *Soil Science*, 123, 10-17.
- STEVENSON F.J. and FITCH A., 1986. — Chemistry of complexation of metal ions with soil solution organics. In : *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. (P.M. Huang and M. Schnitzer, Eds.), SSSA Special Publ. n° 17, 29-58.
- STEVENSON F.J., KRASTANOV S.A. and ARDAKANI M.S., 1973. — Formation constants of Cu^{2+} complexes with humic and fulvic acids. *Geoderma*, 9, 129-141.

l'Etude