

**ORIGINE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX SUPERFICIELLES
EN MILIEU TROPICAL HUMIDE :
EXEMPLE DE DEUX PETITS BASSINS VERSANTS SOUS FORÊT
EN GUYANE FRANÇAISE**

Catherine GRIMALDI*

RÉSUMÉ — L'étude de la composition chimique des eaux de circulation superficielle au cours des crues, leur comparaison avec les eaux de nappe, ont permis de mettre en évidence trois types de comportements selon les éléments chimiques analysés : (1) K^+ , Ca^{++} , NO_3^- , SO_4^{--} participent essentiellement au cycle biochimique de la végétation ; (2) Na^+ , Mg^{++} et surtout Cl^- , en excès par rapport aux besoins de la végétation, témoignent par leurs concentrations de l'intensité de l'évaporation subie par la solution du sol ; (3) en ce qui concerne Al et H_4SiO_4 , essentiellement d'origine minérale, on note une érosion chimique importante en surface avec départ simultané de ces deux éléments, alors qu'en profondeur l'aluminium est immobilisé préférentiellement. L'utilisation des diagrammes d'équilibre des deux minéraux susceptibles d'être néoformés au contact de ces eaux, la gibbsite et la kaolinite, révèle un allongement négatif du nuage de points représentant les eaux de nappe ainsi qu'une diminution des produits ioniques avec la profondeur. Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer l'absence d'une droite d'équilibre unique dans ce type de diagramme.

Géochimie de l'eau, Forêt tropicale, Bassin versant, Equilibres thermodynamiques

Origin of runoff waters chemical composition in rain tropical zone : study of two small forested watersheds in french Guyana

Study of the runoff water chemical composition during rain episodes, then comparison with groundwaters compositions allowed to point out three types of behavior for the chemical elements : (1) K^+ , Ca^{++} , NO_3^- , SO_4^{--} take a very important part to the vegetation biochemical cycle ; (2) Na^+ , Mg^{++} and especially Cl^- , whose concentrations are in excess compared to what the vegetation needs and reveal the intensity of the evapotranspiration acting on the soil solution ; (3) regarding Al and H_4SiO_4 , mostly of inorganic origin, we notice an important surface chemical erosion with simultaneous departure of these two elements, while at depth, Al is mostly immobile. The use of Khorzinsky's diagrams for gibbsite and kaolinite, liable to be neoformed at the contact of these waters, shows a negative trend in the cloud of points representing groundwaters and a decrease of ion activity products with depth. Different hypotheses are proposed for explaining the absence of an unique equilibrium straightline in this type of diagram.

Water geochemistry, Tropical rain forest, Watershed, Thermodynamic equilibrium

INTRODUCTION

En Guyane française (NE du continent Sud-américain, 5° de latitude N), l'étude du fonctionnement hydrologique de petits bassins versants (site d'études pluridisciplinaires ECEREX) a permis de reconnaître et de quantifier les différents écoulements arrivant à l'exutoire au cours des crues (ROCHE, 1982 ; FRITSCH, 1981). A l'exutoire également, un bilan global des exportations minérales a été établi pour chaque bassin versant (FRITSCH, 1981). Cette érosion chimique dépendante du fonctionnement hydrologique est une des composantes de l'évolution de la couverture pédologique, qui elle-même conditionne à son tour le fonctionnement hydrologique des bassins (BOULET *et al.*, 1982 ; BOULET, 1983).

* Chercheur INRA, mise à disposition de l'ORSTOM-Pédologie, B.P. 165, 97305 Cayenne, Guyane française.

09 MAI 1990

M
ORSTOM Fonds Documentaire

N° : 30.039 ex 1

Cote : B

P182

L'objet de cet article est donc de rechercher le déterminisme de la mobilité des éléments chimiques en relation avec le mode de circulation des eaux dans le sol. On étudiera plus précisément la composition chimique de deux grands types d'écoulement : les eaux circulant dans la partie superficielle du sol qui constituent une part importante des écoulements à l'exutoire, et les eaux de nappe.

Cette étude est limitée à deux bassins versants, nommés « B » et « F », du dispositif ECEREX (SARRAILH, 1984). Ce sont des bassins versants de faible superficie (1 à 1,5 ha), de pente forte, couverts par la forêt primaire, caractéristiques du paysage sur socle de Guyane septentrionale.

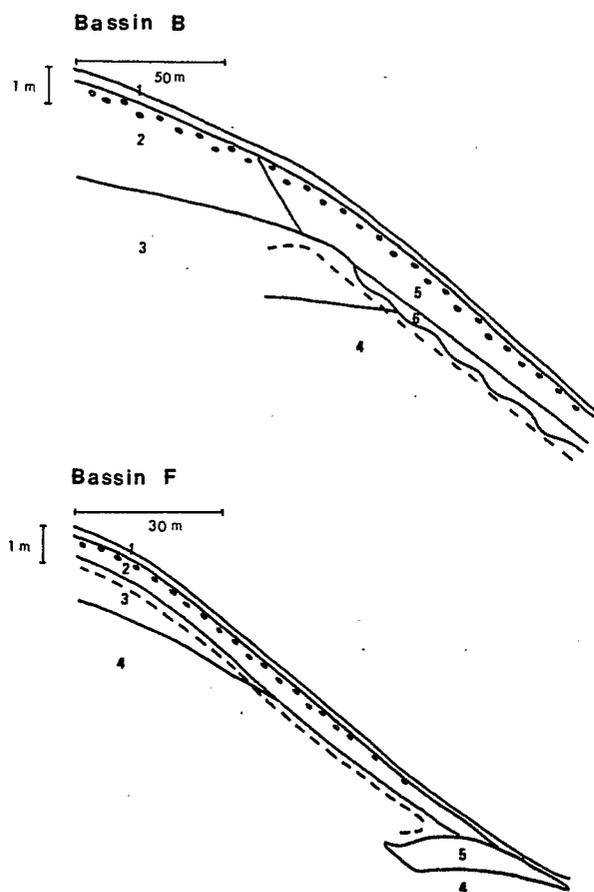
I — LE MILIEU PHYSIQUE

Climat : il est de type subéquatorial à tropical humide, avec environ 3 m de pluviométrie annuelle et des contrastes relativement marqués entre saison des pluies et saison sèche.

Substrat géologique : la zone d'étude est située sur les schistes de Bonidoro, micaschistes très fins, riches en muscovite, avec parfois de larges passées pegmatitiques. Ils ne sont pas directement accessibles (plusieurs dizaines de mètres de profondeur) mais sont connus par leur matériau d'altération (BARRUOL, 1959).

Couverture pédologique (fig. 1) (BOULET *et al.* 1982 ; BOULET, 1983) :

— Sur le bassin B, à l'amont, une petite surface est occupée par des sols microagrégés, de plusieurs mètres d'épaisseur. Vers l'aval, ces horizons microagrégés s'amincissent puis disparaissent. Les horizons sous-



- 1 horizon humifère brun grisâtre foncé, sablo-argileux, poreux (*organic horizon, dark greyish brown, sandy clay, porous*)
- 2 horizon brun-jaune à jaune rougeâtre, argileux, microagrégé (*brownish yellow to reddish yellow horizon, clayey, microaggregated*)
- 3 horizon rouge argileux, polyédrique, à porosité visible tubulaire faible (*red horizon, clayey, polyhedral, with low visible tubular porosity*)
- 4 horizon rouge violacé, argilo-limoneux, à toucher séréciteux, massif, porosité tubulaire faible (*dark red horizon, silty clay, sericitous touch, continuous, with low tubular porosity*)
- 5 ensemble d'horizons brun-jaune, argilo-sableux au sommet, argileux à la base (*group of brownish yellow horizons, sandy clay at the top, clayey at the bottom*)
- 6 horizon brun-jaune vif, argileux, à porosité visible très faible (*strong brownish yellow horizon, clayey, with very low visible porosity*)

o o nodules ; - - - limite supérieure des matériaux secs au toucher (*upper limit of dry-touch horizons*)

- 1 horizon humifère argilo-sableux, brun jaunâtre poreux, avec des taches d'hydromorphie (*organic horizon, sandy clay, porous, yellowish brown, with hydromorphic mottles*)
- 2 horizon brun-jaune, argileux, polyédrique, à porosité diminuant vers le bas, devenant hétérogène (jaune à réseau ocre) vers l'aval (*brownish yellow horizon, clayey, polyhedral, decreasing porosity with depth, becoming heterogeneous further down (yellow with yellowish red network)*)
- 3, 4 *id.* bassin (watershed) B
- 5 magasin de nappe avec des bandes verticales orientées selon la pente, alternativement rouge violacé et claires (brun-jaune au sommet, blanches à la base) (*storage of groundwater with vertical stripes, alternately dark red or lighter (brownish yellow at its top, white at its bottom)*)

Fig. 1 — Coupe schématique de la couverture pédologique sur le versant des bassins B et F

Soils schematic section across the B and F watersheds

jacents se rencontrent alors à faible profondeur, soit successivement un horizon rouge argileux puis un horizon rouge violacé argilo-limoneux à caractères altéritiques. Ces deux horizons présentent une porosité visible faible ; ils sont « secs au toucher » en toute saison, caractère associé à une porosité très fine et à une faible perméabilité. Sous l'horizon humifère se situe un horizon à forte concentration nodulaire. La nappe est très profonde, elle a été observée à 6 m en saison des pluies sous l'axe de drainage à l'aval.

- Sur le bassin F, les sols sont peu perméables à faible profondeur sur la majeure partie du versant. L'horizon rouge argileux à l'amont et l'horizon rouge violacé sériciteux à l'aval sont surmontés d'un horizon riche en nodules ferrugineux. Vers l'aval apparaît un volume à morphologie de magasin de nappe au-dessus du matériau rouge violacé. La nappe qui y circule est peut-être alimentée par l'infiltration des eaux à écoulement latéral subsuperficiel, lorsque les matériaux peu perméables disparaissent. Elle s'écoule au niveau de l'exutoire.

Hydrologie : les études hydrologiques (analyse des écoulements à l'exutoire) (ROCHE, 1982 ; FRITSCH, 1981) ainsi que les études du fonctionnement hydrodynamique *in situ* (mise en évidence des flux hydriques dans le sol par des mesures tensionométriques : GUEHL, 1984 a et b ; GRIMALDI M., comm. personnelle) complètent et confirment ces observations : dans la couverture microagrégée, sur le bassin B, l'eau s'infiltré verticalement. A l'aval du bassin B et sur le bassin F, la présence d'horizons peu perméables à moins d'un mètre de profondeur provoque, lors des averses, des circulations latérales d'eau dans les horizons superficiels ainsi qu'à la surface du sol. Il existe néanmoins des transferts d'eau plus lents au sein des horizons d'altération. Selon l'état hydrique initial du sol et selon l'intensité de la pluie, l'une ou l'autre des composantes du flux hydrique, verticale ou latérale, domine.

L'analyse des hydrogrammes de crue révèle généralement l'existence d'un écoulement superficiel (prédominant au pic de crue) et d'un écoulement « retardé » (prédominant en fin de décrue). Sur le bassin F s'y ajoute un écoulement de base constitué par la nappe qui affleure à l'aval, sauf en période de sécheresse prolongée.

II — MÉTHODE ET RÉSULTATS

1. Méthodologie de prélèvement et analyses

Les différentes eaux recueillies sont :

- des eaux de pluie et des pluviollessivats sous la canopée ;
- des eaux recueillies à l'exutoire des bassins versants (à l'amont des ouvrages en ciment utilisés pour les mesures hydrologiques pour éviter les apports chimiques dus à leur dissolution). Ce sont : des eaux de crue, prélevées en fonction des variations du débit, et, en dehors des crues, des eaux de la nappe affleurante, sur le bassin F seulement ;
- des eaux de nappes profondes pompées dans le sol à l'occasion de sondages.

Immédiatement après le prélèvement de ces eaux sont réalisées :

- la mesure de leur pH ;
- la filtration d'une aliquote — destinée à l'analyse de l'aluminium — à 0,010 μm sous pression d'azote, acidifiée ensuite (pH final de 1 à 2) par ajout de quelques gouttes d'HCl Suprapur.

Au laboratoire :

- l'échantillon est filtré à 0,45 μm sous vide ;
- la mesure de la conductivité et de l'alcalinité, les analyses de Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{--} , H_4SiO_4 (et pour une partie des échantillons Fe total) sont effectuées sur ce filtrat ;
- Al total est dosé au laboratoire de Science du Sol de l'INRA à Rennes, par absorption atomique dans un four à graphite.

2. Caractéristiques chimiques générales de ces eaux

Pluies et pluviollessivats

Les pluies sont très diluées (conductivité de 0,004 mS/cm \pm 0,001). Na⁺ et Cl⁻ y dominant (tabl. I) avec une certaine variabilité, en particulier selon l'origine plus ou moins océanique des pluies : celles-ci sont souvent plus concentrées en ces éléments au cours de la petite saison des pluies (déplacement du Nord vers le Sud, c'est-à-dire de la mer vers le continent, de la zone intertropicale de convergence des alizés). Leur pH varie entre 5,1 et 6,0.

Dans les pluviollessivats, tous les éléments chimiques sont plus concentrés (conductivité de 0,020 mS/cm \pm 0,010) que dans les pluies. L'augmentation de (K⁺) et (HCO₃⁻) y est la plus marquée (tabl. I). Parallèlement, le pH augmente (valeurs rencontrées entre 5,6 et 6,4). Le déficit anionique dans le calcul de la balance ionique (0,06 meq/l) est vraisemblablement dû à des anions organiques non dosés.

Tableau I

Composition chimique moyenne des pluies et des pluviollessivats (concentrations en mmole/l, sauf (Alc) en meq/l et le pH en unités-log)
 Mean chemical composition of rain and throughfall waters (concentrations in mmol/l, except (Alkalinity) in meq/l and the pH in log-units)

	pH	Ca	Mg	K	Na	Cl	Alc	NO ₃	SO ₄	H ₄ SiO ₄
Pluies	5,40	0,004	0,002	0,004	0,010	0,011	0,007	0,001	0,002	0,002
Pluviollessivats	6,00	0,015	0,016	0,091	0,085	0,079	0,056	0,009	0,019	0,015

Eaux de crue à l'exutoire des bassins versants

Ce sont des eaux diluées (conductivité entre 0,015 et 0,040 mS/cm), acides (pH entre 4,6 et 5) ; l'alcalinité est le plus souvent légèrement négative, les éléments majeurs sont Na, Cl, Al, Si, parfois NO₃ et SO₄ également. Ces eaux sont colorées en jaune.

Les observations concernant l'évolution de la composition chimique de ces eaux au cours des crues ont été réalisées sur une quinzaine de crues (exemples : fig. 2 et 3).

Globalement, les eaux sont les plus diluées aux plus forts débits et se concentrent en décrue. Mais il existe quelques variantes selon les éléments :

- (Cl⁻) est la concentration qui suit de façon la plus sensible des variations inverses au débit.
- (Na⁺) est assez bien corrélé à (Cl⁻), mais présente des variations par rapport au débit plus amorties.
- (H₄SiO₄) suit aussi des variations inverses de celles du débit.
- Quelques ions ont leur concentration qui diminue en décrue lorsque le débit diminue : Al, K⁺, NO₃⁻, SO₄⁻. Ces ions peuvent quand même être relativement dilués aux plus forts débits.
- Le pH augmente légèrement aux pics de crue, diminue très progressivement en décrue, sauf sur le bassin F où l'on recueille en fin de décrue l'eau de nappe à pH plus élevé.

Notons que le calcul de la balance ionique (somme des cations = 3 (Al) + 2 (Ca) + 2 (Mg) + (Na) + (K) et somme des anions = (Cl) + (Alc) + (NO₃) + 2 (SO₄)) donne un déficit de charges négatives aux pics de crue, qui diminue en décrue. Il s'agit vraisemblablement d'anions organiques dont les teneurs élevées dans les eaux superficielles (souvent plus de la moitié des charges positives) sont à rapprocher de la coloration jaune de ces eaux. Ces anions organiques n'ont pas été dosés lors de la mesure de l'alcalinité, c'est-à-dire par titration avec un acide fort jusqu'à pH 3 environ et détermination du volume équivalent par la méthode de Gran. Ce ne sont donc pas des anions d'acides faibles.

Eaux de nappe à l'exutoire du bassin F (fig. 4)

Ce sont des eaux à peine moins diluées que les précédentes ; leur conductivité varie entre 0,030 et 0,045 mS/cm ; la somme des cations qui équivaut cette fois à celle des anions dépasse rarement 0,3 meq/l.

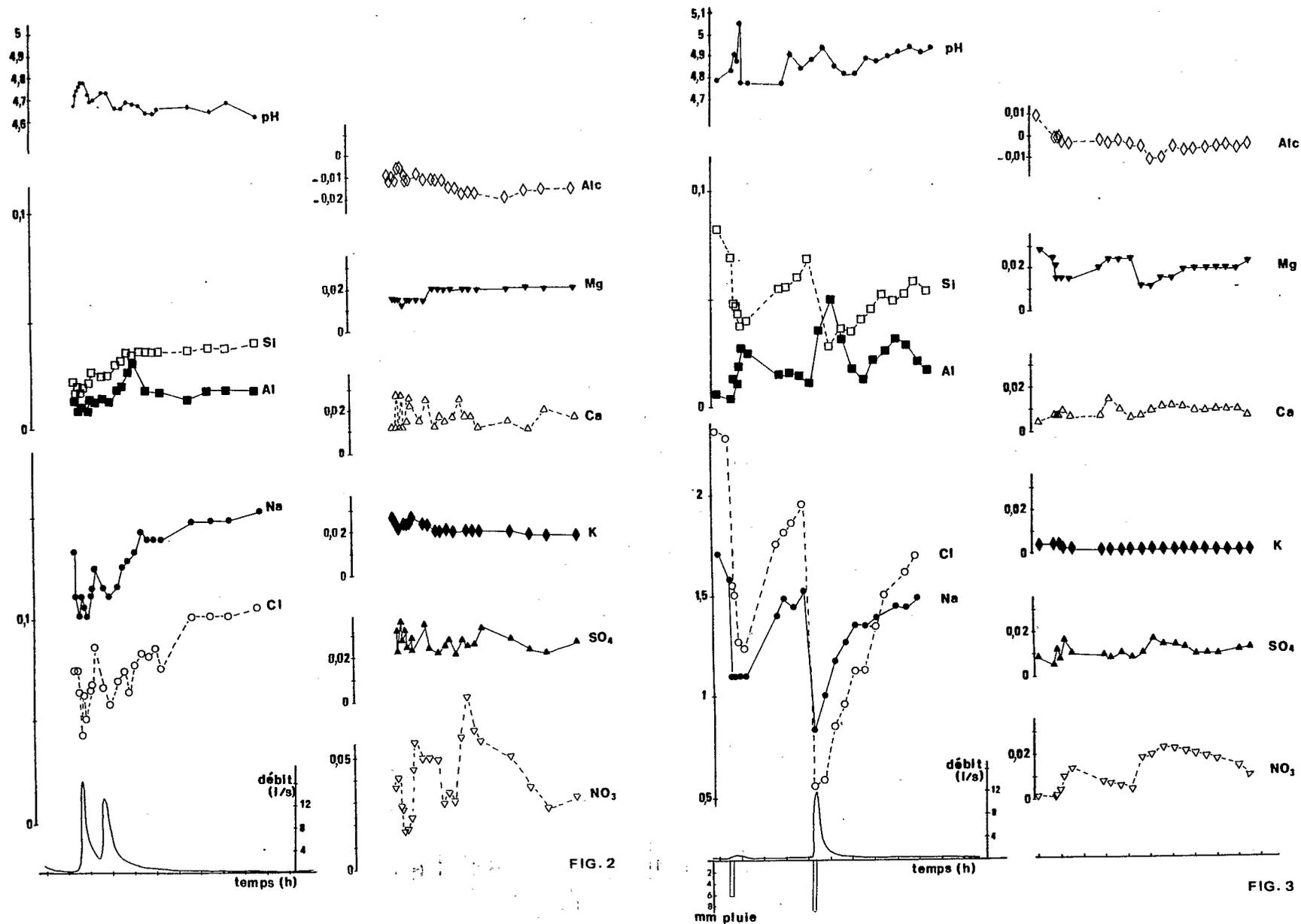


Fig. 2 et 3 — Exemple d'une crue à l'exutoire du bassin B (fig. 2) et du bassin F (fig. 3) (concentrations en mmole/l, sauf (Alc) en meq/l et pH en unités-log).
 Water chemical composition during an episodic outflow at the B (fig. 2) and F (fig. 3) watershed outlets
 (concentrations in mmol/l, except (Alkalinity) in meq/l and pH in log-units).

Par rapport aux eaux de crues, les concentrations en Na^+ , Cl^- , H_4SiO_4 (Mg^{++} dans une faible mesure) augmentent, celles en K^+ , Ca^{++} , NO_3^- , SO_4^{--} devenant par contre négligeables. (Al) est de l'ordre de quelques micromoles/l. Le pH se situe autour de 5 et l'alcalinité est très légèrement positive.

Ces eaux sont limpides.

Eaux de nappes plus profondes (fig. 5)

Par rapport à la nappe qui affleure à l'exutoire, la conductivité de la nappe profonde est généralement un peu plus faible (0,035 mS/cm). La balance ionique est également équilibrée. Les concentrations en Na^+ , Cl^- , H_4SiO_4 diminuent. Les autres ions restent en quantité très faible. Le pH est plus bas (4,3 à 4,8), l'alcalinité est légèrement négative. Ces eaux sont limpides.

Remarque : sur les figures 4 et 5, les eaux de nappe sont classées selon leurs teneurs en chlorure croissantes, qui rendent compte en partie de l'importance de l'évaporation qu'elles ont subie (cf. ci-dessous).

III — ORIGINE ET MOBILITÉ DES IONS

1. Les ions sodium et chlorure

Les ions sodium et chlorure sont apportés par les pluies (tabl. I). Leur concentration dans les pluviollessivats (tabl. I) témoigne de leur accumulation préalable par la végétation, puis de leur mobilité au cours du lessivage, dans la canopée. Par ailleurs, des percolations au laboratoire de débris végétaux (après lavage pour éliminer les sels de leur surface) montrent que la litière peut également les libérer. Ces deux ions participent au cycle biochimique de la végétation.

Dans le sol, les minéraux présents ne contiennent pas de sodium ou de chlorure dans leur réseau, et leur altération ne peut donc en constituer un apport. Par contre, Na^+ participe aux échanges avec le complexe adsorbant, contrairement à Cl^- . Dans la solution qui s'infiltré ou est stockée dans le sol, ces ions peuvent être concentrés ensemble par évaporation.

Les concentrations en sodium et en chlorure des eaux prélevées dépendent donc de l'importance relative des différents phénomènes suivants.

a) L'évaporation de la solution du sol entre les épisodes pluvieux

Au pic de crue parviennent à l'exutoire essentiellement des eaux superficielles dont l'écoulement représente une réponse rapide à l'averse : les concentrations en Na^+ et Cl^- y sont les plus faibles (fig. 2, 3). Par contre, les eaux de décrue (fig. 2, 3) à circulation plus profonde et de ce fait influencées par la composition chimique des solutions du sol, moins mobiles, ainsi que les eaux de nappe (fig. 4, 5) à temps de résidence élevé dans le sol, sont plus concentrées. L'évaporation est le processus le plus vraisemblable pour expliquer les variations de teneurs en ces deux éléments dans ces différentes familles d'eaux. C'est également l'effet de l'évaporation jouant simultanément sur Na^+ et Cl^- qui produit leur bonne corrélation générale (fig. 6).

b) Les échanges avec la végétation et le complexe adsorbant du sol

L'évaporation, en augmentant chacune des concentrations, ne modifie pas le rapport $(\text{Na}^+)/(\text{Cl}^-)$. Or on observe des différences de comportement entre ces deux éléments qui déforment légèrement leur corrélation, selon les familles d'eaux recueillies : c'est ainsi que $(\text{Na}^+)/(\text{Cl}^-)$ est maximum au pic de crue, c'est-à-dire dans les eaux de ruissellement (exemple : fig. 7), en accord avec des valeurs élevées de ce rapport obtenues lors du lessivage de litière au laboratoire. $(\text{Na}^+)/(\text{Cl}^-)$ diminue en décrue, ce qui témoigne de la participation croissante à l'exutoire d'eaux marquées par un temps de résidence plus élevé dans le sol, où a lieu une immobilisation

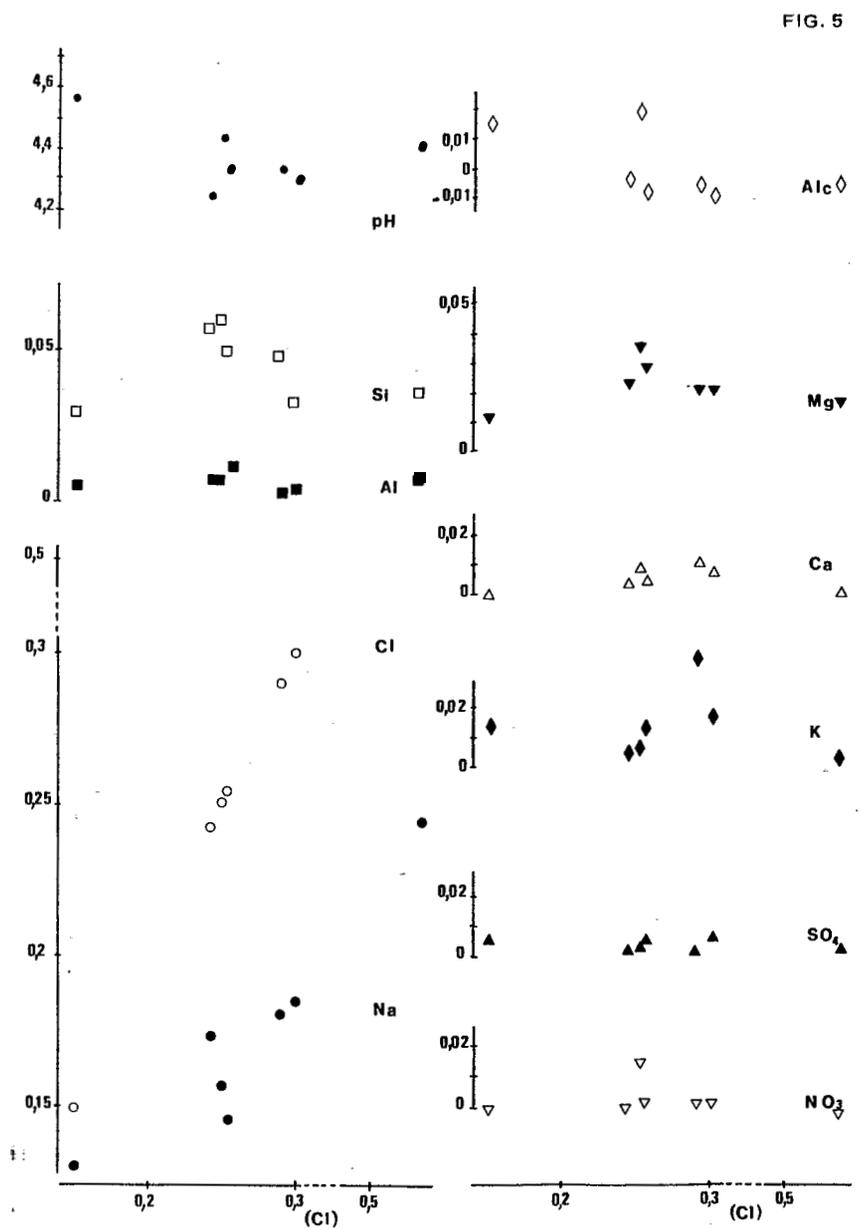
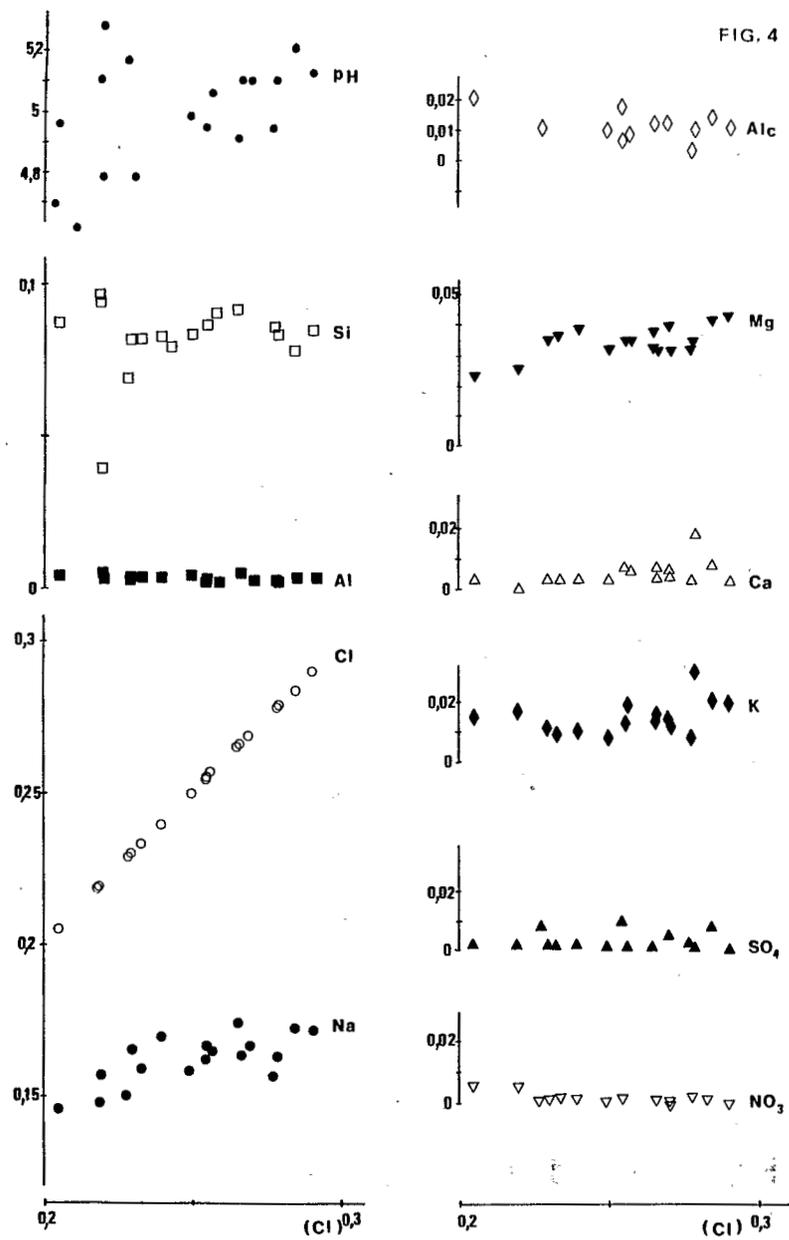


Fig. 4. 5 — Composition chimique d'eaux de nappe à l'exutoire du bassin F (fig. 4) et d'eaux de nappe prélevées en profondeur (fig. 5) classées selon leur concentration en chlorure croissante (concentrations en mmol/l, sauf (Alc) en meq/l et pH en unités-log)
 Chemical composition of groundwaters at the F watershed outlet (fig. 4) and of deep groundwaters (fig. 5) ; variations versus chloride concentration (concentrations in mmol/l, except (Alkalinity) in meq/l and pH in log-units)

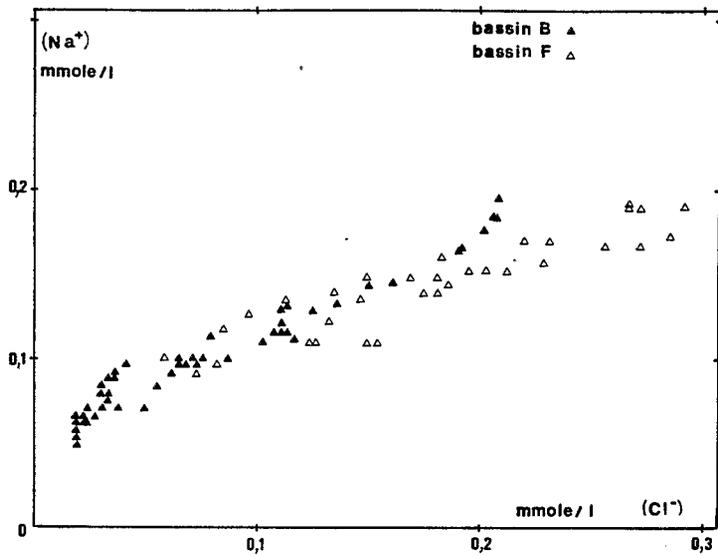


Fig. 6 — Corrélation $(Na^+), (Cl^-)$ pour l'ensemble des eaux prélevées à l'exutoire des bassins B et F (année 1986).

Relationship between (Na^+) and (Cl^-) in waters collected at the outlet of B and F watersheds.

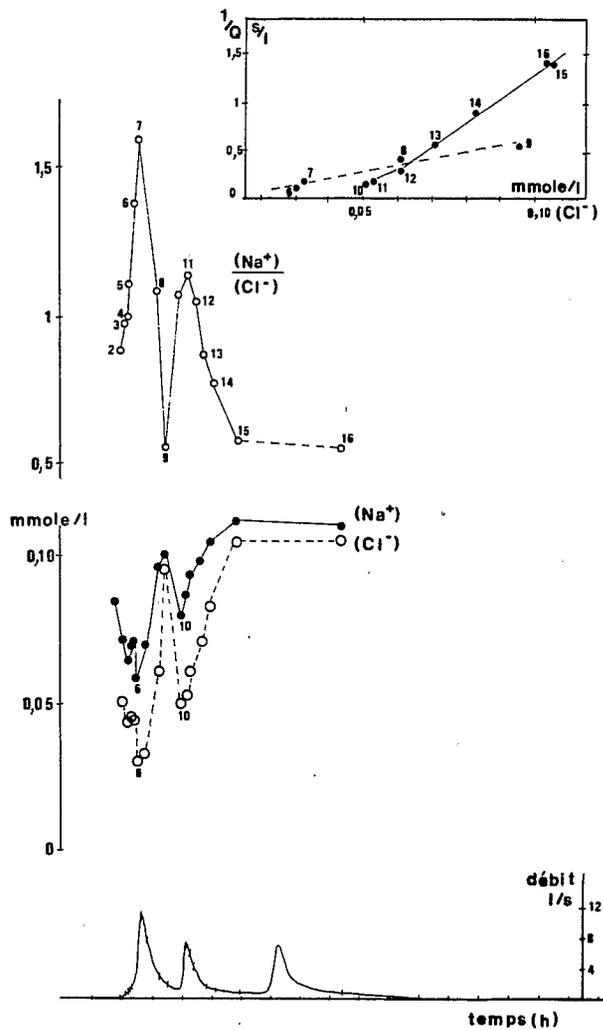


Fig. 7 — Evolution comparée de $(Na^+), (Cl^-)$ et du débit au cours d'une crue à l'exutoire du bassin B. *Compared evolution of $(Na^+), (Cl^-)$ and of flow rate in the outflow at the B watershed outlet.*

préférentielle de Na^+ par adsorption de ce cation sur les argiles, et absorption par la végétation. De même $(\text{Na}^+)/(\text{Cl}^-)$ est minimum dans les eaux de nappe, en rapport avec un temps de résidence encore plus élevé de ces eaux dans le sol.

c) La dilution au cours de l'averse

A côté de ces causes de variation de la mobilité de Na^+ et Cl^- , liées à l'origine de l'eau recueillie à l'exutoire, un effet de dilution peut intervenir lorsque l'intensité de la pluie, peu concentrée, varie fortement. En fait, le modèle de dilution $(\text{Cl}^-) = k \cdot (1/Q)$ (fig. 7) s'applique surtout au pic de crue du fait des variations très importantes du débit ; en décrue, on se trouve plutôt, à l'exutoire, en présence d'un mélange entre l'écoulement superficiel et rapide dont le volume diminue progressivement, et un écoulement « retardé » qui devient prépondérant en fin de décrue, plus concentré en Na^+ et Cl^- .

2. L'ion magnésium

L'ion magnésium a un comportement assez proche de Na^+ (apporté par les pluies, participant au cycle biogéochimique), avec des concentrations faibles cependant, un peu plus élevées dans les eaux de nappe du fait de l'évaporation (fig. 2, 3, 4, 5).

3. Les ions potassium, calcium, nitrate et sulfate

Les concentrations des ions potassium, calcium, nitrate et sulfate sont, on l'a vu, souvent très faibles, même dans les eaux ayant subi une évaporation. On observe parfois une diminution de leurs concentrations en fin de décrue et dans les eaux de nappe. Ceci s'explique d'une part, pour les cations, par la faible source que constituent les minéraux du sol (lenteur de la dissolution des muscovites susceptibles de libérer K^+ , absence de minéraux calciques) et d'autre part, par la reprise de tous ces ions par la végétation. On a ici une illustration de la bonne adaptation de la forêt tropicale à la pauvreté du milieu en ces éléments : leur cycle est très rapide, la végétation les récupère pour l'essentiel avant même leur pénétration dans le sol.

4. L'aluminium et la silice

L'aluminium et la silice participent aux cycles biologiques (les percolats de litière en contiennent) mais faiblement en regard de leur importance dans le sol où ils représentent les constituants essentiels des minéraux. Leurs teneurs en solution vont donc dépendre essentiellement des dissolutions et des néoformations minérales. Or ces réactions sont fortement liées au pH et influencent en retour ce paramètre chimique : la plupart des dissolutions minérales consomment des protons, les précipitations en libèrent.

Nous avons privilégié dans cet article l'étude de ces trois paramètres chimiques, pH, (Al) et (Si), avec l'objectif de participer à la compréhension de l'évolution pédogénétique des sols en milieu tropical ou équatorial.

IV — LES PARAMÈTRES CHIMIQUES pH, (Al), (Si) LIÉS AUX TRANSFORMATIONS MINÉRALES DANS LE SOL

Les minéraux présents dans les sols ont été étudiés en microscopie optique par BOULET, en microscopies optique et électronique par TANDY (1987), et par spectrométrie X : les minéraux primaires, le quartz et la muscovite, sont de plus en plus altérés vers la surface et à l'amont du bassin B (particules de muscovite de plus petite taille, quartz plus fissurés ...). Les minéraux secondaires sont la gibbsite, la kaolinite, l'hématite et la goethite : la gibbsite disparaît en profondeur et vers l'aval (22 %, 3 %, moins de 1 % respectivement à l'amont du

bassin, à mi-pente pour une profondeur équivalente (40 cm) et à 1 m de profondeur). La kaolinite augmente parallèlement (24 % à l'amont du bassin ; à mi-pente, 16 % et 47 % respectivement à 40 cm et 1 m de profondeur) et est de mieux en mieux cristallisée (TANDY, 1987).

1. Le pH

Entre les pluies et les pluviollessivats l'augmentation du pH et de l'alcalinité (tabl. I) provient d'une absorption de protons par la canopée en échange des cations solubilisés (VAN BREEMEN *et al.*, 1983), et aussi de la libération par la végétation d'ions bicarbonate HCO_3^- .

Le pH plus faible des eaux de circulation superficielle ainsi que leur alcalinité négative témoignent de la production d'acides forts liés à la décomposition de la litière. Par ailleurs, au cours des crues, les variations de la teneur en protons vont dans le même sens que celles observées pour la plupart des éléments libérés à la surface du sol, lors des forts débits : elle diminue (le pH augmente) aux pics de crue et augmente (le pH diminue) lorsque le débit décroît. Cette évolution est, selon toute vraisemblance, due à la dilution des H^+ , libérés à la surface du sol, par les eaux météoriques (pluies et pluviollessivats) peu acides.

On a vu que les eaux de nappe ne contiennent pratiquement plus d'éléments du cycle biologique comme K^+ , Ca^{++} , NO_3^- , SO_4^{--} . Les ions Cl^- , Na^+ , Mg^{++} sont également réabsorbés en partie par la végétation lorsque l'eau s'infiltré en profondeur. Or l'absorption de ces ions, à l'inverse de leur lessivage à partir de la canopée, s'accompagne d'une mise en solution des protons. Il est également possible que le gaz carbonique provenant de la respiration des racines diminue encore le pH de la solution du sol. La tendance évolutive de ces eaux circulant dans le sol est donc de s'appauvrir en éléments minéraux recyclés par la végétation, et de s'acidifier dans le même temps. En milieu tempéré, des échanges de même nature se produisent avec la végétation ; malgré cela, généralement le bilan des H^+ est négatif lorsque les eaux s'infiltré en profondeur : ceci est dû à la présence de minéraux primaires facilement altérables dans le sol ; les hydrolyses consomment les ions H_3O^+ et libèrent des cations basiques (BOURRIÉ, 1976 ; GRIMALDI, 1981). Dans la zone étudiée, par contre, les minéraux primaires existants se dissolvent très lentement : la muscovite est très résistante et la dissolution du quartz ne modifie pas le pH. Les autres minéraux (kaolinite ou gibbsite) sont plutôt en conditions de néoformation comme en témoignent les faibles concentrations en aluminium des eaux de nappe. Ainsi le pH de ces solutions s'acidifie plus du fait des échanges avec la végétation qu'il n'augmente par les hydrolyses minérales.

2. Mobilité de l'aluminium et de la silice

Dans les eaux recueillies aux pics de crue, correspondant aux circulations les plus superficielles, les concentrations d'aluminium sont les plus importantes malgré la dilution qui affecte tous les éléments. Le rapport molaire (Si)/(Al) en solution est environ égal à 1, ce qui correspond à peu près à une dissolution congruente puisque ce rapport dans la phase solide est proche de 1 (ou légèrement inférieur) dans le matériau pédologique de surface.

Dans les eaux de décrue qui représentent des écoulements plus lents dans le sol, et surtout dans les eaux de nappe, l'aluminium est moins mobile alors que la teneur en silice est plus élevée : (Si)/(Al) augmente alors (jusqu'à 40 ...), signe d'un départ préférentiel de la silice par rapport à l'aluminium.

Un élément d'interprétation des variations de mobilité de ces espèces chimiques est la comparaison de leurs concentrations en solution aux solubilités théoriques des minéraux présents.

3. Place des eaux dans les diagrammes d'équilibre

a) Solubilité du quartz et de la muscovite

La silice a toujours une activité inférieure à la solubilité du quartz (fig. 10) : 10 fois environ plus faible dans les eaux superficielles au cours des crues, elle s'en rapproche dans les eaux de nappe. Le quartz peut donc se dissoudre au contact de toutes ces eaux. De même, la composition chimique des solutions recueillies est toujours en deçà de la solubilité de la muscovite.

b) Diagrammes d'équilibre de la gibbsite (fig. 8 a, b) et de la kaolinite (fig. 9 a, b)

Dans le diagramme $\log(\text{Al})$ en fonction du pH, on observe un allongement à pente négative du nuage de points avec une variabilité qui n'est pas totalement aléatoire : les eaux de ruissellement sont généralement sursaturées. Le produit ionique ($\log(\text{Al}) + 3 \text{pH}$) diminue en décrue et pour les eaux de nappe, surtout pour les nappes les plus profondes.

On ne constate pas, pour l'ensemble des eaux prélevées, une meilleure corrélation entre $\log(\text{Al}) + \log(\text{H}_4\text{SiO}_4)$ et le pH qu'entre $\log(\text{Al})$ et le pH. Les observations concernant le produit ionique restent les mêmes que dans le diagramme de la gibbsite.

Les constantes de solubilité de ces minéraux dépendent de leur cristallinité et varient généralement selon les sources bibliographiques : TARDY et NAHON (1985) relèvent des valeurs de $\log K$ allant pour la gibbsite de 7,892 (PARKS, 1972) à 9,359 (HEM et ROBERSON, 1973), et pour la kaolinite de 5,706 (HEMINGWAY *et al.*, 1978) à 11,122 (ROBIE et WALDBAUM, 1968).

Dans les eaux superficielles, la solubilité de l'aluminium est plus élevée que celle correspondant aux solubilités théoriques des minéraux secondaires présents, et elle n'est pas corrélée au pH. Il est très vraisemblable que l'aluminium soit entraîné sous forme de complexes organiques augmentant sa solubilité totale (organique et inorganique). Cette hypothèse s'accorde avec la présence d'anions organiques en forte quantité dans ces eaux, mise en évidence par le calcul de la balance ionique. Une autre hypothèse expliquant ces teneurs élevées d'aluminium par des microcristaux de $\text{Al}(\text{OH})_3$ échappant à la filtration à $0,010 \mu\text{m}$ paraît moins vraisemblable. En tout cas, elle n'explique pas l'excès de cations dans le calcul de la balance ionique : en effet, les OH^- liés à l'aluminium seraient pris en compte dans la mesure de l'alcalinité puisque la titration par un acide fort (jusqu'à pH 3) dissoudrait ces microcristaux.

La diminution des produits ioniques de la gibbsite ($\log(\text{Al}) + 3 \text{pH}$) ou de la kaolinite ($\log(\text{Al}) + \log(\text{H}_4\text{SiO}_4) + 3 \text{pH}$), au même pH, dans les eaux de décrue, puis dans les eaux de nappe résurgentes et enfin dans les nappes profondes, correspond à des eaux dont le temps de contact avec les minéraux du sol augmente ; il s'agit donc de celles *a priori* les plus susceptibles d'être contrôlées par un équilibre thermodynamique et non d'eaux soumises à une dilution croissante qui diminuerait le produit ionique, en les éloignant de la saturation.

Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer cette diminution du produit ionique :

- diminution, en décrue, de la proportion d'eaux superficielles sursaturées du fait de la présence probable de complexes organiques de l'aluminium ;
- solubilité décroissante des minéraux secondaires avec la profondeur, liée à la taille croissante des cristaux ;
- cinétique de précipitation suffisamment lente pour permettre des sursaturations qui diminuent lorsque le temps de résidence de l'eau dans le sol augmente ;
- équilibres avec la gibbsite en surface, avec la kaolinite en profondeur.

c) Diagramme d'équilibre de la gibbsite, de la kaolinite et du quartz (fig. 10)

Le diagramme de Khorzinsky ($\log_a(\text{Al}^{+++}) + 3 \text{pH}$ en fonction de $\log_a(\text{H}_4\text{SiO}_4)$) permet de tester ces minéraux simultanément : la droite d'équilibre de la gibbsite est une droite de pente nulle, la droite d'équilibre de la kaolinite a une pente égale à -1 .

Cependant, le calcul de l'activité de l'ion libre Al^{+++} nécessite des hypothèses sur la nature et la solubilité des formes de l'aluminium en solution.

Les espèces alumineuses considérées pour la construction du diagramme de la figure 10 (programme de calcul de G. Bourrié, INRA-Rennes, adapté du programme EQUIL (FRITZ, 1975)), sont les formes monomères Al^{+++} , $\text{Al}(\text{OH})^{++}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et les constantes d'équilibre sont égales respectivement à $-4,991$, $-9,762$, $-16,173$, $-23,276$ (à 25°C) pour les réactions d'hydroxylation :



Dans ce diagramme, on observe toujours une certaine variabilité pour les eaux superficielles. Pour les eaux de circulation plus lente et plus profondes (eaux d'extrême fin de décrue et eaux de nappe), l'allongement du nuage

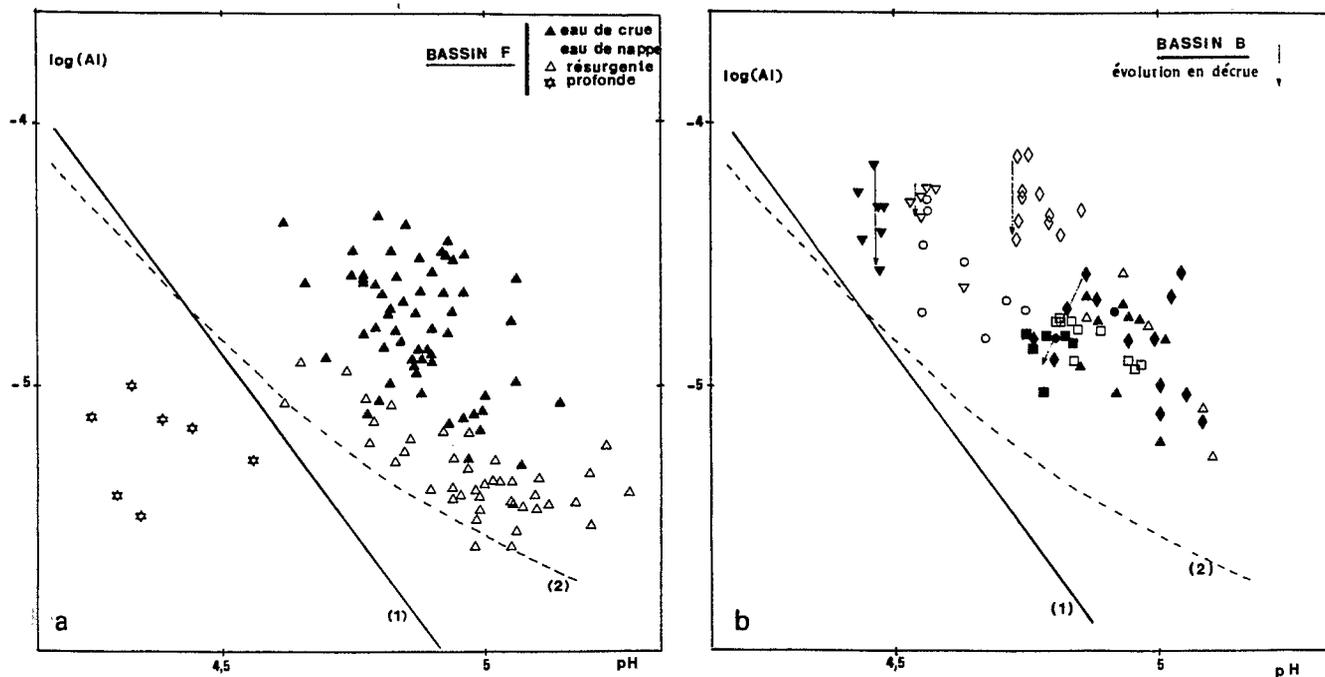


Fig. 8 — Diagramme de solubilité de la gibbsite ; a : place des eaux du bassin F ; b : place des eaux au cours de différentes crues sur le bassin B.
 Courbes d'équilibre de la gibbsite : (1) MAY *et al.* (1979), (2) HEMINGWAY *et al.* (1978). Concentrations en mole/l.

*Solubility diagram of gibbsite ; comparison with waters collected at the F (a) and B (b) watershed outlets.
 Gibbsite equilibrium curves : (1) MAY *et al.* (1979), (2) HEMINGWAY *et al.* (1978). Concentrations in mol/l.*

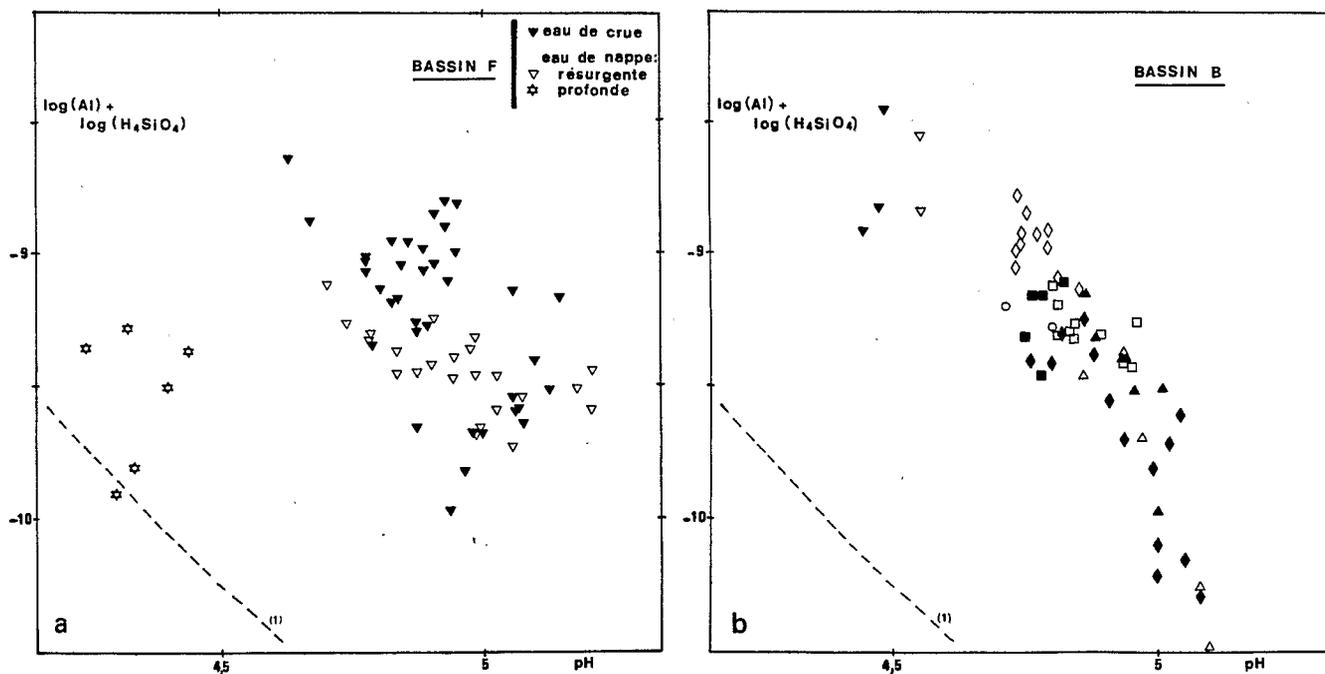


Fig. 9 — Diagramme de solubilité de la kaolinite ; a : place des eaux du bassin F ; b : place des eaux au cours de différentes crues sur le bassin B.
 (1) courbe d'équilibre de la kaolinite : $\log K = 2,853$ (HEMINGWAY *et al.*, 1978).

*Solubility diagram of kaolinite ; comparison with waters collected at the F (a) and B (b) watershed outlets.
 (1) kaolinite equilibrium curve : $\log K = 2,853$ (HEMINGWAY *et al.*, 1978).*

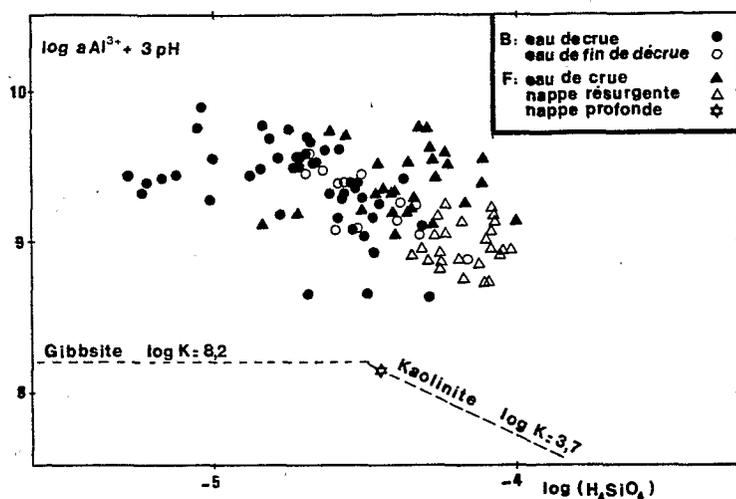


Fig. 10 — Diagramme de solubilité de la gibbsite, de la kaolinite et du quartz. Hypothèse de l'existence de formes alumineuses monomères en solution. Solubilités de la gibbsite et de la kaolinite (TARDY et NAHON, 1985).

Solubility diagram of gibbsite, kaolinite and quartz. Hypothesis of monomeric aluminous species. Solubilities of gibbsite and kaolinite (TARDY and NAHON, 1985).

de points pourrait correspondre à la pente d'une kaolinite nettement plus soluble ($\log K \neq 5$) que celle proposée par TARDY et NAHON (1985) ($\log K = 3,7$).

L'hypothèse d'une forme polymère $Al_{13}O_{32}H_{28}^{+++}$ présente en solution à côté des formes monomères (BOURRIÉ, 1981 ; BOURRIÉ *et al.*, 1986) diminue fortement la variabilité de $\log_a (Al^{+++}) + 3 \text{ pH}$ pour l'ensemble des eaux (fig. 11). Cependant, l'équation d'équilibre de l'espèce polymère utilisée pour le calcul de l'activité de Al^{+++} est :

$$\log_a (Al^{+++}) + 2,77 \text{ pH} = 8,05 + 1/13 \log_a (Al_{13}O_{32}H_{28}^{+++}) \quad (1)$$

ce qui est équivalent à :

$$\log_a (Al^{+++}) + 3 \text{ pH} = 8,05 + 0,23 \text{ pH} + 1/13 \log_a (Al_{13}O_{32}H_{28}^{+++})$$

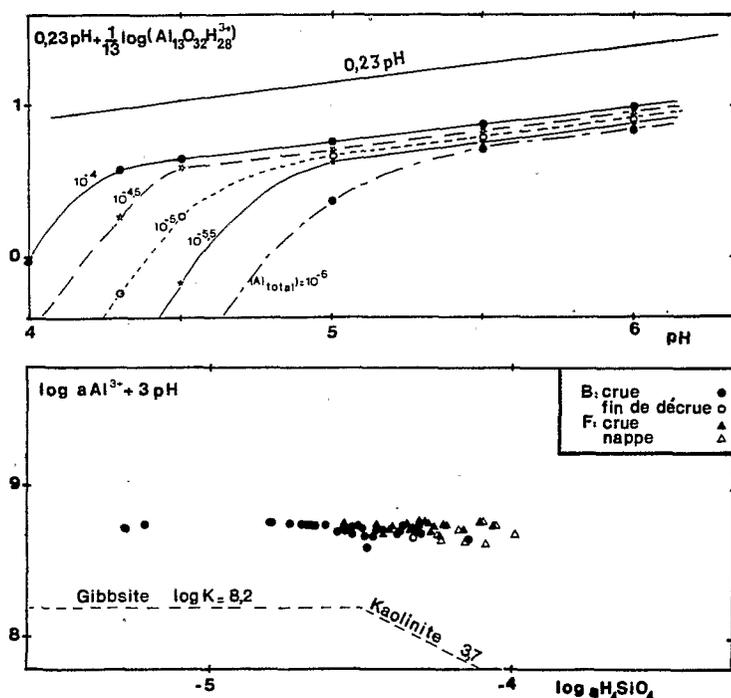


Fig. 11 — Diagramme de solubilité de la gibbsite, de la kaolinite et du quartz. Hypothèse de l'existence de formes alumineuses monomères et polymères en solution.

Solubility diagram of gibbsite, kaolinite and quartz. Hypothesis of monomeric and polymeric aluminous species.

Or le terme « $0,23 \text{ pH} + 1/13 \log_a (\text{Al}_{13}\text{O}_{32}\text{H}_{28}^{+++})$ » varie très faiblement pour une gamme de variations beaucoup plus large des teneurs en aluminium dans les eaux. La figure 11 montre à partir de quelle concentration et de quel pH l'équation (1) utilisée pour le calcul de l'activité de Al^{+++} impose une forte corrélation linéaire entre $\log_a (\text{Al}^{+++})$ et le pH, indépendamment d'un éventuel équilibre avec la gibbsite.

Ce type de diagramme peut difficilement, dans ce cas, être utilisé pour discuter l'équilibre des eaux avec la gibbsite.

Il apparaît donc difficile, à partir seulement de ces diagrammes d'équilibre et de la composition chimique des eaux recueillies, de trancher sur d'éventuelles précipitations de gibbsite ou de kaolinite répondant aux lois de la thermodynamique chimique appliquées aux néoformations minérales.

Afin d'expliquer ces écarts apparents à la théorie et d'être plus à même d'interpréter la composition chimique des eaux naturelles par rapport aux réactions minérales, différentes pistes de recherche sont ouvertes :

- détermination de l'aluminium complexé par des molécules organiques, de l'aluminium monomère et de l'aluminium polymérisé ;
- recherche des eaux les plus susceptibles d'être à l'équilibre avec un minéral donné (recueil d'eaux baignant longuement un niveau uniquement kaolinitique) ;
- confrontation de l'étude des eaux avec l'étude géochimique de la phase solide, son organisation microscopique ainsi que les conditions des transferts hydriques dans le sol.

CONCLUSIONS

La comparaison des eaux de circulation superficielle au cours des épisodes pluvieux et des eaux de nappe plus profondes et à temps de résidence plus élevé dans le sol a permis de mettre en évidence trois types de comportement selon les éléments chimiques étudiés.

Certains éléments, d'origine biochimique : K^+ , Ca^{++} , NO_3^- , SO_4^{--} , sont exportés en dehors des bassins versants par les eaux de surface, en faible quantité cependant. Leur recyclage par la végétation est rapide et ces ions ne subsistent qu'en très faibles concentrations dans les eaux de nappe.

Un deuxième groupe d'éléments : Cl^- , Na^+ , Mg^{++} , sont également exportés hors des bassins lors des crues. Mais, en excès dans les eaux par rapport à leur absorption par la végétation, ils se concentrent entre les épisodes pluvieux, au cours de l'évapotranspiration, dans la solution du sol et dans les eaux qui s'infiltrent jusqu'à la nappe ; les plus fortes teneurs s'expliquent donc par un temps de résidence élevé de la solution dans le sol. Pour les deux cations Na^+ et Mg^{++} cependant, l'adsorption sur le complexe argileux limite l'augmentation de leurs concentrations par rapport à celle du chlorure.

Enfin, la silice et l'aluminium, issus essentiellement des dissolutions minérales, sont mobilisés par les eaux de crue superficielles qui créent ainsi une érosion chimique, quantitativement aussi importante que l'érosion sous forme particulière (FRITSCH, 1981). En profondeur, par contre, les très faibles teneurs en aluminium témoignent de néoformations minérales correspondant à un départ préférentiel de silice.

Le pH des eaux naturelles dépend surtout des échanges ioniques avec la végétation, ainsi que de la production d'acides organiques lors de la décomposition de la litière : ses variations sont alors très rapides car le pouvoir tampon du sol et des solutions est faible. Le pH est généralement inférieur à 5, à cause des acides organiques, dans les eaux superficielles. Il diminue jusqu'à des valeurs inférieures à 4,5 dans les eaux de nappe profondes où l'acidité produite par l'absorption racinaire des ions du cycle biologique et par le CO_2 de la respiration n'est pas consommée simultanément par les hydrolyses minérales.

La recherche des phases minérales néoformées, susceptibles de contrôler les concentrations d'aluminium et de silice en solution, ne peut aboutir de façon satisfaisante par l'utilisation des diagrammes d'équilibre thermodynamique. D'autres informations sont à recueillir pour permettre de discuter efficacement les écarts à la théorie que l'on observe.

Néanmoins, ces résultats constituent une étape dans l'étude du fonctionnement géochimique des sols de cette région. L'échelle du petit bassin versant est indispensable à la compréhension des bilans géochimiques sur des zones plus vastes. Elle doit permettre également de réaliser la synthèse entre des recherches sur ce même site concernant :

- l'organisation morphologique détaillée de la couverture pédologique,
- les conditions de la circulation de l'eau, dans les différents volumes pédologiques, qui conduit au fonctionnement hydrologique du bassin,
- la composition chimique des eaux dans les différents volumes pédologiques traversés et le bilan de l'érosion sous forme dissoute à l'exutoire du bassin versant.

REMERCIEMENTS — Ils s'adressent plus particulièrement à D. Bétian pour son aide lors des campagnes de prélèvement, l'équipe du laboratoire d'analyses chimiques de l'ORSTOM à Cayenne, à A. Régeard et G. Bourrié (ENSA-INRA Rennes) pour les analyses d'aluminium et les calculs de distributions ioniques en solution, et à O. Quidu et P. Arousseau (ENSA-INRA Rennes) pour les déterminations minéralogiques des argiles.

Manuscrit déposé le 5 juillet 1988 ; accepté le 26 janvier 1989

BIBLIOGRAPHIE

- BARRUOL J. (1959) — Carte géologique détaillée de la France. Département de la Guyane. Feuille de Kourou et notice explicative. Impr. nationale, 17 p.
- BOULET R., HUMBEL F.X. et LUCAS Y. (1982) — Analyse structurale et cartographie en pédologie. III. Passage de la phase analytique à une cartographie générale synthétique. *Cah. ORSTOM, sér. Pédologie*, XIX, 4, p. 341-351.
- BOULET R. (1983) — Organisation des couvertures pédologiques des bassins versants ECEREX. Hypothèses sur leur dynamique. C. R. journées sur le projet ECEREX, mars 1983, ORSTOM, GERDAT, INRA, Museum. Cayenne, p. 23-52.
- BOURRIÉ G. (1976) — Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride. Thèse Doct.-Ing., Univ. Strasbourg, et *Sci. Géol., Mém.*, Strasbourg, (1978), 52, 174 p.
- BOURRIÉ G. (1981) — Geochemistry of spring waters. Seasonal variations and aluminium control. In VAN OLPHEN & VENIALE (Eds), *Developments in Sedimentology*, 35, Elsevier, p. 459-473 (7th internat. Clay Conf. 1981).
- BOURRIÉ G., GRIMALDI C. et REGEARD A. (1986) — Monomeric versus monomeric plus polymeric models for aqueous aluminum species : constraints from low temperature natural waters in equilibrium with gibbsite under temperate and tropical climate. Water Rock Interaction Symp., 5, Reykjavick 1986, à paraître dans *Chemical Geology*.
- FRITZ B. (1975) — Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. *Sci. Géol., Mém.*, Strasbourg, 41, 150 p.
- FRITSCH J.M. (1981) — Ecoulement et érosion sur les bassins versants ECEREX en 1979. *Bull. liais. ECEREX, ORSTOM Cayenne*, 4, p. 23-44.
- GRIMALDI C. (1981) — Acquisition de la composition chimique de la solution du sol en fonction des horizons pédologiques. Thèse Doct.-Ing., ENSA Rennes, 150 p.
- GUEHL J.M. (1984 a) — Utilisation des méthodes tensio-neutroniques pour l'étude des transferts hydriques dans le sol en milieu ferrallitique guyanais. *Sci. du Sol*, 1, p. 35-50.
- GUEHL J.M. (1984 b) — Dynamique de l'eau dans le sol en forêt tropicale humide guyanaise. *Ann. Sci. For.*, 41, 2, p. 195-236.

- HEM J.D. et ROBERSON C.E. (1973) — Form and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solution. *U.S. Geol. Surv. Water Supply Pap.*, 1827 E, 55 p.
- HEMINGWAY B.S., ROBIE R.A. et KITTRICK J.A. (1978) — Revised values for the Gibbs free energy of formation of $\text{Al}(\text{OH})_4\text{aq-}$, diaspore, boehmite and bayerite at 298,15 °K and 1 bar, the thermodynamic properties of kaolinite to 800 °K and 1 bar and the heats of solution of several gibbsite samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, p. 1533-1543.
- MAY H.M., HELMKE P.A. et JACKSON M.L. (1979) — Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxy-aluminum ions in aqueous solution at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, p. 861-868.
- PARKS G.A. (1972) — Free energies of formation and aqueous solubilities of aluminum hydroxides and oxide hydroxides at 25 °C. *Amer. Min.*, 57, p. 1163-1189.
- ROBIE R.A. et WALDBAUM D.R. (1968) — Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 °K and one atmosphere (1013 bars) pressure and at higher temperature. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1259, 256 p.
- ROCHE M.A. (1982) — Comportements hydrologiques comparés et érosion de l'écosystème forestier amazonien à ECEREX, en Guyane. *Cah. ORSTOM, sér. Hydrologie*, XIX, 2, p. 81-114.
- SARRAILH J.M. (1984) — Mise en valeur de l'écosystème forestier guyanais. Opération ECEREX : résumé des premiers résultats. *Bois et forêts des tropiques*, 206, p. 13-32.
- TANDY J.C. (1987) — Contribution à l'étude des couvertures pédologiques sur socle en Guyane française : relations entre la nature minéralogique, l'organisation des particules et le comportement hydrique. DEA Pédologie, INRA Versailles, 50 p.
- TARDY Y. et NAHON D. (1985) — Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe^{3+} -kaolinite in bauxites and ferricretes : an approach to the mechanism of concretion formation. *Amer. J. Sci.*, 285, p. 865-903.
- VAN BREEMEN N., MULDER J. et DRISCOLL C.T. (1983) — Acidification and alkalization of soils. *Plant and Soil*, 75, p. 283-308.