

TRANSFERT DE LA MATIERE ORGANIQUE DES SOLS AUX MATIERES EN SUSPENSIONS : CARACTERISATION ET EVOLUTION EN FONCTION DE LA PEDOLOGIE DE PETITS BASSINS VERSANTS AU NORD DE MANAUS (BRESIL)

G. BRIAND, P. SCRIBE, C. PEPE, A. SALIOT, A. MARIOTTI & A. BRUCHET

ABSTRACT.

Organic carbon isotope, Curie Point Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, and sterol analyses were performed to characterize the organic matter associated with particles and sediments of four rivers, and present in the soils of their basin. Two basins, draining black waters, have sandy podzolic soils ; another basin drains clear waters out off latosolic (clay) soils ; the fourth basin has clayous soils on the upland, sandy soils on the slope, and drain coloured waters. $\delta^{13}\text{C}$ of the particles showed their terrigenous origin. Pyrolysis of the soils allowed to discriminate organic matter associated with the clay from that associated with the podzol. Podzolic soils, as well as the particles of their rivers, contained higher amounts of polysaccharides. Sitosterol was the preponderant terrigenous sterol in the soils from the surface horizons and in the particles of few colored rivers, whereas stigmasterol was preponderant in (Bh) horizon of podzols, hydromorphous soils and in particles from black rivers. Dissolved organic matter of these black waters, issued from the washing of (Bh), could be adsorbed on particulate material, increasing the proportion of stigmasterol. These data allowed to differentiate the rivers flowded from two pedologic systems, characteristic of large intertropical zones.

INTRODUCTION.

La matière organique (MO) en suspension ou dissoute dans les rivières est un facteur important et encore peu compris des bilans d'exportation fluviale des continents à l'océan. Les particules en suspension ou le matériel colloïdal, sont constitués de molécules organiques adsorbées sur un support minéral (Morris et Calvert, 1975) ou organique tels que des débris végétaux ou polymères humiques (Nissenbaum et al., 1975). La MO peut être apportée directement, associée aux sols du bassin versant, par les ruissellements de surface lors des épisodes pluvieux. Indirectement, la matière organique dissoute issue du lessivage profond des sols, peut être adsorbée par les matières en suspension (MES), le sédiment ou les sols de berges hydromorphes (Morris et Calvert, 1975).

Etudier le fonctionnement hydrologique et pédologique d'un bassin versant ainsi que la nature et la répartition de la MO dans ses sols, est une étape importante pour comprendre le transfert de la MO dans les matières en suspension.

Dans le but de décrire la matière organique, deux approches analytiques sont mises en oeuvre parallèlement : premièrement, la mesure du rapport carbone/azote (C/N) et de l'abondance isotopique naturelle du carbone 13 (exprimée en $\delta^{13}\text{C}$) permet une approche globale de la nature et de l'origine de la MO ; de même, la pyrolyse au point de Curie couplée à la chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (Py-CG-SM) est un outil très puissant permettant de caractériser qualitativement les grandes composantes de la matière organique dans les suspensions et dans les sols (Van de Meent et al., 1981 ; Gadel et Bruchet, 1987 ; Hempfling et Shulten, 1988 ; Sicre et al., 1994). En deuxième approche, on effectue l'analyse des stérols, qui permettent un marquage naturel de la MO (Saliot et al., 1991). Les stérols sont des triterpènes tétracycliques très résistants à la dégradation et caractérisés par une fonction alcool, une chaîne hydrocarbonée saturée ou non, contenant habituellement de 7 à 10 atomes de carbone. Les stérols ont des fonctions biologiques bien spécifiques : constitution des membranes cellulaires, (hormones de) régulation de croissance, de respiration et de reproduction des organismes (Mazliak, 1968 ; Nes et McKean, 1977). Les multiples travaux d'identification taxonomique des différents stérols ont permis leur utilisation comme marqueurs de la MO (Volkman, 1986).

MATERIELS ET METHODES.

Localisation et description des sites.

Les bassins choisis sont localisés en forêt subtropicale amazonienne, au nord de Manaus (Figure 1), dans des régions présentant un relief de petits plateaux ferrallitiques argileux (latosol) et de vallées de podzols sableux. Des rivières aux eaux claires drainent les plateaux argileux. Des rivières aux eaux colorées en brun-rouge drainent les zones de podzol. Dans les deux cas, ce sont des eaux acides (pH compris entre 3,7 et 5,1 - Leenheer, 1980 ; Chauvel et al., 1994) et très peu turbides. Les petits bassins versants étudiés -inférieurs à 10 km²- sont situés dans des parcelles d'étude de l'INPA (Institut de Recherche Brésilien) et de l'ORSTOM. Ils présentent différents intermédiaires entre les pôles argileux et sableux, ce qui les rend représentatifs de vastes zones en milieu intertropical.

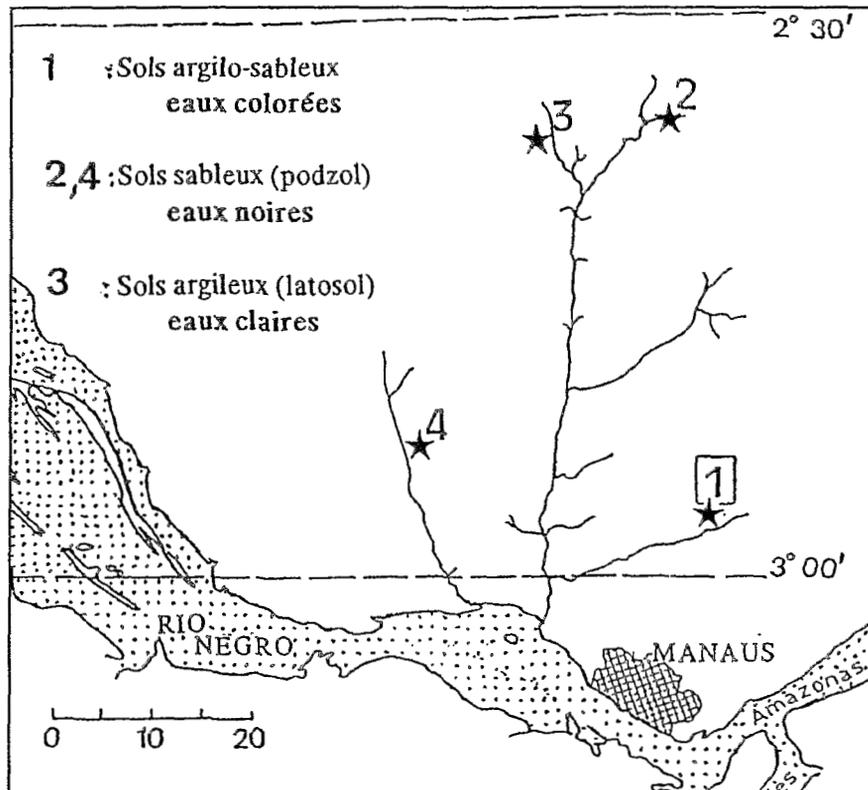


Figure n° 1

Localisation et nature des bassins étudiés dans la région de Manaus (Etat d'Amazonie, Brésil) situés respectivement dans la réserve du Duke (1), de la Campina (2), de la ZF2 (3) et du Tarumazinho (4).

Le fonctionnement de ces systèmes pédologiques a été décrit par Lucas (1989) (Figure 2-b) : dans les plateaux argileux la MO est retenue et transformée dans les premiers centimètres de surface. Des complexes argilo-organiques sont entraînés avec le front d'infiltration de l'eau, qui progresse verticalement et très lentement de 2 mètres/an. Sous le plateau, les nappes phréatiques sont permanentes et claires, caractérisées par un phénomène de diffusion Rayleigh que l'on pourrait attribuer à des colloïdes argilo-organiques.

Dans les zones de podzol -dans les vallées ou la pente des plateaux- l'eau s'infiltré très rapidement en entraînant une MO peu dégradée jusqu'à des horizons d'accumulation profonds où elle s'humifie. Lors des pluies importantes, il se forme une nappe phréatique temporaire qui lessive ces horizons d'accumulation humique et apporte sporadiquement des eaux très colorées.

Au contact argile/quartz, il y a altération des argiles due aux interactions avec la matière organique, et exportation, au cours de la dégradation, par lessivage des sols sableux vers la rivière. Les zones de podzol gagnent donc sur les plateaux argileux (Figure 2-a).

Trois bassins quasi monolithologiques ont été étudiés (Figure 1). On y a effectué des prélèvements d'eau, pour l'étude des matières en suspensions, et quelques prélèvements de sols et des sédiments des rivières : le bassin 2 (Réserve de la Campina) est un podzol sableux recouvert de forêt dans les environs du cours d'eau, mais comportant des zones quasi-désertiques d'épineux et de lichens, ou peu herbeuses. Ses eaux sont très colorées. Le bassin 4 (Réserve du Tarumzinho) est aussi majoritairement podzolique, mais comporte des plateaux argileux à la source. Il n'est recouvert que de quelques îlots de végétation arbustive (vallée déforestée) et il s'en écoule des eaux colorées. Le bassin 3 (Réserve de La ZF₂) est un plateau argileux recouvert de forêt et la rivière qui s'en écoule est claire.

Un dernier bassin 1 (Réserve du Duke) de sols mixtes et entièrement recouvert de forêt, a été particulièrement étudié. Des prélèvements de MES ont été effectués, ainsi que de nombreux sols : au sommet du plateau dans le profil argileux, et dans différents profils de la crête et le long du versant de plus en plus sableux (Figure 2-a). Dans la vallée (talweg de bas de versant) on observe une zone de sols hydromorphes et noirs. A la transition de la crête (argilo/sableuse), on a prélevé des horizons d'accumulation de MO diffus (Bh1), et sous la zone plus podzolisée, un horizon (Bh2) plus concentré en MO et au contact avec la formation sédimentaire originelle (formation dite alter-do-chao ou barreiras) argilo/sableuse. A l'issue dans la rivière on a observé, lors des divers prélèvements, des eaux colorées.

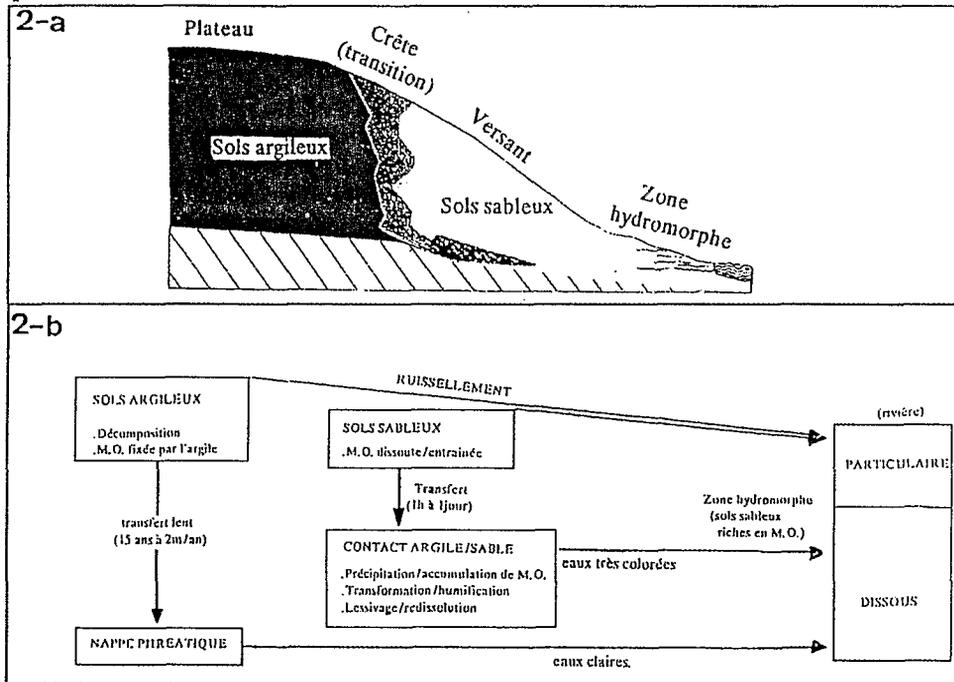


Figure n° 2
2-a- description et fonctionnement des bassins versants. 2-b- Coupe Transversale du Bassin 1 (Duke).

Prélèvements.

Les échantillons de sols sont lyophilisés, puis tamisés à 1 mm et broyés finement. Les sols étudiés ne comportent pas de carbonates.

Le carbone organique dissous (COD) et le carbone organique particulaire (COP) sont séparés par un filtre en fibre de verre Whatman GF/F (porosité 0,7 µm) prétraité dans un four à 400°C et prépesé pour déterminer le poids de matières en suspension (MES). L'eau pour la mesure du COD est traitée par de l'azoture de sodium (1 mg/l) pour neutraliser l'activité microbologique.

Quinze à 20 litres d'eau sont filtrés sur le filtre Whatman GF/F prétraité par extraction au dichlorométhane, pour l'analyse des marqueurs moléculaires. Les filtres sont lyophilisés et conservés au congélateur. Afin d'en vérifier la reproductibilité et pour saisir d'éventuelles variations saisonnières, ces prélèvements ont été renouvelés à plusieurs époques de l'année : Décembre 1992, Juin 1993, Octobre 1993, Avril 1994.

Pour l'analyse en pyrolyse et les mesures du Carbone 13 et du rapport C/N, après préfiltration sur un tamis à 50 µm, on concentre 25 litres d'eau en 400 ml environ, par filtration tangentielle à 0,2 µm (membrane Ultrasart de Sartorius, en acétate de cellulose). On récupère les matières en suspension fines (0,2 µm à 50 µm) par lyophilisation des culots après centrifugation, et les MES grossières (> 50 µm) par lyophilisation du tamis.

Par ultrafiltration en cascade (100.000 Dalton - 20.000 D - 5.000 D) en aval de la membrane à 0,2 mm, on obtient des fractions concentrées du matériel dissous, dont les résultats des analyses en cours, ne seront qu'évoqués ici. L'étude des colloïdes organo-minéraux (pouvoir complexant, composition chimique, ..) de ces fractions est présentée par ailleurs (Eyrolles et Benaïm, Ibid.).

Méthodes analytiques.

Le COP est dosé après décarbonatation avec un analyseur LECO, et le COD avec un appareil Dorhman DC-80.

On mesure l'abondance naturelle du carbone 13 ($\delta^{13}\text{C}$) sur un robot préparateur permettant le couplage d'un analyseur élémentaire avec un spectromètre de masse isotopique (Girardin et Mariotti, 1991) : après une combustion catalytique sous flux d'oxygène (four à oxyde 1020°C, puis four à cuivre réduit à 650°) une séparation chromatographique permet la mesure de l'azote et du carbone total en sortie de colonne par un catharomètre, et est suivie d'une analyse par spectrométrie de masse.

La fraction lipidique est extraite dans un Soxhlet par le dichlorométhane. Les stérols sont séparés par chromatographie sur couche mince. La fraction stérol est extraite et silylée (triméthylchlorosilane/bistriméthylfluoroacétamide : 1/4 - à 60°C) avant l'ajout de l' α -cholestane comme standard externe. Les stérols sont identifiés par chromatographie gazeuse (Delsi 330, colonne DB-5, 30 m de longueur, diamètre intérieur 0,25mm, température du four = 290°C, température de l'injecteur de Ross = 310°C) couplé avec un spectromètre de masse (Nermag R10-10, impact électronique à 70 eV).

La pyrolyse CG-SM est réalisée au laboratoire Central de la Lyonnaise de Eaux. L'échantillon est porté à 750°C à 20°C/milise., sous courant d'hélium. Les fragments volatils sont séparés sur une colonne capillaire DB-WAX de 30 m de longueur (avec une programmation de température de 30°C à 220°C, à 3° C/min.), couplée à un spectromètre de masse quadripolaire Nermag R10-10 (impact électronique à 70 eV). Les fragments sont identifiés par leur temps de rétention et leur spectre de masse.

RESULTATS ET DISCUSSION.

Carbone organique.

Bien que les prélèvements aient été effectués aux saisons humides et sèches, les cours d'eau présentaient un débit, une couleur et des caractéristiques comparables en COP, COD, MES, pH. On n'observe dans ces rivières de petite taille, de variations significatives du régime qu'immédiatement après un épisode pluvieux.

La charge des particules en suspension pour la fraction fine inférieure à 50µm des quatre cours d'eau prélevés, est faible (autour de 3,6 mg/litre - Tableau 1). Les teneurs en carbone organique des suspensions sont importantes dans ces rivières de faible débit variant de 14 à 35 % en CO. De telles valeurs sont aussi observées dans les MES du Rio Negro (plus de 25 % en CO), qui est aussi peu turbide, acide et coloré (Dagaut et al., 1993). Les valeurs du COP sont du même ordre dans les MES recueillies par ultrafiltration (Tableau 2).

Les valeurs du COD décroissent de 13,8 à 2,4 mg CO/L, des eaux très colorées aux eaux claires.

Sur les sols ferrallitiques argileux, la MO est essentiellement localisée dans les horizons superficiels, avec un taux de carbone organique plus élevé que dans les premiers horizons de sols podzols et ceci d'autant plus que le prêtamisage des sols retire une fraction quartzique grossière

conséquente. Dans la zone de berge hydromorphe (bassin 1) l'accumulation de matière organique est mise en évidence par une augmentation du taux de carbone.

Tableau n° 1

Caractéristiques des MES préfiltrées à 50 µm puis à 0,7 µm dans des rivières étudiées dans la région de Manaus

	Bassin 1 (mixte)	Bassin 2 (podzol)	Bassin 3 (argileux)	Bassin 4 (podzol)	Rio Negro
Eaux colorées	+	+++	-	++	++
MES (mg/L)	0,79 ± 0,2	3,6 ± 3	2,7 ± 2	2,9	4,5
COP (mgCO/L)	0,28 ± 0,1	0,66 ± 0,5	0,91 ± 0,5	0,42	1,35
% CO	35,2	22,4	28,9	14,2	25
COD (mgCO/L)	7,1	13,8	2,9	12,1	7,3

Rapport C/N.

La valeur du rapport C/N permet une première description de la MO (Tableau 2). Ce rapport est plus faible dans les sols ferrallitiques argileux (entre 11 et 17) et témoigne de l'immobilisation de l'azote due à une forte activité biologique (Faivre, 1977) et à la minéralisation rapide de la matière organique en présence d'argile. Dans les horizons A des sols podzols le rapport C/N est plus élevé (16 à 24) et croît significativement dans les horizons profonds et le talweg hydromorphe (19 à 38). Ceci est l'indice de processus de redistribution sélective lors des lessivages des podzols et des processus d'humification.

Pour les particules en suspension, on observe des rapports C/N compris entre 16 et 20, valeurs bien supérieures à celles attendues pour une MO d'origine autochtone (Etcheber, 1983). On a donc le signe d'une MES d'origine fortement détritique et terrestre, pour les particules grossières comme pour les particules fines.

Tableau n° 2

Caractéristiques des sols et des MES pour quatre bassins étudiés dans la région de Manaus

	% CO**	SD	C/N	SD	d13C (%)	SD
Bassin 1 (sols mixtes)						
Plateau argileux	2,45	0,8	13,6	1,2	-27,22	0,6
Versant sableux	1,3	0,6	18,41	2,7	-28,71	0,5
Talweg hydromorphe	6,2	4,4	21,5	4,46	-29,42	0,2
MES*	19,73		16,5		-28,18	
MES*	26,15		20,1		-28,87	
Bassin 3 (argileux)						
Sol	3,93		16,88		-28,14	
MES*	34,69		18,38		-28,45	
MES*	32,13		22,31		-28,92	
Bassin 2 (podzol)						
Sol	1,49		24,4		-28,54	
MES*	17,55		18,01		-29,53	
MES*	23,94		16,21		-29,39	
Bassin 4 (podzol)						
MES*	15,59		20,62		-29,09	
MES*	8,59		22,24		-29,08	

SD : écart type sur 6 à 8 échantillons

* Ce matériel en suspension est obtenu par ultra-filtration, puis lyophilisation

** % pourcentage par rapport au poids de matière sèche

Composition isotopique $\delta^{13}\text{C}$.

La teneur en carbone 13 est aussi un bon marqueur des origines. Pour les bassins étudiés, les sols et les matières en suspension ont des compositions isotopiques semblables de -26 ‰ à -30 ‰. Ceci confirme l'hypothèse d'une matière organique issue des plantes supérieures. En effet,

l'abondance isotopique du matériel d'origine planctonique est, soit plus enrichi en carbone 13 ($\delta^{13}\text{C}$ de la MO autochtone marine ou fluviale en zone intertropicale, compris entre -19 et -20‰ : Hedges et al., 1986 ; Mariotti et al., 1991) soit très appauvri en Carbone 13 ($\delta^{13}\text{C}$ de lacs ou rivières jusqu'à -40‰ : Hedges et al., 1986 ; Cai et al., 1988).

Les valeurs observées correspondent à une matière organique issue de végétaux supérieurs en C3 (cycle de photosynthèse de Calvin). Elles sont cohérentes avec une couverture végétale composée principalement de forêts. Dans les bassins 2 et 4, on peut observer des zones herbacées. Ce type de végétation a un cycle de photosynthèse en C4 de Hatch-Slack, et le $\delta^{13}\text{C}$ devrait être plus élevé avec une composition isotopique de l'ordre de -11‰. Cependant l'aspect peu abondant et dispersé de ce type de végétation explique l'influence prédominante des zones forestières dans l'apport de MO à la rivière.

Py-CG-SM.

Les pyrogrammes de sols et de MES, révèlent plus d'une centaine de fragments pouvant, pour la plupart, être reliés à un ou plusieurs types de biopolymères-sources : polysaccharides, aminosucres, protéines et composés poly-hydroxy-aromatiques (PHA). PHA, sous-entend une matière humifiée donnant des fragments phénoliques et dérivés, mais dont la source principale peut être des biopolymères aromatiques d'origine ligneuse, ou des biopolymères aliphatiques du type acides polycarboxyliques (Bracewell et al., 1980).

L'étude des variations de la distribution de ces fragments permet de décrire les variations de la nature de la MO. Plusieurs approches peuvent être choisies pour mettre en évidence des différences entre les échantillons. Dans une première étape, nous utilisons la méthode "semi-quantitative" mise au point par Bruchet et al. (1990). Ce calcul, effectué à partir de 33 fragments caractéristiques, est calibré sur une cinquantaine de standards avec des écarts d'environ 5 %. On détermine ainsi des pourcentages de biopolymère-source dans la matière organique identifiée. Cependant, les résultats étant dépendant du type de standards choisis (ici caractéristiques de MO de régions tempérées), on ne doit pas considérer les pourcentages de chaque classe de composés organiques de manière absolue, mais observer les variations entre les échantillons. Le traitement de ces données indique que plus de 80 % de la MO identifiée est composée de polysaccharides et de PHA. De plus, les pyrogrammes montrent très peu d'alkyl-méthoxy-phénols, caractéristiques des résidus de matière ligneuse (Saiz-Jimenez et de Leeuw, 1984). La fraction PHA pourrait ainsi être composée de matériel humifié aliphatique ou d'un matériel ligneux très dégradé. On remarque aussi deux types de distribution : dans les sols sableux (sols b et c, Fig. 3), on note une forte proportion de polysaccharides par rapport aux PHA. Par contre, les sols argileux (sols a et d) ont des proportions comparables de ces deux classes de composés. Or les interactions entre la matière organique et l'argile accélèrent le processus d'humification (Boyd, 1982). L'argile peut accélérer notamment la polymérisation des composés phénoliques (Haider et al., 1975). Ceci expliquerait ici l'importance des fragments phénols dans les sols argileux ferralitiques. Cependant, ce type de polymérisation n'a pas le même rendement dans tous les types d'argile (Wang et al., 1977). Ce dernier est le moins élevé dans la kaolinite dont sont composées majoritairement les argiles des sites étudiés. La présence d'oxydes de fer, pourrait aussi favoriser la polymérisation et l'humification par la formation de complexes (Mortland et Halloran, 1976).

Sur le versant des plateaux, la matière organique est constituée d'un matériel plus récent, débris végétaux et racinaires. Cette MO est peu associée aux sols de surface composés de résidus d'argiles dégradées dans le quartz. Elle est entraînée par le lessivage horizontal à travers le podzol sableux et s'accumule dans l'horizon profond (Bh) ou dans la zone hydromorphe.

Ces deux types de distribution de la MO peuvent aussi résulter d'une transformation par les organismes vivants qui décomposent la matière organique, tels les champignons saprophytes ou les vers de terre ancécites qui sont plus fréquents et actifs dans les sols argileux que les podzols (Toutain, 1987).

Des études sur le fonctionnement de toposéquences identiques (Lucas, 1989 ; Bravard, 1984), mais sur les extraits humiques et fulviques des sols argileux/sableux ont cependant donné des résultats différents. Dans ces extraits, la MO apparaîtrait plus aliphatique dans les argiles. Les composés humiques aliphatiques seraient entraînés associés aux argiles par un lessivage vertical dans les nappes phréatiques et seraient à l'origine de la diffusion Rayleigh observée dans les eaux claires.

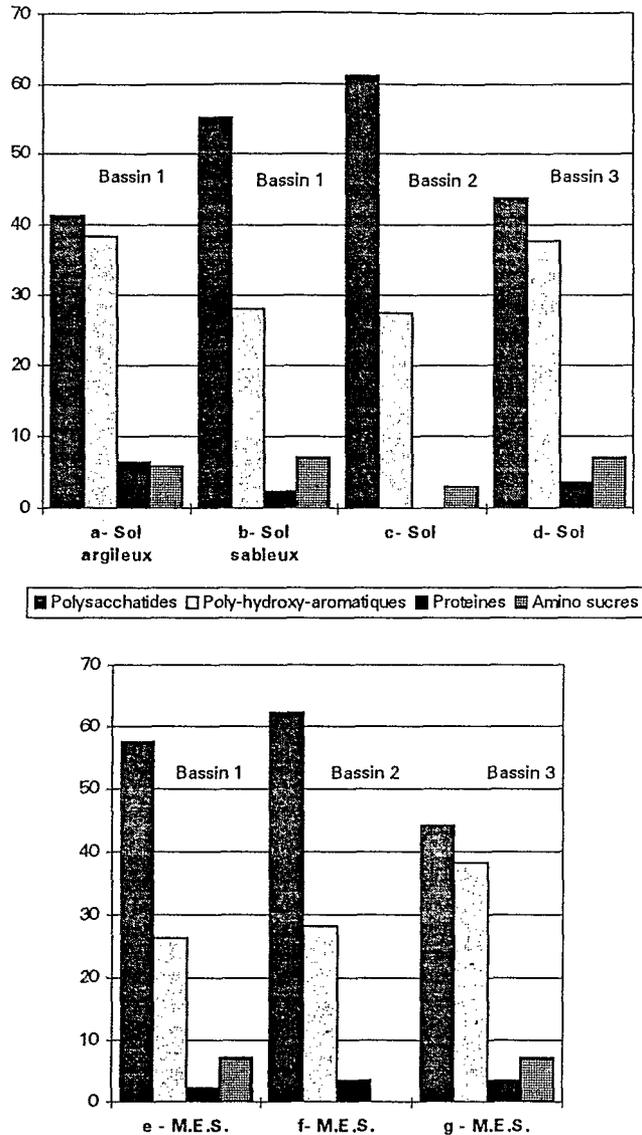


Figure n° 3

Répartition des classes de composés organiques dans les horizons de surface des bassins versants (sols a,b,c,d) et dans les matières en suspensions des rivières (MES e,f,g).

Sous les horizons superficiels, le taux de PHA, plus résistants à la dégradation, croît avec la profondeur. Ils sont prépondérants et comparables (55 à 65 % de la matière organique identifiée) sous les profils argileux ou sableux. Cependant, ce résultat est dû principalement à l'augmentation du fragment phénol. Une étude plus détaillée des pyrogrammes montre des variations importantes de fragments non pris en compte par le calcul (ainsi le naphthalène, et le phénoxyphénol dans les argiles, et les acides acétique et benzoïque sous les podzols). Une exploitation plus détaillée des résultats de pyrolyse par des méthodes statistiques (analyse factorielle des correspondances) est envisagée.

Deux types de distribution sont trouvés pour la MO associée aux MES (Figure 3). Pour les deux bassins monolithiques 2 et 3 (Figure 3, MES f et g), les distributions dans les MES concordent avec celles des sols de leur bassins (Figure 3, sols c et d), ainsi qu'avec celles des sédiments du lit des rivières.

Pour le bassin 1 (Figure 3, MES e), la composition des MES est proche de celle des sols de versant podzols. Cette distribution marquée par une prépondérance des polysaccharides, se retrouve également dans le sédiment, et les sols hydromorphes. Or, sur le bassin mixte, la matière organique associée aux sols argileux du plateau, n'arrive dans la rivière que sous forme de matériel dissous alimenté par la nappe permanente. Puisqu'on ne retrouve ses caractéristiques ni dans la MO adsorbée sur le sédiment ni dans la zone inondée, on peut en déduire que l'apport majoritaire de MO particulaire provient des sols de versants. La pyrolyse du matériel dissous (concentré par ultrafiltration puis lyophilisation) ne permet pas l'identification des composés sources car presque la totalité de la MO est transformée en petites molécules (CO₂, SO₂, HCN, benzène ..) et en quelques fragments de PHA. Cette minéralisation quasi totale est confirmée par la présence de composés soufrés et pourrait être catalysée par l'existence de complexes organo-métalliques en solution dérivant des agrégats argilo-humiques (Eyrolles et Benaïm, 1994).

Les stérols.

Dix stérols et stanols contenant 27 à 29 atomes de carbone, sont identifiés dans les échantillons étudiés. Les cinq stérols comportent une insaturation dans le cycle B en position 5 : sitostérol, stigmastérol, campestérol, brassicastérol, cholestérol. Les cinq stanols sont saturés en position 5 et résultent de la réduction du stérol insaturé correspondant. La distribution des couples (stérol + stanol) par rapport aux stérols totaux constitue une empreinte caractéristique de la MO.

Les stérols marqueurs de la matière organique terrigène ont 28 ou 29 atomes de carbone. Ce sont : le campestérol, le stigmastérol et le sitostérol (avec leur stanol associé).

Pour le bassin 1, le sitostérol est prépondérant et représente 50 à 60 % du total des stérols terrigènes dans les sols de surface argileux et sableux, ainsi que dans les MES (Figure 4). Il y a donc une cohérence entre les empreintes des sols sources de MES par ruissellement et des particules de la rivière. Cela veut aussi dire que dans les sols de surface, cette empreinte n'est pas dépendante de la nature des sols, mais plutôt de la couverture végétale uniformément forestière ici. Dans les horizons profonds, on observe une hétérogénéité des empreintes : le sitostérol ou le stigmastérol y sont prépondérants. Cette variation du rapport stigmastérol/sitostérol dans le profil du bassin 1 est le reflet des redistributions et des transformations intervenant lors du lessivage des sols. La légère, mais néanmoins significative, augmentation du stigmastérol dans les empreintes des sols hydromorphes pourrait alors s'expliquer par la fixation de MO dissoute provenant des horizons Bh lessivés, et qui imprègne cette zone.

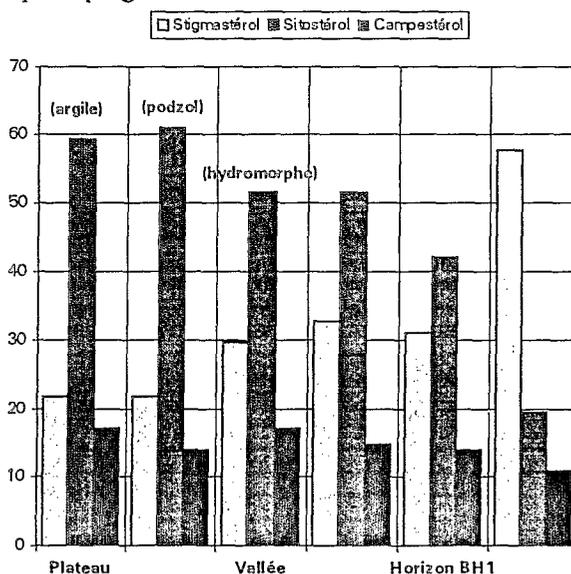


Figure n° 4

Distribution en pourcentage des stérols terrigènes dans les sols et les MES du bassin 1 (Duke).

Pour le bassin 3 (argileux) le sitostérol est prépondérant dans les sols de surface, et dans les MES (Figure 5). Pour les bassins podzolisés 2 et 4, le sitostérol est prépondérant dans les sols de surface de terra firme (sols du bassin 2), alors que le stigmastérol est prépondérant dans les sols des berges hydromorphes, dans les MES et les sédiments. Pour la zone étudiée, on peut ainsi différencier les rivières aux eaux claires ou faiblement colorées des rivières aux eaux noires : l'apport aux MES par ruissellement de surface est signé par un sitostérol prépondérant. Au contraire, l'accroissement des proportions de stigmastérol suggère que lorsque ce ruissellement devient négligeable -comme ici dans les bassins podzols en raison de la faible déclivité du relief-, la MO dissoute issue des horizons Bh lessivés, contribue de manière substantielle à la MO particulaire par adsorption sur les particules.

La reproductibilité des empreintes de stérols a été vérifiée dans les sols, le long de la toposéquence du bassin 1. On observe une déviation standard entre 2,1 et 3,1 % (en poids) sur des échantillons en sextuplé, pour des sols très argileux (plateau), moyennement (crête) ou très peu argileux (versant) et pour les sols hydromorphes.

Le cholestérol et le brassicastérol sont observés dans tous les échantillons. Ces deux stérols sont ubiquistes dans la nature, mais observés en faible proportion (< 12 % des stérols totaux) dans la matière organique d'origine terrestre, ainsi que dans les échantillons de sols de "terra firme" (non inondable) et de berges hydromorphes. Par contre, dans les MES, le cholestérol représente entre 20 et 40 % du total des stérols. Le cholestérol, qui peut atteindre jusqu'à 90 % des stérols dans le phytoplancton et le zooplancton (Volkman, 1986), est le signe d'une production autochtone. Cependant, au vu des résultats des analyses précédentes ($\delta^{13}\text{C}$, C/N, pyrolyse), celle-ci ne peut être considérée comme importante quantitativement : il y a donc un apport autochtone riche en cholestérol (en mg/g CO), alors que l'apport terrigène, qui représente la majeure partie de la MO totale des suspensions, est relativement moins concentré en stérols.

Il est intéressant de noter que le stérol prépondérant dans les MES du Rio Negro à la hauteur de Manaus est le stigmastérol (Figure 6). Ce résultat avait été déjà observé en amont (Dagaut et al., 1993). On ne peut avancer ici d'interprétation car ce fleuve draine de vastes étendues pouvant présenter des systèmes de sols différents des deux pôles argileux ferralitique et podzol, et dont l'étude serait nécessaire.

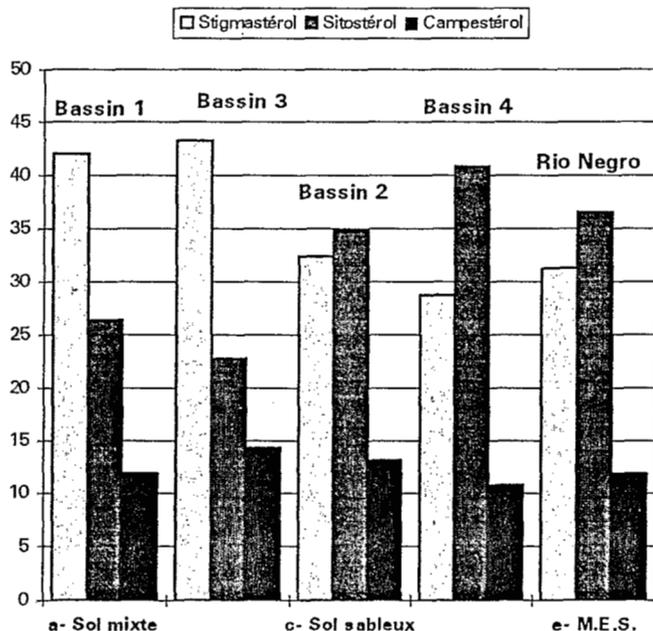


Figure n° 5
Distribution en pourcentage des stérols terrigènes dans les MES des bassins étudiés et dans les MES du Rio Negro.

CONCLUSIONS.

Dans les quatre rivières étudiées, la matière organique associée aux particules en suspension est majoritairement d'origine terrigène.

L'analyse par pyrolyse-CG-SM de la matière organique des sols de surface des bassins versants permet de différencier les sols argileux des sols sableux de podzol : on observe plus de structures poly-hydroxy-aromatiques dans la MO associée aux argiles ; dans les podzols, le taux de polysaccharides est plus élevé. Les suspensions présentent des distributions en classes de composés organiques, identiques à celles des sols dont elles proviennent.

La distribution des stérols terrigènes est reproductible et homogène sur l'ensemble des sols de surface des bassins, avec la prédominance du sitostérol. Par contre, le stigmastérol est majoritaire dans certains horizons profonds (Bh) des sols podzols et dans les MES des rivières colorées à leur exutoire. Ceci suggère que, par des phénomènes d'adsorption, la MO dissoute des eaux fortement colorées et issue des horizons (Bh) lessivés, pourrait contribuer à modifier la composition de la MO dans les sols hydromorphes et les MES.

Les deux approches mises en oeuvre permettent de différencier les eaux issues de deux systèmes pédologiques caractéristiques de vastes zones intertropicales.

REMERCIEMENTS :

Ce travail a été conduit dans le cadre du programme PEGI (INSU-ORSTOM), sous la direction de Mr. le Pr. J. Boulégué et des thèmes "Grands Bassins Fluviaux" dirigé par Mr. J. C. Olivry, directeur de recherche à l'ORSTOM, et "Interactions Milieux Minéral-Milieus Vivants" dirigé par le Mr. le Pr. Y. Lucas. Nous remercions MM. J. Dagaut, ingénieur au CNRS (Laboratoire de Physique et Chimie Marines, Paris), T. Desjardin et A. Chauvel, chercheurs à l'ORSTOM (Manaus) pour leur aide et leurs conseils lors des missions de prélèvements, ainsi que la direction de l'INPA qui nous a accueillis dans ses locaux à Manaus. Nous remercions aussi Mr. H. Etcheber, chercheur au CNRS (Laboratoire de Géologie et d'Océanographie, Bordeaux) qui a réalisé les analyses de COP.

REFERENCES

- BOYD S.A. (1982). Adsorption of substituted phenols by soils. *Soil Sci.*, 134, 337-343.
- BRACEWELL J.M., ROBERTSON G.W. et WELCH D.J. (1980). Polycarboxylic acids as the origin of some pyrolysis products characteristics of soil organic matter. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2, 239-248.
- BRAVARD S. (1984). Podzolisation en Amazonie Brésilienne. Etude d'une séquence de sol ferrallitique-podzol de la région Nord-Manaus. *Thèse de l'Université de Poitiers*, 280 p.
- BRUCHET A., ROUSSEAU C. et MALLEVALE J. (1990). Pyrolysis-GC-MS for investigating high-molecular-weight THM precursors and other refractory organics. *J. AWWA*, 82, 66-74.
- CAI D.L., TAN F.C. et EDMOND J.M. (1988). sources and transport of particulate organic carbon in the Amazon river and estuary. *Estuar., Coast. Shelf Sci.*, 26, 1-14.
- CHAUVEL A. et WALKER I. (1994). Relation between sedimentation and pedogenesis in the Taruma-Mirim basin in Central Amazonie. *Biogeochem.*, Submitted.
- DAGAUT J., FILLIAUX J. PEPE C., SCRIBE P. et SALIOT A. (1993). Biogéochimie de la Matière Organique des Suspensions du Système Amazonien. *Congrès Dynamique et Bilan de la Terre*, Communication, Marseille 1993.
- ETCHEBER H. (1983). Biogéochimie de la Matière Organique en Milieu Estuarien : Comportement, Bilan, Propriétés. Cas de la Gironde. *Thèse de l'Université de Bordeaux*, 262 p.
- EYROLLES F. et BENAÏM J. (1994). Importance de la fraction colloïdale des MOD pour le transport des métaux en région amazonienne. *Cet ouvrage*.
- FAIVRE P. (1977). Les lipides des sols. *Sciences du sol*, 2, 95-110.

- GADEL F. et BRUCHET A. (1987). Application of Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry to the characterization of humic substances resulting from decay of aquatic plants in sediments and waters. *Wat. Res.*, 10, 1195-1206.
- GIRARDIN C. et MARIOTTI A. (1991). Analyse isotopique du ^{13}C en abondance naturelle dans le carbone organique : Un système automatique avec robot préparateur. *Cah. Orstom, Sér. Pédol.*, 26, 4, 371-380.
- HAIDER K., MARTIN J.P. et FILIP Z. (1975). Humus biochemistry. In "Soils Biochemistry" Ed. Marcel Dekker, NY, 195-224.
- HEMPFLING R. et SCHULTEN H.R. (1988). Characterization and dynamics of organic compounds in forest humus studied by pyrolysis-GC-MS and pyrolysis-MS. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 13, 319-325.
- HEDGES J.I., CLARK W.A., QUAY P.D., RICHEY J.E., DEVOL A.H. et M. DE SANTO U. (1986). Composition and fluxes of particulate organic matter in the Amazon River. *Limnol. Océanogr.*, 31, 717-738.
- LEENHEER J. A. (1980). Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon River Basin. *Acta Amazonica*, 3, 513-526.
- LUCAS Y. (1989). Systèmes Pédologiques en Amazonie Brésilienne. Equilibres, Déséquilibres et Transformation. *Thèse de l'Université de Poitiers*, 310 p.
- LUCAS Y. (1993). The relation between biological activity of the rain forest and mineral composition of the soils. *Soils Sci.*, 260, 520-523.
- MARIOTTI A. (1991). Le carbone ^{13}C en abondance naturelle, traceur de la matière organique des sols et de l'évolution des paléoenvironnements continentaux. *Cah. Orstom, Sér. Pédol.*, 26, 4, 299-313.
- MARIOTTI A., GADEL F., GIRESSE P. et KINGA-MOUZEO (1991). Carbon isotope composition and geochemistry of particulate organic matter in the Congo river (Central Africa). Application on the study of quaternary sediments of the mouth of the river. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, 86, 345-357.
- MAZLIAK P. (1968). Le Métabolisme des Lipides dans les Plantes Supérieures. Ed. Masson, Paris, 223 p.
- MORRIS R.J. et CALVERT S.A. (1975). Fatty acids uptake by marine sediment particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 377-381.
- MORTLAND M.M. et HALLORAN L.J. (1976). Polymerisation of aromatic molecules in smectites. In "Methods of Soils Analysis"; Ed. Am. Soc. Agr. Madison, Wis vol. 1, 134-137.
- NES W.R. et McKEAN M.L. (1977). Biochemistry of Steroids and other Isoprenoids, *University Park Press*, 416-418.
- NISSENBAUM A., KENYON D.H. et ORO J. (1975). On the possible role of the organic melanoidin polymers as matrices for prebiotics activity. *J. Mol. Evol.*, 6, 253-270.
- TOUTAIN F. (1987). Les humus forestiers : biodynamique et modes de fonctionnement. In "Les Humus Forestiers". Ed. CRDR Rennes., 210 p.
- SAIZ-JIMENEZ C. et DE LEEUW J.W. (1984). Pyrolysis-GC-MS of isolated, synthetic and degraded lignins. *Org. Geochem.*, 6, 417-422.
- SALIOT A., LAUREILLARD J., SCRIBE P. et SICRE M.A. (1991). Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biochemistry of organic matter in the marine environment. *Mar. Chem.*, 36, 233-248.
- SICRE M.A., PEULVE S., SALIOT A., DE LEEUW J.W. et BAAS M. (1994). Molecular characterization of suspended matter in the surface waters and bottom nepheloid layer of the Rhone delta using analytical pyrolysis. *Org. Geochem.*, 21, 11-26.

- VAN DE MEENT D., LOS A., DE LEEUW J.W. et SCHENK P.A. (1981). Size fractionation and analytical pyrolysis of suspended particles from the Rhine river delta. *Org. Geochem.*, 3, 336-349.
- VOLKMAN J.K. (1986). A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.*, 9 - 83-99.
- WANG T.S.C., SONG W.L. et FERNG Y.L. (1977). Catalytic polymerization of phenolic compounds by clay minerals. *Soil Sci.*, 126, 15-21.