



INSTITUT FRANÇAIS DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE POUR LE DÉVELOPPEMENT EN COOPÉRATION

JOURNÉES LABORATOIRES

Centre ORSTOM de Bondy

18 - 20 Septembre 1990

Organisation:

Commission Scientifique des Sciences de l'Ingénieur et de la Communication (CS7)

Sous-commission Physico-chimie Analytique et Biochimie

Laboratoire des Formations Superficielles (LFS)

Mission Technique Equipements et Infrastructures Scientifiques (MTEIS)

TABLE DES MATIERES

	Page
- Programme des Journées Laboratoire	
- Liste des participants	
- Le Bassin du Congo : Essai de bilan hydrochimique par J.P. BRICQUET (ORSTOM - Brazzaville)	1
- Nouvelles méthodes de dosage des ultra-traces dans les eaux naturelles par P. SEYLER (ORSTOM - Yaoundé)	24
- Géochimie et Hydrologie des eaux de surface : exemple du bassin du fleuve Congo par R.R. NKOUNKOU, G. KREMPP et J.L. PROBST (C.N.R.S Strasbourg)	25
- Analyse élémentaire d'échantillons de sols et solutions : application de la microanalyse au dosage simultané de l'azote, du carbone et du soufre par J.Y. LAURENT (ORSTOM - Fort-de-France)	46
- Le modèle CONcentration Dilution Activités ioniques : un programme de traitement standardisé des analyses d'eaux et d'extraits de sols par Michel RIEU (ORSTOM - Bondy)	59
- Relations entre transformations morphologiques et physico-chimiques de l'héritage ferrallitique au Sénégal méridional par B. KALOGA (ORSTOM - Bondy)	81
- L'Infographie en Sciences de la Terre. Développement et exploitation du système FORBAN de cartographie thématique assistée par ordinateur par P. FAURE (ORSTOM - Bondy)	103
- Etude comparative de deux méthodes granulométriques: Pipette Robinson - Microgranulomètre Sedigraph par M. DELAUNE (ORSTOM - Bondy)	110
- Etude de précision des mesures de l'acidité d'échange par KCI N dans les sols par M.PANSU, R. GAVINELLI , (ORSTOM - Montpellier) et P.ESPIAU (E.N.S.C., Montpellier)	114
- Etude de la sélectivité d'échange K-Ca dans divers sols tropicaux. Effet de la matière organique par F.SONDAG (ORSTOM - Bondy), C.FELLER (ORSTOM/CPB, Nancy) et L. DELCAMBRE (ORSTOM - Bondy)	127

- Propriétés exigées de l'analyse en fonction de son objectif.
Relation entre le demandeur d'analyse et le chimiste responsable
par M. PINTA . 139
- Utilisation des analyses de la composition de certaines eaux
naturelles pour évaluer les chances de survie d'une cyanobactérie
entomopathogène par N. MONTENY (ORSTOM - Bondy) 143
- Etude izoenzymatique d'une espèce de Poux de l'homme
(*Pediculus humanus*) par M.F. RIANDEY (ORSTOM - Bondy) et
B. FOKAM SIMO (Cameroun) 151
- Support technique et recherche dans le cadre des anaérobies
strictes de l'ORSTOM - Mexico . Exemple d'intégration
par H. FERRER (ORSTOM - Mexico) 167
- Couplage spectromètre de masse isotopique avec analyseur élémentaire.
Applications à la mesure des rapports isotopiques C¹³/ C¹² et N¹⁵/N¹⁴
par H. CASABIANCA, P. JAME et M. BIGOIS (CNRS - Vernaison) 180
- Séparation par électrodialyse d'éléments contenus
dans la solution du sol. - Application à la séparation
des différentes formes du fer ferreux dans un sol subissant
un excès d'eau par S. DOULBEAU (ORSTOM - Cadarache) 187
- Les logiciels de traitement des données utilisés au laboratoire
d'analyses de Nouméa par J.A. PETARD (ORSTOM - Nouméa) 204

Programme des Journées Laboratoires

Mardi 18 septembre 1990

Président : J.Y. MARTIN - Président de la CS7

- 9h30 Accueil par Mr. le Directeur du Centre ORSTOM de Bondy
Allocution de bienvenue du Président de la CS7
- 10h00 Le Bassin du Congo : régime hydrologique et essai de bilan chimique.
J.P. BRICQUET, ORSTOM, Brazzaville
- 10h45 Pause
- 11h00 Nouvelles méthodes de dosage des ultra-traces ($10^{-9}M$) dans les eaux naturelles
P. SEYLER, ORSTOM, Yaoundé
- 11h30 Hydrologie et géochimie des eaux de surface. Bilans et mécanismes de l'érosion mécanique et chimique des bassins versants.
B.R. NKOUNKOU, CNRS, Strasbourg
- 12h15 Analyse élémentaire dans les sols, végétaux et solutions. Application de la microanalyse au dosage simultané de l'azote, du carbone et du soufre.
J.Y. LAURENT, ORSTOM, Fort de France
- 13h00 Déjeuner
- 14h00 Traitement des résultats de l'analyse d'un extrait de sol en vue de reconstituer la composition de la solution du sol "in situ".
M. RIEU, ORSTOM, Bondy
- 14h30 Relations entre transformations morphologiques et physico-chimiques de l'héritage ferrallitique au Sénégal méridional.
B. KALOGA, ORSTOM, Bondy
- 15h15 L'infographie en Sciences de la Terre. Constitution et exploitation du système FORBAN de cartographie thématique assistée par ordinateur.
P. FAURE ORSTOM, Bondy
- 16h00 Pause
- 16h15 Etude comparative de deux méthodes granulométriques :
- Pipette ROBINSON
- Microgranulomètre automatique SEDIGRAPH.
M. DELAUNE, M. REIFFSTECK, ORSTOM, Bondy et
C. FELLER, CPB-CNRS, Nancy
- 16h45 Etude de la précision du dosage de l'acidité d'échange des sols.
M. PANSU, ORSTOM, Montpellier

Mercredi 19 septembre 1990

Président : D. RAMBAUD - Vice-Président de la CS7

- 9h00 Analyse chimique des matériaux géologiques.
J.C. SAUGUES, BRGM, Orléans
- 9h45 Apports de la géochimie isotopique à l'étude des variations climatiques (programme GEOCIT).
M. SERVANT, M. FOURNIER et A. SIFFEDINE, ORSTOM, Bondy
- 10h30 Pause
- 10h45 Etude de la sélectivité d'échange K - Ca dans divers sols tropicaux. Effet de la matière organique.
F. SONDAG, ORSTOM, Bondy, C. FELLER, CPB-CNRS, Nancy et L. DELCAMBRE, ORSTOM, Bondy
- 11h30 Propriétés exigées de l'analyse en fonction de son objectif. Relation entre le demandeur d'analyse et le chimiste responsable.
M. PINTA
- 12h15 Séparation par électrodialyse d'éléments contenus dans la solution du sol. Une alternative à la séparation par électro ultra filtration.
S. PIASCO DOULBEAU, ORSTOM, Cadarache.
- 13h00 Déjeuner
- 14h00 Utilisation des analyses de la composition de certaines eaux naturelles pour évaluer les chances de survie d'une algue entomopathogène
N. MONTENY, ORSTOM, Bondy
- 14h45 Etude isoenzymatique d'une souche de poux (*Pediculus humanis*) sensibles aux insecticides.
M.F. RIANDEY, ORSTOM, Bondy
- 15h30 Support technique et recherche dans le cadre du laboratoire des anaérobies strictes de l'ORSTOM-Mexico. Exemple d'intégration.
H. FERRER, ORSTOM, Mexico
- 16h Pause
- 16h15 Couplage microanalyseur - spectromètre de masse. Etude de la précision en analyse isotopique sur les rapports $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ du milieu naturel ou enrichi. Application à la matière organique synthétique et naturelle
H. CASABIANCA, CNRS, Lyon-Vernaison
- 17h00 Pot amical au restaurant du Centre ORSTOM de Bondy.

Jeudi 20 septembre 1990

Président : C. PAYCHENG - Responsable de la MTEIS

- 9h00 La Mission Technique Equipements et Infrastructures Scientifiques
C. PAYCHENG
- 10h00 L'informatisation des laboratoires: le point sur le logiciel MIDAS,
nouveaux apports et perspectives
- 10h30 Démonstration de logiciels :
- Acquisition de données analytiques et de traitements de ces données (mise en forme de bulletin d'analyse).
J. PETARD, ORSTOM, Nouméa.
 - Interprétation de données hydro-chimiques.
J.M. WACKERMANN, ORSTOM, Bondy
- 12h15 Premières conclusions sur les 2èmes "Journées-Laboratoires"
- 13h00 Déjeuner
- 14h00 Visite des laboratoires du Centre de Bondy:
- Laboratoire des Formations Superficielles (LFS)
 - Laboratoire de Lutte contre les Insectes Nuisibles (LIN)
 - Démonstration du réseau local "LOCALTALK" du LFS
- 17h00 Clôture

Liste des participants

- D. AGOSTINI ORSTOM 213, rue La Fayette 75480 Paris cedex 10
P. ALPHONSE ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
G. BELLIER ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
M. BIGOIS CNRS - SCA BP 22 69390 Vernaison
A. BOULEAU ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
E. BRAUDEAU ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
J.C. BRION ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
J.P. BRICQUET ORSTOM BP 181 Brazzaville Congo
G. CAS ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
H. CASABIANCA CNRS - SCA BP 22 69390 Vernaison
G. CIORNEI ORSTOM BP 1286 Pointe Noire Congo
D. CORBIN ORSTOM-CRODT BP 2241 Dakar Sénégal
J. CRUETTE ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
B. DABIN 104, avenue Victor Hugo 75016 Paris
M. DELAUNE ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
J.L. DUPREY ORSTOM BP 1386 Dakar Sénégal
J. FAGES ORSTOM BP A5 Nouméa Nouvelle Calédonie
P. FAURE ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
C. FELLER ORSTOM CBP BP5 54501 Vandœuvre les Nancy Cedex
H. FERRER ORSTOM Homero 1804-1102 Colonia Los Morales 11510 Mexico D.F. Mexique
M. FOURNIER ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
J. GAUTHEYROU ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
E. GAVINELLI ORSTOM BP 5045 34032 Montpellier Cedex
H. GUENIN ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
C. HANRION ORSTOM BP 375 Lomé Togo
M. HOEPFFNER ORSTOM Rue du Pré aux Clères Fortennelle G1 34090 Montpellier
R. JAMET ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
B. KALOGA ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
J. LARVY DELARIVIERE ORSTOM BP A5 Nouméa Nouvelle Calédonie
J.Y. LAURENT ORSTOM BP 8006 97259 Fort de France Ced Martinique
J.Y. LOYER ORSTOM BP 5045 34032 Montpellier Cedex
M. MARLY ORSTOM BP 375 Lomé Togo
J.Y. MARTIN ORSTOM 213, rue La Fayette 75480 Paris cedex 10
F. MEUNIER ORSTOM 213, rue La Fayette 75480 Paris cedex 10
G. MILLOT ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
N. MONTENY ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
T. D. NGUYEN TAN LOI ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex

B. NKOUNKOU C.G.S. 1, rue Blessig 67084 Strasbourg cedex
M. PANSU ORSTOM 34032 Montpellier Cedex
C. PAYCHENG ORSTOM BP 5045 34032 Montpellier Cedex
J. PETARD ORSTOM BP A5 Nouméa Nouvelle Calédonie
S. PIASCO DOULBEAU ORSTOM/CEN BP 1 13115 St Pail-lez-Durance
C. PICQ ORSTOM BP 5045 34032 Montpellier Cedex
M. PINTA 5, rue Raymond du Temple 94300 Vincennes
A. PLENECASSAGNE ORSTOM AP 6596 CCI Quito Equateur
P. PODWOJEWSKI ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
Y. PONCET ORSTOM 70 -74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
M.J. POUGET ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
P. QUANTIN ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
D. RAILLOT ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
D. RAMBAUD ORSTOM 213, rue La Fayette 75480 Paris cedex 10
A. RAVISE ORSTOM 213, rue La Fayette 75480 Paris Cedex 10
P. RENAUD ORSTOM 213, rue La Fayette 75480 Paris cedex 10
C. RIANDEY ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
M.F. RIANDEY ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
M. L. RICHARD ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
M. RICHARD ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
M. RIEU ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
I. ROCHETTE ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
J.C. SAUGUES BRGM - SGN/ANALYSE B.P. 6009 45060Orléans cedex 2
P. SEYLER ORSTOM B.P. 1857 Yaoundé Cameroun
P. SECHET ORSTOM 213, rue La Fayette 75480 Paris cedex 10
M. SERVANT ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
A. SIFFEDINE ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
F. SONDAG ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
M. SOURDAT CS2 213, rue La Fayette 75480 Paris cedex 10
J.M. WACKERMANN ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex
J. YAZI ORSTOM 70-74 route d'Aulnay 93143 Bondy Cedex

Nous prions les participants à ces réunions qui auraient pu être oubliés sur cette liste de bien vouloir nous excuser et de nous demander le compte-rendu de nos journées s'ils le désirent.

LE BASSIN DU CONGO :

ESSAI DE BILAN HYDROCHIMIQUE

J.P. BRICQUET, Hydrologue,
B.P. 181, Brazzaville

INTRODUCTION

Cela fait maintenant quatre ans qu'a été entrepris ce programme de recherches : étude du transport de matières sur les fleuves des régions intertropicales.

L'objectif est d'expliquer et quantifier les phénomènes actuels, et en particulier le fonctionnement des grands systèmes forestiers intertropicaux afin de mieux comprendre le passé et la sédimentation dans l'océan.

Par la détermination des processus climatiques, des cycles biogéodynamiques et géochimiques à l'échelle continentale, on souhaite approcher ce que l'on peut appeler la "respiration" de la forêt équatoriale.

L'originalité du programme tient d'une part dans le protocole de mesures permettant une approche plus rigoureuse des concentrations de matières, d'autre part dans un suivi de la variabilité saisonnière et interannuelle suffisamment long pour corrélérer le régime des flux de matières aux régimes hydrologiques.

Les équipes qui se sont associées à ce programme INSU-ORSTOM sont nombreuses et se sont engagées pour DIX ans.

Les résultats présentés portent essentiellement sur la station de BRAZZAVILLE depuis 1987.

LE BASSIN DU CONGO

Avec une superficie de 3 700 000 km², le bassin du Congo-Zaire est le second bassin mondial après l'Amazone. Il occupe également le deuxième rang pour l'importance de ses apports à l'océan. Drainant une des plus grandes forêts intertropicales, il a une longueur de 4 700 km (fig. 1).

L'ensemble du bassin se présente comme une vaste cuvette (avec le centre marécageux) dont l'altitude moyenne ne dépasse pas 400 mètres. La pente du fleuve est faible puisque Brazzaville est à 270 m et Kisangani à 390 m, les deux villes étant séparées par 1 500 km.

Géologie

D'un point de vue géologique, on peut dire que le bassin du Congo est constitué de trois types de roches, cette géologie étant à replacer dans le cadre plus général de celle du vieux socle africain (fig. 1a). On trouve :

1. les terrains du socle cristallin ou métamorphique composant le soubassement du bassin et délimitant la "Cuvette congolaise". Il est constitué par des formations variées de roches métamorphiques et éruptives (métamorphisme et cristallinité étant plus prononcés dans les horizons inférieurs) ;
2. les terrains sédimentaires précambriens, de nature gréseuse ou calcaire (schisto-dolomitique calcaire et gréseux). Ces terrains sont formés de grés, d'arkoses, de calcaires, avec parfois des bancs de marnes légèrement métamorphisées ;
3. les roches sableuses du Mésozoïque (système du LUALABA). Site de podzolisation tropicale, cet ensemble couvre une forte proportion des versants. Ce sont des formations à argilites rouges, à grés et à limons sableux. Les zones basses de la Cuvette sont recouvertes de sédiments fluvio-lacustres (sables argileux non consolidés). Ces sédiments vont du Jurassique à nos jours.

Végétation

La végétation quant à elle se décompose en deux principaux types (Fig. 1b) :

la forêt qui couvre presque 40 % du bassin, surtout dans sa partie centrale. Cette forêt sempervirente est souvent sur terre inondée. Sur la terre ferme, on trouvera les arbres géants de 40 à 60 mètres de hauteur. L'humidité de cette forêt varie en fonction de son éloignement de l'équateur ;

la savane couvre la plus grande partie des zones méridionales et septentrionales du bassin. Elle est généralement herbeuse mais des arbustes et des forêts galeries lui sont associés dans les fonds de vallées. Suivant le terrain, on remarquera des savanes hautes et denses ou basses et clairsemées.

La végétation joue un rôle important dans la sédimentation fluviale du Congo, la forêt protégeant les sols en interceptant rayonnement et précipitations. La couverture végétale évite aussi un ruissellement trop brutal et assure une régulation des échanges avec la biosphère.

LE REGIME HYDROLOGIQUE

Hydrographie du bassin

Du fait même de sa taille et de sa position à cheval sur l'Equateur, le régime du Congo à Brazzaville est un régime complexe. Les affluents drainant plusieurs zones climatiques traversent des domaines orographiques et végétaux qui induisent ce régime complexe, même s'ils suivent des régimes plus simples (ainsi, les fleuves à régime tropical caractérisé par un seul maximum de crue et une seule période de basses eaux tel l'OUBANGUI ou la LUALABA). Ainsi, de l'amont vers l'aval, le régime du fleuve va se modifier au gré de ses affluents.

Dans le cours supérieur du fleuve (5° Sud), le débit est contrôlé par les pluies tropicales australes qui s'étalent de novembre à mars (débit maximum en mars). Après la confluence avec la LUKUBA (Lac TANGANIKA) et jusqu'à Kisangani, il se produit une modification essentielle, avec l'apparition de deux maxima et deux minima qui persisteront jusqu'à l'embouchure. Tout au long de cette partie du trajet, la Lualaba reçoit des affluents relativement

modestes (ELILA, ULINDI, LOWA) mais qui suffisent à provoquer une modification graduelle du débit dans la mesure où les pluies de la région équatoriale sont plus abondantes que les pluies tropicales.

A Kisangani, on a deux maxima à peu près égaux en novembre-décembre et avril-mai qui encadrent un minimum secondaire de février-mars et un minimum principal d'août-septembre, ce dernier constituant la mémoire du cours supérieur. Les débits sont $Q_{max} = 7\ 500\ m^3.s^{-1}$, $Q_{min}\ août = 4\ 300\ m^3.s^{-1}$, $Q_{min}\ mars = 6\ 500\ m^3.s^{-1}$, le débit moyen annuel étant $6\ 300\ m^3.s^{-1}$ et le coefficient d'écoulement de 22 %.

De Kisangani jusqu'à Mbandaka, le Congo conserve toujours un régime équatorial et coule parallèlement à l'Equateur ou légèrement au Nord de celui-ci. Sur ce trajet, il reçoit sept affluents dont trois de l'hémisphère Sud (LOMANI, LULONGA, IKELEMBE) qui ont des régimes équatoriaux à deux maxima, et quatre de l'hémisphère Nord à régimes tropicaux réguliers (LINDI, ARUWIMI, ITIMBIRI, MONGALA). Le fleuve présente, à ce niveau, des hautes eaux de mai-juin qui sont un peu plus basses que celles de décembre (apports boréaux plus importants que apports austraux). Le débit moyen annuel est estimé à $12\ 000\ m^3.s^{-1}$.

Plus bas, le Congo recoupe l'Equateur et reçoit la RUKI (charriant des eaux noires), puis les puissants affluents de rive droite : l'OUBANGUI et la SANGHA qui ont un régime de type tropical boréal avec un seul maximum centré sur octobre-novembre et un minimum en mars. La conséquence sur le régime du Congo est le renforcement du second maximum de novembre-décembre qui était déjà cardinal à Mbandaka. Le minimum de juillet-août se comble partiellement par rapport à celui de mars qui se creuse. L'arrivée des rivières sur grès très régulières (LIKOULA-MOSSAKA, KOUYOU, ALIMBA, NKENI et LEFINI) contribue à maintenir la régularité du régime du Congo. Avant d'atteindre Brazzaville, le Congo reçoit son plus puissant affluent : le KASAI qui suit un régime régulier inverse de celui de l'Oubangui avec des hautes eaux de février à avril et des basses eaux en août. S'il ne modifie pas le régime du Congo, le Kasai inverse le rapport des minima, celui d'août devant plus faible (Fig. 2).

Quelques valeurs de débit :

OUBANGUI	Q_{max}	=	8 800 $m^3.s^{-1}$
	Q_{min}	=	900 $m^3.s^{-1}$
	Q_{moy}	=	4 100 $m^3.s^{-1}$
KASAI	Q_{max}	=	17 000 $m^3.s^{-1}$
	Q_{min}	=	7 000 $m^3.s^{-1}$
	Q_{moy}	=	13 000 $m^3.s^{-1}$

LEFINI	Qmax	=	480 m ³ .s ⁻¹
	Qmin	=	350 m ³ .s ⁻¹
	Qmoy	=	410 m ³ .s ⁻¹

On peut ainsi dire que le fleuve dans son cours inférieur est toujours en crue, ce qui s'explique non seulement par la constance et l'abondance des pluies équatoriales, mais surtout par le fait que chaque période d'étiage dans l'une des zones de son bassin d'alimentation est compensée par une période de crue de l'autre côté de l'Equateur. L'extrême pondération du fleuve résulte des élargissements de son lit et de l'action régulatrice des lacs de la Cuvette centrale qui amortissent les pointes de crues et atténuent les étiages.

En conséquence, au niveau de Brazzaville, le régime montre une succession régulière de périodes :

- a) une période de basses eaux, de juin à septembre, correspondant aux basses eaux du régime équatorial et à la décrue du régime tropical austral ;
- b) une période de très hautes eaux, d'octobre à janvier, correspondant aux apports de la partie septentrionale du bassin (bassin de l'Oubangui) ;
- c) une seconde période de basses eaux en février-mars due aux basses eaux de l'hémisphère Nord, moins accusée que celle d'août du fait de l'arrivée des hautes eaux du Kasai ;
- d) une seconde période de maximum en avril-mai, moins importante que celle de décembre, due aux hautes eaux de la partie méridionale du bassin (Kasai et Haut-Zaïre).

Bilan hydrologique

La station hydrologique de référence est celle de Brazzaville ; elle contrôle un bassin de 3 475 000 km², soit environ 95 % du bassin.

Calculé sur 86 ans (1903-1987), le module interannuel est de 40 800 m³.s⁻¹, ce qui représente un débit spécifique de 11,7 l.s⁻¹.km² et un volume exporté moyen annuel de 1 290 milliards de m³. La lame d'eau ainsi écoulée est de 370 mm, ce qui, avec une précipitation moyenne de 1 600 mm, donne un coefficient d'écoulement de 23 %. Malgré des apports atmosphériques généreux, ce coefficient est faible

à cause d'une évapotranspiration forte, favorisée par la vaste partie forestière du bassin, et d'une infiltration importante contrôlée par les parties sableuses du bassin.

Le régime interannuel est très régulier puisque le rapport entre les modules extrêmes ($56\ 000\ \text{m}^3.\text{s}^{-1}$ en 1961/62 et $33\ 500\ \text{m}^3.\text{s}^{-1}$ en 1913/14) n'est que de 1,67 : cette régularité s'observe également pour les variations saisonnières puisque le rapport débit maximal mensuel / débit minimal mensuel est seulement de 1,74 ($57\ 200\ \text{m}^3.\text{s}^{-1}$ en décembre et $32\ 800\ \text{m}^3.\text{s}^{-1}$ en août). Les valeurs extrêmes relevées sont les suivantes :

22 000 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ le 20 juillet 1905,
76 500 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ le 27 décembre 1961.

Ainsi, l'ajustement global du régime du fleuve au rythme pluviométrique équatorial tient davantage aux temps de propagation des crues d'origine différente, la complémentarité des cours du Kasai, du Congo à Kisangani et de l'Oubangui expliquant le débit soutenu et régulier du fleuve à Brazzaville.

EXPORTATION DE MATIERES MINERALES

1. Protocole

Tant pour les suspensions que les solutions, la plupart des résultats proposés dans la littérature correspondent plus à des mesures ponctuelles qu'à des suivis. Les valeurs ont été le plus souvent déterminées à partir d'échantillons de surface, ponctuels et sans fréquence de prélèvements précise au cours de l'année. Cela amène une grande hétérogénéité des concentrations publiées.

Les travaux effectués par MOLINIER et col. en 1979 ont montré que les concentrations variaient peu sur la section, excepté à proximité des berges. Sur la base de ces observations, le protocole retenu a consisté à définir une verticale unique dans la section. La concentration moyenne mesurée sur la verticale constitue une bonne évaluation de la concentration moyenne vraie de la section, la charge solide étant obtenue en effectuant le produit $Q_s = C_m * Q$, Q étant connu par la relation hauteur-débit de la station.

Sur la verticale située à 400 mètres de la rive droite du Congo, dans le couloir de Maluku à l'amont de Brazzaville, on effectue des prélèvements en 4 points (deux fois 20 litres par point) pour lesquels on aura mesuré la

vitesse du courant (Fig. 3). La concentration moyenne des suspensions est obtenue par la moyenne arithmétique de chaque résultat ponctuel, pondéré par le rapport K de vitesse ponctuelle / vitesse moyenne de la verticale :

$$C_m = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 K.C_i$$

ou par intégration de la parabole des K.Ci.

Le protocole retenu propose d'effectuer une mesure mensuelle dans le Couloir sur l'ensemble de la verticale déterminée et des prélèvements hebdomadaires de surface sur une section plus accessible; ces concentrations ponctuelles devant être valorisées par corrélation avec les mesures mensuelles. En définitive, la méthodologie utilisée suppose un contrôle des concentrations des suspensions dans l'espace (section et verticale) et dans le temps (fréquence des prélèvements).

2. Appareillage

Pour répondre aux impératifs exprimés par les protocoles, il a fallu mettre au point un appareillage répondant à nos besoins : grande capacité de prélèvement (20 à 25 litres), bonne navigabilité dans le courant, poids de l'ensemble assez important pour "descendre" la verticale dans une vitesse de courant assez élevée (1,5 à 2 m³.s⁻¹), captage de l'échantillon le plus instantané possible. Dans cette idée, nous avons repris le principe de la sonde de Collet et de la bouteille océanographique.

Il s'agit donc d'un corps en PVC de 25 cm de diamètre et de 65 cm de long, donnant ainsi un cylindre de 24 litres. Il est équipé de deux clapets à joints toriques internes assurant de la sorte une étanchéité parfaite. Ces clapets, de 9 cm de diamètre, sont reliés entre eux par un fort tendeur, et un système de commande permet de maintenir levés ces clapets (Fig. 4). On déclenche la fermeture des clapets depuis la surface. Un bouchon de vidange est placé sur la bouteille. Le préleveur est fixé sur un bâti lesté et profilé, équipé d'une dérive et supportant également le système de déclenchement. L'ensemble bâti - préleveur pèse 65 kilos à vide.

Au moment de prélever, l'appareil est descendu de la même façon qu'un saumon de jaugeage au bout d'un treuil, le préleveur étant ouvert à ses deux extrémités et les clapets retenus par le crochet. Lorsque la profondeur voulue est

atteinte, il suffit de déclencher la fermeture des clapets en libérant le crochet pour échantillonner une tranche d'eau altération du champ de vitesses.

3. Protocole de traitement

Une fois les prélèvements effectués et rapportés au laboratoire, il faut traiter ces échantillons de façon à séparer la phase solide de la phase dissoute. Divers protocoles de traitements ont été mis au point, selon qu'il s'agit de prélèvements mensuels ou hebdomadaires, mais la base des traitements est identique dans tous les cas : tamisage de l'échantillon à 50 μm ; filtration sur filtre acétate à 0,45 μm , centrifugation à 0,1 μm et résidu sec à 105°C (TDS).

Les mesures de pH, température et conductivité sont effectuées sur le champ.

4. Résultats

A. Bilan annuel

Les résultats des mesures effectuées depuis le mois de janvier 1987 sont présentés dans le tableau I en annexe. On y trouvera le débit du jour de prélèvement (Q_{jour}), le débit moyen mensuel (Q_{Mens}), les valeurs des concentrations des sables (Sab), des matières en suspension (Mes) et des matières dissoutes (Dis), et les débits de matières dissoutes et solides, ces dernières étant la somme des sables et des MES en suspension sur l'ensemble de la verticale.

Les bilans des exportations s'établissent ainsi :

	Liquide (10^9m^3)	Solide (10^6T)	Dissous (10^6T)
1987	1 220	31.3	72.7
1988	1 240	36.7	59.1
1989	1 190	29.8	60.8

Sur les figures 5 et 6 sont représentées les variations des exportations de décembre 1986 à décembre 1989. On remarque

tout de suite le pic des matières dissoutes en décembre, pic qui correspond au rinçage des solutés organiques de la zone forestière centrale.

La matière organique dissoute représente environ 40 % du TDS, ce qui nous donne une concentration moyenne des éléments dissous sur les trois ans de 31,7 mg.l⁻¹ (35,8 ; 28,7 ; 30,7).

Les suspensions représentent 33 % de la charge totale exportée. L'érosion chimique est donc beaucoup plus importante, cela étant dû à la forêt qui a un rôle protecteur des sols.

Les caractères physico-chimiques indiquent que :

- le pH varie de 5,2 à 7,7, avec une moyenne de 6,60. Les variations saisonnières sont assez importantes, le pH étant basique à l'étiage et acide pendant la crue de décembre en fonction des ions HCO₃ et des matières organiques ;
- la conductivité est faible et varie entre 20 et 45 microSiemens avec une moyenne à 32,6 qui reflète bien la faible minéralisation des eaux du Congo.

B. Matières dissoutes

Nous ne parlerons ici que des matières dissoutes dans les eaux du Congo car il nous manque des analyses sur la chimie des suspensions. Les résultats présentés sont issus d'analyses réalisées au Laboratoire des Formations Superficielles de Bondy. Sans forcément aller dans le détail, le tableau suivant nous donne la moyenne annuelle des éléments en mg.l⁻¹ et les tonnages exportés tandis que les figures 7 et 8 nous illustrent les variations saisonnières et annuelles.

EXPORTATION DE MATIERES DISSOUTES PAR LE CONGO

Concentration moyenne en mg.l⁻¹

et tonnage annuel en 10⁶.τ

Eléments	1987	1988	1989	NKOUNKOU
SiO ₂	10,18	9,18	9,70	12,60
	12,40	11,35	11,53	
Ca ⁺⁺	2,96	2,39	2,43	2,90
	3,61	2,96	2,89	
Mg ⁺⁺	1,48	1,52	1,80	1,10
	1,80	1,88	2,14	
Na ⁺	2,84	2,08	2,51	2,60
	3,47	2,57	2,98	
K ⁺	2,69	1,76	1,90	1,70
	3,28	2,18	2,26	
Cl ⁻	2,51	1,43	1,32	3,50
	3,06	1,77	1,57	
SO ₄ ⁻⁻	4,58	1,25	1,16	2,60
	5,59	1,55	1,38	
NO ₃ ⁻	0,57	0,19	0,68	
	0,70	0,23	0,81	
HCO ₃ ⁻	15,99	14,47	16,70	9,20
	19,50	17,89	19,85	
C	6,63	4,28	5,97	
	8,09	5,29	7,10	

Dans le tableau, sont reportées les valeurs obtenues par NKOUNKOU en 1986. On notera le faciès bicarbonatécalcique des eaux du Congo.

C. Interprétation

Il est assez difficile à Brazzaville de mettre en relation les évolutions des concentrations avec le débit du fait que nous avons affaire à un modèle de mélange, Brazzaville étant, nous l'avons vu, la somme d'affluents variés d'origine diverse : latérite de l'Oubangui, grès du Kasai, etc.

A l'inverse, sur l'Oubangui à Bangui, qui est un système à crue simple, les relations sont plus évidentes et en relation directe avec le régime hydrologique (Fig. 9).

L'Oubangui représente par rapport au Congo en 1989 :

	SiO ₂	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄	HCO ₃ ⁻
Oubangui	1,61	0,28	0,17	0,20	0,14	0,10	0,10	2,28
Congo	11,53	2,89	2,14	2,98	2,26	1,57	1,38	19,85
ratio	14	9,7	7,9	6,7	6,2	6,4	7,2	11,5

(en millions de tonnes et %)

Il nous faut donc compléter nos échantillonnages sur les rives droite et gauche du Congo pour essayer d'établir un bilan plus précis des exportations par le bassin du Congo.

CONCLUSIONS

Le Congo représente 52 % des apports africains à l'Océan Atlantique, 40 % des minéraux dissous, mais seulement 7 % du particulaire.

On s'aperçoit que nous avons affaire, au niveau de Brazzaville, à un système complexe. Il nous faut donc davantage identifier les affluents du fleuve (en particulier les tributaires zairois) pour connaître les contributions de ces rivières au bilan global et définir pour chaque type de roche et de bassin, les érosions spécifiques et le fonctionnement de l'écosystème. L'apport de marqueurs isotopiques (Strontium, Métaux lourds) peut nous aider dans cette phase d'identification.

Je voudrais terminer en insistant sur la nécessité de travailler en collaboration étroite avec les chimistes, un laboratoire d'analyses ne devant pas uniquement fournir des résultats bruts mais participer à la compréhension globale du problème que pose le programme.

QUELQUES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BONGO-PASSI G.** (1984) : Contribution à l'étude minéralogique, géochimique de l'éventail détritique profond du fleuve Congo de 1 000 à 4 000 m de fond. Thèse U.P.S.T., 204 p.
- BRICQUET J.P.** (1987) : Mesure des matières en suspension : le Congo à Brazzaville. Rapp. ORSTOM, Brazzaville, 13 p. multigr.
- CLERFAYT A.** (1956) : Composition des eaux des rivières du Congo. Influence des facteurs géologiques et climatiques. Cen. Bel. Etu. Doc. Eaux, V. 31, p. 26-31.
- DERONDE L. et SYMOENS J.J.** (1980) : L'exportation des éléments dominants du bassin du fleuve Zaïre : une réévaluation. Anns Limnol. 16(2), p. 183-188.
- GAC J.Y.** (1980) : Géochimie du bassin du lac Tchad. Travaux et documents de l'ORSTOM, n° 123, 251 p.
- GAC J.Y. et al.** (1987) : Géochimie des eaux du Fouta - Djallon. Flux dissous et particuliers en haute Gambie (Kedougou et Gouloumbou). Etude ORSTOM, 102 p. + annexes.
- KINGA MOUZE** (1986) : Transport particulaire actuel du fleuve Congo et quelques affluents. Thèse Doc. Univ. Perpignan, 262 p.
- LENOIR F., MATHIEU P., MONNET C.** (1976) : Bilan d'érosion chimique et mécanique sur un bassin versant de la Côte d'Ivoire (bassin du Bandama). C.R. 3^e conférence de géologie africaine - Khartoum (Soudan), 3-7 janvier 1976.
- MANGIN J.P., LECOLLE J., MATHIEU P.** (1966) : Géochimie des eaux naturelles. Le transport en solution par un fleuve de Côte d'Ivoire. C.R. Acad. Sci., Paris, Fr. 262, p. 2204-2206.

- MEYRECK M. (1984)** : Les fleuves et le cycle géochimique des éléments. Thèse doc. d'Etat, n° 84-35, Univ. Pierre et Marie CURIE, Paris 6e.
- MOLINIER M. (1976)** : Qualité des eaux de surface en zone forestière équatoriale de Côte d'Ivoire. Cah. ORSTOM, série Hydrologie, XIII, 1, p. 7-36.
- MOLINIER M. (1979)** : Note sur les débits et la qualité des eaux du Congo à Brazzaville. Cah. ORSTOM, série Hydrologie, XVI, 1, p. 55-66.
- OLIVRY J.C. (1977)** : Transports solides au Cameroun. In "Erosion and solid matter transport in inland waters". Symp. de Paris, juillet 1977, IAHS, publ. n° 122, p. 134-141.
- OLIVRY J.C. (1986)** : Opération "Transports de matières sur le bassin du fleuve Congo". Rapp. ORSTOM, Brazzaville, 45 p. multigr.
- OLIVRY J.C., BRICQUET J.P. et al. (1988)** : Transport de matières sur les grands fleuves des régions intertropicales : les premiers résultats des mesures de flux particulaires sur le bassin du fleuve Congo. In "Sédiment Budgets", Symp. de Porto Alegre, décembre 1988, IAHS, publ. n° 174, p. 509-521.
- NKOUNKOU R.R. (1985)** : Transports dissous et particulaires par le fleuve Congo. Bilans de l'altération et de l'érosion d'un grand bassin forestier tropical. Rapport D.E.A., Univ. Strasbourg, 42 p.

TABLÉAU I
DONNÉES DE BASE DU CONGO A BRAZZAVILLE

REF	DATE	QJour m ³ s ⁻¹	QMens m ³ s ⁻¹	Sab mg l ⁻¹	Mes mg l ⁻¹	C.Tot mg l ⁻¹	Dis mg l ⁻¹	SOLID Kgs ⁻¹	DISSOUS Kgs ⁻¹
1/CNG	02/12/86	55200	55100	3,00	14,21	17,21	72	949,8	3974,4
2/CNG	14/01/87	45700	45100	3,30	16,59	19,89	60	908,9	2742,0
3/CNG	13/02/87	37000	36900	4,70	29,15	33,85	35	1252,3	1295,0
4/CNG	14/03/87	38400	38100	3,19	24,36	27,55	56	1058,1	2150,4
5/CNG	14/04/87	39800	39600	2,90	17,95	20,85	49	829,9	1950,2
6/CNG	16/05/87	38100	38100	5,39	15,33	20,72	61	789,3	2324,1
7/CNG	16/06/87	35000	34400	3,40	25,14	28,54	53	998,8	1855,0
8/CNG	27/07/87	26600	28400	3,41	22,33	25,74	56	684,7	1489,6
9/CNG	20/08/87	25400	25500	1,99	15,92	17,92	85	455,1	2159,0
10/CNG	15/09/87	33400	32900	3,20	26,07	29,26	64	977,3	2137,6
11/CNG	15/10/87	40600	41200	2,59	27,95	30,55	55	1240,2	2233,0
12/CNG	13/11/87	50400	51000	4,10	23,66	27,76	50	1399,0	2520,0
13/CNG	15/12/87	54400	53400	2,29	21,54	23,83	87	1296,4	4732,8
14/CNG	16/01/88	45800	45400	5,41	21,27	26,69	32	1222,2	1465,6
15/CNG	16/02/88	33500	34500	4,30	22,92	27,22	46	911,9	1541,0
16/CNG	16/03/88	32100	33000	7,02	30,38	37,40	47	1200,6	1508,7
17/CNG	15/04/88	34700	35200	6,02	35,18	41,19	50	1429,3	1735,0
18/CNG	16/05/88	37100	36100	5,66	25,58	31,24	40	1159,0	1484,0
19/CNG	14/06/88	35000	33200	4,41	20,46	24,87	46	870,5	1610,0
20/CNG	15/07/88	27800	28000	3,30	19,21	22,51	41	625,7	1139,8
21/CNG	18/08/88	28100	28300	5,09	27,26	32,36	42	909,2	1180,2
22/CNG	15/09/88	36700	36800	4,91	26,46	31,37	51	1151,4	1871,7
23/CNG	14/10/88	43500	44600	9,38	21,14	30,52	52	1327,7	2262,0
24/CNG	15/11/88	54900	55000	7,29	19,61	26,90	55	1476,6	3019,5
25/CNG	15/12/88	59900	59300	9,75	17,85	27,60	60	1653,0	3594,0
26/CNG	13/01/89	58000	55600	9,55	13,21	22,76	58	1320,1	3364,0
27/CNG	10/02/89	40900	38500	10,17	14,43	24,60	49	1006,1	2004,1
28/CNG	17/03/89	31900	32400	8,17	19,70	27,87	48	889,1	1531,2
29/CNG	14/04/89	37800	37800	6,45	18,08	24,53	45	927,2	1701,0
30/CNG	16/05/89	37000	36900	6,34	21,12	27,46	55	1016,0	2035,0
31/CNG	14/06/89	32700	31000	5,54	17,37	22,91	50	749,2	1661,2
32/CNG	13/07/89	25100	25600	7,66	13,81	21,47	49	538,9	1237,4
33/CNG	17/08/89	26000	27100	6,06	15,60	21,66	39	563,2	1014,0
34/CNG	18/09/89	33500	33200	9,75	14,76	24,51	41	821,1	1373,5
35/CNG	17/10/89	37000	37300	12,01	17,55	29,56	51	1093,7	1887,0
36/CNG	17/11/89	47100	46700	9,09	15,52	24,61	56	1159,1	2637,6
37/CNG	15/12/89	50800	50800	10,24	15,41	25,65	56	1303,0	2844,8

Fig. 1

LE BASSIN VERSANT DU FLEUVE CONGO

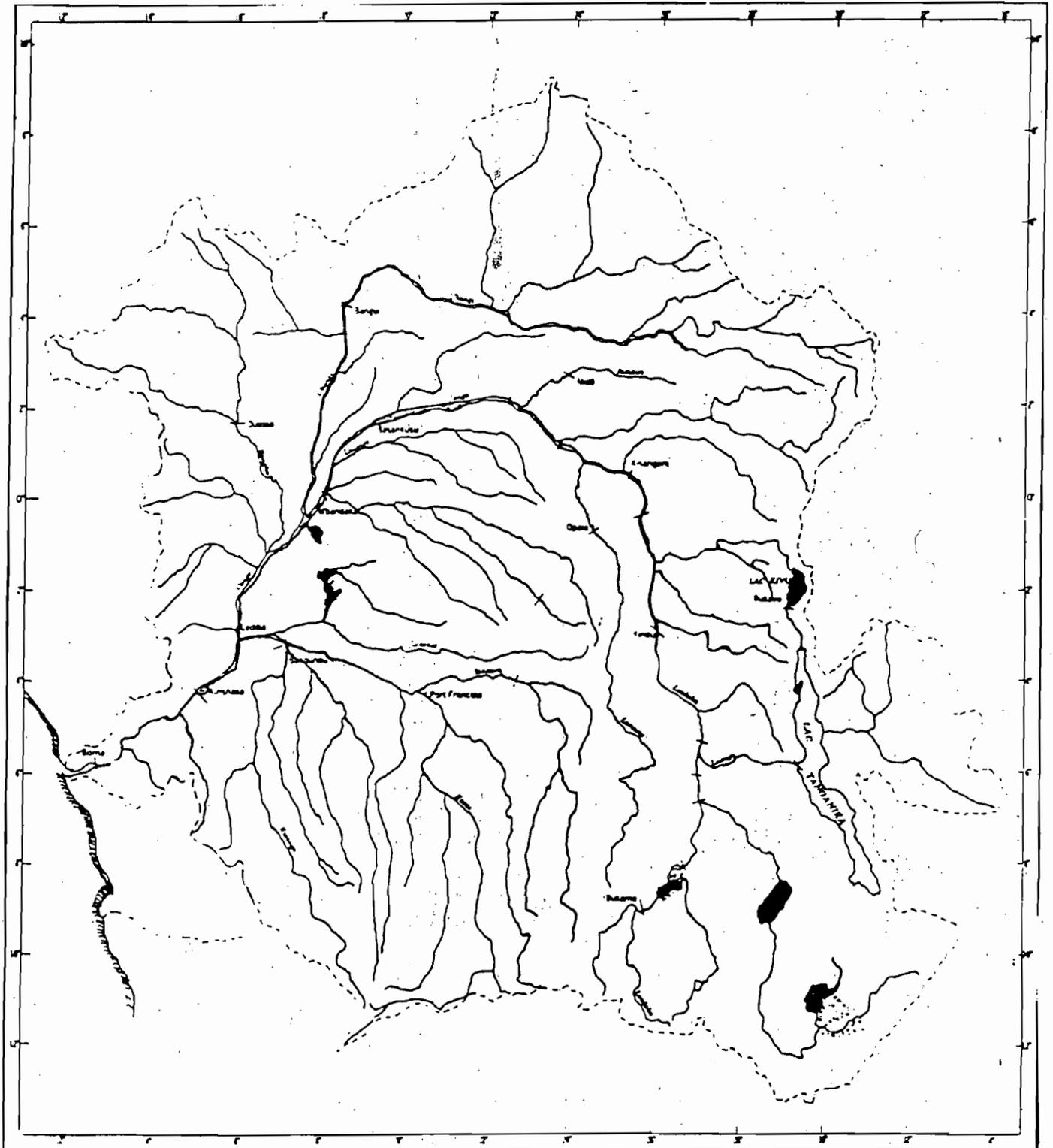


Fig. 1a
GEOLOGIE DU BASSIN DU CONGO

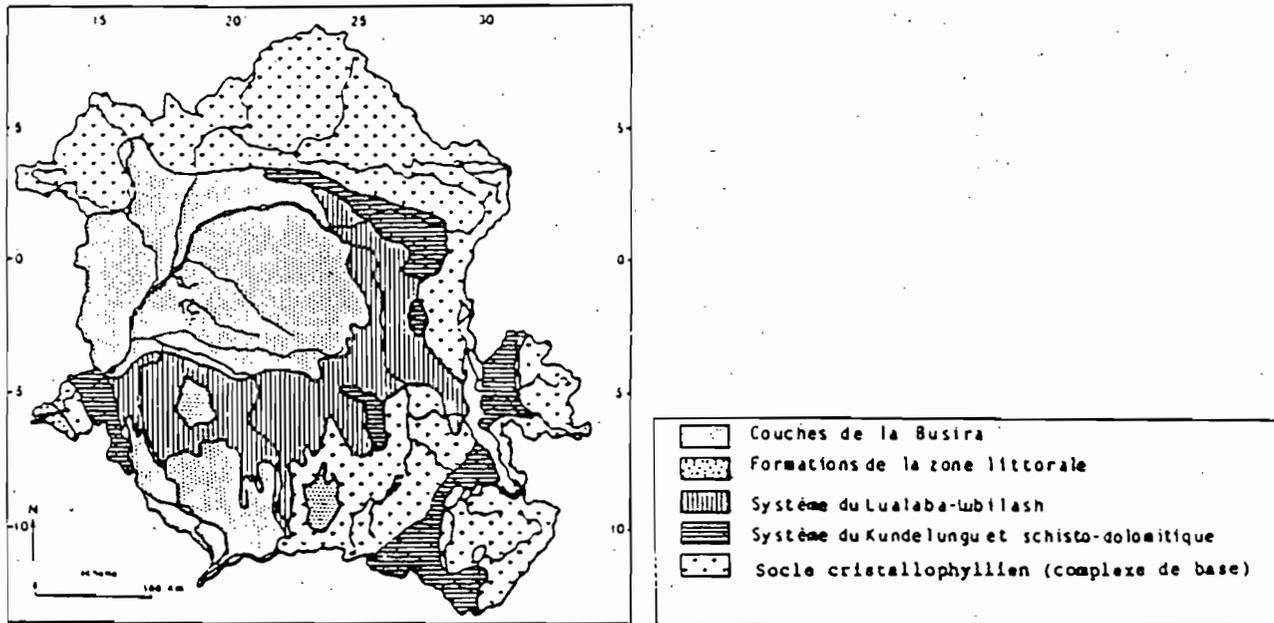


Fig. 1b
VEGETATION DU BASSIN DU CONGO

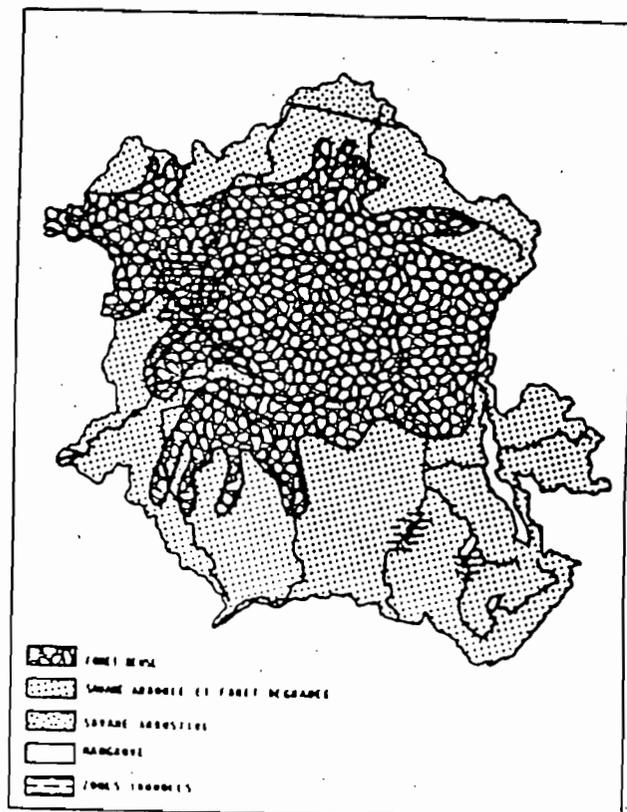


Fig. 3

PROTOCOLE DE PRELEVEMENT

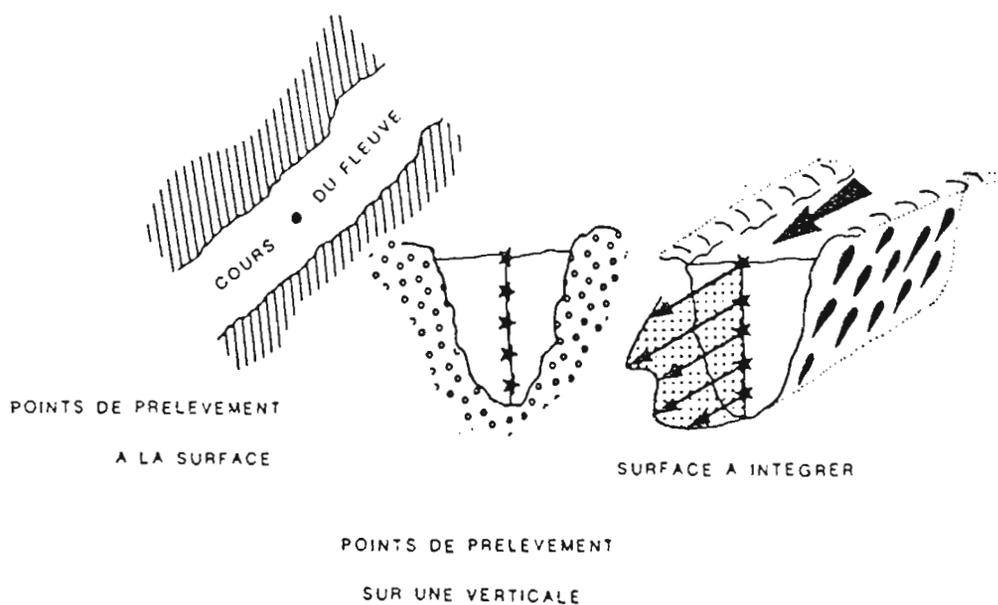


Fig. 4

PRELEVEUR DE GRANDE CAPACITE

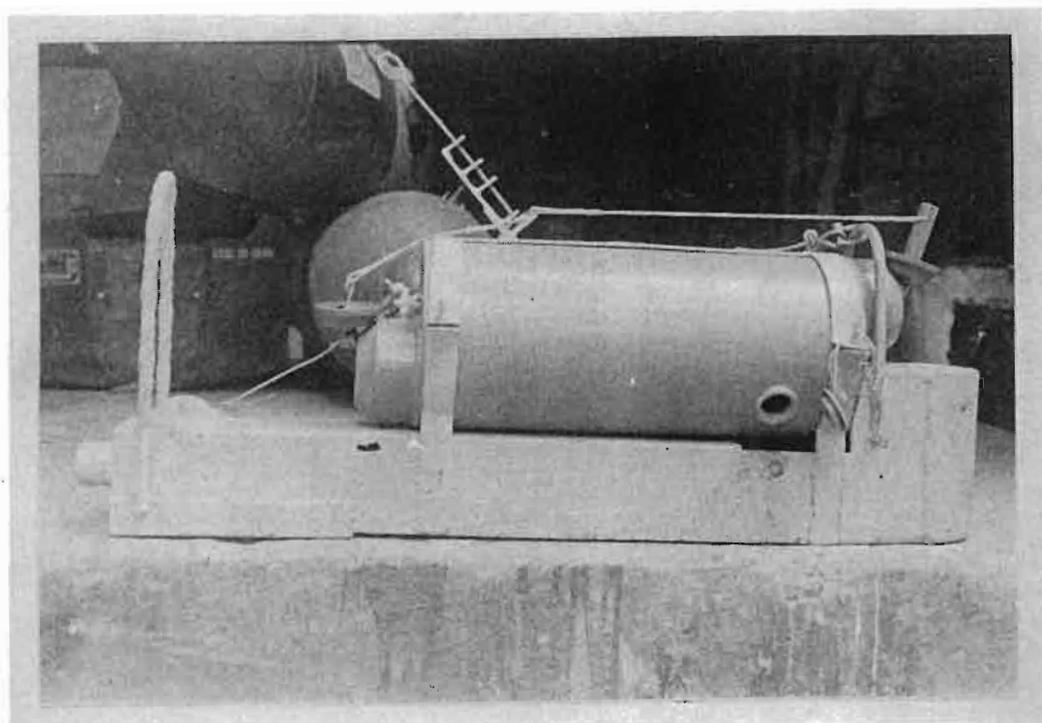


Fig. 5
**VARIATIONS DES DEBITS SOLIDES, DISSOUS
 ET LIQUIDES A BRAZZAVILLE**

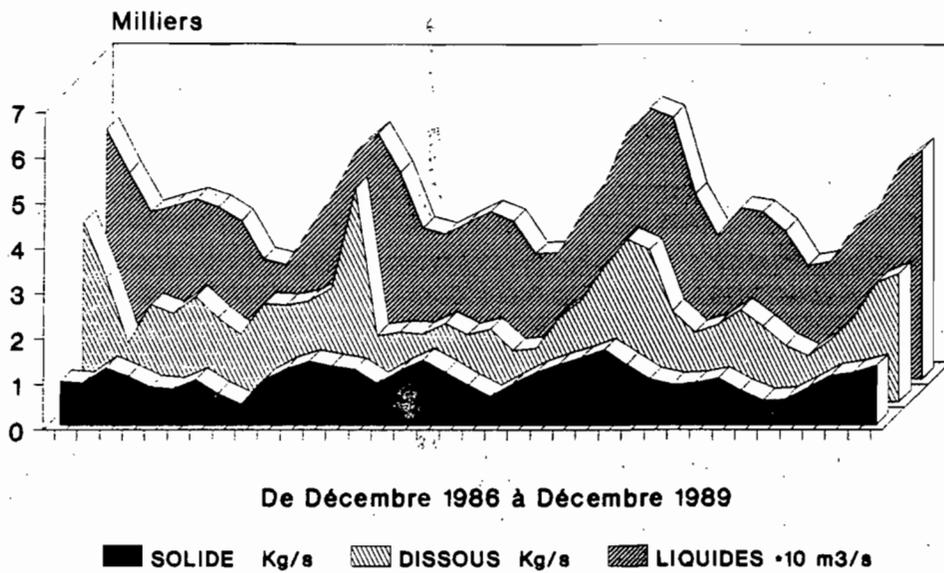


Fig. 6
**VARIATIONS DES TRANSPORTS PARTICULAIRES
 ET DISSOUS A BRAZZAVILLE**

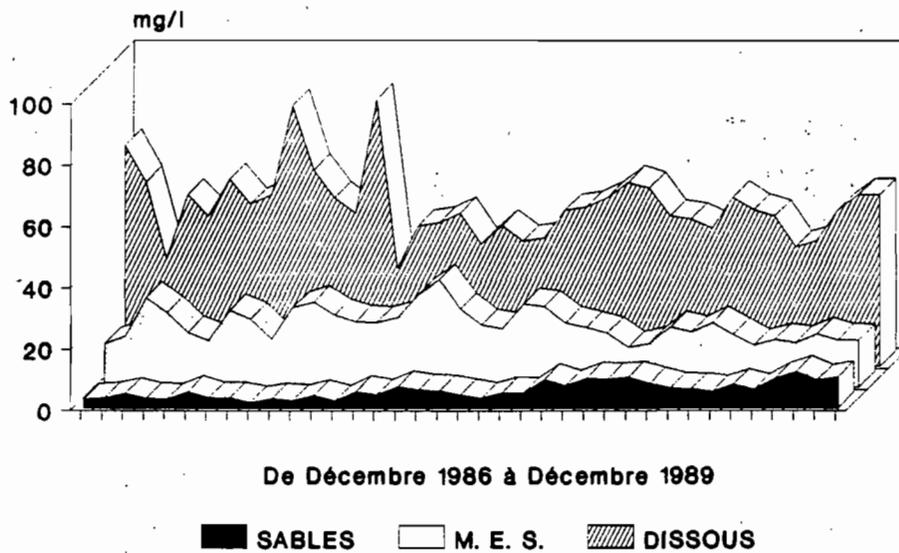


Fig. 7
CONGO A BRAZZAVILLE
EXPORTATIONS MINERALES EN SOLUTION
(Millions de Tonnes)

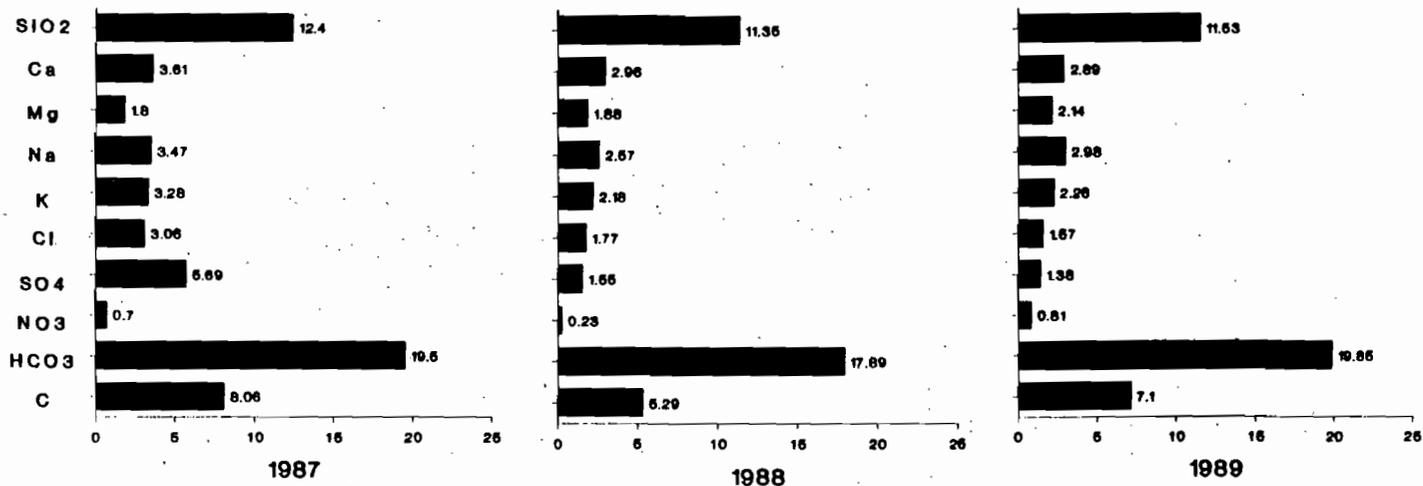


Fig. 8a

CONGO A BRAZZAVILLE

EVOLUTION DES ANIONS

De Décembre 1986 à Décembre 1989

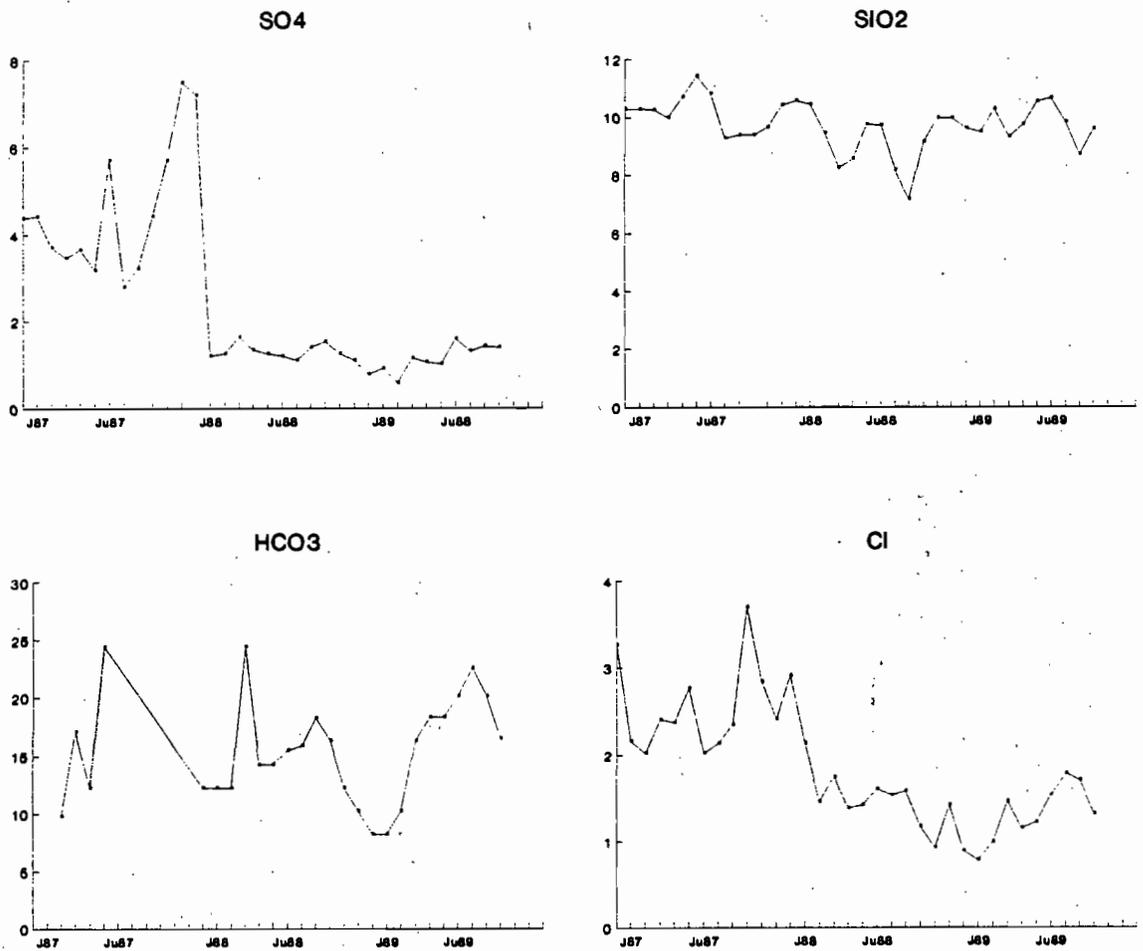


Fig. 8b

CONGO A BRAZZAVILLE

EVOLUTION DES CATIONS

De Décembre 1986 à Décembre 1989

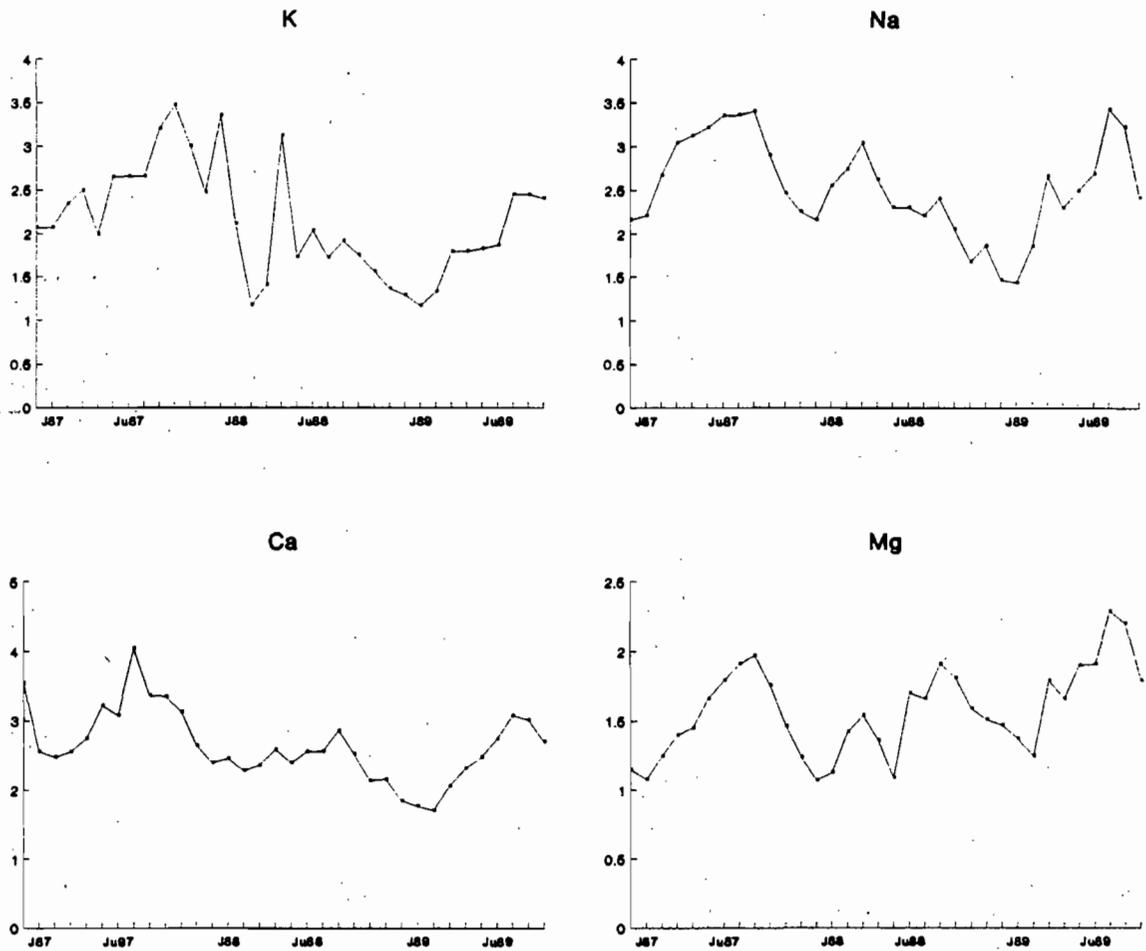
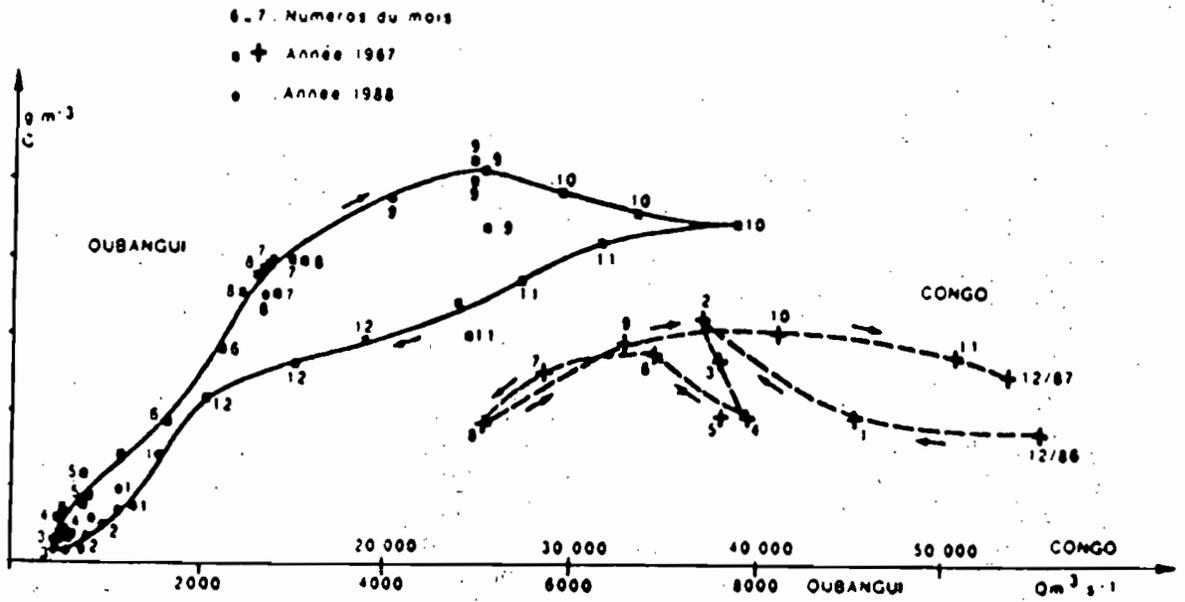


Fig. 9

COMPARAISON DES REGIMES D'EXPORTATION
DU CONGO ET DE L'OUBANGUI



NOUVELLES METHODES DE DOSAGE DES ULTRA-TRACES DANS LES EAUX NATURELLES

P. SEYLER (Centre ORSTOM - Yaoundé)

En 1953, des rejets industriels contenant du méthylmercure étaient à l'origine de l'intoxication mortelle d'une centaine de personnes vivant dans la baie de Minamata. Cet accident et la publication d'une liste "noire" des éléments chimiques hautement toxiques ou cancérigènes ont contribué à sensibiliser la communauté internationale sur la contamination de l'environnement par les éléments présents à l'état de trace .

Compte tenu du danger potentiel que représentent ces éléments vis à vis de la santé humaine et des ressources biologiques il est important de connaître les différents flux géochimiques - naturels et anthropiques - et les mécanismes qui les contrôlent. D'autre part, un certain nombre de ces éléments peuvent servir de "traceurs" de différents processus géologiques tel que l'altération, l'érosion, la sédimentation, etc...

La mesure des concentrations en éléments traces est un problème ardu pour le chimiste, qui n'est pas toujours résolu. Nous nous proposons de décrire brièvement les techniques récentes utilisées dans différents laboratoires et appliquées à l'étude de la composition chimique des grands fleuves mondiaux. Les éléments les plus communément mesurés avec ces techniques sont les métaux (Fe, Mn, Al, Pb, Cd, Cu, Co, Ni, Zn, Hg) et les métalloïdes (As, Se, Sn) présents dans les eaux naturelles à des concentrations comprises entre 10^{-6} et 10^{-9} mole/l).

GÉOCHIMIE ET HYDROLOGIE DES EAUX DE SURFACE: EXEMPLE DU BASSIN DU FLEUVE CONGO

par

Renard-Roger NKOUNKOU, Gérard KREMPP et Jean-Luc PROBST

Centre de Géochimie de la Surface (C.N.R.S)
1, rue Blessig, F-67084 STRASBOURG CEDEX.

Résumé.

Sur la base d'un échantillonnage mensuel sur plusieurs années, on cherche à comprendre les variations temporelles de la qualité chimique des eaux du Congo et à établir les bilans des flux de matières exportées par le fleuve. Différentes techniques d'analyse chimique sont utilisées pour déterminer la composition chimique des eaux: colorimétrie (NH_4^+ et H_4SiO_4), absorption atomique (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}), chromatographie liquide (SO_4^{2-} , NO_3^- et Cl^-) et titration à l'acide (HCO_3^-). Ces analyses chimiques révèlent la prédominance des ions bicarbonates, du calcium et de la silice parmi les substances minérales dissoutes. Les concentrations des éléments majeurs dissous sont en général diluées pendant les périodes de hautes eaux. Les résultats obtenus après trois années de mesures permettent d'évaluer le flux moyen annuel dissous à 40-44 millions de tonnes.

1 - Introduction.

Le fleuve Congo occupe le deuxième rang mondial après l'Amazone tant pour son débit liquide que pour l'extension de son réseau hydrographique. Malgré son importance, la géochimie des eaux du Congo n'a fait l'objet que d'études ponctuelles dans le temps. Peu d'études ont été consacrées au suivi des variations temporelles à l'échelle annuelle ou pluriannuelle. Cette lacune se trouve aujourd'hui comblée, car depuis 1987, un échantillonnage mensuel des eaux du Congo est en cours et permet donc de suivre les variations de la composition chimique des eaux. Ces mesures sont effectuées dans le cadre de l'"Opération Grands Bassins Fluviaux" du "Programme Interdisciplinaire de Recherche des Environnements Péri-Atlantiques" (PIRAT/GBF) de l'I.N.S.U./O.R.S.T.O.M. Nous présenterons ici les résultats obtenus au cours des années 1987-88-89 et les bilans annuels d'exportation des substances dissoutes.

2 - Présentation du bassin du Congo et hydrologie.

Le bassin du Congo couvre une superficie de 3.703.000 km² et se situe de part et d'autre de l'équateur, au centre du continent africain (fig. 1). Le Congo forme avec ses nombreux affluents un réseau hydrographique très dense qui draine une partie des territoires de 11 pays. Sa situation à cheval sur l'équateur fait que près de la moitié de sa superficie est couverte par la forêt équatoriale. D'autre part, l'opposition des saisons climatiques de part et d'autre de l'équateur confère au fleuve un régime hydrologique relativement régulier qui montre deux saisons humides d'inégale importance, alternant avec deux saisons sèches. Au cours de la période 1987-1989, les valeurs extrêmes des débits moyens mensuels observés à Brazzaville sont de 25.500 m³.s⁻¹ en août 1987 et de 59.300 m³.s⁻¹ en décembre 1988, soit un rapport entre les deux de 2,3. Au cours de ces trois années, le débit moyen annuel est

de $38.500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est légèrement inférieur au débit moyen des 80 dernières années qui est de $41.000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Probst et Tardy, 1987).

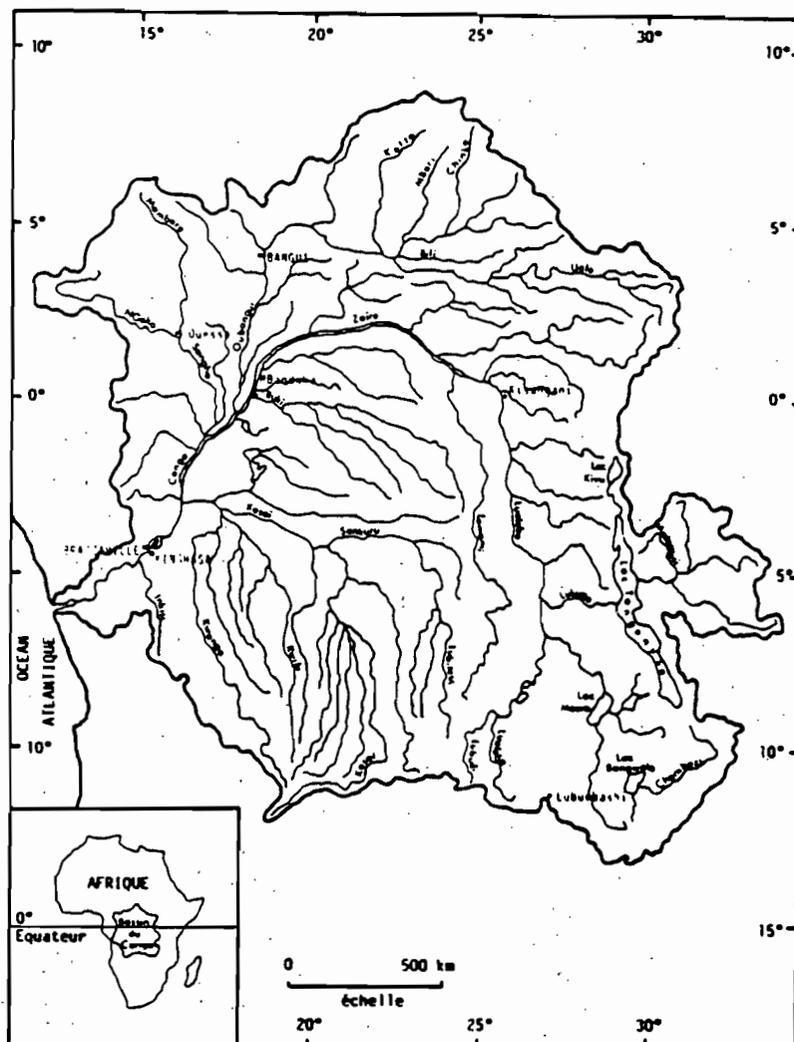


Figure 1: Situation et présentation du bassin du Congo.

3 - Prélèvement des échantillons et méthodes d'analyses chimiques.

La station de prélèvement est située à une quarantaine de kilomètres en amont de Brazzaville, c'est-à-dire dans le couloir juste avant l'entrée dans le Pool Malebo où le fleuve s'étale en un véritable lac. Les prélèvements sont effectués chaque mois par le service hydrologique de l'O.R.S.T.O.M. de Brazzaville et le service des voies navigables du Congo. Conditionnés dans des flacons en polyéthylène, ces échantillons sont ensuite envoyés au laboratoire de chimie des eaux du Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg, pour le dosage des substances dissoutes. Les échantillons sont tout d'abord filtrés à $0,45 \mu\text{m}$, et les différents éléments majeurs sont dosés sur la filtrat de la manière suivante:

* L'alcalinité est essentiellement constituée dans les eaux du Congo, par les bicarbonates. Elle est mesurée par titration à l'acide fort (HCl) à l'aide du dispositif de titration METTLER DL 40 RC équipé d'une électrode combinée pH permettant aussi la mesure du pH. La précision de la mesure est de 0,02 unité pH et 0,001 millimoles/l de HCO_3^- .

* La conductivité électrique est mesurée avec le conductimètre HANNA HI 8633 et ramenée à 20°C, avec un étalonnage préalable sur des solutions titrées de KCl.

* L'azote ammoniacal (NH_4^+) et la silice sont dosés par colorimétrie basée sur la photospectroscopie des complexes formés par NH_4^+ avec le salicylate de sodium et du chlore et par H_2SiO_4 avec le molybdate d'ammonium. La mesure se fait sur une chaîne automatique et informatisée TECHNICON. La sensibilité du dispositif est de 0,001 millimoles/l.

* Les cations majeurs Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ sont analysés par absorption atomique avec une flamme air- C_2H_2 et un ajout de 0,5 % de La pour Ca^{2+} et Mg^{2+} , et 0,2 % de Cs_2O pour K^+ . Prochainement, les cations seront analysés par chromatographie liquide.

* Les anions majeurs Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- ont été d'abord analysés par colorimétrie jusqu'en juin 1987. Les résultats obtenus avec cette méthode se sont révélés surestimés, notamment en ce qui concerne les sulfates. En effet, dans le dosage colorimétrique des sulfates, en présence de matière organique, le barium est complexé par les anions organiques comme par les sulfates. L'acquisition d'un chromatographe DIONEX a permis de faire à partir de juillet 1987, parallèlement à la colorimétrie, un dosage par chromatographie liquide et par ICP, confirmant ainsi la surestimation du dosage colorimétrique. Il s'est avéré que les résultats obtenus par chromatographie liquide étaient assez bien corrélés aux dosages colorimétriques. Cette corrélation nous a permis de faire une estimation des teneurs des anions pour les premiers échantillons qui avaient été analysés par colorimétrie avant la mise en service du chromatographe DIONEX.

L'ensemble de ces méthodes d'analyse sont présentées dans le détail par Krempf (1988).

Les résultats d'analyses révèlent en général un déficit de charges anioniques qui peut atteindre 43 % pour certains échantillons, mais qui varie en moyenne autour de 22 %. Ce déficit peut probablement être attribué à des anions organiques car les eaux du Congo sont riches en matières organiques dissoutes. Le dosage ultérieur de ces matières organiques devrait permettre d'élucider ce problème.

4 - Composition chimique des eaux du Congo.

Du point de vue ionique, la composition des eaux du Congo montre que Ca^{2+} et Mg^{2+} sont les cations dominants et ils représentent les deux tiers de la charge cationique totale. Les bicarbonates représentent l'essentiel de la charge anionique (80 à 90 %). Cette composition ionique classe les eaux du Congo parmi les des eaux bicarbonatées calciques qui représentent 95 % des cas pour les eaux de surface du monde (Gibbs, 1972).

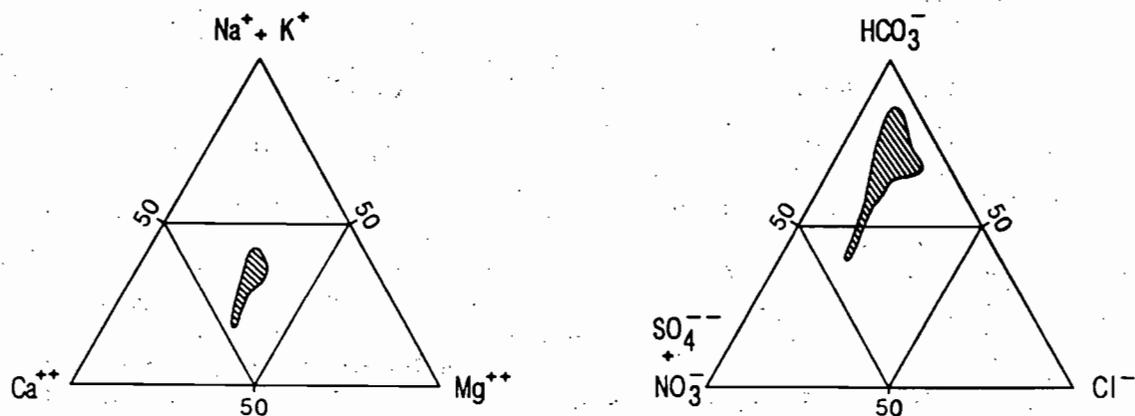


Figure 2: Représentation schématique de la composition ionique des eaux du Congo.

En ce qui concerne les cations, cette composition ionique est relativement stable d'un mois à l'autre, comme le montre le nuage de points sur le diagramme ternaire de Piper (fig. 2). Pour les anions, la forme plus allongée du nuage de points montre une variation mensuelle des proportions relatives de bicarbonates et de sulfates. La proportion des chlorures reste relativement constante.

En terme de charge pondérale dissoute, les eaux du Congo contiennent en moyenne 34 mg de substances minérales dissoutes par litre d'eau. Ce chiffre est relativement faible si on le compare à celui d'autres fleuves équatoriaux et tropicaux: Sénégal (43 mg/l; Orange, 1990); Niger (60,5 mg/l; Martins, 1982); Amazone (40 mg/l; Stallard et Edmond, 1983), et est cependant légèrement plus élevé que les 28 mg/l mesurés par Deronde et Symoens (1980) au terme d'une année complète. Cette charge dissoute relativement faible du Congo est due d'une part, aux abondantes précipitations qui tombent sur le bassin et qui ont un effet de dilution, et d'autre part à la nature des formations superficielles constituées essentiellement de sols ferrallitiques assez épais et relativement pauvres en bases échangeables et en minéraux altérables. Cet effet de dilution se remarque sur les trois années de mesure car la charge dissoute est plus faible en 1988, année au cours de laquelle le débit est plus élevé.

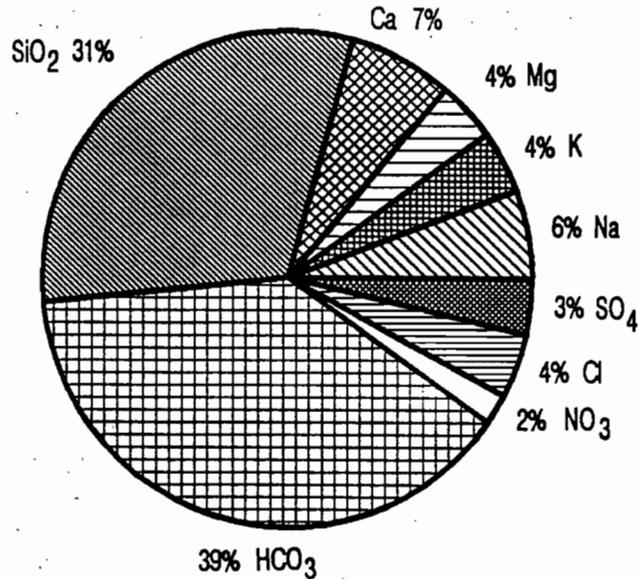


Figure 3: Représentation schématique de la composition chimique des eaux du Congo (en pourcentage de la charge pondérale minérale dissoute totale).

La charge dissoute est constituée pour près de 70 % par les ions bicarbonates et la silice (fig. 3). Mais il est important de noter que 76 % de ces bicarbonates proviennent du CO₂ de l'atmosphère et des sols qui est utilisé lors de l'altération chimique des roches du bassin (NKouunkou et Probst, 1987; Probst et al., soumis). Le reste des ions bicarbonates vient de la dissolution des carbonates qui affleurent dans le bassin et probablement aussi des paléo-crypto-karsts dont la présence a été signalée dans le bassin de l'Oubangui par Boulvert et Salomon (1988). D'une année sur l'autre, la composition chimique moyenne des eaux varie très peu (tableau I).

Tableau I: Caractéristiques physico-chimiques des eaux du Congo et flux annuels des substances dissoutes (Q_m = débit moyen annuel; Cond = conductivité à 20°C; TDS = charge minérale dissoute totale).

Années	Q_m	pH	Cond	Concentration en milligrammes par litre											TDS
	m ³ /s			μ S/cm	SiO ₂	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	
1987	40449	6.61	36.15	11.19	0.12	2.08	1.54	2.40	1.38	12.64	1.44	1.59	1.63	36.05	
1988	41482	6.92	31.24	9.67	0.01	1.86	1.26	2.31	1.33	12.97	1.07	0.12	1.34	31.97	
1989	40449	7.11	31.61	10.21	0.00	2.03	1.40	2.40	1.45	14.70	1.01	0.07	1.23	34.54	
Méthodes de calcul		Flux annuels dissous en millions de tonnes													
1987	Méthode n° 1		13.66	0.15	2.53	1.88	2.93	1.68	15.43	1.76	1.95	1.99	44.01		
1987	Méthode n° 2		13.67	0.15	2.54	1.88	2.93	1.68	15.44	1.76	1.95	2.00	44.03		
1987	Méthode n° 3												44.11		
1988	Méthode n° 1		11.95	0.01	2.28	1.55	2.84	1.63	15.91	1.30	0.14	1.64	39.30		
1988	Méthode n° 2		12.20	0.01	2.33	1.59	2.90	1.66	16.24	1.33	0.14	1.67	40.12		
1988	Méthode n° 3												39.95		
1989	Méthode n° 1		12.16	0.00	2.41	1.66	2.86	1.72	17.49	1.20	0.08	1.46	41.11		
1989	Méthode n° 2		12.29	0.00	2.44	1.68	2.89	1.74	17.68	1.21	0.08	1.48	41.55		
1989	Méthode n° 3												41.40		

5 - Variations mensuelles de la concentration en éléments majeurs dissous.

L'un des objectifs du programme dans le cadre duquel s'effectue ce travail est de suivre les variations des flux de matières exportées à l'exutoire du bassin et de déterminer l'influence des fluctuations hydroclimatiques du bassin du Congo à long terme, sur ces variations. Les résultats acquis à ce jour permettent déjà de comprendre les variations de la composition chimique des eaux au cours du cycle hydrologique, pour les années 1987, 1988 et 1989. Ces variations sont représentées sur la figure 4.

Le pH et la silice ne montrent aucune variation particulière en fonction du débit, si ce n'est une tendance générale du pH à l'augmentation au cours de ces trois années de mesure ($r=0,65$; significatif à 0,01 %). Signalons que la courbe de variation du pH correspond aux valeurs de pH mesurées au laboratoire.

La conductivité électrique (*Cond*) et la charge minérale dissoute totale (*TDS*) varient inversement avec le débit, c'est-à-dire qu'en période de crue, les eaux sont moins concentrées et ont une conductivité plus faible. On remarque ici l'effet de dilution par les forts débits. Les maxima et minima de concentration sont décalés d'un mois par rapport aux maxima et minima des débits. Les variations de la conductivité sont parallèles à celles de la charge minérale dissoute totale, et d'ailleurs ici, la conductivité est une fonction linéaire de la minéralisation totale des eaux. L'équation de cette relation est la suivante:

$$Cond \text{ (en } \mu\text{S.cm}^{-1}\text{)} = 0,97 \cdot TDS \text{ (en mg/l)} \quad (1)$$

(avec $r=0,99$; $N=36$)

Pratiquement, ceci permet de faire sur le terrain par exemple, une estimation rapide de la charge minérale dissoute totale (*TDS*; en mg/l), en mesurant simplement la conductivité, (*Cond*, en $\mu\text{S.cm}^{-1}$).

Les cations montrent également une dilution en période de hautes eaux. La dilution ou la concentration est également différée d'un mois par rapport à la crue ou à l'étiage. Parmi les anions, seuls les bicarbonates montrent une évolution franchement opposée à celle du débit. Ce schéma est beaucoup moins net pour les chlorures et les sulfates.

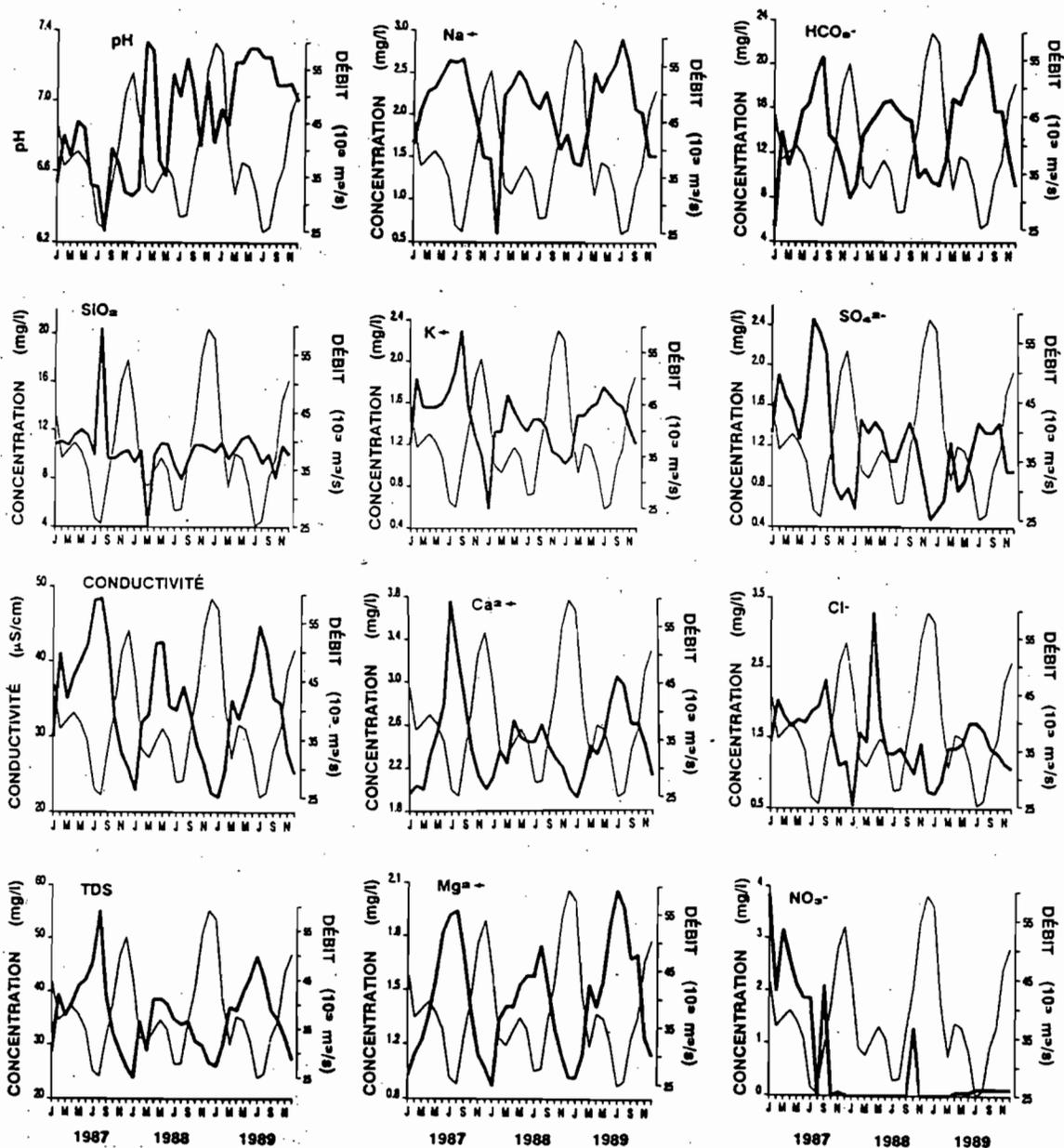


Figure 4: Variations saisonnières du pH (mesuré au laboratoire), de la conductivité (à 20°C), de la charge minérale dissoute totale (TDS), de la concentration de la silice, des cations et anions majeurs en solution (courbe épaisse) et du débit (courbe fine).

6 - Relation entre les débits et les concentrations en éléments majeurs dissous.

La dilution des substances dissoutes en période de hautes eaux est un schéma classique que l'on peut observer sur la plupart des fleuves non pollués du monde. Cette dilution ne se fait cependant pas de la même façon sur tous les fleuves. L'étude de la relation débit-concentration permet de déterminer s'il s'agit d'une simple dilution des eaux de nappes par les eaux de surface, ou si d'autres processus interviennent, comme par exemple

le lessivage des sols. C'est la méthode de dilution théorique ou dilution zéro proposée par Kattan et Probst (1986).

La figure 5 montre la relation entre la concentration des substances dissoutes (C_i) et le débit (Q_i). Comme on peut le voir sur cette figure, la charge dissoute totale (C_i) décroît lorsque le débit (Q_i) augmente, et peut s'exprimer, en fonction du débit, par la relation suivante:

$$C_i = 14677,37 \cdot 1/Q_i^2 + 23,91 \quad (2)$$

(avec C_i en mg/l; Q_i en $10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $r=0,77$; et $N=36$)

Cette fonction est représentée sur le graphique par la courbe en trait plein. D'autre part on remarque que la concentration (C_i) est maximale ($C_i=C_{max}$) quand le débit (Q_i) est minimum ($Q_i=Q_{min}$), c'est-à-dire à l'étiage. La courbe en pointillés représente la dilution du flux d'étiage ($C_{max} \cdot Q_{min}$) par un volume d'eau croissant (Q_i) de concentration égale à zéro. C'est la dilution théorique ou dilution zéro (C_{th}). L'allure identique de ces deux courbes montre que la charge dissoute du fleuve à tout instant, résulte de la dilution simple des eaux de nappes par les eaux de surface. Il n'y a donc pas d'importants apports chimiques par des sources ponctuelles (pollutions par exemple) et par lessivage des sols et des profils d'altération précipitations. La relation C_i-Q_i pour chacun des éléments majeurs dissous est examinée par Probst et al. (soumis).

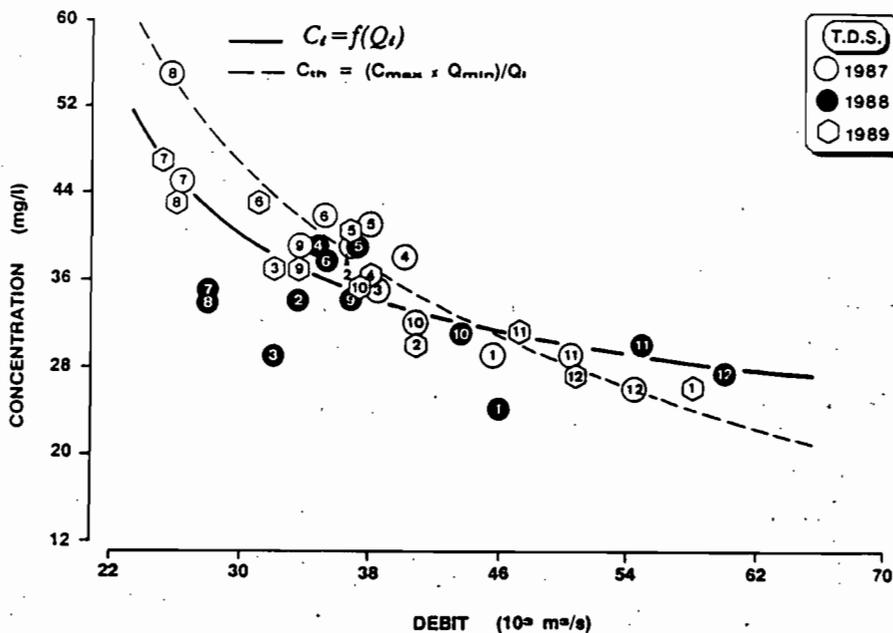


Figure 5: Relation entre le débit (Q_i) et la concentration (C_i) des substances dissoutes (TDS). La courbe en trait plein représente la relation $C_i=f(Q_i)$, la courbe en pointillés est la dilution théorique.

Comme nous l'avons noté précédemment, la concentration des différentes substances dissoutes montre, sauf pour la silice, une bonne relation avec le débit. Par contre en ce qui concerne les flux de matières dissoutes, seul le flux de silice dissoute ($C_{SiO_2} \cdot Q_i$) est très bien corrélé avec le débit. Cette relation, représentée sur la figure 6, peut s'exprimer par la relation linéaire suivante:

$$F_{SiO_2} = 0,01 \cdot Q_i \quad (3)$$

($r=0,99$; $N=34$)
avec: F_{SiO_2} = flux de silice dissoute = $C_{SiO_2} \cdot Q_i$ (en tonnes par seconde);
 Q_i = débit instantané (en $10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Cette relation ne prend pas en compte les deux points (août 1987 et mars 1988) qui s'écartent du nuage de points. Cette relation peut être utilisée pour calculer le flux annuel de silice dissoute.

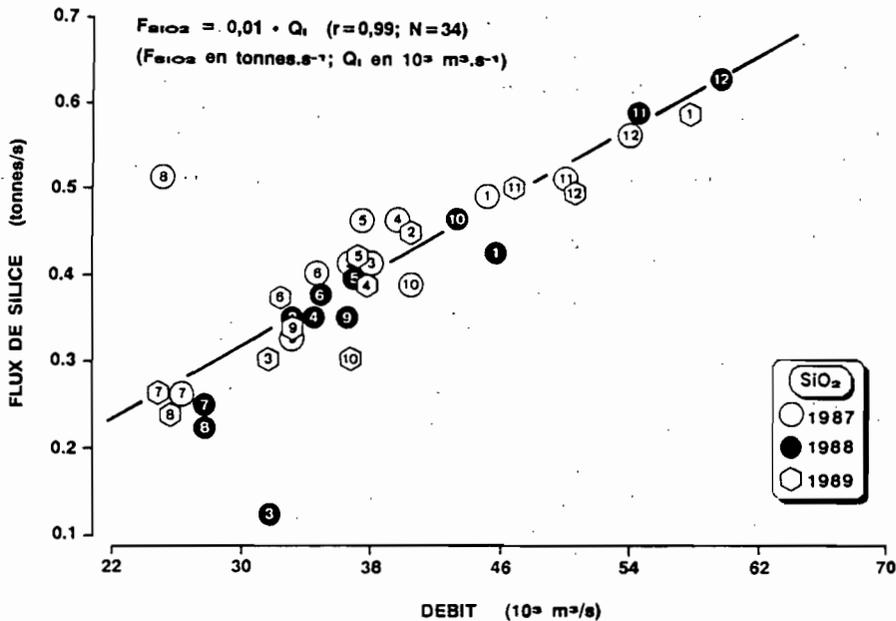


Figure 6: Relation entre le flux instantané de silice et le débit instantané.

7 - Bilans moyens annuels de l'exportation des matières dissoutes.

L'établissement du bilan de l'exportation de matières à l'exutoire d'un bassin versant est une opération délicate qui exige le choix d'une méthode appropriée et adaptée au bassin versant et à la fréquence des données disponibles. Ces méthodes se classent en deux catégories: Les méthodes stochastiques basées sur les moyennes pondérées ou non par les débits, et les méthodes déterministes basées sur les relations débit-concentration. Les méthodes utilisées dans cette étude pour calculer les flux de matières exportées par le fleuve Congo sont les suivantes:

a - Méthodes stochastiques.

* Méthode n° 1:

Le flux annuel résulte du produit de la concentration moyenne annuelle (moyenne pondérée par le débit) par le débit moyen annuel. L'équation est la suivante:

$$F_a = [\sum(C_i \cdot Q_i) / \sum Q_i] \cdot Q_a \cdot k \quad (4)$$

F_a est le flux annuel en tonnes

C_i et Q_i sont respectivement la concentration (mg/l) et le débit ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) instantanés

Q_a est le débit moyen annuel ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

k est le facteur de correction qui exprime le temps = 31,536.

* Méthode n° 2:

Ici, on calcule la moyenne des flux instantanés ($C_i \cdot Q_i$) que l'on ramène à l'année.

$$F_a = [\Sigma(C_i \cdot Q_i)/n] \cdot k \quad (5)$$

k = facteur de correction qui exprime le temps = 31,536.

n = nombre de prélèvements = 12.

Nous utiliserons ces deux méthodes pour calculer le flux annuel total dissous (F_{TDS}) et le flux annuel des différentes substances dissoutes.

b - Les méthodes déterministes.

* Méthode n° 3:

On cherche d'abord à déterminer les meilleures relations débit-concentration ou débit-flux. On calcule pour chacune des trois années, la relation $C_i = f(Q_i)$ (fig. 7). On utilise cette relation pour calculer la concentration mensuelle théorique (C_m) à partir du débit moyen mensuel (Q_m). On calcule enfin le flux annuel total dissous (F_{TDS}) de la manière suivante:

$$F_{TDS} = [\Sigma(C_m \cdot Q_m)/\Sigma Q_m] \cdot Q_a \cdot k \quad (6)$$

F_{TDS} = Flux annuel total dissous (en tonnes)

C_m = concentration moyenne mensuelle théorique (en mg/l)

Q_m = débit moyen mensuel (en $m^3 \cdot s^{-1}$)

Q_a = débit moyen annuel (en $m^3 \cdot s^{-1}$)

K = facteur de correction qui exprime le temps = 31,536.

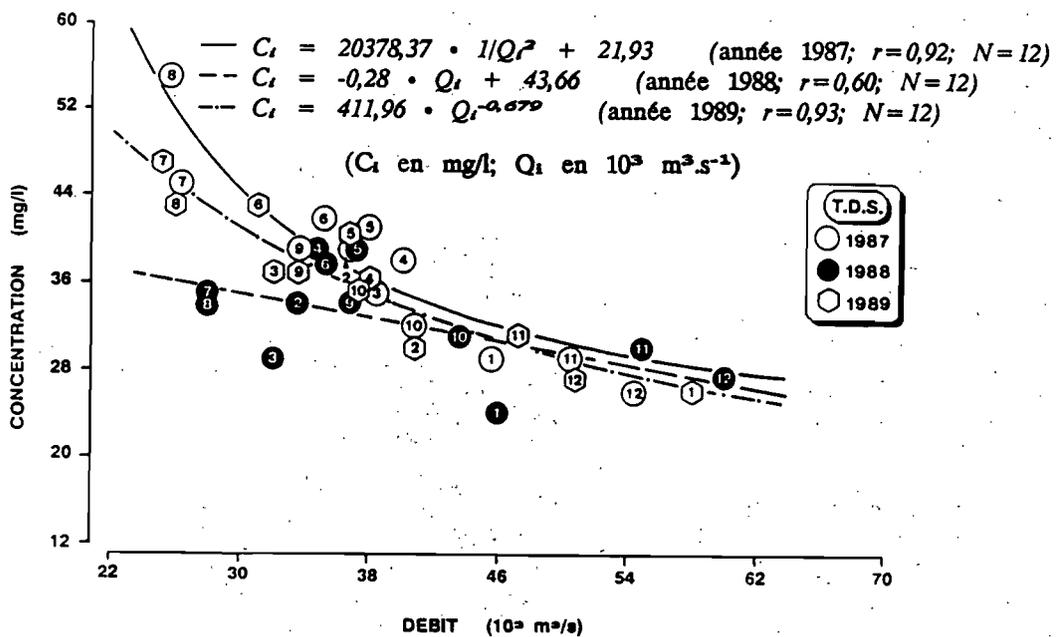


Figure 7: Relation entre le débit (Q_i) et la concentration (C_i) des substances dissoutes (TDS). Chacune des courbes représente la relation $C_i = f(Q_i)$ pour chacune des années 1987, 1988 et 1989.

Les flux annuels des substances dissoutes estimés par les différentes méthodes sont représentés sur la figure 8. Bien entendu, ce sont les flux de bicarbonates et de silice qui sont les plus importants. Viennent en suite, les flux de calcium et de magnésium. Les résultats obtenus avec les méthodes 1 et 2 sont quasiment identiques. En terme de flux total dissous, le Congo exporte 40 à 44 millions de tonnes de substances minérales par an (fig 9), suivant les années. Comparé au transport particulaire (31×10^6 t/an, Olivry et al., 1988), ce flux est nettement plus important. Il est important de remarquer que c'est au cours de

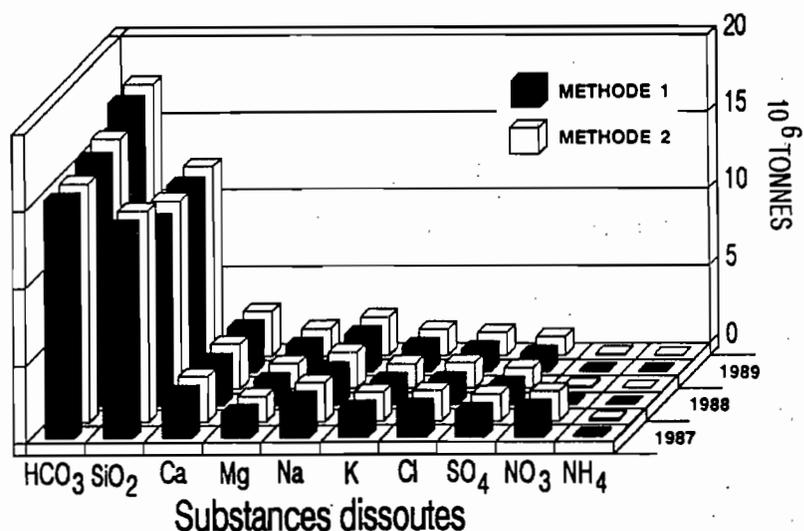


Figure 8: Représentation schématique des flux des éléments majeurs dissous, au cours des années 1987, 1988 et 1989 (les flux sont calculés par deux méthodes différentes).

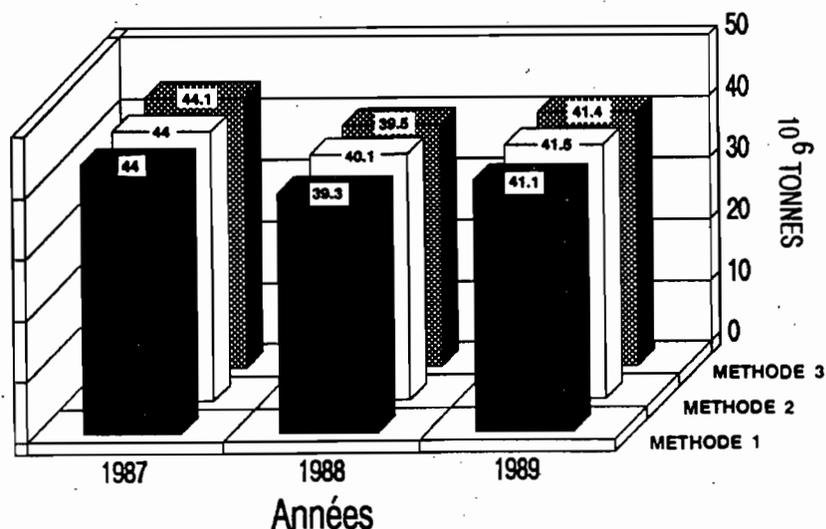


Figure 9: Représentation schématique du flux des substances minérales totales dissoutes, au cours des années 1987, 1988 et 1989 (le flux est calculé par trois méthodes différentes).

l'année la plus humide (1988) que le flux est le plus faible. Il semble donc au vu de ces premiers résultats que les flux dissous soient négativement corrélés avec les flux hydriques. Mais cette conclusion, sans doute encore hâtive, demande encore quelques années d'observation. Il faudrait notamment des années à contraste hydroclimatique important. Quoiqu'il en soit, le flux annuel dissous du Congo ne représente que 3 % du transport total de matières en solution, des continents vers les océans. Il est relativement faible, si on le compare par exemple à celui de l'Amazone. En effet, le rapport Congo/Amazone est égal à 1/4 pour les débits et seulement 1/6 pour les flux annuels dissous (NKoukou, 1989).

8 - Conclusion.

En dépit de son vaste réseau de drainage et de son flux hydrique impressionnant, le Congo transporte relativement peu de matières minérales en solution. Pour la période 1987-1989, la concentration moyenne en solution a été estimée à 34 mg/l, et le flux moyen annuel à 42 millions de tonnes. Les transports dissous du Congo sont essentiellement composés de bicarbonates, de silice et de calcium. La composition chimique des eaux du fleuve est relativement stable d'une année sur l'autre. La concentration des substances dissoutes est relativement stable d'une année sur l'autre. La concentration des substances dissoutes est essentiellement réglée par le débit et montre une dilution en période de hautes eaux. Ce schéma très classique ne s'observe cependant pas pour la silice. C'est plutôt le flux de silice qui est corrélé au débit, de façon linéaire. Finalement, au terme de ces trois années de résultats, il apparaît que le bassin du Congo est un système relativement stable d'un point de vue géochimique. Mais il faut souligner que ces trois années de mesures sont très peu différentes d'un point de vue hydroclimatique. Les prochaines années de mesures devraient nous montrer comment réagit le bassin du Congo à des années hydroclimatiques très humides ou très sèches, et quelle est l'influence de ces conditions hydroclimatiques sur les transports de matières particulaires et dissoutes et sur les flux de CO₂ consommé par l'altération chimique des roches du bassin versant.

Remerciements:

Ces recherches sur le Congo s'effectuent dans le cadre de l'opération "Grands Bassins Fuviaux" (GBF) du programme PIRAT (INSU/ORSTOM). Nous voulons remercier ici pour leur étroite collaboration, les hydrologues des centres ORSTOM de Brazzaville, Bangui et Montpellier.

Références bibliographiques:

- Boulvert, Y. et Salomon, J.-N. (1988) - Sur l'existence de paleo-crypto-karsts dans le bassin de l'Oubangui (République Centrafricaine). *Karstologia*, n° 11-12, p. 37-48.
- Deronde, L. et Symoens, J.J. (1980) - L'exportation des éléments dominants du bassin du fleuve Zaïre: Une réévaluation. *Annales de limnologie*, 16(2), p. 183-188.
- Gibbs, R.J. (1972) - Water chemistry of the Amazon river. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 36, p. 1061-1066.
- Kattan, Z. et Probst, J.-L. (1986) - Transport en suspension et en solution par la Moselle en période de crue. Actes des journées d'hydrologie, "Crues et inondations", Strasbourg 16-18 Octobre 1986, p. 143-167.
- Krempf, G. (1988) - 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 (nouvelle édition), n° 19, 79 p.

- Martins, O. (1982) - Geochemistry of the Niger river. In: Transport of carbon and minerals in major world rivers, Part I, E.T. DEGENS (ed.), Mitt. Geol.-Paläont. Inst., Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sond., Heft 52, p. 397-418.
- NKoukou, R.R. (1989) - Hydrogéodynamique actuelle du Congo et de l'Amazonie. Cycle global de l'eau et bilan de l'érosion au cours des temps phanérozoïques (derniers 600 millions d'années). Thèse de doc. Univ. Louis PASTEUR, Strasbourg, 193 p.
- NKoukou, R.R. et Probst, J.-L. (1987) - Hydrology and geochemistry of the Congo river system. In: Transport of carbon and minerals in major world river, Part 4, E.T. Degens, S. Kempe et G. Weibin (eds.), Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sond., heft 64, p. 483-508.
- Olivry, J.-P., Bricquet, J.-P., Thiebaut, J.-P. et NKamdjou, S. (1988) - Transports de matière sur les grands fleuves des régions intertropicales: les premiers résultats des mesures de flux particulières sur le bassin du fleuve Congo. IAHS Publ., n° 174, p.509-521.
- Orange, D. (1990) - Hydroclimatologie du Fouta Djallon et dynamique actuelle d'un vieux paysage latéritique. Thèse Doct. Univ. Louis Pasteur, 241 p. Strasbourg.
- Probst, J.-L. et Tardy, Y. (1987) - Long range streamflow and world continental runoff fluctuations since the beginning of this century. J. of Hydrol., 94, p. 289-311.
- Probst, J.-L., NKoukou, R.R., Krempp, G., Bricquet J.-P., Thiebaut, J.-P. et Olivry, J.-C. - Dissolved major elements exported by the Congo and Ubangi rivers during the period 1987-1989. (soumis à journal of hydrology).
- Probst, J.-L., Mortatti J., Richey, J.E. et Tardy, Y. - Global weathering CO₂ consumption in the Congo and Amazon river basins estimated from dissolved inorganic carbon river fluxes (soumis à Applied Geochemistry).
- Stallard, R.F. et Edmond, J.M. (1983) - Geochemistry of the Amazon. 2. Influence of geology and weathering environment on dissolved load. J. of Geophys. Res., 88, n° C14, p. 9671-9688.

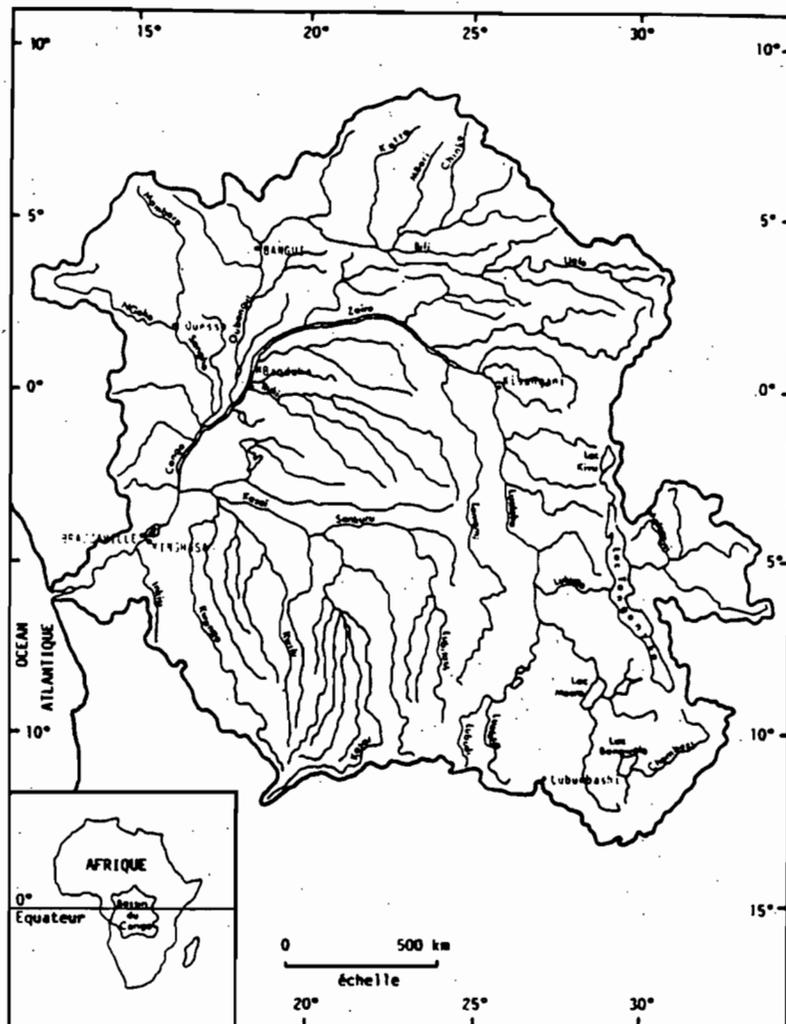


Figure 1: Situation et présentation du bassin du Congo.

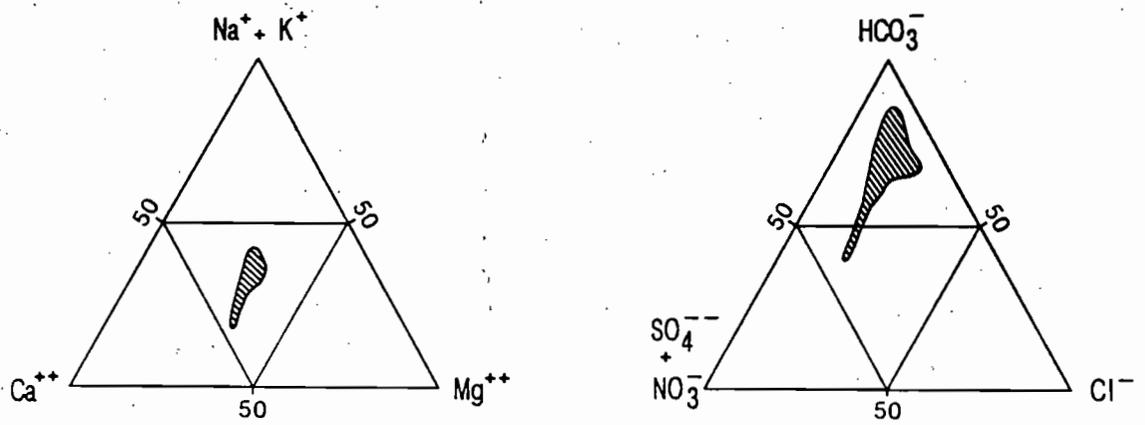


Figure 2: Représentation schématique de la composition ionique des eaux du Congo.

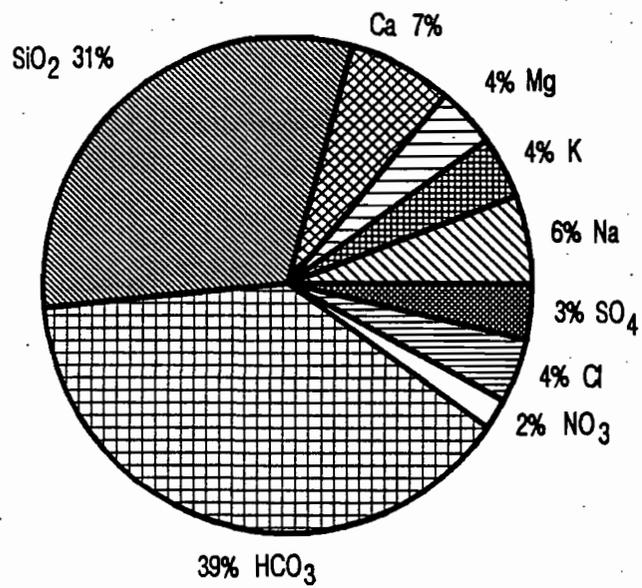


Figure 3: Représentation schématique de la composition chimique des eaux du Congo (en pourcentage de la charge pondérale minérale dissoute totale).

Tableau I: Caractéristiques physico-chimiques des eaux du Congo et flux annuels des substances dissoutes (Q_a =débit moyen annuel; Cond=conductivité à 20°C; TDS=charge minérale dissoute totale).

Années	Q_a	pH	Cond	SiO ₂	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	TDS
	m ³ /s		μS/cm											
1987	40449	6.61	36.15	11.19	0.12	2.08	1.54	2.40	1.38	12.64	1.44	1.59	1.63	36.05
1988	41482	6.92	31.24	9.67	0.01	1.86	1.26	2.31	1.33	12.97	1.07	0.12	1.34	31.97
1989	40449	7.11	31.61	10.21	0.00	2.03	1.40	2.40	1.45	14.70	1.01	0.07	1.23	34.54
Méthodes de calcul		Flux annuels dissous en millions de tonnes												
1987	Méthode n° 1		13.66	0.15	2.53	1.88	2.93	1.68	15.43	1.76	1.95	1.99	44.01	
1987	Méthode n° 2		13.67	0.15	2.54	1.88	2.93	1.68	15.44	1.76	1.95	2.00	44.03	
1987	Méthode n° 3												44.11	
1988	Méthode n° 1		11.95	0.01	2.28	1.55	2.84	1.63	15.91	1.30	0.14	1.64	39.30	
1988	Méthode n° 2		12.20	0.01	2.33	1.59	2.90	1.66	16.24	1.33	0.14	1.67	40.12	
1988	Méthode n° 3												39.95	
1989	Méthode n° 1		12.16	0.00	2.41	1.66	2.86	1.72	17.49	1.20	0.08	1.46	41.11	
1989	Méthode n° 2		12.29	0.00	2.44	1.68	2.89	1.74	17.68	1.21	0.08	1.48	41.55	
1989	Méthode n° 3												41.40	

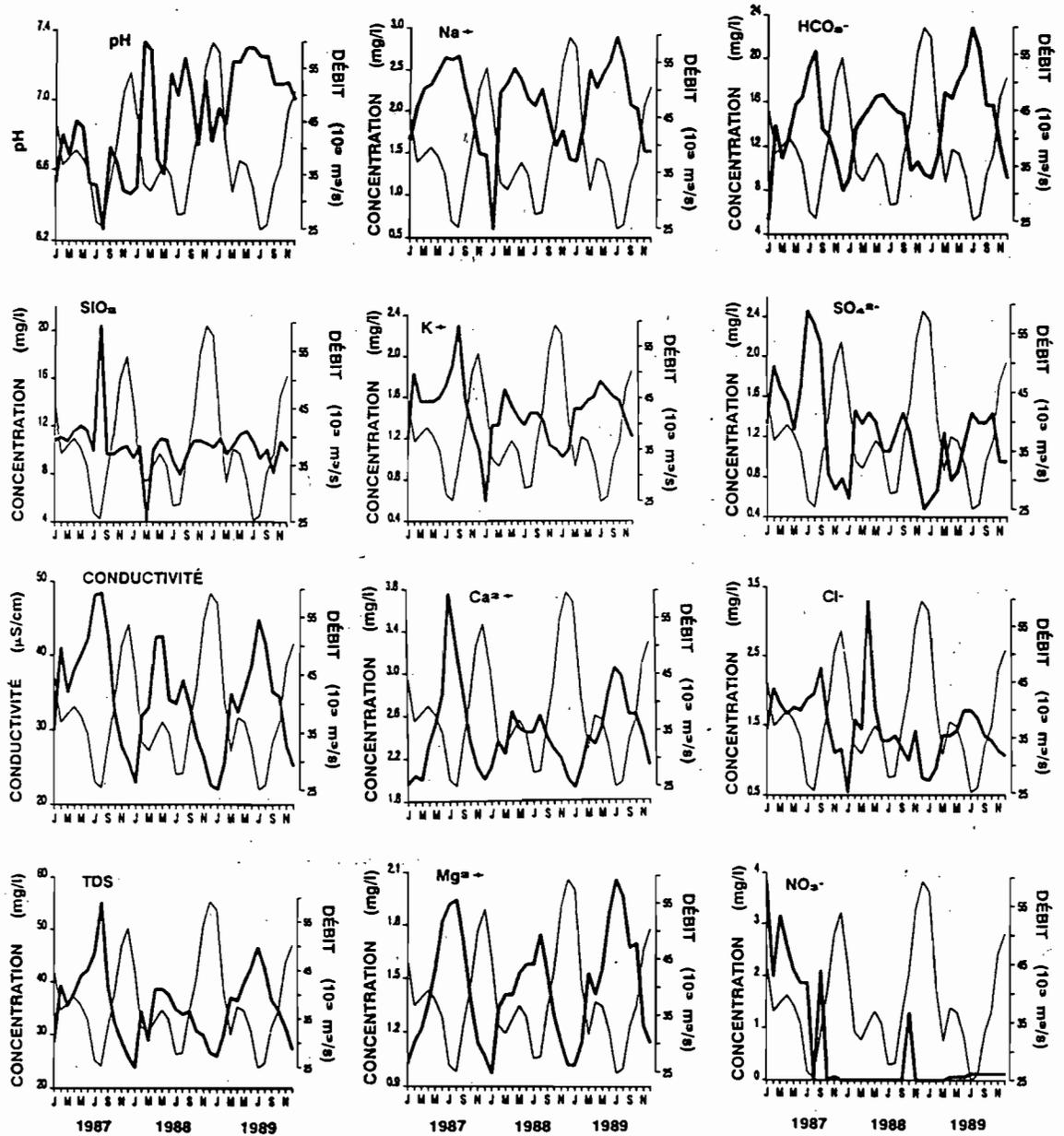


Figure 4: Variations saisonnières du pH (mesuré au laboratoire), de la conductivité (à 20°C), de la charge minérale dissoute totale (TDS), de la concentration de la silice, des cations et anions majeurs en solution (courbe épaisse) et du débit (courbe fine).

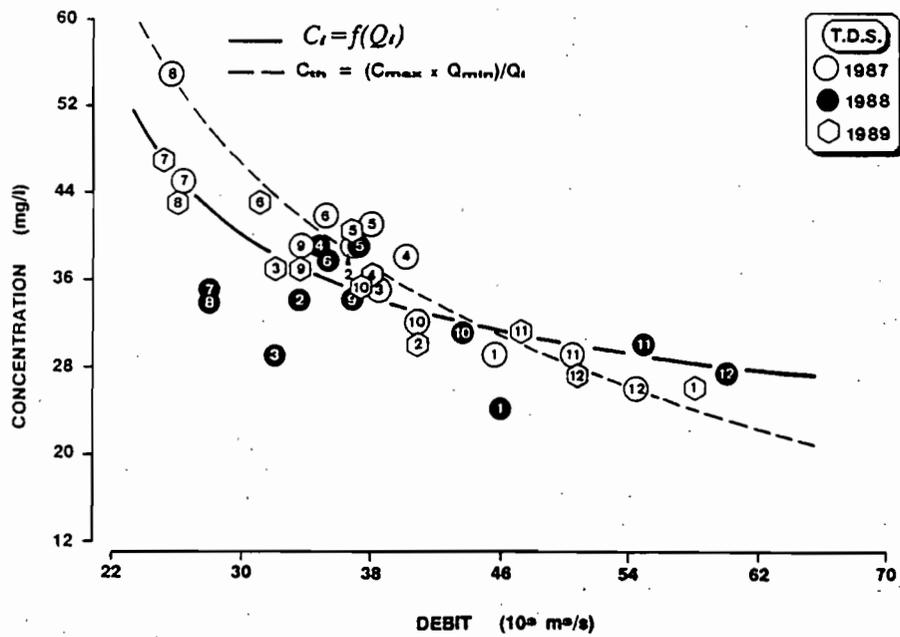


Figure 5: Relation entre le débit (Q_i) et la concentration (C_i) des substances dissoutes (TDS). La courbe en trait plein représente la relation $C_i = f(Q_i)$, la courbe en pointillés est la dilution théorique.

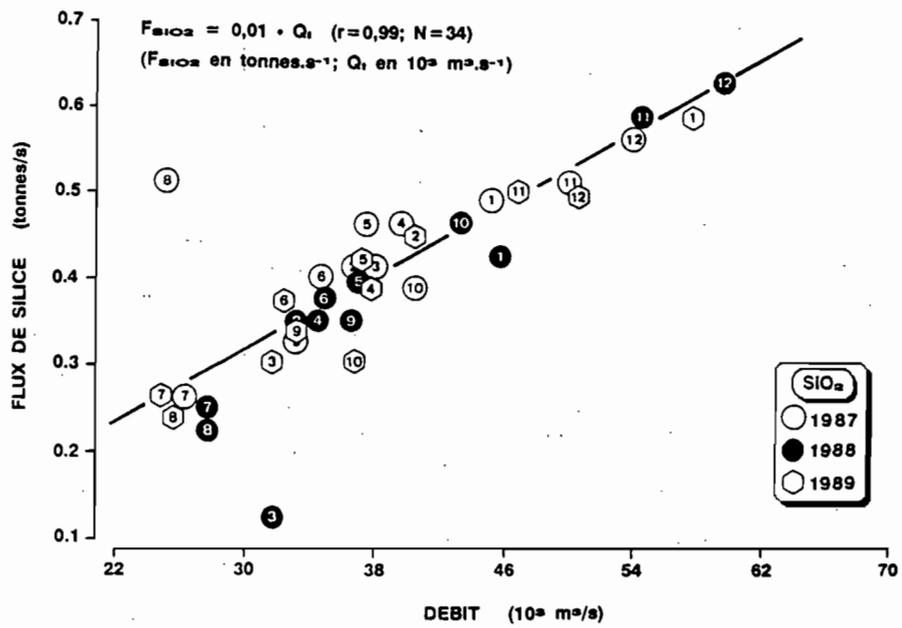


Figure 6: Relation entre le flux instantané de silice et le débit instantané.

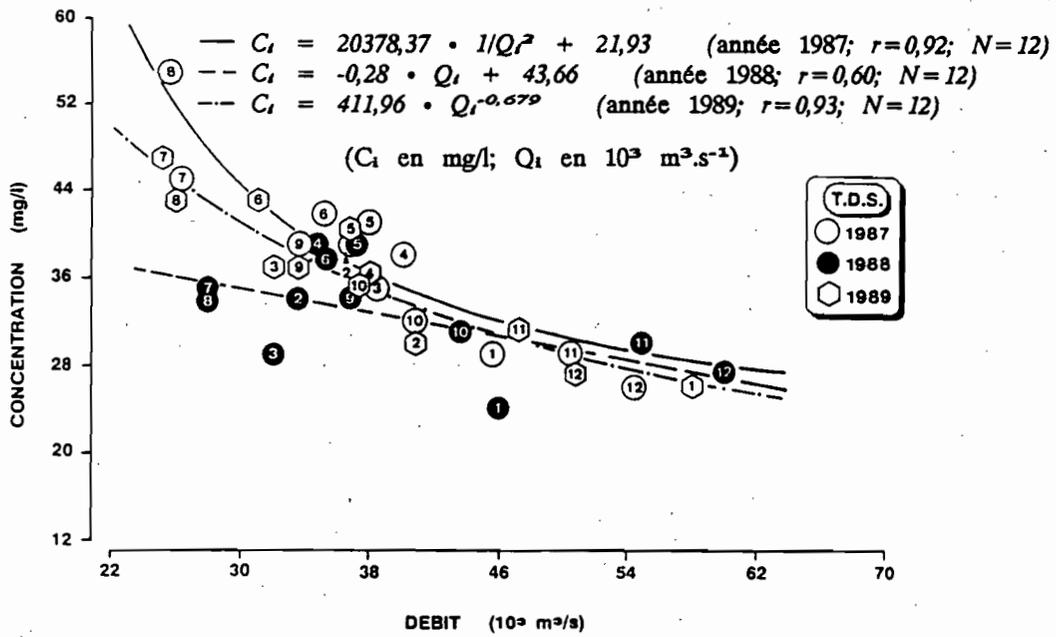


Figure 7: Relation entre le débit (Q_i) et la concentration (C_i) des substances dissoutes (TDS). Chacune des courbes représente la relation $C_i=f(Q_i)$ pour chacune des années 1987, 1988 et 1989.

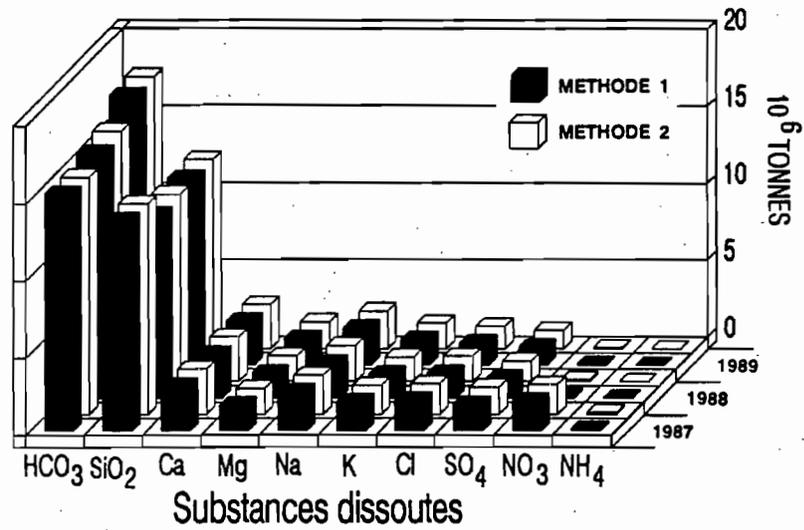


Figure 8: Représentation schématique des flux des éléments majeurs dissous, au cours des années 1987, 1988 et 1989 (les flux sont calculés par deux méthodes différentes).

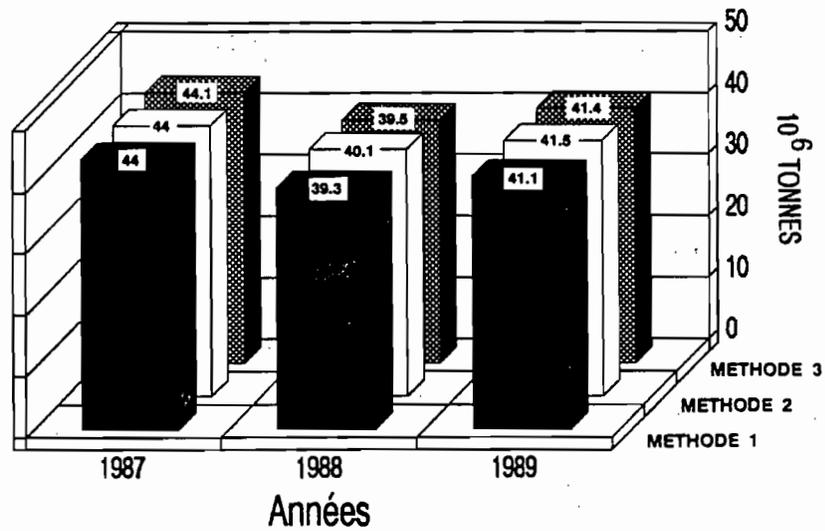


Figure 9: Représentation schématique du flux des substances minérales totales dissoutes, au cours des années 1987, 1988 et 1989 (le flux est calculé par trois méthodes différentes).

**ANALYSE ELEMENTAIRE D'ECHANTILLONS DE SOLS ET
SOLUTIONS: APPLICATION DE LA MICROANALYSE AU
DOSAGE SIMULTANE DE L'AZOTE DU CARBONE ET DU
SOUFRE**

par Jean-Yves LAURENT

**LABORATOIRE MATIERE ORGANIQUE DES SOLS TROPICAUX
ORSTOM FORT DE FRANCE
B.P. 8006
97259 FORT DE FRANCE CEDEX**

I INTRODUCTION

Le laboratoire M.O.S.T. de FORT DE FRANCE est doté depuis 1977 de microanalyseurs C.H.N.S. CARLO ERBA, acceptant des matériaux solides et qui se sont avérés bien adaptés aux besoins des programmes portant sur l'étude de la matière organique des sols. Les nouvelles générations d'appareils proposés par la firme italienne permettent le dosage simultané de N C et S dont la prise d'échantillon reste inférieure à 20 mg. Il nous a paru intéressant de montrer, à un moment où la nécessité de nouveaux équipements s'est fait sentir, les atouts et les inconvénients d'un tel outil.

Domaine d'application

Le laboratoire M.O.S.T. de MARTINIQUE effectue des analyses de carbone, azote et soufre sur des sols totaux, fractions granulométriques de sols et végétaux. La teneur en carbone peut varier de 350 mgC/g de fraction pour une fraction organique riche en débris végétaux à 1mgC/g de fraction pour une fraction minérale. Les C/N variant de 60 à 8 et des teneurs en soufre fonction de la nature du sol (sols cultivés ou salés).

Il s'agit de montrer que l'appareil répond à nos exigences, sans perdre de vue que l'objectif du laboratoire est l'étude de la matière organique et que l'on ne s'attache pas au dosage de traces de ces éléments.

Dans cette étude nous proposons, par le passage d'échantillons de référence et de sols connus, d'évaluer les performances de l'appareil :

- sensibilité, bruits de fond et limites de détection,
- reproductibilité,
- indépendance par rapport à la masse de la prise d'essai,
- coût de revient dans nos conditions d'utilisation.

II MATERIEL ET METHODE

A-Principe de fonctionnement (fig.1)

L'échantillon solide pesé dans une capsule d'étain avec un fondant (un mélange d'oxydes tungstiques et vanadiques), est introduit sous flux d'hélium dans une colonne portée à 1040 °C. L'échantillon est calciné avec un apport d'oxygène. Les gaz de combustion sont ramenés en CO₂, N₂, H₂O et SO₃ Le cuivre piège l'oxygène en excès et réduit le SO₃ en SO₂.

Les hallogènes sont fixés sur de la laine d'argent et l'eau dans un piège à anhydride (perchlorate de magnésium). CO₂, N₂ et SO₂ sont séparés par chromatographie en phase gazeuse.

A la sortie de la colonne de chromatographie le mélange gaz élué hélium passe dans un détecteur à conductivité thermique. Le signal émis est analysé par un intégrateur qui calcule l'aire, en unité d'aire (u.a.), des pics produits pour chaque élément. Par ailleurs un contrôle de la bonne séparation des pics et la surveillance de la ligne de base est assuré par un enregistreur potentiométrique branché en parallèle.

Cas des solutions

Il n'est pas possible d'introduire directement de solution aqueuse dans la colonne. Un volume d'échantillon est évaporé sur de la silice broyée. Une fois le mélange séché, il est broyé et homogénéisé dans un mortier en agathe. Il peut être dosé comme un échantillon solide de sol.

B-Calculs

Avant chaque utilisation L'appareil est étalonné avec un standard.

Le standard utilisé habituellement est la sulfanylamide (16,27 % de N, 41,84 % de C et 18,62 % de S), on en déduit les constantes KC KN et KS. C'est à dire l'aire donnée par l'intégrateur en u.a. pour 1 microgramme de C, de N ou de S.

Les teneurs en C, N et S des échantillons sont calculées avec les aires des pics, pour chaque élément, selon la procédure :

$C = (\text{aire de C(échantillon)} - \text{aire C(nacelle)} - \text{aire de C (fondant)}) / KC / \text{prise d'essai en mg} .$

C-Echantillons

Pour notre démonstration nous avons choisi une gamme d'échantillons :

*Standards organiques livrés par le constructeur avec l'appareil dont les teneurs en chaque constituant sont connues:

- sulfanylamide
- 5-chloro 4-méthoxybenzylthiourée phosphate
- phénantrène enrichi en azote et soufre

*Produits inorganiques purs PROLABO

- sulfate de sodium et d'ammonium

*5 échantillons de sol ayant des teneurs en matière organique et soufre diverses.

III Résultats

a/ La sensibilité

Les courbes étalon sont obtenues à partir d'une dilution à 1% de 5-chloro 4-méthoxybenzylthiourée phosphate dans la silice broyée. Elles sont présentées en figure N° 2.

L'aire donnée par l'intégrateur en u.a. pour un élément est proportionnelle à la quantité de l'élément dosé avec des coefficients de corrélation de 0,98 pour S et C et de 0,99 pour N.

Les bruits de fond

Malgré les précautions prises (lavage à l'alcool), la nacelle d'étain produit un bruit de fond non négligeable pour les faibles valeurs entre 300 et 600 u.a. pour N et entre 4 et 6000 u.a. pour C. Ce qui se répercute sur les courbes étalon par une ordonnée à l'origine.

Le fondant contenant des traces de carbone et d'azote induit aussi un bruit de fond dont on tient compte dans le calcul, une moyenne sur 15 répétitions fait apparaître 96 u.a. N par mg de fondant et 540 u.a. C par mg de fondant.

On ne note pas de quantité dosable de soufre ni dans les nacelles ni dans le fondant.

Les limites de détections

Les limites de détection compte tenu de l'amplitude des variations sur le bruit de fond donnent :

- 1,0 microgramme pour le carbone soit 50 ppm de C pour une prise de 20 mg
- 0,3 microgramme pour l' azote soit 20 ppm de N pour une prise 20 mg
- 1,0 microgramme pour le soufre soit 50 ppm de S pour une prise 20 mg

La précision

Elle est obtenue par l'observation de la figure n° 2 :

- + ou - 0,6 microgramme pour le soufre
- + ou - 3,0 microgrammes pour le carbone
- + ou - 0,5 microgramme pour l'azote

b/ La reproductibilité

Pour répondre à nos besoins il faut que les résultats donnés par l' appareil soient reproductibles quelque soit le type d'échantillon analysé, les teneurs relatives en carbone, azote, soufre et que la reproductibilité soit indépendante de la quantité de prise d'essai.

Sur le standard

Il faut d'abord que l'étalon utilisé pour les dosages : la sulfanilamide donne des KC, KN et KS, reproductibles et indépendants de la prise d'essai du standard utilisé. Les constantes KN, KC, KS peuvent légèrement varier d'un jour à l'autre avec les conditions expérimentales : la température du détecteur et le débit d'hélium. Mais les rapports KC/KN et KC/KS doivent rester constants.(figure N° 3)

Sur les échantillons

Les valeurs trouvées dans ces tableaux sont calculées avec la sulfanilamide comme standard (tableaux n° 3 et 4).

Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Tableau récapitulatif des valeurs en N, C et S de standards et échantillons de sols

échantillon	phénantrène	thiourée	Na ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	B 200	B 216	B 56	B 07	B 15
nbre de répét	8	9	7	7	8	8	6	6	6
			valeurs théoriques en mg/g						
N	2,01	81,3		225,7					
C	937	319,5							
S	4,61	93	225,7	242,6					
			moyennes sur valeurs trouvées en mg/g						
N	3,38	84,92		200,8	0,94	0,7	1,47	2,61	0,08
C	945,1	320,74			10,43	6,43	18,08	91,83	2,67
S	6,94	91,86	224,4	243,5	0,28	0,25	1,19	51,56	25,3
			écarts types						
N	0,3	1,11		7,1	0,03	0,02	0,05	0,09	0,01
C	22,49	1,27			0,14	0,12	0,08	4,93	0,2
S	0,43	2,77	10,01	5,03	0,02	0,02	0,06	1,93	0,63
			C.V. en %						
N	8,75	1,31		3,54	3,28	2,33	3,54	3,56	18,61
C	2,38	0,4			1,3	1,89	0,46	5,37	7,62
S	6,14	3,01	4,46	2,06	8,68	6,89	5,41	3,74	2,48
			écart à la valeur théorique en %						
N	68,16	4,45		-11,03					
C	0,86	0,39							
S	50,54	-1,23	-0,58	0,37					

tableau N° 2

De ce tableau nous pouvons montrer que dans tous les cas, les écarts types sont faibles, et que le coefficient de variation est dépendant de la teneur pour un échantillon homogène. Ce qui montre que l'appareil donne des valeurs reproductibles.

Que l'écart à la valeur théorique est inclu dans le domaine d'existence de l'échantillon à l'exception du phénantrène dont des contrôles vont être demandés à d'autres laboratoires.

c / Indépendance vis à vis de la prise d'essai

Du standard

Nous vérifions d'abord que les KC ,KN et KS ne dépendent pas de la quantité de sulfanylamide pesée . Sur la figure N° 3 , nous pouvons constater que dans la gamme des prises d'essai habituelles (entre 1,3 et 1,8 mg), les KC ,KN et KS sont constants.

Des sols

Sur la figure N° 4, nous pouvons visualiser que les teneurs en azote, carbone et soufre, et quelque soient leurs niveaux, ne dépendent pas de la prise d'essai (pour des pesées entre 5 et 10 mg). Pour des prises inférieures des erreurs dues à l'hétérogénéité de l'échantillon peuvent apparaître. Pour des prises supérieures à 15 mg, les erreurs peuvent être dues au mélange échantillon fondant mal homogénéisé. Le constructeur propose un appareil spécial pour homogénéiser le mélange.

IV Prix de revient des analyses

Prix établi (juin 1990) sur la base de 350 échantillons à raison de 40 passages par série.

Prix par échantillon incluant blancs, standards et 1 contrôle tous les 5 échantillons :

Fluides :

Helium ultrapur N 55	1200 FF
Oxygène ultrapur N 48	500 FF
Air comprimé	100 FF

Produits :

Catalyseur d' oxydation	750 FF
Fondant (oxyde tungstique-oxyde vanadique)	800 FF
Cuivre en grain	900 FF

Consommables :

Nacelles étain	3000 FF
divers (papier , anhydrone etc...)	1500 FF

Entretien	3000 FF
-----------	---------

Prix pour 350 échantillons	11750 FF
Prix unitaire	34 FF

V Conclusions

Compte tenu de ces résultats, nous pouvons dire que le microanalyseur ANA 1500 est un moyen fiable et rapide (temps de passage pour un échantillon : 10 mn) pour déterminer sur une seule prise d'essai N, C et S. Toutes fois ceci reste une méthode qui demande des précautions lors de la préparation des échantillons : quartage soigneux, finesse du broyage, pour éviter des erreurs dues aux faibles prises d'essai de (10 à 20 mg).

Dans le cadre des activités du laboratoire M.O.S.T. de Martinique, l'appareil est tout à fait adapté aux multiples cas rencontrés :

- dosages de C N et S sur de faibles quantité de fractions minérales ou organiques de sols.
- dosages de C N et S sur des sols cultivés, des sols salés et des végétaux.
- dosages de C N et S sur des extraits de sols , des eaux de nappes.

SULFANYLAMIDE

teneurs théoriques : N=16,27% C=41,84% S=18,62%

pds étalon	pds fondant	AIRE N	AIRE C	AIRE S	KN	KC	KS	KC/KN	KC/KS
1,487	16,486	140931	1020134	190617	582,52	1639,66	688,45	2,81	2,38
1,618	19,092	150801	1096970	207104	572,85	1620,41	687,43	2,83	2,36
1,12	14,72	99013	734739	141630	543,36	1567,92	679,14	2,89	2,31
1,467	18,902	130878	964056	187759	548,34	1570,65	687,37	2,86	2,29
0,855	14,945	75240	567471	109476	540,87	1586,30	687,66	2,93	2,31
1,582	17,103	140981	1040012	203278	547,73	1571,23	690,09	2,87	2,28
1,56	14,35	138567	1024889	201269	545,94	1570,22	692,90	2,88	2,27
1,078	14,683	95246	706910	134085	543,05	1567,31	668,01	2,89	2,35
1,66	18,351	147655	1091937	211316	546,70	1572,16	683,67	2,88	2,30
1,679	16,157	147460	1096046	213836	539,80	1560,22	683,99	2,89	2,28
1,093	19,467	94233	707346	137084	529,90	1546,75	673,58	2,92	2,30
1,682	16,739	149971	1088721	209743	548,02	1547,03	669,70	2,82	2,31
1,825	14,369	162322	1179516	232194	546,67	1544,72	683,30	2,83	2,26
1,648	16,234	145649	1068197	210211	543,20	1549,18	685,04	2,85	2,26
2,036	19,462	180895	1321621	259313	546,09	1551,45	684,02	2,84	2,27
1,489	22,479	133325	955537	185709	550,34	1533,77	669,82	2,79	2,29
0,884	12,486	77472	570034	111371	538,65	1541,19	676,61	2,86	2,28
1,293	14,838	113694	832395	162550	540,44	1538,65	675,16	2,85	2,28
1,838	15,98	162674	1176326	231371	543,98	1529,64	676,06	2,81	2,26

MOYENNE	547,29	1563,60	681,16	2,86	2,30
ECART TYPE	11,45	27,37	7,29	0,04	0,03
C.V.	2,09	1,75	1,07	1,28	1,44

tableau N° 1

ECHANTILLONS ORGANIQUES ET INORGANIQUES CONNUS

phenantrène							
PDS	DS FONDAN	AIRE N	AIRE C	AIRE S	N°/°°	C°/°°	S°/°°
valeurs théoriques					2,01	937	4,61
1,354	17,693	4412	2097524	6778	3,49	973,70	7,30
1,784	21,362	5476	2740208	8794	3,35	965,78	7,19
1,725	22,729	5716	2658142	8304	3,57	968,50	7,02
2,428	16,318	6369	3651503	11712	3,50	947,35	7,04
1,795	12,974	4523	2653553	7552	3,23	931,00	6,14
1,833	17,955	5776	2762025	9227	3,89	948,12	7,34
1,729	11,854	4189	2504755	8504	3,12	912,42	7,17
1,295	15,411	3611	1882752	5613	2,86	913,94	6,32
MOYENNE					3,38	945,10	6,94
ECART TYP					0,30	22,49	0,43
C.V.					8,75	2,38	6,14

thiourée							
PDS	DS FONDAN	AIRE N	AIRE C	AIRE S	N°/°°	C°/°°	S°/°°
valeurs théoriques					81,3	319,5	93
1,045	15,029	51164	540827	61862	85,72	321,82	86,35
1,505	17,077	71708	768053	90250	83,91	318,32	87,47
2,25	16,026	108388	1151812	143045	85,63	320,79	92,73
1,948	15,561	94081	1001849	124137	85,69	321,99	92,95
1,539	15,113	72939	791457	97572	83,73	321,34	92,47
1,446	18,659	69717	740809	91646	84,64	319,04	92,44
1,383	14,581	65336	711343	88293	83,32	321,14	93,12
1,785	17,798	85534	920467	115867	84,65	322,17	94,68
1,792	13,342	87715	915632	116134	86,97	320,07	94,53
MOYENNE					84,92	320,74	91,86
ECART TYP					1,11	1,27	2,77
C.V.					1,31	0,40	3,01

Na2SO4							
PDS	DS FONDAN	AIRE N	AIRE C	AIRE S	N°/°°	C°/°°	S°/°°
valeur théorique							225,7
4,491	19,352	1568	11546	687003			223,12
1,398	17,963	1230	10698	205126			214,02
4,421	14,288	1205	10056	683436			225,48
2,083	16,482	561	14745	348479			244,02
1,635	17,792	1609	14435	254758			227,27
2,232	12,783	1576	13433	322117			210,50
0,849	9,934	1048	8383	131762			226,37
MOYENNE							224,40
ECART TYPE							10,01
C.V.							4,46

(NH4)2SO4							
PDS	DS FONDAN	AIRE N	AIRE C	AIRE S	N°/°°	C°/°°	S°/°°
valeurs théoriques					212,1		242,6
5,055	16,615	604765	13480	866017	215,29		249,88
2,103	16,899	242272	11465	359836	206,42		249,57
0,71	15,928	77803	15096	117199	193,65		240,77
1,523	22,987	170596	17864	249022	199,38		238,49
1,136	12,395	124547	9284	188284	195,85		241,75
2,764	13,714	300116	13064	448298	195,03		236,57
2,61	17,675	291461	14540	442799	200,28		247,46
MOYENNE					200,84		243,50
ECART TYP					7,10		5,03
C.V.					3,54		2,06

tableau N°3

REPETITIONS SUR ECHANTILLONS DE SOLS

N° ECHANTILL B 200							
PDS	DS FONDAN	AIRE N	AIRE C	AIRE S	N°/°°	C°/°°	S°/°°
10,982	17,86	6814	182425	1902	0,89	10,22	0,26
10,486	22,371	7254	179235	1973	0,93	10,37	0,28
8,147	23,844	6326	145706	1582	0,96	10,63	0,29
7	25,055	5949	126884	1558	0,98	10,58	0,33
9,371	20,855	6784	159424	1575	0,98	10,29	0,25
12,097	14,35	7336	198483	2331	0,91	10,33	0,29
7,35	18,2	5510	128263	1408	0,94	10,50	0,28
6,619	17,424	5019	116387	1404	0,92	10,51	0,31
				MOYENNE	0,94	10,43	0,28
				ECART TYPI	0,03	0,14	0,02
				CV %	3,28	1,30	8,68
N° ECHANTILL B 216							
10,008	18,573	5633	108671	1934	0,71	6,41	0,29
9,523	17,482	5173	103224	1514	0,67	6,40	0,24
13,598	19,62	6886	143015	2229	0,70	6,34	0,24
11,109	16,776	5768	119696	1693	0,72	6,48	0,23
10,74	21,632	6010	115200	1770	0,70	6,29	0,24
11,354	17,991	5961	126619	1907	0,71	6,70	0,25
11,705	23,951	6657	128672	1940	0,72	6,45	0,24
15,362	22,434	7835	161548	2696	0,67	6,33	0,26
				MOYENNE	0,70	6,43	0,25
				ECART TYPI	0,02	0,12	0,02
				CV %	2,33	1,89	6,89
N° ECHANTILL B 56							
5,707	18,963	6843	173686	4330	1,56	18,07	1,11
9,967	16,598	9977	295721	8859	1,50	18,16	1,30
12,706	33,803	13803	383539	10811	1,47	18,14	1,24
16,588	31,478	16421	494248	13136	1,44	18,16	1,16
22,506	37,864	21258	659958	18065	1,40	17,93	1,17
27,318	36,242	25338	799092	21387	1,43	18,01	1,14
				MOYENNE	1,47	18,08	1,19
				ECART TYPI	0,05	0,08	0,06
				C.V.	3,54	0,46	5,41
N° ECHANTILL B 07							
4,921	16,682	8928	709723	169723	2,65	89,90	50,31
5,992	26,538	11389	876134	212758	2,62	90,80	51,79
7,45	19,341	12961	1153843	260566	2,66	96,90	51,01
9,026	24,449	15464	1309567	324657	2,60	90,68	52,46
10,501	19,195	17633	1654954	396041	2,70	98,89	55,01
11,888	26,862	18613	1592822	397681	2,41	83,82	48,79
				MOYENNE	2,61	91,83	51,56
				ECART TYPI	0,09	4,93	1,93
				C.V.	3,56	5,37	3,74
N° ECHANTILL B 15							
9,765	25,857	3181	61794	170608	0,10	3,08	25,48
10,25	22,766	2734	55083	174793	0,08	2,62	24,87
12,409	28,051	3394	69696	226253	0,08	2,76	26,59
14,087	27,546	3483	72646	241199	0,09	2,58	24,97
16,54	45,849	5142	90293	280475	0,05	2,49	24,73
17,301	39,747	4783	90276	297895	0,08	2,50	25,11
				MOYENNE	0,08	2,67	25,30
				ECART TYPI	0,01	0,20	0,63
				C.V.	18,61	7,62	2,48

tableau N° 4

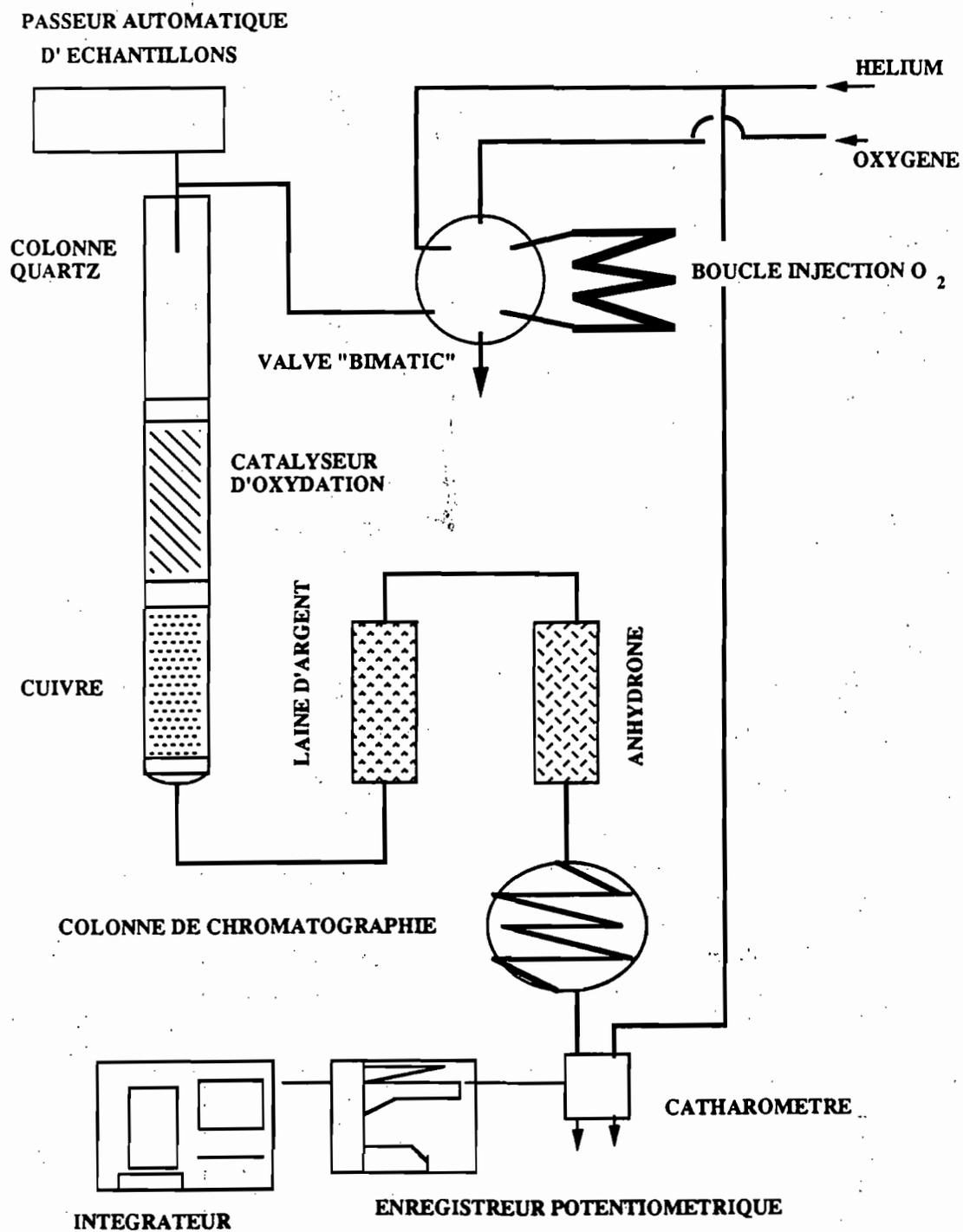
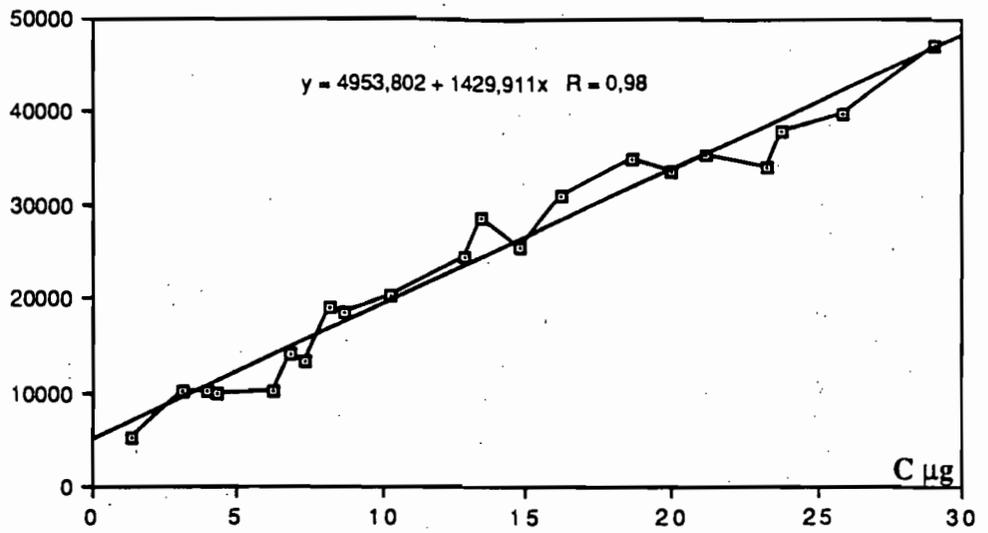


schéma de fonctionnement du microanalyseur ANA 1500

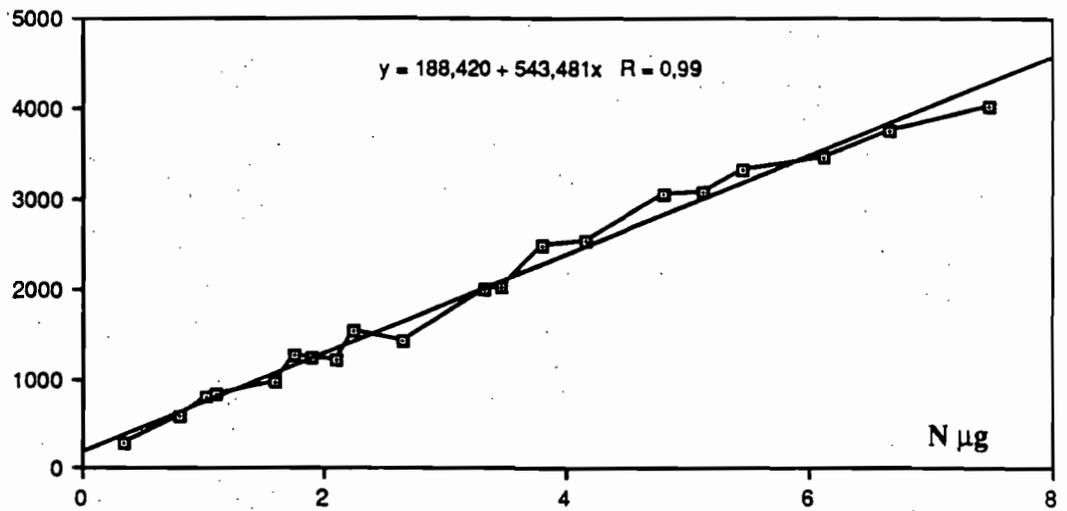
fig.1

aire de C

aire = f (C μg)

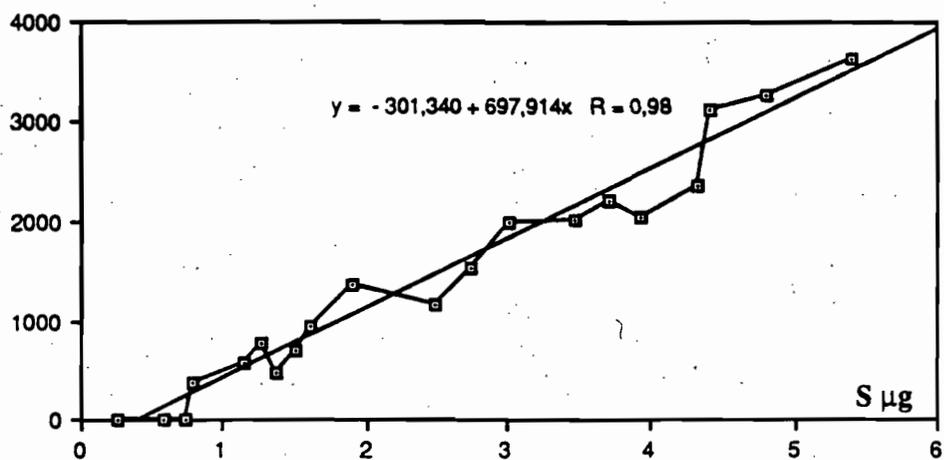


aire de N



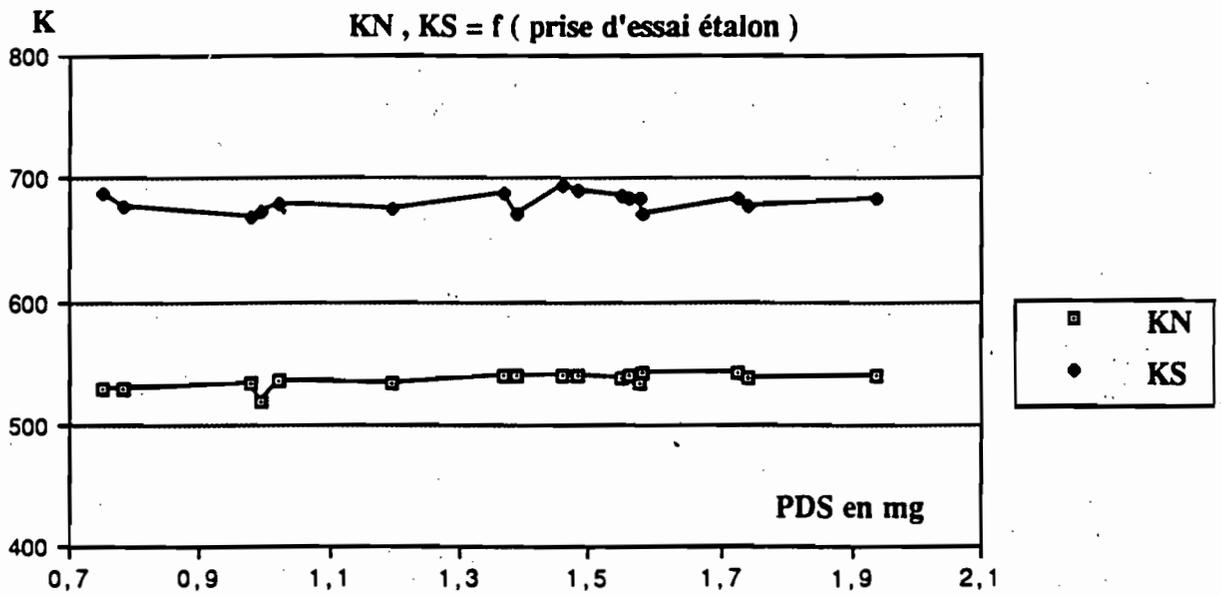
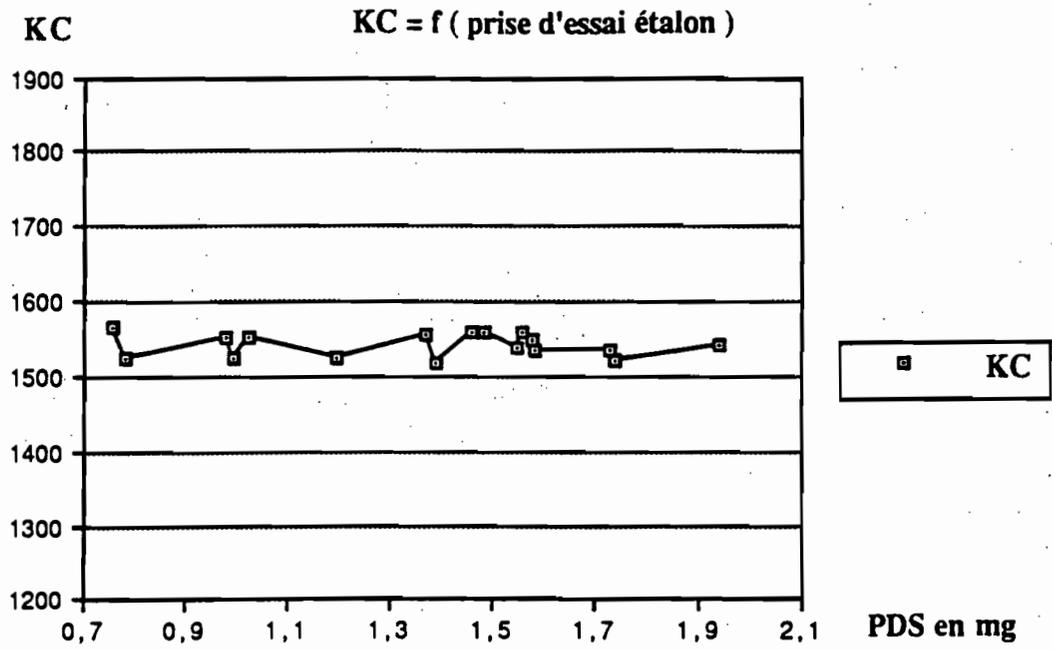
aire de S

aire = f (S μg)



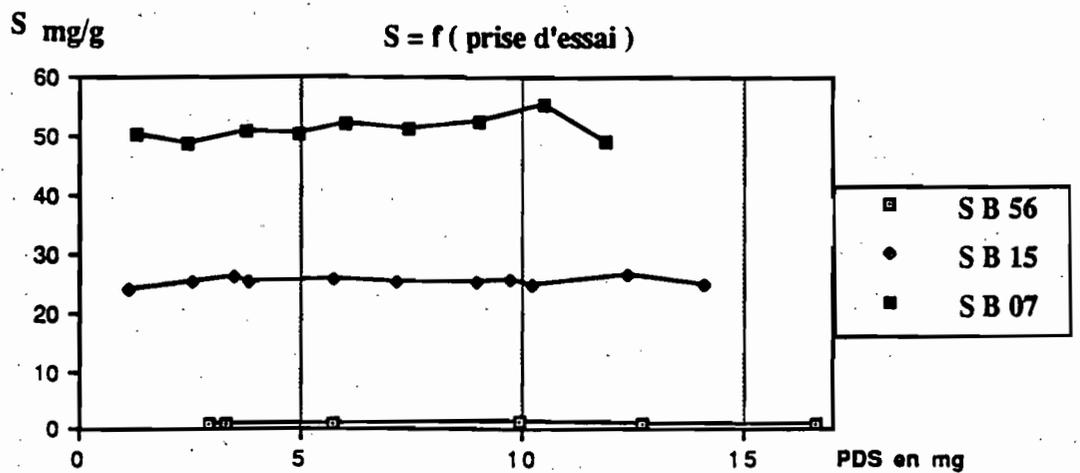
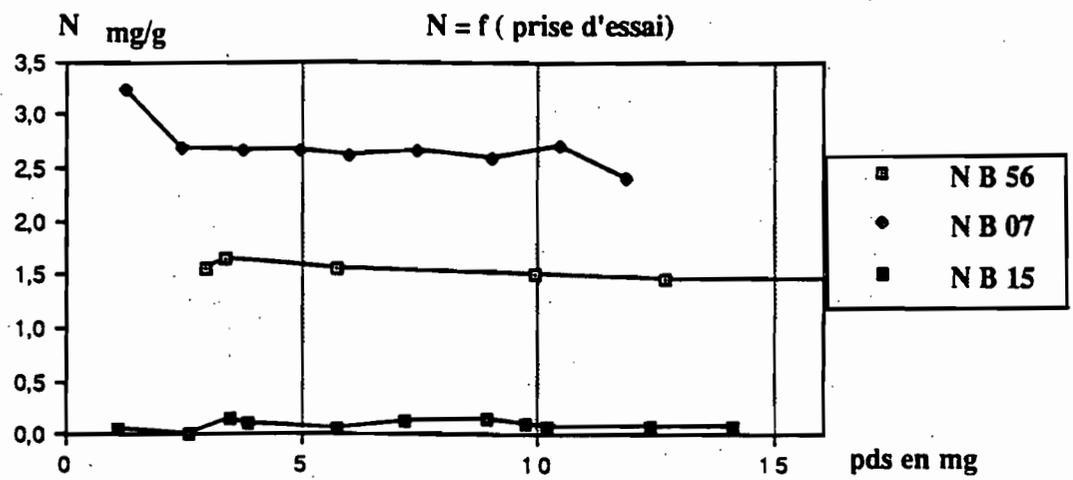
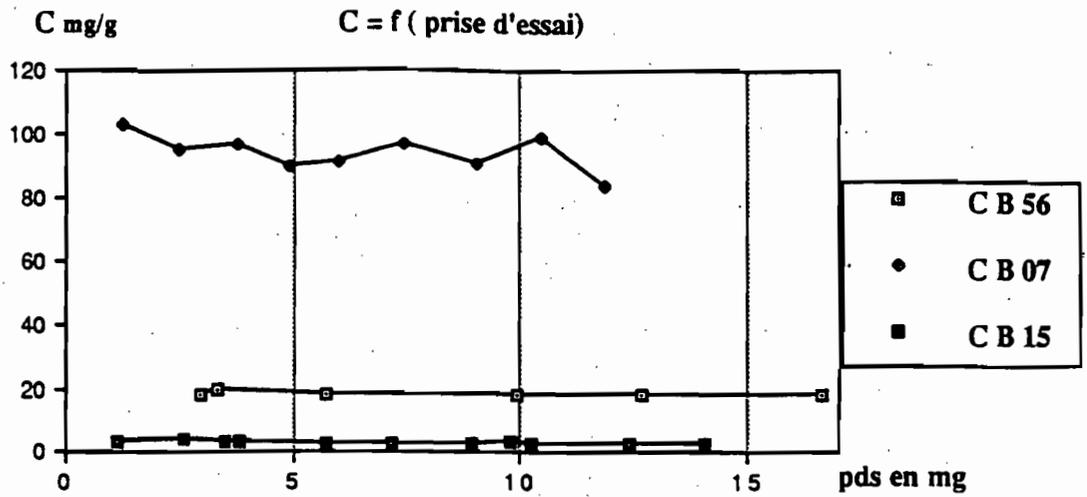
relations unités d'aire quantité d'élément dosé

fig.2



indépendance de KC, KN et KS de la prise d'essai

fig.3



indépendance de la teneur en élément de la prise d'essai

fig.4

**Le modèle CONcentration Dilution Activités Ioniques:
un programme de traitement standardisé des analyses d'eaux et
d'extraits de sols.**

Michel Rieu (ORSTOM - Bondy)

Le prélèvement *in situ* de solution de sol en quantité suffisante pour des analyses de laboratoire est souvent difficile sinon impossible. Une solution alternative consiste à analyser des extraits aqueux de sol et rétablir par le calcul la composition réelle de la solution du sol. Dans ce cas il faut disposer d'un modèle numérique qui permette de déterminer les termes de l'équilibre thermodynamique entre

+ une solution d'électrolytes (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , H^+ , OH^-)

+ une phase gazeuse (PCO_2)

+ une masse cristallisée (calcite et gypse)

lorsque la quantité d'eau contenue dans le système varie.

un tel modèle permet aussi de simuler l'évolution d'une nappe d'eau libre soumise à l'évaporation ou qui se dilue sous l'effet de la pluie.

Le modèle CONDIAC

Le modèle CONDIAC (CONcentration, Dilution, ACTivités ioniques) est dérivé du modèle ACTIVE (Montoroi et Rieu, 1987). Il permet de simuler le processus de dilution/concentration et de calculer simultanément l'équilibre thermodynamique entre les phases aqueuse, gazeuse et cristallisée.

1. Simulation de la dilution/concentration

La variation de la quantité d'eau est simulée au moyen d'un facteur de concentration: $FC = V_0/V_f$, V_0 et V_f étant respectivement les volumes initial et final d'eau présents dans le système (par exemple, teneur en eau d'un extrait de sol et teneur en eau du sol *in situ*). Le rapport V_0/V_f peut être élevé et se traduire par des changements importants dans la composition du système. Aussi le processus est-il simulé progressivement. On considère $n = 5$ étapes si $1 < V_0/V_f < 10$ et $n = 10$ étapes si $V_0/V_f \leq 0.1$ ou $10 \leq V_0/V_f$. Le volume d'eau intermédiaire V_i permettant de déterminer les concentrations totales des différentes espèces à l'étape i , sont déterminés par la relation:

$$V_i = V_0 (1/FC)^{i/n} \quad 1 \leq i \leq n$$

et le rapport entre deux volumes intermédiaires successifs est donné par:

$$V_{i-1}/V_i = FC^{1/n}$$

On considère que la concentration totale $C_{j,i}$ de chaque espèce j présente dans le système évolue proportionnellement à la variation de volume, si bien que l'on a:

$$C_{j,i} = C_{j,i-1} FC^{1/n}$$

Cette approximation est corrigée par le calcul d'équilibration qui est effectué à chaque étape.

La conservation de la masse est traitée de deux façons. La réserve en CO_2 du système étant considérée infinie, la masse de CO_2 dissous dans la solution ou immobilisé dans la calcite sous la forme CO_3^{2-} n'est pas conservée. Elle est seulement contrôlée par le pH ou la PCO_2 selon les

conditions d'exécution du calcul (pH ou PCO_2 constant). Par contre les masses totales de K, Na, Ca, Mg, Cl et SO_4 sont strictement conservées. De la même façon, la masse de sol présente dans le système reste constante.

2. Simulation de l'équilibre.

Etant donné la composition du système sol-solution-atmosphère, le calcul d'équilibration thermodynamique doit comporter trois fonctions:

- + Distribution des espèces en solution sous forme libre ou associée.
- + Précipitation/dissolution de gypse et de calcite ou de calcite magnésienne
- + Distribution de Na, Ca et Mg sur le complexe adsorbant.

Le modèle CONDIAC permet de réaliser les deux premières opérations de façon simple et relativement précise. Il présente en outre l'avantage d'effectuer le calcul sans introduction de données analytiques de CO_3^{2-} ou HCO_3^- , en considérant soit un pH soit une PCO_2 constants. Théoriquement CONDIAC permet de traiter des solutions dont la force ionique est $\leq 2 \text{ mol L}^{-1}$ (soit une conductivité électrique $CE \leq 150 \text{ dS m}^{-1}$), ce qui semble suffisant pour la plupart des solutions de sol.

2.1. Equilibres de dissociation

Le calcul de distribution des espèces en solution ne pourra être effectué à pH constant que si le pH de la solution d'équilibre est connu. Ce qui est rarement le cas. D'un autre côté la PCO_2 de l'atmosphère du sol est délicate à mesurer. Toutefois, si l'on considère que la PCO_2 est mieux tamponnée que le pH il vaudra probablement mieux effectuer les calculs à PCO_2 constante, en utilisant un profil standard de valeurs mesurées expérimentalement.

Les données initiales sont les concentrations totales des ions: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} et soit le pH de la solution ou la PCO_2 .

Le calcul général de distribution des espèces en solution consiste à déterminer un ensemble de valeurs de concentration et d'activité des ions libres K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , H^+ , OH^- et des paires d'ions: $CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$, $H_2CO_3^0$, $CaCO_3^0$, $MgCO_3^0$, $CaHCO_3^+$, $MgHCO_3^+$, $NaCl^0$ et $Na_2SO_4^0$ qui vérifie l'équilibre des charges électriques.

La force ionique I (mol L^{-1}) est calculée par l'expression: $I = 1/2 \sum m_i z_i^2$ où m_i représente la concentration des espèces chargées (mol L^{-1}) et z_i leur valence. Les coefficients d'activité γ des différentes espèces sont déterminés par l'équation de Davies modifiée par Sposito et Traina (1987). Les paires d'ions chargées sont traitées comme les ions libres. On a:

$$\log \gamma = [A I^a / (1 + b I)] + I (B + C + D)$$

où I est la force ionique et a , b , A , B , C et D sont des constantes qui prennent selon les cas les valeurs:

	Ions libre et Paires d'ions chargées	Paires d'ions neutres	
		avec ions monovalent	avec ions bivalents
A	$-.5116 z^2$	-11.7021	0.0
a	.5	1.0	0.0
b	1.0	60.8128	0.0
B	$-.3 A$	0.0	-.3
C	0.0	$-.0319 A$	-.033
D	0.0	-.044	0.0

Le calcul des coefficients d'activité suppose connue la valeur de la force ionique, tandis que la force ionique est calculée en fonction des concentrations de toutes les espèces chargées. Or ces concentrations ne peuvent être déterminées qu'à la suite du calcul de distribution, lequel requiert la valeur des coefficients d'activité. On procède donc par itérations convergentes. Un premier calcul de

distribution est effectuée en attribuant arbitrairement une valeur nulle à la force ionique (et donc la valeur 1 aux coefficients d'activité). On en déduit une nouvelle valeur de la force ionique qui est ensuite progressivement corrigée en répétant le calcul de distribution jusqu'à ce que deux valeurs successives de la force ionique vérifient la condition de stabilité:

$$|I_{j-1}^{1/2} - I_j^{1/2}| / I_{j-1}^{1/2} \leq .005$$

Le calcul de la force ionique n'a de sens que si la distribution satisfait la condition d'électroneutralité. Selon que l'on considère que la concentration/dilution a lieu à pH ou PCO_2 constant, il est nécessaire de déterminer la valeur de l'un ou l'autre telle que l'équilibre électrique soit assuré. Cette recherche est réalisée par incréments progressifs du pH ou de la PCO_2 , à partir de valeurs initiales arbitraires: $PCO_2 = 10^{-3}$ atm. si on considère que la concentration/dilution a lieu à pH constant ou pH = 6.5 si c'est la PCO_2 qui est considérée constante. La valeur maximale de déséquilibre électrique autorisée par le calcul est fixée à 1/10.000ème de la somme des charges positives initiales.

2.1.1 Un premier ensemble détermine l'activité et la concentration des espèces $H_2CO_3^0$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3O^+ et OH^- à partir des équations de dissociation:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$[H_2CO_3^0] = K_0 PCO_2$$

$$[HCO_3^-] = K_1 [H_2CO_3^0] / [H_3O^+]$$

$$[CO_3^{2-}] = K_2 [HCO_3^-] / [H_3O^+]$$

$$[OH^-] = K_w / [H_3O^+]$$

avec

$$K_0 = 10^{-1.46} \text{ (Helgeson, 1969),}$$

$$K_1 = 10^{-6.35} \text{ (calculé d'après Helgeson, 1969 et Langmuir, 1969),}$$

$$K_2 = 10^{-10.32} \text{ (Langmuir, 1969) et}$$

$$K_w = 10^{-14} \text{ (Latimer, 1952)}$$

2.1.2 La distribution de Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} en ions libres et paires d'ions est déterminée à la suite de chaque calcul concernant les espèces carbonatées. Huit paires d'ions essentielles sont considérées dans ce deuxième ensemble:

$$[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] [CaCO_3^0] = K_4$$

$$[Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] [CaSO_4^0] = K_5$$

$$[Ca^{2+}] [HCO_3^-] [CaHCO_3^+] = K_6$$

$$[Mg^{2+}] [CO_3^{2-}] [MgCO_3^0] = K_7$$

$$[Mg^{2+}] [SO_4^{2-}] [MgSO_4^0] = K_8$$

$$[Mg^{2+}] [HCO_3^-] [MgHCO_3^+] = K_9$$

$$[Na^+] [Cl^-] [NaCl^0] = K_{10}$$

$$[Na^+]^2 [SO_4^{2-}] [Na_2SO_4^0] = K_{11}$$

avec

$$K_4 = 10^{-3.20} \text{ (Helgeson, 1969)}$$

$$K_5 = 10^{-2.31} \text{ (Helgeson, 1969)}$$

$$K_6 = 10^{-1.27} \text{ (d'après Berner, 1971 et Langmuir, 1969)}$$

$$K_7 = 10^{-3.40} \text{ (Kharaka et Barnes, 1973)}$$

$$K_8 = 10^{-2.25} \text{ (Helgeson, 1969)}$$

$K9 = 10^{-0.90}$ (Kharaka et Barnes, 1973)

$K10 = 10^{+0.48}$ (Sposito et Traina, 1987)

$K11 = 10^{-0.40}$ (Sposito et Traina, 1987)

Afin de limiter les possibilités de divergence, la recherche d'une distribution correcte concernant chacun des quatre groupes :

* Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NaCl^0 , Na_2SO_4^0

* Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , CaCO_3^0 , CaHCO_3^+ , CaSO_4^0

* Mg^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , MgCO_3^0 , MgHCO_3^+ , MgSO_4^0

* SO_4^{2-} , Na_2SO_4^0 , CaSO_4^0 , MgSO_4^0 .

est limitée à 100 essais successifs lors de chaque itération de la routine de distribution. La convergence des calculs est testée sur la stabilité des concentrations des ions libres Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et SO_4^{2-} dans la solution ($\pm 0.0001\%$). Cette stabilité est assurée par un algorithme récurrent. Par exemple l'ion libre Ca^{2+} doit vérifier:

$$\text{Ca}_j^{2+} = \text{Ca}_t^{2+} / [1 + (\text{Ca}_{p_j}^{2+} / \text{Ca}_{j-1}^{2+})]$$

où l'indice j indique l'itération, t la concentration totale et p la fraction apparée. A la première itération, la concentration totale est utilisée à la place de la concentration de l'ion libre de l'itération $j-1$.

2.1.3. Une fois la distribution d'équilibre obtenue dans chacun des 4 groupes, le bilan électrique est calculé

Bien que le premier ensemble de concentrations calculé à partir des valeurs initiales arbitraires du pH ou de la PCO_2 ne soit pas réaliste, il est utilisé pour déterminer un bilan électrique initial EN1. L'ensemble du calcul est alors répété après avoir augmenté la valeur de pH ou $\log \text{PCO}_2$ de +0.5, produisant une seconde approximation du bilan électrique EN2.

(i) Si le signe de EN a changé, le calcul est répété en utilisant des incréments de -0.1 jusqu'à un nouveau changement de signe.

(ii) Si le signe de EN n'a pas changé mais $\text{EN2} < \text{EN1}$, le calcul est répété en utilisant des incréments de +0.5 jusqu'à ce que le changement de signe soit obtenu. On est alors ramené à la situation (i).

(iii) Si le signe de EN n'a pas changé mais $\text{EN2} > \text{EN1}$. Le calcul est alors répété en utilisant des incréments de -0.5 jusqu'à obtention de la situation (i).

Lorsque EN change de signe pour la seconde fois, les calculs sont repris en divisant l'incrément précédent par -0.5 jusqu'à un troisième changement de signe et on procède ainsi jusqu'à satisfaction de la condition sur l'équilibre électrique. Toutefois, si ce résultat n'est pas obtenu au terme de 625 itérations ou de 4 divisions de l'incrément, le calcul est abandonné.

2.1.4. Si l'équilibre électrique est satisfaisant, la valeur de la force ionique est calculée ainsi que de nouveaux coefficients d'activité. Le calcul général de distribution est alors repris intégralement afin de déterminer une nouvelle force ionique. Le calcul est arrêté lorsque la valeur de la force ionique est stabilisée.

2.2. Equilibres de solubilité

Bien que les valeurs des concentrations des ions libres déterminées par le calcul précédent soient correctes du point de vue électrique, il est possible qu'elles expriment une sur-saturation (ou une sous-saturation) par rapport à la calcite et au gypse. Afin de vérifier ce point et d'effectuer les corrections nécessaires, le modèle CONDIAC compare les produits ioniques: $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ et $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ aux produits de solubilité de la calcite et du gypse définis par:

K_{sp} calcite (Helgeson, 1969):

$$10^{-8.37} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}][\text{CaCO}_3]_c$$

K_{sp} gypse (Robie et Waldbaum, 1968):

$$10^{-4.85} =$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}]^2/[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_c$$

La comparaison est effectuée avec une tolérance de $\pm 0.1\%$. Trois situations sont possibles:

(i) Si le produit ionique est nul, le calcul d'équilibration n'est pas effectué, sauf si le système considéré contient une réserve de minéral correspondant. Dans ce cas une quantité arbitraire:

$$Q = -[K_{sp}/\gamma(\text{Ca}^{2+}) \gamma(\text{anion})]^{1/2}$$

est dissoute en premier lieu, de façon à retrouver l'une des deux situations suivantes.

(ii) Si le produit ionique est supérieur au produit de solubilité, le nombre de moles, Q devant être précipitées est déterminé par approximations successives (Rieu, 1983). Les concentrations des ions correspondants sont réduites en conséquence tout en s'assurant que la masse totale de chaque espèce est conservée.

(iii) Si la solution est sous-saturée par rapport au minéral considéré, un calcul identique détermine le nombre de moles, $Q < 0$ devant être mises en solution. Cette procédure est limitée par la disponibilité de minéral présent dans le système.

Le cas du gypse est traité en premier lieu de façon à réduire le temps de calcul. En effet, le produit de solubilité du gypse étant de 4 ordres de grandeur plus élevé que celui de la calcite, une correction des concentrations de Ca^{2+} due à la réquilibration avec le gypse est nécessairement suivie d'un réajustement de l'équilibre avec la calcite, tandis que l'inverse n'est pas certain.

Les quantités de Ca^{2+} en jeu dans la réquilibration avec la calcite sont parfois très faibles, au point que l'algorithme permettant la détermination du nombre de moles Q à précipiter ou dissoudre s'avère trop grossier. Une procédure d'interpolation linéaire est utilisée chaque fois que le point d'équilibre est dépassé (changement de signe de Q): après deux calculs successifs des quantités de calcite précipitée ou dissoute, PC_{j-1} et PC_j , auxquelles correspondent les produits ioniques IAP_{j-1} et IAP_j ($IAP_{j-1} < K_{sp} < IAP_j$), la valeur exacte PC_{j+1} , telle que $IAP_{j+1} = K_{sp}$, est déterminée par la relation:

$$PC_{j+1} = PC_{j-1} + \frac{(PC_j - PC_{j-1})(K_{sp} - IAP_{j-1})}{(IAP_j - IAP_{j-1})}$$

La valeur de PC_{j+1} est éventuellement limitée en fonction de la disponibilité des ions en solution ou de calcite en stock.

Les concentrations des ions Ca^{2+} , CO_3^{2-} et SO_4^{2-} ayant été modifiées, l'équilibre électrique n'est plus vérifié dans la solution. Un nouveau calcul général de distribution des espèces aqueuses doit être entrepris, suivi d'une vérification de l'état de saturation par rapport à la calcite et le gypse etc. Les calculs sont arrêtés lorsque l'équilibre du système, exprimé par la neutralité électrique de la solution et l'accord entre produits ioniques et produits de solubilité, est établi.

3. Caractéristiques de la solution

A l'issue du calcul de chaque étape de la concentration ou dilution, quelques paramètres utiles sont calculés:

+ L'activité de l'eau dans la solution est estimée par l'expression:

$$a_w = 1 - .0331 I \quad (I < 2)$$

établie à partir du diagramme de a_w vs. v_n de Robinson et Stockes (1959) où I est la force ionique (mol L^{-1}).

+ Le potentiel osmotique de la solution est calculé avec l'équation:

$$P_o = [RT \ln a_w]/[\rho_w g]$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue ($^{\circ}\text{K}$), ρ_w le poids moléculaire de l'eau et g la constante de la gravité (Bourrié et Pédro, 1979). A 25°C (298.15°K), le potentiel osmotique (cm d'eau) est donné par:

$$P_o = 1403.1475 \ln a_w$$

+ La conductivité électrique de la solution est estimée par les relations empiriques de Griffin et Juninack (1973):

$$I = .0127 \text{ EC} - .003$$

et de Marion et Babcock (1976):

$$\log I = -1.841 + 1.009 \log \text{ EC}$$

où EC est la conductivité électrique (dS m^{-1}) et I la force ionique (mol L^{-1})

4. Exécution des calculs

Les données initiales sont introduites de façon interactive :

- + Nom de la solution traitée
- + Volumes initial et final d'eau (cm³)
- + Décision concernant le mode de calcul à pH ou PCO₂ constant
- + Valeur du pH de la PCO₂ ou de -logPCO₂
- + Concentrations totales en K, Na, Ca, Mg, Cl, SO₄ (mol L⁻¹ ou meq L⁻¹ ou g L⁻¹) (11)
- + Masses de calcite et de gypse (g/100g)
- + Unités de concentration employées

L'ensemble des données initiales est ensuite présenté sur l'écran (cf. Tableau 2) avant d'être enregistré dans un fichier temporaire : "DAXXXX.TXT", créé dans le répertoire où se trouve le programme, où XXXX sont les 4 premiers symboles du nom de la solution traitée. De même les résultats des calculs de chaque étape de la dilution ou concentration sont enregistrés sous forme de tableaux (cf. Tableaux 3 et 4) au même endroit. Si aucune concentration ou dilution n'a été simulée, un seul fichier est créé : "TPXXXX.TXT". Dans le cas contraire, 10 à 20 fichiers complémentaires sont créés : DAXXXX-N.TXT" et "TPXXXX-N.TXT", correspondant aux données initiales et aux résultats de chaque incrémentation du volume d'eau. Ces fichiers ASCII peuvent être imprimés directement (instr. DOS: TYPE TPXXXX-N.TXT>PRN) ou repris dans un traitement de texte. Enfin, pour chaque tableau de résultats, un fichier temporaire est créé (XXXX ou XXXX-N) où figurent de façon séquentielle les éléments constitutifs du tableau.

5. Exemple d'utilisation

Pendant la saison sèche 1988-1989, l'açude Marmeleiro Velho, dans le Nordeste Brésilien, a subi une forte évaporation (Laraque, 1991). Ses eaux se sont concentrées dans un rapport 1:3.75. Cependant, en raison de la formation de paires d'ions et de la précipitation de calcite, la conductivité électrique n'a augmenté que dans un rapport 1:2.97. Par contre le SAR ($SAR = Na^+ / [0.5(Ca^{2+} + Mg^{2+})]^{1/2}$) qui aurait dû augmenter dans un rapport de $1:(3.75)^{1/2} = 1.94$ a plus que doublé (Tableau 1). Cette concentration a été simulée en 5 étapes avec le modèle CONDIAC. La composition initiale de l'eau de l'açude est présentée sur le Tableau 2. On a considéré une PCO₂ constante de 10⁻³ at.m. L'équilibre de l'état initial est présenté sur le Tableau 3 et la situation finale sur le Tableau 4, tandis que les Fig. 1 et 2 présentent les évolutions observées et simulées de la conductivité électrique et du SAR. On constate un écart important entre les résultats de la simulation et les valeurs mesurées du SAR lorsque le facteur de concentration est > 2. On peut d'ailleurs se demander, au vu de la dispersion des valeurs mesurées, si les résultats expérimentaux sont exempts d'erreur. Par contre le modèle reproduit correctement l'évolution de la conductivité électrique: La solution initiale contenait 6.57 10⁻⁴ mol L⁻¹ de Ca²⁺. Au stade final de concentration il n'y a plus que 3.89 10⁻⁴ mol L⁻¹ dans la solution tandis que 2.18 10⁻³ mol L⁻¹ ont précipité sous forme de calcite. La concentration de Mg²⁺ n'a augmenté que dans un rapport de 1:3.54 et celle de SO₄²⁻ dans un rapport de 1:3.55, tandis que la concentration de la paire d'ions MgSO₄⁰ a augmenté dans un rapport 1:8.69.

CONDIAC semble donc bien adapté pour simuler l'évolution de nappes d'eau libre. Encore faut-il que la teneur en Mg²⁺ ne soit pas trop élevée. En effet le modèle ne considère pas l'équilibre avec la calcite magnésienne, susceptible de se former si le rapport Mg²⁺/Ca²⁺ devient > 1. En ce qui concerne les solutions de sol, le modèle ne tient pas compte des réactions d'échange avec la phase adsorbante, ce qui revient à faire l'approximation que la distribution des cations sur l'échangeur reste constante pendant la dilution ou la concentration de la solution. Si une telle approximation reste

1 Si les données initiales résultent en un excès d'acidité et si le système contient de la calcite, le modèle en dissout la quantité nécessaire pour neutraliser l'acidité initiale avant toute autre opération.

valable tant qu'il n'y a pas de dissolution ou de précipitation importante, elle n'est plus vérifiée lorsque ces réactions entraînent des modifications significatives des proportions des cations dans la solution. Dans ce cas en effet une rééquilibration avec le complexe adsorbé ne peut pas être négligée.

Tableau 2. Concentration des eaux de l'açude Marmeleiro Velho. Evolution observée et simulée de la conductivité électrique (E.C.) et du SAR en fonction du facteur de concentration (F.C.) (Données de Laraque, 1991)

F. C.	Observations		Simulation	
	E.C.	SAR	E.C.	SAR
1.0	.455	1.51	.471	1.51
1.25	.526	1.81		
1.30			.577	1.85
1.38	.525	1.95		
1.70	.625	1.89	.674	2.22
1.88	.769	2.42		
2.21			.825	2.66
2.25	1.00	2.43		
2.88			1.02	3.15
3.13	1.06	2.35		
3.75	1.35	3.30	1.27	3.70

REFERENCES

- Berner R.A. - 1971. Principles of chemical sedimentology. Mc Graw-Hill, New-York, 240 p.
- Bourrié G. et G. Pédro - 1979. La notion de pF, sa signification physico-chimique et ses implications pédogénétiques - I. Signification physico-chimique. Relation entre le pF et l'activité de l'eau. *Science du Sol*, 4: 313-322.
- Griffin R.A. et J.J. Jurinak - 1973. Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. *Soil Sci.*, 116, 1: 26-30
- Helgeson H.C. - 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267: 724-804
- Kharaka Y.K. et I. Barnes - 1973. SOLMNEQ: Solution-Mineral Equilibrium computations. U.S. Dept. of the Interior, *Geol. Surv. Computer Contribution*, Report n) USGS-WRD 73-002.
- Langmuir D. - 1969. The Gibbs free energies of substances in the system FE-O₂- H₂O-CO₂ at 25°C. *U.S. Geol. Surv., Prof. Paper*, 650-B: 180-183.
- Laraque A. - 1991. Comportements hydrochimiques des açudes du Nordeste brésilien semi-aride. Evolutions et prévisions pour un usage en irrigation. Thèse Univ. Montpellier.
- Latimer W.M. - 1952. The oxydation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. Prentice Hall Inc. Ed., New-York, 2nd ed., 392 p.
- Marion G.M. et K.L. Babcock - 1976. Predicting specific conductance and salt concentration in dilute aqueous solutions. *Soil Sci.*, 122: 181
- Montoroi J.P. et M. Rieu - 1987. Calcul des activités ioniques dans une solution aqueuse. Programme ACTIVE pour IBM-PC et compatibles. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, XXIII, 2:133-150
- Rieu M. - 1983. Simulation numérique des flux hydriques et prédiction de la salinité dans les sols. *Hors Série*, ISBN 2-7099-0684-8, ORSTOM, Paris, 161 p..
- Robinson R.A. et R.M. Stockes - 1959. Electrolyte solutions. Butterworths, London, 559 p.
- Sposito G. et S.J. Traina - 1987. An ion-association model for highly saline, sodium chloride dominated waters. *J. Environ. Qual.*, 16: 80-85.

Tableau 2 - Açude Marmeleiro Velho.
Données initiales avant concentration

MVH

+++ ETAPE 0 +++

- DONNEES INITIALES -

PCO2 (atm) 1.000E-03

VOLUME ACTUEL DE SOLUTION (cm3) : 1000.00

K t 1.228E-04
Na t 1.870E-03
Ca t 6.983E-04
Mg t 8.399E-04
Cl t 2.254E-03
SO4 t 4.167E-04
CaCO3 c 0.000E+00
CaSO4 c 0.000E+00

* La variation globale de volume traitée est de 1000 cm3 ----> 267 cm3

* Par rapport à la situation initiale le niveau de concentration est : 1.000

Tableau 3 - Açude Marmeleiro Velho.
Equilibre thermodynamique à la concentration initiale.

DISTRIBUTION DES ESPECES			CARACTERISTIQUES DE LA SOLUTION	
	Molarites	Activites		
K	1.228E-04	1.125E-04	pH	8.051
Na	1.868E-03	1.713E-03	PCO2 (atm.)	1.000E-03
Ca	6.566E-04	4.636E-04	-log(PCO2)	3.000
CaHCO3	1.642E-05	1.505E-05	Force Ionique (mol/L)	6.743E-03
Mg	7.924E-04	5.595E-04	Activite Eau	9.998E-01
MgHCO3	8.453E-06	7.749E-06	log Activite Eau	-9.693E-05
H	9.696E-09	8.888E-09	SAR conc. tot. (mol/L) ^{1/2}	1.507E+00
OH	1.227E-06	1.125E-06	SAR conc. ions libres	1.552E+00
Cl	2.252E-03	2.065E-03	SAR act. ions libres	1.693E+00
SO4	3.662E-04	2.586E-04	Kps Calcite	4.266E-09
CO3	1.330E-05	9.390E-06	Q (Ca).(CO3)	4.353E-09
HCO3	1.902E-03	1.744E-03	Kps Gypse	1.410E-05
H2CO3	3.483E-05	3.467E-05	Q (Ca).(SO4)	1.199E-07
CaCO3	6.931E-07	6.899E-07	Alcalinite (equiv./l)	1.982E-03
CaSO4	2.459E-05	2.447E-05	Alc. resid. Cal. (equiv./l)	5.853E-04
MgCO3	1.326E-05	1.320E-05	Bilan Electrique (equiv./l)	-9.144E-07
MgSO4	2.586E-05	2.574E-05	EC (G.J.) (dS/m)	0.555
NaCl	1.332E-06	1.171E-06	EC (M.B.) (dS/m)	0.471
Na2SO4	1.914E-09	1.905E-09	Pot. Osmotique (cm eau)	-3.132E+02

DISTRIBUTION DE LA MATIERE DANS LA SOLUTION ACTUELLE

	Molarites	Nombre de moles	Masse de matiere (g)
K t	1.228E-04	1.228E-04	4.800E-03
Na t	1.870E-03	1.870E-03	4.300E-02
Ca t	6.983E-04	6.983E-04	2.800E-02
Mg t	8.399E-04	8.399E-04	2.041E-02
Cl t	2.254E-03	2.254E-03	8.000E-02
SO4 t	4.167E-04	4.167E-04	4.000E-02
CaCO3 c	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
CaSO4 c	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
Total (K + Na + Ca + Mg + Cl + SO4)			2.162E-01
Total (H2CO3 + HCO3 + CO3)			1.213E-01

Reference : MVH

Niveau de Concentration :

1.000

Tableau 4 - Açude Marmeleiro Velho.
Equilibre thermodynamique de l'eau concentrée 3.75 fois.

	DISTRIBUTION DES ESPECES		CARACTERISTIQUES DE LA SOLUTION	
	Molarites	Activites		
K	4.598E-04	4.020E-04	pH	8.198
Na	6.983E-03	6.106E-03	PCO2 (atm.)	1.000E-03
Ca	3.893E-04	2.275E-04	-log(PCO2)	3.000
CaHCO3	1.186E-05	1.037E-05	Force Ionique (mol/L)	1.841E-02
Mg	2.807E-03	1.641E-03	Activite Eau	9.994E-01
MgHCO3	3.647E-05	3.189E-05	log Activite Eau	-2.648E-04
H	7.244E-09	6.334E-09	SAR conc. tot. (mol/L) ^{1/2}	3.699E+00
OH	1.806E-06	1.579E-06	SAR conc. ions libres	3.906E+00
Cl	8.421E-03	7.363E-03	SAR act. ions libres	4.467E+00
SO4	1.300E-03	7.599E-04	Kps Calcite	4.266E-09
CO3	3.163E-05	1.849E-05	Q (Ca).(CO3)	4.207E-09
HCO3	2.798E-03	2.447E-03	Kps Gypse	1.410E-05
H2CO3	3.511E-05	3.467E-05	Q (Ca).(SO4)	1.729E-07
CaCO3	6.752E-07	6.667E-07	Alcalinite (equiv./l)	3.067E-03
CaSO4	3.575E-05	3.530E-05	Alc. resid. Cal. (equiv./l)	2.192E-03
MgCO3	7.720E-05	7.622E-05	Bilan Electrique (equiv./l)	-5.221E-07
MgSO4	2.247E-04	2.219E-04	EC (G.J.) (dS/m)	1.473
NaCl	1.881E-05	1.489E-05	EC (M.B.) (dS/m)	1.274
Na2SO4	7.209E-08	7.118E-08	Pot. Osmotique (cm eau)	-8.554E+02

DISTRIBUTION DE LA MATIERE DANS LA SOLUTION ACTUELLE

	Molarites	Nombre de moles	Masse de matiere (g)
K t	4.598E-04	1.228E-04	4.800E-03
Na t	7.002E-03	1.870E-03	4.300E-02
Ca t	4.376E-04	1.168E-04	4.685E-03
Mg t	3.146E-03	8.399E-04	2.041E-02
Cl t	8.440E-03	2.254E-03	8.000E-02
SO4 t	1.561E-03	4.167E-04	4.000E-02
CaCO3 c	2.178E-03	5.814E-04	5.820E-02
CaSO4 c	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
Total (K + Na + Ca + Mg + Cl + SO4)			2.162E-01
Total (H2CO3 + HCO3 + CO3)			8.358E-02

Reference : MVH-5

Niveau de Concentration :

3.745

(x 0.01)

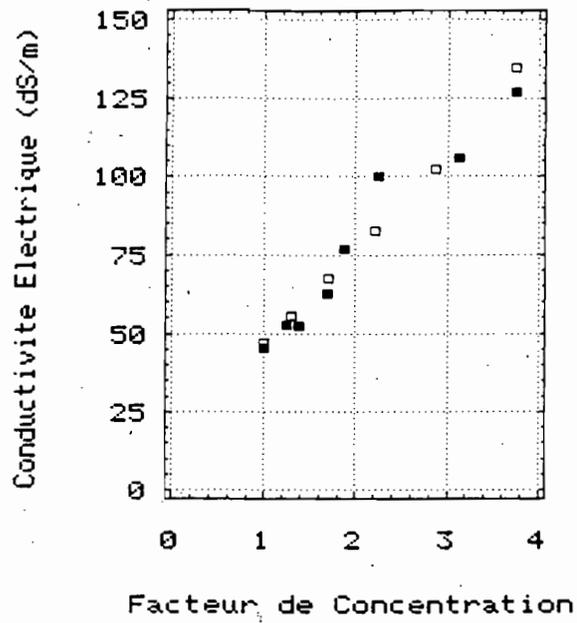


Fig. 1. Concentration des eaux de l'açude Marmeleiro Velho. Comparaison des évolutions observée (carrés pleins) et simulée de la conductivité électrique.

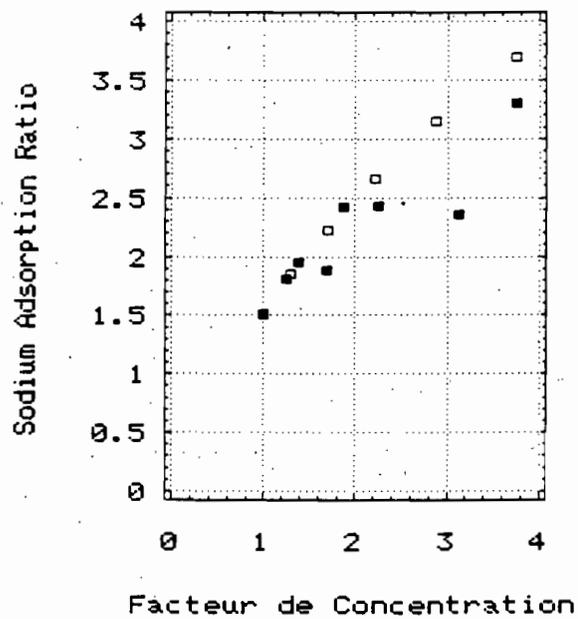


Fig. 2. Concentration des eaux de l'açude Marmeleiro Velho. Comparaison des évolutions observée (carrés pleins) et simulée du SAR.

ANNEXE. Texte du programme CONDIAC. QB45 (20341 oc.)

```

*****
# CONCENTRATION/DILUTION ET MISE A L'EQUILIBRE (CONDIAC) #
*****

*****
*** INTRODUCTION DES DONNEES INITIALES ***
*****

CLEAR : CLS
KEY OFF
PRINT "+++ INTRODUCTION DES DONNEES INITIALES +++": PRINT : PRINT
160 INPUT "Donner un nom de référence à la solution aqueuse prélevée (en 20
caractères maximum) "; N$
IF LEN(N$) > 20 THEN 160
PRINT : PRINT
INPUT "VOLUME INITIAL DE LA SOLUTION (cm3) = "; V0
INPUT "VOLUME FINAL DE LA SOLUTION (cm3) = "; VF
-----
* * pH ou PCO2 initial * *
-----
PRINT
230 INPUT "CALCUL A pH OU PCO2 FIXE ? Taper votre option (1 ou 2)"; D3
PRINT
IF D3 <> 1 AND D3 <> 2 THEN 230
IF D3 = 1 THEN 270 ELSE 320
270 CLS : PRINT "pH FIXE"
280 INPUT " Donner la valeur du pH:"; D4
IF D4 < 0 XOR D4 > 14 THEN 280
GOTO 470

320 CLS : PRINT "PCO2 FIXE"
330 PRINT " La PCO2 peut être exprimée .soit par une valeur décimale
(1) (-X)
.soit sous la forme 10 (2)"
PRINT
INPUT " Quel est votre cas"; R: PRINT
IF R <> 1 AND R <> 2 THEN 330
IF R = 1 THEN 380 ELSE 410
380 INPUT " Donner la valeur de la PCO2:"; D4
GOTO 470

410 INPUT " Donner la valeur de -LOG(PCO2) ou de X:"; X
D4 = 10 ^ (-X)
-----
* * Concentrations totales initiales * *
-----
470 CLS : PRINT "Donner les valeurs des concentrations totales initiales
exprimées soit en moles/l, soit en meq/l, soit en g/l:"
INPUT " K t= "; D1: INPUT " Na t= "; D0: INPUT " Ca t= "; D6
INPUT " Mg t= "; D7: INPUT " Cl t= "; D2: INPUT " SO4 t= "; D8
INPUT " Stock de Calcite= "; PC: INPUT " Stock de Gypse= "; PG
PRINT : PRINT

```

* * Conversion d'unité: eq/l et g/l en moles/l * *

```
550 INPUT "Quelle est l'unité employée: .moles/l (1)
.meq/l (2)
.g/l (3) Taper un chiffre"; U
IF U = 1 THEN 635
IF U = 2 THEN 620
IF U = 3 THEN 590 ELSE 550
590 D0 = D0 / 23: D1 = D1 / 39.1: D2 = D2 / 35.5
D6 = D6 / 40.1: D7 = D7 / 24.3: D8 = D8 / 96
GOTO 635
620 D0 = D0 * 10 ^ (-3): D1 = D1 * 10 ^ (-3): D2 = D2 * 10 ^ (-3)
D6 = (D6 / 2) * 10 ^ (-3): D7 = (D7 / 2) * 10 ^ (-3): D8 = (D8 / 2) *
10 ^ (-3)
635 D00 = D0: D10 = D1: D20 = D2: D60 = D6: D70 = D7: D80 = D8: PC0 = PC: PG0 = PG

XI = (VF / V0) ^ .1
IF (V0 / VF) < 10 AND (V0 / VF) > .1 THEN XI = XI * XI
SIT = 0: FC = 1!: VI = V0 / FC

*****
*** IMPRESSION DES DONNEES INITIALES ***
*****

CLS : PRINT "+++ DONNEES INITIALES +++": PRINT
IF D3 = 1 THEN 730 ELSE 750
730 PRINT " pH "; USING "###.###"; D4
GOTO 760
750 PRINT " PCO2 "; USING "##.###^####"; D4
760 PRINT
PRINT " Molalités (mol/L):"
PRINT " K t "; USING "##.###^####"; D1
PRINT " Na t "; USING "##.###^####"; D0
PRINT " Ca t "; USING "##.###^####"; D6
PRINT " Mg t "; USING "##.###^####"; D7
PRINT " Cl t "; USING "##.###^####"; D2
PRINT " SO4 t "; USING "##.###^####"; D8
PRINT " CaCO3 c "; USING "##.###^####"; PC
PRINT " CaSO4 c "; USING "##.###^####"; PG
PRINT : PRINT "La variation globale de volume traitee est de "; V0; "cm3 -
----> "; VF; "cm3"
PRINT : PRINT "Par rapport à la situation initiale, le niveau de
concentration est :"; USING "#####.###"; FC
PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
DIM C(20), S4(50), PC(50)
INPUT "Caracteres condensés ? (O/N)"; RS
*****
* CALCUL DE SPECIATION POUR UN ETAT DE CONCENTRATION DONNE *
*****

880 WS = LEFT$(NS, 4)
VS = STR$(-(SIT))
RS = WS + VS
IF SIT = 0 THEN RS = WS
```

```

OPEN "da" + R$ + ".txt" FOR OUTPUT AS #2
  IF R$ = "O" XOR R$ = "o" THEN 890 ELSE 900
890   PRINT CHR$(15)
900   PRINT #2, CHR$(12); PRINT #2, CHR$(14);
      PRINT #2, CHR$(27); "-"; CHR$(1);
      PRINT #2, N$;
      PRINT #2, CHR$(27); "-"; CHR$(0);
      PRINT #2, CHR$(27); "4";
      PRINT #2, CHR$(20);
      PRINT #2, TAB(55); "+++ ETAPE "; SIT; " +++": PRINT #2,
      PRINT #2, " - DONNEES INITIALES - ": PRINT #2,
      IF D3 = 1 THEN 910 ELSE 930
910   PRINT #2, "   pH   "; USING "###.###"; D4;
      GOTO 940
930   PRINT #2, "PCO2 (atm)"; USING "##.###^"; D4;
940   PRINT #2, "           VOLUME ACTUEL DE SOLUTION (cm3) : ";
      USING "#####.##"; VI
      PRINT #2, : PRINT "Molarites (mol/L)  :";
      PRINT #2, "   K t   "; USING "##.###^"; D1
      PRINT #2, "   Na t  "; USING "##.###^"; D0
      PRINT #2, "   Ca t  "; USING "##.###^"; D6
      PRINT #2, "   Mg t  "; USING "##.###^"; D7
      PRINT #2, "   Cl t  "; USING "##.###^"; D2
      PRINT #2, "   SO4 t "; USING "##.###^"; D8
      PRINT #2, " CaCO3 c "; USING "##.###^"; PC
      PRINT #2, " CaSO4 c "; USING "##.###^"; PG
      PRINT #2, : PRINT #2, "** La variation globale de volume traitee est de ";
V0; "cm3 ----> "; VF; "cm3"
      PRINT #2, "** Par rapport a la situation initiale le niveau de
concentration est :"; USING "###.###"; FC
      PRINT #2, : PRINT #2,
      CLOSE #2

```

* * Bilan électrique initial. Neutralisation d'un excès d'acidité
par dissolution de calcite. Initialisations * *

```

E0 = ABS(2 * (D6 + D7) + D0 + D1)
E1 = ABS(2 * D8 + D2)
QN = E1 - E0
IF QN <= 0 THEN 1165
QN = QN / 2
  IF QN > PC THEN QN = PC
  D6 = D6 + QN; PC = PC - QN
  E0 = ABS(2 * (D6 + D7) + D0 + D1)
E2 = E1 * .0001
GOTO 1170
1165 E2 = E0 * .0001
1170 IF E2 < .000001 THEN E2 = .000001
      :
      :
L = 0
F1 = F0
IO = D0: I1 = D1: I2 = D2: I6 = D6: I7 = D7: I8 = D8
AO = D0: A2 = D2: A6 = D6: A7 = D7: A8 = D8

```

```

OKG = 0: OKC = 0
KPC = 4.266E-09
KPG = .0000141
K0 = .03467
K1 = 4.47E-07
K2 = 4.7863E-11
K3 = 1E-14
K4 = .00631
K5 = .004898
K6 = .000398
K7 = .00562
K8 = .0537
K9 = .1259: K10 = 3.02: K11 = .398

```

```

IF D3 > 1 THEN 1245 ELSE 1255
1245 S2 = D4: A10 = S2 * K0
      GOTO 1260
1255 S1 = D4: A3 = 10 ^ (-S1)
1260

```

```

*****
*** ITERATION PRINCIPALE ***
*****

```

```

-----
* * Calcul provisoire du coefficient d'activite de
Na, K, Cl, H, OH, HCO3, Ca, Mg, SO4, CO3, H2CO3, CaCO3,
CaSO4, MgCO3, MgSO4, CaHCO3, MgHCO3 * *
-----

```

```

1300 DATA -.5116, -.3, .033
      CLS : PRINT "Début d'une itération signalé par le signe #"
1320 J = J + 1
      PRINT "#"
      RESTORE 1300
      READ Q(1), Q(2), Q(3)
      FOR K = 0 TO 5
        C(K) = 10 ^ ((Q(1) * FO / (1 + FO)) + (Q(2) * Q(1) * SO))
      NEXT K

      FOR K = 6 TO 9
        C(K) = 10 ^ ((Q(1) * 4 * FO / (1 + FO)) + (Q(2) * 4 * Q(1) * SO))
      NEXT K

      C(10) = 10 ^ (Q(2) * SO + Q(3) * SO * SO)
      C(11) = C(10): C(12) = C(10)
      C(13) = C(10): C(14) = C(10): C(18) = C(10)

      C(15) = C(0): C(16) = C(0)
      C(17) = 10 ^ (-11.7021 * ((SO / (1 + 60.8128 * SO)) - .0319 * SO * SO) -
.044 * (SO ^ 3))
      A1 = I1 * C(1)

```

```

-----
* * Calcul provisoire de la concentration et de l'activite
de H, OH, HCO3, CO3, H2CO3 * *
-----

```

```

X1 = 1: X0 = .5

```

```

      IF D3 > 1 THEN 1490 ELSE 1510
1490 IF SIT <> 0 THEN 1496
      X2 = 6.5
      GOTO 1530
1496      X2 = S1
      GOTO 1530
1510 IF SIT <> 0 THEN 1516
      X2 = 3
      GOTO 1530
1516      X2 = S8

1530 X3 = 0: X4 = 0: X5 = 0
1540 X6 = X2 + X0 * X1
      X4 = X4 + 1
      IF X4 > 625 THEN 2220
          IF X6 < 0 XOR X6 > 14 THEN 2140
              IF D3 > 1 THEN 1590 ELSE 1610
1590          A3 = 10 ^ (-X6)
              GOTO 1630
1610          S2 = 10 ^ (-X6)
              A10 = S2 * K0
1630
      A5 = K1 * A10 / A3
      A9 = K2 * A5 / A3
      A4 = K3 / A3
      I5 = A5 / C(5): I9 = A9 / C(9): I4 = A4 / C(4): I3 = A3 / C(3): P0 = A10 /
C(10)

```

* * Calcul provisoire de la concentration et de l'activité
de Ca, Mg, SO₄, CaHCO₃, MgHCO₃, CaCO₃, CaSO₄, MgSO₄, MgCO₃ * *

```

      B8 = A8
      N8 = 1
1738 IF D0 <= 1E-08 THEN 1750
      B0 = A0: N0 = 1
1740      A17 = A0 * A2 / K10
      A18 = A0 * A0 * A8 / K11
      P7 = A17 / C(17): P8 = A18 / C(18)
      M0 = P7 + 2 * P8
          I0 = D0 / (1 + M0 / I0): I2 = D2 - P7
          A0 = I0 * C(0): A2 = I2 * C(2)
          EE = ABS(1 - A0 / B0) - .0001: IF EE <= 0 THEN 1750
          B0 = A0: N0 = N0 + 1
          IF N0 > 500 THEN 1750 ELSE 1740
1750      IF D6 <= 1E-08 THEN 1860
      B6 = A6: N6 = 1
1770      A12 = A6 * A8 / K5
      A11 = A6 * A9 / K4
      A15 = A6 * A5 / K8
      P2 = A12 / C(12): P1 = A11 / C(11): P5 = A15 / C(15)
      M6 = P2 + P1 + P5
          I6 = D6 / (1 + M6 / I6)
          A6 = I6 * C(6)
          EE = ABS(1 - A6 / B6) - .0001: IF EE <= 0 THEN 1860
          B6 = A6: N6 = N6 + 1

```

```

                IF N6 > 500 THEN 1860 ELSE 1770

1860      IF D7 <= 1E-08 THEN 1970
          B7 = A7: N7 = 1
1880      A14 = A7 * A8 / K7
          A13 = A7 * A9 / K6
          A16 = A7 * A5 / K9
          P4 = A14 / C(14): P3 = A13 / C(13): P6 = A16 / C(16)
          M7 = P4 + P3 + P6
          I7 = D7 / (1 + M7 / I7)
          A7 = I7 * C(7)
          EE = ABS(1 - A7 / B7) - .0001: IF EE <= 0 THEN 1970
          B7 = A7: N7 = N7 + 1
          IF N7 > 500 THEN 1970 ELSE 1880

1970      IF D8 <= 1E-08 THEN 2040
          M8 = P2 + P4 + P8
          I8 = D8 / (1 + M8 / I8)
          A8 = I8 * C(8)
          EE = ABS(1 - A8 / B8) - .0001: IF EE <= 0 THEN 2040
          B8 = A8: N8 = N8 + 1
          IF N8 > 500 THEN 2040 ELSE 1738

2040      -----
          * *   Calcul du nouveau bilan électrique
/ Comparaison avec le bilan initial * *
          -----
          S6 = 2 * (I6 + I7 - I8 - I9) + I0 + I1 + I3 - I2 - I4 - I5 + P5 + P6
          IF ABS(S6) < E2 THEN 2220
          IF X4 <= 1 THEN 2190
          IF S6 * S7 >= 0 THEN 2160
          X3 = X3 + 1: X5 = 1
          IF X3 > 4 THEN 2220
          X0 = X0 / 5
2140      GOTO 2180
2160      IF X5 = 1 THEN 2190
          IF ABS(S6) < ABS(S7) THEN 2190
2180      X1 = -X1
2190      X2 = X6: S7 = S6
          GOTO 1540

2220      IF X4 > 625 THEN 2230 ELSE 2250
2230      PRINT "SYSTEME IMPOSSIBLE"
          STOP
2250      IF X6 < 0 XOR X6 > 14 THEN 2260 ELSE 2280
2260      PRINT "NON CONVERGENCE DE L'ELECTRONEUTRALITE"
          END
2280      -----
          * *   Calcul du pH, de -LOG(PCO2) et de la force ionique * *
          -----
          S1 = -(LOG(A3) / LOG(10))
          S8 = -(LOG(S2) / LOG(10))

          S0 = 2 * (I6 + I7 + I8 + I9) + .5 * (I0 + I1 + I2 + I3 + I4 + I5 + P5 + P6)
          F0 = S0 ^ .5

```

* * Test de convergence sur la force ionique * *

IF (F0 + F1) = 0 THEN 2490
IF F0 * F1 = 0 THEN 2460
T = ABS(1 - F1 / F0) - .005
GOTO 2500

2460 T = 1
GOTO 2500

2490 T = 0
2500 IF T <= 0 THEN 2531
F1 = F0
GOTO 1320

2531 S4 = A6 * A9
S5 = A6 * A8
S4(L) = S4: PC(L) = PC
D0 = I0 + P7 + 2 * P8: D1 = I1: D2 = I2 + P7
D6 = I6 + P5 + P1 + P2: D7 = I7 + P6 + P3 + P4: D8 = I8 + P2 + P4 + P8

IF OKG >= 2 AND OKC >= 2 THEN 2550 ELSE 5000

*** FIN DE L'ITERATION PRINCIPALE ***

2545
2550 PRINT : PRINT "Nombre d'itérations ="; J

* * Calcul des produits ioniques, de la conductivité
électrique, du SAR et du résidus sec * *

EC = 78.74 * S0 + .0236
EC1 = 10 ^ ((1.841 + LOG(S0) / LOG(10)) / 1.009)
ST = (D0 / ((D6 + D7) ^ .5)) * 10 ^ 1.5
S3 = (A0 / ((A6 + A7) ^ .5)) * 10 ^ 1.5
S9 = (I0 / ((I6 + I7) ^ .5)) * 10 ^ 1.5
D0 = I0 + P7 + 2 * P8: D1 = I1: D2 = I2 + P7
D6 = I6 + P5 + P1 + P2: D7 = I7 + P6 + P3 + P4: D8 = I8 + P2 + P4 + P8
ALC = D0 + D1 - D2 + 2 * (D6 + D7 - D8): RLC = D0 + D1 - D2 + 2 * (D7 - D8)
RS1 = D0 * 23 + D1 * 39.1 + D2 * 35.5 + (D6 + PC + PG) * 40.1 + D7 * 24.3 +
(D8 + PG) * 96: RS1 = RS1 * VI / 1000
RS2 = (I5 + P5 + P6) * 61 + P0 * 62 + (I9 + P1 + P3 + PC) * 60: RS2 = RS2 *
VI / 1000

* * Calcul de l'activité de l'eau,
du potentiel et du pF osmotique * *

AW = 1 - .0331 * S0
AZ = LOG(AW) / LOG(10)
PO = 1403147.5# * LOG(AW)
PF = LOG(-PO) / LOG(10)

 *** IMPRESSION DES RESULTATS ***

```

VT = VI / 1000
V$ = STR$( -(SIT) )
R$ = WS + V$
IF SIT = 0 THEN R$ = WS
OPEN "O", #1, R$
  WRITE #1, "K", I1, A1, "pH", S1, "Na", I0, A0, "PCO2 (atm.)", S2, "Ca",
I6, A6, "-log(PCO2)", S8, "CaHCO3", P5, A15, "Force Ionique (mol/L)", S0, "Mg", I7,
A7, "Activite Eau", AW, "MgHCO3", P6, A16, "log Activite Eau", AZ, "H", I3, A3,
" SAR conc. tot. (mol/L)^1/2", ST
  WRITE #1, "OH", I4, A4, " SAR conc. ions libres", S9, "Cl", I2, A2, " SAR
act. ions libres", S3, "SO4", I8, A8, "Kps Calcite", KPC, "CO3", I9, A9
  WRITE #1, "Q (Ca).(CO3)", S4, "HCO3", I5, A5, "Kps Gypse", KPG, "H2CO3",
P0, A10, "Q (Ca).(SO4)", S5, "CaCO3", P1, A11, "Alcalinite (equiv./l)", ALC,
"CaSO4", P2, A12, "Alc. resid. Cal. (equiv./l)", RLC
  WRITE #1, "MgCO3", P3, A13, "Bilan Electrique (equiv./l)", S6
  WRITE #1, "MgSO4", P4, A14, "EC (G.J.) (dS/m)", EC
  WRITE #1, "NaCl", P7, A17, "EC (M.B.) (dS/m)", EC1, "Na2SO4", P8, A18,
"Pot. Osmotique (cm eau)", PO
  WRITE #1, "K t", D1, D1 * VT, D1 * VT * 39.1, "Na t", D0, D0 * VT, D0 * VT
* 23, "Ca t", D6, D6 * VT, D6 * VT * 40.1, "Mg t", D7, D7 * VT, D7 * VT * 24.3, "Cl
t", D2, D2 * VT, D2 * VT * 35.5, "SO4 t", D8, D8 * VT, D8 * VT * 96
  WRITE #1, "CaCO3 c", PC, PC * VT, PC * VT * 100.1, "CaSO4 c", PG, PG * VT,
PG * VT * 136.1, "Total (K + Na + Ca + Mg + Cl + SO4)", RS1, "Total (H2CO3 + HCO3 +
CO3)", RS2
  CLOSE #1
  CLS

```

 * * Sortie des résultats sur imprimante * *

```

3100 'PRINT:PRINT:PRINT:PRINT "Mettre l'imprimante en position ON ..."
E1$ = CHR$(204) + STRING$(76, 205) + CHR$(185): E2$ = CHR$(186): E3$ =
STRING$(3, 254)
e$ = SPACE$(1)
OPEN "tp" + R$ + ".txt" FOR OUTPUT AS #2
PRINT #2, E1$
PRINT #2, E2$, e$, E3$, " DISTRIBUTION DES ESPECES "; E3$, e$, e$, E2$, e$,
E3$, " CARACTERISTIQUES "; SPC(18); E2$
PRINT #2, E2$, SPC(35); E2$, SPC(20); " DE LA SOLUTION "; E3$, e$, E2$
PRINT #2, E2$, SPC(10); " Molarites Activites "; E2$, SPC(40); E2$
PRINT #2, E1$
OPEN "I", #1, R$
3190 INPUT #1, L$, C, A, M$, e
PRINT #2, E2$, e$, L$;
PRINT #2, TAB(12); USING "###.###^"; C;
PRINT #2, TAB(26); USING "###.###^"; A;
PRINT #2, e$, E2$, e$, M$;
IF M$ = "pH" XOR M$ = "-log(PCO2)" THEN 3250
IF M$ = "EC (G.J.) (dS/m)" XOR M$ = "EC (M.B.) (dS/m)" THEN 3250 ELSE
3270
3250 PRINT #2, TAB(66); USING "###.###"; e;
GOTO 3280
3270 PRINT #2, TAB(67); USING "###.###^"; e;
3280 PRINT #2, TAB(78); E2$

```

```

IF M$ = "Pot. Osmotique (cm eau)" THEN 3316 ELSE 3190
3316 PRINT #2, E1$
PRINT #2, E2$; e$; E3$; " DISTRIBUTION DE LA MATIERE DANS LA SOLUTION
ACTUELLE "; E3$; SPC(15); E2$: PRINT #2, E2$; SPC(76); E2$
PRINT #2, E2$; SPC(11); "Molarites          Nombre de moles          Masse
de matiere (g)"; SPC(2); E2$: PRINT #2, E1$
3319 INPUT #1, L$, C, d, e
PRINT #2, E2$; e$; L$;
PRINT #2, TAB(12); USING "##.###^"; C;
PRINT #2, TAB(33); USING "##.###^"; d;
PRINT #2, TAB(60); USING "##.###^"; e;
PRINT #2, TAB(78); E2$
IF L$ = "CaSO4 c" THEN 3350 ELSE 3319
3350 INPUT #1, L$, C
PRINT #2, E2$; e$; L$;
PRINT #2, TAB(60); USING "##.###^"; C;
PRINT #2, TAB(78); E2$
IF EOF(1) THEN 3470 ELSE 3350
3470 CLOSE #1
PRINT #2, E1$
PRINT #2,
PRINT #2, " Reference : "; R$; "          Niveau de Concentration : ";
USING "#####.###"; FC
CLOSE #2
IF ABS(VF - VI) <= .01 THEN END
VVI = VI: VI = VI * XI: VVI = VVI / VI: FC = V0 / VI: SIT = INT(LOG(VI / V0)
/ LOG(XI) + .1)
D0 = D0 * VVI: D1 = D1 * VVI: D2 = D2 * VVI: D7 = D7 * VVI: D6 = D6 * VVI: D8
= D8 * VVI
PC = PC * VVI: PG = PG * VVI
GOTO 880
*****
*          FIN DU CALCUL DE SPECIATION          *
*****
*** ITERATION SECONDAIRE ***
*****
5000 -----
* * Dissolution/Precipitation de la Calcite et du Gypse * *
-----
L = L + 1: PRINT "$$"; L; "$$"
** Cas du Gypse **
** Test (Ca.SO4) - Kps Gypse **
IF S5 < 0 THEN 6000
IF S5 = 0 THEN 5160
EE = ABS(1 - KPG / S5) - .1
IF EE <= 0 THEN 5420
IF (S5 - KPG) >= 0 THEN 5270

```

```

5160     IF PG <= 0 THEN 5420
IF S5 <> 0 THEN 5270
'
' ** Traitement semi-analytique Gypse **
'
      Q = -((KPG / (C(6) * C(8))) ^ .5)
      GOTO 5350
5270 AA = I6 + I9
BB = I8 + P4 - AA
CC = -(I8 + P4) * KPG / S5
XX = (-BB + ((BB * BB - 4 * AA * CC) ^ .5)) / (2 * AA)
Q = AA * (1 - XX) + P2 - KPG / K5
IF Q <= 0 THEN 5350
  IF D8 > D6 THEN AUX = D6 ELSE AUX = D8
  IF Q > AUX THEN Q = (AUX * .99)
  GOTO 5360
5350 IF (ABS(Q)) > PG THEN Q = -PG
5360     PG = PG + Q
      D6 = D6 - Q
      D8 = D8 - Q
IF (ABS((D8 + PG) * VI - (D80 + PG0) * V0)) >= .001 THEN PG = (D80 + PG0) * V0
/ VI - D8
  IF PG < 0 THEN PG = 0
  I6 = D6
  I8 = D8
  PRINT "G"
'
' ** Cas de la Calcite **
'
5420     OKG = OKG + 1
'
' ** Test (Ca.CO3) - Kps Calcite **
'
IF S4 < 0 THEN 6000
IF S4 = 0 THEN 5490
  EE = ABS(1 - KPC / S4) - .1
  IF EE <= 0 THEN 5940
IF (S4 - KPC) >= 0 THEN 5600
5490 IF PC <= 0 THEN 5940
IF S4 <> 0 THEN 5600
'
' ** Traitement semi-analytique Calcite **
'
      Q = -((KPC / (C(6) * C(9))) ^ .5)
      GOTO 5790
'
' - Test depassement point d'equilibre Calcite -
'
5600     L2 = L - 2: L1 = L - 1
      IF L <= 1 THEN 5700
      IF ((KPC - S4(L2)) * (S4(L1) - KPC)) > 0 THEN 5900
'
5700 AA = 2 * I6
BB = 2 * I9 + I5 - AA
CC = -(2 * I9 + I5) * KPC / S4
XX = (-BB + ((BB * BB - 4 * AA * CC) ^ .5)) / (2 * AA)
Q = (1 - XX) * (I6 + P2) + P1 - KPC / K4
IF Q <= 0 THEN 5790

```

```

      IF Q > D6 THEN Q = (.99 * D6)
      IF Q > (I5 + I9) THEN Q = (I5 + I9)
      GOTO 5800
5790 IF ABS(Q) > PC THEN Q = -PC
5800   PC = PC + Q
      D6 = D6 - Q
      IF (ABS((D6 + PG + PC) * VI - (D60 + PGO + PC0) * V0)) >= .001 THEN PC =
(D60 + PGO + PC0) * V0 / VI - PG - D6
      IF PC < 0 THEN PC = 0
      I6 = D6
      PRINT "C"
      GOTO 5930
      - Interpolation sur le point d'equilibre Calcite -
5900   PC = PC(L2) + (KPC - S4(L2)) * (PC(L1) - PC(L2)) / (S4(L1) - S4(L2))
      IF PC > (D6 + PC(L1)) THEN PC = (D6 + PC(L1)) * .99
      D6 = D6 + PC(L1) - PC
      I6 = D6
      PRINT "Ci"
5930   IF L >= 50 THEN 5960 ELSE 5950
5940   OKC = OKC + 1
5950   GOTO 1320
5960   S6 = 2 * (I6 + I7 - I8 - I9) + I0 + I1 + I3 - I2 - I4 - I5 + P5 + P6
      GOTO 2545
6000 LPRINT "SYSTEME IMPOSSIBLE"
      GOTO 2545
      END
      *****
      *** FIN DE L'ITERATION SECONDAIRE ***
      *****

```

RELATIONS ENTRE TRANSFORMATIONS MORPHOLOGIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HERITAGE FERRALLITIQUE AU SENEGAL MERIDIONAL.

B. KALOGA (ORSTOM - Bondy)

INTRODUCTION

Ce travail est réalisé dans le cadre de la synthèse pédologique du Sénégal (il s'agit ici du Sénégal Méridional) avec expression cartographique à 1/500 000. Le but poursuivi est de fondre l'ensemble des nombreux travaux antérieurs dans une vision synthétique et continue de l'ensemble de la couverture pédologique. Cela nécessite la compréhension des mécanismes de différenciation des caractères à l'échelle du pays. Aussi, l'analyse des travaux existants s'appuie-t-elle sur l'étude de toposéquences représentatives des différents types d'organisation de la couverture pédologique.

Le point de départ de tous les modèles d'évolution est l'organisation ferrallitique dite rouge. le problème essentiel est donc l'étude des transformations de l'héritage ferrallitique. Elle a été effectuée par CHAUVEL (1977) en Moyenne Casamance. Un certain nombre de toposéquences ont été réalisées pour saisir ces transformations de la Basse Casamance (domaine de l'extension maximum des sols rouges) à la moyenne Casamance.

La figure 1 donne la localisation des toposéquences étudiées.

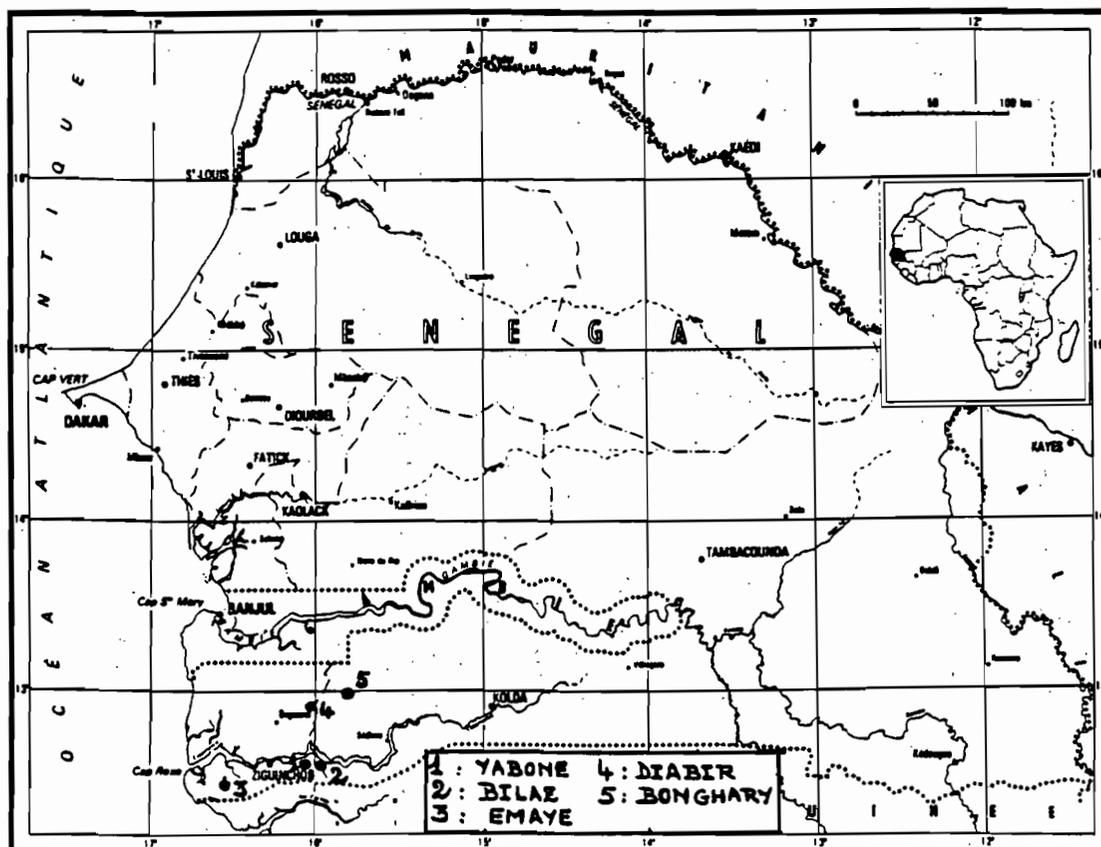
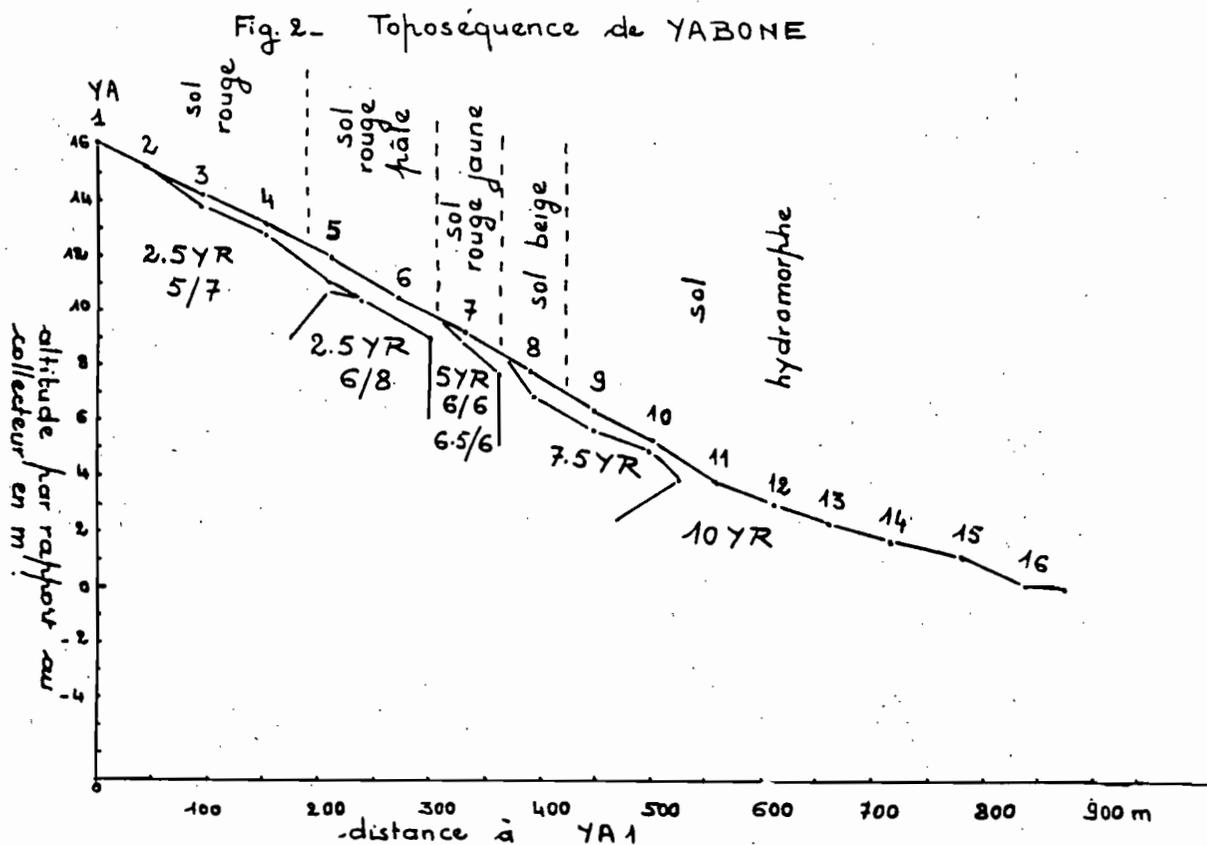


Fig. 1 - Localisation des toposéquences.

I - Les transformations morphologiques

La toposéquence de Yabone en donne les exemples types (fig.2)



1 . Le modèle de base

Le point de départ de tous les modèles d'évolution est l'organisation ferrallitique dite rouge. Elle est caractérisée par un ensemble d'horizons B très épais (plus de 5m) rouge (2,5 YR avec une pureté ≥ 6 et une clarté ≤ 5) à texture AS. La structure est massive à débit polyédrique de tailles très variables, grossier à fin avec du pseudoparticulaire. La cohésion d'ensemble est faible ou moyenne à faible. L'assemblage devient progressivement plus compact en profondeur avec une cohésion d'ensemble progressivement plus forte (assez forte au-delà de 4 m).

L'ensemble d'horizons A (A1, A2, A3 ou AB) est brun rouge (2,5 YR) passant à rouge en A3 ou AB. La texture est sableuse en A1 et A2, sablo-argileuse en A3 ou AB. La structure est massive à débit polyédrique avec une cohésion d'ensemble variant de moyenne à faible. L'épaisseur est de l'ordre de 40 cm.

2 . L'évolution le long de la pente

A - La couleur

On observe, d'amont en aval, trois types de modifications de la couleur :

a - Le palissement du rouge: passage aux sols dits rouge de transition à B rouge, 2,5 YR, mais à clarté > 5. C'est un processus de profondeur dont l'intensité augmente à mesure que l'on descend la pente. Il est lié à une diminution progressive du drainage.

b - Le jaunissement : passage aux sols dits rouge-jaune (5 YR en B) puis aux sols dits beige (7,5 YR, 10 YR, avec une clarté de ≥ 6 et une pureté < 5 en B).

Au Sud-Ouest, dans la région d'OUSSOUYE, les sols rouge jaune et les sols beige sont remplacés par des sols dits jaunes ferrallitiques (10 YR ou (et) 7,5 YR avec, une pureté < 5 en A et au sommet de B, ≥ 6 dans le reste de B, une clarté ≤ 6 en A, ≤ 6 en A, ≥ 6 en B) : topodéquence d'EMAYE.

c - la ségrégation ferrugineuse : elle comporte deux aspects, l'un de déferrification (lessivage du fer se traduisant par un blanchiment de la couleur), l'autre de ferritisation sous forme figurée (taches, nodules carapace et cuirasse).

A l'amont, dans le sol rouge, la ségrégation ferrugineuse n'apparaît qu'à très grande profondeur (au delà de 4m). Elle consiste d'abord en une déferrification diffuse, suivie d'une ferritisation sous forme de noyaux plus foncés. Elle remonte à l'aval (sols rouge de transition et sols rouge jaune) où l'on passe à une ségrégation ferrugineuse par très nombreuses taches rouges, jaunes et blanches.

Le front de déferrification exclusive précède verticalement (dans un profil donné) et d'amont en aval (le long de la pente) celui de ferritisation sous forme figurée. Tout se passe donc comme s'il y avait un certain transit du fer.

B - La structure

Les variations consistent en une dégradation de la structure initiale qui comporte deux aspects d'importance inégale :

- une augmentation de la cohésion d'ensemble sans modification du type d'agrégats.

- une augmentation de la cohésion d'ensemble associée à une disparition de la structure fragmentaire fine.

En considérant l'ensemble des toposéquences étudiées, il n'y a pas de relation entre la couleur et la dégradation de la morphologie de la structure.

Sur la toposéquence de YABONE, l'analyse des variations le long de la pente montre que la destruction de la structure fragmentaire fine est associée à l'intensification des processus d'hydromorphie. L'augmentation de la cohésion d'ensemble en profondeur est également liée au ralentissement du drainage.

C - Conclusion

En résumé, les caractères morphologiques ne permettent de différencier les sols que par leur couleur. Les caractéristiques structurales qui sont en principe le critère de différenciation essentiel ne sont pas spécifiques du point de vue morphologique d'un type d'évolution donnée : ce n'est pas la morphologie de la structure qui s'effondre la première lors de la dégradation des caractéristiques ferrallitiques. La perception et la compréhension de cette dégradation ne peuvent donc être qu'analytiques.

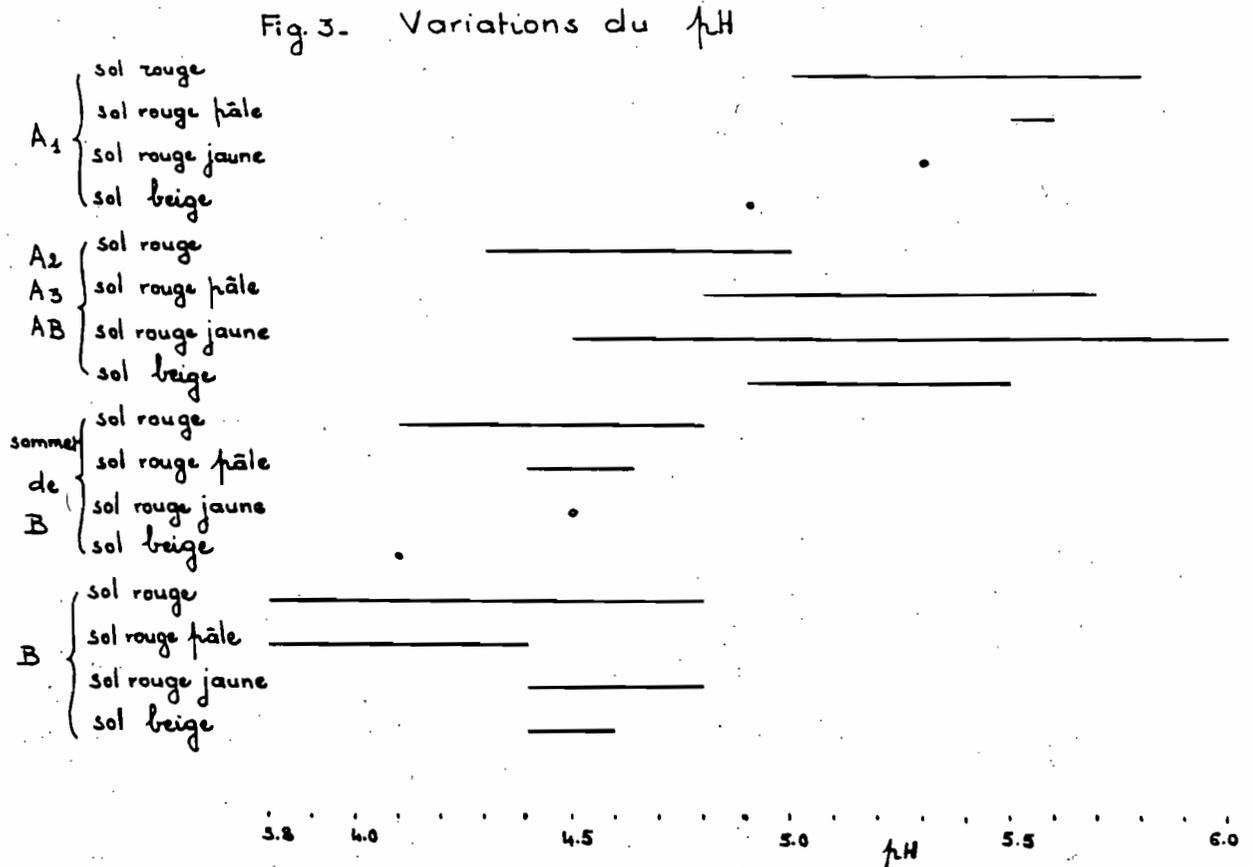
II - Les caractéristiques physico-chimiques

1 - Le complexe absorbant

Il est fortement désaturé au départ (S/T de l'ordre de 16 à 25% en B, 20 à 30% en A sauf A1 où il atteint 42%). Du sol rouge au sol beige, on n'observe pas de variation significative dans les horizons B :

- forte désaturation (S/T de l'ordre de 16 à 30%)
- pH eau très acide : 3,8 à 4,6 sauf dans les horizons fortement termités où il y a une remontée du taux de saturation (S/T de 60 à 76% en YA4).

La figure 3 résume les variations de pH du sol rouge au sol beige.



En conclusion, les caractéristiques de saturation et de pH ne permettent pas une différenciation de l'évolution le long de la pente.

2 - La composition minéralogique

A - Diffractométrie de RX et ATD

- Le sol rouge de haut de pente (YA1)

Les fractions argileuses (fig. 4) sont constituées essentiellement de kaolinite, avec de l'hématite, un peu d'anatase, des traces de quartz. On observe également des traces de rutile dans la partie supérieure du profil. Elles disparaissent en profondeur.

La goéthite n'est décelable qu'à l'ATD qui en montre de très faibles proportions qui n'évoluent pas le long du profil.

- Les variations par rapport au sol rouge de haut de pente.

Plus en aval, le sol rouge YA3 (fig. 4) montre une légère diminution de l'hématite. Cette diminution s'accroît dans le sol rouge de transition (YA6) avec une diminution du degré de cristallinité (raies plus larges). Après destruction de la kaolinite à la soude, on constate que l'hématite reste dominante sur la goéthite.

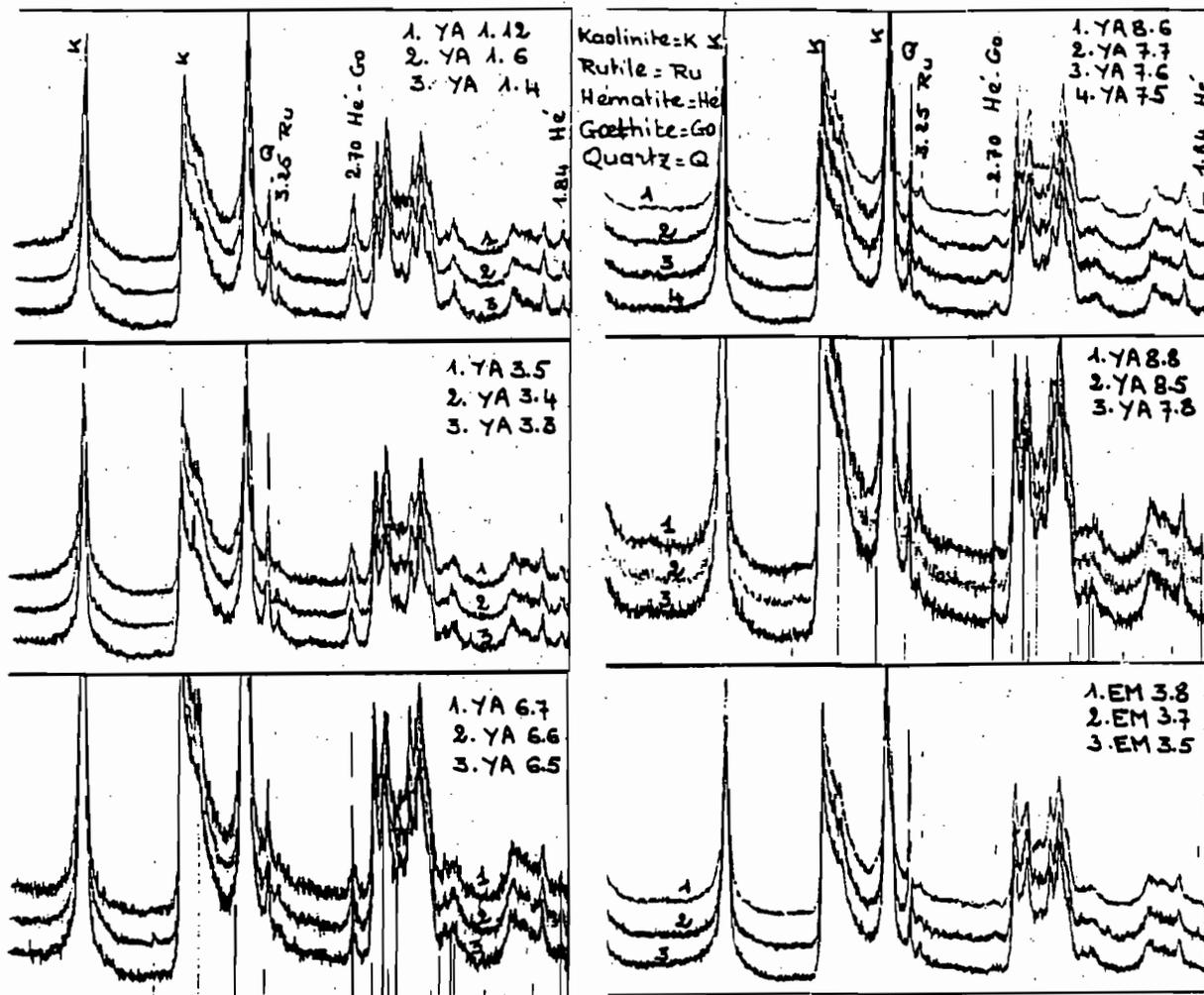


Fig. 4 - Diffractogrammes de RX
des profils YA 1 - YA 3 et YA 6 - YA 7 - YA 8 et EM 3
(fraction argileuse)

La diminution de l'hématite s'accroît encore plus dans le sol rouge jaune (YA7). On en observe un peu à la partie supérieure de B (YA 7.5), mais elle disparaît en profondeur. La goéthite est mal cristallisée (élargissement de la raie à 2,70).

La comparaison des courbes d'ATD avec celles du sol rouge YA3 (fig.5) ne montre pas une augmentation de la goéthite (le pic endothermique à 350° reste assez identique) mais celle du pic endothermique de basse température commençant vers 200° (goéthite plus mal cristallisée).

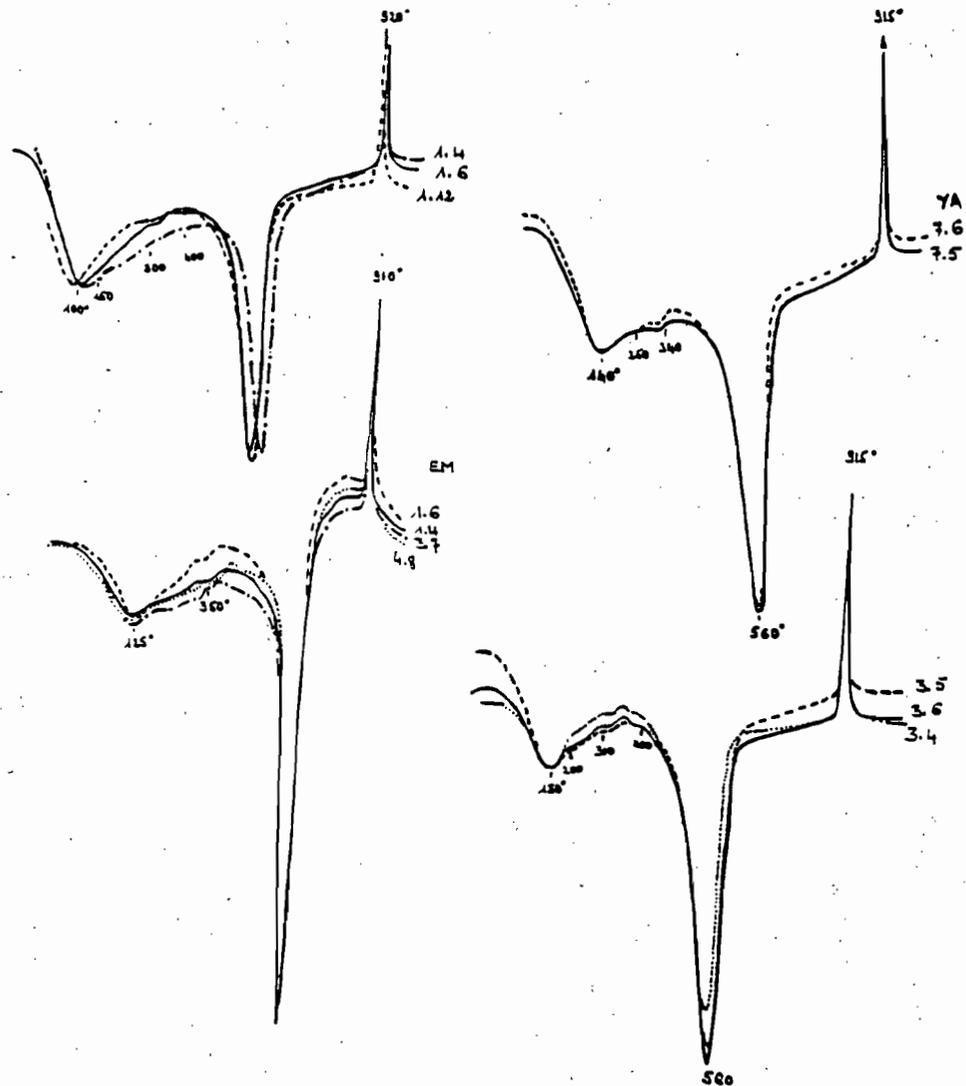


Fig.5 - Courbes d'ATD

Dans le sol beige (YA8) et le sol jaune d'Emaye (EM3), il ne subsiste également que de la goéthite encore plus mal cristallisée.

La comparaison des courbes d'ATD du sol jaune d'Emaye (EM3) avec celles du sol rouge situé en haut de la même pente ne montre pas de différences significatives dans les teneurs en goéthite d'après le pic endothermique à 350°, mais une augmentation du pic endothermique de basse température commençant à 200° dans le sol jaune (goéthite plus mal cristallisée).

En résumé, l'hématite diminue d'amont en aval, du sol rouge de haut de pente au sol rouge de transition. Elle disparaît à partir du sol rouge jaune. La diminution de l'hématite ne se fait pas au profit de la goëthite. Par ailleurs, on observe, d'amont en aval une diminution progressive du degré de cristallinité des oxyhydroxydes de fer.

B - La caractérisation chimique du fer

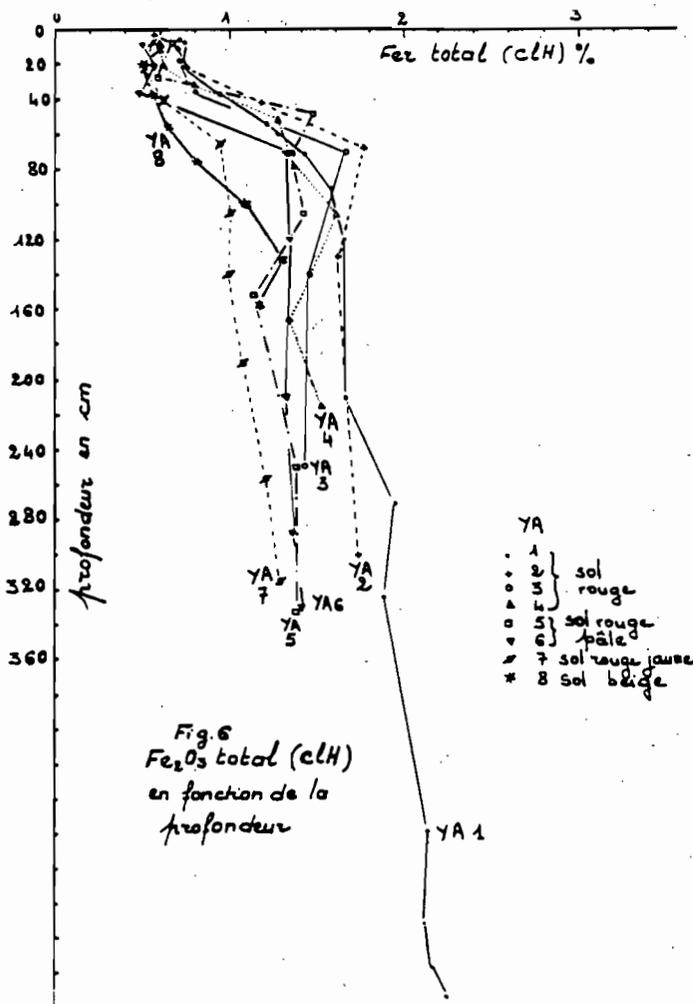
Le fer total est déterminé par attaque à l'acide chlorhydrique concentré à chaud et au triacide.

Le fractionnement est basé sur la méthodologie préconisée par JEANROY(1983):

- fer libre total par le réactif citrate-bicarbonate-dithionite ou CBD à chaud
- fer amorphe par le réactif de TAMM tampon acide (pH 3) d'acide oxalique et d'oxalate de NH_4 à froid à l'obscurité
- fer amorphe organique par le pyrophosphate 0,1 M (pH 10,1) ,16 heures.

a - Le fer total

- Fer total extrait à HCl concentré (fig. 6)



Il concerne l'ensemble des prélèvements.

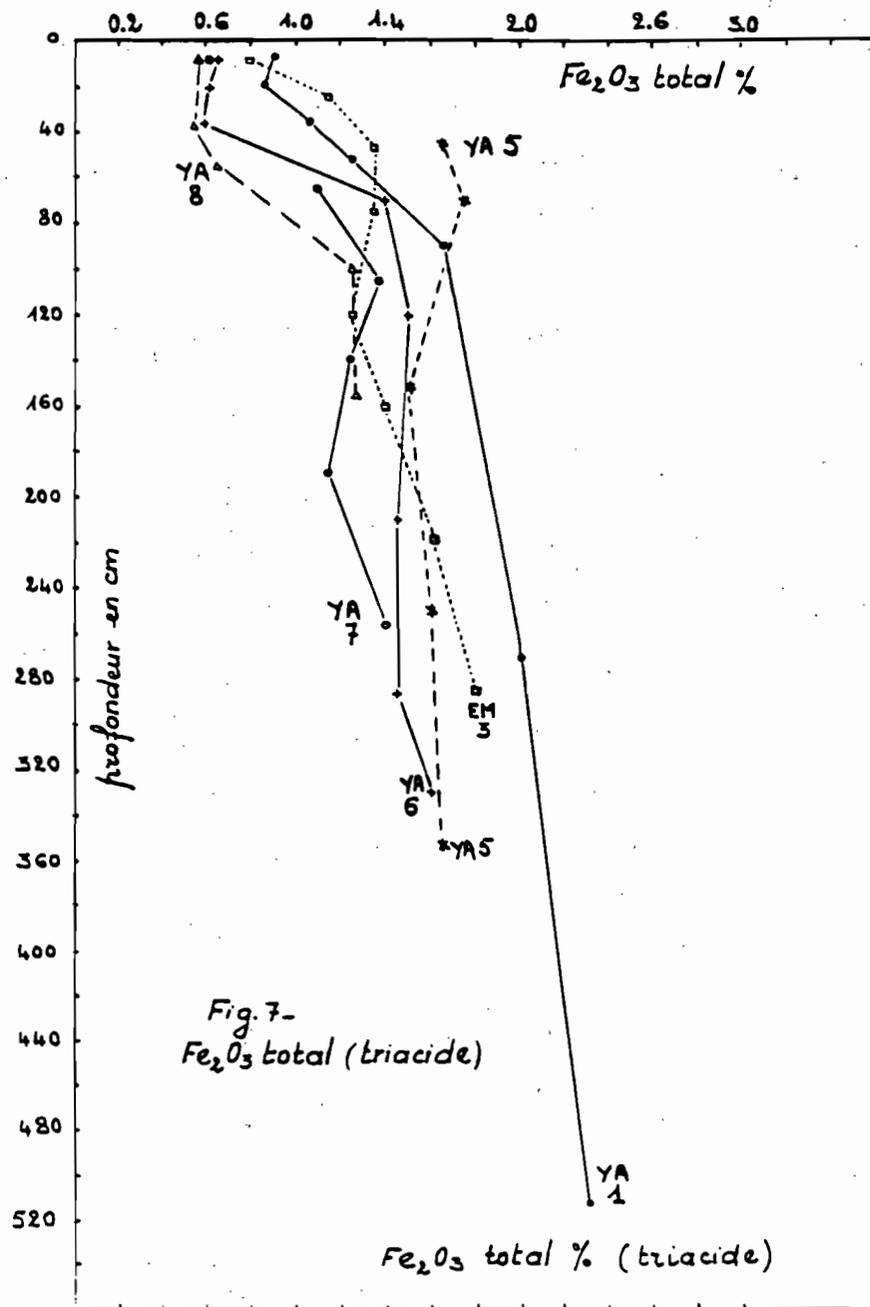
D'une façon générale, si l'on excepte les horizons A1, les teneurs en fer total diminuent dans l'ordre sol-rouge - sol rouge de transition - sol rouge-jaune - sol beige.

En outre, indépendamment de la couleur on observe, au delà du sommet de B, une diminution régulière des teneurs en fer de l'amont vers l'aval (groupe YA1-YA2 > au groupe YA3-YA4).

Ce résultat rejoint celui de l'étude des diffractogrammes de RX.

Le sol beige YA8 introduit cependant une perturbation dans cet ordre : au delà de B1, il montre une accumulation ferrugineuse sous l'action de l'hydromorphie.

- Fer total extrait au triacide (fig. 7)



On retrouve au delà du sommet de B, la diminution régulière des teneurs en fer de l'amont vers l'aval.

Cette évolution est encore plus nette si on considère le rapport Fe_2O_3 total/kaolinite avec cependant un déplacement du sol beige au niveau du sol rouge de transition (fig. 8).

En résumé, on observe d'amont en aval une élimination progressive du fer. L'étude des diffractogrammes de Rx a montré que c'est l'hématite qui est éliminée.

Le long des profils, la zone d'appauvrissement maximum correspond généralement au sommet de B (fig. 8). Elle est à peine marquée dans le sol rouge (YA1), plus accusée dans le sol rouge de transition (YA5 et 6 avec un enfoncement de l'onde d'appauvrissement dans le profil aval) le sol rouge jaune et surtout le sol beige.

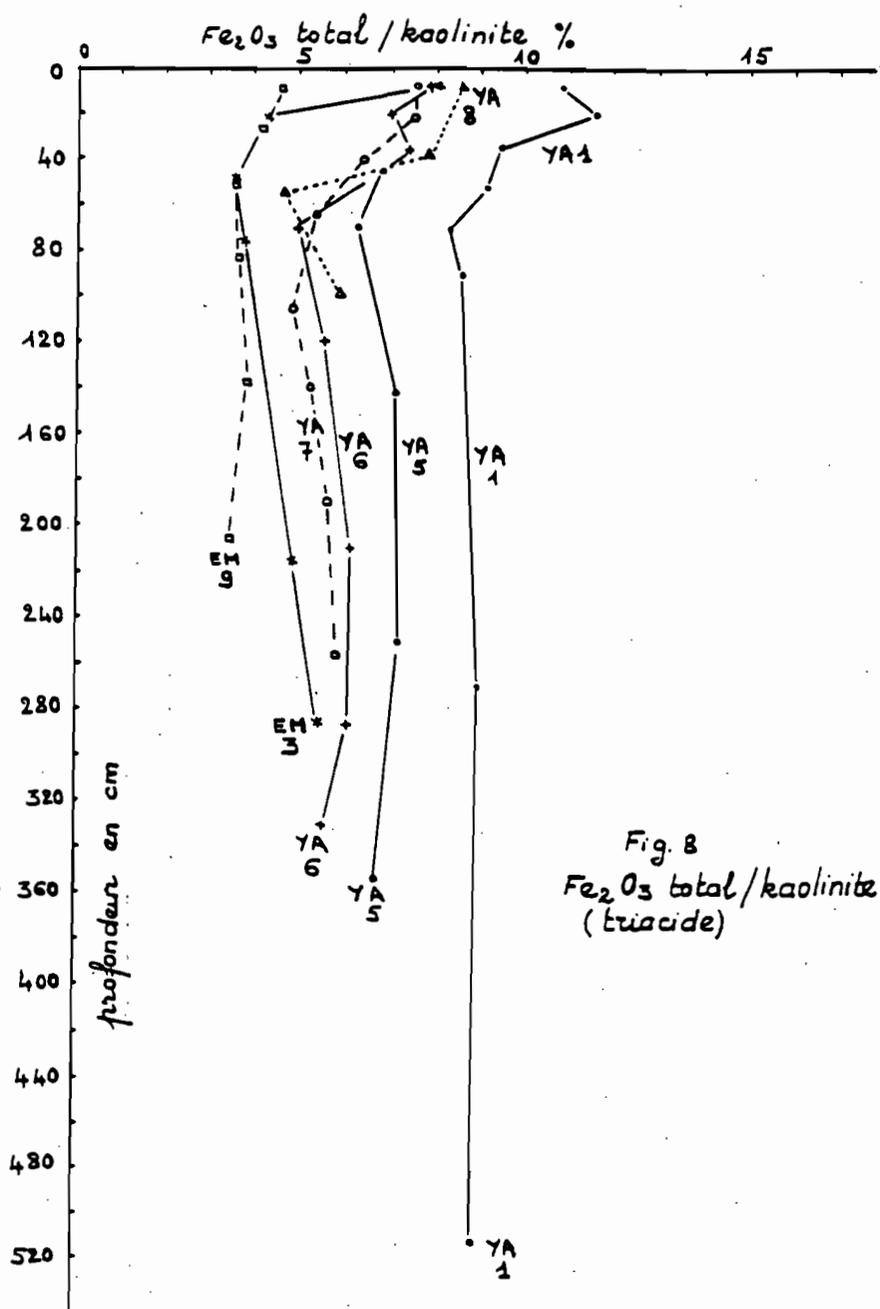


Fig. 8
 Fe_2O_3 total/kaolinite
(triacide)

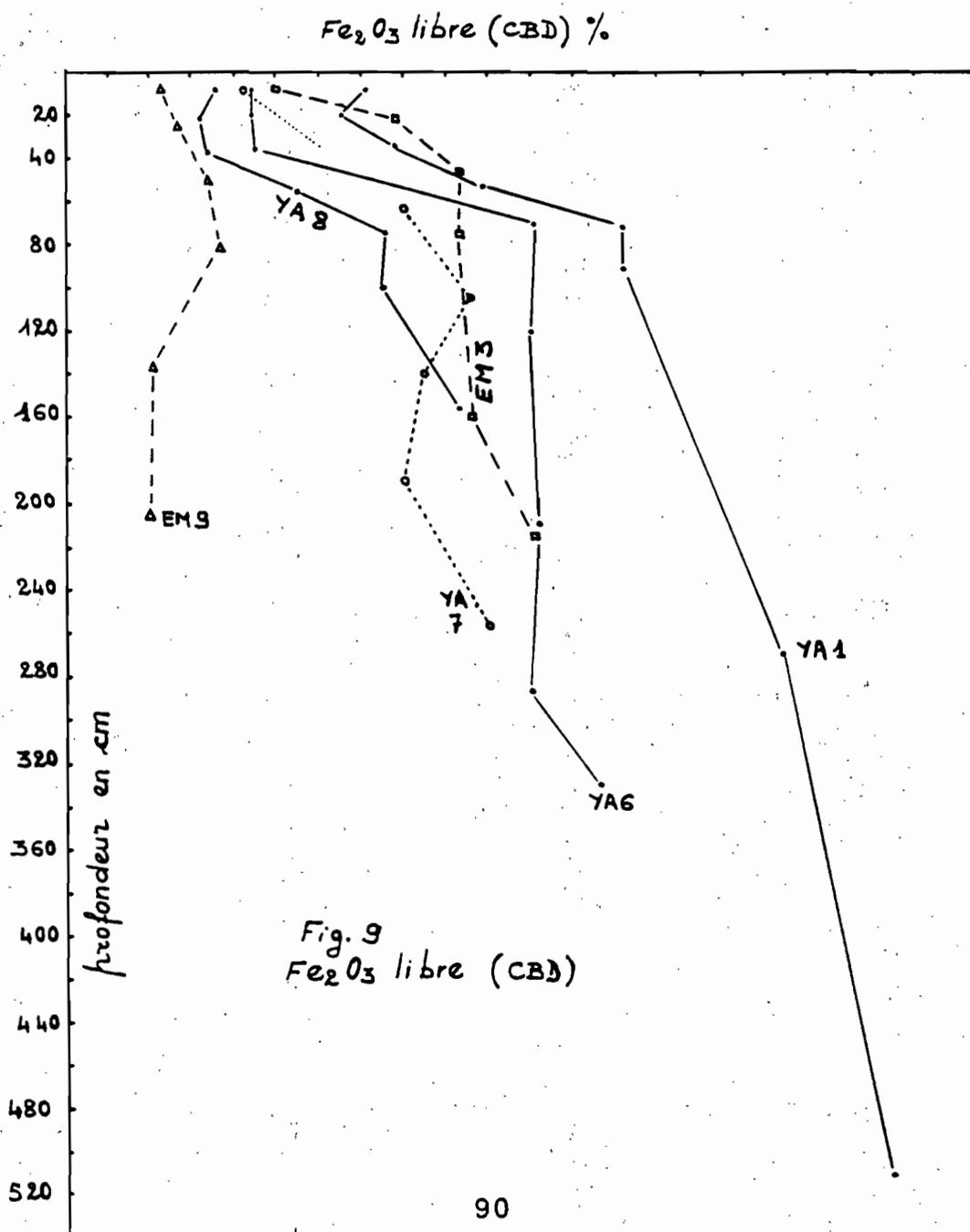
Sur la majeure partie des horizons B, l'allure des variations est la même du sol rouge de transition au sol rouge jaune.

b - Le fer libre extrait au CBD

Comme les teneurs en fer total, celles du fer libre CBD diminuent d'amont en aval dans l'ordre sol rouge - sol rouge de transition - sol rouge jaune - sol beige. Cette diminution concerne l'ensemble du profil (fig. 9).

L'horizon Bg du sol beige introduit cependant une légère perturbation dans cet ordre : le phénomène traduit une accumulation ferrugineuse sous l'action de l'hydromorphie.

Le sol jaune d'Emaye (EM3) se situe entre le rouge de transition et le rouge jaune de Yabone en ce qui concerne les horizons B.



Du point de vue absolu les teneurs en fer libre CBD sont peu élevées: 0,2 à 1,9%.

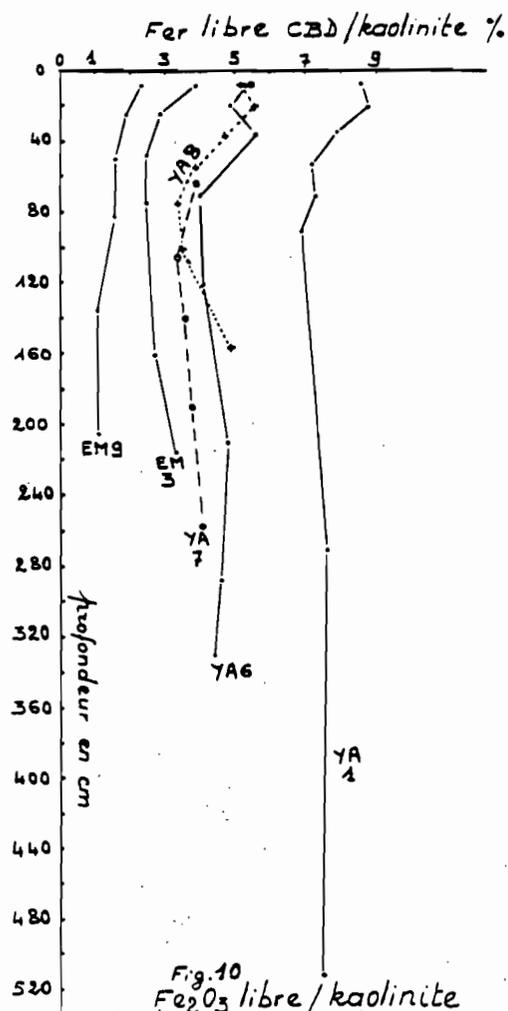
Dans le sol rouge (YA1) les proportions de fer libre par rapport au fer total triacide varient de 76 à 85% sans différences significatives entre les horizons A et B.

Dans le sol rouge de transition (YA6), ces proportions restent élevées en B (79 à 75%) sans atteindre les maxima du sol rouge, avec une chute significative en A1 (68%).

Dans le sol rouge jaune (YA7), elles sont plus faibles (68 à 74%) sans différences significatives entre les horizons A et B. Elles continuent à s'abaisser dans le sol beige (60 à 61%) sauf en Bg.

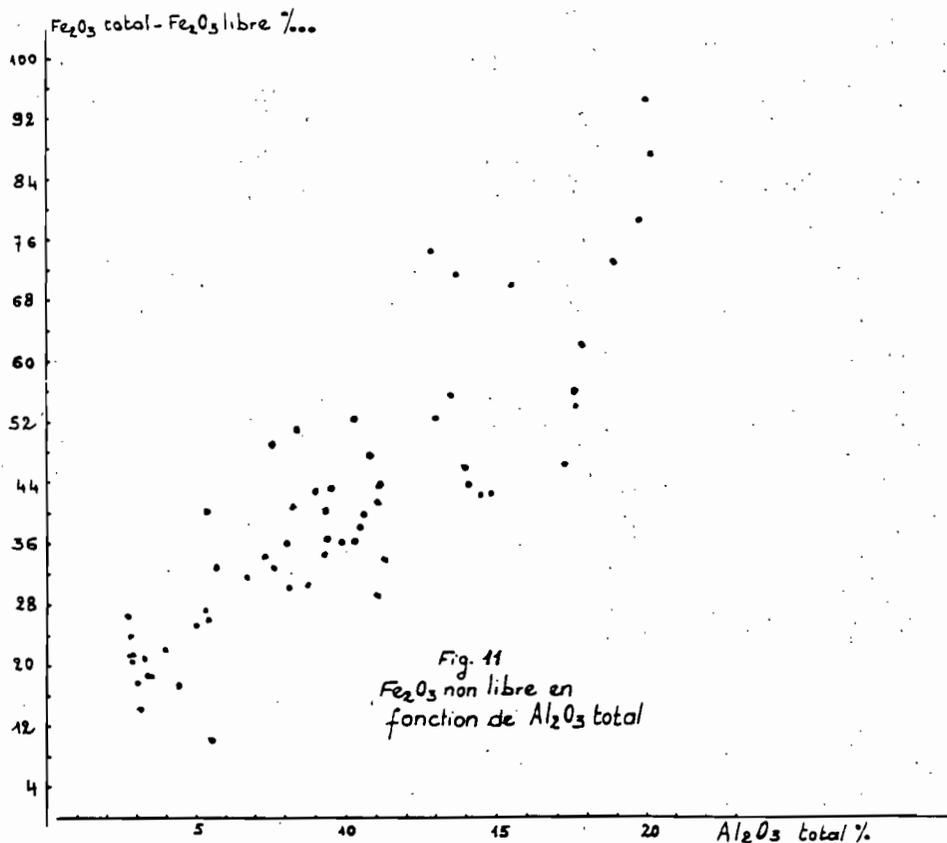
Dans le sol jaune d'Emaye (EM3), elles sont du même ordre de grandeur que dans le sol rouge jaune de Yabone (67 à 73%) sans différences significatives entre les horizons A et B. Par contre, elles s'abaissent brusquement dans le sol jaune hydromorphe (EM 9) : 37 à 46% en B, 45 à 51% en A.

Tout se passe donc comme si les proportions de fer libre par rapport au fer total diminuent avec le ralentissement du drainage. On constate en même temps que le rapport fer libre/kaolinite (fig. 10) évolue dans le même sens, ainsi que les teneurs en fer total : il y a donc une élimination progressive du fer, avec l'augmentation de l'intensité du ralentissement du drainage.

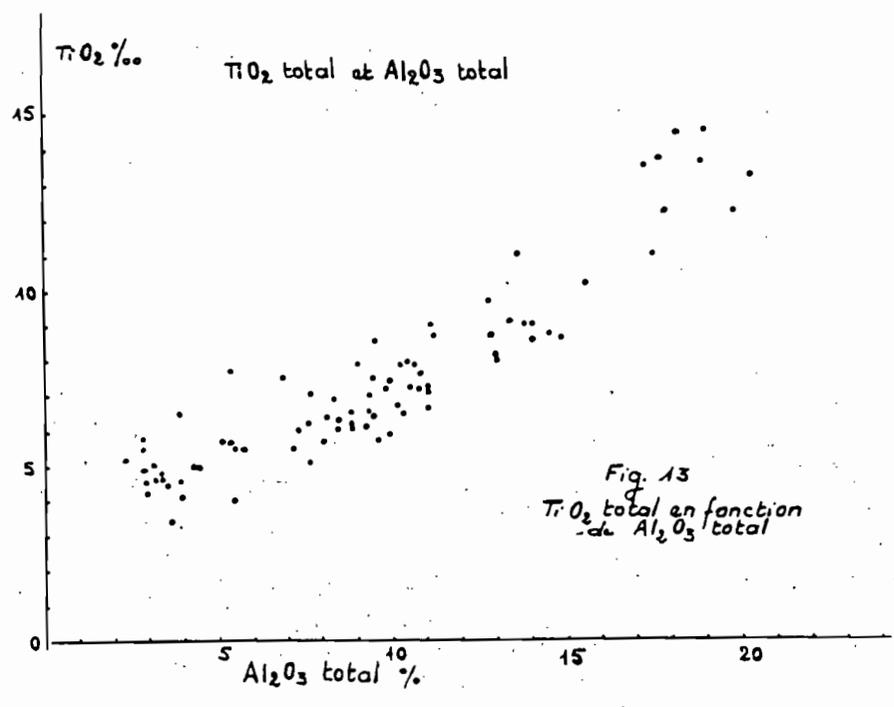
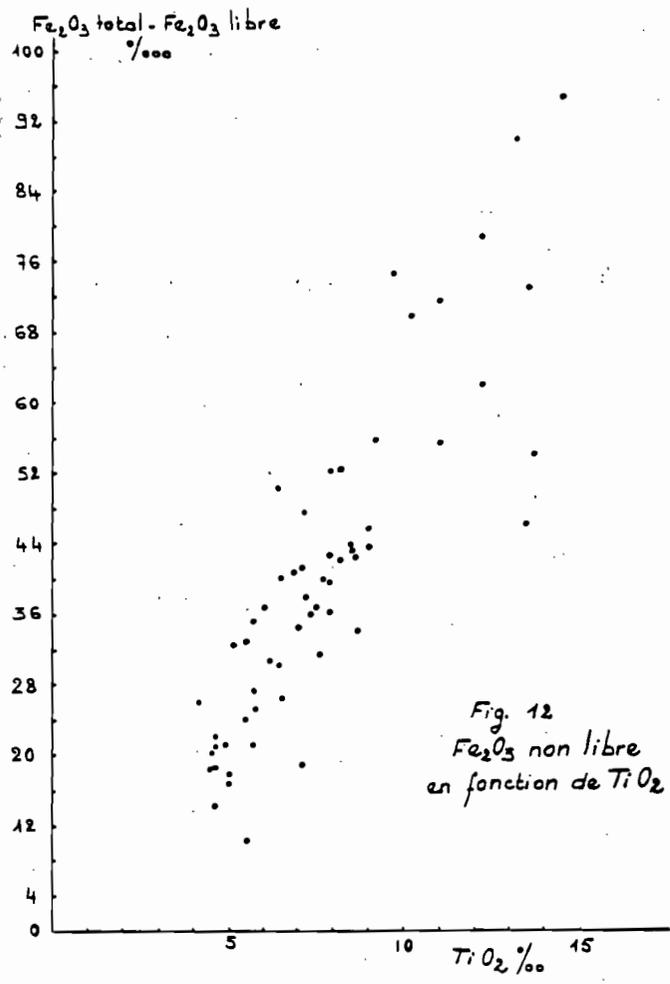


En résumé les proportions de fer libre, tant en valeurs absolues que par rapport au fer total ou à la kaolinite, diminuent avec le ralentissement du drainage : il y a donc une élimination progressive du fer libre, avec une accumulation relative de fer non libre. La position du sol jaune dans ce processus montre que celui-ci n'est pas responsable de la dégradation des caractères ferrallitiques.

Les figures 11 et 12 montrent que les teneurs en fer non libre sont étroitement corrélées avec celles de la kaolinite (Al_2O_3 soluble au triacide) et encore mieux avec celles de titane. Le fer non libre serait donc dans le réseau de la kaolinite ou (et) des minéraux titanifères. La comparaison des figures 11, 12 et 13 suggère en fait que la corrélation du fer non libre avec Al_2O_3 total découle de celle de TiO_2 avec Al_2O_3 total.



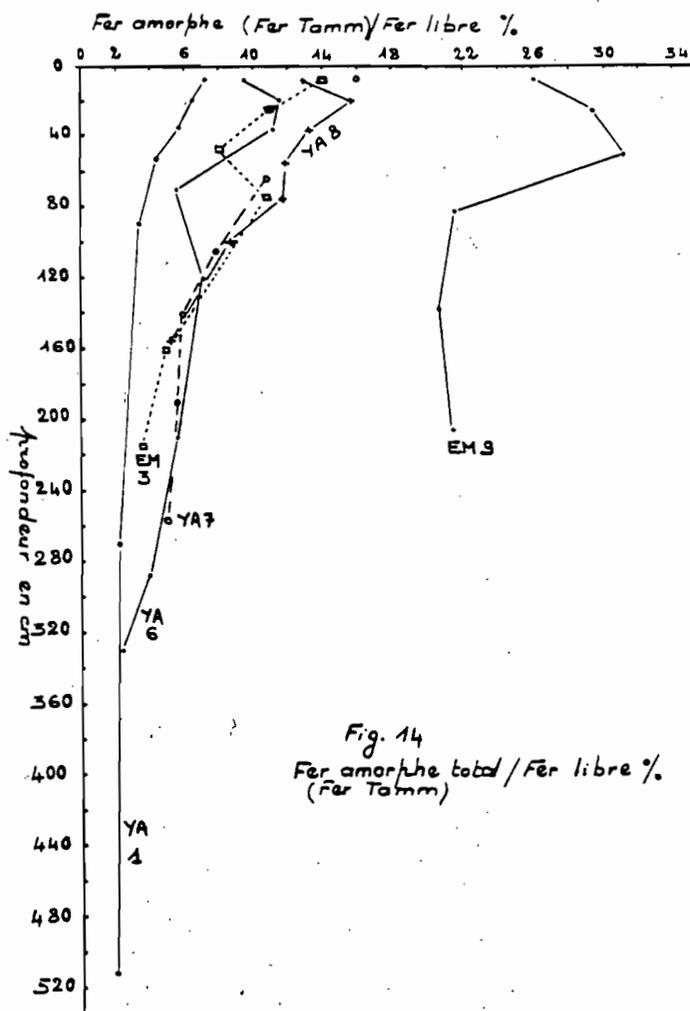
Les diffractogrammes de RX des fractions argileuses montrent toujours de l'anatase et souvent, à l'état de traces, du rutile. Les matériaux qui n'en montrent pas en révèlent cependant après élimination de la kaolinite par traitement à la soude. Par ailleurs, les résidus d'attaque CBD de deux échantillons relativement riches en fer non libre ont été traités par attaque fluoperchlorique. Cette attaque laisse un résidu constitué de quartz, de rutile et de pseudo-rutile. Ce dernier minéral n'était pas décelable auparavant. Si l'anatase ne peut contenir que de très faibles proportions de fer, le rutile et surtout le pseudo-rutile peuvent en contenir de fortes. Le fer non libre est donc principalement localisé dans les minéraux titanifères.



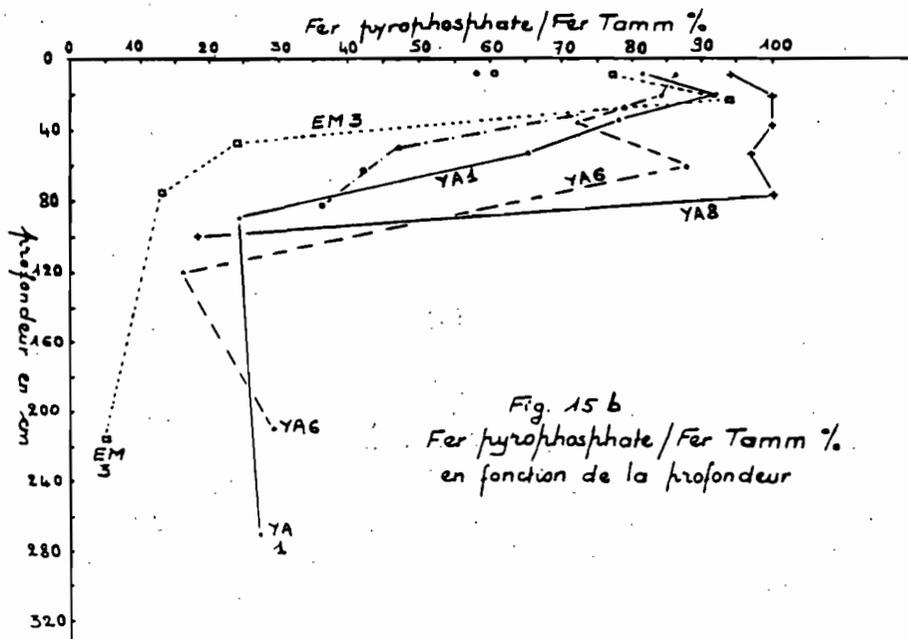
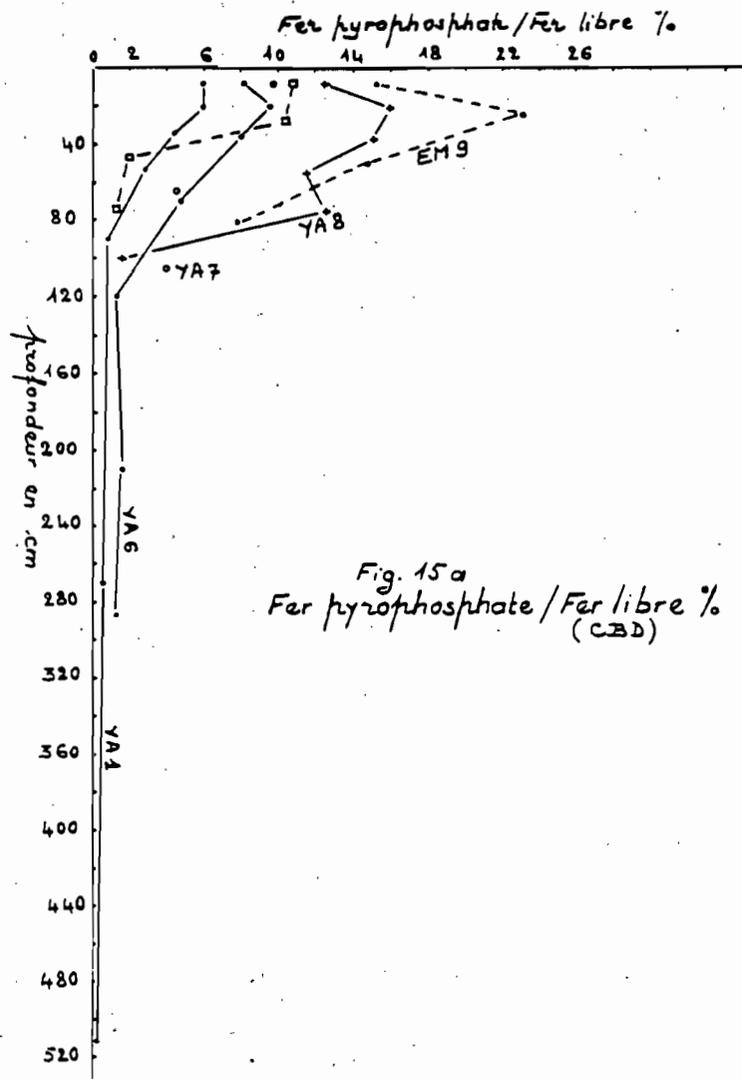
C - Le fer amorphe

La figure 14 montre que le fer amorphe total (extrait par le réactif de TAMM) ne représente que de faibles à très faibles proportions du fer libre total (2 à 16%) sauf dans le sol jaune hydromorphe (21 à 31%).

Dans la partie supérieure des profils (horizons A et partie sommitale de l'horizon B) les proportions de fer amorphe total par rapport au fer libre total augmentent dans l'ordre sol rouge - sol jaune d'Emaye et sol rouge de transition sol rouge jaune - sol beige - sol jaune hydromorphe d'Emaye.



Dans le sol rouge sous forêt (YA1), le fer amorphe total décroît rapidement de la surface au sommet de B où il atteint une valeur très faible qui ne décroît plus que très faiblement en profondeur. Cette nette diminution coïncide avec celle de la dispersabilité de l'argile par agitation de 4 heures dans l'eau. Elle coïncide également avec la chute brusque des proportions de fer amorphe organique extrait au pyrophosphate par rapport au fer amorphe total (fig. 15). Dans le sol rouge, l'essentiel du fer amorphe est associée à la matière organique. Lorsque celle-ci n'intervient pas, les proportions de fer amorphe sont négligeables : la matière organique apparaît comme le principal facteur de mobilisation du fer, avec, comme conséquence une augmentation de la dispersabilité de l'argile.



Les variations des proportions de fer amorphe total sont grosso-modo les mêmes dans le sol rouge de transition (exceptée la remontée en dessous de B1 qui coïncide avec une remontée du fer amorphe organique). Les proportions de fer amorphe organique en B sont de même ordre de grandeur ou inférieures à celles du sol rouge, alors que celles du fer amorphe total sont plus importantes : il y a donc en profondeur un autre facteur de mobilisation du fer que la matière organique. Ce phénomène est encore plus accentué dans le sol beige où la totalité du fer amorphe est associée à la matière organique jusque dans la partie supérieure de B.

Dans le sol jaune hydromorphe, le fer amorphe n'est plus principalement associé à la matière organique (le fer amorphe organique ne représente plus que 58 à 36% du fer (amorphe total) tant en surface qu'en profondeur : **le facteur de mobilisation dominant ou à égalité avec la matière organique est l'hydromorphie.**

En résumé, la limitation du drainage est, avec la matière organique, le second facteur de mobilisation du fer. Son importance augmente avec son intensité du sol rouge de transition au sol rouge jaune ou jaune et au sol beige.

3 . Résistance à la dispersion - Activité des argiles

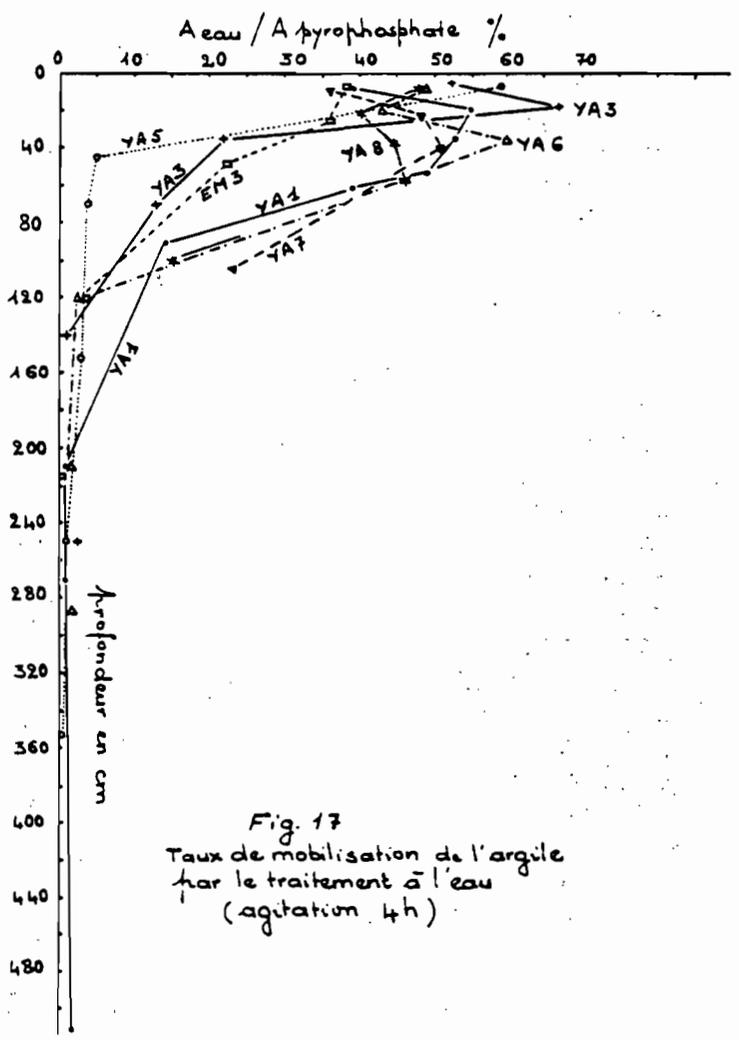
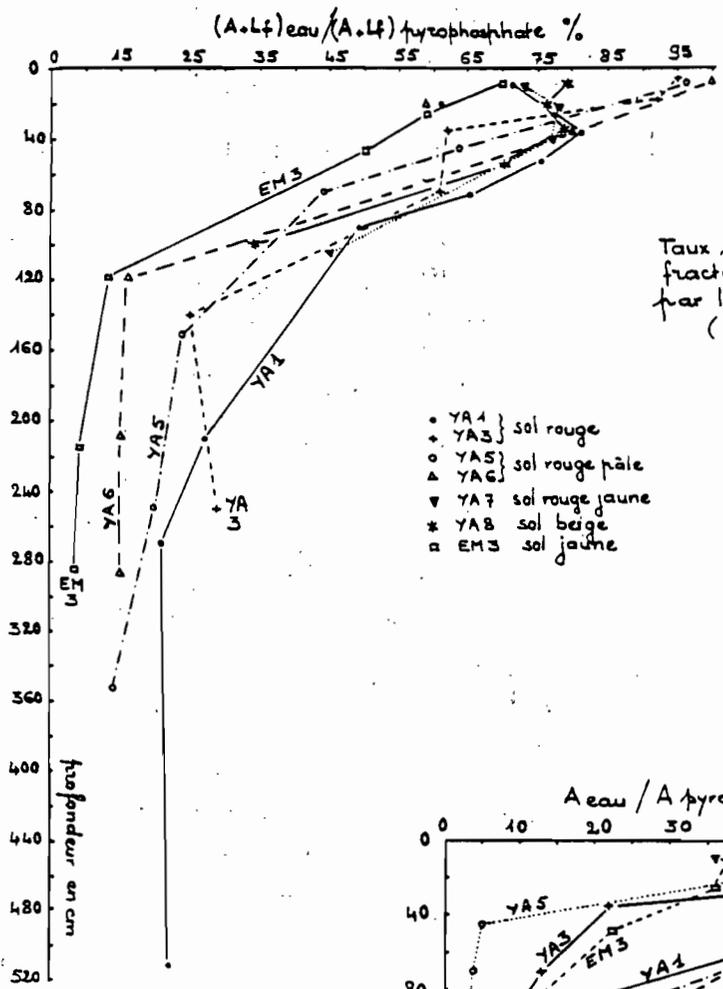
A - Essai de la dispersion à l'eau

a - Agitation pendant 4 heures.

Etant donné l'instabilité des suspensions à l'eau, une partie plus ou moins importante de l'argile mobilisée par le traitement peut flocculer sous forme de limons fins. Il faut donc prendre en considération la fraction argiles + limons fins.

Les figures 16 et 17 montrent que le traitement ne permet pas de différencier de manière significative les sols le long de la toposéquence de YABONE. Pour l'ensemble des horizons A des sols étudiés, les proportions de la fraction argile + limons fins mobilisée sont élevées à très élevées (70 à 100%) et celles de la fraction argileuse relativement élevée (40 à 67%). Ces proportions subissent une première chute soit en A3 ou AB (entre 25 et 45 cm) soit en B1 avec des valeurs encore importantes (respectivement 50 à 60 % et 20 à 45 %). Au delà de 1m, elles subissent une deuxième chute et deviennent faibles à très faibles (respectivement 15 à 30 % et moins de 5 %). Seuls le sol rouge jaune et le sol beige montrent des proportions de fraction argileuse mobilisée nettement plus élevées (>15 %).

Par ailleurs, la figure 16 montre que l'onde de mobilisation de la fraction argiles + limons fins est plus profonde dans le sol rouge sous forêt que dans l'ensemble des autres sols. Cette observation est à rapprocher de celle faite par MULLER (1978) au Cameroun sur l'épaisseur des horizons humifères appauvris plus forte dans le domaine ferallitique Sud sous forêt que dans le domaine ferallitique Nord sous savane. Il faut probablement voir là une influence de la matière organique. Il a été déjà signalé que les grands traits des variations des teneurs en argile mobilisée par ce traitement à l'eau reproduisent celles des teneurs en fer amorphe liée à la matière organique (fer amorphe extrait au pyrophosphate). A cet égard, alors que pour les proportions de fer amorphe total par rapport au fer libre total (fig. 14) le sol rouge sous forêt est le plus pauvre de tous, il devient l'un des plus riches pour les proportions de fer amorphe liée à la matière organique par rapport au fer amorphe total (fig.15) : il y a bien, dans le processus de mobilisation du fer, une influence plus forte de la matière organique dans le sol rouge sous forêt.



b - Agitation pendant 16 heures

Les granulométries ont été faites au sédigraphe. Les matériaux se classent en trois catégories :

- pas de floculation de la suspension ou floculation seulement après 1 h.
- floculation rapide
- floculation instantanée

La répartition des échantillons dans ces trois catégories n'est spécifique ni de la couleur, ni de la structure. On peut cependant remarquer que :

- la floculation instantanée concerne principalement, mais de manière non constante et non spécifique, les horizons à ségrégation ferrugineuse par taches rouges ou rouge jaune.
- l'ensemble des horizons A (y compris les AB) qu'ils soient de sols rouges ou beiges, ne montrent pas de floculation.

Pour permettre la détermination de l'argile mobilisée, on a ajouté 2 gouttes de NH_4OH à la suspension qui a été ainsi stabilisée dans tous les cas.

La mobilisation de l'argile est totale dans l'ensemble des horizons tous sols confondus, à l'exception :

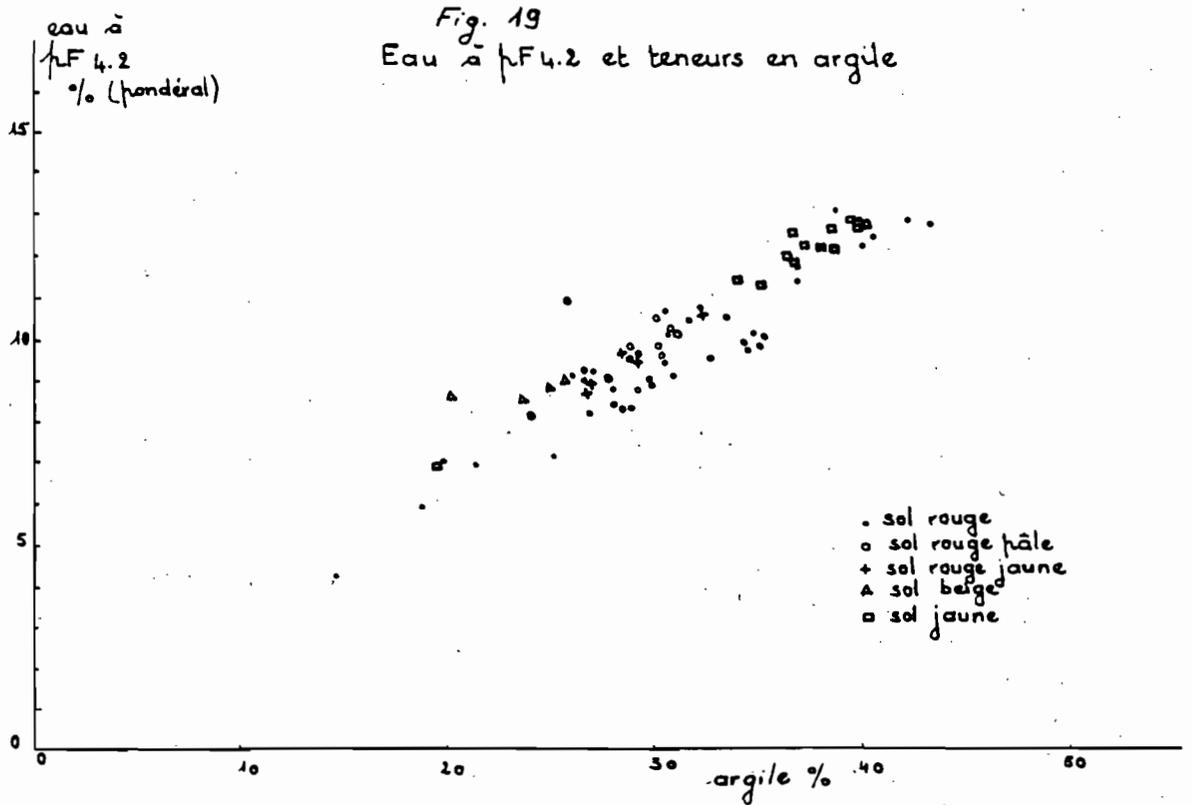
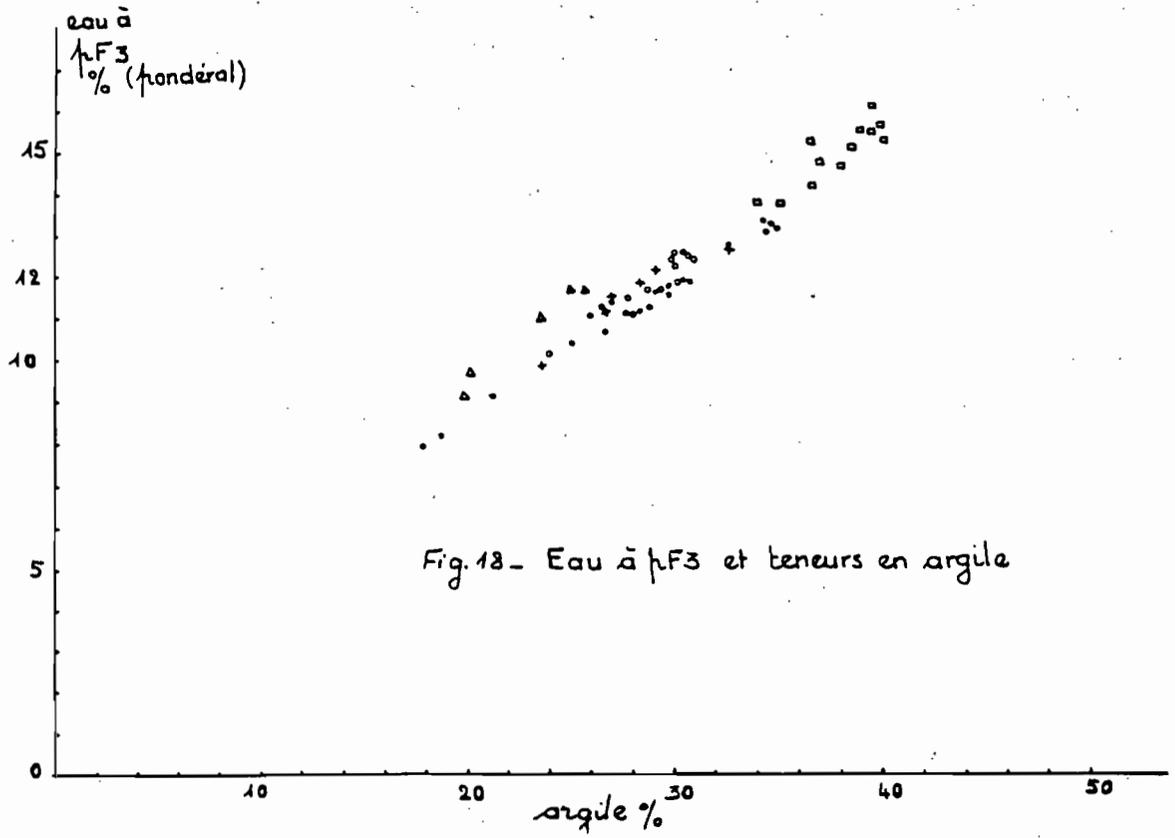
- des horizons ferritisés (taches ferrugineuses)
- de quelques horizons B profonds de sols rouges et de sols jaunes qui montrent des pseudoagrégats dans la fraction sableuse.

En résumé, on observe une résistance à la dispersion relativement faible, contrairement aux sols ferrallitiques rouges ferritisés de Moyenne Casamance étudiés par CHAUVEL (1977)/ Par rapport à ces derniers, l'observation micromorphologique ne montre pas de structure micronodulaire au sens de CHAUVEL car il n'y a pas de concentration plasmique sous forme de globules (plasma dense isotrope rouge vif).

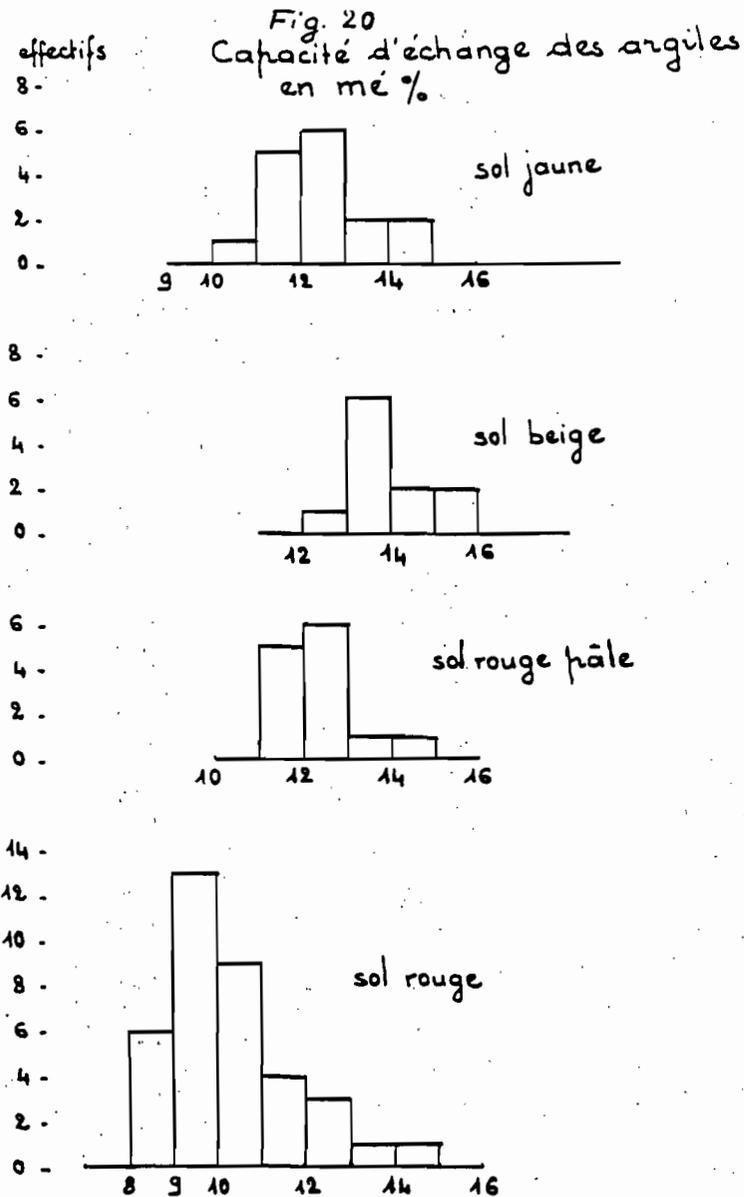
B - Relations entre les pF3 et 4,2 et les teneurs en argile :
activité des argiles

Les fig. 18 et 19 montrent que les différents matériaux de sols ont le même type de comportement pour les relations argile - pF 4,2 et pF 3. Cependant un certain nombre de matériaux de sols rouges se distinguent par une très légère diminution de l'activité des argiles (les points représentatifs sont légèrement décalés, vers le bas par rapport aux autres matériaux). Il s'agit des matériaux constitutifs des horizons B des sols rouges du haut de pente de la toposéquence de YABONE (groupe YA1 - YA2) à l'exclusion des sols rouges aval (groupe YA3-YA4).

Cette différence entre les sols rouges amont et sols rouges aval ne s'observe pas sur la toposéquence de BILAZ, alors que l'on y constate l'appauvrissement relatif en fer des sols rouges aval avec des teneurs du même ordre de grandeur qu'à YABONE. Il faut y voir probablement une influence de la morphologie du paysage, à convexité marquée à BILAZ (avec une disparition du maillon sol rouge jaune) et très faible à YABONE.



L'activité des argiles peut être également appréciée par l'évolution de la capacité d'échange de la fraction argileuse. La figure 20 montre une augmentation de la capacité d'échange de l'argile du sol rouge au sol rouge pâle puis au sol beige. Les sols jaunes se situent au même niveau que les sols rouge pâle (il n'y a pas assez d'échantillons de sols rouge jaune pour que leur position soit significative).



En résumé, on observe une augmentation de l'activité des argiles dans l'ordre sol rouge - sol rouge pâle, sol rouge-jaune et sol jaune - sol beige. Dans les sols rouges eux-mêmes, cette différenciation existe entre l'amont et l'aval lorsque la convexité de la pente est faible.

Mais l'augmentation de l'activité des argiles n'est pas obligatoirement accompagnée de la dégradation des caractères ferrallitiques (cf. sol jaune ferrallitique).

III - Conclusion : mobilisation, lessivage du fer et stabilité structurale

La caractérisation tant chimique que minéralogique de la séquence sol rouge - sol rouge pâle - sol rouge jaune - sol beige ou sol rouge - sol rouge pâle - sol jaune, montre une mobilisation et un lessivage du fer le long de la pente. Le processus commence déjà dans les sols rouges aval et s'accroît à mesure qu'on descend la pente. Il se fait aux dépens de l'hématite qui est exportée hors du profil.

La comparaison fer amorphe total (extrait par le réactif TAMM) et fer amorphe organique (extrait par le pyrophosphate) montre que le principal facteur de mobilisation du fer est la matière organique, le second étant la limitation du drainage.

Dans le sol rouge, la brusque chute de mobilisation du fer au delà de B1 coïncide avec celle de la dispersibilité de l'argile à l'eau (agitation 4h). Ce processus est observé sur l'ensemble des profils qui ont fait l'objet de suffisamment de déterminations (sol rouge pâle, sol beige, sol jaune). Le long d'un profil donné, la mobilisation du fer paraît donc être un facteur essentiel de la stabilité structurale.

L'ensemble de ces caractères signifie que la matière organique humifiée (celle qui mobilise le fer) est un élément de destruction de la stabilité structurale des sols ferrallitiques. Cela rejoint les résultats de COMBEAU et al. (1961) lorsqu'ils constatent une corrélation négative étroite entre l'indice d'instabilité structurale de HENIN (Is) et le taux de matière. MARTIN (1963) obtient des régressions multiples qui montrent que le taux d'humification est en corrélation inverse avec la perméabilité et l'indice d'instabilité structurale, que l'instabilité structurale augmente, avec le taux en matière organique humifiée. THOMANN (1963) trouve également une corrélation négative entre la stabilité structurale et la teneur en matière organique humifiée dans des sols ferrallitiques de la République Centrafricaine.

Cependant, l'exportation même totale de l'hématite ne suffit pas à elle seule à la dégradation des caractères ferrallitiques (cf sol jaune ferrallitique). Par ailleurs la relative faible résistance des argiles à la dispersion à l'eau, la faible différence entre les termes de la séquence de dégradation des caractères ferrallitiques quant à l'activité des argiles, indiquent un masquage (au sens de CHAUVEL, 1977) très faible à nul de la kaolinite.

Tout cela suggère que les liaisons kaolinite-fer ne sont pas très solides et dépendent de l'état de surface des particules de kaolinite (fixation de très faibles quantités de Fe^{+++}). Les expériences conduites par CHAUVEL (1977) montrent en effet, que la fixation de très petites quantités de Fe^{+++} sur la kaolinite sont suffisantes pour provoquer une réduction des possibilités de dispersion. Mais FORDHAM (1969) a établi que le fer initialement présent dans l'argile a une influence appréciable pour cette fixation : la présence de Fe^{++} résiduel sur la kaolinite serait un obstacle à la fixation ultérieure de Fe^{+++} . **On comprend dans ces conditions que c'est la qualité du drainage qui règle la stabilité de l'assemblage, d'où l'importance de la topographie convexe sur le maintien des caractères ferrallitiques.**

BIBLIOGRAPHIE

- CHAUVEL A. , 1976 - Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées. Thèse Sci., Strasbourg, in : Travaux et Documents de l'ORSTOM, Paris 1977 n°62, 532 p.
- COMBEAU A., 1960 - Quelques facteurs de la variation de l'indice d'instabilité structurale dans certains sols ferrallitiques. C.R. Acad. Agri. Fr. pp 109-115.
- FORDHAM A.W., 1969 - Sorption and precipitation of iron on kaolinite. Austr. J. Soil Res., 8, pp 107-122.
- JEANROY E., 1983 - Diagnostic des formes du fer dans les pédogenèses tempérées. Evaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mossbauer. Thèse Univ. Nancy I, 168 p.
- MARTIN G., 1963 - Dégradation de la structure des sols sous culture mécanisée dans la vallée du Niari. Cah. ORSTOM, Série Pédol., 2, pp 8-14.
- THOMANN C., 1963 - Quelques observations sur l'extraction de l'humus dans les sols : méthode au pyrophosphate. Cah. ORSTOM, série Pédol., n°3, pp 43-72.

L'INFOGRAPHIE EN SCIENCES DE LA TERRE
DEVELOPPEMENT ET EXPLOITATION DU SYSTEME FORBAN
DE CARTOGRAPHIE THEMATIQUE ASSISTEE PAR ORDINATEUR

P. FAURE
Unité "Traitement Graphique des Données Pédologiques"
Laboratoire des Formations Superficielles
Centre Orstom de BONDY
72, route d'Aulnay, 93143 BONDY

RESUME

Les cartes pédologiques contiennent une somme d'informations qui sert de base pour l'établissement de cartes thématiques. Le développement de logiciels infographiques de cartographie permet l'élaboration assistée par ordinateur de ce type de documents. La présente note expose les principes de cette technique et les différentes étapes utilisées plus spécialement par le logiciel FORBAN, développé à l'ORSTOM par l'auteur, pour analyser et saisir l'information pédologique, en créer une base de données géographiques, interroger celle-ci et restituer l'information thématique demandée sous forme cartographique documentée.

Mots-clefs: Infographie - Cartographie pédologique - Cartographie thématique -
Bases de données géographiques

ABSTRACT

Soil maps contain an amount of information which are used to make thematic maps. Mapping graphic softwares lead to the computer-aided production of this type of documents. This paper presents the principles of this technique and the different stages used more particularly by the FORBAN software, developed by the author at ORSTOM, in order to analyse and collect the pedologic data, create a geographical data base, interrogate it and reconstitute the thematic information requested in the form of a documented map.

Key-words: Computer graphics - Soil mapping - Thematic mapping -
Geographical data bases.

INTRODUCTION

La cartographie des sols et de leurs caractéristiques, en relation avec les facteurs du milieu qui déterminent leur évolution et leur différenciation, constitue une étape majeure de l'inventaire et de la caractérisation pédologiques. Outre les cartes pédologiques classiques qui traduisent sous la forme la plus exhaustive possible la totalité de l'information recueillie dès le terrain, l'établissement de documents thématiques est aussi nécessaire, pour les utilisateurs qui s'intéressent aux caractéristiques plus particulières d'exploitation des sols, mais aussi pour les chercheurs qui veulent étudier la pédogénèse et la différenciation des sols en les reliant avec les autres constituantes de l'environnement.

Ces cartes thématiques peuvent être dressées à partir de l'information synthétique contenue dans le document pédologique de base. Un des domaines de l'informatique appliquée à la cartographie: l'**Infographie** (COLLECTIF, 1986), permet de saisir et de traiter la totalité de cette information de base pour en restituer à la demande, de façon explicite et détaillée, telles ou telles parties, sous forme de cartes thématiques. Un logiciel original et complet, **FORBAN** (FAURE et al, 1988) exploitable sur micro-ordinateur PC de grande diffusion, a été développé pour réaliser l'ensemble de ces opérations.

L'INFORMATION DE BASE : LA CARTE PEDOLOGIQUE

Toute carte pédologique contient une information de base qui apparaît sous deux aspects complémentaires et indissociables (FAURE, 1986):

-**l'information thématique globale**: c'est le contenu-sols du périmètre couvert dont l'inventaire apparaît, au niveau de la **légende** et de la **notice explicative**, sous forme hiérarchisée la plus complète possible, d'**unités cartographiques**.

-**l'information géographique**: c'est la localisation, sur la **carte**, des unités identifiables et différenciables de ce contenu-sols, sous forme des **zones cartographique** de la région représentée.

La totalité de l'**information pédologique de base** est ainsi disponible sur l'ensemble des documents qui la contiennent: la carte sensu-stricto, la légende et la notice explicative. Ils constituent la source à partir de laquelle sont saisies et sélectionnées les composantes nécessaires à l'établissement des documents thématiques dérivés.

Le traitement infographique de cette information est réalisé en trois ensembles d'opérations successives qui portent sur chacune de ses composantes (Fig. 1):

- des opérations de **saisie** de l'information de base qui permettent la création d'une **base de données**
- des opérations d'**interrogation** de la base de données et de **traitement** de l'information extraite
- des opérations de **restitution** du document cartographique thématique demandé.

LES OPERATIONS DE SAISIE

Elles concernent l'information de base dont on saisit la totalité de ses composantes: géographiques et thématiques.

Saisie de l'information géographique

Cette information se présente sur la carte pédologique de base sous forme de **zones cartographiques** que délimitent des contours. Le contour de chaque zone est constitué d'un ou plusieurs **arcs** qui marquent le plus souvent la limite entre deux zones et leur est donc commun. **FORBAN** permet la **digitalisation** point par point sur table à numériser de chacun de ces arcs référencés.

Une seconde saisie est effectuée au clavier de l'ordinateur qui recense les **arcs-enveloppe** de chacune des zones de la carte.

A l'issue de ces deux opérations de saisie, la totalité de l'information géographique qui figure sur la carte de base est enregistrée, listable et disponible pour tout traitement ultérieur.

Saisie de l'information thématique globale

Cette information se présente sur la légende sous forme de la liste des unités cartographiques et sur la carte sous forme du contenu de chaque zone cartographique. Chaque contenu de chaque zone est identifié à une des unités de la légende ou **identifiant**. Il y a autant d'identifiants que d'unités cartographiques de la légende et chaque zone a son contenu caractérisé par un seul de ces identifiants qui résume son contenu pédologique global.

La saisie au clavier de cette information établit la **correspondance identifiant/zone** pour chacune des zones de la carte de base.

Analyse et saisie de l'information thématique dérivée

Chaque unité cartographique de base ou identifiant est défini, caractérisé et différencié par rapport aux autres lors de l'établissement du document de base par un ensemble de caractères thématiques ou **attributs**. Chacun de ces attributs pouvant prendre un certain nombre de **valeurs** qualitatives ou quantitatives, par exemple:

Attribut: profondeur des sols **Valeurs:** peu profonds / moy. profonds / profonds

Attribut: pH **Valeurs:** <5 / 5<>7 / >7

Attribut: roches-mères **Valeurs:** granite / basalte / gneiss

L'analyse de cette information thématique dérivée à partir de la légende et de la notice permet de déterminer, pour chacun des identifiants, la valeur que prend chacun des attributs. La saisie au clavier est alors effectuée, qui établit la liste des attributs et différentes valeurs, puis recense la valeur que chaque attribut prend pour chacun des identifiants.

A l'issue de ces opérations, la totalité de l'information thématique de la carte pédologique de base est enregistrée. Elle constitue, avec l'information géographique, une **base de données** stockable, disponible pour divers traitements: calculs de surface, listage, restitutions cartographiques de base pour contrôle et établissement de documents cartographiques thématiques dérivés. De plus, les saisies réalisées sur plusieurs cartes de base contiguës peuvent être chaînées et constituer une base de données unique pour l'établissement de cartes thématiques synthétiques.

LA REQUETE ET LES TRAITEMENTS

La base de données stockée peut être interrogée à tout moment pour en extraire une information mono ou pluri-thématique afin de dresser le document cartographique correspondant: c'est la **requête**.

Au cours de celle-ci on sélectionne au clavier de l'ordinateur le ou les attributs qui constituent le ou les thèmes demandés et les différentes valeurs de subdivision qui vont constituer les **classes**: nouvelles unités cartographiques de la légende de la carte thématique. Par exemple:

Classe 1: sols profonds / **Classe 2**: sols moy. profonds + sols peu profonds

Classe 1: sols argileux et à $\text{pH} > 7$ / **Classe 2**: sols sableux et à $\text{pH} < 5$ etc...

Le logiciel **FORBAN** effectue alors les **traitements**, sélection et regroupement des données de base, nécessaires à l'élaboration du document thématique.

Il **constitue les classes**:

-il prend en compte, classe par classe, les **attributs** et **valeurs** sélectionnés par la requête

-il détermine et regroupe les **identifiants** concernés par les classes

-il détermine les **zones de base** correspondant aux identifiants répondant aux critères demandés pour chaque classe: attributs et valeurs.

Puis il **organise les contours** des nouvelles zones de la carte thématique par maintien ou suppression d'arcs du document de base, en regroupant ou en maintenant dissociées les zones de base adjacentes selon qu'elles appartiennent ou non à une même classe donnée.

Il crée enfin la **relation nouvelles zones/classes** et en recalcule les surfaces par nouvelles zones et par classes, préparant ainsi la nouvelle légende.

A l'issue de ces traitements, on dispose en mémoire, stockable sur support magnétique, d'un nouvel ensemble de données, ou **image thématique**, informations géographiques, nouveaux contours, et thématiques, nouvelles unités cartographiques, qui constituent la base pour la restitution de la carte thématique et de sa légende.

LA RESTITUTION

Les images thématiques créées sont visualisables sur **écran vidéo** et traçables sur **traceur** grand format (A0+), en totalité ou en partie (fenestrage). Leur restitution peut être effectuée en temps réel, au fur et à mesure des calculs, ou en différé: un **fichier image** est créé, stocké, qui peut donner lieu à tracé à la demande autant de fois que voulu.

De nombreux **paramètres de restitution** sont totalement modulables, adaptables aux besoins, en fonction de la nature et de la complexité du document créé et des choix des utilisateurs. Ils peuvent être modifiés pour chaque restitution:

- les **changements d'échelle** offrent la possibilité d'obtenir des documents thématiques de taille différente de celles de la carte de base
- combinés avec les **déplacements d'origine**, ils permettent les **restitutions partielles** à différentes échelles (fenestrage)
- les **couleurs** des contours et du remplissage des zones cartographiques, espacement et orientation des hachurages, sont sélectionnables dans la gamme de la palette vidéo et des plumes du traceur
- la **légende**, avec libellé des classes et de leurs surfaces, peut être positionnée à la demande
- un **habillage normalisé** de la carte avec représentation du cadre, de l'échelle de restitution et du quadrillage des coordonnées géographiques, peut être automatiquement adapté aux documents de toute dimension.

De nombreuses combinaisons de mode de restitution de l'image thématique créée sont ainsi directement accessibles et modifiables pour les utilisateurs.

CONCLUSION

Le développement de logiciels infographiques de cartographie assistée par ordinateur tel le logiciel **FORBAN** constitue un grand progrès dans l'établissement de documents thématiques, en particulier en Pédologie où ce type de cartes est très fréquemment demandé et doit être souvent élaboré au cas par cas selon les besoins des utilisateurs dans des domaines très variés. Ont pu être dressées ainsi, outre les cartes classiques se rapportant aux ressources en sols: texture, drainage, pierrosité, caractéristiques physiques et chimiques..., des documents faisant apparaître tels ou tels caractères de nature pédogénétique: matériaux originels, roches-mères, présence d'éléments latéritiques hérités..., et ainsi d'en mieux analyser leur répartition dans le paysage pour une meilleure compréhension des mécanismes de différenciation des sols.

FORBAN permet donc, dans un environnement informatique peu onéreux et facilement exploitable du fait de la simplicité de ses commandes, de créer et de gérer de véritables bases de données géographiques dont l'information est en permanence accessible pour en extraire, grâce aux requêtes adaptables à chaque cas, l'information thématique demandée, et l'illustrer par un document cartographique complet et documenté.

Références bibliographiques

COLLECTIF, 1986 - Traitement de données localisées - L'Infographie à l'ORSTOM.
Collection Colloques et Séminaires - Editions de l'ORSTOM - Paris. 304 p.

FAURE P., 1986 - Apport des techniques infographiques à la cartographie pédologique thématique. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., Vol. XXII n[3], pp.429-436

FAURE P., BENIZRI C., 1988 - FORBAN: un logiciel infographique de cartographie thématique développé et portable sur micro-ordinateur compatible PC.
SEMINFOR 1 - Premier Séminaire Informatique ORSTOM, 6-8/10/1987.
Collection Colloques et Séminaires-Editions de l'ORSTOM- Paris.pp.299-320.

FAURE P., 1989 - Cartographie pédologique thématique assistée par ordinateur:
le logiciel FORBAN. Sciences du Sol, Vol. 27(1), AFES, Paris, pp: 81-84.

FAURE P., 1990 - Présentation du Système Infographique FORBAN - Rapport du groupe de travail ACMIS, Analyse Comparée de Modèles d'Information Spatialisée. ORSTOM, Paris, pp. 41-57.

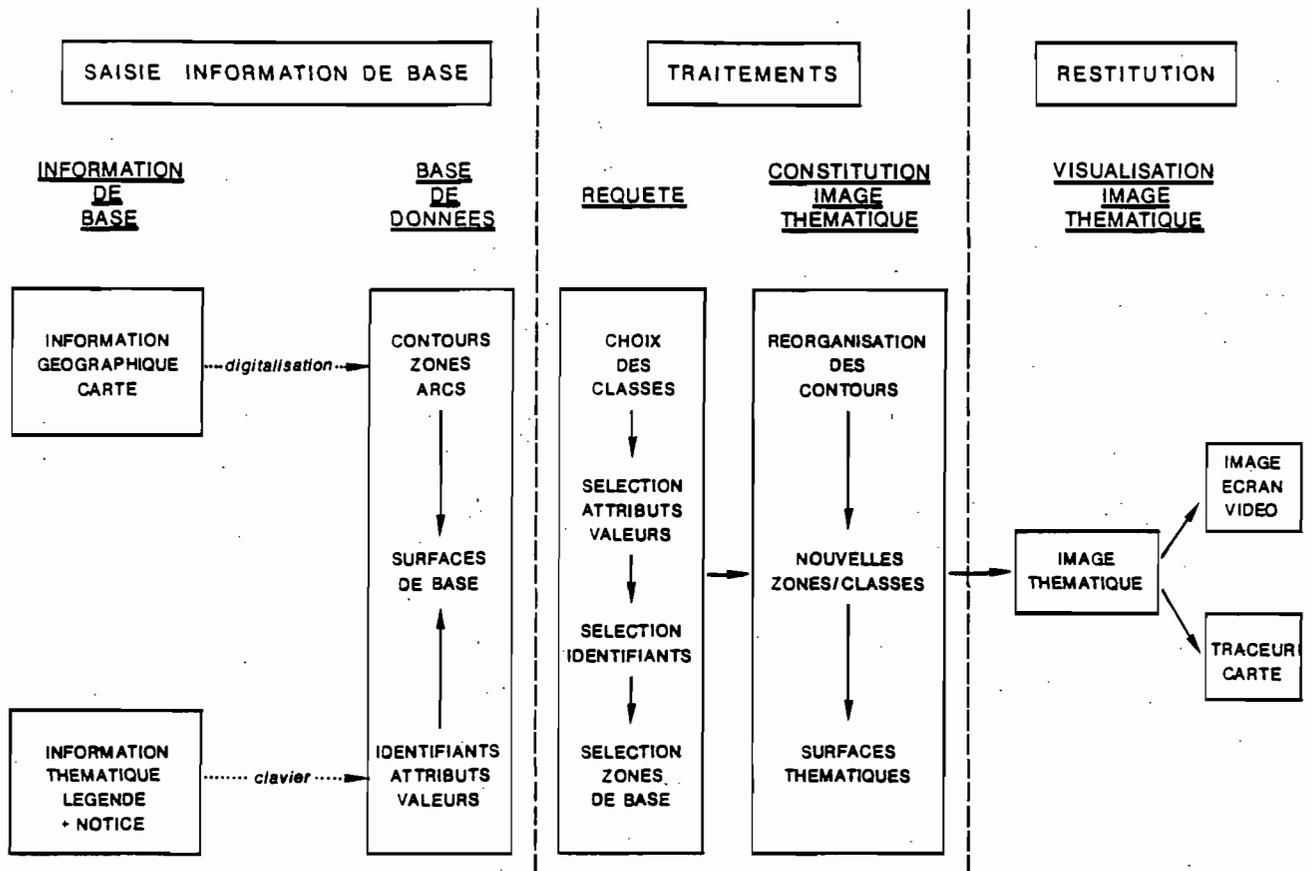


Figure 1 : Organigramme synthétique du logiciel FORBAN

ETUDE COMPARATIVE DE DEUX METHODES GRANULOMETRIQUES
Pipette Robinson
Microgranulomètre Sedigraph

M.Delaune - ORSTOM, Bondy
M.Reiffsteck - ORSTOM, Bondy
C.Feller - CPB - CNRS, Nancy

Les analyses granulométriques font de plus en plus appel à des appareils de mesure automatiques. Les plus courants sont : le Counter Coulter, le Sedigraph (Micromeritics) et les granulomètres à rayon Laser.

Le Coulter et les granulomètres Laser mesurent les formes et tailles des particules alors que le fonctionnement du Sedigraph est basé sur l'application de la loi de Stokes. Il est, de ce fait, beaucoup plus proche des méthodes traditionnelles utilisées en analyse texturale (pipette Robinson et densimétrie).

Des comparaisons de granulométries obtenues à partir de ces appareils avec celles obtenues par les anciennes méthodes ont fait l'objet de nombreuses publications. Les résultats sont exprimés, soit sous forme de courbes cumulatives et courbes de fréquence, soit par la corrélation des pourcentages de matières minérales correspondant aux principales classes granulométriques (limons grossiers, limons fins, argiles).

Le but des analyses présentées ici a donc été de comparer, sur des sols tropicaux de textures variées, à l'exclusion des sols salés et calcaires, les résultats obtenus par la Méthode Internationale (Pipette Robinson) avec ceux du Sedigraph.

L'analyse au Sedigraph ne concernant que la fraction inférieure à 50 microns, nous avons pris le parti d'analyser la même suspension selon les deux techniques. Ce procédé permet, d'une part, de s'affranchir des variations au moment de la prise d'échantillon, d'autre part, de mieux vérifier si les différences éventuelles enregistrées entre les deux méthodes sont constantes, de 50 à 2 microns, ou si elles concernent plus particulièrement une classe granulométrique donnée.

Les résultats présentés lors des "Journées Laboratoires" de Septembre 1990 ont été complétés par ceux de sols limoneux et argilo-limoneux. Au total, 26 échantillons ont été analysés (Fig.1).

Les résultats, reportés sur un triangle de textures (argiles, limons, sables) montrent une bonne concordance entre les deux techniques d'analyse ; ce sont les échantillons sableux qui montrent les plus grands écarts.

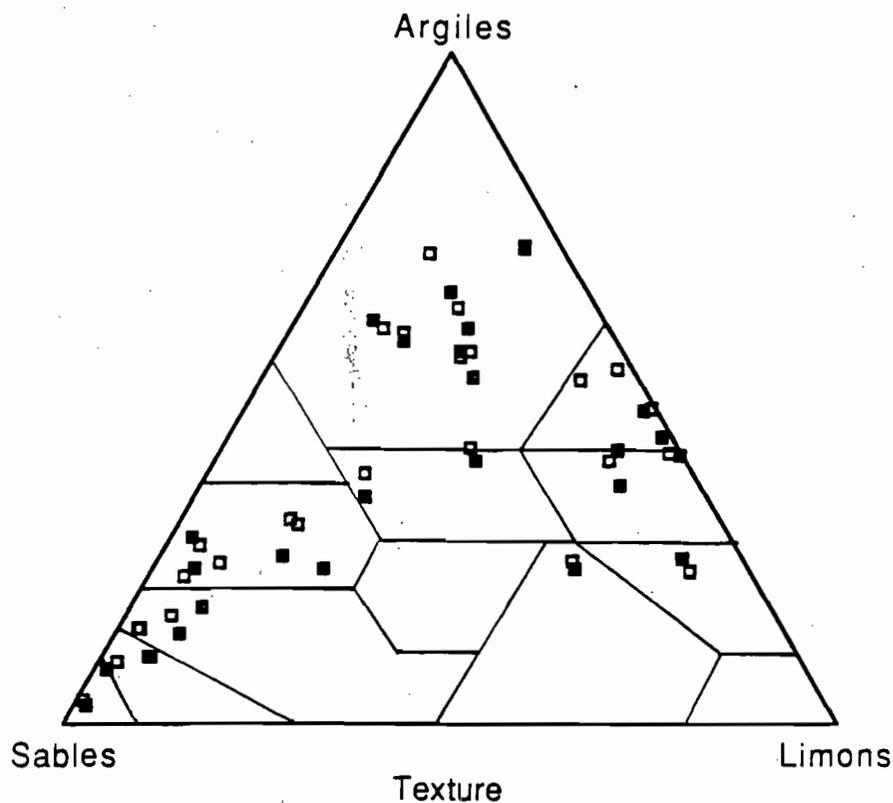


Fig.1 - Répartition des points obtenus par la méthode pipette (rectangles noirs) et par la méthode Sedigraph (rectangles blancs) sur le diagramme de texture : Sables/ Limons / Argiles

Si l'on considère, cette fois, uniquement les résultats portant sur les particules de taille inférieure à 50 microns, il apparaît (Fig.2) une bonne corrélation des résultats pour les trois classes, limons grossiers, limons fins et argiles.

L'analyse statistique détaillée de toutes ces données et les comportements propres à chacun des trois groupes de sols retenus, feront l'objet d'un article dans la revue ORSTOM de Pédologie.

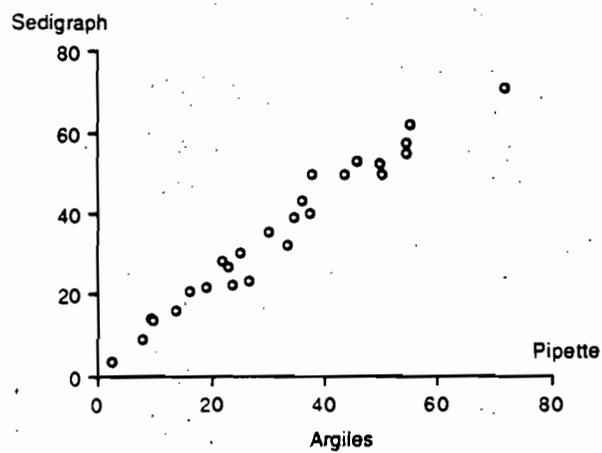
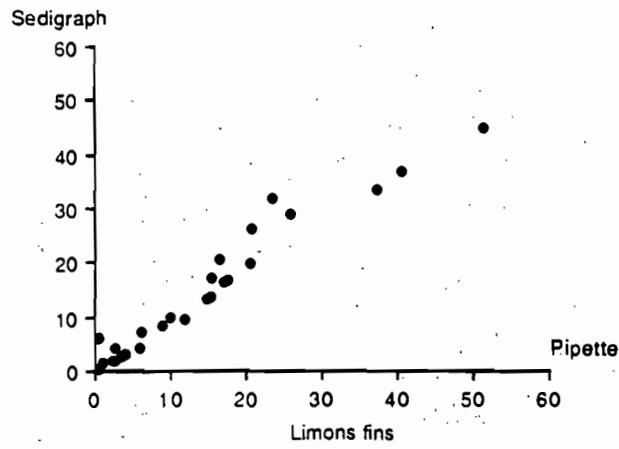
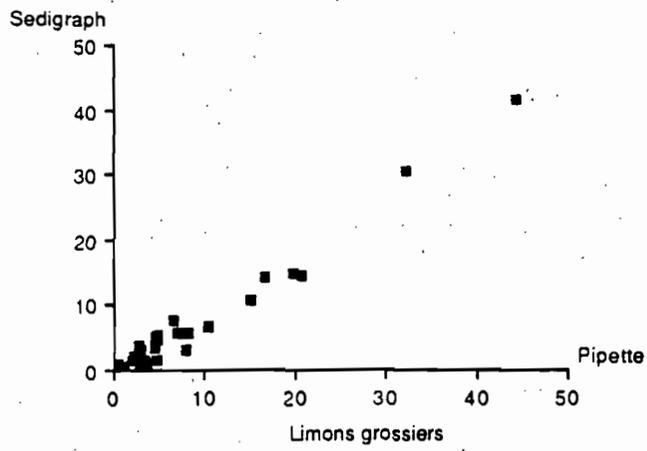


Fig.2 - Corrélation entre les résultats Pipette et les résultats Sedigraph pour les trois classes :
Limons grossiers, limons fins et argiles.

Références bibliographiques

P.N. BEREZIN and A.D. VORONIN, 1982 - Use of a sedigraph for the particle-size analysis of soils. *Translated from Pochvovedeniye*, n°5 : 56-63.

J.C. GUICHARD et A.de BERNARD, 1965 - Un appareil de mesure granulométrique : le Compteur automatique Coulter. *Chimie Analytique*, vol.47, n°3 : 145-151.

M. LEVANT, R. LEVASSEUR et P.WALKER, 1985 - Etude comparative de deux appareils d'analyse microgranulométrique automatiques. *Bull. Centre Géomorphologie Caen*, n°30 : 23-45.

M. LEVANT, R. ANTHORE, JP. DUPONT, B.HALLEGOUET et D. ROBBE, 1987 - Intercomparaison de méthodes granulométriques appliquées à des loess. *Symposium of INQUA, Commission on Loess*, Jersey, Caen, August 1986 ; Ed. M. Pecci, Budapest : 11-27.

H. Le DOUSSAL et D. MARTIN, 1974 - Analyse granulométrique : étude comparative des résultats obtenus par l'hydromètre de Bouyoucos et le Sedigraph 5000. *L'Industrie Céramique*, n° 674 : 449-453.

I.N. McCAYE, R.J. BRYANT, H.F. COOK and C.A. COUGHANOWR, 1986 - Evaluation of a laser diffraction-size analyzer for use with natural sediments. *Journ. Sedim. Petrol.*, 561-564.

L. MENEGAZZO VITTURI et S. RABITTI, 1980 - Automatic particle-size analysis of sediment fine fraction by Sedigraph 5000D. *Geol. Appli. Idrogeol.*, 15 : 101-108.

J.K. SINGER, J.B. ANDERSON, M.T. LEDBETTER, I.N. McCAYE, K.P.N. JONES and R.WRIGHT, 1988 - An assessment of analytical techniques for the size analysis of fine-grained sediments. *Journ. Sedim. Petrol.*, vol.58, n°3 : 534-543.

R. STEIN, 1985 - Rapid grain-size analyses of clay and silt fraction by Dsedigraph 5000D : comparison with Coulter Counter and Atterberg methods. *Journ. sedim. Petrol.*, vol.55, n°4 : 590-615.

ETUDE DE PRECISION DES MESURES DE L'ACIDITE D'ECHANGE PAR KCL N DANS LES SOLS

M. Pansu *, R. Gavinelli * et P. Espiau **

Résumé :

Cette présentation s'inscrit dans le cadre d'une réflexion, menée dans les laboratoires d'analyses durant la dernière décennie, concernant la nécessaire évolution de la chimie analytique vers la chimométrie. Un cas concret est exposé pour souligner deux aspects complémentaires d'une orientation pouvant faire progresser la caractérisation des milieux naturels :

- la nécessité de ne pas se contenter de déterminer un résultat d'analyse mais aussi de prendre en compte d'une part l'intervalle de confiance provenant de l'erreur aléatoire, d'autre part les éventuels facteurs correctifs liés à des différences systématiques entre variantes du mode opératoire et enfin les risques d'erreurs accidentelles ;
- la nécessité d'étudier au plus près non seulement l'erreur globale mais aussi les différentes causes possibles de cette erreur.

Cet exemple souligne également le besoin d'une relation étroite entre le laboratoire et la discipline demandeuse de l'analyse. Il n'est quelquefois pas possible de comprendre l'amplitude ou l'existence même de certaines erreurs (en particulier accidentelles) sans s'intéresser en amont aux principes susceptibles de régir le phénomène mesuré ; à l'inverse, une étude fouillée de la mesure et de ses différentes causes d'erreurs peut conduire à éclairer ou enrichir ces principes.

Ainsi en est-il des courbes de titrage présentées ici. Conformément à la théorie, on observe bien un seul point équivalent dans la plupart des cas où le pH initial est supérieur à 4,25 ; ce point peut donc correspondre au titrage du cation aluminium hexahydraté ($pK_{25^{\circ}}=4,98$) souvent cité comme forme prépondérante de l'aluminium en solution. Pourtant, l'allure générale des courbes de titrage s'avère plus complexe et reste difficile à interpréter ; cette observation coïncide avec les théories récentes de la chimie de l'aluminium. Ainsi, quelquefois, le point équivalent n'est pas unique et la courbe dérivée fournit deux ou plusieurs pics très rapprochés. On identifie à ce phénomène trois causes qui peuvent éventuellement intervenir en combinaison : une cause due à l'appareillage (traitement du signal), une autre provenant des réactifs (carbonatation de la soude) et enfin, une cause déjà connue mais mal expliquée provenant du comportement de l'aluminium en solution.

En l'absence de ces erreurs accidentelles, on constate que la méthode d'extraction ne procure pas une erreur aléatoire plus importante que la mesure titrimétrique. La précision pour des répétitions d'extractions sur un même sol s'avère satisfaisante avec un coefficient de variation de 1% ; elle est toutefois dix fois moins bonne que pour un titrage classique acide fort-base forte ; ce coefficient passe à 2,2% pour des répétitions sur une série d'extraits provenant de divers horizons d'un profil de sol. Une telle erreur reste encore acceptable puisqu'elle permet de bien différencier les horizons par la mesure de l'acidité d'échange ; il n'en est pas de même pour la mesure du pH initial où les différences observées ne sont pas significatives devant l'erreur expérimentale.

Enfin, la comparaison de nos résultats avec ceux provenant d'une autre technique d'extraction nous a conduits à proposer une relation d'équivalence entre les deux méthodes qu'il reste à valider avec d'autres types de sols.

PRINCIPE DU DOSAGE.

La méthode employée est celle proposée par ESPIAU et PEYRONEL (1976). Dans un extrait au KCl N en milieu aqueux, ces auteurs déterminent l'aluminium échangeable par colorimétrie et les protons

* ORSTOM, BP 5045, 34032 Montpellier Cedex 01

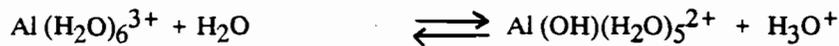
** Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'école normale, 34 Montpellier

par titrimétrie directe à la soude. Ils indiquent également, une voie de détermination titrimétrique simultanée des deux espèces, aluminium échangeable et protons.

Lorsque les deux espèces sont présentes en solution, le premier point d'inflexion de la courbe de titrage correspond aux protons.

Opérant avec un titrimètre de première génération, ESPIAU et PEYRONNEL proposent, pour une méthode de routine, de fixer à 4,25 la valeur du pH de fin de titrage des protons en milieu KCl N. Par la suite, mettant en oeuvre une deuxième génération d'appareil permettant d'enregistrer simultanément la courbe directe et la courbe dérivée, ESPIAU et PEDRO (1980) prennent comme point de repère le premier pic de la courbe dérivée.

L'hydrolyse du cation aluminique hexahydraté engendre des protons selon la réaction :

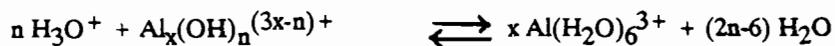


Le pK de cette réaction étant voisin de 5 (SCHOFIELD et TAYLOR, 1954), il suffit d'une faible quantité de protons pour déplacer totalement l'équilibre vers la gauche. C'est la situation dans laquelle on se trouve avec la plupart des extraits de sols.

Les pK des réactions d'hydrolyse correspondant à la formation des trois monomères hydroxylés $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ (GUILLET et SOUCHIER, 1979) ne présentent pas des différences suffisantes pour que l'on puisse obtenir des courbes de titrage présentant trois paliers successifs comme dans le cas de la neutralisation de certains triacides.

En outre, les monomères ne sont pas les seuls produits hydroxylés à se former au cours de la neutralisation. De nombreux hydroxopolymères ont été signalés parmi lesquels les plus sûrement caractérisés sont le dimère $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (GELOSO et FAUCHERE, 1948 ; KENTAMAA, 1955 ; KUBOTA, 1956 ; JOHANSON, 1962) et un polymère en Al_{13} (JOHANSON, 1960 ; AKITT et al., 1972 ; BOTTERO, 1979).

ROUILLET et al.(1980) soulignent également les relations de dépendance entre les hydroxopolymères d'aluminium et les autres espèces acides des sols ; en notant $\text{Al}_x(\text{OH})_n^{(3x-n)+}$ l'état polymérisé de l'aluminium en solution, ils représentent ces relations par l'équation suivante :



Il résulte de ces phénomènes d'hydroxylation que les courbes de titrage demeurent difficiles à interpréter. En particulier, il n'existe pas de point singulier correspondant exactement au point équivalent de neutralisation des trois valences de l'aluminium. Ainsi, les courbes de neutralisation lente de solutions aluminiques font apparaître deux points d'inflexion en fin de titrage qui précèdent ou encadrent le point équivalent (ESPIAU et PEDRO, 1980 ; ESPIAU, 1986) selon les conditions de titrage (vitesse, concentration). Toutefois, l'adoption du dernier point d'inflexion comme repère de fin de titrage semble devoir apporter une précision suffisante pour des déterminations de routine.

Notre propos consiste à déterminer la faisabilité de tels dosages avec un titrimètre du commerce de troisième génération par rapport à ceux utilisés par les auteurs précités.

II. EXPERIMENTATION DE PRECISION.

1. Description.

Elle concerne l'étude de trois réponses de l'appareil : le pH initial avant titration, le pH au point d'équivalence, le titre mesuré. Elle est formée de trois séries d'expériences :

- titrage de la soude environ N/100 par HCl N/100 préparé au titrisol : six répétitions pour tester la reproductibilité du titrimètre dans des conditions idéales de dosage acide fort/base forte ;
- comparaison des variabilités procurées par les extractions KCl 1N et par l'appareil de mesure dans le cas simple de pH initial supérieur à 4,3 où l'on n'espère qu'un seul point de virage. Sept extractions sont réalisées sur un même sol. Elles sont suivies de deux dosages par extraction dans un ordre aléatoire ;

- étude des variabilités entre deux séries d'extractions sur 8 sols d'un même profil. Comparaison des résultats avec des extraits obtenus par percolation de 200 ml KCl N sur 20 g de sols.

2. Conditions opératoires :

- **Extractions :**
 - pesée 5 g de sol séché à l'air et tamisé à 2mm,
 - ajout 50 ml de KCl N,
 - agitation modérée 30 mn à l'agitateur va et vient (160 pulsations/mn),
 - centrifugation 10 mn à 4000 t/mn,
 - nouvelle extraction du culot selon le même protocole et réunion des extraits.
- **Titrimètre.**

On utilise un titrimètre-ionomètre Tacussel TT processeur 2 avec une burette automatique EBX3.

Par rapport à celui utilisé précédemment (ESPIAU, 1986), cet appareil détermine automatiquement les points équivalents. Le signal est digitalisé, il peut être lissé par une moyenne mobile réglable de 3 à 41 points de mesure et les traitements peuvent être réajustés en différé après la saisie. Deux autres paramètres très importants concernent la vitesse d'ajout du réactif : une vitesse minimum aux environs du point équivalent et une vitesse maximum, toutes deux réglables avec des chiffres de 1 à 9. Nous avons utilisé :

DOSAGE	Paramètre lissage	Vitesse minimum	Vitesse maximum
HCl	6	4	8
Extrait sol	12	3	7

Traitement des données :

La saisie et une partie des calculs est effectuée par le logiciel MIDAS (PANSU et LOUSTALAN/ORSTOM, 1989). Les données nécessaires sont ensuite transférées vers le logiciel STATGRAPHICS (Société UNWARE) pour la suite des calculs et vers WORD 5 (MICROSOFT Corp.) pour les tableaux de ce document.

III. RESULTATS.

1. Variabilité du titrage de la soude.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour les six répétitions de dosage : pH_i = pH initial, pH_v = pH au point équivalent, C = normalité trouvée pour la soude.

Paramètres Distribution	pH_i	pH_v	C eq/l
moyenne	2,47	6,62	0,00980
médiane	2,47	6,60	0,00980
ec. type	0,03	0,07	0,00001
CV %	1,1	1,1	0,01
étendue	0,06	0,16	0,00003

La précision fournie pour la normalité de la soude est excellente avec un coefficient de variation de 0,1 %. Nous n'avons pas assez de répétitions pour tester la normalité de la distribution mais le fait que la médiane soit égale à la moyenne est un indice d'une distribution symétrique ; en outre, la faible valeur de l'étendue montre qu'aucun point ne semble s'écarter significativement d'une loi normale.

La précision fournie pour les pH tant initiaux (pHi) qu'au virage (pHv) est un peu moins bonne mais néanmoins très acceptable avec un coefficient de variation de l'ordre de 1 %. De même que pour C, aucun point ne semble s'écarter significativement d'une distribution normale.

Il existe cependant une petite anomalie : lors du titrage d'un acide fort par une base forte, le pH espéré pour le point équivalent est de 7. Nous avons donc une légère erreur systématique par défaut qui peut peut-être s'expliquer par une carbonatation rapide de la soude même avec nos solutions fraîchement préparées.

Au départ, le pH initial était mesuré dans une cuve contenant 10 ml HCl N/100 + 15 ml d'eau distillée. le pH initial espéré était donc de 2,40 et l'erreur est ici plutôt par excès. Ces écarts n'affectent pas les résultats de calculs en concentration mais devront être pris en compte si l'on désire identifier des espèces dosées.

2. Variabilité du titrage d'un extrait KCl

Les résultats des 14 mesures effectuées dans un ordre aléatoire correspondant à deux répétitions sur 7 extraits d'un même sol sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

ECH	N°	pHi	ml	pHv	CH
1	1	4,66	5,16	6,63	2,02
1	14	4,62	5,19	6,56	2,04
2	2	4,64	5,19	6,62	2,04
2	13	4,58	5,22	6,58	2,05
3	8	4,67	5,07	6,64	1,99
3	11	4,68	5,09	6,68	2,00
4	3	4,58	5,25	6,57	2,06
4	9	4,76	4,13	6,62	1,62 *
5	5	4,64	5,08	6,55	1,99
5	12	4,62	5,17	6,58	2,03
6	6	4,67	5,19	6,66	2,04
6	7	4,73	5,15	6,56	2,02
7	4	4,78	5,15	6,63	2,02
7	10	4,66	5,24	6,59	2,05
F (6,7)		0,80		0,90	0,73(N.S.)
\bar{X}		4,66		6,60	1,998
M		4,66		6,60	2,025
s		0,06		0,04	0,111
\bar{X}_c			5,17		2,027
s _c					0,023
CV %		1,3		0,6	1,1

Ech = numéro de l'extrait,
 N° = numéro aléatoire de la mesure,
 pHi = pH initial,
 ml = volume en ml de soude N/100 correspondant au seul virage observé,
 pHv = pH au point équivalent,
 CH = Acidité de la solution en méq/l devant correspondre au titrage des ions $Al(H_2O)_6^{3+}$ (Cf ci-dessous),

F (6,7)	=	test de FISCHER-SHEDECOR de comparaison de la variance entre extractions (6 degrés de liberté) par rapport à la variance intra des mesures (7 ddl) N.S. = non significatif,
\bar{X}	=	moyenne des répétitions pour chaque variable,
M	=	médiane des répétitions pour chaque variable
s	=	écart type retenu pour la moyenne des répétitions,
CV	=	coefficient de variation,
\bar{X}_c et s_c	=	moyennes et écart-types après élimination de valeur aberrante.

Discussion :

- Les faibles valeurs des tests F montrent qu'il n'est pas possible de refuser l'hypothèse d'égalité des variances entre mesures du titrimètre et extractions au KCl. L'extraction ne procure donc pas une erreur plus grande que l'appareil et il sera possible de ne travailler que sur une extraction par échantillon (pour des sols de qualité semblable à celui testé). En conséquence, l'écart type de la moyenne est calculé à partir de la variance totale des 14 mesures.
- Une des mesures de l'acidité (CH) notée * pour l'échantillon 4 s'écarte de la distribution. Nous n'avons pas compris la cause de cette mesure aberrante et l'écart n'est pas significatif dans le cas de pHv et pHi.
- L'élimination de ce résultat donne une moyenne corrigée très proche de la médiane indiquant la probabilité d'une distribution normale. Il en est de même de la distribution des autres mesures (pHi et pHv) sans élimination de résultat.
- Le coefficient de variation du titrage de l'acidité d'échange n'est pas très élevé mais tout de même 11 fois plus fort que pour le titrage de la soude par HCl. Bien que nous ayons procédé à une addition plus lente du réactif, la mesure du volume au point d'inflexion dans le cas du titrage d'un acide faible par une base forte est beaucoup moins précise que celle du titrage acide fort/base forte.
Il n'en est pas de même des mesures des pH où les précisions sont équivalentes.
- Les valeurs de CH en méq/l doivent être multipliées par deux pour exprimer le résultat par rapport au sol sec initial en méq/100 g soit ici : $4,05 \pm 0,05$ méq/100 g.

3. Reproductibilités entre deux séries d'extractions sur 8 horizons d'un profil de sol.

Les résultats, concernant deux séries d'extractions effectuées à des jours différents sur 8 horizons d'un sol du RWANDA, ont été regroupés dans le tableau ci-dessous avec :

- ECH.	=	référence de l'échantillon,
- CH	=	acidité d'échange moyenne des deux extraits en meq/100g,
- δ CH	=	différence entre les deux mesures d'acidité d'échange,
- pHv	=	pH moyen au point équivalent,
- δ pHv	=	différence entre les deux mesures de pH au point équivalent,
- pHi	=	pH moyen initial des 2 extraits,
- δ pHi	=	différence entre les deux mesures de pH initial,
- Xm	=	moyennes des différences,
- s_d	=	Ecart-type des différences,
- t	=	test de STUDENT de nullité de la moyenne des différences (NS = moyenne non significativement différente de 0 ; * = moyenne non nulle (risque 5%)),
-F(7,8)	=	test de FISHER-SNEDECOR de comparaison des variances entre échantillons (7 degrés de liberté) et répétitions (8 ddl) *** = refus de l'hypothèse d'égalité au risque de 1°/00 NS = Non significatif,
- s_m	=	écart-type intra des répétitions (F significatif), écart-type global de toutes les mesures (F non significatif),
- CV%	=	coefficient de variation calculé avec s_m et la moyenne.

ECH	CH	δ CH	pHv	δ pHv	pHi	δ pHi
T1-B	5,79	0,02	6,56	-0,17	4,22	-0,35
T1-2	3,98	0,08	6,89	-0,14	4,76	-0,29
T1-3	5,69	0,10	6,59	0,01	4,44	0,05
T1-4	5,57	0,26	6,64	0,03	4,46	-0,47
T1-5	5,35	0,14	6,61	0,04	4,50	-0,15
T1-6	4,70	0,24	6,53	0,04	4,56	-0,25
T1-7	3,19	0,02	6,23	-0,01	4,77	0,04
T1-8	2,74	0,00	6,68	-0,11	4,52	0,15
Xm		0,08		-0,04		-0,16
s _d		0,12		0,09		0,22
t		1,9		2,1		1,3
		NS		*		NS
F(7,8)	280 ***		16,2 ***		1,9 NS	
s _m	0,10		0,06		0,22	
CV%	2,2		1,0		4,8	

Discussion :

- les tests t sur les différences par paires montrent qu'il n'existe pas d'erreur systématique entre les deux séries de mesure, au moins pour le pH initial et la concentration.
- les tests F montrent une égalité entre les pH initiaux des extraits KCl de nos horizons. Il est pourtant possible que les différences éventuelles soient masquées par la variabilité importante de ces mesures (CV proche de 5 %).
La mesure du pH d'extraits KCl n'est donc ni une mesure très fiable, ni une mesure permettant des différenciations fines entre les sols.
- par contre les différences entre échantillons sont très supérieures à l'erreur de mesure pour le pH au point équivalent (différences qualitatives entre formes acides mesurées ?) mais surtout pour la quantification de l'acidité d'échange. La mesure est donc apte à différencier les horizons de notre profil.
- le coefficient de variation de la mesure du pH au point équivalent a légèrement augmenté par rapport à la valeur trouvée pour les répétitions sur un même sol.
Celui de la mesure de l'acidité d'échange a exactement doublé. On aurait probablement encore une augmentation avec des mesures sur des sols ne provenant pas d'un même profil.

III. DISCUSSION DES COURBES DE TITRAGE DES EXTRAITS SOLS.

1. Valeurs des pH initiaux et au point équivalent.

La valeur moyenne du pH au point équivalent de 6,61 est assez inférieure à celle indiquée par ESPIAU et PEYRONEL (1976) pour les ions Al^{3+} seuls à une concentration égale à la notre ($2 \cdot 10^{-3}N$) et dans le même milieu KCl N. Elle est approximativement égale à celle trouvée pour le titrage soude/HCl. A l'erreur systématique près signalée dans ce cas, elle est voisine de 7 soit la valeur indiquée par les mêmes auteurs en milieu eau.

Cependant, ESPIAU (1986) fournit une courbe titrimétrique d'une solution synthétique en milieu KCl N que nous reproduisons (fig. 1). Cette courbe montre deux points équivalents très rapprochés pour l'ion aluminium à des pH de 6,15 et 7,5 donc plus proches de notre valeur.

2. Allure des courbes de titrage.

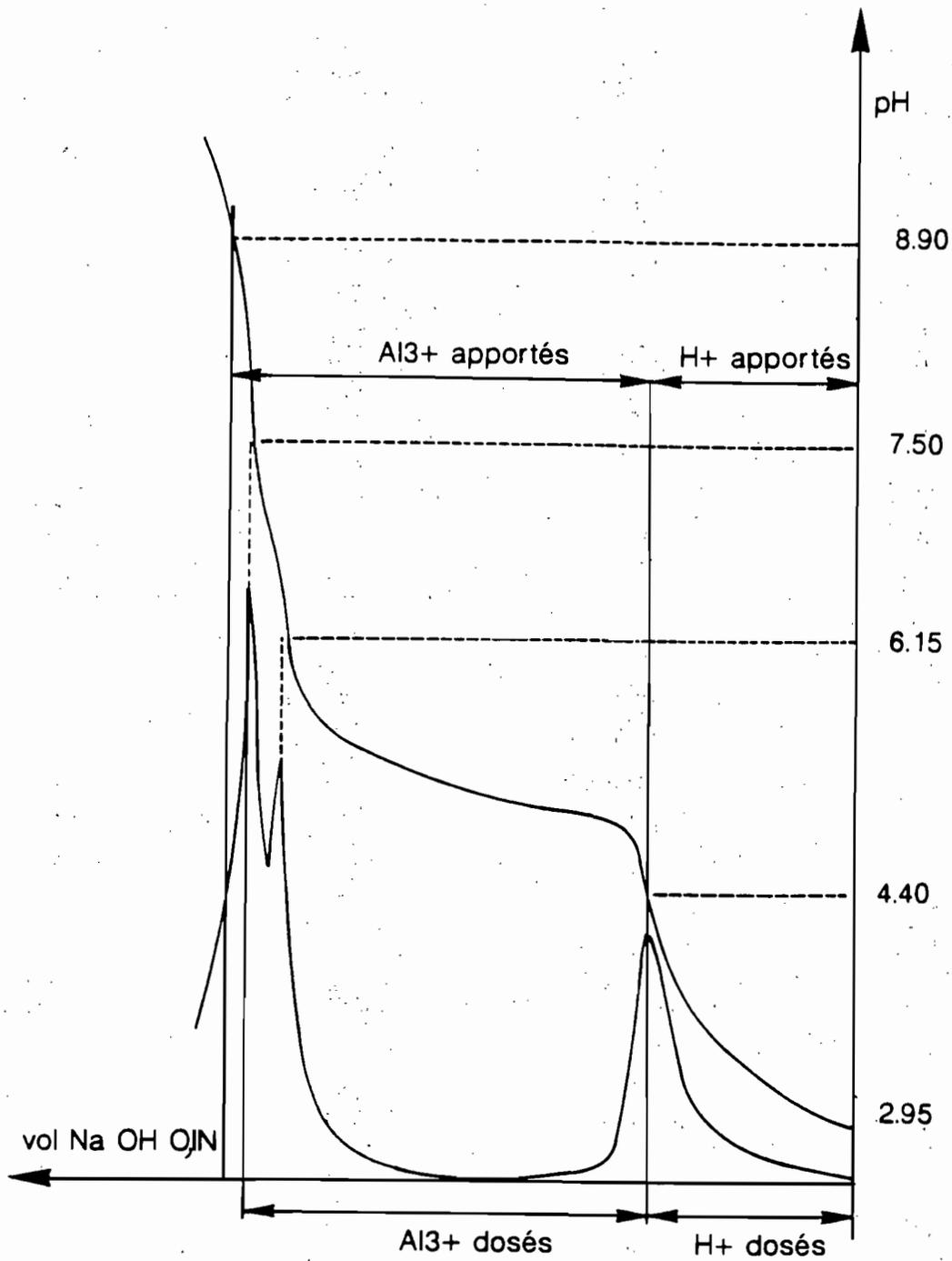


FIG : 1 TITRIMETRIE DES PROTONS ET DE L'ALUMINIUM SUR UNE SOLUTION SYNTHETIQUE EN MILIEU KCL N.COURBE DIRECTE ET COURBE DERIVEE. (D'APRES ESPIAU, 1986)

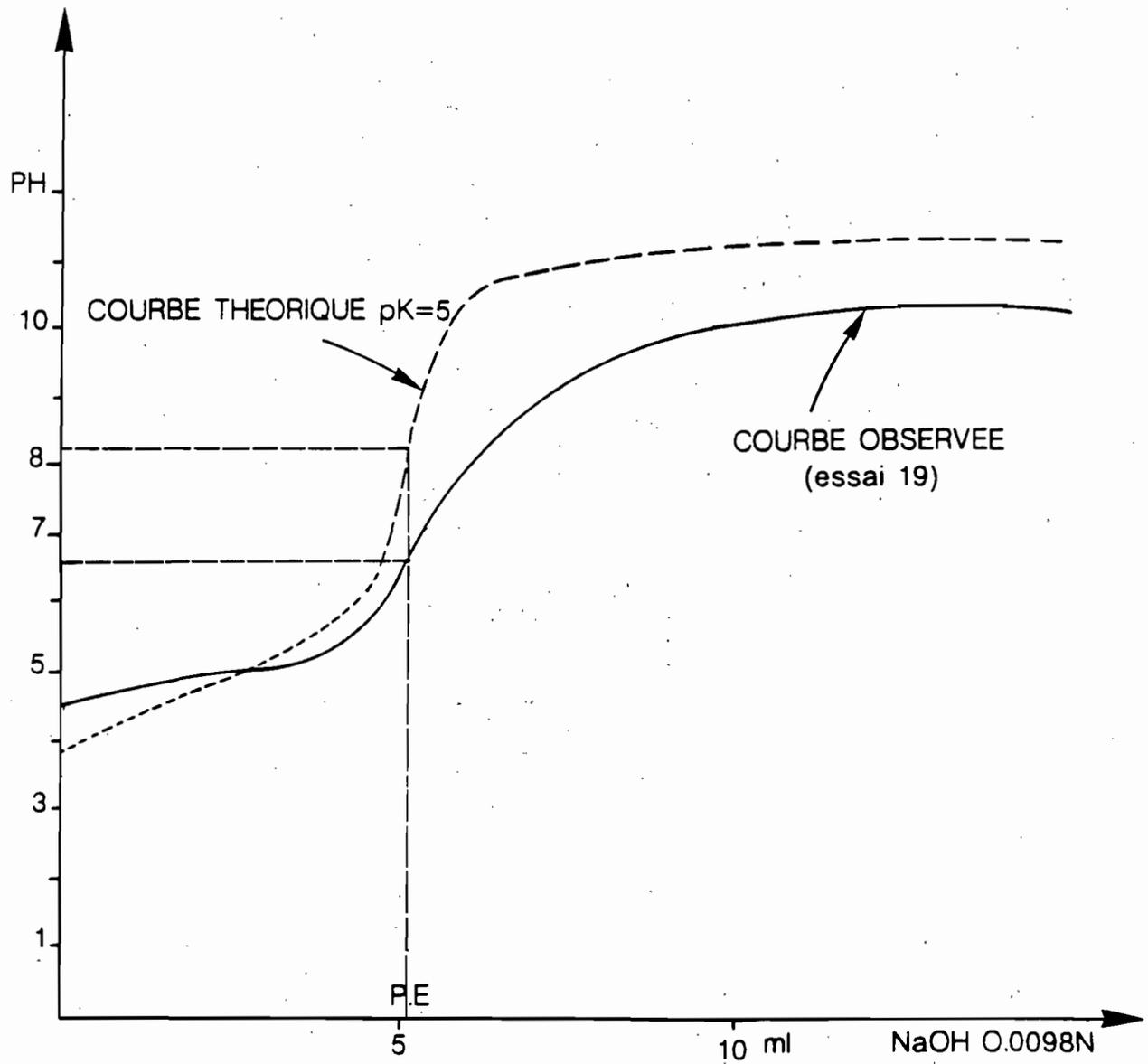


FIG : 2 COURBE EXPERIMENTALE DE TITRAGE ET COURBES
 THEORIQUES SIMULEES POUR UN ACIDE FAIBLE DE $pK=5$
 (cation aluminique hexahydrate)

La figure 2 présente une comparaison entre la courbe expérimentale obtenue et la courbe théorique que nous avons simulée pour un acide faible de pK voisin de celui signalé pour l'ion aluminium hexahydraté (SCHOFIELD et TAYLOR, 1960).

Les courbes théoriques et expérimentales présentent des différences assez importantes. Le saut de pH mesuré au virage est beaucoup plus faible que celui des valeurs théoriques. De plus, le pH en fin de virage dans les solutions met beaucoup plus de temps à se stabiliser jusqu'à un niveau pourtant inférieur à celui de la courbe théorique. Ce grand domaine de virage correspond certainement à plusieurs des nombreuses formes hydroxylées de l'aluminium signalées ci-dessus sans qu'il soit actuellement possible de plus préciser lesquelles.

3. Risques d'erreurs.

Sur la figure 3 nous avons représenté la superposition des courbes de titrage direct et dérivé dans le cas des essais n° 2 et 14 ayant présenté quelques anomalies :

- Croissance de la courbe dérivée au point équivalent :
l'essai 2 a été conduit avec un lissage faible de 6. l'appareil détermine alors 3 points équivalents. Les deux premiers sont peut être dûs au bruit de fond et sont éliminés par un paramètre de lissage de 12 avec cependant parfois une distorsion du pic (essai 14). Il est toutefois impossible d'éliminer un de ces deux pics si l'on travaille avec de la soude carbonatée et il est impératif de protéger la solution de titrage du CO₂ atmosphérique avec un piège. Nous utilisons pour cela de l'amiante sodée (LECO).
- Décroissance de la courbe dérivée après le point équivalent :
Nous observons une forte dissymétrie. Le pic est toujours traînant en fin de dosage et en observe parfois un épaulement (essai 14) avec la détermination d'un second point équivalent comme celui trouvé par ESPIAU (fig. 1) sur des solutions synthétiques. Un lissage plus important peut conduire à un seul point équivalent situé entre les deux indiqués. Mais nous avons alors une forte déformation du signal et, compte tenu de l'ensemble des résultats, il semble plus juste de ne prendre en compte que le premier pic pour l'acidité d'échange. Il semblerait qu'une diminution de la vitesse d'addition de la soude conduise à une observation systématique des deux points équivalents signalés ci-dessus (ESPIAU 1986) et également observés par ROUILLET et al. (1980).

IV.COMPARAISON DE DEUX METHODES D'EXTRACTION

Tous les échantillons du profil ci-dessus ont été analysés également sur le centre ORSTOM de BONDY. Le protocole d'extraction était différent de celui employé ici. Une percolation était réalisée par 200 ml de KCl N sur 20 g de sol. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

ECH	CH	CHP	δCH	rCH
T1-A	4.05	4.84	0.79	1.20
T1-B	5.79	6.67	0.88	1.15
T1-2	3.98	4.60	0.62	1.16
T1-3	5.69	6.91	1.22	1.21
T1-4	5.57	6.49	0.92	1.17
T1-5	5.35	6.26	0.91	1.17
T1-6	4.70	5.63	0.93	1.20
T1-7	3.19	4.03	0.84	1.26
T1-8	2.74	3.00	0.26	1.09

- ECH : référence échantillon du profil,
- CH : acidité d'échange par la méthode classique de double extraction (rappel),
- CHP : acidité d'échange par la méthode de percolation,
- δCH : différences entre paires de mesures percolation/extraction,
- rCH : rapports entre paires de mesures percolation/extraction.

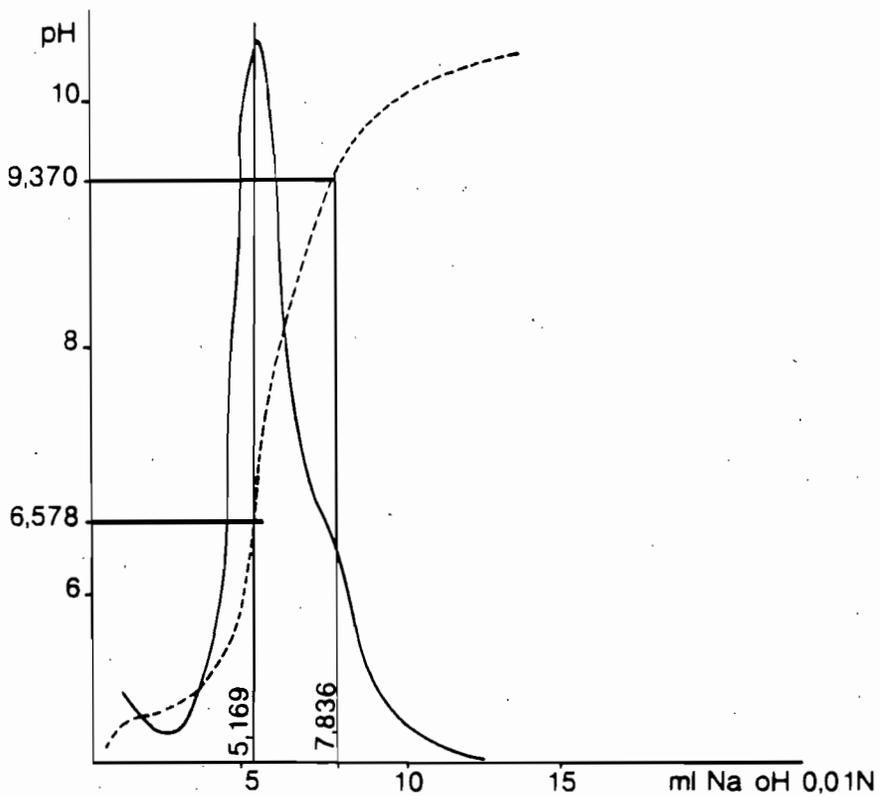
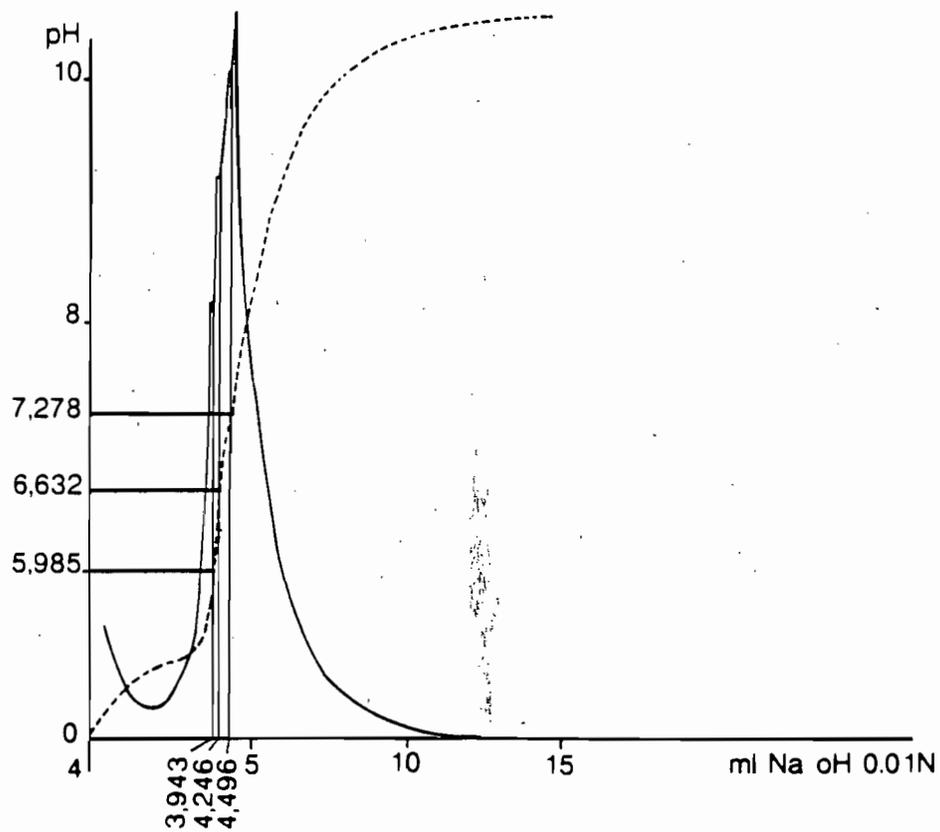


FIG : 3 COURBES DIRECTES ET DERIVEES DE DEUX EXTRAITS
KCl N DU SOL T.A'EXEMPLES D'ANOMALIES AU POINT EQUIVALENT.

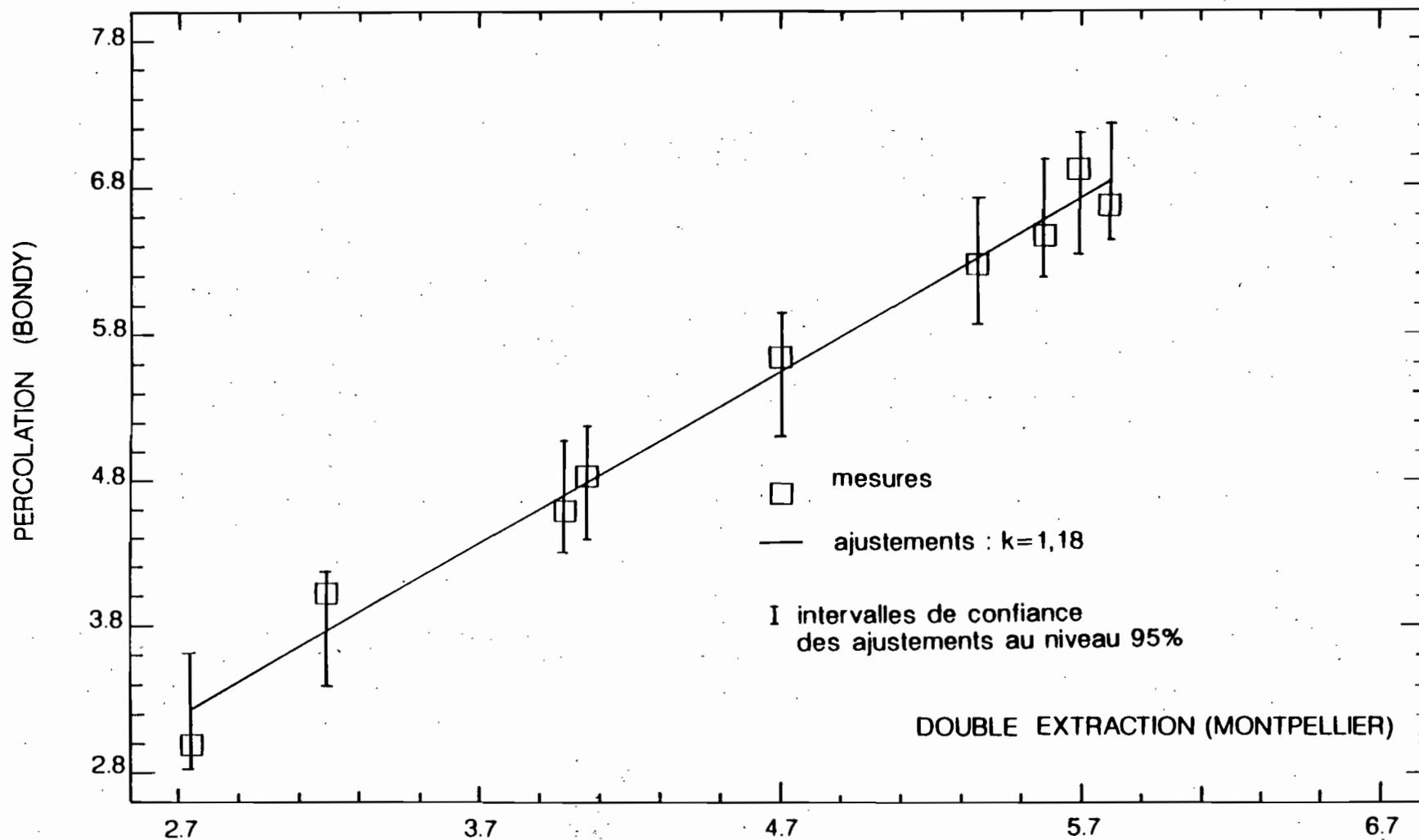


FIG 4 : ACIDITE D'ECHANGE (meq/100g) percolation = K (extraction)

Discussion

- Les rapports entre paires de mesures percolations/extractions sont beaucoup plus constants que leurs différences. L'erreur ne provient probablement pas d'un décalage entre appareillages mais bien plutôt des différences entre les méthodes d'extraction ou percolation.

La percolation fournit une valeur systématiquement plus importante pour l'acidité d'échange. Ceci est conforme à la théorie : dans la percolation, nous avons un renouvellement permanent du solvant pur et donc un déplacement d'équilibre vers la phase liquide. Ce phénomène peut toutefois se voir entravé par la formation de canaux d'écoulements préférentiels limitant les processus d'échange. Il reste donc à vérifier ces constatations sur d'autres types de sols.

- L'étude de la droite de régression $CHP=f(CH)$ confirme l'observation ci-dessus. L'ordonnée à l'origine n'est pas significativement différente de 0 et le calcul avec le seul coefficient de pente nous fournit finalement le modèle suivant :

$$CHP = (1.18 \pm 0.01) CH \quad t(8)=90 \quad R^2=0.999***$$

La figure 4 représente les valeurs expérimentales et les valeurs prédites pour les percolations à partir des extractions avec leurs intervalles de confiance à 95%. Nous disposons donc d'une relation d'équivalence entre les deux méthodes qui reste à vérifier avec d'autres types de sols.

CONCLUSIONS.

La méthode préconisée (ESPIAU et PEYRONEL, 1976) fournit des variations dues aux extractions non supérieures à celles dues au titrimètre. La précision de ce dernier est pourtant très satisfaisante : 0,1 % pour un titrage acide fort/base forte et 1% pour nos titrages de type acide faible/base forte.

Les différenciations observées sur un même profil sont très significativement supérieures à l'erreur expérimentale pour l'acidité d'échange mais pas pour le pH de l'extrait KCl. L'erreur expérimentale pour les déterminations entre les divers horizons est de 2,2%.

Toutefois, la courbe de titrage est complexe. Elle ne correspond pas à une courbe classique de titrage acide base et peut conduire à des erreurs ou difficultés d'interprétation par la détermination d'un seul ou plusieurs points équivalents. Ces phénomènes pourraient être mieux appréhendés par des titrages thermostatés à vitesse très lente et à l'abri des carbonates.

Le temps d'analyse rendrait alors la méthode inapplicable à de nombreuses comparaisons entre échantillons de sols. La durée d'un titrage par la méthode mise au point est actuellement de 20 mm et fournit un chiffre d'acidité d'échange globale (Al + H).

L'étude nous a permis d'établir une relation d'équivalence entre deux méthodes de mesures de l'acidité d'échange au KCl N : la double extraction et la percolation. Il reste à vérifier cette relation sur d'autres types de sols

BIBLIOGRAPHIE :

- AKITT J.W., GREENWOOD N.N., KHANDELWAL B.L. & LESTER G.D., 1972 - A nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerisation of the hexa-aquo-aluminium (III), *J. of Chem. Soc. Dalton*, 604-610.
- BOTTERO J.Y., 1979 - *Etude de l'hydrolyse des solutions aqueuses de chlorure d'aluminium*. Thèse doct. pro-sci., Institut National Polytechnique, Ecole Nationale Supérieure de Géologie appliquée et de prospection minière, 113 p.
- ESPIAU P. & PEYRONEL A., 1976, L'acidité d'échange dans les sols-Méthode de détermination de l'aluminium échangeable et des protons échangeables, *Sci. du Sol*, 3, 161-175.
- ESPIAU P. & PEDRO G., 1980 - Caractérisation du complexe d'échange des sols acides. Le taux d'acidité d'échange et sa signification pédogénétique sous climat tempéré, *Ann. Agro.*, 31, 4, 636-653.

- ESPIAU P., 1986, *Contribution à l'étude du complexe absorbant des sols acides à charges mixtes*, Thèse d'état, Un. Sci. Techn. du Languedoc, Montpellier.
- GELOSO M. & FAUCHERE J., 1948 - Sur l'hydrolyse du nitrate d'aluminium, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 227, 200-202.
- GUILLET B. & SOUCHIER B., 1979, "Les oxyhydroxydes amorphes et cristallins dans les sols" in *Pedologie* 12, DUCHAUFUR et SOUCHIER ed., Masson.
- JOHANSON G., 1960 - On the crystal structure of some basic aluminium salts, *Acta Chem. Scand.*, 14, 3, 771-773.
- JOHANSON G., 1962 - The crystal structure of $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$, *Acta Chem. Scand.*, 16, 2, 403-420.
- KENTTAMAA J., 1955 - The hydrolysis of aluminium chloride, *Acad. Sci. Fen. Ann.*, Ser. A, Sec. II, 67.
- KUBOTA H., 1956 - Properties and volumetric determination of hydroxylation of aluminium ion. University Microfilms international, *Ann. Arbor.*, Michigan, 127 p.
- PANSU M. & LOUSTALAN B., 1990, *Le logiciel MIDAS de gestion de l'information analytique*, ORSTOM coll. LogORSTOM, 80 p/2 disquettes.
- ROUILLER J., GUILLET B. & BRUCKERT S., 1980, Cations acides échangeables et acidité de surface - Approche analytique et incidence pédogénétique, *Sci. du Sol*, 2, 161-175.
- SCHOFIELD R.K. & TAYLOR A.W., 1954 - The hydrolysis of aluminum salt solutions, *J. Chem. Soc.*, 4445-4448.

Etude de la sélectivité d'échange K - Ca dans divers sols tropicaux. Effet de la matière organique.

F. SONDAG, ORSTOM, Bondy , C. FELLER, ORSTOM/CPB, Nancy
et L. DELCAMBRE, ORSTOM, Bondy

Introduction

La connaissance des propriétés d'échange des cations Ca, Mg, K, Na, NH₄ est à la base de la compréhension des mécanismes de lixiviation ou de rétention des éléments fertilisants et de leur fourniture à la plante. Elle permet également de mieux comprendre les modes de fonctionnement des sols en liaison avec le type de complexes échangeurs présents: phyllosilicates 1/1, 2/1, minéraux amorphes, oxy-hydroxydes, matières organiques. Ces constatations prennent toute leur importance dans les régions tropicales du fait de l'intensité des lessivages et de la rapidité des néoformations.

L'approche la plus courante lors de l'étude des complexes d'échange consiste à mesurer la capacité d'échange cationique et à doser la teneur en chaque cation échangeable. Ces deux paramètres permettent de se faire une idée de l'état du complexe d'échange de l'échantillon. Il existe toutefois une large polémique quant au mode opératoire le mieux adapter à ces déterminations: conditions de pH, agent désorbant, méthode de percolation ...

Un autre mode d'approche consiste à essayer d'évaluer la capacité d'un sol à fixer préférentiellement un cation par rapport à un autre de manière à déterminer s'il présente sous certaines conditions une **sélectivité** pour l'un d'eux. On approche de la sorte le fonctionnement réel du sol lorsqu'il est soumis à de conditions variables de percolation.

Mesure des isothermes d'échange

La construction des isothermes d'échange se fait en mettant successivement en contact un échantillon avec une solution contenant une quantité totale de cations constante mais avec des proportions variables de ceux-ci. Dans notre cas, nous avons étudié la sélectivité K-Ca en utilisant des solutions 0,01 N, ce qui signifie que la somme K + Ca est toujours égale à 10 milliéquivalents/l. Pour tracer l'isotherme, nous avons utilisé 8 points de mesure défini par une progression du rapport K / \sqrt{Ca} (Tableau 1), ce afin de faciliter les calculs ultérieurs.

Des saturations successives sont réalisées jusqu'à ce que l'échantillon n'adsorbe plus ni K ni Ca. On désorbe alors ces deux cations à l'aide de chlorure d'ammonium et l'on dose K et Ca par émission ou absorption atomique. Tout au long de l'opération, le pH de la solution est mesuré ainsi que Al afin de vérifier qu'il ne participe pas à l'échange.

Tableau 1
Composition des solutions d'équilibrage
(normalité totale = 0,01; N_K et N_{Ca} = fraction équivalente K et Ca)

K/\sqrt{Ca} (môle/L) ^{1/2}	K mmôle/l	Ca mmôle/l	N_K	N_{Ca}
0,2	0,44	4,78	0,044	0,956
0,4	0,86	4,57	0,086	0,914
0,8	1,64	4,18	0,164	0,836
1,6	2,99	3,50	0,299	0,701
2,4	4,12	2,94	0,412	0,588
3,2	5,04	2,48	0,504	0,496
6,6	7,45	1,27	0,745	0,255
29,6	9,78	0,11	0,978	0,022

Les valeurs de K et Ca obtenues pour les différentes saturations permettent de calculer un coefficient de sélectivité en utilisant les fractions équivalentes de K et Ca. Divers coefficients ont été proposés; celui de GAPON est le plus généralement utilisé. Il est égal à

$$K_G = \frac{N_K / N_{Ca}}{KAR}$$

où KAR ("Potassium adsorption ratio") est défini comme étant le rapport des activités en solution

$$KAR = \frac{a_K}{\sqrt{a_{Ca}}}$$

Le calcul de KAR implique donc de connaître les coefficients d'activité des ions en solution γ_K et γ_{Ca} , que l'on peut faire en connaissant la force ionique I de la solution

$$\gamma_i = -0,509 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I$$

Un autre coefficient est celui de Vanselov qui utilise les fractions molaires des ions en phase surface au lieu des fractions équivalents

$$K_V = \frac{M^2_K / M_{Ca}}{KAR^2}$$

ou celui d'Argersinger

$$K_A = \frac{N^2_K / N_{Ca}}{KAR^2}$$

Le tracé de l'isotherme se fait en utilisant la modélisation définie par Delvaux et Duffey (1989) et Fontaine et al. (1989) qui proposent un modèle à deux sites, les uns ayant une grande sélectivité potassique, les autres une faible sélectivité.

Ceci revient à écrire que

$$CEC_T = CEC_1 + CEC_2$$

où CEC_1 correspond à la CEC des sites les plus spécifiques pour K caractérisés par un coefficient de sélectivité K_{V1}

et CEC_2 correspond à la CEC des sites moins spécifiques pour K caractérisés par un coefficient de sélectivité K_{V2}

Si on désigne par α la proportion de sites sélectifs pour K, on peut écrire

$$\alpha = \frac{CEC_1}{CEC} \quad \text{et} \quad (1 - \alpha) = \frac{CEC_2}{CEC}$$

Ces deux fractions de la CEC, présentant des affinités différentes pour K chiffrées par des coefficients K_{V1} et K_{V2} , seront saturés différemment par cet ion bien qu'elles soient en équilibre avec une solution de même concentration totale C_0 (0,01N ici) et de même fraction équivalente N_K . Un développement mathématique simple permet de montrer que

$$N_K = \alpha N_{K;1} + (1 - \alpha) N_{K;2}$$

avec

$$N_{K;1} = \sqrt{\frac{K_{V1} \cdot KAR^2}{4 + K_{V1} \cdot KAR^2}}$$

$$N_{K;2} = \sqrt{\frac{K_{V2} \cdot KAR^2}{4 + K_{V2} \cdot KAR^2}}$$

Ces diverses équations permettent d'établir l'isotherme d'échange K - Ca. Un traitement informatisé des données a été mis au point pour cela. Il trace l'isotherme d'échange à partir des points expérimentaux et permet d'évaluer la sélectivité éventuelle de l'échantillon. Une courbe passant au dessus de la diagonale du graphique représentant la variation de N_K adsorbé en fonction de N_K en solution indique une sélectivité potassique de l'échantillon. Cette diagonale représente en effet l'isotherme de sélectivité K nulle. Le traitement mathématique des valeurs mesurées permet en plus d'estimer la valeur des coefficients de sélectivité des deux types de sites (K_{V1} et K_{V2}), la proportion de sites sélectifs pour K (α), la capacité d'échange de l'échantillon ainsi que la variation d'énergie libre de la réaction d'échange (ΔG_0).

Application à divers sols tropicaux

La modélisation retenue a été développée à l'occasion d'une thèse sur des problèmes de déficience potassique dans le cas particulier des bananiers au Cameroun (Delvaux, 1988). Cette problématique visait spécifiquement l'étude de sols volcaniques, particulièrement des sols à halloysite.

Nous avons pour notre part développé cette méthode pour l'étude du rôle de la matière organique sur les propriétés de surface. Son application a été faite sur divers sols tropicaux: andosols, ferrisols, oxysols, sols sableux

Pour cela, les échantillons ont été étudiés avant et après traitement à H_2O_2 et des fractions granulométriques d'un même échantillon ont été traitées séparément.

En ce qui concerne les données de la littérature à propos de la sélectivité K des phases minérales rencontrées:

- les halloysites sont considérées comme sélectives de K;
- les allophanes sont plutôt sélectives pour Ca;
- la matière organique serait plus sélective pour Ca.

Séquence sur substrat volcanique

A1TC et COM 34 (Fig. 1 a et b) : andosols. Ces échantillons ne montrent aucune sélectivité K ou Ca, ce qui correspond bien au comportement attendu des andosols puisque l'allophane ne possède pas de sélectivité potassique

RL ap et B1TC (Fig. 2 a et b) : sols bruns à halloysite. Forte sélectivité K, entièrement supprimée par traitement H_2O_2 en même temps qu'apparaît une sélectivité Ca aux saturations élevées.

T85 (Fig. 3) : ferrisol. Cet échantillon présente une légère sélectivité pour K mais avec peu de sites sélectifs (17%) ; une faible sélectivité Ca apparaît aux fortes saturations. Après traitement H_2O_2 , la sélectivité K est encore moindre, alors que la CEC reste inchangée.

Autres sols

MSP4 (Fig. 4): oxysol sous forêt. On n'observe pas de sélectivité K ni d'effet de la matière organique

A3775 (Fig. 5a) : vertisol sous prairie, riche en m.o. ($\pm 40\%$)

A3770 (Fig. 5b) : idem sous maraîchage

Ces échantillons ne présentent pas de sélectivité K mais plutôt une sélectivité pour Ca. Ces sélectivité ne sont pas influencées par la matière organique, que ce soit après culture ou après attaque H_2O_2 .

TNR 10-1 (Fig. 6) : sol sableux. Il existe des sites très sélectifs pour K mais en très faibles proportion (5%) et nombre (CEC faible); cet échantillon présente par contre une sélectivité Ca marquée, mais on ne remarque pas d'effet m.o.

Influence de la granulométrie

T85

Quatre fractions granulométriques ont été isolées sur cet échantillon et l'isotherme d'échange de chaque fraction a été déterminé (Fig. 7). On se rappellera que pour l'échantillon global (Fig. 3), $K_{V1} = 9500$ et $\alpha = 0,17$; dans les fractions granulométriques séparées, on constate que la fraction sableuse possède une sélectivité marquée pour K mais avec une CEC très faible alors que les autres phases n'ont qu'une sélectivité K peu marquée. La faible sélectivité globale pour K semble donc provenir essentiellement de la fraction la plus grossière étudiée ($> 20 \mu\text{m}$)

Conclusions

Les principales conclusions que l'on a pu tirer de cette étude sont que:

- il existe une sélectivité K uniquement pour les échantillons à halloysite;
- les andosols étudiés ne présentent ni sélectivité K ni Ca marquée;
- les autres sols étudiés présentent généralement plutôt une sélectivité Ca;
- on n'observe aucune influence de la matière organique sur la sélectivité K

Bibliographie

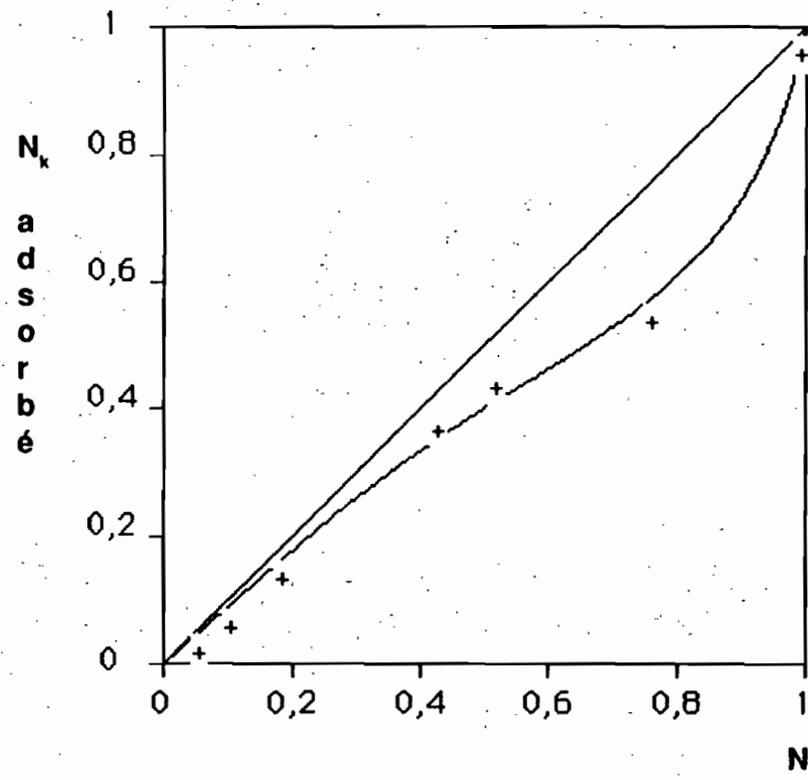
DELVAUX, B., 1988. Constituants et propriétés de surface des sols dérivés de pyroclastes basaltiques du Cameroun Occidental. Approche génétique de leur fertilité. Thèse U.C.L., Fac. Sc. Agron.: 335 p.

DUFEY, J.E., DELVAUX, B., 1989. Modelling potassium-calcium exchange isotherms in soils, Soil. Sci. Soc. Am. J.: 53, 1297-1299

FONTAINE, S., DELVAUX, B., DUFEY, J.E., HERBILLON, A.J., 1989. Potassium exchange behaviour in Caribbean volcanic ash soil under banana cultivation, Plant and Soil: 120, 283-290

Figure 1 a

Echantillon A1TC

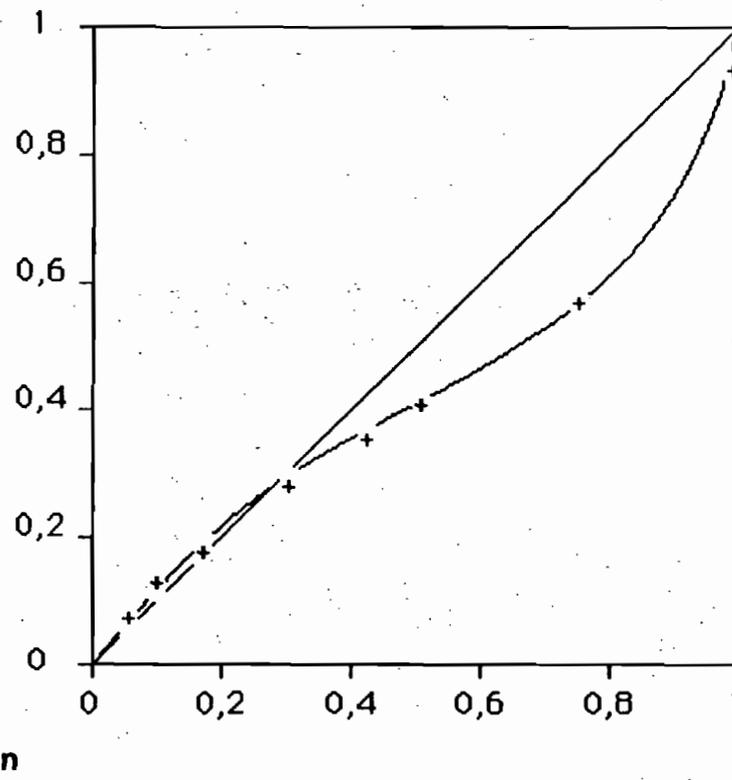


$Kv1= 600$
 $Kv2= 11,82$

$\alpha= 0,34$
 $CEC= 4,1 \text{ mé}/100\text{g}$

Figure 1 b

Echantillon COM34



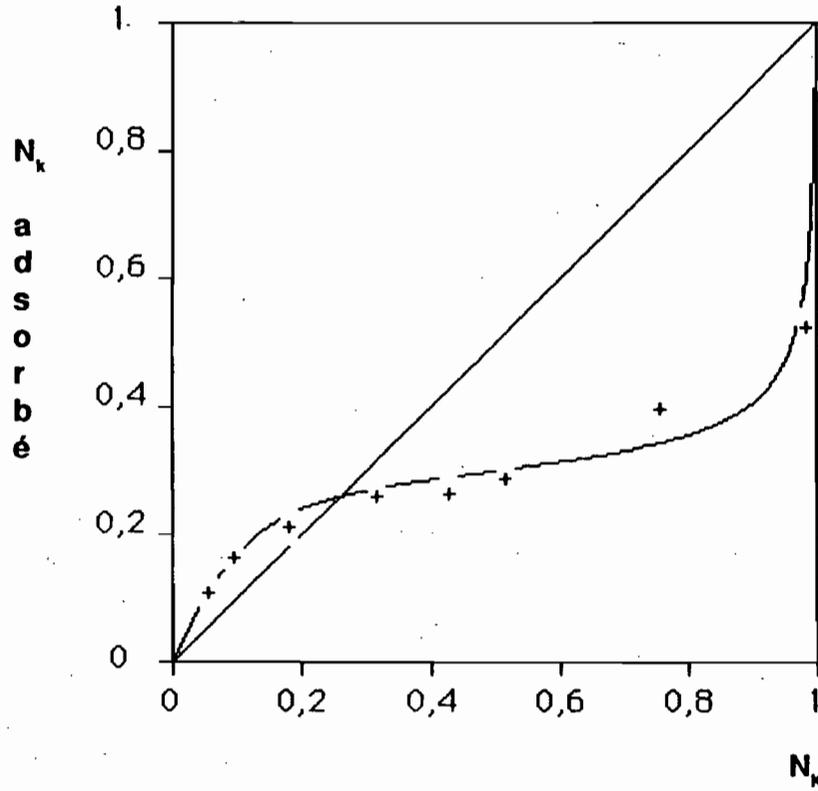
$Kv1= 1600$
 $Kv2= 13,9$

$\alpha= 0,29$
 $CEC= 14,6 \text{ mé}/100\text{g}$

Figure 2 a

Echantillon RL ap

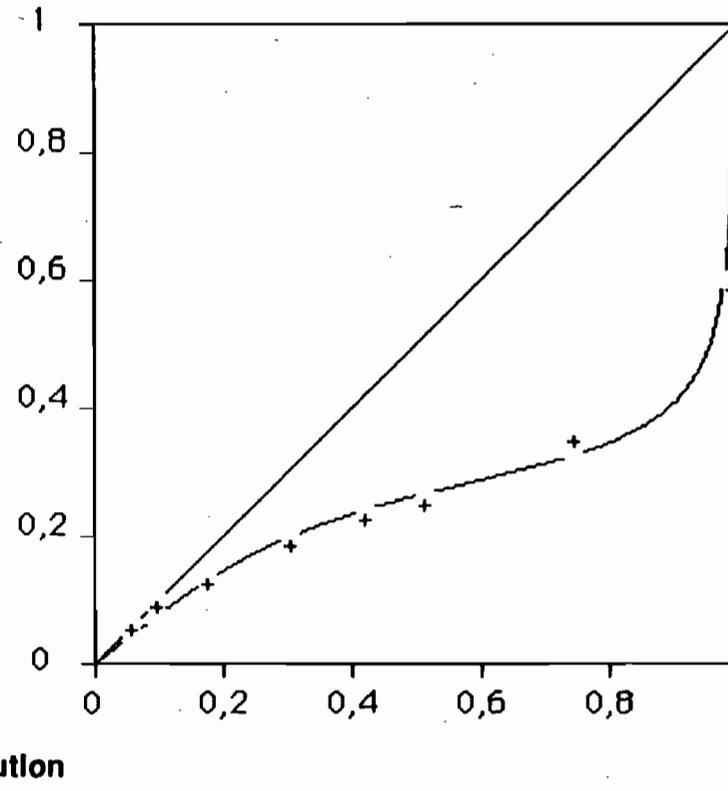
Sans traitement



$Kv1= 8000$
 $Kv2= 0,75$

$\alpha= 0,27$
CEC= 15,5 mé/100g

Après traitement H_2O_2

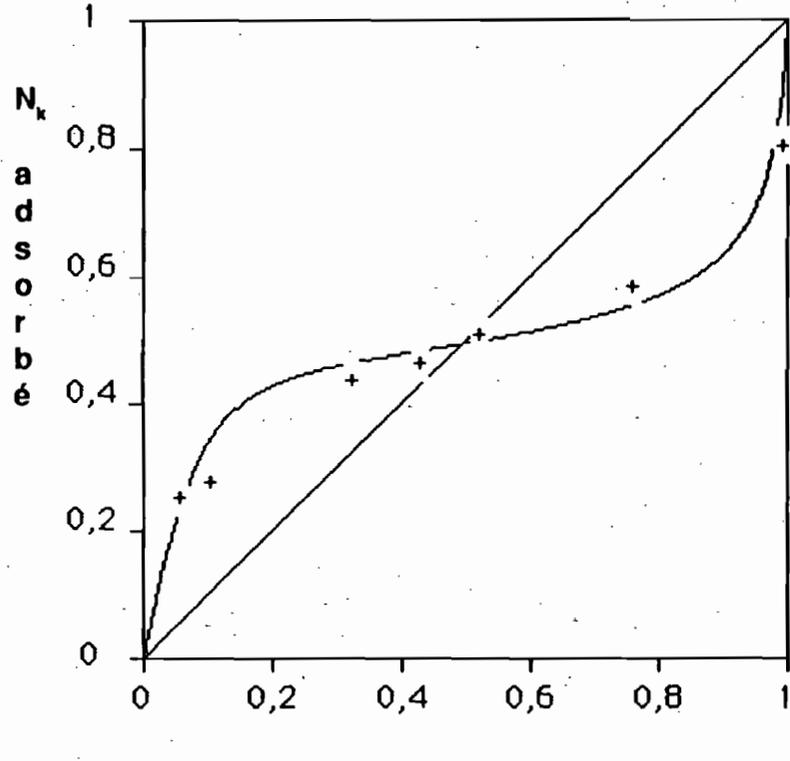


$Kv1= 1200$
 $Kv2= 0,97$

$\alpha= 0,25$
CEC= 13,8 mé/100g

Figure 2 b
Echantillon B1TC

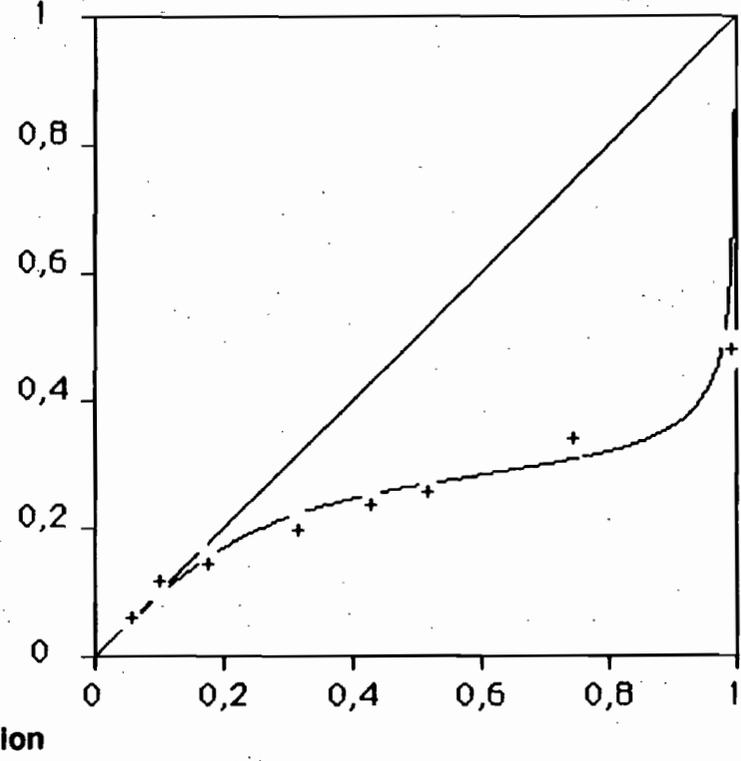
Sans traitement



$Kv1 = 4500$
 $Kv2 = 2,3$

$\alpha = 0,47$
 $CEC = 13,0 \text{ mé}/100\text{g}$

Après traitement H_2O_2



$Kv1 = 1900$
 $Kv2 = 0,39$

$\alpha = 0,26$
 $CEC = 16,3 \text{ mé}/100\text{g}$

Figure 3

Echantillon T85

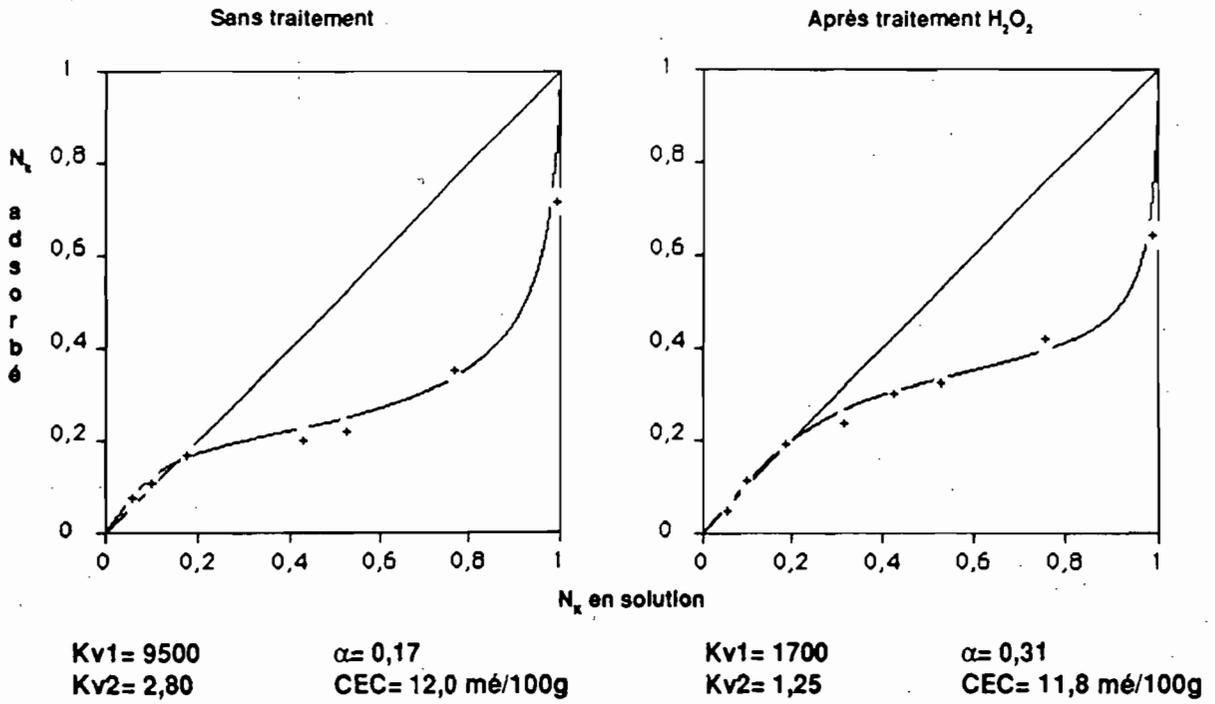


Figure 4

Echantillon MSP4

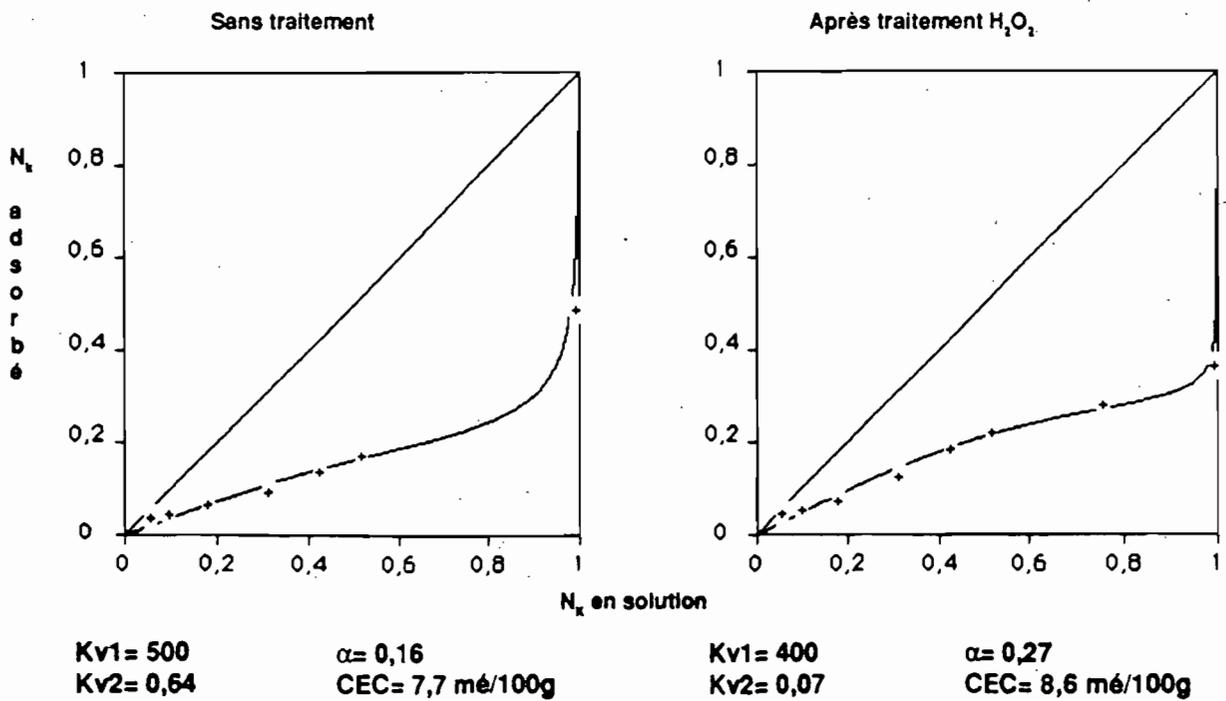


Figure 5a

Echantillon A3775

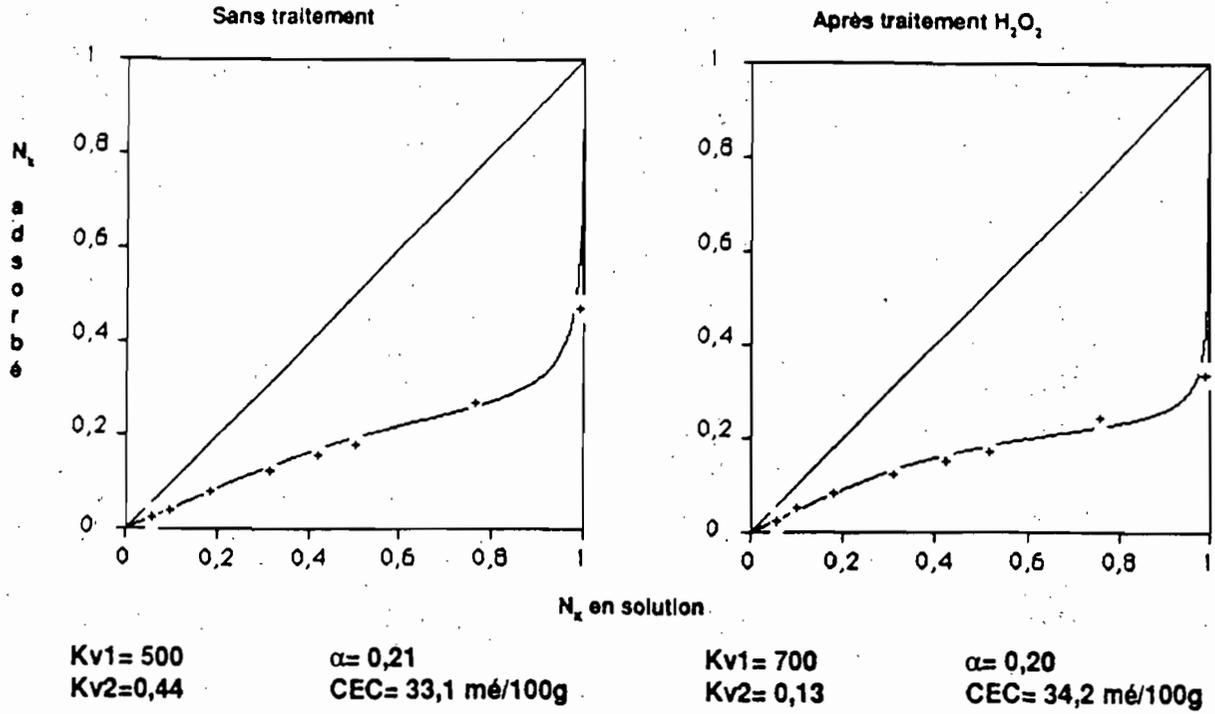


Figure 5b

Echantillon A3770

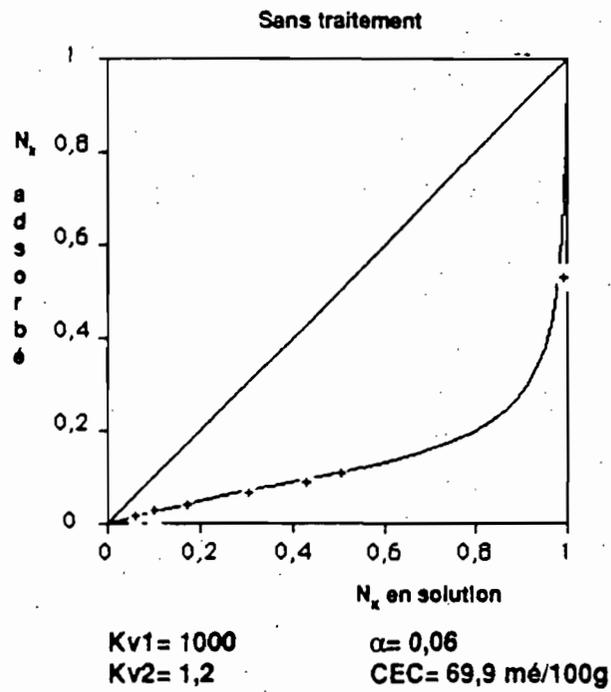
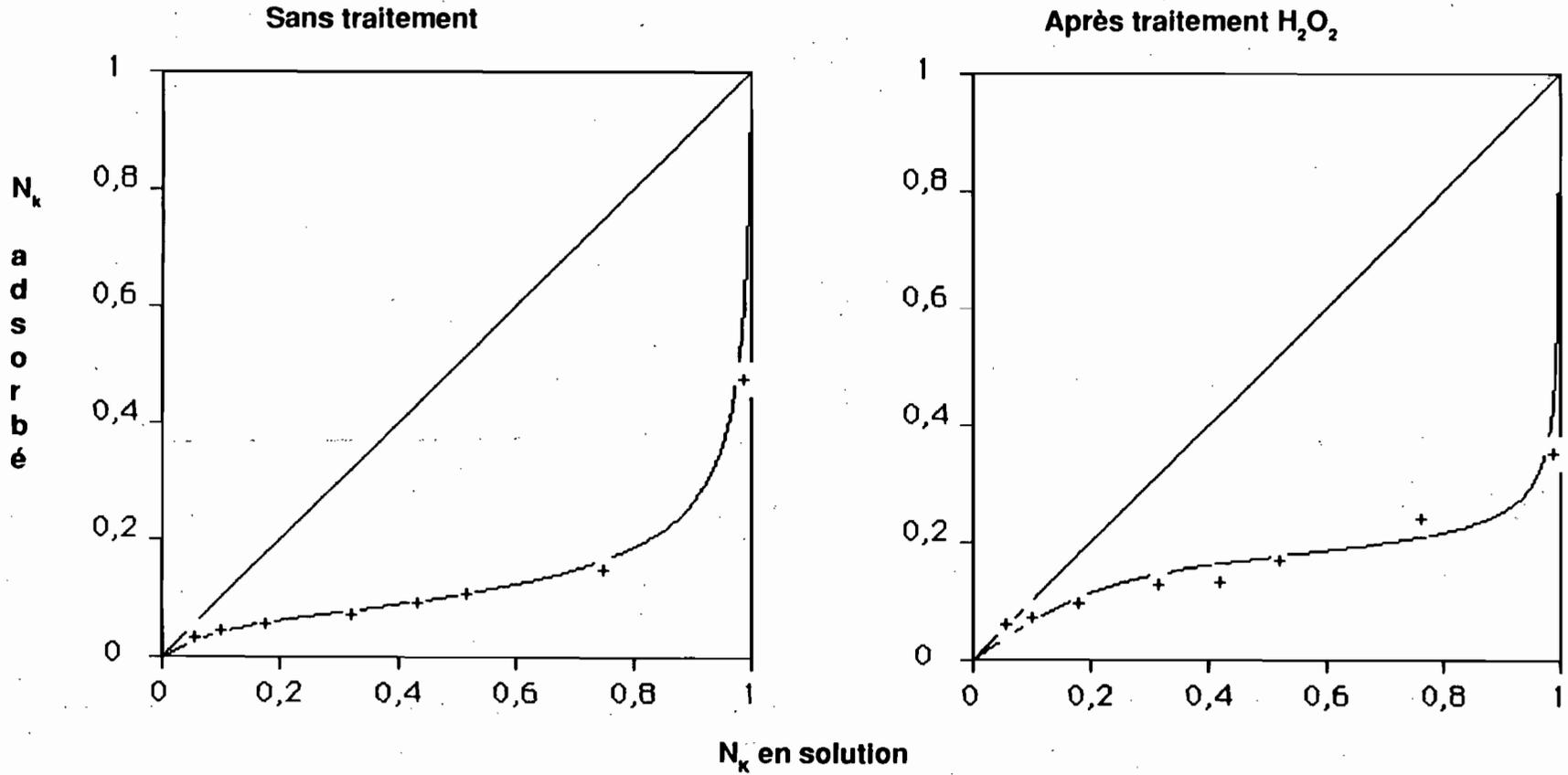


Figure 6

Echantillon TNR 10-1



$Kv1 = 10\ 000$
 $Kv2 = 1,10$

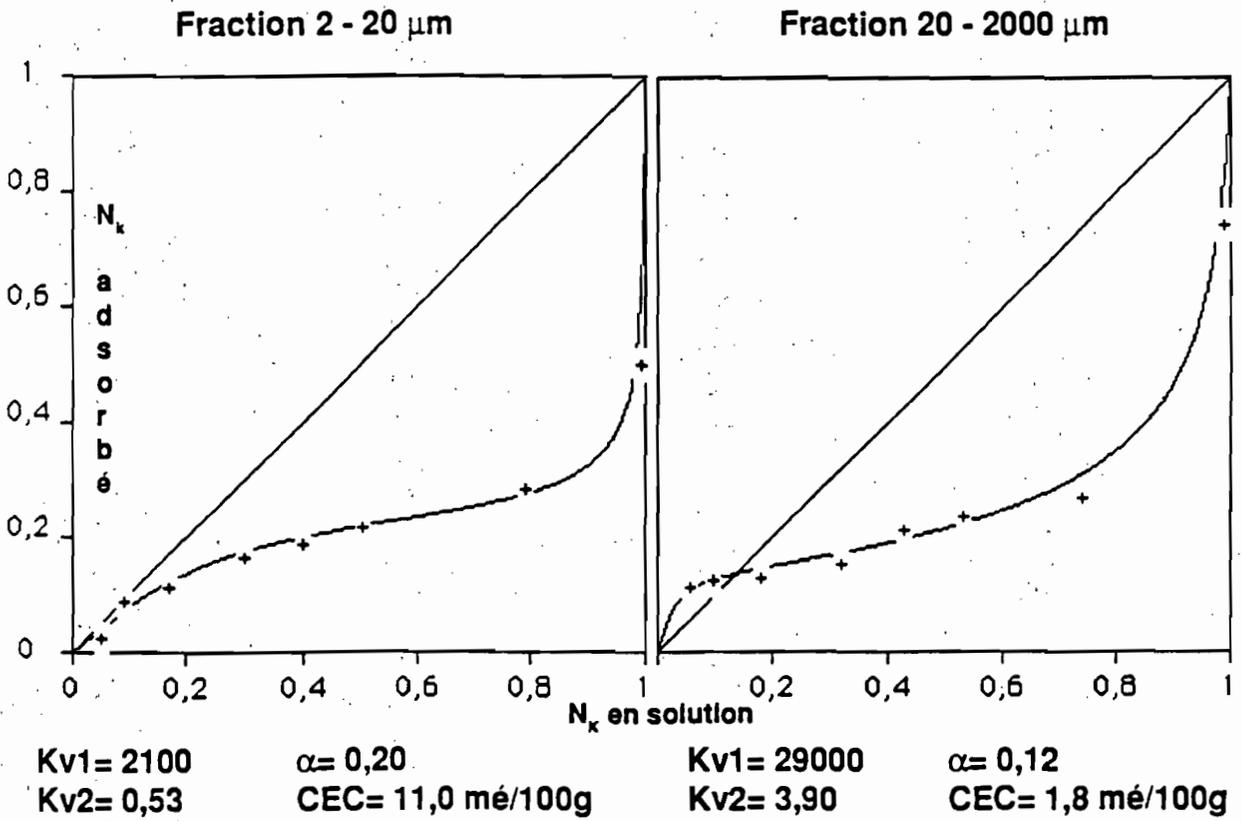
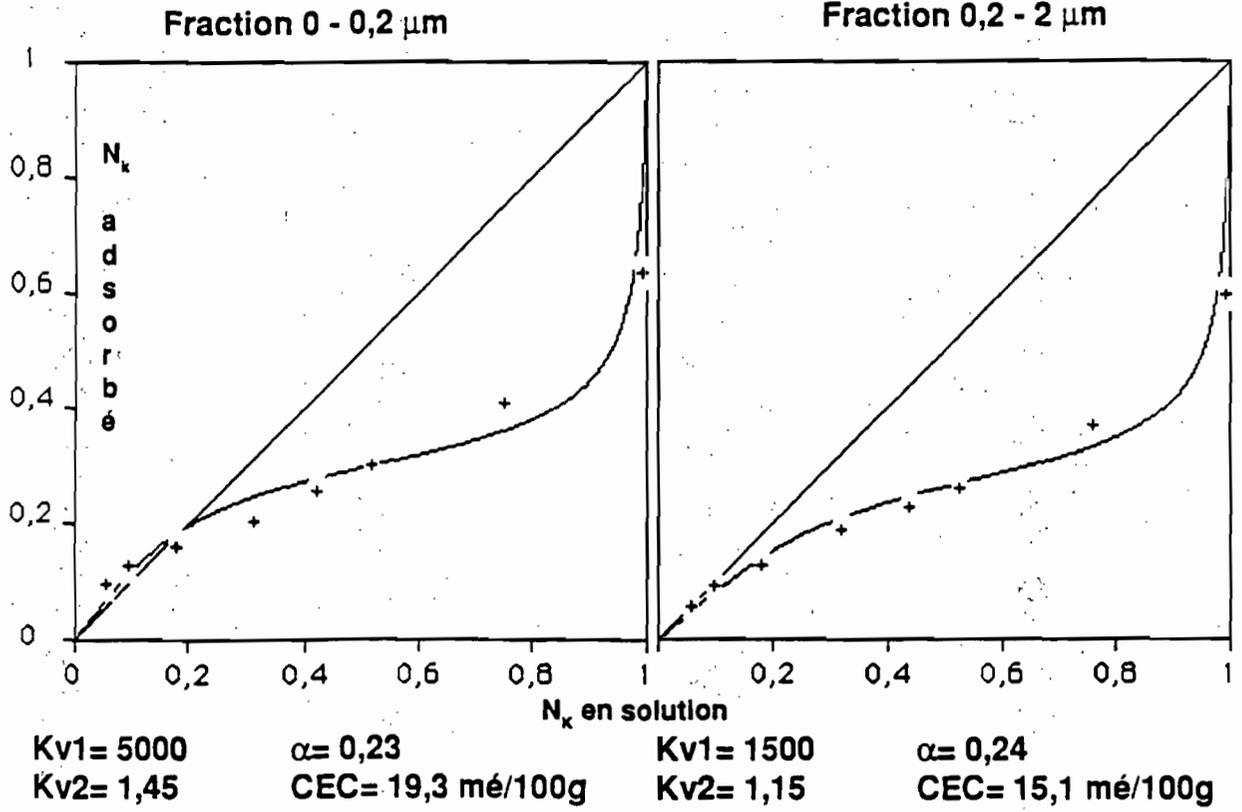
$\alpha = 0,05$
CEC = 4,3 mé/100g

$Kv1 = 2400$
 $Kv2 = 0,25$

$\alpha = 0,16$
CEC = 4,3 mé/100g

Figure 7

Echantillon T85



PROPRIETES EXIGEEES DE L'ANALYSE EN FONCTION DE SON OBJECTIF

RELATION ENTRE LE DEMANDEUR D'ANALYSE ET LE CHIMISTE RESPONSABLE

par M. PINTA

Toute analyse chimique répond à un objectif se situant dans le cadre d'une recherche précise; on peut définir l'analyse élémentaire comme la détermination ou le dosage d'un ou plusieurs éléments dans un milieu donné (roche, sol, végétal, eau..)

L'objectif de l'analyse, tel qu'il ressort des études et recherches de l'ORSTOM sera, par exemple:

- la caractérisation d'un milieu géologique, la recherche des éléments dans les profils géologique, pédologique, ou d'altération, la prospection géochimique...
- la formation et la conservation des sols, la recherche de la fertilité des sols, le contrôle des amendements...
- l'analyse foliaire et la recherche de carences ou toxicités..
- la qualité des eaux en fonction de leur perspective d'utilisation : irrigation, drainage, eaux d'alimentation, la recherche de pollution..

Les qualités principales d'une analyse sont :

- la *sensibilité*, qui intéresse surtout la recherche des éléments traces,
- la *précision*, propriété de l'analyse de donner des résultats "répétables",
- la *justesse*, propriété de l'analyse de donner des résultats aussi proches que possible de la valeur "*vraie*".

Secondairement on peut encore citer le *prix de revient* et la *rapidité* de l'analyse.

Le chercheur responsable sait ou doit savoir les exigences imposées aux analyses demandées :

- nature des éléments recherchés
- niveaux des teneurs présumées (p. 100, p. 1000, p.p.m., p.p.b.)
- précision et justesse souhaitées pour chacun des éléments demandés.

Cependant, ces exigences ne sont pas toujours perçues comme il le faudrait par le demandeur d'analyse, et, solution de facilité, le chercheur a trop souvent tendance " *a priori* " à faire confiance à l'analyste (ou au Laboratoire responsable), se réservant toutefois le droit " *a posteriori* " d'en commenter la qualité des résultats.

A l'inverse, si le chercheur n'est pas toujours à même de préciser ses exigences, le chimiste chargé de l'analyse connaît ou doit connaître parfaitement ses méthodes analytiques et leurs propriétés (limite de sensibilité, précision, justesse pour chaque élément) et se doit d'en faire part au demandeur d'analyse qui, impérativement donnera son avis avant que ne débute le travail; ce dialogue, cette collaboration est aujourd'hui indispensable à la qualité de la recherche.

Quelques exemples d'analyses classiques de roches, sols végétaux, eaux, portant sur les éléments majeurs et les éléments traces sont proposés; partant de là on peut discuter des moyens permettant éventuellement d'améliorer, mais seulement si la nécessité l'exige, les performances de l'analyse.

Objectifs de l'analyse

- Caractérisation du milieu : roches, minéraux, sols.
- Répartition des éléments dans le profil, géologique, pédologique.
- Formation et conservation des sols
- Fertilité et contrôle des amendements
- Analyse foliaire, carence et toxicité minérales
- Relation sol-plante
- Qualité et composition chimique des eaux en fonction de leur utilisation : irrigation, drainage, transport de matière, eaux d'alimentation, pollution...

Propriétés de l'analyse

Précision ou fidélité

Propriété de l'analyse de donner des résultats aussi proches que possible les uns des autres, lorsqu'elle est répétée un grand nombre de fois.

La précision se détermine par l'écart-type σ d'une série n de mesures ($n > 12$)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_0 - \bar{x})^2}{n-1}}$$

L'erreur % est mesurée par le C.V.

$$\text{C.V. \%} = \frac{\sigma \times 100}{x_0}$$

Rappelons que la précision est + ou - 2 σ avec une probabilité de 0,95.

Justesse

L'erreur de justesse est définie par l'écart entre la valeur trouvée x et la valeur vraie x_0 :

$$\text{erreur \%} = \frac{|x_0 - x|}{100}$$

Analyse des eaux - Dosage des éléments traces

	Teneur p.p.b	Méthode	Détection p.p.b.	Précision erreur %	Justesse erreur %
Li	5-50	SEF	2	5	
Cr	0,1-10	SAAE SICP ICP-MS	5 2 0,2	10-20 5 -	
Mo	0,5-3	SAAE SICP	5 2	10-20 5	
Co	0,01-4	SAAE SICP ICP-MS	1 2 0,2	10-20 5 -	
Cd	0,0-2	SAAE SICP ICP-MS	0,1 5 0,1	10-20 5 -	
Pb	0,0-5	SAAE SICP ICP-MS	1 10 1	10-20 5 -	

Analyse de roches - Eléments majeurs

Solubilisation après fusion alcaline : 0,1g dans 100 ml

	Teneur %	Méthode	Précision erreur %	Justesse erreur %
Al	2-10	SICP	1-2	1-2
Mg	0,1-20	SICP SAAF	1-2 1-2	2-4 2-5
Ti	0,01-1	SICP SAM	1-5 2-3	2-8 3-6
Mn	0,05-0,2	SAAF	2-5	2-5

Eléments traces

Solubilisation par attaque acide : 1g dans 100 ml

	Teneurs p.p.m.	Méthode	Détection p.p.m.	Précision erreur %	Justesse erreur %
Co	2-50	SAAE	0,1	10-20	5-10
Cu	10-200	SAAF	1	5-10	10-20
Mo	1-20	SAAE	0,5	10-20	5-10
Pb	10-50	SAAE	0,1	10-20	5-10
Zn	20-500	SAAF	1	5-10	10-20

UTILISATION DES ANALYSES DE LA COMPOSITION DE CERTAINES EAUX NATURELLES POUR EVALUER LES CHANCES DE SURVIE D'UNE CYANOBACTERIE ENTOMOPATHOGENE

N. MONTENY - L.I.N - BONDY

1. INTRODUCTION

Les agents bactériens de lutte biologique utilisés contre les larves de moustiques et de simules sont représentés par deux espèces, *Bacillus thuringiensis* et *Bacillus sphaericus*.

Ces bactéries possèdent une protéine toxique présente sous forme cristalline dans la spore. Cette toxine agit sur les cellules du tube digestif des larves et provoquent leur mort par dégradation des tissus de l'intestin. Le spectre d'action de ces deux espèces est légèrement différent au regard des espèces visées. Cependant, les limites à leur utilisation sont sensiblement les mêmes : à un bon niveau de toxicité pour leurs cibles respectives s'oppose l'inconvénient de leur disparition plus ou moins rapide de la zone de nutrition des larves, essentiellement par sédimentation.

Le recyclage naturel qui a été décrit pour *B. sphaericus* n'est pas suffisamment efficace pour pallier cette disparition et pour *B. thuringiensis* il n'a pas été observé. Les techniques biochimiques récemment développées et les transformations génétiques offrent la perspective d'améliorer l'efficacité de ces larvicides et de développer des méthodes nouvelles pour augmenter leur rémanence dans un milieu naturel.

Les travaux entrepris ces dernières années par plusieurs équipes concernant la biologie moléculaire de ces protéines toxiques ont pour but de déterminer quels sont les gènes responsables de leur synthèse, de

trouver les conditions de transformation de différents organismes hôtes susceptibles d'exprimer ces protéines et de subsister dans le milieu.

L'attitude des chercheurs est mitigée vis-à-vis de l'utilisation en terrain ouvert d'organismes ayant subi des transformations génétiques. On conçoit qu'après les quelques accidents écologiques survenus suite à l'introduction par l'homme d'espèces nouvelles dans un biotope, la prudence en ce domaine soit de mise. Le congrès d'Asilomar (Californie - 1975) fut la première étape dans la prise de conscience du monde scientifique devant ce nouvel outil qu'est le clonage des gènes.

L'Organisation Mondiale de la Santé pour sa part, impliquée dans plusieurs programmes de recherche visant à l'utilisation d'organismes génétiquement modifiés émet un ensemble de recommandations et attire l'attention des équipes impliquées dans ces essais sur la probabilité de transfert spontané des transposons. Ce risque bien que théorique n'est pas négligeable.

Le transfert d'un gène d'un organisme à un autre peut être réalisé par transformation génétique : le fragment d'ADN peut rester intracytoplasmique s'il est porté sur un plasmide ou encore être inséré dans le génome de l'organisme receveur. Ainsi des cellules de la cyanobactérie *A. nidulans* R₂ ont été transformées pour exprimer les gènes de la toxine de *B. sphaericus* par une équipe mixte CNRS-Institut PASTEUR. Grâce à la collaboration établie entre le Laboratoire de Lutte contre les Insectes nuisibles (L.I.N. - ORSTOM-Bondy) et le Laboratoire d'Enzymologie (CNRS - Gif-sur-Yvette), nous avons pu faire une étude-type de cet organisme transformé

Les cyanobactéries sont des procaryotes longtemps considérés comme des algues "bleues" en raison de la présence d'un système photosynthétique analogue à celui des chloroplastes des plantes supérieures. Des études récentes de leur ultrastructure les ont fait classer parmi les bactéries. Certaines souches acceptent la transformation génétique par les méthodes classiquement en vigueur.

La souche *Anacystis nidulans* R₂, est la souche de choix pour ces essais de transformation génétique.

Nous avons pu disposer de différents échantillons :

- souche témoin non transformée : *A. nidulans* R₂
- souches transformées portant le plasmide :

pGsp 12 : insert = déterminant génétique de 3,5 kb portant les deux gènes codant pour la toxine de *B. sphaericus* souche 1593

pGsp 73 : insert = déterminant génétique (différent du précédent) portant en plus des deux gènes codant pour la toxine, un gène codant pour la protéine enveloppe d'une vésicule gazeuse présente dans certaines souches de cyanobactéries.

Trois points essentiels ont été étudiés :

- activité sur petit mammifère
- niveau de toxicité sur larves de moustiques
- comportement en mare semi-naturelle

Le présent exposé s'attachera à développer essentiellement ce troisième point.

Une évaluation préliminaire de la toxicité de deux souches transformées a été conduite en laboratoire sur des larves de *Culex pipiens* d'élevage.

Les droites de régression "pourcentage de mortalité en fonction de la concentration en protéines" construites avec les résultats des titrages sur *Culex* des deux souches d'*A. nidulans* pGsp 12 et pGsp 73 présentent des pentes très significativement différentes (2,89 et 0,42 respectivement). Ceci indique une différence dans le niveau de toxicité des deux souches vis-à-vis des moustiques. Deux hypothèses peuvent être émises :

- la toxicité de la souche est liée au niveau d'expression et de maturation de la protéine par la machinerie génomique; les deux souches ayant été transformées par des inserts différents nous n'avons pas la preuve que l'expression de la toxine soit du même ordre dans les deux ;

- une différence de comportement alimentaire des larves vis-à-vis de ces deux produits dont la dispersion dans le milieu n'est pas identique compte tenu de leur densité différente. Il est courant d'observer que les larves de *Culex* se maintiennent en surface. Ceci correspond à des larves au repos. En réalité lorsque la profondeur de l'eau le permet, et c'est le cas au moins en élevage et dans le cas des tests en laboratoire, les larves se déplacent sur le fond des récipients, en position verticale, et filtrent les corpuscules qui ont sédimenté.

ESSAIS EN MARES SEMI-NATURELLES

Dans le but de suivre la croissance de la cyanobactérie dans un milieu aussi complexe que l'eau d'un milieu naturel, le spectre d'absorption d'une suspension de la souche étudiée a été comparé à celui de l'eau de la mare expérimentale. Trois pics d'absorption correspondant spécifiquement à *A. nidulans* peuvent être retenus ; ils se présentent aux longueurs d'onde de 440, 630 et 680 nm.

Il est possible d'avoir une bonne évaluation de la présence de la cyanobactérie dans le milieu grâce à une simple mesure de densité optique. Nous avons choisi 630 nm. Ces valeurs ont été mises en relation avec les conditions climatiques dans le but de déterminer quelles grandeurs peuvent influencer le maintien ou provoquer la disparition du micro-organisme en milieu naturel.

Deux études ont été conduites en mares semi-naturelles situées à Bondy. Afin d'éviter toute dispersion incontrôlée des souches, les mares ont été entourées d'un grillage et recouvertes d'un filet à mailles de 2 cm.

* Le premier essai a porté sur la dose et n'a concerné que le pGsp 12 : les deux mares retenues pour cette étude ont plusieurs années d'existence. Elles sont colonisées par une faune et une flore aquatiques spontanées (salamandres, grenouilles entre autres). La surface a été débarrassée des lentilles d'eau (*Lemna minor*) avant l'expérimentation. Une mare témoin permet de suivre l'évolution de la population naturelle de *Culex*. La densité larvaire dans chacune d'elles a été suivie par prélèvements aléatoires trois fois par semaine. Les données climatiques,

durée journalière de l'insolation, températures maximales et minimales au cours de la période, ont été fournies par la Météorologie Nationale.

La quantité d'inoculum d'*A. nidulans* pGsp 12 à appliquer a été déterminée par dosages préliminaires en laboratoire. La suspension de cyanobactéries a été épanchée de manière homogène à la surface de chaque mare. La première mare a été traitée à 1,2 mg de protéines par litre, la seconde à 6 mg/l.

Les résultats montrent qu'il y a effectivement eu une limitation de la population de moustiques dans les mares traitées (tableau I).

TABLEAU I. : Densité de population naturelle de larves de *C. pipiens* (valeur moyenne de trois prélèvements de 200 ml).

Temps (jours)	Mare témoin	Mare I traitée à 1,2 mg/litre	Mare II traitée à 6 mg/ litre
0	51 ± 10	12 ± 12	35 ± 5
2	241 ± 20	10 ± 3	0
6	157 ± 31	24 ± 4	0
9	207 ± 23	17 ± 5	0
12	368 ± 58	17 ± 3	0
14	344 ± 69	101 ± 15	0
16	503 ± 60	39 ± 10	0

Des prélèvements réguliers d'eau permettent d'évaluer la densité de cyanobactérie par mesure de l'absorption à 630 nm, sur le fond (D.O. au fond) et à 10 cm sous la surface (D.O. en surface)

En dépit d'une insolation et d'une température nocturne élevées, la **concentration en cyanobactéries décroît au cours du temps**, plus rapidement en surface mais également sur le fond, après un premier enrichissement dû très vraisemblablement à une sédimentation.

L'introduction d'un plasmide et l'expression d'une protéine nouvelle dans les cellules d'*A. nidulans* leur confèrent une densité telle que la bactérie ne se maintient pas en surface.

Quoiqu'il en soit le transfert des gènes de *B. sphaericus* dans un organisme susceptible de se maintenir proche de la surface n'ayant pas été probant, une autre approche a été mise en place : l'adjonction dans le plasmide vecteur d'un gène d'une autre souche de cyanobactérie codant pour la protéine enveloppe de vésicules gazeuses. Ce travail réalisé en 1988-89 par une équipe mixte CNRS-Institut Pasteur a abouti à la souche *A. nidulans* pGsp 73 dont nous avons étudié la flottabilité et le comportement en milieu naturel au cours de l'été 1989.

Les vésicules gazeuses n'ayant pu être visualisées par microscopie par l'équipe qui a réalisé la transformation, nous avons monté un dispositif expérimental destiné à observer l'effet de la transformation sur la flottabilité de la souche *A. nidulans* pGsp 73 : 100 ml d'une culture dense sont déposés au fond d'un récipient cylindrique en verre contenant deux litres d'eau de mare filtrée. La densité du milieu de culture est telle que l'échantillon se répartit sur le fond du récipient. Au cours des heures qui suivent, une différence de diffusion manifeste entraîne une répartition homogène de l'échantillon pGsp 73 ainsi que de la suspension *A. nidulans* témoin alors que l'échantillon pGsp 12 montre une tendance très nette à l'accumulation dans le bas de la colonne d'eau apportant la preuve s'il en était encore besoin de l'augmentation de sa densité consécutive à la transformation.

Dans le deuxième essai en mare semi-naturelle la comparaison a porté sur l'efficacité des transformants pGsp12 et pGsp 73 présentant une différence de flottabilité.

Trois mares identiques en surface (3 m²) et remplies trois mois auparavant d'eau de ville ont reçu un premier inoculum le 4 juillet de 2,4 mg/litre de chacune des trois souches : *A. nidulans* R₂ témoin, *A. nidulans* transformée pGsp 12 et *A. nidulans* transformée pGsp 73. Elles ont été traitées une seconde fois, respectivement avec les mêmes souches, le 2 août à 2,1 mg/l pour renouveler les observations.

Dans les mares expérimentales les valeurs de D.O. à 630 nm indiquent une disparition de la cyanobactérie en 4 à 5 jours. Néanmoins il apparaît une baisse sensible de la densité larvaire dans les mares traitées. En général, les pontes de *Culex* étaient très abondantes dans la

mare témoin et assez rares, si ce n'est inexistantes, dans les mares traitées. Il y a d'ailleurs tout lieu de croire que la faible densité larvaire tenait plus de l'absence de repopulation que de la toxicité de l'eau.

L'attractivité relative des trois souches est mise en évidence par un essai en laboratoire : dans une cage de *Culex pipiens* d'élevage sont placés trois pondoires contenant l'eau des trois mares expérimentales chargées de *A. nidulans* pGsp 12 (I), *A. nidulans* pGsp 73 (II) et *A. nidulans* R₂ (III).

CONCLUSION

L'ensemble des observations faites jusqu'alors ne permettait donc pas de justifier la disparition de la cyanobactérie de la mare semi-naturelle.

La croissance d'*A. nidulans* est tributaire de plusieurs facteurs. Des conditions optimales d'éclairement et de température ont été définies pour le maintien de cet organisme en conditions artificielles de même que la composition en éléments minéraux (RIPPKA *et al.*, 1979).

La concentration d'*A. nidulans*, surtout en surface, n'est influencée ni favorablement par le rayonnement solaire global (R_g) ni défavorablement par les températures minimales et la diminution est continue.

Il fallait donc chercher dans la composition minérale du milieu des mares expérimentales une explication à cette dégénérescence. La comparaison de la composition des deux milieux révèle un très large déficit en nitrates et en ion sodium auquel est imputable la disparition de la cyanobactérie dans le milieu étudié (tableau II).

TABLEAU II : Analyse des éléments chimiques majeurs des divers milieux impliqués dans l'expérimentation (concentrations en milliéquivalents par litre).

ion	Mare témoin	Mare traitée	Milieu optimal de culture
Ca ⁺⁺	3,97	2,67	0,39
Mg ⁺⁺	1,24	1,20	0,40
K ⁺	1,13	0,24	0,17
Na ⁺	0,92	1,00	18,35
HCO ₃ ⁻	4,12	2,12	0,75
Cl ⁻	1,63	1,55	0,39
PO ₄ ⁻	0,02	0,01	0,17
NO ₃ ⁻	0,01	0,03	17,60
SO ₄ ⁻⁻	1,71	1,54	0,40
pH	7,5	7,5	7,4

L'importance des nitrates pour un organisme autotrophe est bien connue. Si les normes de sécurité pour l'eau potable (< 50 mg NO₃⁻/l) imposent une limitation à l'épandage des "engrais azotés", l'agriculture intensive est à l'origine d'un enrichissement permanent en nitrates des eaux de ruissellement. Il serait donc intéressant de vérifier la viabilité d'*A. nidulans* dans des eaux chargées en nitrates.

Le mauvais maintien d'*A. nidulans* dans nos mares expérimentales au cours d'une période climatiquement favorable n'est pas la preuve de la non applicabilité du produit dans d'autres conditions.

Etude izoenzymatique d'une espèce de Poux de l'homme (*Pediculus humanus*)

M.F. RIANDEY (ORSTOM-Bondy)
B. FOKAM SIMO (Cameroun)

INTRODUCTION :

Cette espèce, sensible, étudiée par Valade (1985) est élevée au laboratoire de Lutte contre les Insectes Nuisibles de Bondy dans le but de tester les produits pédiculicides des fabricants, afin de dire si oui ou non ces produits sont efficaces, c'est-à-dire s'ils tuent ou non les poux.

L'élevage est conservé sensible car aucun des poux ayant subi les tests ne revient dans l'élevage. Il est éliminé de toutes façons, que le résultat soit positif ou négatif.

Depuis quelques temps déjà, une recrudescence de poux est observée principalement dans les écoles et certains parents se désolent de ne pouvoir débarrasser la tête de leurs enfants de ces parasites. Autrement dit, il semble que les produits de lutte ne soient plus aussi efficaces qu'autrefois. Devant cette constatation, il nous a semblé urgent d'essayer de comprendre le mécanisme de résistance des poux aux insecticides comme cela est en cours pour les insectes vecteurs de parasites que sont certains moustiques.

Dans ce travail, il n'est que très peu question de résistance proprement dite. Notre but a été surtout de caractériser cette espèce de référence puisque réputée sensible, pour pouvoir la comparer à d'autres, les populations naturelles qui, elles, seraient résistantes.

L'essai de caractérisation de cette espèce s'est fait grâce à une méthode très largement utilisée depuis quelques décennies et qui est l'électrophorèse et plus particulièrement en ce qui nous concerne l'électrophorèse d'isoenzymes.

ELECTROPHORESE D'ISOENZYMES - DEFINITIONS

Les enzymes sont des protéines qui ont pour fonction d'être des catalyseurs biologiques.

- En tant que protéines, ce sont des macromolécules constituées de longues chaînes d'acides aminés dont les résidus possèdent des charges individuelles. La résultante de ces charges individuelles confère à la protéine une charge nette. Nous travaillons en gel d'amidon et dans cette sorte de gel, l'encombrement stérique de la molécule ne joue pas. Donc, dans un gel où demeurent en solutions des protéines, la vitesse de migration de celles-ci dépend essentiellement de leur charge positive ou négative suivant les conditions (les conditions, ce sont le pH de l'extrait qui est constitué ici d'un broyat de poux homogénéisé ; le pH du gel ; le pH de la solution de bac). En théorie donc, deux protéines différant par un seul acide aminé peuvent avoir des migrations électrophorétiques différentes.

- En tant que catalyseurs biologiques, les enzymes ont une activité spécifique qui peut être visualisée sur les gels après la migration si on leur fournit leur substrat spécifique et le colorant capable de se lier au produit de la réaction enzymatique. Il apparaît donc sur les gels des bandes colorées le long des trajets de migration des échantillons, constituant ce qu'on appelle le "Zymogramme" (Hunter et Markert, 1957).

On désigne par Isoenzymes ou Isozymes les bandes apparues sur un même zymogramme (Markert et Moller, 1959) c'est-à-dire des enzymes ayant la même activité spécifique mais de mobilité électrophorétique différente.

La synthèse des enzymes est dirigée par l'Acide DésoxyriboNucléique. Du fait de la colinéarité qui existe entre la séquence des acides aminés d'une protéine et celle des bases de l'ADN constituant les gènes, deux isoenzymes peuvent donc représenter deux gènes différents ou bien deux allèles d'un même gène.

INTERPRETATION GENETIQUE DES ZYMOGRAMMES :

Les enzymes ou isoenzymes, pour être actives, peuvent être constituées d'une ou plusieurs chaînes protéiques. C'est ce qu'on appelle la structure quaternaire de l'enzyme.

Si une enzyme est active avec une seule chaîne, l'enzyme est monomère ;
si 2 chaînes sont nécessaires, l'enzyme est dimère ;
si 3 chaînes sont nécessaires, l'enzyme est trimère , *etc.* et
si de nombreuses chaînes sont nécessaires, on dit que l'enzyme est oligomérique.

Comment cela se traduit-il sur un zymogramme ? Prenons le cas le plus simple de 2 allèles codominants d'un même gène chez un organisme diploïde. Les différentes figures possibles sont résumées dans le tableau I.

Tableau I : Interprétation des zymogrammes

Enzyme	Homozygote 1	Homozygote 2	Hétérozygote	Nbre de bandes
Monomère	A ■	B ■	■ B ■ A	2
Dimère	A ■	B ■	■ BB ■ BA ■ AA	3
Trimère	A ■	B ■	■ BBB ■ BBA ■ BAA ■ AAA	4
Tétramère	A ■	B ■	■ BBBB ■ BBBA ■ BBAA ■ BAAA ■ AAAA	5
Pentamère	A ■	B ■	■ BBBBB ■ BBBBA ■ BBBAA ■ BBAAA ■ BAAAA ■ AAAAA	6
Hexamère	A ■	B ■	■ BBBBBB ■ BBBBBA ■ BBBBAA ■ BBBAAA ■ BBAAAA ■ BAAAAA ■ AAAAAA	7

MATERIEL ET METHODES :

Matériel

Avant la manipulation, les poux sont laissés à jeun pendant deux jours. Puis la veille, les lots de poux sont triés en fonction de l'âge (quatre semaines pour poux jeunes, sept semaines pour les vieux) et du sexe et on les place au congélateur à -80°C jusqu'à leur utilisation. Ils sont alors broyés et homogénéisés dans environ deux μl d'eau froide. L'extrait est absorbé par un confetti de papier Watman n° 1 qu'on dépose ensuite sur le gel d'amidon.

Electrophorèse

Les conditions opératoires sont les suivantes : système Brewer(1970) remanié par Second et Trouslot(1980) et par nous-même : plaques d'amidons horizontales à 12 % ; tampon de gel : Histidine - HCl 5 mM pH 6 ou pH 8 contenant du NaCl 2,5 mM ; tampon de bac : respectivement citrate de sodium 0,41 M pH 6 ou pH 8. Pour la migration qui dure environ quatre heures avec un courant de 9,5 V/cm , les gels d'amidon sont réfrigérés à 5°C grâce à des plaques à circulation d'eau et un cryostat.

Révélation

Elle se fait à 37°C à l'obscurité. Les gels coupés dans le sens de l'épaisseur sont immergés dans un mélange adéquat :

Pour MDH et GOT, méthode de Shaw et Prasad (1970) modifiée comme suit :

MDH : 86 ml de Tris HCl 0,1 M pH 8,5, 25 mg de NAD¹, 10 ml de malate de sodium 0,5 M, 2 ml de PMS², 2 ml de NBT³.

GOT : 100 ml Tris HCl 0,5 M pH 8,5, 200 mg d'acide aspartique, 100 mg d'acide α céto glutarique ; incubation 30 mn ; puis on ajoute 2 mg de pyridoxal phosphate et 400 mg de Fast Blue BB .

Pour IDH, LDH, PGI, PGM, méthodes de Brewer modifiées :

IDH : 100 ml Tris HCl 0,1 M pH 8,5, 20 mg NADP⁴, 1 ml de MgCl₂ 0,4 M, 200 mg de Isocitrate de sodium, 2 ml de PMS, 2 ml de NBT.

¹ NAD: Nicotinamide Adénine Dinucléotide

² PMS: Phénazine Méthosulfate (1 mg/ml)

³ NBT: Nitrobleu de Tétrazolium (10 mg/ml)

⁴ NADP: Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate

LDH : voir MDH : on remplace le malate de sodium 0,5 M par du lactate de sodium 1 M.

PGI : 45 ml de Tris HCl 0,5 M pH 8,5, 10 mg de NADP, 1 ml de MgCl₂ 0,4 M 100 mg de fructose 6 Phosphate, 2 ml de PMS, 2 ml de NBT, 5 Unités de G6PDH⁵ et 50 ml d'Agar à 2 %.

PGM : voir PGI : on remplace le fructose 6 phosphate par du glucose 1 phosphate contenant du glucose 1-6 diphosphate.

Est : méthode de Scandalios (1969) modifiée : incuber le gel 20 mn dans du tampon phosphate 0,1 M pH 6,5, jeter puis incuber 10 mn avec 97 ml de tampon phosphate et 3 ml d'un mélange de $\alpha + \beta$ naphtylacétate à 1 % chacun dans acétone ; enfin ajouter 100 mg de Fast Blue RR.

RESULTATS :

DETERMINISME GENETIQUE

Les enzymes ont été choisies en fonction de nos possibilités et aussi en fonction de leur rôle possible dans les mécanismes de résistance, les estérases en particulier. C'est ainsi que sept systèmes enzymatiques ont été révélés :

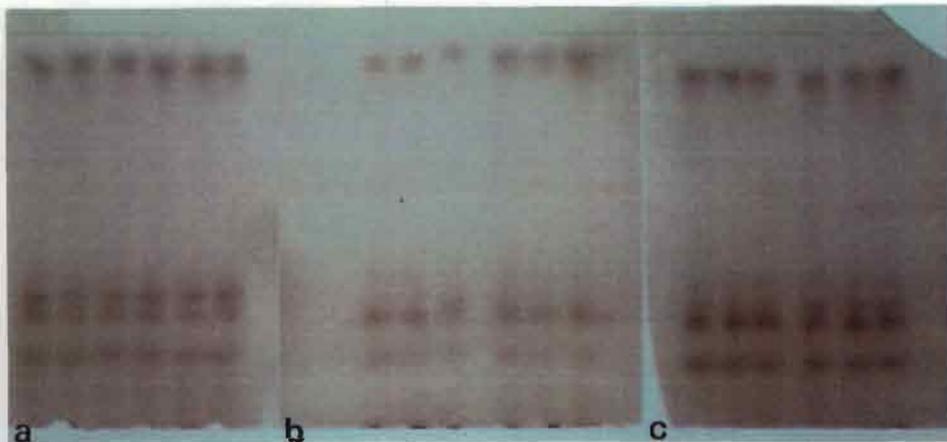
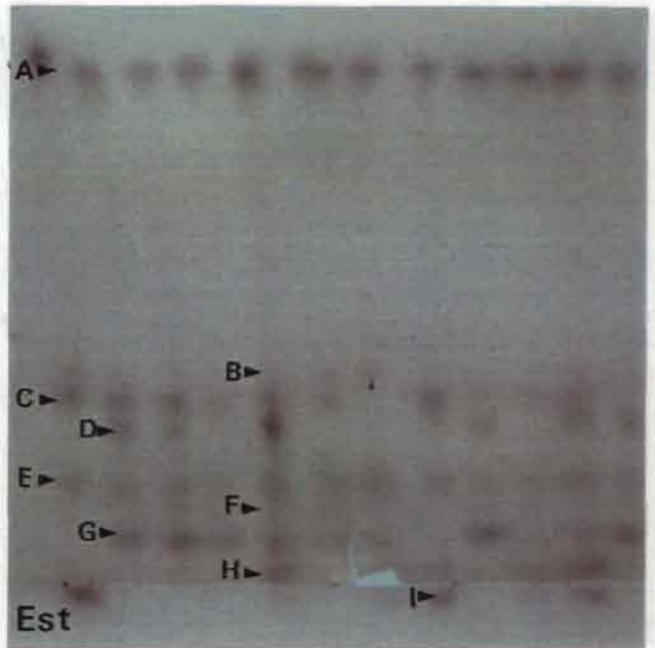
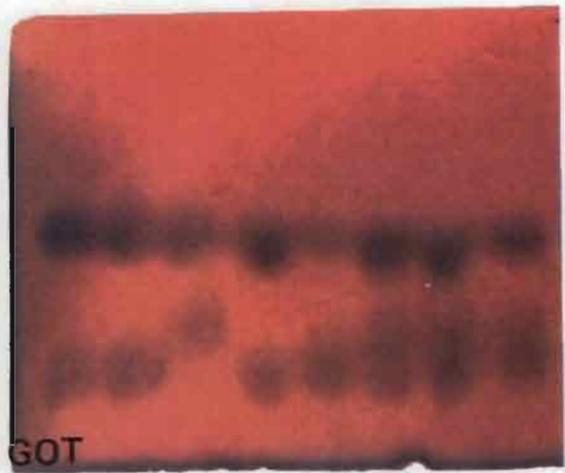
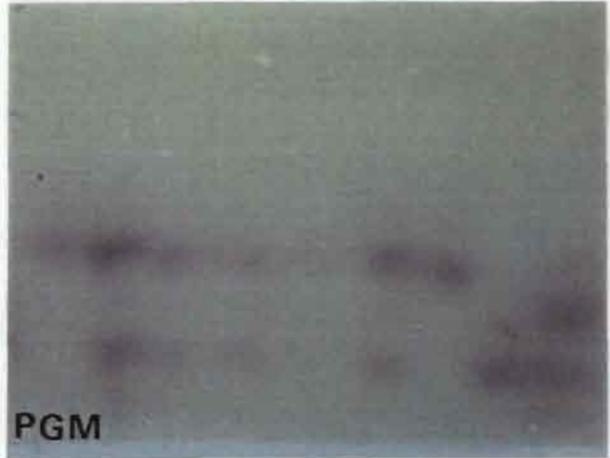
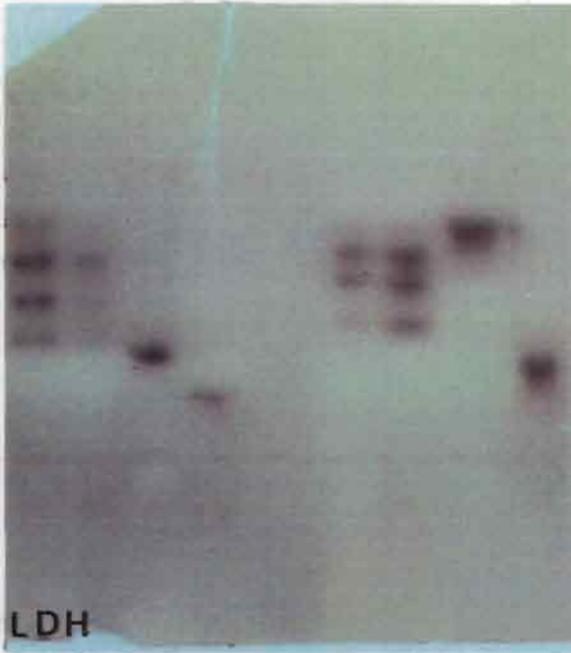
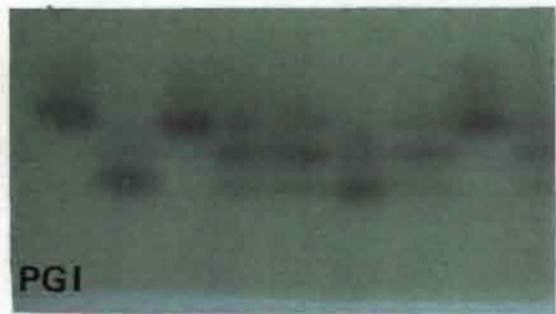
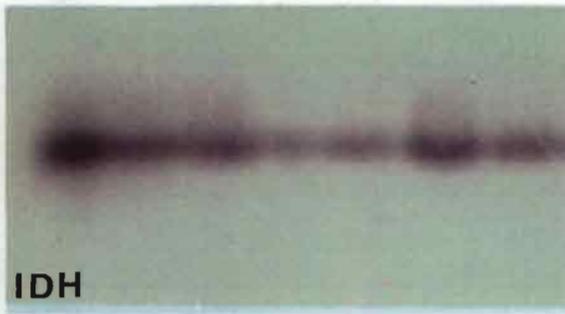
MDH : Malate déshydrogénase
IDH : Isocitrate déshydrogénase
LDH : Lactate déshydrogénase
GOT : Glutamate oxaloacétate transaminase
PGI : Phosphogluco isomérase
PGM : Phosphoglucomutase
Est : Estérases

En ce qui concerne les MDH, aucune variabilité n'a été observée et de plus, les zymogrammes étaient assez confus. Pour les autres enzymes (voir planche photo), les remarques suivantes peuvent être faites :

IDH : aucune variabilité n'a été observée mais par contre le zymogramme est très clair. N'ayant pas de variabilité, on ne peut rien conclure quand à la pluralité des chaînes constituant l'enzyme.

LDH (pH 8) : on observe une variabilité importante. Par analogie avec ce qu'on trouve en général pour les LDH, l'observation des zymogrammes fait penser à la présence de deux gènes et d'une enzyme tétramère. Les deux enzymes présentes peuvent avoir des activités différentes suivant qu'elles proviennent de deux organes différents et cela expliquerait les intensités

⁵ G6PDH : Glucose 6 Phosphate Déshydrogénase



Inhibition des Estérases:
a) Témoins
b) + Fénirothion
c) + Esérine

variables que nous observons. Ici, plus de cinq positions de bandes sont repérées et donc au moins l'un des deux gènes serait diallélique.

GOT (pH 8) (fig. 1) : on observe trois types de figures qui correspondent à la présence de deux gènes GOT 1 et GOT 2 dont l'un GOT 2 est invariable. Le locus GOT 1, lui, est diallélique (allèle S comme Slow et F comme Fast) et l'enzyme correspondante est monomère.

PGM (pH 8) (fig. 2) : les zymogrammes sont assez confus. On peut cependant observer cinq types de figures qui font penser à la présence d'un gène et de trois allèles (1, 2 et 3) dont l'un (2) est rare. L'enzyme serait monomère. Malgré un assez grand nombre d'individus testés (270), une classe d'hétérozygotes (2-3) n'a jamais été observée.

PGI (pH 8) (fig. 3) : les zymogrammes montrent qu'on est en présence d'un seul gène et de ses deux allèles S et F. L'enzyme est dimère puisque les hétérozygotes présentent un zymogramme à trois bandes.

Est (pH 6) (fig. 4) : un grand nombre de bandes est observé. On a pu en compter huit au total. Par analogie à ce qui a été fait sur les *Culex* par N. Pasteur (1977), nous leur avons donné un nom de A à I par ordre de migration décroissante. Malgré un assez grand nombre de poux analysés (250 au total), il ne nous a pas été possible de déterminer le nombre de loci, ni d'allèles par locus. On ne peut qu'émettre les hypothèses suivantes, l'enzyme étant monomère.

Loci Est 1 et Est 2 : pour les bandes G.H.I. qu'on observe parfois ensemble sur le même individu.

Locus Est 3 : bande F + 1 allèle nul

Locus Est 4 : bande E invariable

Locus Est 5 : bande B et D + 1 allèle nul

Locus Est 6 : bande C (rose) + 1 allèle nul

Locus Est 7 : bande A invariable

De nombreux allèles nuls sont présents contribuant un peu plus à la difficulté du repérage.

ZYMOGRAMMES DE POUX

fig. 1: GOT

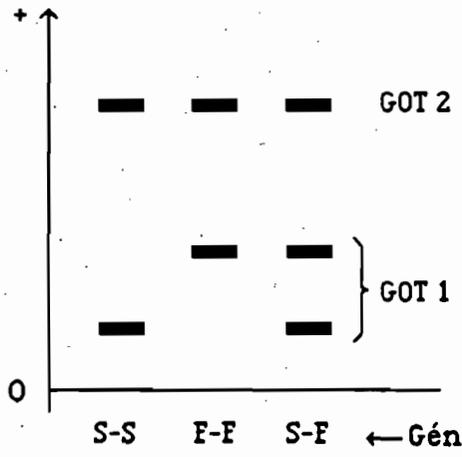


fig. 2: PGM

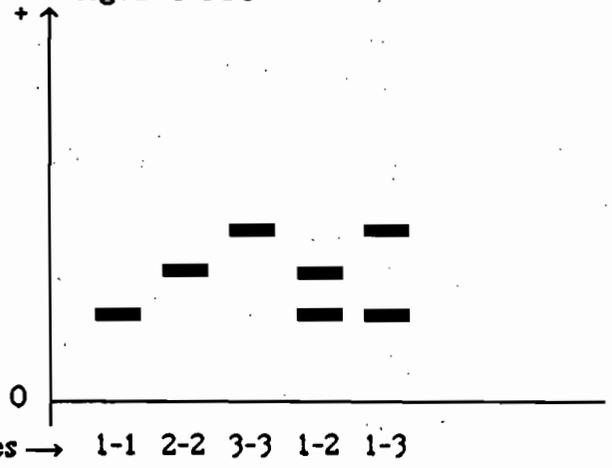


Fig. 3: PGI

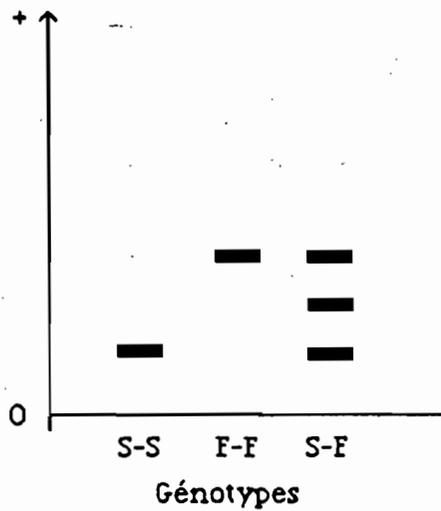
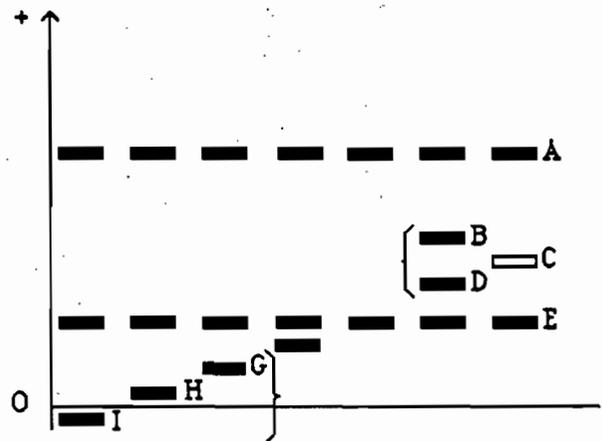


Fig. 4: EST



EXPERIENCE D'INHIBITION :

Pour tenter de confirmer la parenté génétique entre les différents isoenzymes d'Est, nous avons essayé de les regrouper par type d'Estérase suivant le tableau donné par Augustinson dans Wilkinson (1965) Pour cela nous avons utilisé 2 types d'inhibiteurs : un organophosphate tel que le Fenitrothion et un carbamate tel que l'ésérine tous deux à la concentration de 10^{-3} M. Nous avons d'abord travaillé sur des mélanges d'individus : la seule inhibition que nous avons pu mettre en évidence est celle de la bande rose C qui est totalement inhibée par l'organophosphate et un peu inhibée par l'ésérine (voir planche photo). Aucune autre bande ne se trouve inhibée par rapport au témoin. Les bandes G, H, I n'apparaissent pas mais n'apparaissent pas non plus chez le témoin. L'activité de ces bandes est trop faible et se trouve diluée dans le mélange si bien qu'elles n'apparaissent plus, même chez le témoin. Des essais individu par individu ont également été tentés sans résultat. Là encore on se heurte à une activité trop faible pour certaines bandes. Les seules conclusions que l'on puisse tirer de cette expérience est de pouvoir dire que :

1) la bande rose (C) est une aliestérase, sa synthèse est dirigée par un gène au moins diallélique (un allèle donnant 1 enzyme active et un nul donnant soit une enzyme inactive soit pas d'enzyme du tout .

2) les bandes A et D non inhibées sont des arylestérases. Cela peut avoir une importance quant au substrat à utiliser pour une meilleure révélation.

ETUDE DE POPULATIONS

Pour les enzymes telles que Est, PGM et PGI pour lesquelles nous avons analysé un assez grand nombre d'individus, deux types de tests statistiques ont pu être effectués :

. Test de conformité avec la loi de Hardy-Weinberg qui nous permet de dire si la population est en équilibre et s'il y a panmixie. Si la population est en équilibre génétique, cela signifie que les fréquences des allèles comme celles des génotypes restent les mêmes de génération en génération ; et il y aura panmixie si l'association des caractères se fait au hasard au moment de la reproduction.

. Test de conformité qui nous permet grâce à un tableau de contingence de comparer entre elles deux ou plusieurs populations afin de dire si elles sont ou non identiques.

Estérases :

Loi de Hardy-Weinberg : Locus Est 5 : il est représenté par les bandes B et D plus 1 allèle nul. Le tableau II rend compte des résultats obtenus : du fait d'un allèle nul, nous ne pouvons observer que des phénotypes et non des génotypes. Mais si l'on considère qu'on est en conformité avec la loi de Hardy-Weinberg, on peut estimer les fréquences p' q' r' grâce à la correction de Bernstein décrite par N. Pasteur *et al.* (1987) Nous voyons que le χ^2 est très élevé. Au niveau de cette zone l'équilibre de Hardy-Weinberg n'est pas vérifié : il est possible qu'il y ait un déséquilibre dans la population, ou bien notre hypothèse de départ est fautive et donc les bandes B et D ne seraient pas l'expression d'un même gène.

Tableau II : Test de Hardy-Weinberg au locus Est. 5.

Fréquence des allèles B, D et nul respectivement :
 $p' = 0,1755$, $q' = 0,3743$, $r' = 0,4477$.

Phénotypes	B	D	0	BD	Σ	χ^2 1 ddl
Génotypes	BB + B0	DD + D0	00	BD		
observés	15	62	43	38	158	27,86***
Effectifs	4,89 + 24,92	22,10 + 52,95				
théoriques	29,81	75,05	31,71	20,80	157,378	

Locus Est. 6 : il correspond à l'expression d'un gène avec deux allèles l'un actif l'autre nul. Sur les zymogrammes, il est représenté par la bande C rose qui est une aliestérase. Le tableau III rend compte des résultats. On voit tout de suite que l'équilibre de Hardy-Weinberg est respecté donc, notre hypothèse un gène deux allèles dont l'un est récessif est utilisable.

PGM

1) Test de Hardy-Weinberg : nous n'avons pas observé d'allèle nul ce qui facilite les calculs mais nous sommes en présence d'un allèle rare ce qui est aussi très gênant.

Sur la totalité des effectifs deux types de calcul ont été faits (tableau IV):

- en tenant compte de l'allèle rare
- en ne tenant pas compte de l'allèle rare

*** significatif au seuil 1/1 000

Tableau III : Test de Hardy-Weinberg au locus Est. 6

Fréquence de + : p = 0,6542, fréquence de 0 : q = 0,358

Phénotypes	+	0	Σ
Génotypes	++ et +0	00	
Effectifs observés	204	30	234
Effectifs théoriques	96,45 + 107,56 204,01	29,99	234

Tableau IV : PGM : Test de Hardy-Weinberg

1/ Tous les allèles sont pris en compte

Fréquences alléliques

1 : 0,38

2 : 0,01

3 : 0,61

génotypes	1-1	2-2	3-3	1-2	1-3	2-3	Σ	χ ² 4ddl
observés	48	2	110	2	112	0	274	136,90***
effectifs								
théoriques	39,57	0,03	102	2,08	127,0	3,34	274	

2/ Sans tenir compte de l'allèle 2, les fréquences alléliques deviennent

1 : 0,385

3 : 0,615

génotypes	1-1	1-3	3-3	Σ	χ ² 4ddl
observés	48	112	110	270	4,17*
effectifs					
théoriques	40,02	127,86	102,12	270	

* significatif au seuil 5 %

Dans le 1er cas, on voit que certains effectifs théoriques sont < 5 ce qui en principe ne nous permet pas de faire le test.

Dans le 2ème cas, nous nous rapprochons de l'équilibre. Il y a un déficit de l'hétérozygote 1-3 ce qui pourrait signifier soit la présence d'allèle nul mais, nous n'en avons jamais observé, soit que les individus homozygotes sont favorisés par rapport aux hétérozygotes.

Par la suite, seuls les allèles 1 et 3 ont été pris en compte en séparant les populations par âge et par sexe, l'équilibre de Hardy-Weinberg est respecté à chaque fois sauf pour un petit nombre d'individus de sexe connu et d'âge inconnu. Cet effectif de 13 mâles d'âge inconnu (tableau V) contenu dans la population totale fait en sorte que l'équilibre de Hardy-Weinberg n'est plus vérifié, il le devient si l'on soustrait ces 13 mâles (tableau V).

Tableau V : PGM ; Test de Hardy-Weinberg ; mâle i : mâle d'âge inconnu

Génotypes Populations	1-1	1-3	3-3	Σ	χ^2 1 ddl
mâle i	2	1	10	13	7,48 **
t	0,47	4,00	8,53	13	
Population totale	46	111	100	257	2,46 NS
- mâle i	39,09	122,28	95,63	257	

2) Comparaison de populations : tableau de contingence (tableau VI). Le χ^2 n'est pas significatif : les sous-populations comparées sont identiques et donc ni le sexe, ni l'âge n'ont d'influence sur l'apparition des caractères au locus PGM.

Pour résumer, les résultats obtenus avec cette enzyme PGM présentent certains inconvénients :

- 1 allèle rare qui nous interdit tout calcul statistique à moins d'augmenter considérablement les effectifs,
- des effectifs parfois faibles qui nous font émettre des réserves quant aux conclusions à tirer (tableau VI:individus jeunes) .

** significatif au seuil 1 %
NS non significatif

Tableau VI : PGM ; Test de conformité

Génotypes Populations	1-1	1-3	3-3	Σ	χ^2
femelles jeunes	0	5	8	13	6 ddl 4,74 NS
femelles vieilles	8	20	18	46	
mâles jeunes	3	5	5	13	
mâles vieux	7	18	13	38	

- il est par ailleurs mauvais de travailler avec des petits effectifs et de les additionner ensuite (ex : effectif de 13 avec les mâles d'âge inconnu). Cela montre qu'il y a un problème d'échantillonnage : les poux sont élevés par date dans des cristallisoirs et de plus, ce sont des insectes qui bougent peu. Cela ne favorise pas la panmixie. Malgré tout cela, nous pensons qu'il y a de grandes chances pour que ni le sexe, ni l'âge n'aient d'influence sur l'apparition des caractères biochimiques que sont les allèles du locus PGM.

PGI :

D'après le tableau VII a , nous voyons qu'il y a conformité avec la loi de Hardy-Weinberg en ce qui concerne la population totale. Pour savoir si l'âge et le sexe intervenaient sur la manifestation des caractères, nous avons comparé différentes sous-populations par des tableaux de contingence (tableau VII b). Nous voyons qu'on n'observe aucune différence entre jeunes et vieux, ni entre mâles et femelles mais lorsqu'on différencie les sexes par âge, le χ^2 est significatif. On remarque alors que les fréquences alléliques concernant les femelles jeunes sont différentes des autres sous-populations. Nous avons donc utilisé le test de contingence pour voir si ces femelles jeunes se démarquaient des autres sous-populations. Le tableau des comparaisons (tableau VII c) montre que ce sont bien les femelles jeunes qui se distinguent des autres. Cependant, à l'examen des effectifs, on peut observer que ceux des femelles jeunes ainsi que ceux des mâles jeunes sont faibles et qu'en particulier, il y a un excédent de génotypes SS chez les femelles jeunes. Donc, pour affirmer qu'il y a un effet âge-sexe, il faudrait le vérifier en augmentant les effectifs des sous-populations jeunes. Il est donc pour le moment bien difficile de conclure mais on peut raisonnablement penser qu'en augmentant les effectifs, on aboutira à une population homogène.

Tableau VII : PGI

a) Test de Hardy-Weinberg : Fréquences alléliques : S = 0,36
: F = 0,64

génotypes effectifs	S-S	S-F	F-F	Σ	χ^2 1ddl
observés	38	105	107	250	2,07 NS
théoriques	32,5	115	102,5	250	

b) Test de conformité:

Sous-populations: jeunes (4S) ; vieux (7S)
Femelles (F) ; Mâles (M)
Femelles jeunes (Fj); Mâles jeunes (Mj)
Femelles vieilles (Fv) ; Mâles vieux (Mv)

génotypes populations	S-S	S-F	F-F	Σ	χ^2
4S	19	48	40	107	2ddl 5,049 NS
7S	19	62	83	164	
F	13	22	33	68	2ddl 3,495 NS
M	7	29	25	61	
Fj	8	9	6	23	6ddl 15,223*
Fv	5	13	27	45	
Mj	2	13	7	22	
Mv	5	16	18	39	

Fréquences alléliques : Fj : S = 0,54, F = 0,56 ; Fv : S = 0,26, F = 0,74
Mj : S = 0,39, F = 0,61 ; Mv : S = 0,33, F = 0,67

c) Test de conformité sur une partie des sous-populations

comparaison	ddl	χ^2
Fv, Mj, Mv	4	6,106 NS
Fj, Fv	2	8,562 *
Fj, Mj	2	4,384 NS
Fj, Mv	2	4,846 NS

CONCLUSIONS

Ce travail sur les poux n'est qu'une étude préliminaire. Cependant, certaines conclusions peuvent être dégagées :

Toutes les enzymes testées peuvent être utilisées pour l'étude des populations naturelles.

. Mais dans tous les cas, des effectifs plus importants sont nécessaires pour confirmer

- soit la non variabilité (IDH, MDH),
- soit les hypothèses de déterminisme génétique

. Il faut aussi envisager des expériences de croisements

- pour vérifier les hypothèses émises quant aux déterminismes génétique des GOT, PGI, PGM et Estérases ;
- pour essayer de trouver les déterminismes génétiques des LDH et de certaines Estérases.

. Par ailleurs, il faut noter qu'il est important de travailler avec un effectif assez important à chaque manipulation et de faire en sorte que la prise d'échantillons se fasse bien au hasard. Il serait bon également de vérifier en augmentant les effectifs en particulier pour PGI que ni l'âge ni le sexe n'ont d'influence sur la fréquence d'apparition d'un génotype. C'est particulièrement important pour l'âge car lorsque nous prélèverons des populations naturelles, il sera impossible de connaître leur âge.

BIBLIOGRAPHIE

- BREWER, G. J., 1970 - An Introduction to Isozymes Techniques.
Academic Press. New York. San Francisco. London. 186 p.
- HUNTER, R. L., MARKERT, C. L., 1957 - Histological demonstration of enzymes separated by zone electrophoresis in starch gels.
Science, 125 : 1294-1295.
- MARKERT, C. L., MOLLER, F., 1959 - Multiple forms of enzymes : tissue, ontogenic, and species specific patterns.
Proc. Nat. Acad. Sci., 45 : 753-763.
- PASTEUR, N., 1977 - Recherche de génétique chez *Culex pipiens pipiens* L.
Thèse Doc. Univ. Sciences et Techniques du Languedoc.
- PASTEUR, N., PASTEUR, G., BONHOMME, F., CATALAN, J. et BRITTON-DAVIDIAN, J., 1987
Manuel technique de génétique par électrophorèse des protéines.
Tech. Doc. Lavoisier. 217 p.
- SCANDALIOS, J. G., 1969 - Genetics control of multiple molecular forms of enzymes in plants : a review.
Biochemical Genetics, 3 : 37-79.
- SECOND, G., TROUSLOT, P., 1980 - Electrophorèse d'enzymes de riz.
Travaux et Documents de l'ORSTOM, 120, 88 P.
- SHAW, C. R. and PRASAD, R., 1970 - Starch gel electrophoresis of enzymes, a compilation of recipes.
Biochemical Genetics, 4 : 297-320.
- VALADE, M., 1985 - Le pou de l'homme *Pediculus humanus* Linné, 1758. Observations biologiques. Evaluations de l'activité de différents insecticides.
Travaux et Documents de l'ORSTOM, 194 : 262 p.
- WILKINSON, J. H., 1965 - Isoenzymes.
Science Paperbacks, 369 p.

**SUPPORT TECHNIQUE ET RECHERCHE DANS LE CADRE
DES ANAEROBIES STRICTES DE L'ORSTOM MEXICO
EXEMPLE D'INTEGRATION**

H. FERRER (ORSTOM - Mexico)

1- Présentation du laboratoire et de son environnement

voir figure 1

2- Groupe de microbiologie du milieu ambiant

voir figure 2

Il comprend trois équipes interdépendantes en raison de leur objectif commun qui est le traitement anaérobie des eaux résiduaires urbaines ou d'origines industrielles. Les différents programmes développés sont:

- Microbiologie des anaérobies strictes.
- Ingénierie des digesteurs anaérobies pour le traitement des eaux.
- Posttraitement d'effluents issus de la digestion anaérobie par les jacinthes d'eau ou des microalgues.

Dans ce groupe une recherche adaptée aux besoins du pays s'est développée autour d'un système qui consiste à combiner les réacteurs anaérobies de deuxième génération du type UASB (Upflow Anaérobie Sludge Blanket figure 3) ou à pellicule fixée, figure 4, (traitement secondaire) avec une lagune contenant des jacinthes d'eau ou des microalgues (traitement tertiaire). Ces réacteurs sont destinés à diminuer le taux de matière organique polluante et la lagune les sels nutritifs (P et N microalgues) et ou les métaux lourds (Pb, Hg, etc... jacinthes d'eau figure 5). Un travail au niveau du laboratoire et au niveau de réacteurs semi-pilotes, tant sur les aspects fondamentaux qu'appliqués, permet d'acquérir une connaissance plus détaillée de ces procédés afin de passer au stade industriel. Ce système permet d'obtenir un traitement des eaux résiduaires dans des conditions économiques avantageuses.

3- Quelques principes fondamentaux (voir figure 6)

3.1 Avantages des digesteurs anaérobies

Les principaux avantages du traitement anaérobie (absence d'oxygène) des eaux usées par rapport aux systèmes aérobies employés à l'heure actuelle (tel le procédé dit à boues activées) sont:

- moindre coût de construction et d'opération dû essentiellement à l'absence d'aération forcée ce qui permet une économie très importante en équipement et en dépense énergétique.
- Possibilité d'appliquer des charges organiques très élevées.
- Faible production de boues due à des taux de croissance très faibles de la biomasse anaérobie. En revanche les procédés aérobies génèrent une très grande quantité de boues qu'il est nécessaire de traiter ultérieurement, le plus souvent par voie anaérobie.

- Bilan énergétique positif si l'on considère la production de gaz méthane lors de la digestion anaérobie de la matière organique. Ce gaz pouvant être réutilisé pour le réchauffement des réacteurs, et produire de l'énergie électrique pour les besoins propres de l'installation. Néanmoins, les systèmes anaérobies présentent le fâcheux inconvénient d'être longs à démarrer ce qui fait perdre un temps appréciable lors de la mise en route des procédés; par ailleurs les taux de dégradation de la matière organique ne sont pas toujours suffisants pour permettre d'obtenir un effluent de qualité acceptable, d'où l'intérêt de coupler parfois un tel procédé à un autre aérobie pour obtenir une meilleure finition.

3.2 Processus de la fermentation anaérobie

Le traitement anaérobie comprend une série de réactions nécessaires à la dégradation de la matière organique en l'absence d'oxygène. Ce processus est réalisé par les microorganismes anaérobies facultatifs, et anaérobies strictes lesquels transforment la matière organique en méthane et gaz carbonique.

Ce processus se déroule en trois étapes (figure 7):

Etape de fermentation: les microorganismes anaérobies facultatifs hydrolysent les molécules organiques (carbohydrates, lipides et protéines) en acides gras volatiles comme l'acétate, le formiate, le butyrate, le propionate, en alcools et en hydrogène et gaz carbonique.

Etape acétogénique: ce sont les bactéries acétogènes qui à partir des métabolites des bactéries fermentatives vont produire de l'acide acétique et de l'hydrogène.

Etape méthanogénique: ce sont les bactéries anaérobies strictes qui transforment les métabolites des bactéries acétogènes en méthane et CO₂.

Dans les digesteurs anaérobies 70 % du méthane est produit à partir de l'acide acétique; les 30 % restant pouvant être produit à partir des autres substrats comme le formiate, l'H₂, CO₂, méthanol. Les produits de fermentation méthanique sont le biogas, source d'énergie stockable, et les boues de digestion, excellent fertilisant

4- L'équipe de microbiologie des anaérobies strictes Cette équipe constitue le pôle principal de l'action de l'ORSTOM au sein du groupe précédemment décrit de microbiologie du milieu ambiant (responsable JP GUYOT). Sa thématique est essentiellement fondée sur la compréhension de l'écophysiologie de la digestion anaérobie. Les digesteurs anaérobies sont des réacteurs biologiques dont le bon fonctionnement est conditionné par celui des microorganismes avec lesquels ils sont inoculés. Le programme de recherche s'est donc naturellement articulé autour de différents axes.

4.1 Les inocula

- Recherche d'inocula appropriés pour l'ensemencement des réacteurs.
- Etudes microbiologiques des inocula, composition, activité microbiologique.
- Développement d'un procédé de production d'inoculum.
- Etude comparative du démarrage de digesteurs inoculés avec différents inocula en opérant sous différentes conditions d'alimentation (régimes, composition des effluents).
- Etude de la granulation des boues dans les réacteurs UASB.

4.2 Effluents et molécules difficilement biodégradables:

- Etude du traitement anaérobie d'effluents de l'industrie pétrochimique (Ex: industrie produisant de l'acide téréphtalique)
- Isolement de souches microbiennes anaérobies dégradant les composés aromatiques ou d'autres substances pouvant se rencontrer dans les effluents des industries chimiques ou pharmaceutiques (acide paratoluïque, acétamide).

Cette recherche est menée en étroite collaboration avec nos collègues mexicains et suit de très près leurs préoccupations. Grâce aux résultats acquis le groupe a pu obtenir une meilleure maîtrise des inocula (un brevet est en cours de dépôt) et définir ses propres stratégies de traitement de certains effluents difficiles. Actuellement 2 réacteurs UASB sont en cours de construction, un de 50 M³ pour le traitement des eaux résiduaires, un autre de 40 M³ pour le traitement d'effluents provenant d'une industrie fabriquant des levures.

5- Support technique à la recherche

5.1 Présentation générale: le laboratoire doit faire face à de nombreux types de demandes venant des chercheurs:

- Analyses chimiques quantitatives de routine.
- Analyses chimiques quantitatives à la demande, qui doivent répondre à un problème nouveau, comme par exemple l'étude de la biodégradabilité d'un composé inhabituel.
- Maintenance et contrôle de la qualité analytique qui passe par celle des équipements, séminaires et rapports techniques.
- Mise en route et opérations de réacteurs anaérobies.
- Manipulations de microorganismes anaérobies strictes.

Pour répondre à ces besoins le laboratoire s'est doté de 3 chromatographes en phase gazeuse (dont 1 grâce à la MEIST) pour les analyses de gas et des métabolites solubles résultant des activités microbiennes et d'un spectrophotomètre UV (BECKMAN). Le département dispose aussi d'un HPLC qui malheureusement se trouve actuellement saturé. Pour la manipulation des bactéries anaérobies strictes le laboratoire possède une hotte anaérobie contenant de l'azote, 95% et de l'hydrogène, 5% (avec piège d'O₂ au chlorure de palladium) et un microscope à contraste de phase équipé d'un système d'épifluorescence pour la détection des bactéries méthanogènes.

5.2 Les analyses quantitatives de routine.

- Les paramètres de contrôle des digesteurs anaérobies:
le suivi des digesteurs anaérobies impose l'analyse des paramètres suivants:
- la demande chimique en oxygène (DCO) qui permet de déterminer la concentration en matière oxydable à l'entrée et à la sortie d'un digesteur anaérobie afin de pouvoir déterminer l'efficacité de dépollution en terme de % de DCO éliminée par le réacteur.

- **Matière sèche totale (MST) et la matière volatile en suspension (MVS):** la MST caractérise le résidu total après séchage à 105°C à poids constant des eaux usées à traiter ou des boues de digestion. Si un effluent a une teneur en MST élevée il faudra s'orienter vers des procédés permettant la digestion de cette matière solide. La MVS obtenue après calcination à 500°C des effluents ou des boues de digesteurs permet de caractériser la matière organique contenue dans la MST. Dans le cas des boues de digesteurs la MSV caractérise essentiellement la biomasse et permet de définir certains paramètres du réacteur comme la charge massique (KgDCO appliquée/Kg MSV/jour).
- **L'alcalinité:** à l'entrée et à la sortie du réacteur par dosage volumétrique permet de suivre le pouvoir tampon des effluents et de prévoir son comportement face à une acidification.
- **Le pH :** à l'entrée et à la sortie. Ce paramètre est important car en cas d'acidification du réacteur le procédé est gravement compromis. Le pH du réacteur se situant entre 6.8 et 7.2
- **Le potentiel redox:** pour que les bactéries méthanogènes puissent opérer dans des conditions adéquates le Eh doit être inférieur à -200 mV
- **Composition du gaz produit:** analysés en chromatographie phase gazeuse à conductivité thermique, permet de déterminer le % de gaz produit. Le biogaz est surtout composé de CH₄, CO₂ et parfois de H₂S en faible quantité. En cas de mauvais fonctionnement on détecte de l'H₂ ce qui impose une décision rapide pour rétablir les conditions optimales d'opération.
- **Analyses des activités microbiennes:** elles permettent de caractériser les boues du digesteur, leur état et de suivre leur évolution. Les cinétiques de dégradation des AGV classiques (acétate, butyrate, propionate) sont analysés en chromatographie phase gazeuse avec FID. Ces activités peuvent être confirmées à partir de la production de méthane. Les analyses sont périodiquement reconsidérées en fonction de l'évolution des colonnes chromatographiques. Actuellement le laboratoire s'équipe de colonnes capillaires WIDE BORE (Ø=0.53 mm) mieux adaptée à nos besoins. Pour les AGV les nouvelles mises au point sont en cours avec la colonne suivante: Supreox FA 10m X 0.54mm, 1.2µm 150°C ALLTECH ref 975110. Actuellement les AGV sont analysés avec une colonne en acier inox de 1/8 de diamètre et de 1m de long remplie de porapack Q (80 - 100 mesh). Cette colonne ne nous satisfait plus en raison des phénomènes d'adsorption et de Ghostings (pics fantômes) et de la faible reproductibilité des analyses. En marge des analyses d'activité microbienne le laboratoire est parfois amené à analyser la teneur en polysaccharides totaux (méthode DUBOIS) et en protéines totales (méthode au bleu de COOMASSI) par colorimétrie.

5.3 Mise au point d'analyses à la demande:

Les programmes de recherche en constante évolution impliquent des mises au point d'analyses sortant de l'ordinaire. Ainsi l'étude de la biodégradation des composés aromatiques entraîne une méthodologie d'analyse spécifique à certains composés.

Actuellement nous essayons d'analyser l'acide para-toluique par HPLC. ou en CPG avec la colonne suivante: HP 1(méthyl silicon gum) 5m X 0.53mm X 2.65µm ref 4293415.

Par ailleurs les chercheurs du laboratoire tentent d'isoler les bactéries anaérobies strictes dégradant l'acétamide. Le suivi de cette dégradation nécessite une mise au point d'analyse de l'acétamide en CPG en utilisant une colonne capillaire superox II, 10 m X 0.53mm, 1.2 um 280°C ALLTECH ref 9951102.

5.4 Qualité des analyses: Pour les activités et les cinétiques il est indispensable de choisir soigneusement avant tout la méthode à utiliser, et optimiser les paramètres d'analyse. Cette qualité passe aussi par la maintenance périodique des équipements qui consistent à contrôler la précision et la reproductibilité des analyses chromatographiques dans le temps. Des séminaires sont organisés sur les nouvelles mises au point et les nouvelles techniques. Des rapports techniques sont établis de manière à diffuser l'information et à maintenir le chercheur au courant des évolutions.

5.5 Mise en route et opération des réacteur anaérobies: Cette mise en route est une étape difficile. Le temps de mise en route est très important et doit être le plus court possible. Pour cette raison la qualité de l'inoculum doit répondre à plusieurs paramètres, Eh = -200 mV, capacité de granulation, vitesse de sédimentation des boues, etc... Le réacteur atteint la phase opérationnelle quand les paramètres suivants sont stables: pH, Eh, T, rendement d'épuration, biogas produit. Lors de ces états d'équilibre on caractérise les paramètres moyens d'opération.

5.6 Manipulations sur les microorganismes anaérobies strictes:

A partir des boues des réacteurs on caractérise la composition microbienne par comptage des différents groupes impliqués dans les étapes de la digestion anaérobie de la matière organique. Ces comptages, couplés avec les analyses d'activité microbienne, nous renseignent sur la composition des boues et leur potentiel biologique.

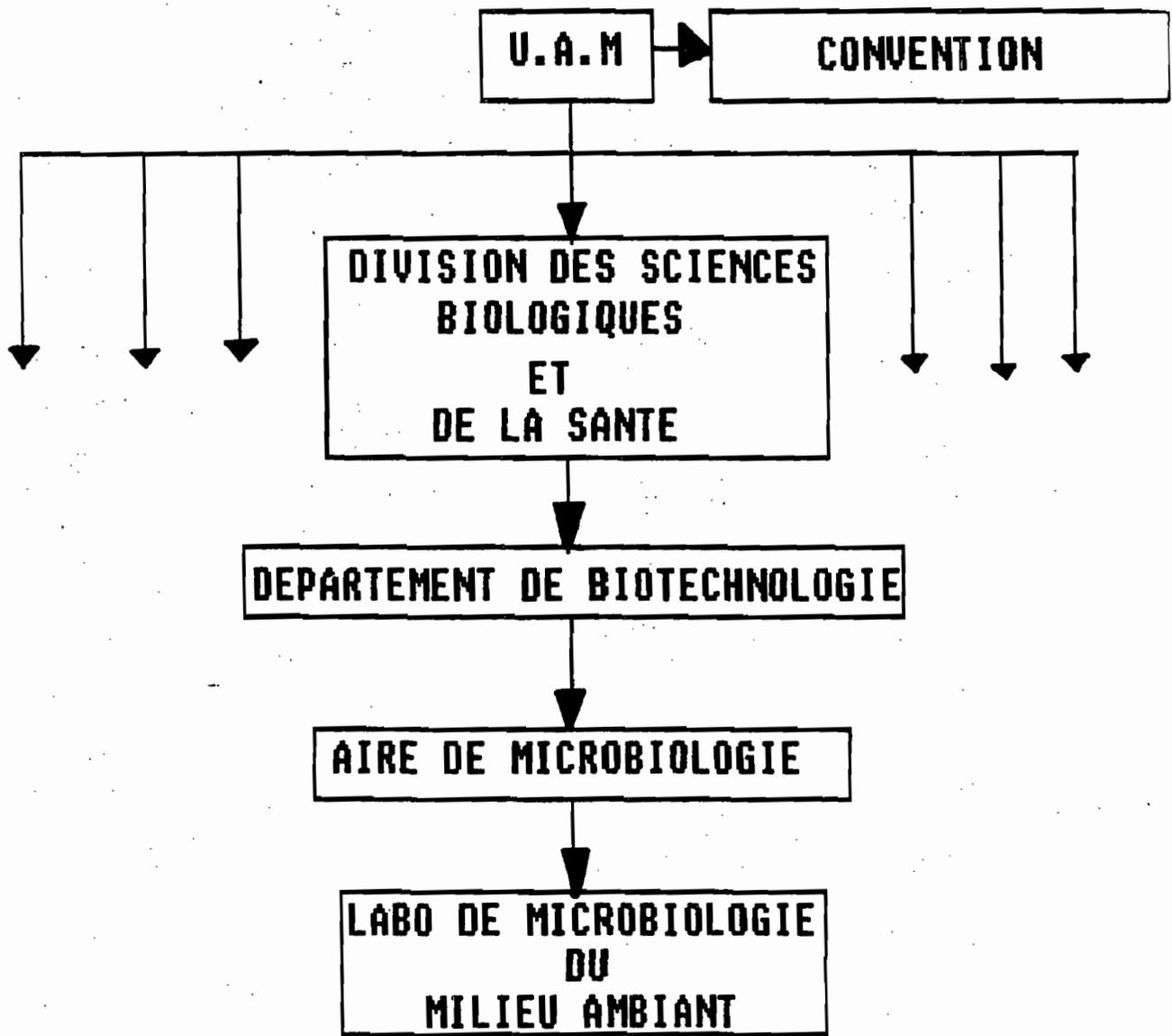
Par ailleurs, les microorganismes ayant des capacités particulières d'utilisation de certaines substances (composés aromatiques par exemple) sont isolés.

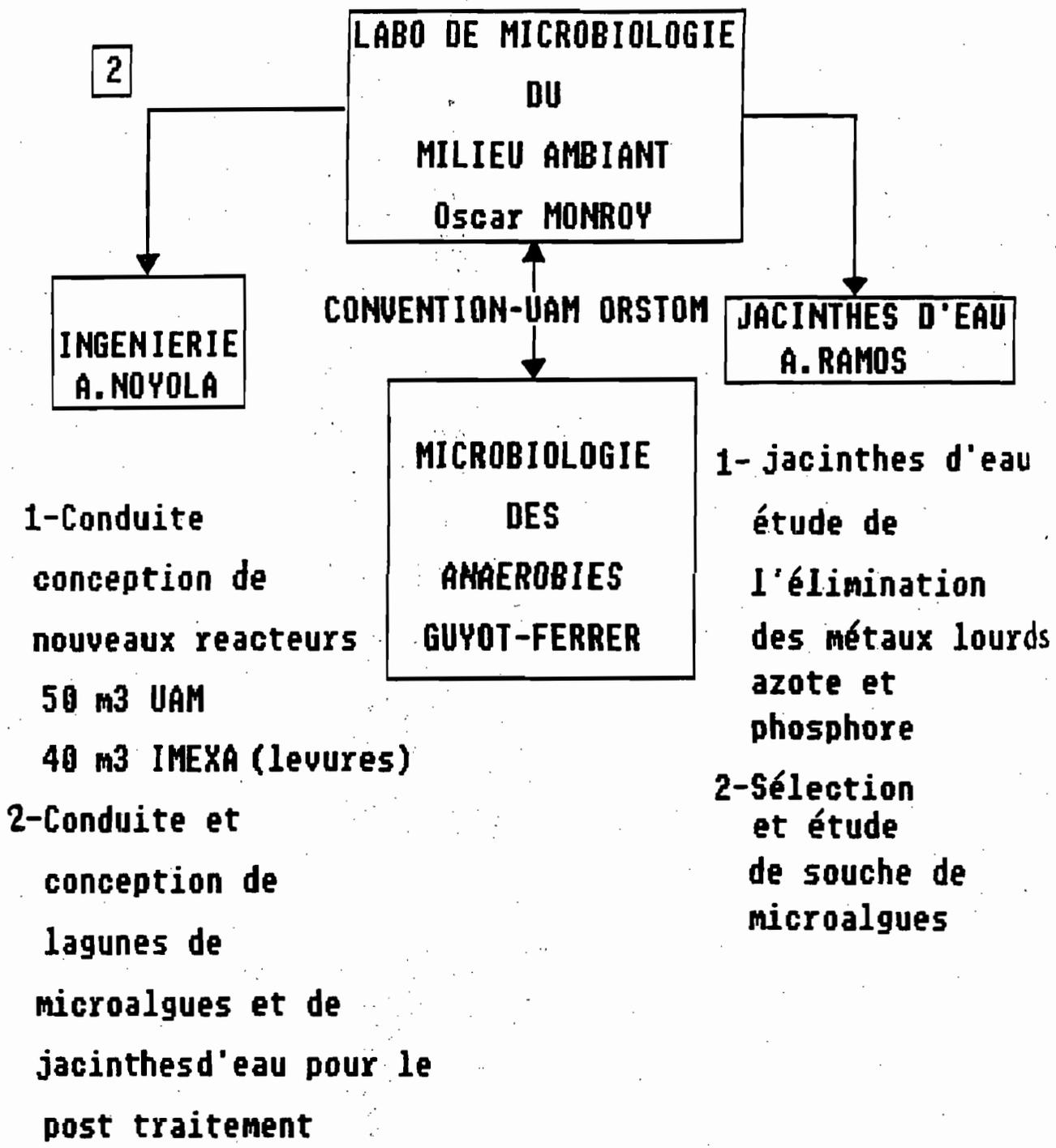
Etant donné que ces bactéries sont anaérobies strictes, c'est-à-dire sensible à l'oxygène, on utilise des techniques de microbiologie spéciales. Toutes les manipulations des échantillons sont effectuées à l'abri de l'air en employant une verrerie spéciale (tubes de HUNGATE) et une hotte anaérobie. Les milieux de cultures sont dégazés par ébullition sous azote et réduits.

1

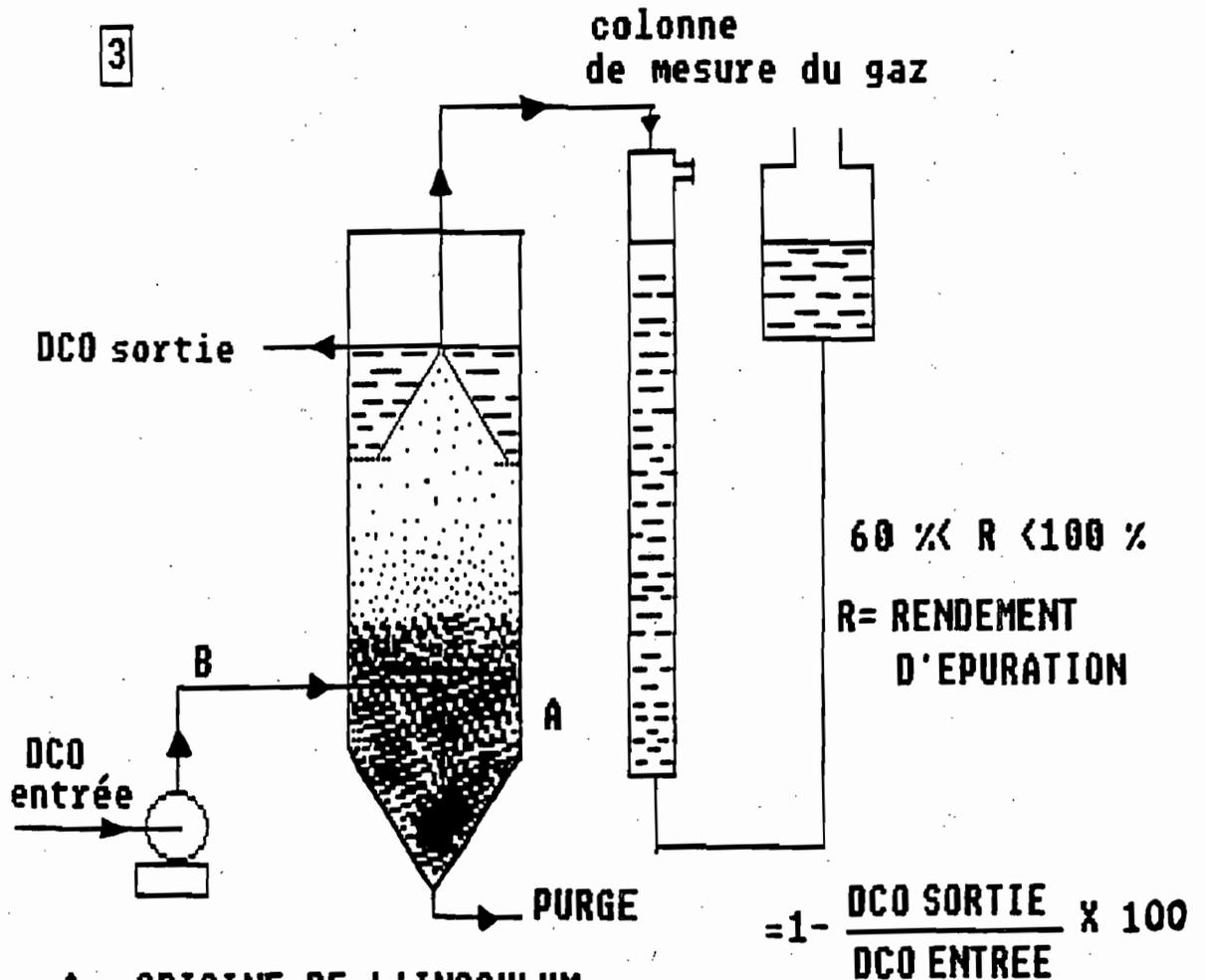
ENVIRONNEMENT DU LABORATOIRE DES ANAEROBIES

dept MAA UR.3B (fermentations liquides)





REACTEUR U.A.S.B (upflow anaerobic sludge blanket)

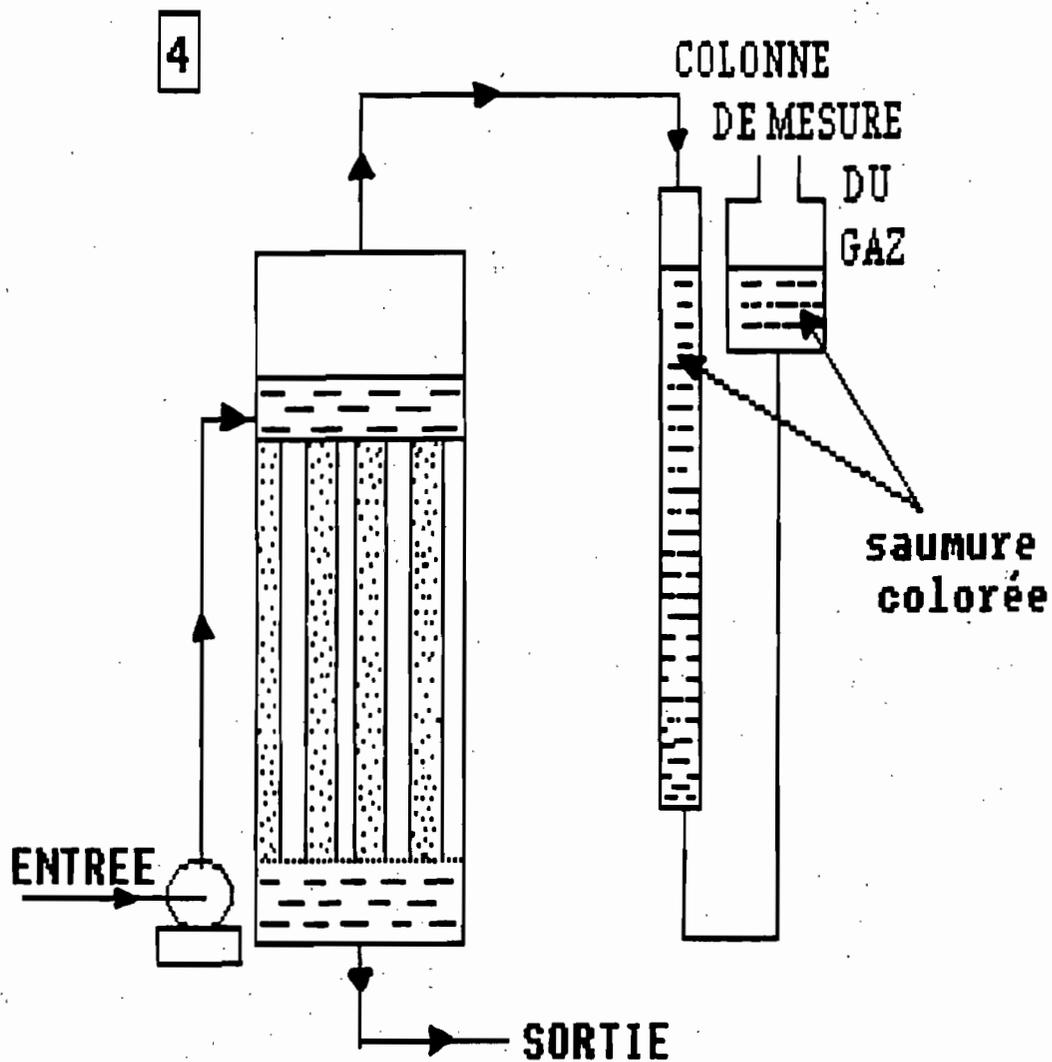


A- ORIGINE DE L'INOCULUM
SELECTION D'INOCULA
FORMATION DES BOUES GRANULAIRES
MATURATION

B- BIODEGRADABILITE

- CONDUITE DES REACTEURS DE 5 LITRES
- CONDITIONS D'OPERATION EN FONCTION DE L'EFFLUENT A TRAITER

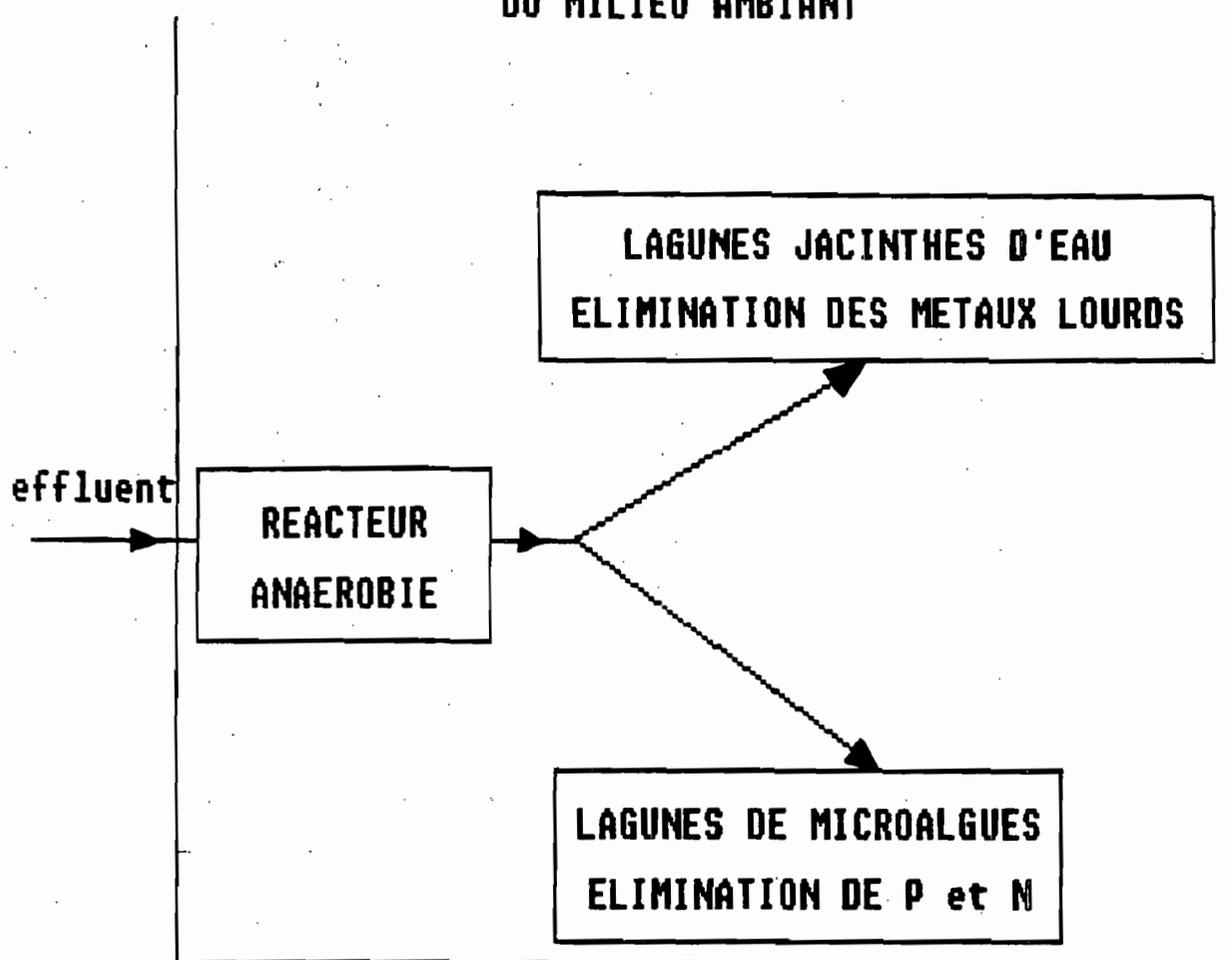
REACTEUR TUBULAIRE A PELLICULE FIXEE



RAPPORT VOLUME/SURFACE = 221

**INTERACTIONS DES LABORATOIRES
DE MICROBIOLOGIE
DU MILIEU AMBIANT**

5

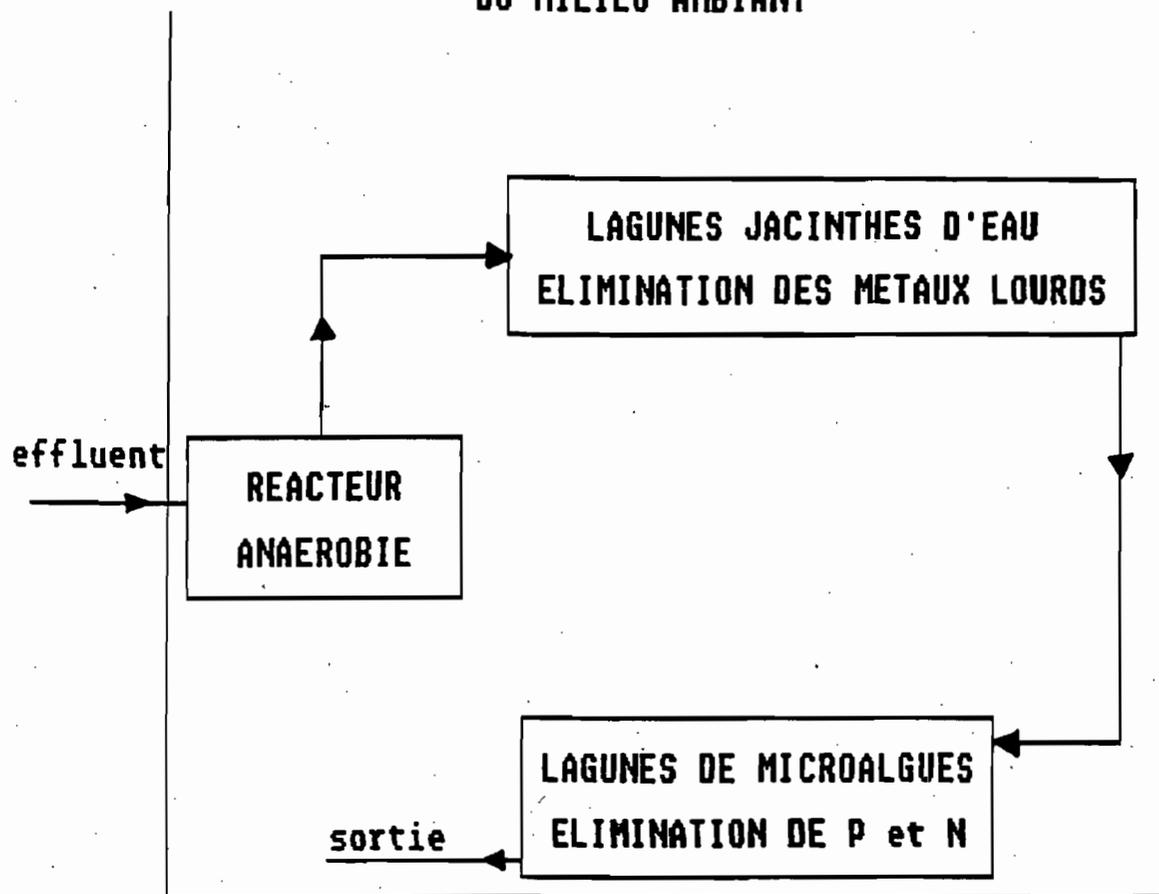


traitement biologique

effluent ayant subi un traitement primaire (décantation
désablage, déshuilage, dégrillage)

5

INTERACTIONS DES LABORATOIRES DE MICROBIOLOGIE DU MILIEU AMBIANT



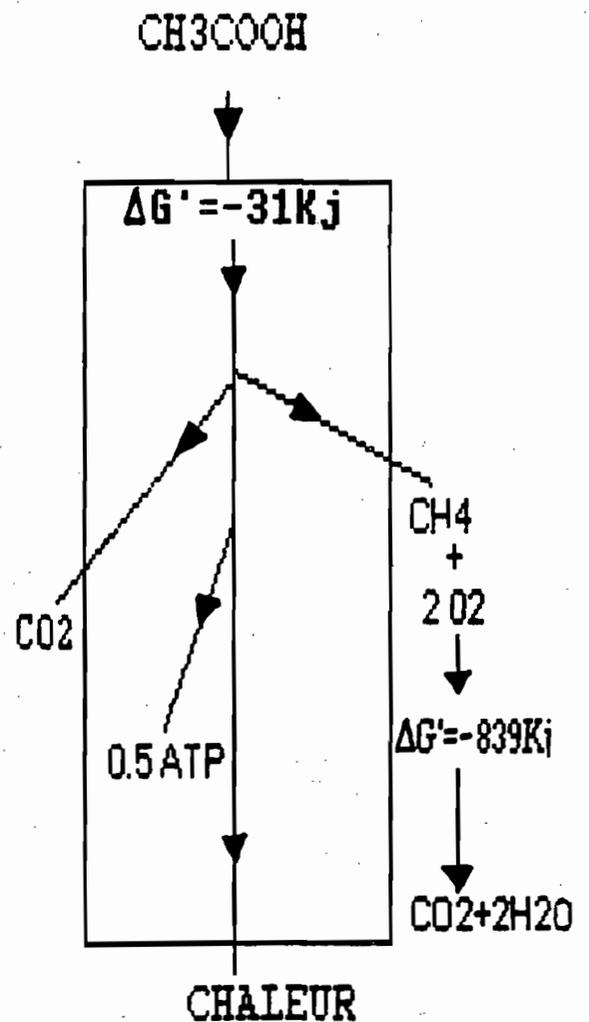
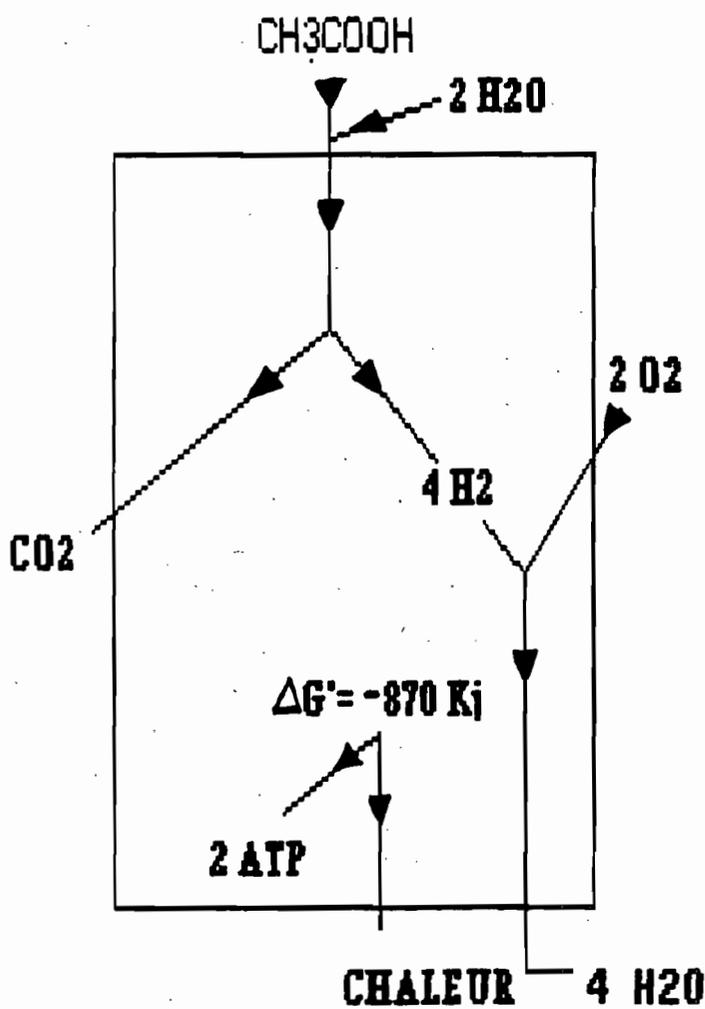
traitement biologique

comparaison des traitements

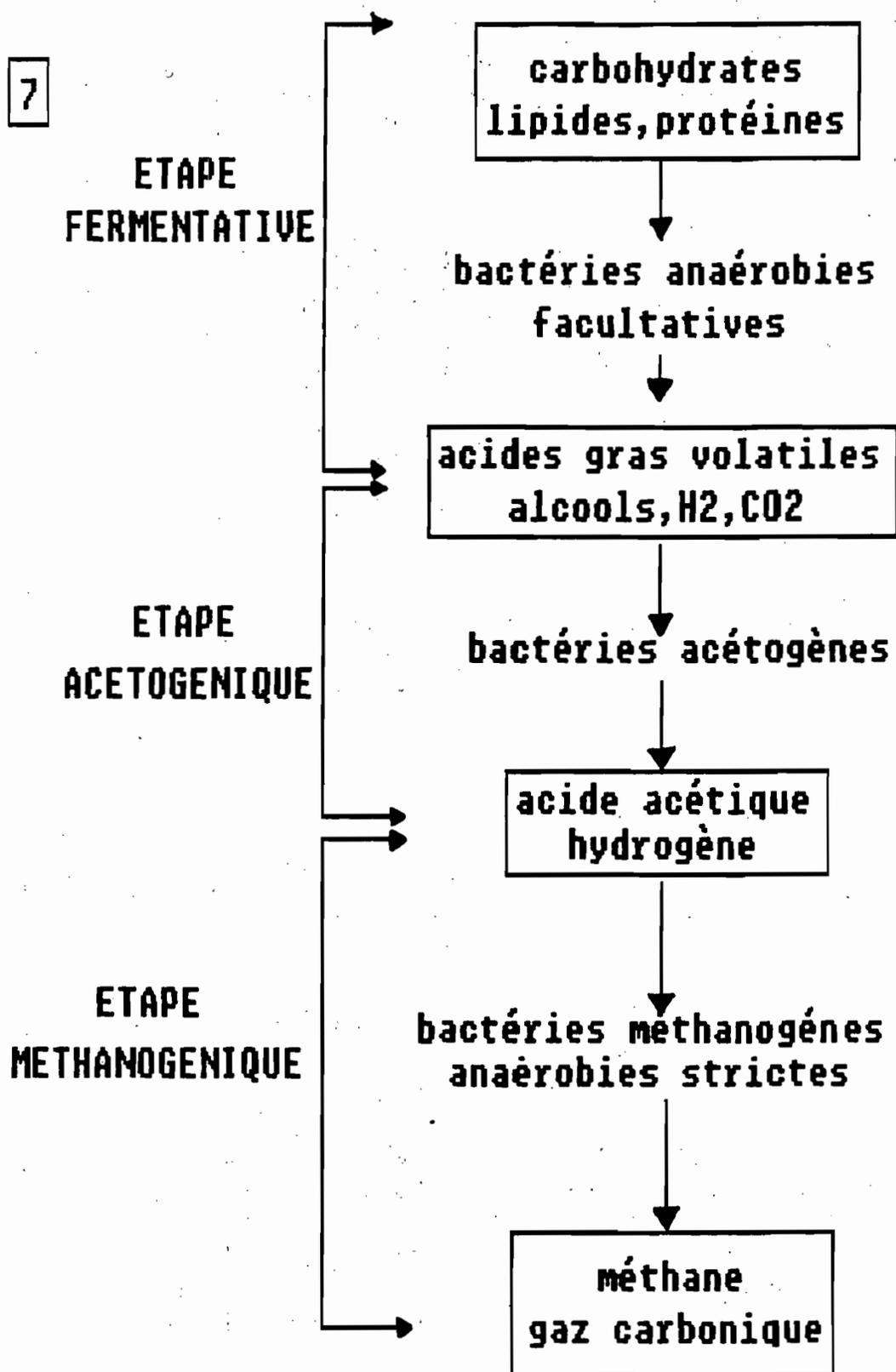
6

AEROBIE

ANAEROBIE



PROCESSUS DE LA FERMENTATION ANAEROBIE



COUPLAGE SPECTROMETRE DE MASSE ISOTOPIQUE AVEC ANALYSEUR ELEMENTAIRE

- Applications à la mesure des rapports isotopiques
 C^{13}/C^{12} et N^{15}/N^{14}

H. CASABIANCA, P. JAME ET M. BIGOIS
CNRS - Service Central d'Analyses
BP 22
69390 VERNAISON

Résumé:

La mise au point du couplage de la spectrométrie de masse isotopique avec un analyseur élémentaire Carbone-Azote (CN), permet l'étude des rapports isotopique $^{13}C/C^{12}$ et N^{15}/N^{14} totalement automatisée de grandes séries d'échantillons. La haute sensibilité de l'appareillage permet la détermination des rapports isotopiques dans le domaine microanalytique voire ultra microanalytique, 20 à 50 μg pour le carbone et l'azote respectivement.

I - INTRODUCTION

Récemment, le Service Central d'Analyse a été équipé d'un appareil de spectrométrie de masse isotopique (FINNIGAN DELTA S), système à six collecteurs avec pompage différentiel.

Cet appareil dispose de deux systèmes d'introduction :

- le système INLET : Introduction classique par volumes variables ;
- le système ON LINE : Couplage avec un analyseur élémentaire CN, permettant l'analyse rapide de grandes séries et totalement automatisé.

Dans un premier temps, nous allons présenter l'appareillage et le principe de la mesure, ensuite nous présenterons quelques résultats statistiques sur les analyses C^{13} et N^{15} de références et discuterons de l'application à l'analyse de grandes séries d'échantillons.

II MATERIEL ET METHODES

II-1 L'analyseur Elementaire CN (voir schéma n°1)

L'analyseur élémentaire utilisé est fabriqué dans nos services. Il se décompose en trois parties. Une unité de combustion comprenant deux fours fixes maintenus à 1050 et 850°C.

La partie supérieure comprend une allonge à trous permettant la récupération des godets usagés ayant contenu le prélèvement analytique afin d'éviter une pollution du catalyseur d'oxydation (partie à 850°C).

L'ensemble est sous flux constant d'un mélange hélium oxygéné à 3 %. Les gaz issus de cette combustion (eau, dioxyde de carbone, oxyde d'azote) passent sur un remplissage de cuivre réduit maintenu à 450°C (réduction des oxydes d'azote). L'eau est piégée par un tube garni de perchlorate de magnésium anhydre. Lors d'analyses d'azote N^{15} , nous ajoutons un piège garni d'ascarite (amiante sodée) permettant l'élimination totale du dioxyde de carbone.

Enfin, en troisième lieu, une unité de chromatographie et de détection catharométrique permet la séparation et le dosage de l'élément considéré. Elle comprend une enceinte thermostatée et 2 m de colonne HAYESEPTQ (tube 1/4)

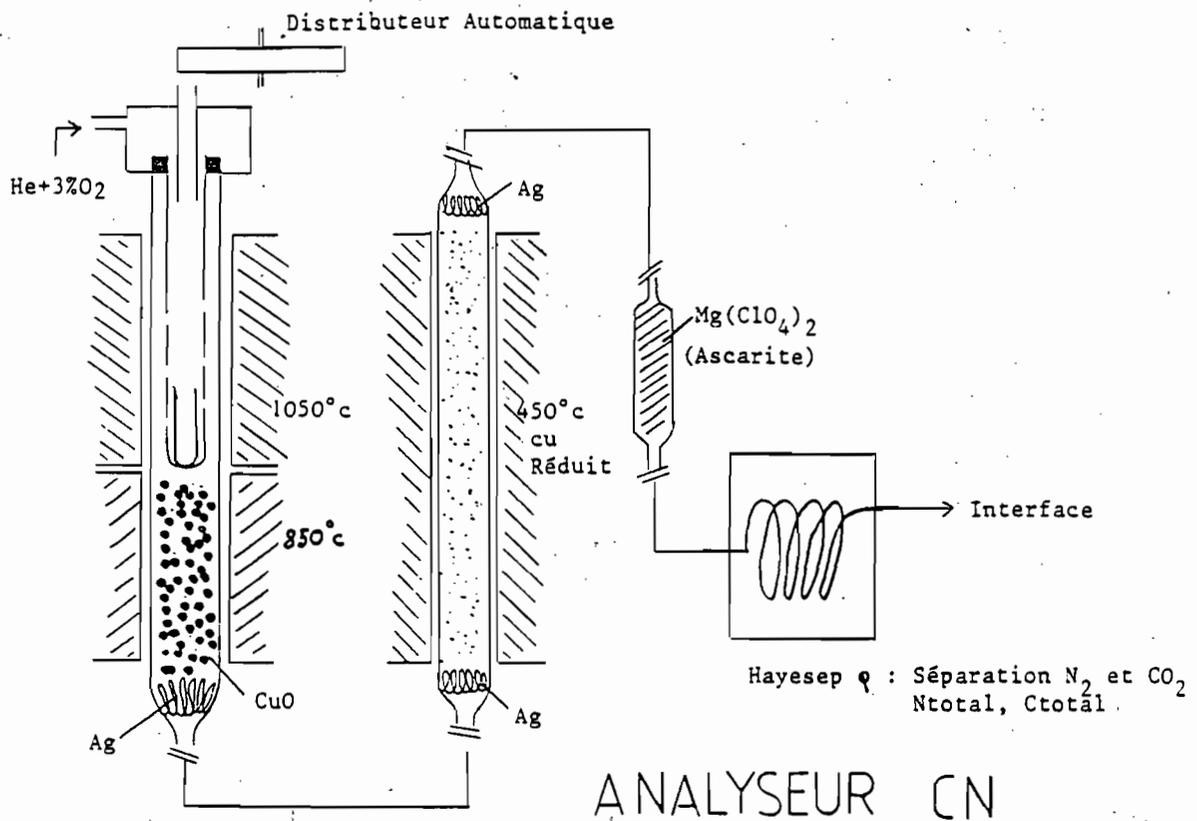


Schéma 1 : L'analyseur élémentaire CN

II-2 Le système d'interface

Le flux d'hélium issu de l'analyseur est connecté à un boîtier interface FINNIGAN, permettant outre le réglage de la pression d'hélium dans la source (SPLIT), l'introduction programmable de gaz de référence à des pressions variables.

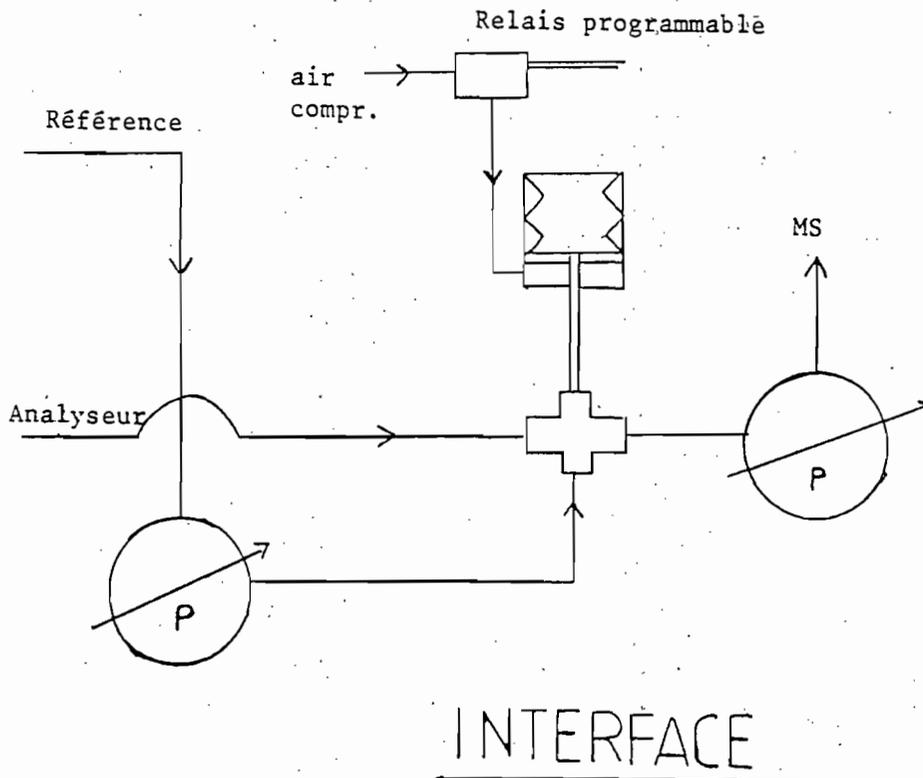


Schéma 2 : Principe de l'interface

II-3 Spectromètre de masse et acquisition

L'appareillage (FINNIGAN DELTA S) est équipé d'un pompage différentiel permettant l'obtention de vide ultime de 10^{-9} m bar et de haute sensibilité. Nous nous étendrons pas sur la partie purement spectromètre de masses mais plutôt sur le principe de la mesure.

Dans un premier temps, l'appareil effectue un pic "center" (variation de haute tension, afin de déterminer la tension maximale corrélée à un signal optimal d'ions.

Ensuite, il effectue une mesure du bruit de fond. Après un temps d'attente, programmable, le gaz de référence est introduit dans le flux d'hélium (à une pression et durant un temps réglable). L'analyseur élémentaire est automatiquement activé (distributeur) afin d'effectuer la minéralisation d'un échantillon pesé en capsule d'argent. Le gaz issu de l'unité de combustion est introduit dans le spectromètre de masse et les différents signaux relatifs aux masses analysées sont intégrés chaque seconde, afin de déterminer les rapports. Après le passage du gaz à analyser, un autre pulse de référence est introduit afin de vérifier la bonne stabilité au cours de l'analyse (6 minutes).

L'analyse suivante est automatiquement activée et se déroule comme nous venons de le décrire. Le schéma 3 résume une analyse ON LINE.

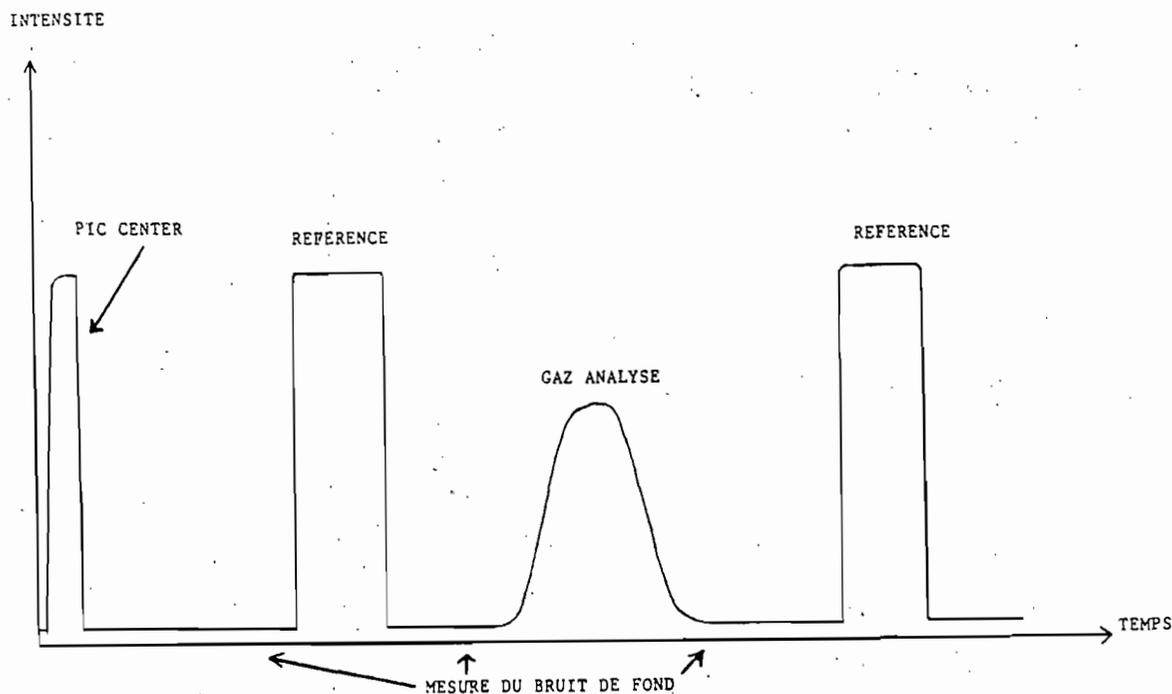


Schéma 3 : Analyse ON LINE

Il est à noter que contrairement à l'analyse par introduction directe, les deux gaz (référence et échantillon) ne sont pas introduits à la même pression, pouvant introduire une erreur sur la mesure (pressure effect). Afin de palier à cet effet, nous effectuons une calibration avec le gaz de référence à diverses pressions. Le calcul mathématique de la corrélation entre la pression partielle du gaz de référence et le voltage correspondant permet de corriger cet effet de pression.

III RESULTATS ET ANALYSES STATISTIQUES

Rappelons que les résultats sont exprimés en δ°/∞ définis de la façon suivante :

$$\delta^{\circ}/\infty = \frac{R_{SA}}{R_{STD}} - 1 \times 1000$$

III - 1 Analyse du carbone ^{13}C

Le tableau I résume les valeurs en δ°/∞ , l'écart type σ , la confiance σ_{+95} (calculée à l'aide de la loi de STUDENT), obtenus à partir de mesures effectuées sur de diverses substances organiques. La sensibilité de l'appareil permet la détermination sur un équivalent de 20 μg de carbone, avec une reproductibilité de $\pm 0.3 \delta^{\circ}/\infty$.

REPRODUCTIBILITE et SENSIBILITE
 C^{13}

Produit	%C	$\delta C^{13} \text{‰}$	σ	σ_{95}	N
OXAMIDE	27.28	- 21.35	0.21	0.3	52
ALANINE	40.44	- 24.00	0.21	0.3	74
GLUCOSE	40.00	- 11.13	0.25	0.3	111
VANILLINE	63.15	- 28.27	0.2	0.3	53
SACCHAROSE	42.11	- 26.81	0.2	0.3	79
ACETANILIDE	71.09	- 30.83	0.24	0.35	69
ATROPINE	70.56	- 28.75	0.2	0.3	75
CAFEINE	49.48	- 38.97	0.2	0.3	42

Les pesées sont comprises entre 20 μg et 500 μg de carbone total.

TABLEAU I

III-2 Analyse de l'azote N¹⁵

Le tableau II résume les valeurs en δ°/∞ , écart type et confiance sur des mesures, obtenus sur diverses substances azotées. La sensibilité de l'appareil permet une détermination pour un équivalent de 50 μg d'azote.

REPRODUCTIBILITE et SENSIBILITE
N¹⁵

Produit	N%	$\delta\text{N}^{15} \text{‰}$	σ	σ_{95}	N
CAFEINE I	28.85	- 17.13	0.15	0.25	136
CAFEINE II	28.85	-12.06	0.19	0.30	109
AMMONIUM SULFATE	21.20	2.12	0.15	0.25	69
ATROPINE	4.84	- 13.53	0.25	0.40	67
ACETANILIDE	10.36	0.86	0.21	0.35	59
ALANINE	15.72	1.18	0.16	0.25	71

Les pesées sont comprises entre 40 μg et 500 μg d'azote total.

TABLEAU II

IV. CONCLUSION

Un tel couplage entre un analyseur élémentaire et un spectromètre de masse isotopique permet la détermination rapide (6 minutes) du rapport isotopique (précision 0.3 ‰) et la teneur totale en carbone et azote (0.3%).

Des applications à l'étude de métabolisme de plantes (effet de l'efficacité de l'utilisation de l'eau) ou à la détermination d'azote dans les sols ne sont plus à prouver.

La sensibilité de l'instrument permet de travailler dans le domaine microanalytique voire ultra-microanalytique.

Le Service Central d'Analyse offre ces prestations aux différents laboratoires de recherche du secteur public et privé.

De prochains développements nous permettrons de faire l'analyse de l'oxygène O^{18} sur la matière organique, de réaliser le couplage avec la chromatographie capillaire.

SEPARATION PAR ELECTRODIALYSE D'ELEMENTS CONTENUS DANS LA SOLUTION DU SOL

Application à la séparation des différentes formes du fer ferreux dans un sol subissant un excès d'eau

Sylvie DOULBEAU
Antenne ORSTOM - DPVE - CEN Cadarache - 13108 Saint Paul lez Durance

La disponibilité des éléments d'un sol pour les plantes, peut se déduire d'analyses faisant intervenir des réactifs chimiques qui extraient, par acidification ou complexation, ces éléments du sol. Cette démarche nécessite d'utiliser autant de réactifs chimiques que l'on souhaite extraire d'éléments.

Une autre démarche consiste à utiliser un champ électrique pour extraire, en une seule opération, les éléments supposés disponibles pour la plante. Un dispositif diffusé par la Société VOGEL, basé sur le principe de l'électro-ultrafiltration, permet d'opérer une telle extraction. Ce dispositif cependant ne convient pas pour certains éléments tels que le fer ferreux, susceptibles de précipiter aux pH basiques existant au contact de la cathode.

La cellule de séparation faisant l'objet de cette notice est adaptée à la séparation des éléments formant des produits insolubles aux pH extrêmes régnant au voisinage des électrodes. Cette cellule fonctionne suivant le principe de l'électrodialyse. Le dispositif adopté comporte cinq compartiments. Il assure le maintien du pH dans le compartiment dans lequel est introduit l'échantillon étudié. La mise au point et l'étude du fonctionnement du dispositif sont réalisées principalement avec des solutions de sulfate ferreux. La validation du dispositif et du protocole opératoire est réalisée avec des solutions ou des suspensions de sol prélevées dans des milieux saturés d'eau.

*travail réalisé dans le cadre du programme de recherche "caractérisation et fonctionnement des milieux saturés d'eau" dirigé par J.F. VISIER.

INTRODUCTION

Dans le cadre de l'étude des interactions qui existent à l'interface sol-solution du sol, il peut être utile de connaître le signe de la charge des éléments qui se trouvent dans la solution du sol et lors de l'étude de suspensions de sol de suivre la cinétique de désorption de ces éléments depuis la phase solide vers la phase liquide.

L'électro-ultrafiltration (EUF) permet de répondre à cette double exigence. Elle utilise la force exercée par un champ électrique pour séparer les éléments d'une solution portant une charge électrique. Cette méthode, avec les appareils qui actuellement en utilisent le principe, ne peut pas être appliquée à des solutions contenant des éléments, tel le fer ferreux, susceptibles de former des produits insolubles au pH basique existant au voisinage de la cathode.

Un nouveau dispositif de séparation des éléments contenus dans la solution du sol a été mis au point pour éliminer les limites d'utilisation observées avec l'électro-ultrafiltration. La description de ce dispositif, basé sur le principe de l'électrodialyse, utilisant les propriétés particulières des membranes échangeuses d'ions, fait l'objet de cette note.

1 - BREFS RAPPELS SUR L'ELECTRO-ULTRAFILTRATION (EUF) ET LES LIMITES DE SON UTILISATION

1.1 - Généralités sur l'électro-ultrafiltration

En 1925, H. BECHOLD associe l'ultrafiltration et l'électrodialyse (mise au point en 1903 par MORSE et PIERCE) afin de purifier des colloïdes. Depuis cette date, les appareils et les protocoles opératoires ont évolués, en particulier sous l'influence des travaux de l'équipe de K. NEMETH. Destinés tout d'abord à déterminer des quantités d'éléments utiles à la plante présents dans la solution du sol, ils permettent désormais d'étudier la cinétique de désorption de ces éléments grâce à un appareillage mis au point par la société VOGEL. Si l'électro-ultrafiltration peut être employée dans différents domaines, son utilisation principale reste l'agronomie.

1.2 - Les limites d'utilisation du dispositif expérimental VOGEL

La figure 1 présente le schéma de principe de l'appareil. La cellule centrale A contient l'échantillon à étudier (solution ou sol et solution du sol), qui est homogénéisé par agitation et éventuellement chauffé jusqu'à 80°C. Elle est séparée des cellules adjacentes B et C par des membranes asymétriques en triacétate de cellulose qui reposent sur des grilles de platine faisant office de cathode et d'anode.

Des constituants de l'échantillon mis dans la cellule centrale peuvent, en fonction du signe de leur charge, passer dans les compartiments B et C sous l'effet du champ électrique appliqué et des dépressions exercées dans B et C. La séparation EUF est ainsi fonction du champ électrique appliqué et de la température ; elle est aussi influencée par les dépressions ΔP_a et ΔP_c appliquées aux compartiments anodiques et cathodiques. Cette méthode présente l'avantage de permettre l'extraction d'éléments de la solution du sol en une seule opération, sans avoir recours à des agents chimiques.

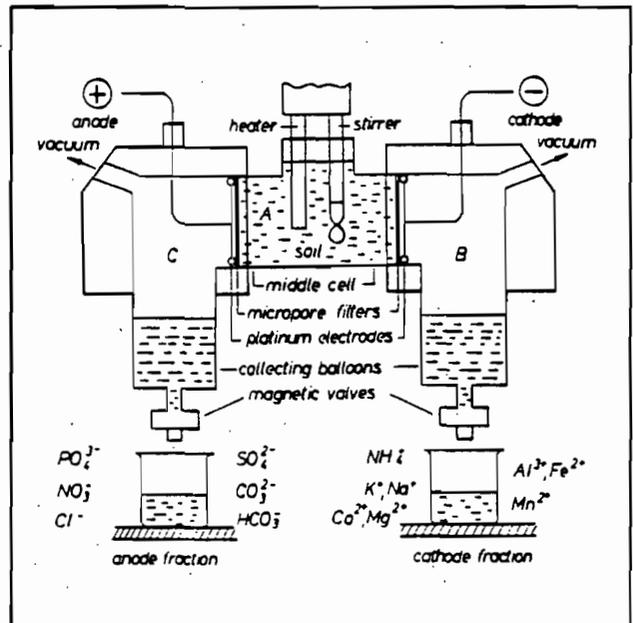


Figure 1 : Appareil EUF VOGEL 724 (d'après K. NEMETH, 1983)

Les dépressions $\Delta P_a \approx \Delta P_c$ sont destinées à éliminer les produits formés lors des réactions aux électrodes. Elles s'avèrent cependant inefficaces dans certains cas. C'est ainsi que lors d'essais effectués avec du fer ferreux, on observe une précipitation quasi instantanée d'hydroxydes sur la membrane accolée à la cathode en raison de la présence d'ions OH^- (MOHR, 1985). La méthode n'est donc pas applicable à l'étude d'éléments susceptibles de former des hydroxydes insolubles à pH élevés, et qui, précipitant sur la membrane, ne peuvent pas traverser la grille de platine faisant office de cathode.

2 - L'ELECTRODIALYSE

2.1 - Généralités sur l'électrodialyse

Une séparation par électrodialyse consiste à faire migrer, sous l'influence d'un champ électrique continu, des particules électriquement chargées à travers des membranes artificielles, imperméables à l'eau mais perméables aux anions (MA) ou aux cations (MC).

Les membranes, d'une épaisseur de 0.3 à 1.2 mm sont constituées par un film macromoléculaire ultramicroporeux appelé matrice sur lequel sont fixés des groupements chimiques actifs qui assurent la fonction d'échangeurs d'ions.

Les membranes cationiques sont uniquement perméables aux cations et portent un groupement fonctionnel acide sulfonique ($-\text{SO}_3^-$). Les membranes anioniques sont uniquement perméables aux anions et portent un groupement fonctionnel ammonium quaternaire ($-\text{NR}_3^+$).

La capacité, que possède ce type de membrane de ne laisser pénétrer qu'un type d'ion est due à un équilibre appelé "équilibre de DONNAN" qui existe à l'interface solution/membrane. Il se crée, à cet interface, une différence de potentiel qui s'oppose à la pénétration des ions de même signe que celui du groupement fonctionnel (CALLOT *et al.*, 1982).

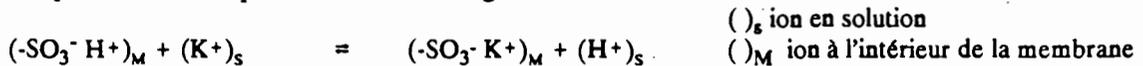
On appelle contre-ion ou ion compensateur l'ion de signe opposé à celui du groupement fonctionnel (par exemple H^+ ou Na^+ dans le cas d'une membrane cationique).

On appelle co-ion l'ion de même signe que celui du groupement fonctionnel (par exemple Cl^- pour une membrane cationique).

- Comportement des membranes en l'absence de champ électrique

Soit une membrane cationique chargée avec H^+ , plongée dans de l'eau : la membrane gonfle, les groupements ($-\text{SO}_3^- \text{H}^+$) sont ionisés, mais seuls les ions compensateurs H^+ sont susceptibles de se déplacer librement.

Si la même membrane est plongée dans une solution d'électrolyte (K_2SO_4 par exemple), les ions compensateurs ont la possibilité d'être échangés avec des ions de la solution, suivant la réaction :



Plus cet équilibre est déplacé vers la droite, plus la membrane pourra être mise facilement sous la forme ($-\text{SO}_3^- \text{K}^+$) ; ceci sera d'autant mieux réalisé que la sélectivité de la membrane pour les cations et son affinité pour K^+ , dans l'exemple présenté, seront plus importantes (BARNIER, 1986).

Comportement des membranes en présence d'un champ électrique.

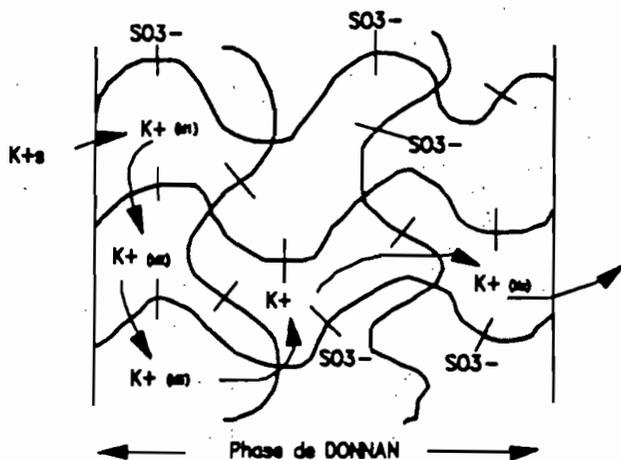


Figure 2 : Exemple de fonctionnement d'une membrane "cationique" chargée en K^+

Le nombre de transport t_i d'une espèce ionique i dans une solution d'électrolyte soumise à un champ électrique E est défini par la relation :

$$t_i = \frac{\mu_i C_i z_i}{\sum \mu_i C_i z_i} \quad (1)$$

z_i valence de l'ion i
 C_i concentration en solution
 μ_i mobilité électrique de l'ion i

Il traduit la proportion du courant transportée par chaque type d'ion et dépend de la nature et de la concentration des autres ions présents dans la solution. A l'intérieur de la membrane, le nombre de transport de l'ion compensateur est maximum et voisin de 1.

Soit une membrane cationique chargée en K^+ , plongée dans une solution de KCl. Sous l'action d'un champ électrique, un ion de la solution $(K^+)_s$ arrive au contact de la membrane et va s'échanger avec l'ion compensateur d'un premier site de la membrane $(K^+)_{M1}$. Cet ion s'échange à son tour avec l'ion d'un deuxième site $(K^+)_{M2}$; le processus se reproduit de proche en proche et, après un dernier échange, un ion $(K^+)_{Mz}$ se trouve "rejeté" de l'autre côté de la membrane (figure 2).

Le fait que, pour un ion donné, la concentration soit plus faible dans la solution que dans la membrane, entraîne une variation importante du nombre de transport de cet ion, suivant qu'il se trouve au sein de la solution ou dans la membrane. Dès l'établissement du courant, cette variation du nombre de transport accroît la différence de concentration initiale entre la solution et la membrane; il se crée ainsi un profil de concentration à l'interface solution-membrane dans ce qu'il est convenu d'appeler la couche limite (figure 3) (MAUREL, 1972).

Un bilan (figure 3) effectué sur les flux de matière au niveau de cette interface (BARNIER, 1986), permet d'établir la relation suivante :

$$j = F \frac{D_{K^+}}{\delta} \frac{(C_s - C_M)}{(t_{K^+})_s - (t_{K^+})_M} \quad (2)$$

- j densité de courant imposée (A.m⁻²)
- C_s concentration de l'ion K^+ en solution
- C_M concentration de l'ion K^+ à l'intérieur de la membrane
- $(t_{K^+})_s$ nombre de transport de l'ion K^+ en solution
- $(t_{K^+})_M$ nombre de transport de l'ion K^+ à l'intérieur de la membrane
- δ épaisseur de la couche limite
- D_{K^+} coefficient de diffusion de l'ion K^+
- F le Faraday = 96500 Cb.

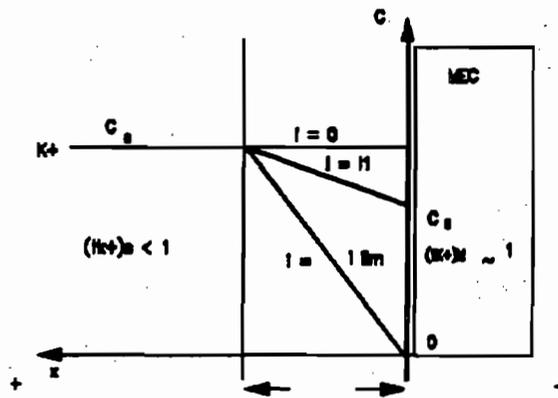


Figure 3 : Profil de concentration de l'ion K^+ à l'interface membrane-solution en présence d'un courant imposé

Lorsque la concentration au contact de la membrane tend vers zéro, la densité de courant tend vers une valeur maximale limite notée j_{lim} (figure 3). Il existe, pour chaque ensemble électrolyte-membrane, une densité maximale de courant au-delà de laquelle la résistance de l'ensemble n'est plus linéaire, du fait de l'appauvrissement en ions de la couche limite. Le dépassement de cette valeur est à éviter pour que le transport du courant ne soit pas assuré par les ions provenant de la dissociation du solvant, dissociation pouvant entraîner des modifications locales du pH de la solution au contact des membranes.

2.2 - Dispositif expérimental

Le dispositif mis au point comporte cinq compartiments séparés les uns des autres par des membranes anioniques ou cationiques suivant le schéma présenté sur la figure 4.

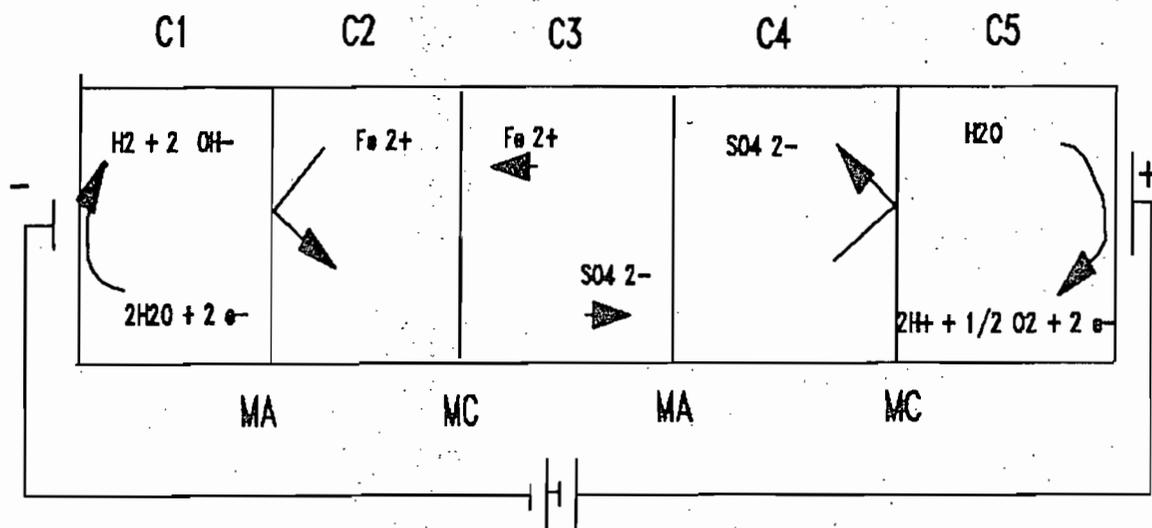


Figure 4 : Cellule d'électrodialyse (schéma de principe)

En dehors des compartiments en verre et des manchons d'assemblage qui doivent être fabriqués, ce dispositif de séparation des éléments contenus dans la solution du sol, par électrodialyse, utilise un matériel courant de laboratoire répertorié en annexe (figure 5).

Les membranes sont immergées dans de l'eau distillée pendant 24 heures, puis découpées à l'aide d'un emporte pièce. Les membranes 2/3 C et 3/4 A (figure 4) sont ensuite mises dans une solution de KNO_3 1M et respectivement saturées en K^+ et NO_3^- . Les membranes 1/2 A et 4/5 C (figure 4) sont placées dans une solution de $(NH_4)_2SO_4$ 1M et respectivement saturées en SO_4^{2-} et NH_4^+ . Il est préférable de réaliser cette opération de saturation des membranes en deux temps. On procède à une première immersion dans les solutions de KNO_3 ou de $(NH_4)_2SO_4$ pendant deux heures, puis après un bref rinçage à l'eau distillée, à une deuxième immersion, pendant 16 heures, dans des solutions renouvelées.

Après un rapide rinçage, les membranes sont essuyées et mises en place dans les différents manchons d'assemblage (figure 5). Un film de silicone disposé sur le pourtour des membranes assure l'étanchéité du dispositif en prévenant le passage d'ions ou de solvant d'un compartiment à l'autre par l'extérieur de la membrane.

L'assemblage des différents compartiments intervient juste avant la manipulation. La cohésion et l'étanchéité de l'ensemble sont assurées par un système de serrage (figure 5). Les solutions sont introduites le plus rapidement possible dans les différents compartiments et l'ensemble est mis sous tension (80V).

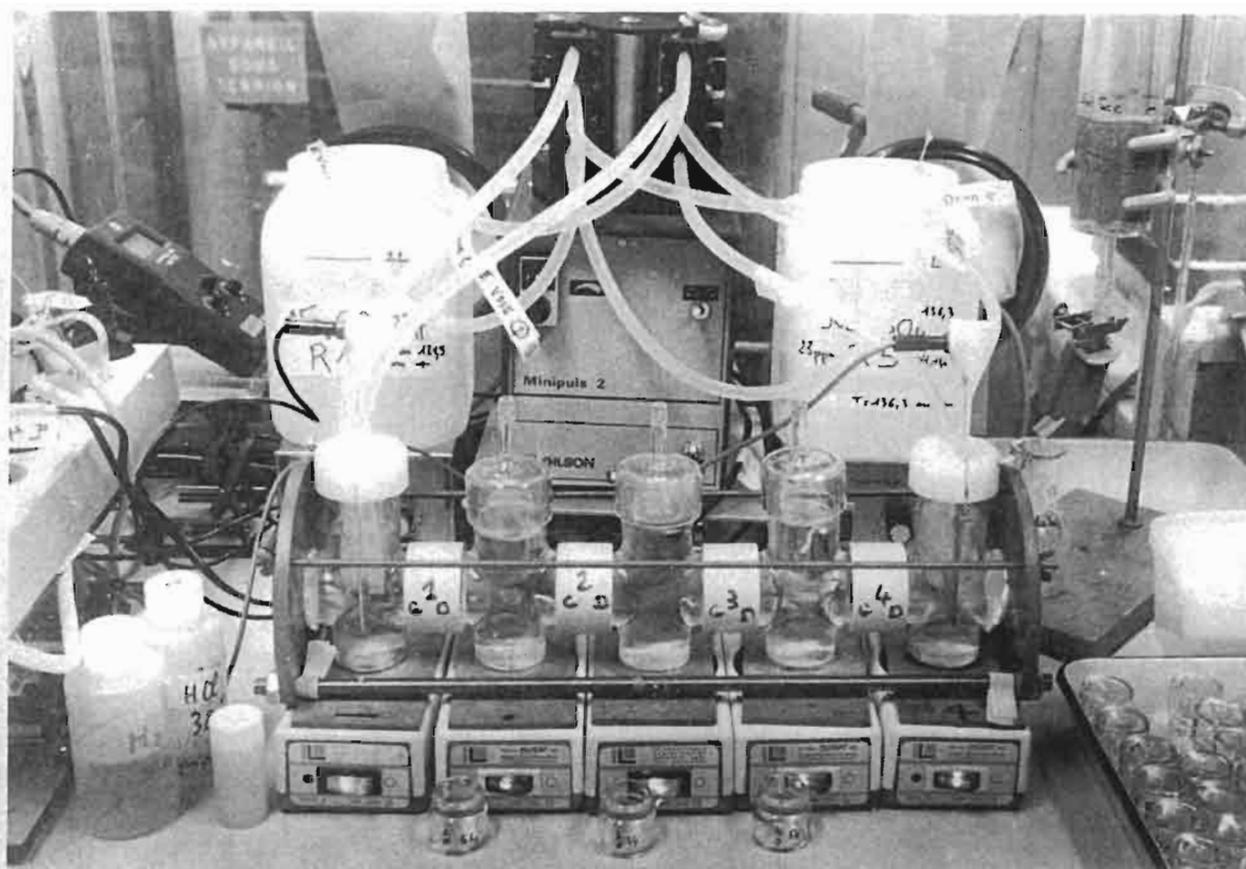


Figure 5 : Dispositif expérimental : cellule d'électrodialyse

Ce dispositif est destiné à préserver les solutions sur lesquelles s'effectue la séparation (compartiment C3) de toute modification importante des conditions physico-chimiques pouvant résulter de la production et d'une migration importante d'ions H^+ et OH^- formés aux électrodes. Pour ce faire, des solutions tampons sont introduites dans les compartiments 2 et 4 et on limite les conséquences de la formation d'ions H^+ et OH^- dans les compartiments C1 et C5 dans lesquels sont placés les électrodes, d'une part en ajustant le pH de leurs solutions et d'autre part en diluant le volume de chacun de ces compartiments (125 cm^3) dans une réserve de 2000 cm^3 à l'aide d'une pompe péristaltique.

Les solutions introduites dans les différents compartiments sont donc les suivantes :

compartiment C1 : solution de Na_2SO_4 , à 1 mé.l^{-1} ajustée à $pH=2.7$ avec $H_2SO_4\ 1M$,
volume 125 cm^3 , + 2000 cm^3 (réserve)

compartiment C2 : tampon acide acétique-acétate d'ammonium 0.4 M , $pH = 4.6$, volume 135 cm^3 ,

compartiment C3 : solution à étudier, volume 125 cm^3 ,

compartiment C4 : tampon acide acétique-acétate d'ammonium 0.4 M , $pH = 4.6$, volume 135 cm^3 ,

compartiment C5 : solution de Na_2SO_4 , à 1 mé.l^{-1} ajustée à $pH=11.3$ avec $NaOH\ 1M$,
volume 125 cm^3 , + 2000 cm^3 (réserve).

Les solutions sont homogénéisées dans chaque compartiment par agitation (agitateur magnétique).

Des prélèvements de petites quantités de solution peuvent être réalisés à intervalles plus ou moins réguliers, afin de suivre la cinétique de séparation par électrodialyse des constituants de la solution à étudier.

3.- FONCTIONNEMENT DU DISPOSITIF DE SEPARATION PAR ELECTRODIALYSE

Le fonctionnement de ce dispositif, destiné à étudier les formes de fer dans les sols saturés d'eau, a été précisé par des essais réalisés avec des composés ferreux.

Des formes simples de fer ont été utilisées pour ces essais. Il s'agit de solutions de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en milieu sulfurique (H_2SO_4 , $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$), à trois concentrations différentes: $4,3 \cdot 10^{-3}$, $1,61 \cdot 10^{-3}$ et $8,6 \cdot 10^{-4}$ M.F.I, soient respectivement 1.03, 0.25 et 0.215 mé de Fe^{2+} .

Les concentrations en ions K^+ et NO_3^- chargeant respectivement les membranes 2/3 C et 3/4 A d'une part, les concentrations en ions SO_4^{2-} et Fe^{2+} introduits initialement dans le compartiment C3 d'autre part, sont déterminées sur des prélèvements effectués périodiquement dans les compartiments C2, C3 et C4 pendant la séparation. La mesure périodique de l'intensité du courant permet de calculer la quantité de courant ayant traversé de circuit lors de chacun de ces prélèvements. En fin de manipulation, la désorption des ions retenus par les membranes est provoquée par immersion dans de l'acide sulfurique : H_2SO_4 0.5N pour les membranes anioniques et H_2SO_4 1N pour les membranes cationiques (pendant 16 heures puis 16 ou 24 heures dans une solution d'acide renouvelée).

3.1 - Evolution de la répartition du fer ferreux dans le dispositif

En fin de manipulation le fer introduit dans le compartiment C3 se retrouve dans le compartiment C2 et la membrane 2/3 C, sans qu'aucun précipité n'ait gêné la séparation des ions de la solution de sulfate. La figure 6 représente la répartition du fer dans le dispositif en début et en fin de manipulation pour les trois concentrations étudiées.

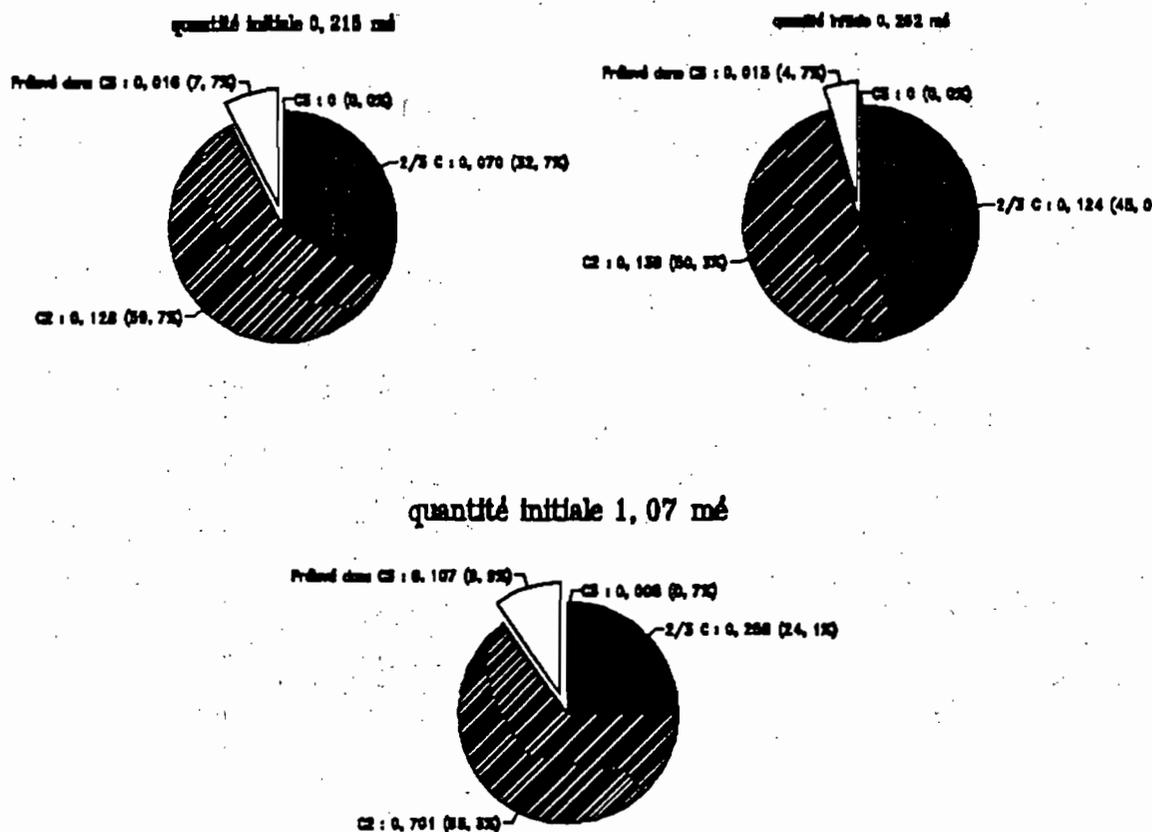


Figure 6 : Bilan de la séparation du fer ferreux

La différence observée entre les quantités initialement introduites d'une part, et dosées en fin de manipulation d'autre part dans les compartiments C2, C3 et la membrane 2/3 C, correspond à la quantité

de fer retirée du dispositif lors des différents prélèvements effectués dans le compartiment C3 pendant la manipulation. Il est déduit de ces résultats, qu'en cours de séparation, le fer qui n'est pas dans les compartiments C2 ou C3 est retenu dans la membrane 2/3 C. Il est donc possible de représenter sur un même graphique la répartition du fer dans le dispositif lors de cette séparation par électrodialyse, par les variations des quantités de fer dosées en C2 et C3 et celles calculées pour la membrane 2/3 C.

La figure 7 représente cette répartition pour une quantité initiale de fer introduite dans le compartiment de 1,03 mé.

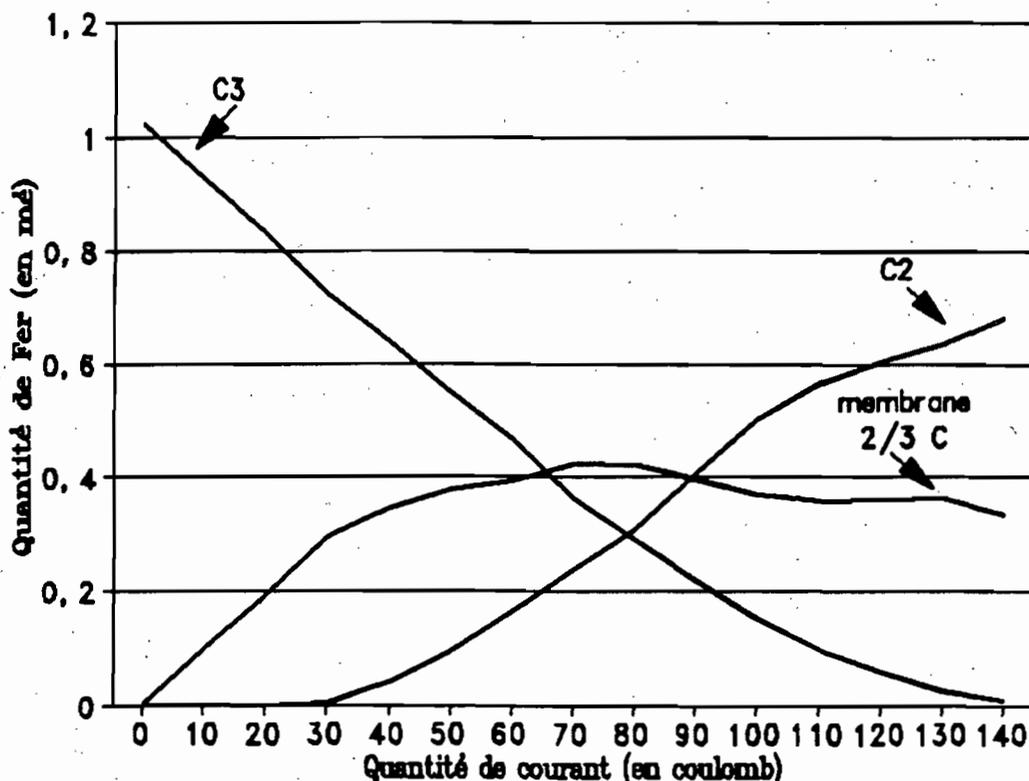


Figure 7 : Variation des quantités de fer dans les différents compartiments en fonction de la quantité de courant ayant traversé le circuit (quantité initiale de fer dans le compartiment C3 : 1,03 mé)

Les dosages effectués montrent que :

- dans le compartiment C3 la quantité de fer diminue progressivement pour tendre vers zéro. La fin du tri (disparition du fer dans C3) intervient après le passage de 140 Cb, après 3 heures de séparation.
- dans la membrane 2/3 C la quantité de fer augmente dès la mise sous tension, passe par un maximum, pour 70 Cb, puis diminue avant de se stabiliser.
- dans le compartiment C2 le fer n'apparaît qu'après le passage de 30 à 40 Cb dans le circuit, puis la quantité augmente progressivement pour se stabiliser si le système est maintenu sous tension suffisamment longtemps.

Pour des quantités de sulfate ferreux initialement introduites égales, l'évolution de la répartition des quantités de fer entre les différents compartiments est identique. La méthode est reproductible.

Pour des quantités initiales plus faibles de sulfate ferreux correspondant par exemple à 0,250 mé et 0,215 mé de Fe^{2+} , la répartition du fer entre les compartiments C2, C3 et la membrane 2/3 C présente la même allure. On note simplement que la fin du tri intervient plus rapidement (après 1h30 de manipulation, correspondant au passage de 70 coulombs) et que le maximum de fer dans la membrane 2/3 C est obtenu après le passage de 50 Cb.

3.2 - Evolution de la répartition des ions sulfate dans le dispositif

Il n'a pas été possible d'effectuer, comme pour le fer, un bilan des ions sulfate en fin de manipulation. En effet, des ions sulfate sont introduits initialement dans les compartiments C1 et C5 et, à l'issue de la séparation, les membranes sont mises à désorber dans H_2SO_4 : il n'est donc pas possible de doser les ions sulfate restant fixés sur les membranes en fin de manipulation.

Les dosages effectués montrent que :

- dans le compartiment C3, la quantité de sulfate diminue progressivement pour tendre vers zéro.
- dans le compartiment C4, le sulfate n'apparaît qu'après le passage de 30 à 40 Cb dans le circuit puis, la quantité augmente progressivement pour se stabiliser si le système est maintenu sous tension suffisamment longtemps.

La figure 8 représente la répartition des quantités de sulfate présentes dans C3 et C4 en fonction de la quantité de courant ayant traversé le circuit, pour une quantité initiale de sulfate de 1.03 mé.

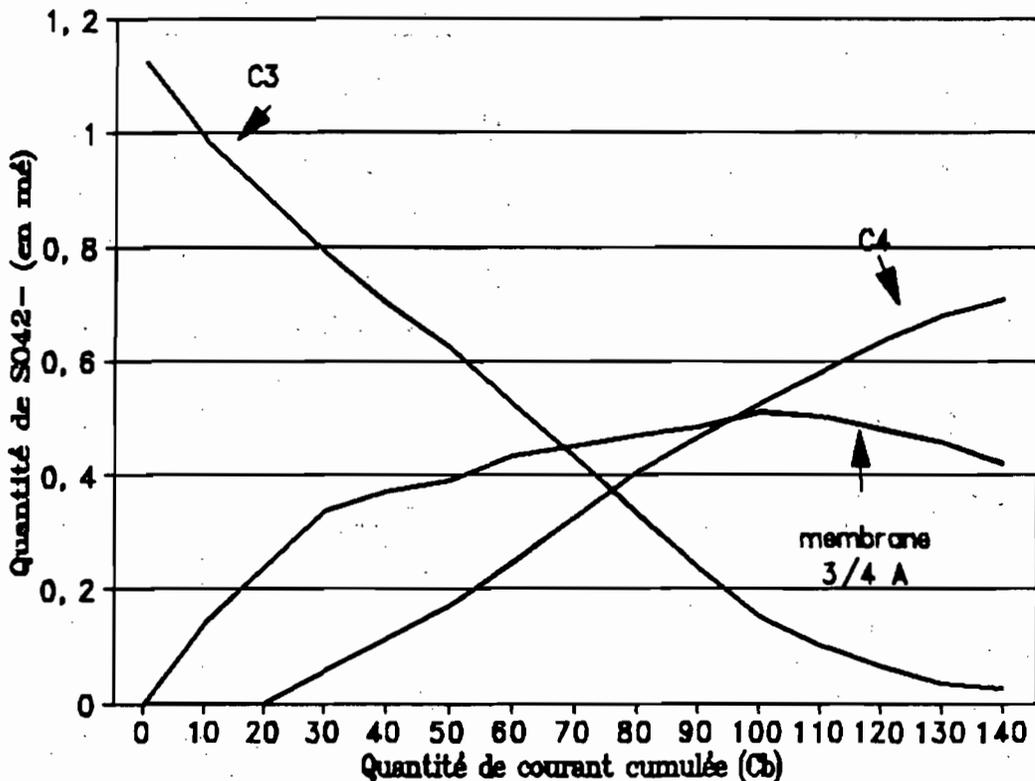


Figure 8 : Variation des quantités de sulfate dans les différents compartiments en fonction de la quantité de courant ayant traversé le circuit (quantité initiale de sulfate 1.03 mé)

La comparaison des représentations faites sur les figures des figures 7 et 8 permet de constater qu'exprimées en milliéquivalents, les quantités de fer dosées respectivement en C2 et C3, correspondent à celles de sulfate dosées en C4 et C3, pour une quantité de courant donnée.

Ce résultat indique qu'il n'y a pas de passage de sulfate du compartiment C5 vers le compartiment C4. Ainsi le sens du champ électrique appliqué et la présence de la membrane cationique 4/5 C (figure 4) réalisent une isolation efficace entre les compartiments C5 et C4. Il est donc possible de considérer que les ions sulfate introduits en C3 qui ne sont pas dans le compartiment C4 sont retenus par la membrane 3/4 A ; d'où le calcul des quantités de sulfate retenues par cette membrane pendant la séparation et la représentation qui en est faite sur la figure 8.

Les ions contenus dans la solution initialement introduite dans le compartiment central se redistribuent donc au cours de la séparation par électrodialyse entre les compartiments C2, C4 et les membranes 2/3 C et 3/4 A.

3.3 - Comportement des membranes

Au cours de la séparation de solutions de FeSO_4 pour différentes quantités initiales introduites dans le compartiment C3, le fonctionnement des membranes est précisé par le suivi de la désorption du potassium ou des nitrates chargeant initialement les membranes cationiques ou anioniques.

La capacité d'échange de chaque membrane cationique utilisée dans le dispositif est de 1.4 mé.

Les variations des quantités de potassium dosées dans le compartiment C2, provenant de la désaturation de la membrane cationique 2/3 C sont représentées sur la figure 9. Les résultats indiquent que ces variations semblent indépendantes des quantités de fer introduites initialement dans le compartiment C3 et qu'au cours d'une manipulation les valeurs obtenues augmentent puis se stabilisent à un niveau représentant moins de la moitié des ions potassium chargeant initialement la membrane. Cette dernière remarque laisse supposer que tous les sites de la membrane ne sont pas accessibles aux ions la traversant au cours de la séparation.

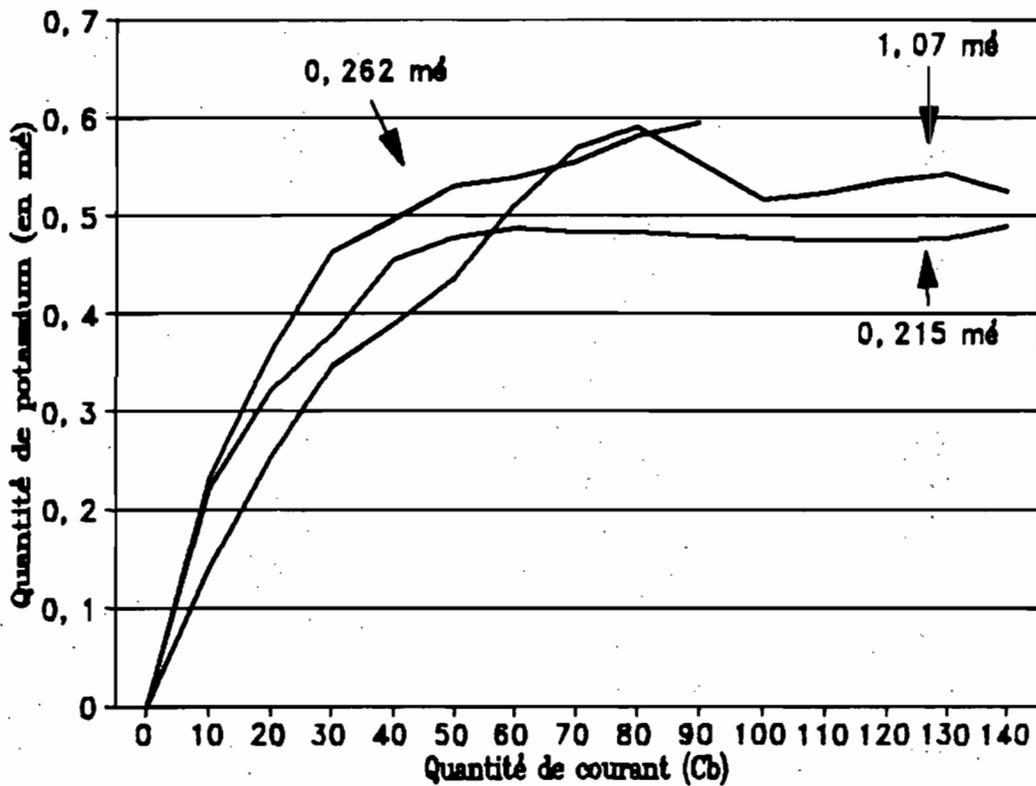


Figure 9 : Evolution de la quantité de potassium dans le compartiment C2 en fonction de la quantité de courant ayant traversé le circuit pour différentes quantités initiales de fer

Si la membrane 2/3 C est initialement chargée avec des ions K^+ , et la membrane 3/4 A avec des ions NO_3^- l'étude associée : de l'évolution des quantités de potassium dans le compartiment C2, du nitrate dans le compartiment C4 et de l'évolution de la répartition des anions et des cations issus du compartiment central C3 permettent de préciser le comportement des membranes vis-à-vis des ions à séparer.

La figure 10 représente l'évolution de la quantité de fer présente dans la membrane 2/3 C au cours de la séparation pour les trois quantités étudiées.

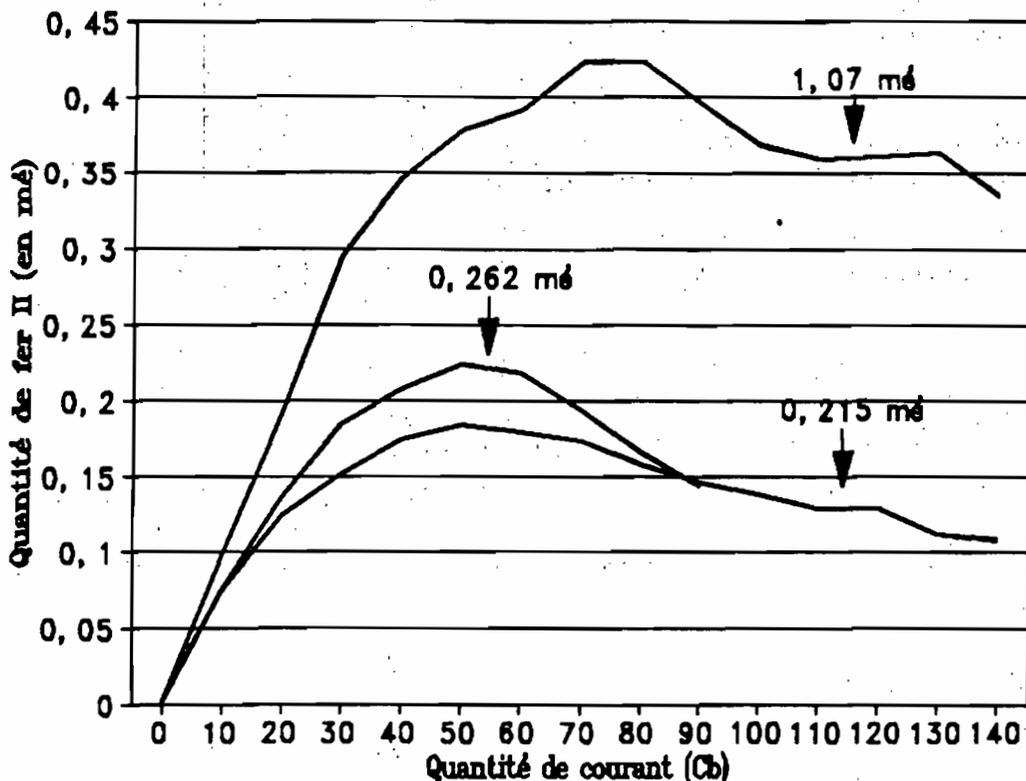


Figure 10 : Evolution des quantités de fer présentes dans la membrane 2/3 C en fonction de la quantité de courant ayant traversé le circuit, pour différentes quantités de sulfate ferreux.

La comparaison des variations des quantités de potassium dans le compartiment C2, provenant de la désorption de la membrane en cet élément (figure 9), et des variations des quantités de fer retenues dans la membrane 2/3 C d'autre part (figure 10), permet de constater que :

- si la quantité de fer introduite dans le compartiment C3 est proche de la capacité d'échange de la membrane, la rétention d'un équivalent de fer par la membrane se traduit pratiquement par la libération d'un équivalent de potassium dans le compartiment C2 selon le schéma proposé dans le paragraphe 2.1,
- si la quantité de fer introduite dans le compartiment C3 est nettement plus faible que la capacité d'échange de la membrane, il n'y a plus équivalence entre la rétention de fer par la membrane et la libération de potassium par celle-ci, il est vraisemblable que d'autres ions que les ions ferreux assurent le transport du courant et viennent occuper les sites libérés par le potassium. Ce sont sans doute, pour une grande part des ions H^+ produits à l'anode et seuls capables, grâce à leur faible taille et leur très grande mobilité, de traverser les membranes anioniques ; d'où des risques de difficulté de maintien du pH dans l'ensemble du dispositif si les concentrations initiales de fer sont faibles.

Ces essais indiquent que la séparation des cations et des anions et leur transfert à travers les membranes 2/3 C et 3/4 A, vers les compartiments C2 et C4 s'effectuent même quand les quantités introduites dans le compartiment central sont nettement inférieures à la capacité d'échange des membranes ; ce qui démontre la sensibilité de la méthode.

4 - APPLICATION A LA SEPARATION DES DIFFERENTES FORMES DU FER FERREUX DANS UN SOL SUBISSANT UN EXCES D'EAU

Une partie plus ou moins importante du fer réduit dans les sols saturés d'eau passe de la phase solide à la phase liquide. La solubilisation du fer réduit dépend de la forme des composés ferreux présents dans la phase liquide et des interactions existant à l'interface sol-solution dont dépend l'intensité des forces avec lesquelles les formes réduites sont retenues par la phase solide (VIZIER, 1983, 1987).

Deux applications sont présentées : la première concerne la séparation d'éléments contenus dans une solution de sol, la seconde dans une suspension de sol (1/10^{ème}) extraites d'une colonne de sol saturée d'eau.

Ces séparations sont réalisées en boîte à gants sous atmosphère d'azote, pour éviter tout risque de réoxydation du fer ferreux.

4.1 - Séparation des éléments contenus dans la solution du sol

Une colonne de sol saturée d'eau pendant plusieurs semaines est introduite dans une boîte à gants et placée sous atmosphère d'azote. La solution du sol est recueillie par percolation au bas de la colonne (environ 125 cm³), puis introduite dans le compartiment central du dispositif de séparation par électrodialyse.

La figure 11 représente les variations des quantités de fer ferreux dans le dispositif en fonction de la quantité de courant ayant traversé le circuit.

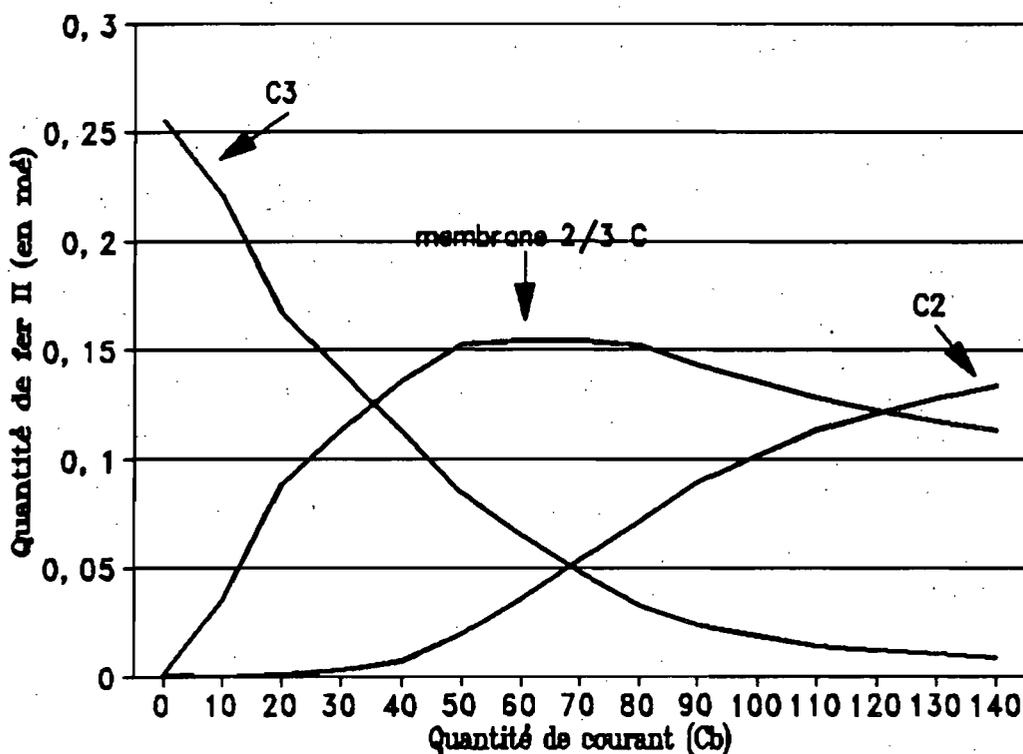


Figure 11 : Evolution des quantités de fer ferreux dans les différents compartiments lors de l'étude d'une solution de sol.

Ces variations sont comparées à celles obtenues pour une solution de sulfate contenant des quantités à peu près équivalentes de fer (figure 12)

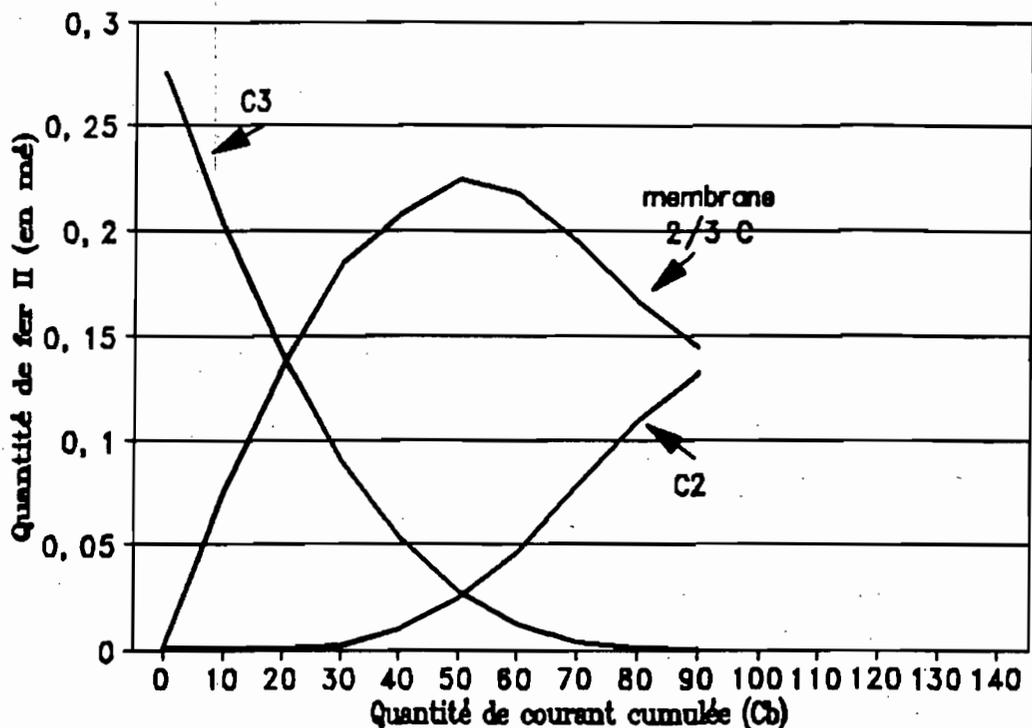


Figure 12 : Evolution de la quantité de fer ferreux dans les différents compartiments pour une solution de $FeSO_4,7H_2O$ de 0.262 mé

Dans les deux cas, il faut que 35 à 40 Cb aient parcouru le circuit avant que n'apparaisse du fer dans le compartiment C2. Par contre, la pente des courbes représentant les variations des quantités présentes dans la membrane 2/3 C et dans les compartiments C2 et C3 est plus faible dans le cas de la solution du sol et le maximum de sites de la membrane échangé en fer est plus faible dans le cas de la solution du sol. Ces différences sont vraisemblablement attribuables au fait que d'autres particules présentes dans la solution du sol participent aussi au transport du courant ; dans ce cas le nombre de transport du fer ferreux est plus faible aussi bien dans les compartiments C2 et C3 que dans la membrane 2/3 C.

Contrairement à ce qui a pu être parfois observé par certains auteurs, on ne recueille pas de fer de charge globale négative (PAO *et al.*, 1978).

4.2 - Séparation des éléments contenus dans une suspension de sol

Dans des conditions comparables (sol, durée de saturation) à la séparation effectuée sur la solution du sol seule, la suspension de sol est obtenue par mélange de la solution recueillie par percolation à environ 15 g de sol de la colonne, toujours sous atmosphère d'azote. Le rapport pondéral est d'environ 1/10. L'échantillon de sol prélevé au centre de la colonne à l'aide d'une "cuillère" calibrée, est pesé en fin de manipulation après séchage à l'étuve à 105 °C.

La figure 13 représente les variations des quantités de fer ferreux dans le dispositif en fonction de la quantité de courant ayant traversé le dispositif.

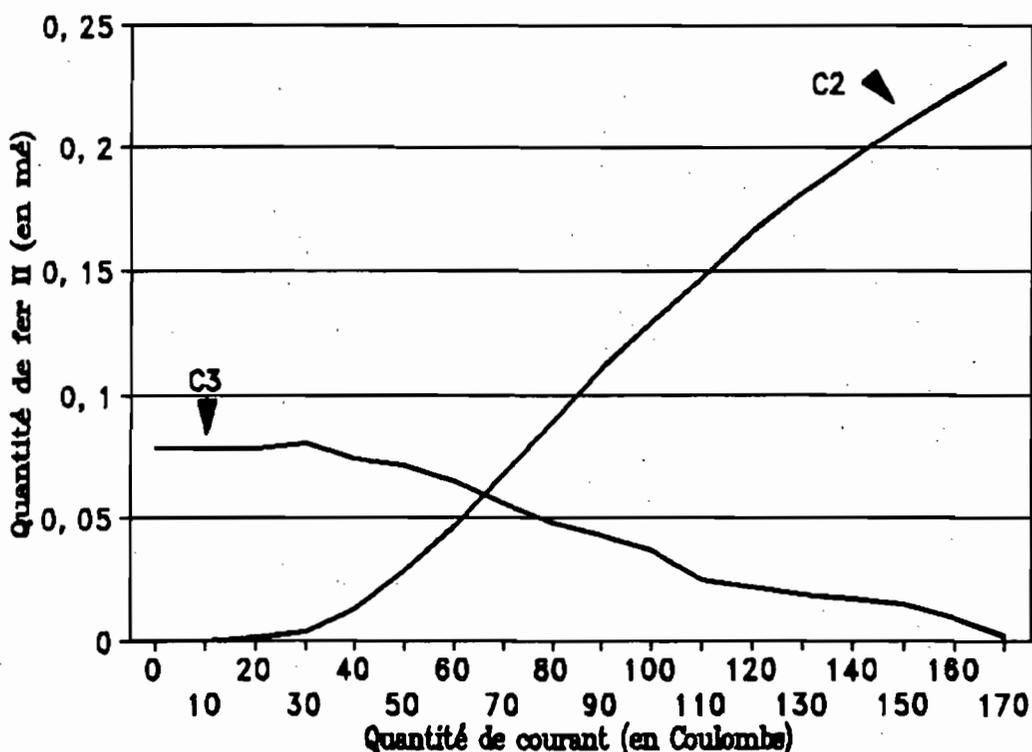


Figure 13 Cinétique de séparation du fer ferreux contenu dans une suspension de sol

Au cours de la séparation, les particules fines de sol (principalement les argiles chargées négativement) viennent adhérer à la membrane 3/4 A, malgré l'homogénéisation créée par le barreau aimanté. Cependant, le comportement des membranes est identique à celui observé pour des solutions seules. Le transport du courant par les ions au travers de la cellule n'est pas affecté par la présence de particules de sol dans le compartiment central.

La quantité de fer présente en solution au début de la manipulation est beaucoup plus faible que dans le cas de la solution du sol ; elle reste constante dans le compartiment C3 de 0 à 40 Cb, diminue rapidement de 40 à 110 Cb puis, plus lentement au-delà. L'apparition de fer dans le compartiment C2 se produit, comme pour la solution du sol seule, après que 30 Cb aient traversés le circuit. Par contre, l'augmentation des quantités de fer dans ce compartiment est plus rapide qu'avec la solution du sol seule et les valeurs obtenues, à quantité de courant égale, sont beaucoup plus importantes (0,196 contre 0,134 mē de fer par exemple, après le passage de 140 Cb - figures 11 et 13).

Il semble qu'une partie du fer contenue initialement dans la solution du sol obtenue par percolation en boîte à gants se réadsorbe sur le sol mis en suspension. De 0 à 40 Cb il y a équilibre entre la migration du fer dans le dispositif (retenu par la membrane 2/3 C et commençant à apparaître dans le compartiment C2) et la désorption du fer retenu par le sol en suspension ; d'où la constance des quantités de fer en solution dans le compartiment C3. Au-delà de 40 Cb, il apparaît (pour ce sol) que la vitesse de désorption du fer est inférieure à la vitesse de migration de cet élément dans le dispositif. Cela correspond sans doute à du fer plus fortement retenu par la phase solide. Enfin, les quantités beaucoup plus importantes recueillies dans le compartiment C2 en fin de manipulation indiquent que la séparation s'est effectuée sur les formes de fer restées en solution et celles de la solution du sol adsorbée par la phase solide lors de la préparation de la suspension, mais aussi sur des formes de fer retenues initialement par la phase solide. Cette cinétique de séparation des différentes formes du fer semble donc indicatrice des interactions existant à l'interface sol/solution et de la susceptibilité d'un sol à libérer des éléments dans la phase liquide.

CONCLUSION

Les manipulations préliminaires effectuées avec la cellule de séparation par électrodialyse ont montré :

- une bonne reproductibilité de la cinétique de séparation pour les ions ferreux,
- un tri effectif entre anions et cations,
- une non altération de la solution étudiée.

C'est une méthode sensible mais relativement difficile à mettre en oeuvre et plus adaptée à des analyses de recherches qu'à des déterminations de séries.

Cette méthode permet de suivre la cinétique de séparation d'un élément sensible aux conditions physico-chimiques du milieu, tel que le fer ferreux. L'allure de la séparation est indicatrice du comportement d'un sol vis à vis d'un champ électrique pour libérer un élément. En modifiant la valeur du champ électrique appliqué, il est possible d'agir sur les forces de rétention avec lesquelles les ions sont retenus sur la phase solide et obtenir ainsi des séries d'informations sur la susceptibilité d'un sol à libérer des éléments dans la solution qui, dans les cas étudiés, le sature.

ANNEXES

MATERIEL UTILISE

- Générateur CONSORT pour électrophorèse E 425 (20 à 200 V) maximum 200 mA.

- Pompe MINIPULS HP4/4F, 4 canaux, débit réglable de 0.06 à 6 litre/heure/canal.

Il est important de choisir une pompe de bonne qualité afin que les vitesses des différentes voies soient rigoureusement égales. Un débit important est nécessaire, afin que les ions produits aux électrodes soient le plus rapidement possible évacués vers les réserves de 2 litres et ne participent pas au transport du courant dans des proportions trop importantes.

- Enregistreur SPEEDOMAX. (calibre 10 mV.)

- Agitateurs magnétiques :

à vitesse fixe, non chauffants, leur largeur doit être légèrement inférieure à la largeur d'un compartiment.

- Cellules de verre : elles sont fabriquées selon le schéma fourni (coût 200 FF / cellule soit 1200 FF l'ensemble avec une réserve de chaque type de cellule)

- Bagues en polypropylène et systèmes de fixation de l'ensemble des compartiments : coût de l'ensemble 2000 FF.

Il est préférable de faire tout d'abord exécuter les cellules en verre.

Les bagues sont destinées :

- à supporter les membranes,

- à assurer l'étanchéité entre les cellules et l'extérieur.

Chaque bague a, de ce fait, une place bien particulière à l'intérieur de l'ensemble.

Les manchons en polypropylène et la visserie en inox sont destinés à assurer la cohésion de l'ensemble.

- Les membranes :

- IONAC Référence MC 3470 pour les membranes échangeuses de cations,

- IONAC Référence MA 3475 pour les membranes échangeuses d'anions.

Représentant en France : société NICOU BP N°11 94240 L'HAY LES ROSES Tél. : 16 1 46 87 50 00

- Les électrodes : elles sont en métal platiné. Leur forme est adaptée à la géométrie de la cellule. Elles sont maintenues en place par un bouchon qui doit permettre la fixation de l'électrode et le passage des tuyaux destinés à faire la liaison avec la réserve. Il faut isoler électriquement la partie qui émerge de la cellule et la vis de fixation par un manchon en caoutchouc.

- Etanchéité entre deux compartiments : elle se fait en appliquant une mince couche de silicone sur la périphérie de chaque côté de la membrane (pâte à joint).

BIBLIOGRAPHIE

BARNIER (H.), 1986.- Electro dialyse. Bases théoriques, membranes utilisées, mise en oeuvre. CEA Cadarache, SEDFMA/SEATN/86-176.

CALLOT (G.), CHAMAYOU (H.), MAERTENS (C.), SALSAC (L.), 1982.- Mieux comprendre les interactions sol-racine. Ed. INRA - PARIS - 325 pages - pp. 52-68.

FLETT (D.S.), 1983. - Ion Exchange Membranes. Ed. JOHN WILLEY & SONS LIMITED - Baffins Lane, Chichester, West Sussex, England - 195 pages - pp. 31-38.

GRIMME (H.), 1969.- The use of rate equations for a quantitative description of K desorption from soils in an external electric field (EUF). *Z. Pflanzenernähr Bodenkd.*, 142 : 57-68.

MAUREL (A.), 1972.- Le dessalement de l'eau de mer par électrodialyse. Techniques de l'Ingénieur, série Génie Chimique, J.2850.

MILAZZO (G.), 1969.- Electrochimie. Bases théoriques. Applications analytiques. Electrochimie des colloïdes. Tome 1. Ed. DUNOD - PARIS - 426 pages.

MOHR (H.D.), 1985.- Extraction of easily soluble fractions of Fe and other heavy metals from various substrates by electro-ultrafiltration (EUF) and their relation to the heavy-metal contents of plants. *Plant and Soil*, 83(1) : 65-76.

NAIR (P.K.R.) and GRIMME (H.), 1978. - Use of dilute boric acid for cation desorption from soils under an external electric field. *Soil Science and Plant Analysis*, 9(8) : 755-769.

NEMETH (K.), 1979.- The availability of nutrients in the soil as determined by electro-ultrafiltration (EUF). *Advances in Agronomy*, 31 : 155-186.

NEMETH (K.), 1982. - Electro-ultrafiltration of aqueous soil suspension with simultaneously varying temperature and voltage. *Plant and Soil*, 64 : 7-23.

PAO (H.M.), LIU (C.K.), YU (T.J.), 1978. - Studies on oxidation-reduction processes in paddy soils. IX. The forms of water soluble ferrous iron. *Acta Pedol. sinica.*, 15(2) : 181.

SHEEHAN (Mary P.), 1985. - Experiments on the reproductibility of results from EUF soil extracts with possible improvements resulting from these experiments. *Plant and Soil*, 83 : 85-92.

SIMAN (G.), 1982.- Test of the electro ultrafiltration method's applicability in soil analysis. Reproductibility of the method. *Plant and Soil*, 64 : 35-41.

SINCLAIR (H.), 1980. - Desorption of Cations from Scottish Soils by Electro-ultrafiltration. *J. Sci. Food Agric.*, 31 : 532-540.

VIZIER (J.F.), 1983. - Etude des phénomènes d'hydromorphie dans les sols des régions tropicales à saisons contrastées. Dynamique du fer et différenciation des profils. (Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. de Dijon, 1982). *Trav et Doc. ORSTOM*, n° 165 : 294p.

VIZIER (J.F.), 1987. - Analyse des mécanismes d'adsorption et de désorption du fer ferreux dans les milieux saturés d'eau. , *Cah. ORSTOM sér. Pédol.* vol. XXIII, n°3 : 157-167. (avec la collaboration technique de S. PIASCO-DOULBEAU).

LES LOGICIELS DE TRAITEMENT DES DONNEES UTILISES AU LABORATOIRE D'ANALYSES DE NOUMEA

J.A. PETARD (ORSTOM-Nouméa)

Le traitement des résultats d'analyses a toujours été contraignant; la copie (ou la recopie) manuelle des informations est source d'erreur et consommatrice de temps.

L'apparition sur le marché d'appareils de mesures partiellement ou totalement informatisés, le coût abordable des micro-ordinateurs et des périphériques ont tenté plus d'un d'entre nous à se lancer dans l'aventure de l'informatique.

Nous sommes soit chimistes, soit informaticiens et il nous est difficile d'être performants dans les deux disciplines. Très rapidement nous sommes confrontés à la multitude des systèmes informatiques (micro-ordinateurs, appareils d'analyses, systèmes de traitements, logiciels etc...) et nous mesurons nos capacités à exploiter ces moyens.

Le laboratoire de Nouméa a depuis 1985 renouvelé l'ensemble des équipements analytiques; les nouveaux appareils offrant les possibilités de saisie informatique, nous avons cherché à les exploiter au maximum.

Dans un premier temps nous avons corrigé et complété le logiciel de calcul des données spectrométriques (écrit en Basic) qui nous avait été transmis par M. Chanut (Laboratoire de Dakar). Puis la découverte des tableurs nous a incité à approfondir notre démarche. Nous avons alors créé des feuilles de calcul et d'édition pour les analyses totales des sols et pour les analyses d'eaux. Le logiciel de pilotage et de traitement des données livré avec le spectrophotomètre Varian (AA 300) permettant la sauvegarde des résultats selon un format ASCII, il était facile de transférer ces résultats dans les feuilles de calcul. Nous parvenions enfin à exploiter des données sans retranscription manuelle. Le système de gestion des données (GTPC) de l'auto-analyseur Technicon II acquis plus tard permet la même procédure de transfert.

Toutefois ces fichiers contiennent des informations inutiles qui n'autorisent pas un traitement par lot. Chaque fichier doit donc être corrigé et mis dans un format standard par l'intermédiaire d'un logiciel de traitement de texte.

Les résultats n'étaient plus retranscrits manuellement mais le responsable du laboratoire passait de plus en plus de temps à mettre en forme les fichiers pour pouvoir les exploiter. Le bilan n'était pas encore positif. D'où la nécessité de recourir à un informaticien pour mettre en place les procédures de restructuration des informations issues d'appareils de mesures, pour élaborer et créer un système de gestion de l'ensemble des données de laboratoire.

La Mission Technique des Equipements et Infrastructures Scientifiques a affecté au laboratoire de Nouméa un VAT informaticien (M. H. Charvieux) qui a été chargé de créer le système de gestion dont nous avions besoin.

Le logiciel LOLA est le fruit d'une étroite collaboration entre l'informaticien et le chimiste. Compte tenu des délais impartis (la durée du séjour d'un VAT est de 14 mois), LOLA a été développé à partir du SGBD PARADOX 3 (Borland). En l'absence d'expérience dans le domaine des SGBD, M. Charvieux a choisi PARADOX 3 en se référant aux études lues dans la presse spécialisée, favorables à ce Système de Gestion de Base de Données, le plus performant semble-t-il.

LOLA (LOGiciel de Laboratoire d'Analyses) reprend l'ensemble des besoins d'un laboratoire de service et s'adresse à tout type de laboratoire, chacun ayant la possibilité de programmer une fiche d'édition personnalisée.

Ce logiciel permet:

- la saisie des demandes d'analyse.
- la saisie manuelle ou l'importation de fichiers de résultats analytiques: un seul élément ou plusieurs (Ca, Mg, K et Na) ou (Fe, Mn, Ni, Cr et Co), en prenant en compte la prise d'échantillon, le volume de la solution d'extraction, le(s) facteur(s) de dilution, le facteur d'humidité.
- la correction et la vérification d'une variable.
- la conversion d'unité.
- les opérations (+, -, *, /, log, exp.) et des calculs statistiques (moyenne, médiane, maxi, mini) sur une variable, pour l'ensemble des échantillons d'un dossier.
- les calculs intervariables (ex. C/N).
- l'impression des résultats analytiques.
- l'exportation des résultats selon un format au choix (ASCII, Lotus 123, dBase III etc...).
- la sauvegarde (par dossier) des résultats analytiques.
- l'exportation des numéros d'échantillons (utilisée pour LADA).
- la gestion des dossiers:
 - * établissements d'un devis.
 - * suivi de dossiers (analyses faites, à faire, dossiers terminés).
 - * établissement d'une facture.
- la gestion des comptes clients:
 - * balance: facturation des commandes - facturation des dossiers.
- la gestion du laboratoire:
 - * gestion des crédits.
 - * gestion de l'activité.
 - * gestion des échantillons témoins (stockage des résultats, calcul de la moyenne et de la variance pour chaque détermination).
- la gestion des stocks de produits chimiques (inventaire, entrées-sorties, préparation des commandes). Pour chaque analyse, il est possible d'introduire les quantités de réactifs nécessaires à l'analyse d'un échantillon, pour chaque produit, il est possible d'entrer une valeur limite du stock. LOLA peut ainsi renseigner, lors de la saisie d'un dossier, si la quantité d'un produit est suffisante à l'exécution d'une analyse. De même, dans la procédure de gestion des commandes, LOLA fera apparaître automatiquement les produits dont le stock est égal ou inférieur au seuil limite.

Pour compléter la panoplie des outils informatiques, nous avons procédé à la connexion d'une balance et d'un titrimètre à un micro-ordinateur. Plus de 90 % des pesées ainsi que toutes les mesures titrimétriques sont saisies directement dans des fichiers informatiques. Un logiciel LADA (Logiciel d'Acquisition de Données Analytiques), écrit en Pascal, permet de gérer ces données et d'effectuer de nombreux calculs sur une variable ou entre les variables (ex. le calcul des pF, de l'humidité (donc des facteurs d'humidité), des fractions granulométriques, de la capacité d'échange, du phosphore total par gravimétrie, des pertes au feu et résidus, des cendre silice et chlorure dans les végétaux, du carbone, de l'azote, du rapport C/N et de la matière organique etc ...). Toutes ces données sont stockées dans des fichiers qui peuvent être importés dans LOLA. Actuellement seules les mesures de pH, de conductivité et les prises d'échantillons de sol tamisé à 2 mm sont saisies manuellement (la pesée du sol "tamisé à 2 mm" nécessitant un échantillonnage générateur de poussières impose la réalisation de ce travail dans une pièce réservée à cette opération).

La documentation de ces logiciels est en cours d'impression et devrait être disponible en mars 1991. Un exemplaire de LADA (manuel et logiciel) sera adressé à chaque laboratoire. Quelques corrections sont en cours sur LOLA, ce dernier peut être obtenu sur demande après acceptation des clauses qui nous lient à Borland (se renseigner auprès du laboratoire d'analyses de Nouméa)