

Thème : Traceurs Chimiques et Physiques de l'Erosion et de l'Altération

Programme: Approche cristallochimique de la dynamique des transferts de matière à l'échelle de petits bassins versants: granulométrie et association matières organiques-matières minérales. Méthodologie d'étude des colloïdes

J.Y Bottero *; A Masion (); J.P Muller**; G Lauquet**; P Ildefonse**; J Schott***; A Mancean****

* CEREGE FU 017; LGE URA 132 CNRS. Faculté des Sciences de St Jérôme. Univ Aix-Marseille III. Case 431. 13397 Marseille cedex 20.

** L.M.C. URA 09 CNRS, IGP Tour 26-16. Université Paris 6 et 7; 4 Place Jussieu. 75252 Paris Cedex 5

*** Laboratoire de Géochimie. 38 rue des 36 Ponts. 31062 Toulouse Cedex

**** LGIT. URA 733 CNRS, Université J Fourier. BP 53 38041 Grenoble Cedex.

Les colloïdes issus, dans un bassin versant, de l'évolution de la roche-mère sont des matériaux de petite taille et de surface spécifique élevée. La minéralogie est essentiellement exprimée sous forme de kaolinites et d'oxydes de fer. Des phases amorphes sont présentes (Si, Al, Fe) dont l'évolution a été freinée par des ligands autres que OH ou O. La forte réactivité de surface des colloïdes est due à la présence de charges électriques superficielles et d'une forte hétérogénéité. Ces colloïdes interagissent avec les ions et les molécules organiques présentes et entre eux pour former des agrégats.

Le but de cette présentation est de montrer la faisabilité de certaines techniques comme la diffraction de la lumière, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse et la spectroscopie d'absorption des rayons X avec des échantillons liquide issus du site de Goyoum. Mesurer la taille des agrégats et évaluer leur structure peut se faire de plusieurs façons. La méthodologie qui était dans un premier temps décidée consistait à mesurer la distribution en taille de suspensions en "équilibre" avec leur propre phase aqueuse. Les échantillons ont été filtrés sur le site de Goyoum et séparés en quatre classes granulométriques: <30000 D, 30000-100000 D, 100000 D-0,2µm et > 0,2µm.

Pour chaque suspension reçue au laboratoire une mesure de turbidité était effectuée. Les suspensions étaient ensuite mises dans un bac à ultra-son (non calibré en énergie) et des distributions granulométriques étaient faites au moyen d'un granulomètre Malvern Sizer dont le système de détection est constitué de 32 photodiodes disposées en arcs de cercles concentriques repérant ainsi 32 classes granulométriques. Les distributions expérimentales traduisent la distribution en volume des objets en fonction de leur taille. L'application d'ultra-sons permet de détecter les unités de base d'agrégats "fragiles".

Les spectres infra-rouge et l'EXAFS ont été effectués sur des échantillons lyophilisés.

Résultats

Granulométrie des suspensions.



010037438

Fonds Documentaire IRD

Cote : - B * 37424 Ex :

Tous les échantillons sont turbides et pour certains fortement colorés en rouge-orangé (GOY 4 et GOY 5 > 100000 D). La turbidité était, sauf pour GOY 313 (<30000 D) et GOY5 (30000-100000 D), supérieure à 3 NTU. Certains échantillons étaient très turbides (270 NTU pour GOY 313/UT >0,2 μ m). Les mesures granulométriques indiquaient que tous les échantillons étaient formés d'agrégats dont les unités de base révélées après ultrasonication ont une taille de l'ordre du micron. Les agrégats les plus gros pouvant atteindre 114 μ m. Les courbes granulométriques révèlent l'existence de colloïdes de taille < 0,1 μ m. Les seuils de coupure choisis montrent que des unités de base de l'ordre de 10nm-100 nm existent dans les suspensions. Les agrégats observés ont pu se former après la séparation par ultrafiltration. Leur présence démontre que la tendance à s'agréger est forte car ces colloïdes (kaolinites, oxyhydroxydes fer, quartz, silice..) sont dans des solutions acides (pH=5) et leur surface recouvertes par des ligands pontants.

Nature des phases minérales et superficielles.

Les spectres infra-rouge en réflexion diffuse révèlent très clairement les phases kaolinite majoritaires (région 3620-3700 cm^{-1}) dans les fractions les plus grossières des prélèvements; les kaolinites sont moins prépondérantes dans les fractions les plus fines. Corrélativement la teneur en eau et en OH fortement associés augmentent. Ceci indique une quantité plus importante d'amorphes hydroxylés. Enfin le quartz ou la silice amorphe sont nettement visibles sur les spectres ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$).

Un seul échantillon a pu être étudié en EXAFS au seuil du fer (GOY5). Il est caractéristique d'un oxyhydroxyde et plus particulièrement de $\gamma\text{-FeOOH}$ par la présence d'une distance Fe-O-Fe= 3,8Å.

Quel que soit la coupure granulométrique utilisée, des phases organiques sont présentes caractérisées par les bandes d'élongation CH aliphatiques à 2860-3000 cm^{-1} , COO⁻ à 1410 cm^{-1} , N-H des amides à $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$. Le caractère acide (groupement COO⁻) est très marqué et indiquerait que les phases organiques présentes sont riches en fonctions acides carboxyliques. Des spectres effectués après extraction de l'eau physisorbée sous vide sont nécessaires afin d'augmenter la résolution des bandes.

Conclusion

La taille des colloïdes initiaux présents dans certains échantillons n'a pu être révélée par diffraction de la lumière. La spectroscopie de corrélation de photons pourraient s'avérer efficace sur certains échantillons à condition de pouvoir séparer les gros agrégats. Une technique plus prometteuse est l'analyse de lyophilisats au moyen de la microscopie électronique à transmission et haute résolution. Cette technique doit être couplée à une analyse d'image qui aura pour objet de calculer la distribution en taille et de révéler la structure 2D des agrégats au moyen de la distribution de la masse en fonction de la taille de l'agrégat.

La spectroscopie infra-rouge en réflexion diffuse s'avère aussi très puissante pour révéler la présence de fonctions organiques caractéristiques de la phase adsorbée dont la prépondérance favorise l'agréation et le blocage des colloïdes tout le long du bassin.

CARACTERISATION PHYSIQUE ET CHIMIQUE DES FRACTIONS COLLOIDALES DE COURS D'EAU AMAZONIENS

Hélène GROUT et Claude PARRON

Laboratoire de Géosciences de l'Environnement, Université Aix-Marseille III,
URA CNRS 132, 13397 Marseille cedex 20

Classiquement, l'analyse chimique des éléments majeurs et en traces des eaux naturelles après leur prélèvement est effectuée sur une fraction filtrée inférieure à 450 nm (ou 200 nm). Les concentrations ainsi déterminées servent à l'établissement des bilans de matière dissoute et conduisent à la modélisation de l'érosion chimique des surfaces continentales et des transferts d'éléments dans les systèmes aquatiques ainsi qu'à la modélisation thermodynamique des équilibres solides-solutions.

Cependant cette approche chimique des transferts de matière en "solution" ne prend jamais en compte la nature réelle (spéciation, taille, organisation physique, composition chimique...) des entités composant la charge minérale et/ou organique de la phase liquide analysée. Or, la matière présente en solution inclut des composés chimiques variés, organiques et inorganiques, dont les distributions de taille s'échelonnent théoriquement de 450 nm jusqu'au domaine du dissous vrai. Cette matière non dissoute est appelée matière colloïdale.

Notre objectif vise à isoler, concentrer et caractériser physiquement et chimiquement le matériel colloïdal issu de systèmes aquatiques naturels grâce à une approche multiméthodologique qui permette:

- d'établir une typologie physique et chimique des entités colloïdales élémentaires;
- d'appréhender l'importance des phases colloïdales dans le mode de transfert et les bilans de transfert des éléments chimiques;
- de rechercher les éventuelles interactions physiques et chimiques entre les entités colloïdales elles-mêmes ainsi qu'avec le matériel particulaire (> 450 nm).

Matériel et méthodes

Les échantillons étudiés dans le cadre du programme PEGI proviennent de petits cours d'eau amazoniens drainant deux systèmes différents d'altération et de pédogenèse : podzols de la région Nord Manaus et sols ferrallitiques de la région de l'Amapa. Les échantillons collectés (mission M. Benedetti et F. Eyrolle, octobre 1992) par ultrafiltration tangentielle en cascade sont concentrés suivant 5 fractions granulométriques : 0,45-0,2 μm ; 0,2 μm -100 KD; 100-20 KD; 20-5 KD et < 5 KD.

L'approche multiméthodologique mise en œuvre pour étudier les entités colloïdales a consisté en :

- (1) l'analyse de la taille et de la distribution granulométrique par spectroscopie de corrélation de photons (PCS);
- (2) l'étude de la morphologie élémentaire, de la texture, de la structure et de la composition chimique ponctuelle par microscopie électronique en transmission à moyenne et haute résolution et par microscopie électronique analytique;
- (3) l'analyse de la composition chimique globale, par ICP, AA et électrophorèse capillaire, de la solution filtrée à 450 nm et des différentes fractions isolées par ultrafiltration.

Résultats préliminaires

Les analyses des différentes classes granulométriques par PCS indiquent :

- (1) une concentration plus élevée des colloïdes dans les eaux drainant les podzols que dans les eaux drainant les sols ferrallitiques;
- (2) le caractère polydisperse de la taille des colloïdes, très important (30 à 930 nm) pour les colloïdes des eaux drainant les podzols et plus réduit (50 à 500 nm) pour les colloïdes des eaux drainant les zones ferrallitiques.

Ces dimensions sont confirmées par les mesures directes par imagerie microscopique et posent le problème, notamment dans les eaux issues des podzols, d'une agrégation post-filtration des entités colloïdales élémentaires, soit par vieillissement des solutions, soit inhérente à la technique de filtration. En effet, des morphologies et textures agrégées ont été fréquemment observées dans les eaux issues des zones podzoliques (agrégats constitués de microdomaines élémentaires circulaires dont le diamètre varie de 20 à 500 nm) (photo 1) alors

que dans les eaux issues des zones ferrallitiques ce sont des textures plus laches constituées de gels à contours diffus qui forment les plus grosses entités colloïdales (photo 2).

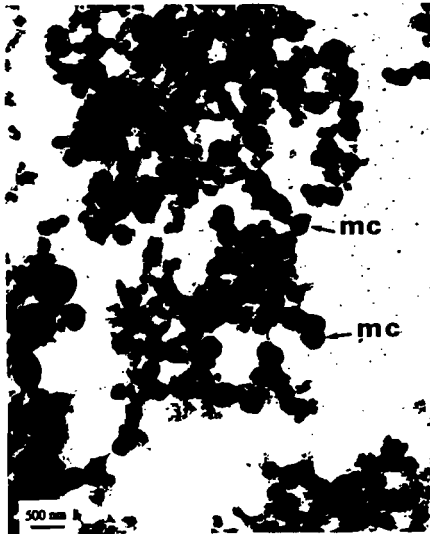


Photo 1 : Colloïdes des cours d'eau drainant les podzols : agrégats constitués de microdomaines circulaires (mc).



Photo 2 : Colloïdes des cours d'eau drainant les sols ferrallitiques : gels à contour diffus (Gd) et corpuscules.

Les eaux des zones de podzols ont des concentrations plus élevées en Fe et Al et plus faibles en Si et Ca que les eaux des zones ferrallitiques (Tableau).

	Si*	Ca*	Al**	Fe*
Zones podzoliques	1134	57	273,5	172,5
Zones ferrallitiques	3655	907	141	65

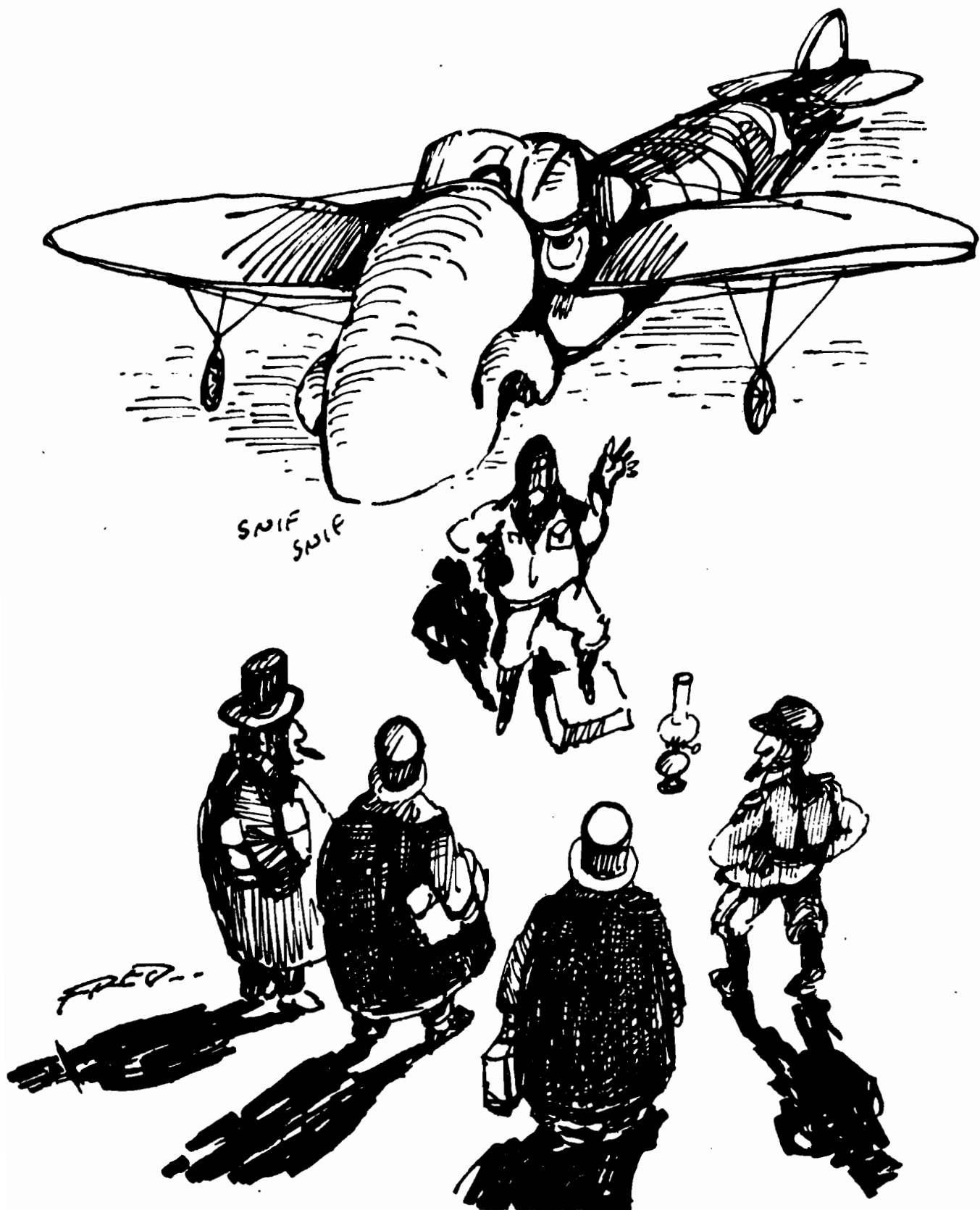
Tableau - Concentration moyenne ($\mu\text{g/l}$) de quelques éléments dans les eaux des zones podzoliques et ferrallitiques, filtrées à 450 nm (* d'après Eyrolle (1994), ** d'après Grout (thèse en cours))

L'analyse en microscopie électronique montre que, dans les eaux drainant les podzols, tous ces éléments sont associés aux entités colloïdales en forme d'agrégats. Ca, Fe et Al apparaissent préférentiellement concentrés dans la classe 0,45-0,2 μm (composition chimique élémentaire moyenne des colloïdes : 45% Si, 35% Ca, 10% Al, 5% Fe) alors que dans les différentes classes < 0,2 μm les colloïdes sont essentiellement siliceux (70% Si, 10% Ca, 5% Al, 1% Fe). Dans les eaux drainant les zones ferrallitiques les entités colloïdales, essentiellement sous forme de gels, sont majoritairement siliceuses (70% Si) dans les classes granulométriques 0,45-0,2 μm et 0,2 μm -100 KD, alors qu'elles sont nettement plus organiques dans les classes < 100 KD (25% Si, 30% S); Fe apparaît alors préférentiellement concentré dans la classe 0,2-100 KD (20% Fe associé aux gels siliceux).

Ces premiers résultats indiquent clairement :

- 1) une ségrégation des éléments Ca, Al, Fe en fonction des classes granulométriques et de la morphologie des colloïdes;
- 2) la nature essentiellement siliceuse des colloïdes minéraux dans les eaux de drainage des 2 systèmes pédologiques;
- 3) des différences morphologiques et texturales des colloïdes en fonction des classes granulométriques, au sein d'un même système aquatique, mais aussi entre différents cours d'eau en fonction de la nature des altérites et des sols du bassin versant. Ces différences texturales induisent nécessairement des nanoporosités et des surfaces spécifiques différentes des entités colloïdales et doivent donc contrôler la réactivité différentielle de ces entités vis à vis éléments minéraux et organiques présents dans les eaux des sols et des rivières.

En conclusion, il apparaît que les colloïdes participent effectivement à la fixation et au transfert de nombreux éléments minéraux dans les systèmes aquatiques naturels étudiés et qu'ils doivent être pris en considération dans les calculs de flux et de bilans de matière au même titre que le sont la matière particulaire et la matière dissoute.



Voici mon avion renifleur de guano, messieurs... Le guano, comme chacun sait, est composé d'excréments d'oiseaux de mer... mais je ne désespère pas, dans un proche avenir, de renifler aussi bien du cuivre, du plomb ou même du pétrole...

**PROGRAMME ENVIRONNEMENT GEOSPHERE INTERTROPICALE
PEGI**

- EROSION, ALTERATION, PEDOGENESE
- Traceurs Physiques, Chimiques et Biologiques

12 et 13 DECEMBRE 1994
à la Société Géologique de France
77, rue Claude Bernard
75005 PARIS

PROGRAMME :

- . Cosmonucléides et pédogenèse
- . Comportement des isotopes de Sr, U, Th
- . Datation des altérations
- . Cristallochimie de l'altération et de l'érosion
- . Biogéomarqueurs dans les eaux
- . Réactivité et porosité
- . Phytolithes

Organisateurs : Jacques Boulègue, Bruno Hamelin, Yves Lucas

Secrétariat
Renseignements
et Inscriptions

Dr Bernard HIERONYMUS - Mme Geneviève LETEMPLIER
Laboratoire de Géochimie - Casier Postal 124, UPMC
Tél. : 44 27 50 06 Fax : 44 27 51 41