

Analyse d'eaux peu minéralisées

(matières dissoutes et matières en suspension)

dans le cadre du programme PIRAT-GBF

C. RIANDEY, J. YAZI, M.L. RICHARD

ORSTOM, Bondy

1. INTRODUCTION

Il s'agit en fait d'eaux de grands fleuves tropicaux. Ce thème a été choisi, à titre d'exemple, pour répondre d'une part, aux questions des Organisateurs des Journées Laboratoires: "Qu'analyse-t-on à l'ORSTOM, comment, pourquoi?", d'autre part, en raison de nouvelles demandes, l'Unité SPECTROCHIMIE a révisé et modernisé les méthodes d'analyses d'eaux. Enfin elle est associée au programme PIRAT, opération Grands Bassins Fluviaux.

Les grandes lignes de la thématique de cette opération sont indiquées Tableau 1. Divers Laboratoires français y participent: Laboratoires spécialistes de la Sédimentologie, de la Géochimie isotopique, des Matières organiques, des Diatomées etc... Elle comporte deux grandes parties:

- étude des matières dissoutes,
- étude des matières en suspension,

et deux volets:

- matières minérales (dont l'Unité est chargée avec le Laboratoire homologue de Géochimie de la surface de l'Institut de Géologie de Strasbourg (1),
- matières organiques.

Les prélèvements sont mensuels, hebdomadaires ou journaliers.

2. EXEMPLES DE COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX ETUDIÉES

Trois exemples représentatifs des compositions chimiques trouvées sont donnés à titre indicatif pour trois grands fleuves:

-Congo à Brazzaville (Tableau 2)

Ce sont des eaux de faibles pH, de conductivité inférieure à 100 μ S et très faiblement minéralisées. On ne trouve que des traces de nitrates. Etant donné le pH, il n'y a que des bicarbonates et, point important, leur concentration égale presque la somme des anions.

-Oubangui à Bangui (Tableau 3)

Il s'agit ici, comme ci-dessus, de prélèvements mensuels (jour et mois indiqués pour 1988-89), analysés en double, l'un sur l'eau brute (B), l'autre ayant été traité par un conservateur, le chlorure mercurique (Hg). Les mêmes constatations peuvent être faites: ce sont des eaux bicarbonatées calco-magnésiennes. Les bicarbonates, en teneur absolue faible, sont cependant les ions dominants.

Il faut relever que les balances ioniques sont peu satisfaisantes (elles sont assez loin des plus ou moins 4% habituellement requis et obtenus). Les Experts affirment que cela normal, ce type d'eaux ne serait pas à l'équilibre, les échanges gazeux pouvant

s'effectuer dans un sens ou dans l'autre. A ce déséquilibre, il y a d'ailleurs d'autres raisons qui seront évoquées plus loin.

-Amazonie (Tableau 4)

Il s'agit ici de deux affluents: le Rio Négro et le Rio Solimoès. Comparées à celles des autres fleuves tropicaux, ces eaux, comme les précédentes, sont assez diluées et le Rio Négro plus que toutes.

3. MATIERES DISSOUTES

3.1. METHODES ANALYTIQUES

Alcalinité (en l'occurrence bicarbonates)

Au moyen d'un titrimètre ordinaire METROHM, le point équivalent est atteint très tôt avec un trop faible volume d'acide, même dilué. La courbe de titrage est plate. La sensibilité et la précision sont insuffisantes. Il a été fait appel à un titrimètre METTLER plus perfectionné, permettant l'addition de centièmes de millilitres d'acide à vitesse lente.

Cette petite adaptation à un cas particulier, d'une détermination qui n'a rien de transcendant, conduit à une amélioration des balances ioniques. Néanmoins ce dosage doit être exécuté le plus rapidement possible, c'est à dire dès le prélèvement. Il ne s'agit plus là d'un problème analytique, mais de délais avant analyse. La solution serait de prendre déjà le titre alcalimétrique in situ au moyen d'un kit de terrain.

Autres anions (chlorures, nitrates, sulfates)

Ils étaient déterminés classiquement par colorimétrie automatique (TECHNICON). Si cette méthode convient aux chlorures, il n'en est pas de même pour les nitrates et les sulfates, systématiquement surdosés.

Les nitrates, outre le fait qu'ils doivent être aussi rapidement dosés car ils évoluent vite (Cf alcalinité), nécessitent l'utilisation d'une colonne de réduction dont le bon conditionnement est délicat.

Les sulfates sont interférés par la matière organique.

Ces méthodes sont donc remplacées par la chromatographie ionique qui, de plus, autorise leur dosage simultané, si toutefois sensibilité et teneurs sont compatibles (ce n'est pas le cas des nitrates qui doivent être repris à plus grande sensibilité). Bien que la chromatographie ionique constitue sans doute la partie la moins banale de ces analyses, il n'est pas question ici d'entrer dans le détail de la technique. Indiquons simplement que la mise au point a été effectuée avec un enregistreur potentiométrique afin de contrôler les temps de rétention (procédure recommandée). L'intégrateur a ensuite été programmé en conséquence.

Un exemple de chromatogramme est présenté Fig. 5. Il s'agit d'un échantillon choisi relativement riche.

Cations

K et Na sont classiquement déterminés par Spectrométrie d'Émission de flamme (sans tampon d'ionisation pour ces eaux).

Mg et Ca sont dosés par Spectrométrie d'Absorption atomique avec addition de lanthane (0.5 %), respectivement en flamme Air-C₂H₂ et N₂O-C₂H₂.

3.2. VARIATIONS SAISONNIERES DE LA COMPOSITION

Le bilan des flux de matières exportées ne sera pas abordé ici (voir (2)). Par contre, quelques autres exemples d'exploitation des résultats analytiques vont être présentés. Ce sont les relations entre paramètres hydrologiques (ici les débits) et la composition chimique qui ont été retenues pour illustrer cette partie.

S'agissant du Congo, le diagramme de la Fig. 6 retrace la variation annuelle des débits mensuels. On retiendra que les basses eaux se situent au mois d'août et les hautes eaux en décembre.

L'histogramme de la Fig. 7 illustre les variations mensuelles (prélèvements à mi-mois) de quelques ions au cours de l'année 1987. On observe un maximum de concentration pour Mg et Cl au moment des basses eaux et il en est de même pour les autres ions non représentés ici. Inversement, il y a dilution par la crue. Seuls les sulfates paraissent faire exception en évoluant parallèlement au débit.

Les matières dissoutes varient donc en raison inverse des débits selon un modèle de dilution (3) (4) (5).

Le Congo semble constituer un système stable de ce point de vue puisque le même phénomène s'observe en 1988 (Fig. 8). De plus, les sulfates, déterminés cette fois par Chromatographie ionique, suivent les autres ions. Il est probable que cette différence soit imputable à la méthode colorimétrique employée auparavant, dont la fiabilité est discutable, comme signalé précédemment.

L'Oubangui n'a pas été choisi en exemple, la relation inverse entre débit et concentration étant presque un cas d'école.

4. MATIERES EN SUSPENSION

4.1. ANALYSE DES ELEMENTS MAJEURS

Les matières en suspension sont normalement recueillies sur filtre millipore (acétate et nitrate de cellulose). A partir de ce support, aucune méthodologie apparemment n'existe. Il n'est pas possible de procéder à une attaque fluorhydrique, la silice devant être dosée (sinon en bombe à froid, mais ensuite HF gêne), ni de pratiquer une fusion pour des raisons du même ordre.

Une méthode par calcination a donc été mise au point. Toutefois, la combustion de ces filtres est brutale et il y a risque de pertes malgré les précautions. Le résidu est ensuite fondu classiquement avec un métaborate. La solution consisterait à solubiliser plutôt des culots de centrifugation préparés in situ.

Les bases sont déterminées comme précédemment, et silice, fer, alumine, par Spectrométrie d'Emission de plasma.

4.2. VARIATIONS SAISONNIERES DE LA COMPOSITION

Prenons l'exemple de l'Oubangui en 1988 dont la période d'étiage se situe en mars et la période de crue vers octobre.

De l'examen du Tableau 9, on déduit facilement que la concentration en éléments majeurs dans la matière particulaire est minimale aux basses eaux et maximale aux hautes eaux.

Contrairement aux matières dissoutes, les matières en suspension varient dans le même sens que le débit (6).

5. CONCLUSION

D'importants résultats ont déjà été acquis depuis le début de ce programme auquel nous sommes associés. Il a été possible dans ce travail de tirer des conclusions au niveau des cycles géochimiques des éléments. Ajoutons qu'il n'existe pas toujours de relation précise entre teneurs et débits (on n'a pas fait état ici des coefficients de corrélation). Il convient maintenant d'en rechercher la raison.

Références

- (1) G. KREMPP, Techniques de prélèvement des eaux naturelles et des gaz associés. Méthodes d'analyse des eaux et des roches, Notes techniques de l'Institut de Géologie, Université Louis Pasteur, Strasbourg, Nov. 1988.
- (2) J.C. OLIVRI et al, Transport de matière sur les grands fleuves des régions intertropicales: les premiers résultats des mesures de flux particulaires sur les bassins du fleuve Congo, Sediment Budgets, IAHS Publ. N° 174, 1988.
- (3) S.C. GOMA et J.C. PROBST, Les substances dissoutes des eaux du Congo et de l'Oubangui en 1987 (Extrait mémoire DEA) PIRAT-GBF, Note d'information N° 3, p 88, INSU-ORSTOM, Sept. 1989.
- (4) J.C. OLIVRI, C. RIANDEY, Rapides commentaires sur la variation de quelques paramètres entre Bangui et Brazzaville, Note d'information N° 2, p 26, INSU-ORSTOM, Nov 1988.
- (5) N. MOUKOLO, Bilans et variations des exportations de matière dissoute sur le Congo à Brazzaville en 1987 et 1988, PIRAT-GBF, Note d'information N° 3, p 93, INSU-ORSTOM, Sept. 1989.
- (6) F. DUGAS M. DELAUNE, Problèmes rencontrés en sédimentologie sur les échantillons du Congo, PIRAT-GBF, Note d'information N° 3 p 60, INSU-ORSTOM, Sept 1989.

TABLEAU 1

PIRAT - GBF

Responsable : J.C OLIVRY (ORSTOM)

Programme PIRAT : Géodynamique des Milieux Intertropicaux Périatlantiques.

Opération GBF : Grands Bassins fluviaux.

Etude :

- Exportation vers l'Océan des matières dissoutes et particulaires,
- Bilan global des flux,
- Part relative des éléments et matières.

But : Approche des cycles paléoclimatiques et des bilans érosion - sédimentation dans le passé.

Unité de recherche : 2A (Géodynamique de l'Hydrosphère continentale - Régime des écoulements, qualité des eaux, érosion).

Participation du Laboratoire : Analyse minérale.

- Matières dissoutes (MD) : anions, cations, SiO₂, Al, Fe, C et N.
- Matières en suspension (MES) : éléments majeurs.

Tableau 2

CONGO : COMPOSITION CHIMIQUE
DES MATIERES DISSOUTES

Dosage: pH	CONDUC	HC03-	CL-	NO3-	SO4--	K+
Unité: !	µS	MEQ/L	MEQ/L	MEQ/L	MEQ/L	MEQ/L
Echant.:						
18A088: 6.54	40.75	.300	.038	L.D.	.032	.045
15SE88: 6.57	37.05	.267	.033	.001	.032	.045
140C88: 6.44	30.97	.200	.026	L.D.	.026	.040
17N088: 6.32	30.26	.167	.040	L.D.	.023	.035
15DE88: 6.11	24.08	.134	.025	L.D.	.016	.033
13JA89: 6.16	23.46	.134	.022	L.D.	.019	.030
10FE89: 6.34	26.55	.167	.028	L.D.	.012	.034
17MR89: 6.43	37.05	.267	.041	L.D.	.024	.046

Suite du tableau

Dosage: NA+	CA++	MG++	SOM-	SOM+	SI02
Unité: MEQ/L	MEQ/L	MEQ/L			MG/L
Echant.:					
18A088: .105	.129	.263	.370	.542	7.35
15SE88: .089	.126	.149	.333	.409	9.15
140C88: .073	.107	.131	.252	.351	9.98
17N088: .081	.108	.124	.230	.348	9.98
15DE88: .064	.092	.121	.175	.310	9.62
13JA89: .063	.088	.113	.175	.294	9.48
10FE89: .081	.085	.103	.207	.303	10.30
17MR89: .116	.103	.147	.332	.412	9.32

Tableau 3

OUBANGUI : COMPOSITION CHIMIQUE
DES MATIERES DISSOUTES

Dosage : pH Unité :	CONDUC uS	HC03- MEQ/L	CL- MEQ/L	NO3- MEQ/L	SO4-- MEQ/L	K+ MEQ/L
Echant. #						
25.10B!6.33	49.94	.33	.018	.004	.011	.080
2510Hg!6.34	37.76	.17		.002	.009	.043
23.11B!6.21	32.89	.23	.018	.003	.011	.040
2311! 5.51	32.89	.27	.020	L.D.	.007	.034
21.12B!5.87	37.76	.30	.020	.002	.009	.039
2112Hg!6.01	40.20	.23		.002	.009	.040
25.01B!6.05	46.29	.40	.025	.002	.012	.041
2501Hg!6.17	49.94	.30		L.D.	.012	.048
21.02B!6.12	54.31	.46	.034	.004	.015	.048
2102Hg!6.23	56.03	.43		L.D.	.013	.042
12.04B!6.10	69.43	.57	.045	.002	.028	.061
1204Hg!6.19	73.09	.57		.001	.027	.061

Suite du tableau

Dosage : Na+ Unité : MEQ/L	CA++ MEQ/L	Mg++ MEQ/L	SOM- MEQ/L	SOM+ MEQ/L	SI02 MG/L
Echant. #					
25.10B! .196	.140	.108	.363	.524	14.16
2510Hg! .075	.137	.111		.366	17.97
23.11B! .080	.136	.103	.262	.359	13.96
2311! .073	.139	.103	.297	.349	14.02
21.12B! .090	.148	.116	.331	.393	11.94
2112Hg! .089	.149	.117		.395	15.75
25.01B! .101	.169	.149	.439	.480	13.22
2501Hg! .100	.164	.150		.482	14.28
21.02B! .114	.221	.181	.513	.564	12.58
2102Hg! .116	.215	.182		.555	13.20
12.04B! .123	.284	.235	.645	.703	10.67
1204Hg! .121	.285	.232		.699	10.83

Tableau 4

AMAZONE : COMPOSITION CHIMIQUE
DES MATIERES DISSOUTES

Dosage: !pH	COND.	HC03-	CL-	NO3-	S04--	K+
Unité: !	us	MEQ/L	MEQ/L	MEQ/L	MEQ/L	MEQ/L
Echant. !						
RIONEG! 5.10	7.17	.033	.026	L.D.	.006	.007
RIOSOL! 6.74	73.04	.430	.104	L.D.	.094	.029

Suite: du tableau

Dosage: !NA	CA	MG	SOM. -	SOM. +	SI02	AL
Unité: !MEQ/L	MEQ/L	MEQ/L			MG/L	MG/L
Echant. !						
RIONEG! .019	.019	.014	.065	.059	3.95	.13
RIOSOL! .161	.380	.100	.664	.670	7.30	.04

Suite: du tableau

Dosage: !FE
Unité: !MG/L

Echant. !!
RIONEG!! .11
RIOSOL!! .05

Fig. 5

EXEMPLE DE CHROMATOGRAMME
(CHROMATOGRAPHE IONIQUE DIONEX - INTEGRATEUR SHIMADZU)

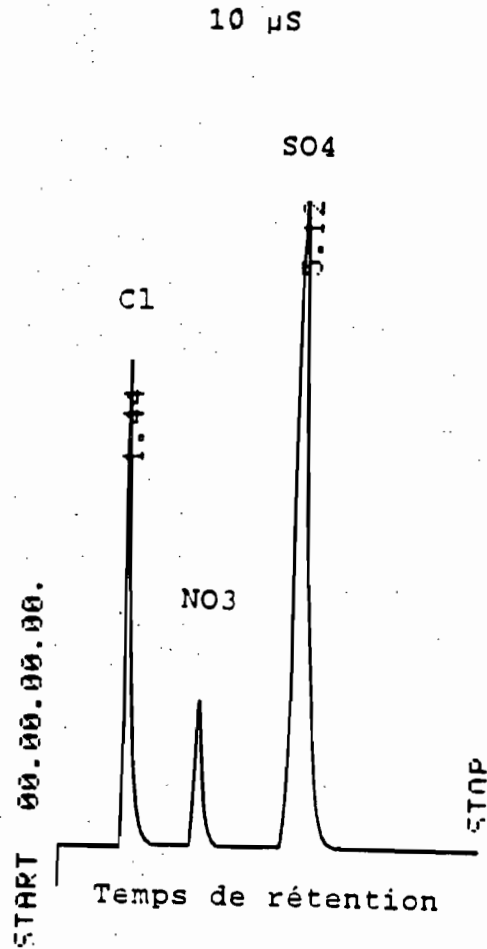


Fig.6

VARIATION DES DEBITS LIQUIDES ET SOLIDES
(MATIERE DISSOLUE ET MATIERE EN SUSPENSION)
DU CONGO A BRAZZAVILLE EN 1987

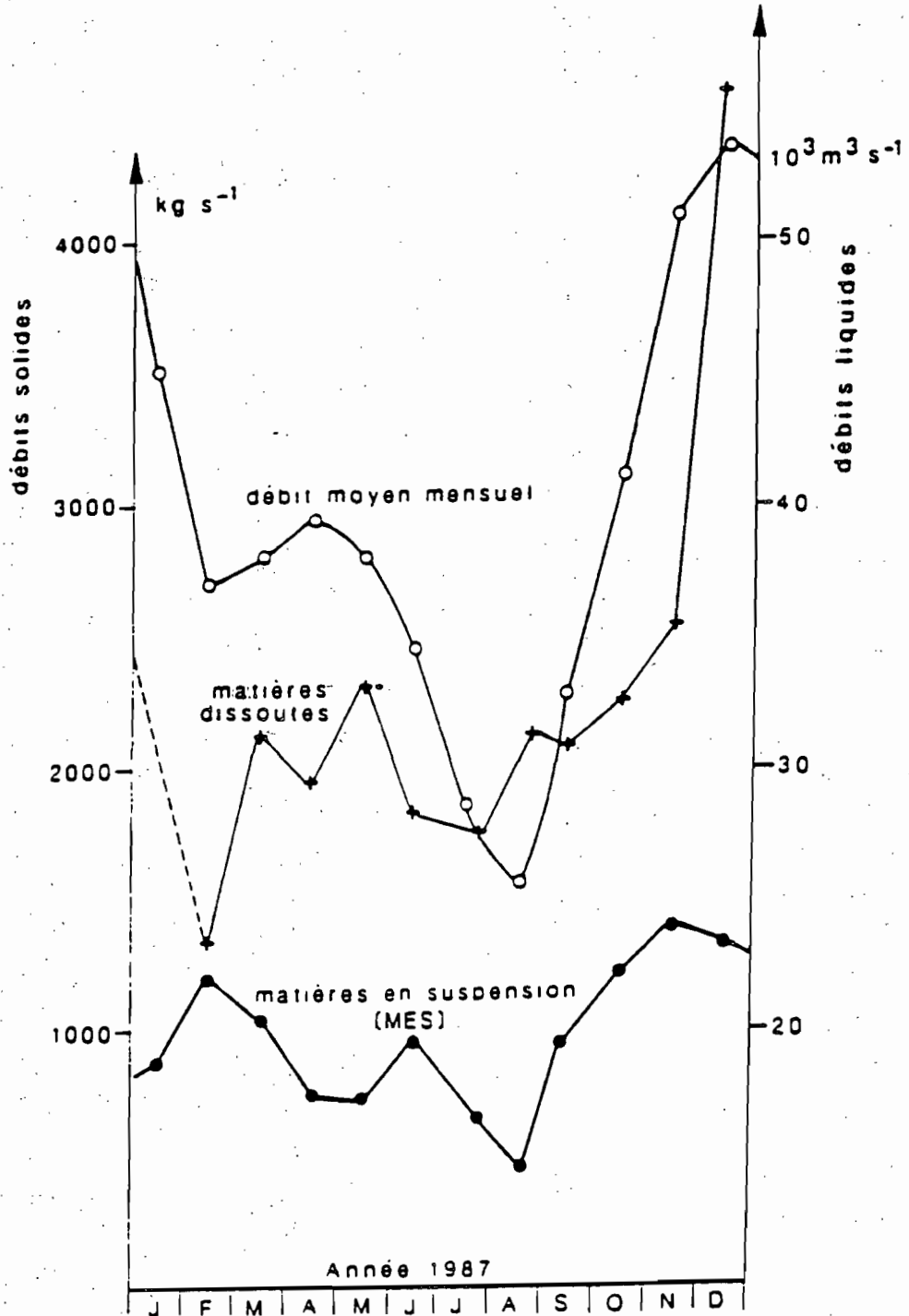


Fig.7

HISTOGRAMME

Variations de concentration
des matières minérales dissoutes
Congo 1967

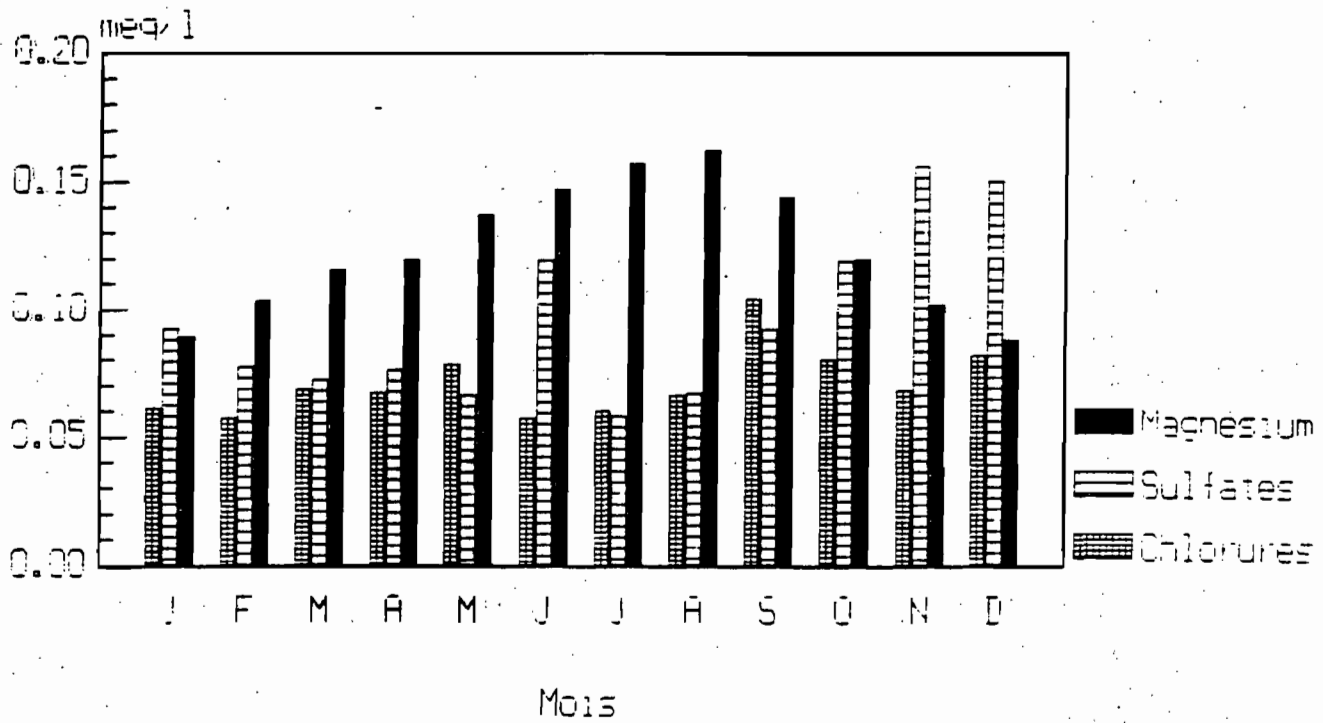


Fig.8

HISTOGRAMME

Variations de concentration
des matières minérales dissoutes
Congo 1966

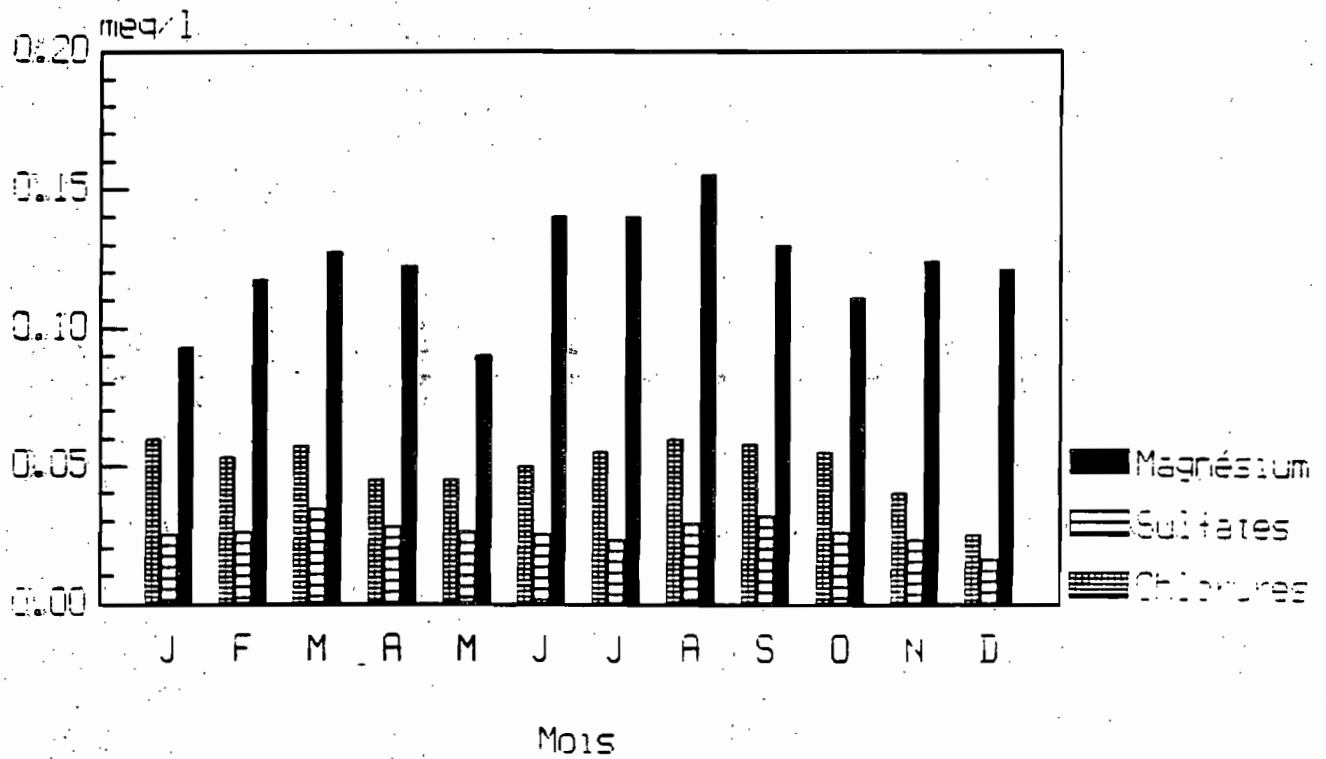


Tableau 9

OUBANGUI : COMPOSITION CHIMIQUE
DES MATIERES EN SUSPENSION (1988)

Dosage	DEBIT	SI02	AL203	FE203	K2O	NA2O	CAO	MGO
Unité	M3/S	MG/L	MG/L	MG/L	MG/L	MG/L	MG/L	MG/L
Echant. !								
JAN. 88	1300	1.55	.42	.60	.31	.04	.042	.022
FEV. 88	680	.41	.08	.09	.04	L.D.	.017	.006
MAR. 88	450	.41	.08	.08	.07	L.D.	.015	.007
AVR. 88	420	1.90	.20	.29	.29	.05	.026	.016
MAI. 88	1040	2.51	.47	.49	.55	.03	.034	.032
JUN. 88	1770	5.97	1.06	1.07	1.33	.16	.062	.054
JUL. 88	2190	4.70	1.40	1.33	1.22	.06	.078	.064
AOU. 88	4100	5.95	2.01	1.70	1.30	.06	.101	.083
SEP. 88	6770	9.96	3.27	2.78	2.29	.17	.157	.137
OCT. 88	8970	6.78	4.35	2.15	.15	L.D.	.050	.010
NOV. 88	6490	3.35	2.16	1.30	.07	L.D.	.040	.005
DEC. 88	3660	2.21	1.34	.84	.05	L.D.	.030	.003