

**THESE DE DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6**

Spécialité

**PEDOLOGIE**

présentée par

**Véronique MAITRE**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS 6**

**GEOCHIMIE DES EAUX LIBRES EXTRAITES DE SOLS  
HYDROMORPHES SUR GRANITE DANS LE MASSIF  
ARMORICAIN**

**Mobilité du fer et dynamique saisonnière**

Soutenue le 10 juin 1991 devant le jury composé de :

**M. PEDRO G.  
M. BOULEGUE J.  
M. VIZIER J.F.  
M. BOURRIE G.  
M. CALVET R.  
M. HERBILLON A.**

**Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur**

## AVANT-PROPOS

Au moment de conclure ce mémoire, je tiens à exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui, par leur collaboration, leurs discussions ou leur aide technique m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je remercie tout d'abord les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail : M. G. PEDRO, directeur de recherche à l'INRA - M. J. BOULEGUE, professeur à l'Université de Paris VI - M. J.F. VIZIER, directeur de recherche à l'ORSTOM - M. G. BOURRIE, directeur de recherche à l'INRA - M. R. CALVET, professeur à l'INA et M. A. HERBILLON, Professeur à l'Université de Nancy I.

L'ensemble du travail a été réalisé au laboratoire de Science du Sol de Rennes, laboratoire associé de l'INRA et de l'ENSAR, sous la responsabilité scientifique de G. BOURRIE. Malgré son emploi du temps chargé, il a toujours été prêt à m'accorder du temps, à me prodiguer ses conseils scientifiques ; son soutien moral et sa confiance m'ont beaucoup aidée. Je tiens à lui témoigner ici ma plus sincère reconnaissance.

P. CURMI et P. MEROT m'ont fait profiter à tous moments de leurs connaissances respectives de l'organisation et du fonctionnement hydrique des sols de Fougères et de Quintin. Ce sont eux qui m'ont poussée à compléter ce travail par l'étude d'eaux prélevées à Quintin, qu'ils en soient ici chaleureusement remerciés.

A. REGEARD m'a initiée au travail de laboratoire, puis elle m'a toujours efficacement aidée. Je la remercie pour les nombreuses analyses qu'elle a effectuées dans le cadre de ce travail, ainsi que pour sa bonne humeur sans faille, dans les bons comme dans les mauvais moments.

F. GARNIER m'a aidée sur le terrain, il m'a beaucoup apporté tant sur le plan technique que sur le plan humain et je lui en suis très reconnaissante.

J'exprime ma plus profonde gratitude à J. F. VIZIER, qui m'a fait chaleureusement profiter de son expérience sur la géochimie du fer et s'est intéressé à mon travail. Les suggestions et les conseils scientifiques de M. G. MICHARD et M. G. SARAZIN du laboratoire de Géochimie des Eaux de l'Université de Paris 7 ont guidé mes choix, au début de ce travail. Qu'ils en soient ici vivement remerciés.

Je remercie tous les chercheurs du laboratoire qui, à un moment ou à un autre, m'ont aidée dans mon travail : P. AUROUSSEAU, C. CHEVERRY, A. B. DELMAS, C. GASCUEL-ODOUX, V. HALLAIRE, F. TROLARD-STOLL, J. M. RIVIERE et C. WALTER. Ma reconnaissance va également à l'équipe technique et administrative, toujours serviable et de bon conseil : M. ANDERS, J. BEDIER, J. BERRIER., R. DELAYE, J. C. FERREN, O. QUIDU et A. SIMON.

Je n'oublie pas non plus l'ensemble des thésards et stagiaires du laboratoire qui m'ont témoigné leur sympathie et accordé leur soutien au long de ces années.

## RESUME

L'objectif de ce travail est la caractérisation du fonctionnement géochimique des sols hydromorphes, plus particulièrement la dynamique du fer en solution. Pour cela, nous avons effectué un suivi de la composition chimique d'eaux libres extraites des sols.

Les eaux étudiées ont été prélevées *in situ*, dans différents horizons de sols hydromorphes sur granite dans le Massif Armoricain, à Fougères (Ille et Vilaine) et à Quintin (Côtes d'Armor).

La première partie de ce travail est consacrée à des mises au point méthodologiques. Toutes les étapes de manipulation des solutions du sol (extraction, transport, filtration, spéciation du fer) mettent en jeu des matériaux chimiquement inertes, se déroulent en système fermé par rapport à l'oxygène atmosphérique et à l'abri de la lumière, afin d'assurer la validité des résultats obtenus. Ceci permet de distinguer opérationnellement deux compartiments du fer en solution, le fer ferreux réactif à la bathophénanthroline et le fer total.

Les résultats montrent que le fer existe à des niveaux de concentration variables et sous différentes formes dans les solutions du sol.

A Fougères, les eaux de la nappe sont bien oxygénées pendant la période d'étude considérée, même en profondeur, le fer existe en solution essentiellement sous forme de suspensions "colloïdales" et la mobilité du fer est donc principalement due à des phénomènes s'apparentant au lessivage.

A Quintin, les conditions hydriques du sol sont différentes, le fer existe en solution à des niveaux de concentration plus élevés, essentiellement sous forme ferreuse aqueuse ; la mobilité du fer témoigne d'une dynamique saisonnière marquée qui reflète bien les conditions locales de déficience en oxygène régnant dans les horizons où les eaux sont prélevées.

Dans tous les cas, l'activité du fer en solution est contrôlée par l'équilibre avec l'hydroxyde ferrosferrique  $Fe_3(OH)_8$ . Les solutions sont sur-saturées par rapport aux phases solides ferriques, qui peuvent donc également se former.

**MOTS CLES :** Fer, géochimie, eau du sol, extraction, spéciation, oxydoréduction, équilibres chimiques, Massif Armoricain.

## ABSTRACT

The purpose of the present study was to study the geochemistry of hydromorphic soils, especially iron behaviour in solution. For this, soil waters were sampled from waterlogged soils and chemically analysed.

Soil waters were sampled *in situ*, from different horizons of hydromorphic soils, developed on granite, in Fougères (Ille et Vilaine) and in Quintin (Côtes d'Armor) (Armorican Massif, France).

Sampling and analytical methods were developed, so that all the handling steps (sampling, storage, filtration, iron speciation) use inert material and take place in a system closed to oxygen from the atmosphere and in the dark, in order not to disturb iron concentrations and iron states. Two forms of iron in solution were operationnaly determined : reactive ferrous iron and total iron.

Iron exists in variable concentrations and under different forms in the soil solutions studied.

In Fougères, the water table is well oxygenated and iron exists primarily as colloidal suspensions ; iron mobility is then due to leaching-like phenomena.

In Quintin, iron exists primarily in dissolved ferrous form ; iron concentration shows wide seasonal variations, that reflect the local conditions of aeration prevailing in the horizons from which waters are issued.

In all the soil waters tested, iron activity is controlled by equilibrium with ferrosic hydroxide  $Fe_3(OH)_8$  ; soil solutions are over-saturated with respect to ferric solid phases, that may thus equally form.

**KEY-WORDS** : Iron, geochemistry, soil water, sampling, speciation, redox, chemical equilibria, Armorican Massif.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	2
<b>PREMIERE PARTIE : LA CHIMIE DU FER DANS LES EAUX DU SOL</b>	
CHAPITRE I : FORMES DU FER EN SOLUTION ET DANS LES SOLS.....	3
I LE FER FERRIQUE.....	3
1°) Formes du fer ferrique en solution.....	3
2°) Contrôle de l'activité du fer ferrique par les "oxydes" ferriques- Système simple Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O.....	4
3°) Contrôle de l'activité du fer ferrique par une phase colloïdale.....	6
4°) Conclusions.....	9
II LE FER FERREUX.....	10
1°) Formes du fer ferreux en solution.....	10
2°) Principaux minéraux qui contrôlent la solubilité du fer ferreux dans les sols.....	10
3°) Conclusion.....	11
III REACTIONS D'OXYDOREDUCTION.....	11
1°) Oxydation du fer ferreux.....	11
2°) Réduction du fer ferrique.....	14
3°) Conclusion.....	16
<b>DEUXIEME PARTIE : METHODOLOGIE</b>	
CHAPITRE II METHODOLOGIE D'EXTRACTION DES EAUX	
I EXTRACTION DES SOLUTIONS.....	17
1°) Position du problème.....	17
2°) Utilisation de systèmes d'extraction qui restent en place.....	17
3°) Dispositif retenu pour l'extraction des solutions.....	22
II TRANSPORT ET FILTRATION DES SOLUTIONS.....	23
1°) Efficacité et inertie chimique des filtrations : choix du filtre.....	23
2°) Conservation du rapport entre les différentes formes de fer : la technique de filtration.....	24
3°) Conclusions.....	26
CHAPITRE III : METHODES ANALYTIQUES UTILISEES .....	27
I SPECIATION DU FER EN SOLUTION - MISE AU POINT METHODOLOGIQUE : Dosage du compartiment "fer ferreux réactif".....	27
1°) Principe de la méthode colorimétrique.....	27
2°) Position des problèmes.....	27
3°) Mise au point de la méthode : dosage du compartiment "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline".....	29
4°) Caractérisation statistique de la méthode.....	35
5°) Conclusions - Définition du compartiment "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" dosé par cette méthode.....	37
II MESURE DU POTENTIEL D'OXYDOREDUCTION .....	38
1°) Signification du potentiel rédox.....	38
2°) Méthode utilisée.....	40
III AUTRES ANALYSES EFFECTUEES.....	40
1°) Sur le terrain, sur solutions non filtrées.....	40
2°) Après filtration à 0,2 µm sous pression d'azote.....	40
<b>TROISIEME PARTIE : MILIEUX ETUDIES - RESULTATS OBTENUS</b>	
CHAPITRE IV PRESENTATION DES SITES D'ETUDE ET CALENDRIER DES PRELEVEMENTS .....	43
I LE SITE DE FOUGERES .....	44
1°) Morphologie du bassin versant.....	44
2°) Les sols.....	45

3°) Localisation des échantillonneurs.....	48
II LE SITE DE QUINTIN.....	50
1°) Morphologie du bassin versant.....	50
2°) Les sols.....	50
3°) Localisation des échantillonneurs.....	52
III CALENDRIER DES PRELEVEMENTS.....	53
1°) 1990 : Année de sécheresse.....	53
2°) Calendrier des prélèvements à Fougères.....	54
3°) Calendrier des prélèvements à Quintin - La Noé-Sèche.....	58
CHAPITRE V - RESULTATS OBTENUS A FOUGERES.....	60
I DESCRIPTION STATISTIQUE ET CHRONOLOGIQUE DES RESULTATS.....	60
1°) Comparaison eaux de source-eaux libres du sol.....	60
2°) Comparaison des eaux provenant des différents échantillonneurs.....	63
3°) Evolution saisonnière du chimisme des eaux étudiées.....	70
II SYNTHÈSE-DISCUSSION.....	96
1°) Caractérisation chimique de chaque type d'eau étudié.....	96
2°) Résultats obtenus sur le fer.....	99
3°) Conclusion.....	102
CHAPITRE VI : RESULTATS OBTENUS A QUINTIN.....	104
I DESCRIPTION STATISTIQUE ET CHRONOLOGIQUE DES RESULTATS.....	104
1°) Comparaison système de pente - système colluvio-alluvial - ruisseau.....	104
2°) Comparaison des eaux provenant des différents échantillonneurs.....	107
3°) Evolution saisonnière du chimisme des eaux étudiées.....	115
II Discussion.....	132
1°) Contexte géochimique des eaux étudiées.....	132
2°) Résultats obtenus sur le fer.....	133
3°) Conclusion.....	143
QUATRIÈME PARTIE : EQUILIBRES MINÉRAUX/SOLUTIONS ,CONTROLE DU FER	
CHAPITRE VII LES EQUILIBRES MINÉRAUX/SOLUTIONS ET LE CONTROLE DU FER.....	145
I METHODE DE CALCUL ET DONNEES THERMODYNAMIQUES.....	145
II ECHANTILLONS UTILISES.....	147
III RESULTATS.....	148
1°) Calcul de la répartition des espèces aqueuses du fer.....	148
2°) Recherche d'un minéral contrôlant l'activité du fer en solution.....	150
3°) Utilisation des diagrammes pe/pH.....	154
4°) Discussion.....	
IV CONCLUSION.....	157
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	158
BIBLIOGRAPHIE.....	163
ANNEXES.....	171
LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX.....	175
TABLE DES MATIÈRES.....	180

## INTRODUCTION

L'objectif de ce travail est de caractériser le fonctionnement géochimique des sols hydromorphes, *in situ*.

Il s'agit plus précisément d'établir, à partir de l'étude de la composition des solutions du sol, les conditions de la dynamique du fer : dans quels horizons, à quelle période de l'année, à quelle concentration et sous quelles formes le fer est-il mobile?

A cette fin, deux sites d'étude ont été choisis, le long de deux toposéquences présentant des sols hydromorphes sur granite dans le Massif Armoricain.

Le premier est situé à Fougères (Ille et Vilaine), sous forêt ; les eaux étudiées sont prélevées sur une toposéquence constituée de sols bruns acides faiblement lessivés à l'amont, passant à l'aval à des sols dégradés à structure glossique.

Le deuxième est situé à Quintin (Côtes d'Armor), dans un bassin versant cultivé ; les eaux étudiées sont prélevées sur une toposéquence de même type qu'à Fougères mais présentant une arène localement gleyifiée. Des eaux sont également prélevées dans un système de bas-fond colluvio-alluvial gleyifié où l'on observe l'individualisation localisée d'un horizon tourbeux.

On dispose ainsi, dans ces deux sites, de faciès d'hydromorphie variés.

S'agissant d'un élément présent à des concentrations faibles et variables (mineures ou traces), existant sous deux états d'oxydation et formant facilement des suspensions "colloïdales", il est clair que cette étude implique un effort méthodologique, et ceci dans deux directions :

- validité de la méthode d'extraction des solutions ;
- définition conceptuelle et opérationnelle de compartiments, c'est-à-dire mise au point de méthodes analytiques de spéciation du fer.

Afin de pouvoir situer les données sur le fer dans leur contexte géochimique, l'analyse des éléments majeurs (cations, anions, silice) et du pH a été systématiquement effectuée dans les eaux étudiées. Par contre, le potentiel d'oxydoréduction n'a pas été systématiquement mesuré. En effet, la priorité a été accordée à l'acquisition de données sur les formes du fer (par méthodes chimiques de spéciation), par rapport aux raisonnements classiques à partir des diagrammes (Eh, pH). Cependant, dans un second temps, une fois établies les conditions de la mobilité du fer, des mesures de Eh ont été effectuées, afin de tester le contrôle éventuel de l'activité du fer en terme d'équilibres minéraux/solutions.

La première partie de ce travail sera consacrée au rappel des données bibliographiques concernant les différentes formes du fer en solution et leur réactivité. La deuxième partie portera sur les mises au point méthodologiques (extraction de l'eau du sol et spéciation du fer en solution). Dans une troisième partie, on présentera les sites d'étude, les résultats obtenus et leur interprétation en terme de dynamique géochimique. La distribution des formes du fer en solution et les équilibres minéraux/solutions contrôlant éventuellement le fer seront abordés au moyen des modèles d'équilibre. Ceci fera l'objet de la quatrième partie.

## **PREMIERE PARTIE :**

# **LA CHIMIE DU FER DANS LES EAUX DU SOL**

## CHAPITRE I FORMES DU FER EN SOLUTION ET DANS LES SOLS

La solubilité du fer et les formes du fer en solution sont très variables en fonction de l'environnement géochimique. Les solutions du sol peuvent se trouver dans des conditions d'oxydoréduction (rédox) permettant au fer de se trouver sous deux états FeII et FeIII. A l'état ferreux, le fer est beaucoup plus soluble qu'à l'état ferrique et les minéraux contrôlant l'activité du fer dans chacun des deux états ne sont pas de même nature : essentiellement oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes pour le fer ferrique; carbonates, sulfures et hydroxydes mixtes pour le fer ferreux.

Le pH des solutions joue un rôle important dans la spéciation du fer en solution :

i) les phénomènes de réduction du fer sont favorisés en milieu acide ; ii) l'hydrolyse du fer ionique hydraté conduit à la formation de complexes hydroxylés qui présentent, en ce qui concerne les complexes ferriques, une forte tendance à la polymérisation. Les polymères ainsi formés s'organisent en agrégats, ce qui conduit finalement à des précipitations solides, par des voies réactionnelles autres que les voies classiquement considérées.

Les concentrations en anions complexants minéraux ou organiques sont également des facteurs importants à considérer dans la spéciation du fer en solution.

Les formes du fer dans les solutions du sol sont, de plus, dépendantes des interactions avec les phases solides et gazeuses du sol. Elles sont également influencées par l'action des organismes vivants ( racines des végétaux et activité bactérienne).

On présentera, pour chacun des deux états rédox, les formes prédominantes du fer en solution, ainsi que les minéraux susceptibles de contrôler l'activité du fer dans les sols. La dernière partie sera consacrée aux grands mécanismes intervenant dans le passage d'une forme rédox à l'autre.

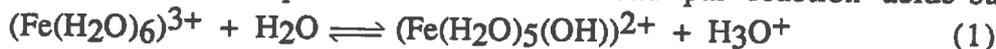
Les constantes d'équilibre des réactions décrites sont données dans l'annexe 1b, elles sont calculées à partir des  $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$  des espèces considérées, compilés par Lindsay (1979) et résumés dans l'annexe 1a.

### I LE FER FERRIQUE

#### 1°) Formes du fer ferrique en solution

##### a) Réactions d'hydrolyse

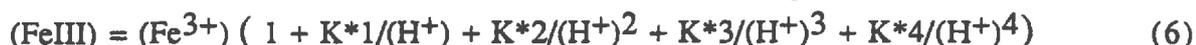
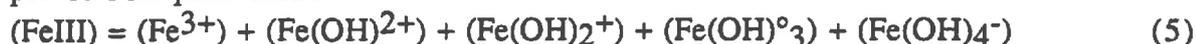
Les ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  existent en solution sous forme hexahydratée  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Il peut y avoir transfert de protons d'une ou plusieurs molécules de la sphère d'hydratation à une ou plusieurs molécules d'eau par réaction acide-base (1)



Plusieurs réactions de ce type peuvent s'enchaîner et les différents monomères suivants existent en solution ( pour simplifier, nous écrivons les espèces aqueuses sans mentionner les molécules d'eau de la sphère d'hydratation).



Ainsi, la prédominance de chacune des espèces hydrolysées en solution dépend du pH et l'on peut écrire :



Ces formes monomères ont tendance à polymériser de façon homogène entre elles ou en association avec d'autres éléments métalliques (cf § 3).

#### b) Réactions de complexation avec des anions minéraux

Des mécanismes de complexation similaire peuvent jouer entre le fer ferrique et certains anions minéraux, principalement les chlorures, sulfates, phosphates et nitrates. Sur la figure I.1, sont reportées les droites d'équilibre de chacune des espèces complexées en solution, en supposant que l'activité du fer ferrique est contrôlée par la phase solide amorphe  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  "soil" (définie par Norvell et Lindsay, 1982).

A un pH donné, la concentration totale du fer ferrique en solution s'obtient en additionnant les concentrations du fer ferrique hydraté et de toutes les formes de fer ferrique complexé. Il apparaît que les formes complexées avec des anions minéraux (pour les valeurs de concentrations des anions donnés) sont négligeables par rapport aux formes hydroxomonomères, sauf dans le cas du complexe phosphaté  $\text{FeHPO}_4^+$  à pH acide.

#### c) Réaction de complexation avec la matière organique

La complexation par la matière organique augmente considérablement la solubilité du fer dans les solutions naturelles (Stumm et Lee, 1960). La complexation du fer ferrique par les acides organiques dans les eaux du sol est considérée classiquement dans les processus de podzolisation (Duchaufour, 1983). Dans les solutions du sol, les composés organiques complexants proviennent de la dégradation des matières organiques via l'action des microorganismes ainsi que des sécrétions racinaires. Les substances organiques ainsi obtenues dans les eaux du sol sont des composés solubles simples, type oxalate ou citrate, des acides humiques et fulviques plus complexes, riches en groupements fonctionnels capables de complexer le fer; ce sont principalement (dans un ordre d'importance croissant) les groupements carboxyles, hydroxyles, carbonyles, méthoxyles, amines et sulfhydryles (Stevenson, 1982).

Les acides fulviques, quel que soit le pH et les acides humiques à  $\text{pH} > 6,5$  sont capables de former des complexes solubles dans l'eau, selon les mécanismes représentés sur la Fig.I.2 (Schnitzer, 1979). Cet auteur propose une constante de stabilité de complexation du fer ferrique par les acides fulviques déterminée à  $\text{pH} = 1,7$  de 6,1 et note que les complexes obtenus avec les acides humiques sont plus forts.

#### 2°) Contrôle de l'activité du fer ferrique par les "oxydes" ferriques Système simple $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ .

Dans la majorité des sols, l'activité du fer ferrique est contrôlée par la précipitation d'oxyhydroxydes selon une réaction de type

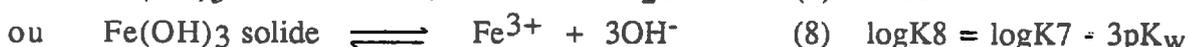
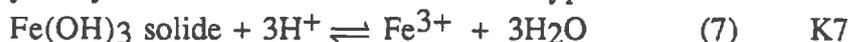


Fig.I.1 : Complexes minéraux du FeIII en équilibre avec  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  "soil" comparés aux espèces hydrolysées (d'après Lindsay, 1979).

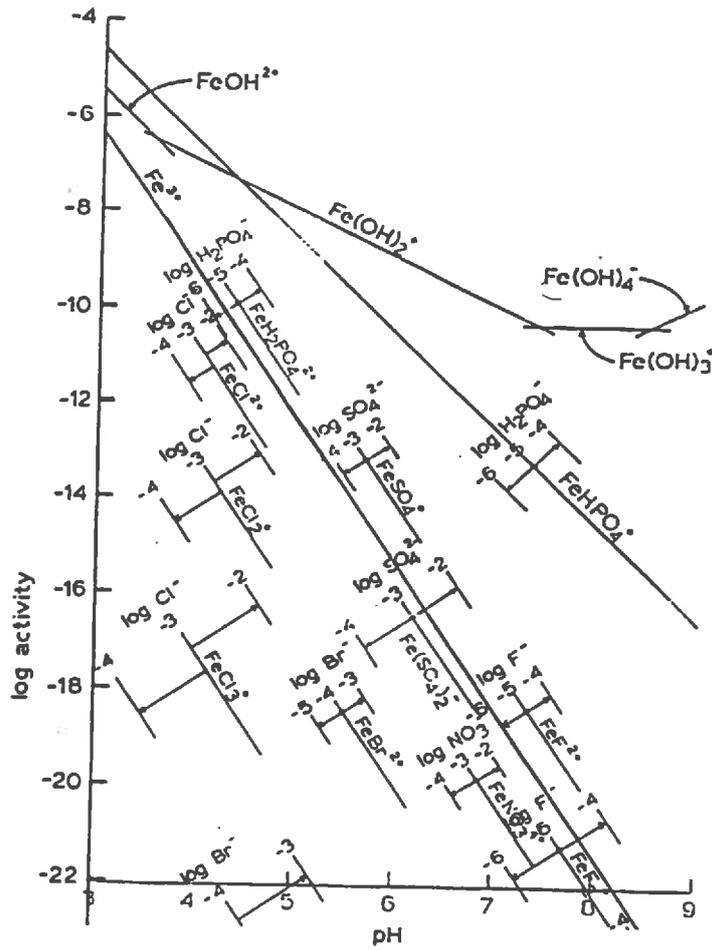
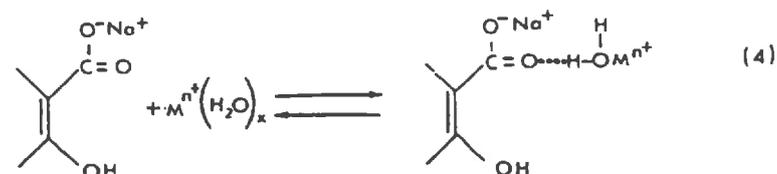
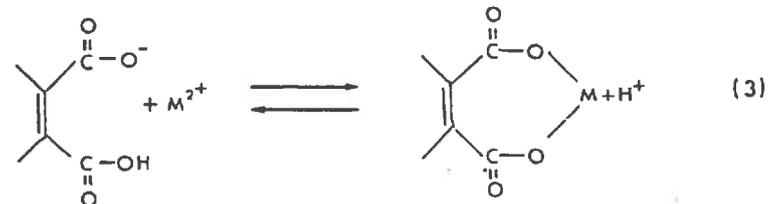
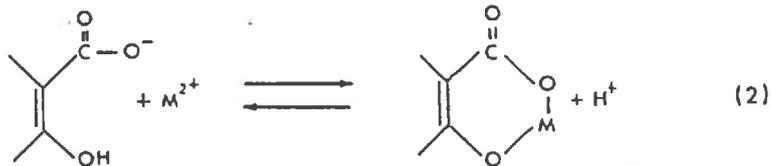
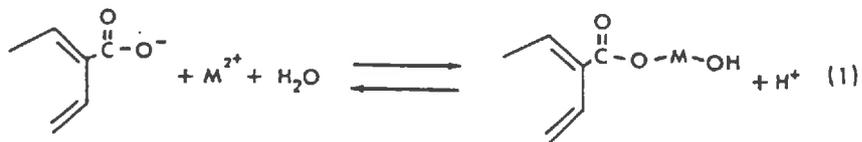


Fig.I.2 : Principaux mécanismes de complexation des cations métalliques avec les substances humiques (d'après Schnitzer, 1979).

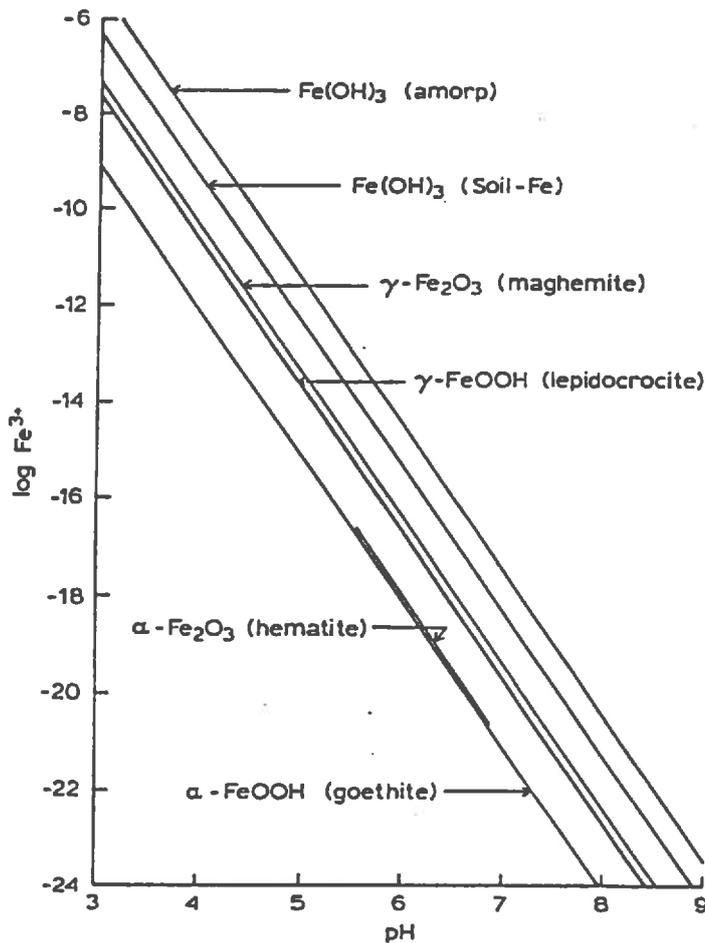


Les principaux minéraux ferriques considérés dans les sols sont, par ordre de solubilité décroissant (Fig.I.3) :

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorphe,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  "soil",  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  (maghémite),  $\gamma\text{FeOOH}$  (lépidocrocite),  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hématite) et  $\alpha\text{FeOOH}$  (goethite).

Selon Norvell et Lindsay (1982), l'activité du fer ferrique dans les solutions du sol est contrôlée par l'équilibre avec une phase solide amorphe qu'ils nomment  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  "soil" (ou "soil-Fe") caractérisée par une solubilité légèrement inférieure à celle d'une phase solide  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorphe fraîchement précipitée ; cette forme minérale contrôlerait l'activité du fer ferrique en solution dans les sols mais elle subirait des réarrangements conduisant aux différentes formes citées plus haut.

Fig.I.3 : Contrôle de l'activité du fer ferrique par les principales formes structurales "d'oxydes" (d'après Lindsay, 1979).



### 3°) Contrôle de l'activité du fer ferrique par une phase colloïdale

Les concentrations en fer ferrique mesurées dans des eaux naturelles (lacs ou rivières) sont le plus souvent supérieures aux concentrations contrôlées par la précipitation d'une phase amorphe  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . De nombreux auteurs attribuent ce phénomène au maintien du fer ferrique en solution par complexation organique mais de telles conclusions doivent être considérées avec précaution. En effet, le fer existe dans les solutions sous forme soluble homogène, mais également sous forme de dispersions peptisées (ou dispersions colloïdales). Les méthodes classiques de

filtration utilisées avant d'analyser le fer en solution ne permettent pas de séparer ces deux formes de fer, et les concentrations observées du fer en solution sont donc supérieures aux concentrations attendues en raisonnant dans le système simple décrit dans le paragraphe (I.2). Examinons plus en détail cette dernière forme de fer.

\* caractérisation du compartiment fer colloïdal :

Les complexes ferriques hydroxylés monomères ont une forte tendance à polymériser sous forme monométallique ou hétérométallique ; ces polymères restent sous forme soluble du fait des répulsions électrostatiques mais finissent par coaguler lorsque le rapport charge/surface diminue. Le stade ultime de la coagulation par vieillissement va donner une forme précipitée. Il existe donc un compartiment intermédiaire entre les formes solubles du fer et les formes solides du fer.

Les mécanismes de formation et de vieillissement de ces phases colloïdales, à partir de fer ferrique soluble, proposés dans la bibliographie, sont les suivants :

Partant de solutions de nitrates ferriques (0,3M) et déclenchant le mécanisme de polymérisation par ajout de base faible (bicarbonate) pour éviter la précipitation directe d'une phase solide qu'entraînerait l'ajout de base forte, Spiro *et al* (1966) isolent le polymère formé par une technique de filtration sur gel de solution dialysée et concluent que le polymère est de type  $[\text{Fe}(\text{OH})_x(3-x)]_n$  avec  $2,3 < x < 2,5$ ,  $n$  est d'environ 900. Ceci les conduit à considérer que le polycation est probablement une chaîne d'ions "pontés" par deux ponts hydroxyl. Des observations en microscopie électronique de ce polymère isolé montrent qu'il se présente sous forme de sphères bien individualisées. La majorité de ces sphères ont un diamètre de 7 nm environ. Les mêmes auteurs démontrent que les processus de précipitation par vieillissement ne dépendent pas de l'évolution de ces polymères mais de l'évolution des espèces hydroxylées de bas-poids moléculaire.

Knight et Sylva (1974) considèrent que l'hydrolyse du fer ferrique se fait par une série d'étapes en équilibre avec une réaction de déprotonation ou condensation. La déprotonation est due à des libérations de protons par des molécules d'eau (olation) ou par des groupements hydroxyls (oxolation) et, ainsi, la condensation des polymères résulte de la formation de ponts hydroxyls ou oxygène suivant le schéma réactionnel.



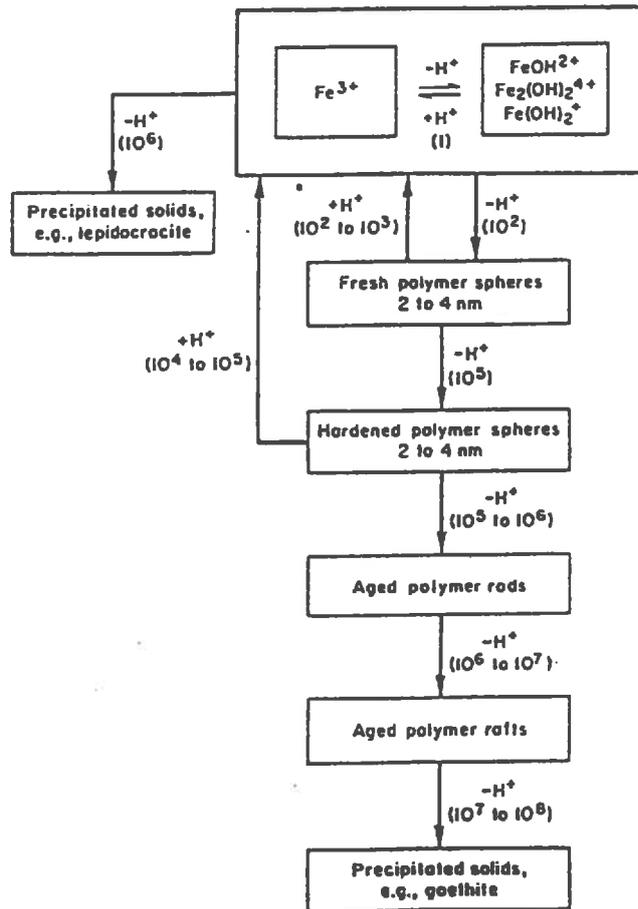
Il existe donc de nombreux intermédiaires entre le dimère et le polymère macromoléculaire isolé par Spiro *et al.* (1966).

Les processus de polymérisation et de précipitation sont indépendants, du fait d'une différence de structure (Knight et Sylva, 1974).

Flynn (1984), dans une revue bibliographique, propose le schéma réactionnel suivant (Fig.I.4) :

A partir de solutions de fer ferrique, on a hydroxylation et dimérisation rapide (espèces de bas poids moléculaire). Les solutions suivent alors l'une ou l'autre des deux voies d'évolution ci-après:

Fig.I.4 : Schéma d'évolution des précurseurs colloïdaux de phases solides par agrégation (d'après Flynn, 1984).



1) les composés de faible poids moléculaire précipitent directement, c'est le schéma classique.

2) les composés de faible poids moléculaire polymérisent sous forme de sphères très petites (<10 nm). Le rapport entre la charge du polymère et sa taille décroît fortement, les forces de répulsion diminuent entre les sphères et celles-ci s'agglomèrent en baguettes, puis en association de baguettes (association type "radeau") : le fer ferrique passe alors progressivement de la forme soluble à la forme particulaire.

La taille de ces agglomérats est mal connue; ceux-ci ne sont pas forcément retenus par les filtrations classiques à  $0,2 \mu\text{m}$  ou  $0,45 \mu\text{m}$ ; Lengweiler *et al.* (1961) ont montré que, dans des solutions très diluées, à  $5 < \text{pH} < 10$ , le fer est sous forme de particules de taille pouvant être inférieure à 10 nm.

Ainsi, à côté des schémas classiques de précipitation de phase solide à partir de fer ferrique en solution, il existe un schéma de précipitation à partir de précurseurs de phases solides : la polymérisation du fer ferrique en solution conduit à des macromolécules maintenues en solution par répulsions électrostatiques jusqu'à ce qu'elles deviennent trop grosses pour que les forces de répulsion les maintiennent à l'état dispersé : les macromolécules s'agglomèrent et finissent par

donner des particules vraies. L'activité du fer ferrique dans les solutions est alors contrôlée par la solubilité de ces formes polymérisées.

Ainsi, par exemple, Fox (1988), appliquant la séparation de phases par dialyse, compare des eaux naturelles et des solutions synthétiques de nitrate ferrique diluées (à pH variant de 2,5 à 6,5) et conclut que l'activité du fer ferrique dans ces eaux naturelles est contrôlée par la solubilité d'un colloïde amorphe ferrique hydroxylé selon la loi  $(H^+)^{2,35} / (Fe^{3+}) = 10^{-1,17}$  établie à partir de solutions synthétiques.

Ces études sont effectuées, dans la plupart des cas, à partir de solutions synthétiques inorganiques simples, très concentrées en fer (au moins de l'ordre de grandeur de la millimole par litre), afin de faciliter techniquement le suivi du fer ferrique en solution et à pH très acide pour éviter la précipitation directe d'une phase solide. Les résultats obtenus sont donc difficiles à utiliser dans des milieux naturels moins acides et moins concentrés en fer. De plus, dans les eaux naturelles, les phénomènes sont plus complexes puisque les milieux sont hétérogènes et que d'autres molécules peuvent interagir avec les macromolécules polymérisées du fer ferrique.

- D'autres cations métalliques entrent en compétition avec le fer dans les processus de polymérisation (Nalovic et Pedro, 1976) et ceci tend à limiter ces processus.

- La présence d'anions complexants minéraux ou organiques peut bloquer la polymérisation, c'est le cas des sulfates lorsqu'ils sont présents dans les solutions en quantité suffisante (Music *et al.*, 1982).

- Les macromolécules organiques contiennent des groupements fonctionnels carboxyl et hydroxyl qui neutralisent les charges de surface des polymères et tendent à accélérer les phénomènes d'agglomération des polymères entre eux (Mill, 1980).

- Les solutions du sol sont en contact avec des particules argileuses dont les surfaces peuvent être chargées et il existe des phénomènes d'adsorption des polymères sur ces surfaces.

#### 4°) Conclusions

Si l'on raisonne à l'aide de schémas classiques de précipitation de fer directement à partir de fer en solution, le fer ferrique est très peu soluble. Cependant, la solubilité du fer ferrique est augmentée par l'existence des formes hydroxylées et complexées avec certains complexants minéraux, notamment les phosphates.

La prise en compte de formes colloïdales polymérisées augmente également considérablement la solubilité du fer ferrique par rapport aux schémas plus classiques.

Sur le plan méthodologique, l'existence de ce compartiment fer colloïdal complique la démarche de séparation du fer en solution et du fer particulaire dans les solutions. En effet, le fer colloïdal comprend des formes solubles et des formes particulières et on ne connaît pas les limites entre les deux formes. Les techniques de filtration classiques, même pour des filtres à porosité très fine ( $<0,1\mu m$ ), ne permettent pas de séparer complètement le fer véritablement dissous. Koenings (1976) propose la méthode suivante pour séparer chacune des formes du fer : les formes solides précipitées sont retenues par filtration et les formes véritablement dissoutes sont séparées des formes intermédiaires colloïdales par dialyse.

## II LE FER FERREUX

Il se caractérise, par rapport au fer ferrique, dans les milieux suffisamment acides et réducteurs, par une solubilité beaucoup plus grande. Les minéraux du sol susceptibles de contrôler l'activité du fer ferreux sont de plus de nature différente : sulfures et carbonates de fer ferreux et hydroxydes mixtes de fer ferreux et fer ferrique.

### 1°) Formes du fer ferreux en solution

L'activité des électrons dans les solutions du sol détermine le rapport entre les formes ferriques et ferreuses du fer en solution. Il existe dans les solutions du sol de nombreux composés capables de jouer le rôle d'accepteurs ou de donneurs d'électrons. Ainsi, la demi-réaction rédox  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  (9)

pourra se faire dans les deux sens en fonction des constituants présents.

Le fer ferreux peut se trouver dans le système  $\text{FeO}/\text{H}_2\text{O}$  à l'état ionique hydraté  $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$  présentant un caractère acide. Cette forme ionique a donc tendance à s'hydrolyser pour donner les formes suivantes (pour simplifier, nous écrirons les espèces aqueuses sans mentionner les molécules d'eau de la sphère d'hydratation) :



Si on considère les valeurs des constantes d'acidité de ces réactions (annexe 3), il apparaît que seules les formes  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$  sont à prendre en compte et que le caractère acide de l'ion ferreux est beaucoup moins marqué que celui du fer ferrique.

De la même façon, les complexes hydroxylés du fer ferreux ont beaucoup moins tendance à polymériser (Stumm et Lee, 1960) et les phénomènes de polymérisation et d'agrégation peuvent être négligés pour le fer ferreux.

Le maintien du fer ferreux en solution est possible sous l'effet de complexations organiques ; les constantes de stabilité des complexes formés avec les acides fulviques proposées par Schnitzer et Skinner (1966) sont de  $10^{5,06}$  et de  $10^{5,77}$ , à des pH respectifs de 3,5 et 5.

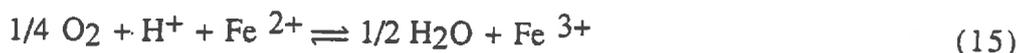
### 2°) Principaux minéraux qui contrôlent la solubilité du fer ferreux dans les sols

#### a) dans un système simple $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ouvert

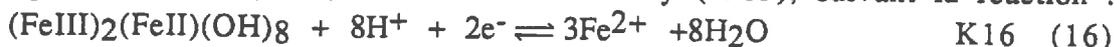
Supposons que l'activité du fer ferreux soit contrôlée par une forme solide  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (réaction 14), l'hydroxyde de fer ferreux est beaucoup plus soluble que l'hydroxyde ferrique.



Mais cette forme ne contrôle la solubilité du fer ferreux dans les eaux que dans des conditions Eh/pH limitées ; en effet, dans le domaine de stabilité de l'eau, la demi-réaction (9) peut se réaliser dans l'eau de façon plus ou moins complète de la façon suivante ( voir paragraphe III.1)

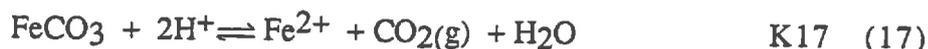


Dans le système simple FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, sauf en milieu très réducteur, c'est une forme mixte de fer ferrique et de fer ferreux Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>8</sub> appelée hydroxyde ferrosferrique qui contrôle l'activité du fer dissous dans l'eau selon Ponnampertuma *et al* (1967) et Schwab et Lindsay (1983), suivant la réaction :



#### b) dans un système plus complexe

Le contrôle de l'activité du fer ferreux par la sidérite FeCO<sub>3</sub> est possible en milieu riche en carbonates, suffisamment basique pour que ceux-ci soient sous forme dissociée et suffisamment réducteur pour que l'on n'ait pas oxydation du fer ferreux.



Le contrôle de l'activité du fer ferreux par les sulfures de fer est possible dans les eaux naturelles. C'est le cas notamment dans les sols formés aux dépens des vases marines, le long des côtes ou dans les estuaires. Ces sols sont riches en sulfates et sont caractérisés par des conditions réductrices très marquées : les sulfures proviennent alors de la réduction des sulfates (Van Breemen, 1988).



Les phosphates ferreux sont rarement rencontrés dans la nature en quantités importantes, sauf dans les milieux pollués par excès d'apport phosphaté.

### 3°) Conclusion

Le fer ferreux est beaucoup plus soluble que le fer ferrique, il se caractérise par une tendance à la polymérisation nettement inférieure à celle du fer ferrique et les formes colloïdales sont négligeables. En général, dans les milieux suffisamment réducteurs, ce sont des formes solides autres que les "oxydes" qui contrôlent la solubilité du fer ferreux dans les sols. Dans les milieux moins réduits, le fer ferreux est contrôlé par un hydroxyde mixte de fer ferreux et de fer ferrique.

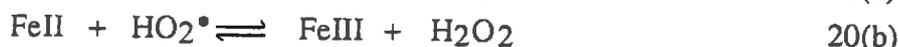
## III REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

### 1°) Oxydation du fer ferreux

L'oxydation du fer ferreux en solution s'effectue essentiellement par réduction de l'oxygène dissous dans l'eau, suivant la réaction :



Cette réaction se déroule en fait en plusieurs étapes mettant en jeu des radicaux libres (symbolisés par un point) et conduisant à des composés intermédiaires : HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (superoxyde), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peroxyde) et HO<sup>•</sup> (radical libre peroxyde) (Stumm et Lee, 1960; Sparks, 1986). Ainsi, la réaction élémentaire d'oxydation du fer ferreux par l'oxygène n'est pas (15) mais se déroule en plusieurs étapes connues sous le nom de "mécanisme de Weiss"(1935) (réactions 20)



L'étape déterminant la vitesse d'oxydation du fer ferreux en solution par l'oxygène est l'étape 20(b) et, ainsi, la vitesse d'oxydation est de premier ordre par rapport à la teneur en fer ferreux et par rapport à la teneur en oxygène dissous.

#### a) Rôle du pH

De nombreuses études ont porté sur l'influence du pH des solutions sur la vitesse d'oxydation du fer ferreux. Des premiers résultats mesurés sur des solutions à pH de l'ordre de 6-7 ont montré une dépendance d'ordre 2 par rapport à l'activité des ions OH<sup>-</sup> (Stumm et Lee, 1961)

$$-d(\text{FeII})/dt = k (\text{FeII}).p\text{O}_2.(\text{OH}^-)^2 \quad (21)$$

Cette loi est reprise dans de nombreux travaux et a été vérifiée sur des solutions naturelles ( Davison et Seed, 1983) à des pH de même ordre de grandeur. Des études effectuées dans une gamme de pH plus acides ont cependant montré que cette dépendance d'ordre 2 passait à une dépendance d'ordre 1 dans les solutions à pH < 5 (Holluta et Kölle, 1964). Lawson (1982), dans une revue bibliographique, rapporte que :

- à pH < 2, le taux d'oxydation ne dépend pas du pH ;
- à 2 < pH < 5, le taux d'oxydation est de premier ordre par rapport à l'activité des ions OH<sup>-</sup> ;

- à 5 < pH < 7, le taux d'oxydation est de deuxième ordre par rapport à l'activité des ions OH<sup>-</sup>.

Ces résultats sont repris par Millero (1985) qui considère l'influence des processus d'hydrolyse du fer ferreux aqueux en solution : l'oxydation du fer ferreux en solution s'effectue sur le fer ferreux aqueux mais également sur les formes hydrolysées du fer ferreux;

ainsi, l'équation suivante :  $-d(\text{FeII})/dt = k (\text{FeII total en solution}).p\text{O}_2$

devient :  $-d(\text{FeII})/dt = (k_0 (\text{Fe}^{2+}) + k_1(\text{Fe}(\text{OH})^+) + k_2(\text{Fe}(\text{OH})^\circ + k_3(\text{Fe}(\text{OH})_3^-)).p\text{O}_2$ .  
( on néglige la forme  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$  )

$$\Rightarrow -d(\text{FeII})/dt = (\text{Fe}^{2+}).(k_0 + k_1.K_{10}/(\text{H}^+) + k_2.K_{11}/(\text{H}^+)^2 + k_3.K_{12}/(\text{H}^+)^3).p\text{O}_2.$$

$$\Rightarrow -d(\text{FeII})/dt =$$

$$(\text{Fe}^{2+}).(k_0 + k'_1.K_{10}.(\text{OH})^- + k'_2.K_{11}.((\text{OH})^-)^2 + k'_3.K_{12}.((\text{OH})^-)^3).p\text{O}_2 \quad (22)$$

K<sub>10</sub>, K<sub>11</sub>, K<sub>12</sub> sont les constantes de complexation des espèces hydrolysées correspondantes et k'a = K<sub>w</sub>.k<sub>a</sub>, où K<sub>w</sub> est la constante d'acidité de l'eau.

C'est en tenant compte des formes hydroxylées du fer ferreux qu'on arrive à expliquer la loi de variation de la vitesse d'oxydation du fer ferreux avec l'activité des ions OH<sup>-</sup>.

D'autres facteurs sont susceptibles d'accélérer ou de ralentir la vitesse d'oxydation du fer ferreux .

#### b) La présence de catalyseurs

La présence de cations métalliques capables d'oxyder le fer augmente la vitesse de réaction ; le cuivre, par exemple, réagit selon la réaction :

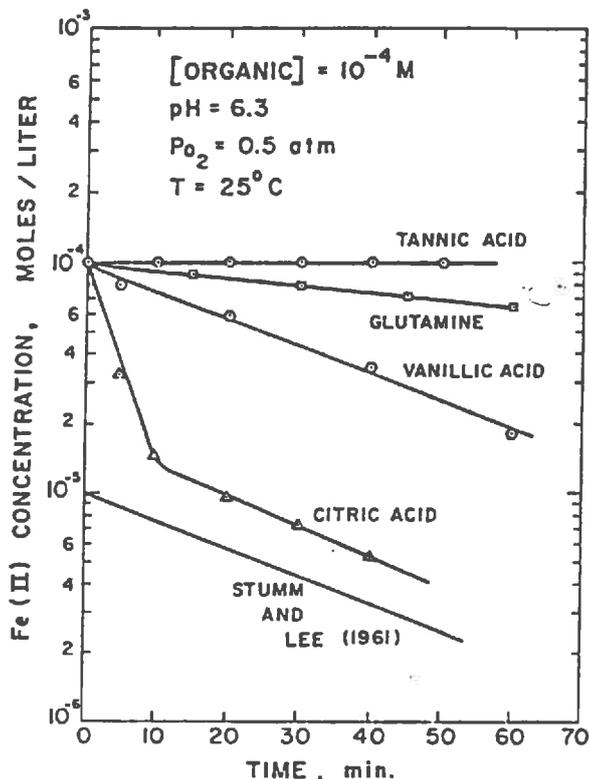


On a ensuite régénération du cuivre par oxydation par l'oxygène selon le même mécanisme que pour le fer (20) : le cuivre CuII peut à nouveau oxyder du fer ferreux. Le manganèse et le cobalt peuvent jouer le même rôle de catalyseur sur l'oxydation du fer ferreux (Stumm et Lee, 1961).

### c) La présence d'inhibiteurs

Les complexants ayant une affinité de complexation plus grande pour le fer ferreux que pour le fer ferrique protègent le fer ferreux de l'oxydation par l'oxygène ; c'est le cas des sulfates et des chlorures pour les anions . Des concentrations importantes de fer dissous peuvent être maintenues dans des systèmes oxygénés. Theis et Singer (1974) testent l'effet de différentes espèces organiques et notent l'efficacité remarquable de l'acide tannique quant à la protection du fer ferreux contre l'oxydation (Fig.I.5).

Fig.I.5 : Effet de différents composés organiques sur la vitesse d'oxydation du fer ferreux par l'oxygène (d'après Theis et Singer, 1974).



### d) Rôle d'autres facteurs

- Tous les anions susceptibles de complexer le fer ferrique produit par l'oxydation du fer ferreux déplacent les réactions du mécanisme de Weiss vers la droite et accélèrent l'oxydation du fer ferreux : c'est le cas des phosphates et des fluorures.
- Des surfaces solides sont nécessaires pour activer la réaction (Stumm et Morgan, 1970). Tamura *et al.* (1980) montrent que la vitesse d'oxydation par l'oxygène augmente si l'ion est adsorbé sur une surface d'oxyde, par accélération des transferts électroniques entre le fer ferreux adsorbé et l'oxygène.

## 2°) Réduction du fer ferrique

Les "oxydes" de fer ferrique sont beaucoup moins solubles que les minéraux contrôlant l'activité du fer ferreux. On doit donc étudier les mécanismes de réduction du fer en phase hétérogène, dans le sens d'une dissolution réductrice ; les réactions rédox s'effectuent à l'interface solution/"oxydes" de fer ferrique.

Dans le milieu sol, ces mécanismes de dissolution réductrice sont essentiellement dus à l'activité bactérienne mais des réactions interviennent également sans l'intervention des microorganismes.

### a) Réduction bactérienne

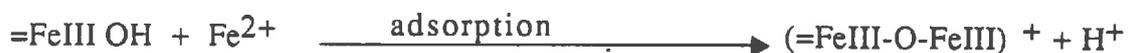
Les sols sont des systèmes dans lesquels on dénombre simultanément des microorganismes aérobies, anaérobies facultatifs ou anaérobies strictes. L'engorgement d'un sol favorise dans un premier temps le développement de populations microbiennes aérobies qui consomment l'oxygène dissous dans l'eau. Si l'oxygène n'est pas suffisamment renouvelé, le milieu devient anoxique et se développent des bactéries anaérobies facultatives puis anaérobies strictes. Divers composés sont ainsi successivement utilisés comme accepteurs d'électrons, à la place de l'oxygène, dans les processus de respiration anaérobie : les nitrates, le manganèse MnIV, le fer ferrique, les sulfates, et enfin, le gaz carbonique (Berthelin, 1982 ; Ponnampuruma, 1972).

L'intensité de la dissolution réductrice des "oxydes" de fer ferrique ainsi produite dépend de différents facteurs :

- de la nature et de la quantité de matière organique présente (Vizier, 1983),
- des conditions Eh/pH du milieu,
- des quantités de nitrates, nitrites et composés du manganèse disponibles,
- de la quantité, la cristallinité (Munch et Ottow, 1980) et de la taille des "oxydes" de fer présents (Ottow, Weber et Munch, 1981).

### b) Réduction chimique

Un mécanisme en trois étapes a été proposé pour expliquer les réactions de transferts électroniques entre les espèces aqueuses et les espèces solides. Le transfert d'électrons se fait beaucoup plus facilement entre l'espèce donneur adsorbée sur la surface du solide et l'espèce accepteur suivant le schéma suivant (Wehrli, 1990).



Considérons une surface d'oxyhydroxydes de fer, les groupements OH de surface peuvent se dissocier et le ligand de surface  $-O^-$  développe alors des forces d'adsorption importantes avec un cation métallique par remplacement d'une ou plusieurs molécules d'eau de la sphère d'hydratation du cation en solution (adsorption de type "inner-sphere"). Les transferts d'électrons se font par les ponts  $-O^-$  plus facilement par changement de configuration des molécules et changement de la répartition des charges.

Les groupements pont OH peuvent être remplacés par des ligands organiques ponts suivant les mêmes mécanismes d'adsorption et jouer le même rôle de catalyseur dans les transferts d'électrons (Wehrli *et al.*, 1989).

Ainsi, de telles réactions de dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer peuvent s'effectuer par l'intermédiaire de ponts ligands avec un donneur d'électrons métallique présent en solution à l'interface solution/solide.

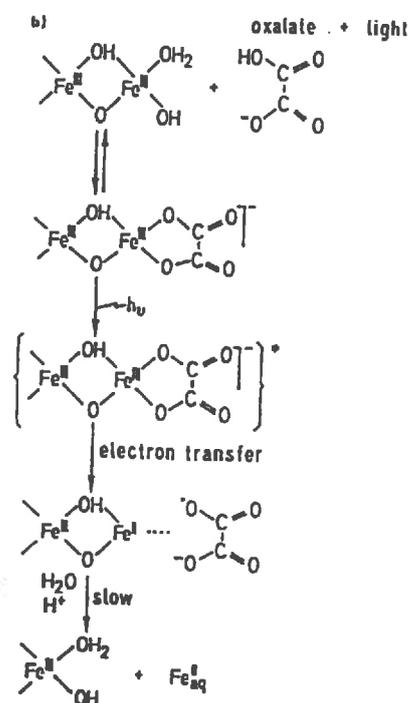
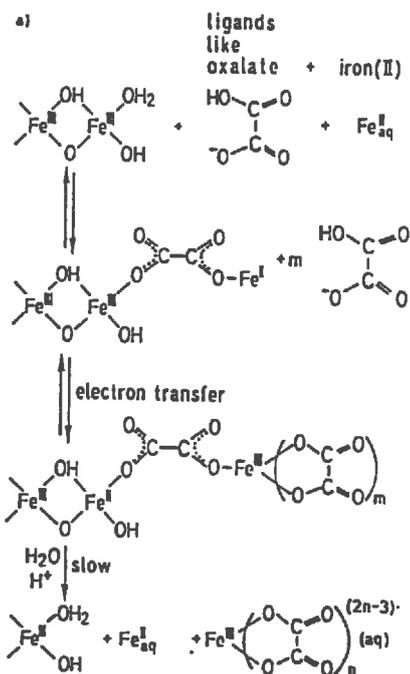
Un deuxième cas de figure est possible : c'est le pont ligand lui-même qui constitue le donneur d'électrons par excitation photochimique. Nous allons dans les deux paragraphes suivants, présenter un exemple de chacun des deux cas de figures annoncés.

\* Dissolution réductrice catalysée par l'effet de surface en présence d'un ligand organique "pont" et d'un cation métallique aqueux donneur d'électrons.

Ce mécanisme est observé au laboratoire sur de l'hématite en présence d'oxalate et de fer ferreux aqueux à pH 3, il est schématisé sur la Fig.I.6, d'après Wehrli *et al.* (1989). Un tel mécanisme peut très bien se dérouler dans un sol à la surface des "oxydes" de fer, en présence de cations métalliques capables de jouer le rôle de donneurs d'électrons, et de complexes organiques type oxalate ou citrate, ou de complexes de plus gros poids moléculaire (type acide fulvique) comprenant des groupements carboxyls ou hydroxyls.

Fig.I.6 : Représentation schématique de la dissolution catalytique des oxyhydroxydes de fer par FeII en présence d'un ligand organique (d'après Wehrli *et al.*, 1989).

Fig.I.7 : Représentation schématique de la dissolution induite par la lumière des oxyhydroxydes de fer en présence d'un donneur d'électrons type oxalate (d'après Wehrli *et al.*, 1989).



\* Dissolution sélective réductrice induite par la lumière

Le transfert électronique s'effectue entre le ligand organique adsorbé sur la surface et excité photochimiquement et le fer ferrique de la surface considérée. Dans ce cas, c'est le ligand organique lui-même qui constitue le donneur d'électrons. Ce mécanisme a été observé au laboratoire sur des suspensions d'hématite en présence d'oxalate et il est schématisé sur la Fig I.7, d'après Wehrli *et al.* (1989).

Un tel mécanisme peut être considéré comme négligeable dans les sols sous forêt car la couche organique constitue une protection par rapport à la lumière. Par contre, dans certains cas, il peut jouer dans les horizons superficiels sous culture par exemple, après labours ou dans les pores de l'horizon Ap.

Dans tous les cas, on doit prendre ce mécanisme en compte lorsque l'on prélève des solutions du sol. En effet, toutes les conditions peuvent être réunies dans les eaux extraites du sol pour que les mécanismes de photoréduction se déclenchent : elles contiennent des particules de fer ferrique et des complexes organiques. On devra donc garder les solutions extraites du sol à l'abri de la lumière.

### 3°) Conclusion

Les réactions rédox faisant intervenir le fer dans les solutions du sol sont rapides et réversibles et s'effectuent à l'échelle du microsite, à l'interface entre deux milieux caractérisés par des potentiels rédox différents (par exemple, zone de battement d'une nappe réductrice, zone intermédiaire entre l'intérieur d'un agrégat et l'extérieur en contact avec les solutions ou les gaz du sol, environnement chimique différent à proximité d'une racine...). Toutes les réactions citées dans ce chapitre interagissent entre elles et il est très difficile de maîtriser les réactions en milieu naturel. De plus, les sols contiennent des bactéries et il est rare que les réactions rédox chimiques ne s'accompagnent pas de réactions rédox biologiques dues à l'activité des microorganismes du sol. La réduction des oxyhydroxydes de fer est, en particulier, très fréquente dans les processus de respiration anaérobie des bactéries dans les sols subissant des engorgements temporaires où le fer sert d'accepteur d'électrons à la place de l'oxygène.

## **DEUXIEME PARTIE :**

### **METHODOLOGIE**

Cette deuxième partie traite de mises au point méthodologiques adaptées à l'étude du fer en solution.

Le choix d'un dispositif d'extraction de la solution du sol et la mise au point de méthodes analytiques de spéciation du fer en solution seront successivement détaillés dans les chapitres II et III.

## CHAPITRE II METHODOLOGIE D'EXTRACTION DES EAUX

### I EXTRACTION DES SOLUTIONS

#### 1°) Position du problème

Le but de notre étude est de réaliser un suivi saisonnier de la composition chimique d'eaux naturelles prélevées dans différents horizons pédologiques, le long d'une séquence amont/aval. Nous devons, parmi toutes les méthodes d'extraction des eaux du sol, choisir celle qui correspond le mieux à nos besoins, à savoir :

- respecter au mieux les conditions hydriques et chimiques naturelles des sols étudiés ;
- acquérir une série de données en un lieu fixe pour qu'elles soient comparables dans le temps ;
- ne pas perturber la composition chimique des eaux ;
- ne pas perturber l'environnement rédox des solutions.

Les caractéristiques pédologiques de chacun des horizons sont étroitement liées à leurs conditions hydriques. C'est ainsi que nous ne pouvons travailler que *in situ*. Notre étude prend en compte des éléments qui peuvent exister en conditions naturelles à différents états rédox; ce sont également les méthodes *in situ* qui paraissent les plus aptes à respecter l'environnement rédox naturel des eaux, en prenant évidemment certaines précautions.

Nous cherchons à caractériser les variations saisonnières de la composition chimique des eaux du sol. Les prélèvements devront donc être comparables dans le temps.

Les prélèvements seront réalisés tous les mois pendant environ une année. L'utilisation d'une méthode d'extraction nécessitant un prélèvement de terre, risque de créer rapidement des conditions artificielles de circulation des eaux et des phénomènes d'aération du sol du fait de la multiplicité des trous effectués.

L'étude est particulièrement axée sur le comportement du fer en solution. Les réactions chimiques relatives à cet élément se font à l'échelle du microsite (taches, glosses...). Dans les volumes hétérogènes, nous devons donc prélever dans le temps des solutions représentatives du même environnement chimique, et nous ne pouvons donc pas utiliser les méthodes d'extraction fondées sur un prélèvement de terre.

Pour les deux mêmes raisons, les dispositifs d'extraction d'eau qui nécessitent le retrait de l'outil lui-même à chaque prélèvement d'eau (peepers, matériel spongieux ...) ne conviennent pas. Ainsi, notre choix se restreint à tous les dispositifs qui restent en place au fur et à mesure des prélèvements.

#### 2°) Utilisation des systèmes d'extraction qui restent en place

Il existe des systèmes d'extraction avec ou sans tension. A priori, les premiers paraissent plus intéressants, car ils permettent de prélever les eaux liées du sol.

##### a) Analyse bibliographique - Les systèmes d'extraction à tension

La partie destinée à extraire les solutions du sol est constituée d'un matériel microporeux permettant une mise en dépression dans le système. Les eaux du sol sont alors aspirées dans le dispositif dans la mesure où la dépression imposée

exerce une succion supérieure à la rétention de l'eau dans les pores du sol.

Mais ces matériaux sont caractérisés par une certaine capacité d'échange vis à vis des solutions qu'ils extraient (England, 1974). Le matériau microporeux développe une grande surface de contact avec les solutions. La réactivité qui en découle mérite d'être examinée lorsque les solutions à prélever se caractérisent par de faibles teneurs en certains éléments.

Deux types de matériaux sont principalement utilisés pour fabriquer les bougies poreuses, la céramique et le téflon, qu'on examinera successivement.

- les bougies poreuses en céramique : ce sont les systèmes les plus utilisés et les plus étudiés dans la bibliographie (Cheverry, 1983). Différents phénomènes chimiques rapidement décrits ci-dessous sont susceptibles d'intervenir au contact du matériau avec le sol et les solutions du sol.

\* La libération d'éléments par les parois poreuses : dans les premiers volumes d'eau distillée traversant les parois, sont notées des pollutions importantes en Ca, K et Na; ces pollutions diminuent au cours des prélèvements mais restent cependant importantes - de l'ordre de plusieurs mg/L- (Grover et Lamborn, 1970). Ces auteurs proposent un rinçage à l'acide chlorhydrique dilué puis à l'eau distillée, mais constatent qu'il persiste des libérations de calcium (0,2mg/L).

Des tests effectués sur des bougies céramique préalablement rincées à l'acide dilué puis à l'eau distillée montrent une augmentation des teneurs en aluminium de 36 à 130  $\mu\text{g/L}$  à pH=4 lorsque les solutions passent à travers les parois en céramique (Litaor, 1987). Sur des bougies rincées testées sur le terrain, Rasmussen *et al* (1986) observent que les teneurs en calcium passent de 3 à 7 mg/L. Il existe également un léger enrichissement en silice ( 26,9 à 29,9  $\mu\text{g/L}$ ) par libération par les bougies (Zimmermann *et al.*, 1978)

\* La saturation du complexe d'échange du matériau poreux : le rinçage à l'acide chlorhydrique est efficace pour "nettoyer" les pores des bougies neuves et des bougies ayant déjà été utilisées mais il présente l'inconvénient de saturer le complexe d'échange de la céramique avec des ions  $\text{H}^+$ . Debyle *et al.* (1988) constatent ainsi un appauvrissement des premières solutions du sol filtrant à travers des parois poreuses, par échange entre les ions  $\text{H}^+$  et les cations des solutions. Les bougies rincées doivent donc être utilisées plusieurs fois sur le terrain en éliminant les solutions obtenues, pour laisser le système bougie/sol s'équilibrer. Dans une revue bibliographique très complète, Litaor (1988) suggère d'installer les bougies poreuses un an avant leur utilisation effective pour permettre aux surfaces d'échange de s'équilibrer avec les solutions du sol.

\* Les céramiques ont une capacité de sorption très marquée pour les phosphates (Nagpal, 1982; Zimmermann *et al.*, 1978) ; jusqu'à 110 mg/L de phosphore peuvent être retenus par une bougie extrayant des solutions à 319 mg/L (Hansen et Harris, 1975). Le potassium peut également être retenu dans les parois en céramique (Nagpal, 1982).

\* Lorsque les eaux restent dans les bougies après leur extraction du sol, apparaissent des appauvrissements en nitrates dans les eaux (Hansen et Harris, 1975); les quantités retenues sont moins importantes que pour les phosphates : 5% (Zimmermann *et al.*, 1978) et dépendent du temps de résidence des solutions dans les bougies (Nagpal, 1982). Il s'agirait d'un phénomène de diffusion entre l'intérieur et l'extérieur des parois.

\* Il existe également un phénomène physique de blocage de certaines molécules à l'extérieur des parois poreuses sur le terrain. Rasmussen *et al* (1986)

observent dans un podzol des diminutions très importantes des teneurs en fer (80%) et en aluminium dans des eaux extraites par suite du blocage des complexes organominéraux. Ce phénomène est d'autant plus gênant que l'accumulation des complexes autour de la bougie peut créer un milieu réactif anormal par rapport aux solutions.

- Les bougies poreuses en téflon : depuis quelques années se développent des recherches sur l'utilisation du téflon pour fabriquer des bougies poreuses, car c'est un matériau chimiquement inerte. Le téflon est hydrophobe et non poreux, les fabricants doivent alors le prétraiter pour le rendre utilisable.

Les bougies poreuses en téflon sont beaucoup plus onéreuses que les bougies en céramique; de plus, elles "décrochent" dans les sols secs plus vite que les bougies en céramique car la porosité est plus grossière.

\* Zimmermann *et al* (1978) comparent au laboratoire des bougies en téflon et des bougies en céramique préalablement rincées à l'acide dilué et constatent que les phénomènes de rétention des ions phosphate et ammoniacale très importants dans les céramiques n'existent pratiquement pas dans les bougies téflon.

\* Creasey et Dreiss (1988) comparent le comportement de parois en céramique et de parois en téflon (Timco<sup>TM</sup>) préalablement rincées à l'acide en ce qui concerne les libérations d'éléments dans les solutions. Ils constatent qu'il s'avère difficile de rincer les bougies en téflon : à la fin du processus de rinçage, les parois en téflon libèrent plus de fer, de cuivre et de chrome que les parois en céramique. Les concentrations en fer observées dans les eaux testées atteignent 10 ppb : des pollutions de cet ordre de grandeur sont "inadmissibles" dans notre étude puisque les teneurs en fer observées dans les eaux de certains horizons à Fougères sont du même ordre de grandeur.

-La conjugaison de tous les phénomènes décrits ci-dessus constitue un risque de biais des données important, surtout dans les eaux peu chargées. L'utilisation des bougies poreuses dans de tels milieux nécessite d'effectuer une série très complète de tests propres à l'étude envisagée, non seulement au laboratoire, sur des eaux dont la charge ionique est équivalente à celle des eaux du sol, mais également sur le terrain.

#### b) Tests effectués sur des bougies poreuses en téflon

Nous avons effectué une série de tests sur des bougies poreuses en téflon fabriquées différemment (Prenart<sup>TM</sup>) et nous sommes arrivés aux mêmes conclusions décevantes. Les bougies ont subi 1 ou 2 cycles de rinçage à l'acide chlorhydrique dilué puis à l'eau distillée (jusqu'à 6 litres de volume de solution aspirée par les parois) :

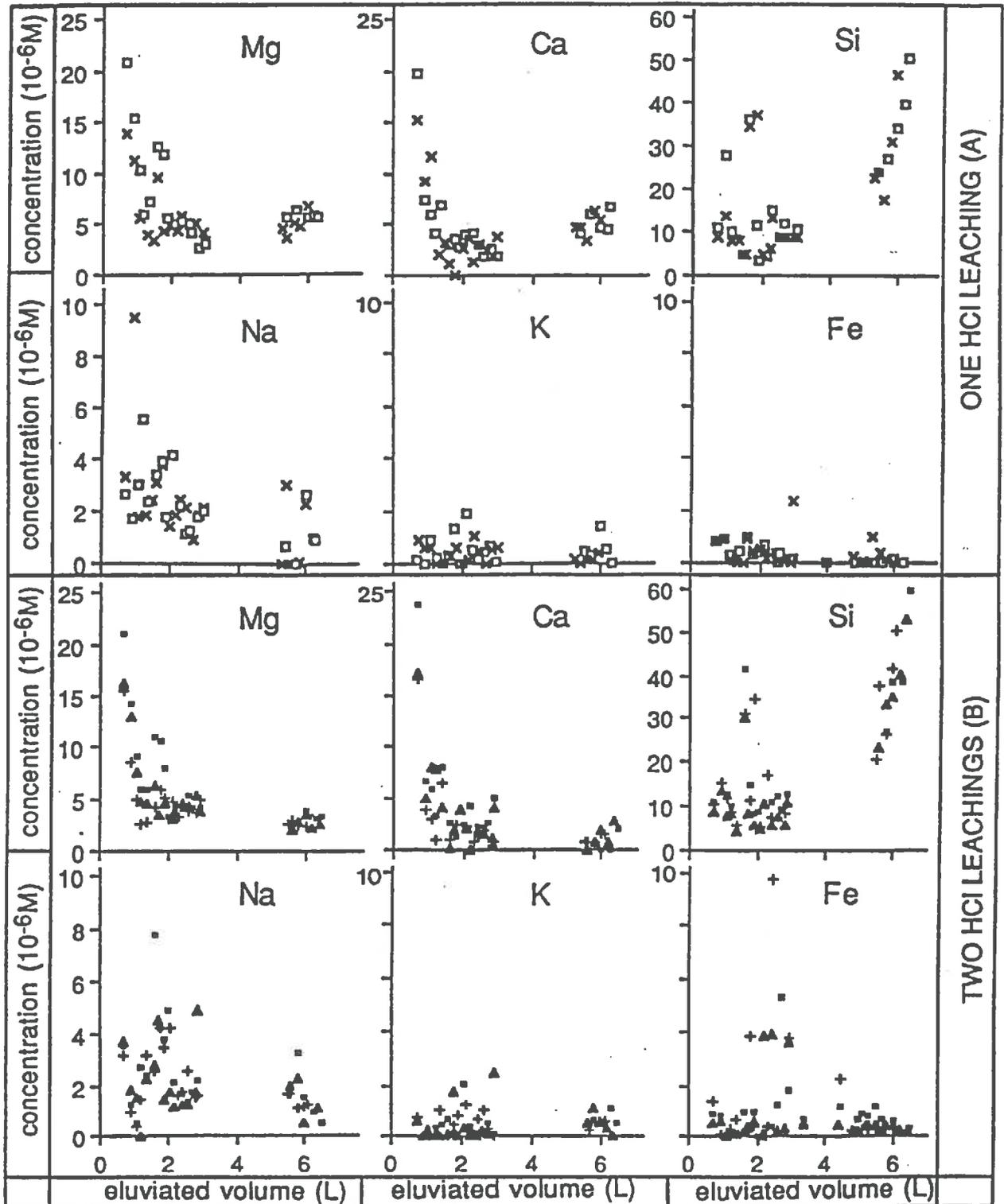
- on observe en fin de rinçage des libérations de fer avec des concentrations de l'ordre de plusieurs dizaines de ppb;

- dans les dernières étapes de rinçage, on note dans les eaux une libération croissante de silice (jusqu'à 60  $\mu$ M) (Fig.II.1);

- si on fait passer une solution complexante et acide (pH=4,25) au travers d'une bougie rincée, on observe une libération massive de calcium, magnésium et fer. Ceci montre qu'il reste dans les bougies une "réserve" minérale importante, même après un long rinçage.

Des observations au microscope en lumière réfléchie d'une coupe transversale effectuée sur une bougie en fin de rinçage (Fig.II.2) ont montré que le téflon est

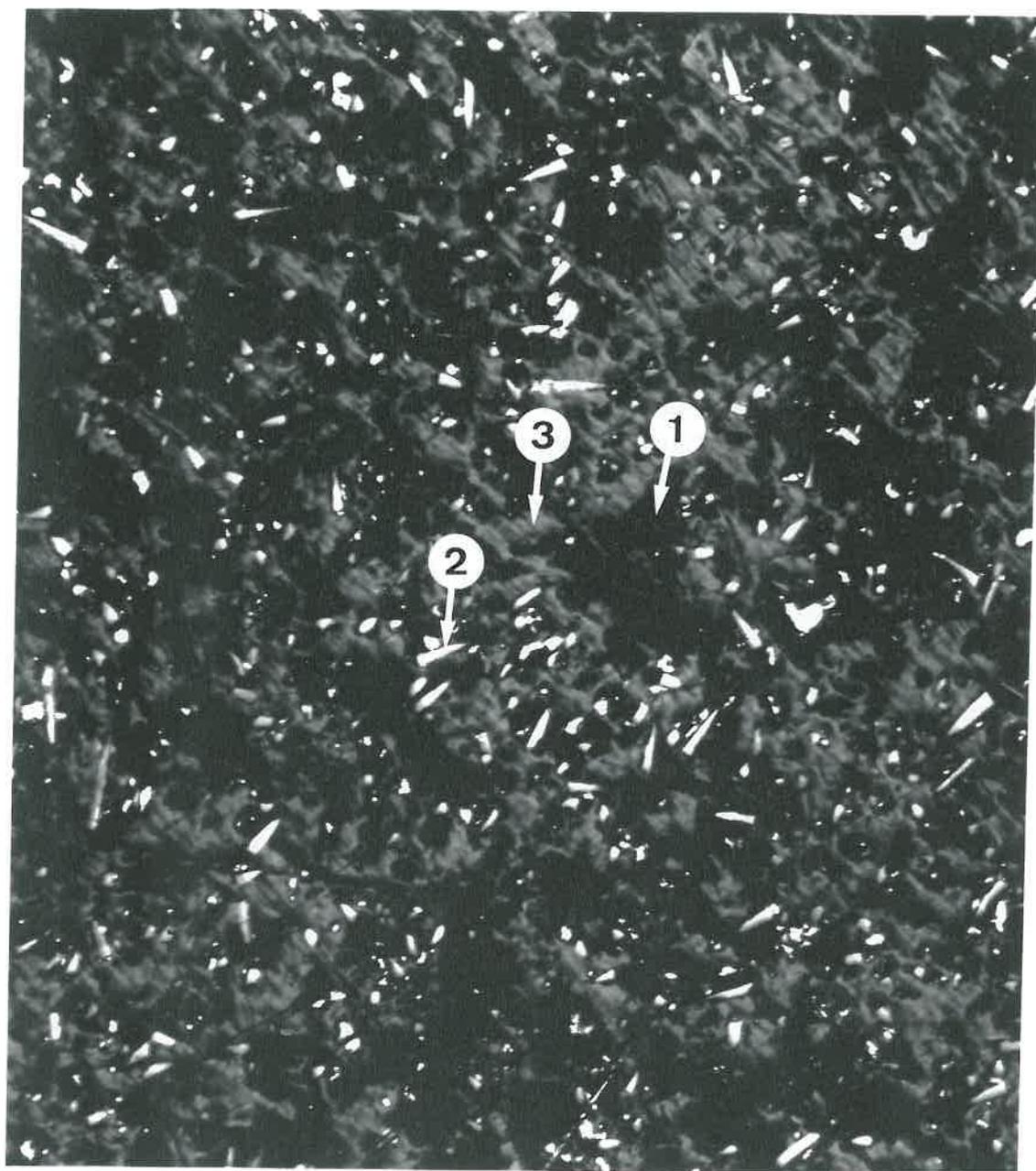
Fig.II.1 : Teneurs en Mg, Ca, Na, K, Si et Fe dans les eaux de rinçage des bougies poreuses en téflon PRENART™, en fonction du volume total de solution ayant traversé les bougies.(d'après Maître *et al.*, 1991)



A : Bougies soumises à un rinçage initial de 500 ml d'HCl N suivi d'eau distillée

B : Bougies soumises au même traitement que "A" (jusqu'à ce que 3 litres de solution de rinçage aient traversé les parois), puis à un deuxième rinçage HCl N suivi d'eau distillée.

Différents symboles représentent différentes bougies testées.



87  $\mu\text{m}$

1 = Vide

2 = Aiguilles minérales ayant une composition de silicate de Ca et Al

3 = Téflon

Fig.II.2 : Coupe transversale de bougie poreuse en téflon PRENART <sup>TM</sup> observée en lumière réfléchie au microscope (Maître *et al*, 1991).

intimement mélangé à des "aiguilles" minérales. Une analyse chimique à la microsonde a également montré que ces aiguilles ont la composition d'un silicate de calcium et d'aluminium. (Maître *et al.*, 1991). Ces aiguilles sont ainsi susceptibles de réagir en permanence avec les solutions.

### c) Conclusion

La technique des bougies poreuses semble, a priori, la plus intéressante, car elle permet, par succion, de prélever des eaux liées au sol. Mais cette technique développe une grande surface d'échange avec les solutions et plusieurs phénomènes chimiques peuvent intervenir dans les solutions au contact des parois poreuses. La conjugaison de tous ces phénomènes constitue un risque trop important de biais des données obtenues sur des solutions très peu chargées, que l'on utilise des matériaux céramique ou téflon. Nous éliminons ce type de dispositif de notre choix.

### 3°) Dispositif retenu pour l'extraction des solutions

Nous préférons utiliser un lysimètre sans tension qui, certes nous limite à l'étude des eaux libres mais dont on est beaucoup plus sûr en ce qui concerne la validité des résultats obtenus.

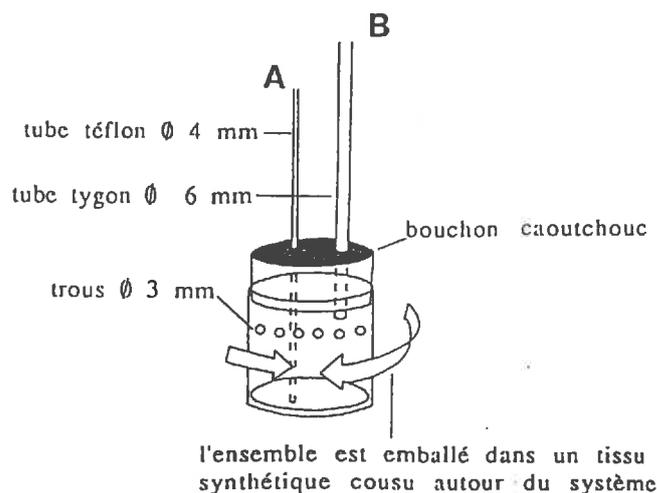
Nous emploierons un dispositif de type "piézomètre" modifié pour fonctionner en système fermé par rapport à l'atmosphère.

#### a) Description

Le système choisi a été proposé par Eleuterius (1980). Il est constitué d'un flacon rigide en polypropylène bouché par un bouchon en caoutchouc. Deux tuyaux sont hermétiquement insérés dans le bouchon : le premier en tygon<sup>TM</sup>, destiné à faire une dépression dans le système (B) ; le deuxième en téflon<sup>TM</sup>, destiné à récupérer les solutions du sol après l'extraction (A). Le flacon est percé de trous et entouré d'un tissu synthétique qui évitera le colmatage trop rapide du système par le sol (Fig.II.3). Les matériaux sont rincés à l'acide nitrique dilué puis à l'eau ultrapure avant leur installation.

L'utilisation du système est modifiée afin d'éviter les contaminations par l'oxygène de l'air. Pour recueillir les solutions, on peut opérer par poussée d'un gaz inerte ou par aspiration des solutions, en ouvrant le tube tygon sur une réserve d'air désoxygéné par réaction chimique. Cette dernière solution est plus simple et moins coûteuse, car elle ne nécessite pas le transport d'une réserve de gaz.

Fig.II.3 : Echantillonneur en polypropylène utilisé



### b) Mise en place

Chaque système est mis en place dans un trou effectué à la profondeur voulue à l'aide d'une tarière ; le système est poussé avec une canne jusqu'au fond du trou, puis ce dernier est rebouché avec la terre extraite que l'on tasse au fur et à mesure. On retourne enfin une soucoupe en plastique sur la terre remaniée afin d'éviter le ruissellement de l'eau de pluie. Le système est utilisé plusieurs fois sans garder les solutions obtenues afin de laisser s'équilibrer l'échantillonneur avec le sol.

### c) Utilisation

En arrivant sur le terrain, on vide et on jette l'eau contenue dans le flacon avec une seringue branchée en A et la fiole à vide contenant de l'air désoxygéné en B ; on ferme ensuite A et on effectue en B une dépression avec une seringue. Après une heure ou deux, le prélèvement de la solution contenue dans le flacon est réalisé à l'aide d'une seringue en pyrex branchée en A et la fiole contenant de l'air désoxygéné en B. Enfin, on effectue une légère dépression avant de fermer les arrivées A et B jusqu'au prochain prélèvement.

La désoxygénation chimique de l'air de la fiole s'effectue en introduisant dans celle-ci 25 ml de dithionite de sodium (200 g/L) puis 4 ml de soude (750 g/L) à l'aide d'une aiguille hypodermique; le mélange ainsi obtenu absorbe l'oxygène de l'air contenu dans la fiole (1 ml absorbant 10,5 ml d'oxygène) même à de faibles températures selon la réaction



Un test a été effectué de la manière suivante pour s'assurer de la désoxygénation de l'air contenu dans les fioles à vide. On a introduit une solution test A\* i) dans une fiole à vide fermée sans piège chimique : la solution A se colore en bleu, ii) dans une fiole à vide fermée contenant le piège chimique : la solution A reste jaune, il n'y a donc plus d'oxygène dans la fiole.

\* la solution test se compose d'un mélange de dithionite de sodium (50 g de produit dans 50 ml d'eau) et de potasse (40 ml de potasse 10N) dans lequel on introduit du carmin d'indigo ( 1,5 g dans 25 ml), la solution A est jaune mais se colore en bleu dès qu'elle est en présence de trace d'oxygène gazeux (Charlot, 1966).

## II TRANSPORT ET FILTRATION DES SOLUTIONS

Cette étude est particulièrement axée sur le comportement du fer en solution; les solutions doivent donc être filtrées afin d'exclure les formes solides.

La filtration conventionnelle qui permet de différencier les formes solubles des formes précipitées s'effectue à 0,45 $\mu\text{m}$ , mais en ce qui concerne certains éléments comme le fer, la filtration à 0,2 $\mu\text{m}$  est plutôt conseillée ; en effet, cette taille de pores est mieux adaptée à la rétention d'une partie des formes précipitées du fer (oxydes ferriques) et de l'ensemble des bactéries (Buffle, 1988).

Il est inutile de descendre plus bas dans la taille des pores du filtre car on ne sait pas faire une distinction sélective correcte des formes du fer en fonction de la taille des particules ou "pseudoparticules"; de plus la taille minimum de 0,01 $\mu\text{m}$  est insuffisante pour sélectionner uniquement le fer véritablement dissous.

### 1°) Efficacité et inertie chimique des filtrations : choix du filtre

Il existe trois types principaux de microfiltres :

-les filtres épais de profondeur qui ont une structure tramée correspondant à un

assemblage de fibres (ex : filtres en fibre de verre).

-les filtres moins épais de surface qui ont, soit une structure spongieuse : ce sont les filtres conventionnels, soit une structure tubulaire.

Les filtres de profondeur sont susceptibles de migrer par fragments dans les filtrats; il est donc hors de question de les utiliser pour notre travail.

Tous ces filtres diffèrent par leurs propriétés.

#### a) Efficacité de rétention

D'après Buffle (1988), l'incertitude sur la taille minimale des particules retenues par le filtre diminue lorsque l'on passe des filtres de profondeur aux filtres de surface; parmi ces derniers, ce sont les filtres tubulaires qui sont les plus précis.

Laxen et Chandler (1982) testent des filtres à structure spongieuse de fabrication différente : ils comparent les filtres Millipore™ (en nitrate et acétate de cellulose) et les filtres Sartorius™ (en nitrate de cellulose) et ils concluent que, pour des pores plus grands que  $0,1\mu\text{m}$ , ce sont les filtres Sartorius™ qui sont les plus fiables quant à la taille des particules effectivement retenues lors de la filtration.

#### b) Colmatage

Laxen et Chandler (1982) comparent la vitesse de colmatage entre les filtres de surface Millipore™ et Sartorius™ et constatent que ce sont ces derniers qui colmatent le moins vite.

#### c) Inertie chimique des filtres

Une libération d'éléments en solution est également possible, Buffle (1988) souligne la nécessité de rincer les filtres à l'acide dilué puis à l'eau distillée avant de les utiliser : après un tel traitement, Laxen et Chandler (1982) obtiennent des blancs de filtration ayant des teneurs en contaminants inférieurs à  $1\mu\text{M}$  (sans préciser la nature chimique de ces éléments).

Buffle (1988) conseille également de jeter les premiers 50 ml de solution filtrée.

#### d) Conclusion

Nous utiliserons donc des microfiltres de surface à structure spongieuse, en nitrate de cellulose SARTORIUS™ avec une maille de  $0,2\mu\text{m}$ . Ce choix allie une bonne efficacité de rétention, un taux de colmatage minimum et une bonne inertie chimique, les filtres étant préalablement rincés à l'acide nitrique dilué 0,5% par trempage pendant 24 heures puis à l'eau ultrapure.

### 2°) Conservation du rapport entre les différentes formes de fer : la technique de filtration

On peut effectuer les filtrations sur le terrain ou au laboratoire.

- sur le terrain : la filtration peut être réalisée *in situ* pendant le processus même de l'extraction. Cette technique permet de filtrer dans les conditions "naturelles"; elle est relativement facilement réalisable dans le cas de prélèvements d'eaux de lacs (Koenigs, 1976). La filtration peut aussi être effectuée juste après l'extraction.

Pour des raisons pratiques, il nous est difficile d'adapter un système de filtration *in situ* dans le sol. En effet, nos expérimentations sont réalisées dans le but de suivre les eaux du sol recueillies sur une période d'environ un an : nous craignons, par la filtration *in situ*, d'une part le colmatage rapide des filtres à  $0,2\mu\text{m}$  par la terre, et,

d'autre part, la destruction du filtre cellulosique par les bactéries du sol. L'utilisation de filtres cellulosiques dans le sol risque de plus de causer une prolifération bactérienne non naturelle.

- au laboratoire : les systèmes de modules existant sur le marché, fonctionnent sous vide ou sous pression.

Laxen et Chandler (1982) comparent la technique de filtration au champ après recueil sur seringues, et la technique au laboratoire sous pression d'azote. Ils constatent qu'il existe un changement dans la distribution des tailles des particules inférieures à  $0,40 \mu\text{m}$  : il existe une diminution de la teneur en fer total des solutions testées lorsqu'elles sont filtrées au laboratoire. Ces auteurs attribuent ce phénomène à l'agglomération de particules pendant le temps écoulé entre le recueil et la filtration.

Cette agglomération est probablement due au fait que ces auteurs ont conservé les solutions dans des flacons en plastique qui permettent, par diffusion de l'oxygène atmosphérique, une oxydation rapide du fer ferreux en fer ferrique beaucoup moins soluble, et donc une précipitation d'une partie du fer en particules ou pseudoparticules dont la taille est supérieure à  $0,4\mu\text{m}$ .

Cette hypothèse est d'autant plus vraisemblable que les solutions étudiées ont un pH proche de la neutralité (entre 6,6 et 7,4) et que le phénomène d'oxydation du fer, dans cette gamme de pH, est extrêmement rapide (Stumm et Morgan, 1970).

Koenings (1976) compare, dans des eaux de lac acides, à différents potentiels rédox, la répartition des différentes formes du fer en fonction du type de filtration à  $0,45 \mu\text{m}$  : aérobie ou non aérobie.

La filtration anaérobie est effectuée in situ pendant le recueil, donc dans l'environnement naturel de l'échantillon.

La filtration aérobie est effectuée au laboratoire en conservant les échantillons à l'abri de l'atmosphère jusqu'au moment de la filtration proprement dite.

Cet auteur n'observe pas de différence entre les deux techniques en ce qui concerne la teneur en fer total des solutions.

Par contre, la répartition des formes ferreuses et ferriques est modifiée de manière importante : on observe une nette augmentation des teneurs en fer ferrique dans les échantillons ayant subi une filtration aérobie.

Tout ceci montre qu'il est nécessaire de préserver les suspensions et les solutions de tout contact avec l'oxygène de l'air pendant la filtration.

Nous choisissons donc de filtrer les solutions au laboratoire sous pression d'azote; l'utilisation de modules SARTORIUS<sup>TM</sup> est alors modifiée afin i) de transférer directement les échantillons de la seringue dans le module sans contamination par l'oxygène de l'air ; ii) de filtrer les solutions sous pression de gaz inerte après balayage des compartiments par ce gaz ; iii) de prélever une partie des eaux filtrées pour analyse en laissant le reste de la solution sous pression d'azote et sans ouvrir le module (Figure II.4 et Annexe 2).

Les solutions sont filtrées le jour même au laboratoire, dans l'obscurité, après un transport de quelques heures dans les seringues de prélèvement en pyrex recouvertes de papier d'aluminium, c'est à dire à l'abri de l'oxygène de l'air et de la lumière.

Un test a été effectué pour s'assurer de la non-contamination par l'oxygène de l'air dans les seringues et les modules sur des solutions de dithionite de sodium 5% contenant du carmin d'indigo 0,1% (Charlot, 1966) : celui ci reste jaune pendant

plusieurs jours et on montre ainsi que l'oxygène de l'air ne contamine pas les solutions.

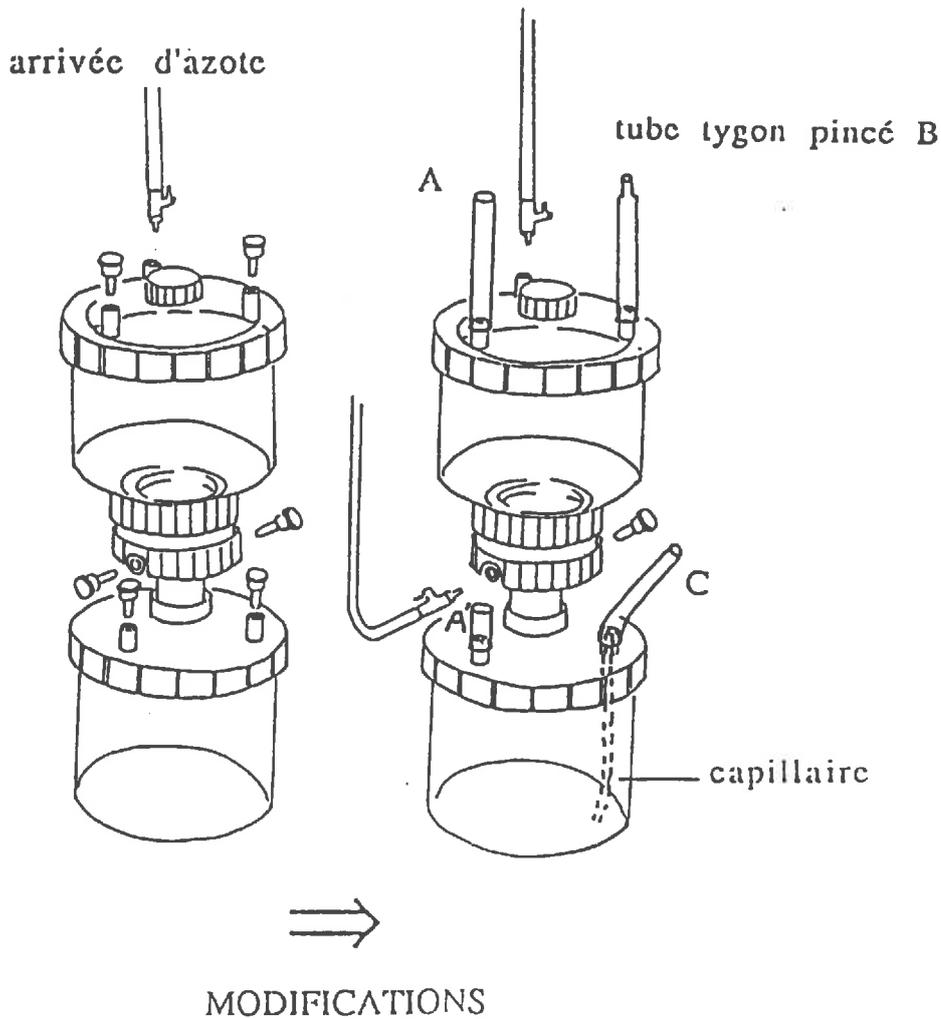


Fig.II.4 : Modification de l'utilisation des modules SARTORIUS <sup>TM</sup> pour travailler en système fermé par rapport à l'atmosphère.

### 3°) Conclusions

La méthodologie choisie permet de prélever des eaux libres du sol, in situ, en utilisant un système de prélèvement qui ne modifie pas la composition chimique des eaux prélevées. Le dispositif utilisé est suffisamment inerte chimiquement pour assurer la fiabilité des résultats obtenus sur des eaux diluées et les extractions se font en système fermé par rapport à l'oxygène atmosphérique afin de préserver les équilibres rédox dans le sol et les solutions du sol. Chacune des étapes de manipulation des eaux s'effectue ensuite en système fermé par rapport à l'atmosphère et à l'abri de la lumière pour éviter les phénomènes d'oxydation par oxygénation et les phénomènes de photoréduction. Ces étapes sont la récupération de l'échantillon après son extraction du sol, son transport et la filtration.

## CHAPITRE III : METHODES ANALYTIQUES UTILISEES

### I SPECIATION DU FER EN SOLUTION - MISE AU POINT METHODOLOGIQUE : Dosage du compartiment "fer ferreux réactif"

#### 1°) Principe de la méthode colorimétrique

La méthode colorimétrique est une méthode de choix pour doser le fer contenu dans des eaux naturelles, surtout lorsque l'on veut différencier ses diverses formes chimiques : il suffit en effet de modifier le traitement préalable à la complexation colorée pour rendre réactive telle ou telle forme du fer. Par exemple, il est possible de distinguer les formes solubles du fer ferreux des formes fortement complexées ou colloïdales, en utilisant un même complexant coloré spécifique du fer ferreux, selon que l'on acidifie ou non l'échantillon (Mac Mahon, 1969 ; Koenings, 1976).

Il existe de nombreux complexants du fer, sous sa forme ferrique (thiocyanates...) ou sous sa forme ferreuse (orthophénanthroline et toutes ses formes dérivées). De nombreux auteurs utilisent l'orthophénanthroline, mais la 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline ou bathophénanthroline permet d'obtenir une meilleure sensibilité. En effet, non seulement le coefficient d'extinction molaire du complexe formé entre la bathophénanthroline et le fer ferreux (22400) est double de celui formé entre l'orthophénanthroline et le fer ferreux (11100) mais surtout, la bathophénanthroline complexée peut être extraite de la solution aqueuse par certains solvants organiques (alcool isoamylique, n-hexanol, chloroforme) et ainsi surconcentrée. De plus, cette manipulation d'extraction du complexe formé dans une phase alcoolique améliore la spécificité de la bathophénanthroline.

#### 2°) Position des problèmes

##### a) fer total

Smith *et al.* (1952) ont été les premiers à proposer l'utilisation de la bathophénanthroline pour doser le fer total contenu dans les eaux de pluie et les eaux de consommation à faible teneur en fer. Ce réactif a pour formule brute  $C_{24}H_{16}N_2$  et forme un complexe rouge avec le fer ferreux dans la proportion d'une mole de fer pour 3 moles de bathophénanthroline dans une large gamme de pH ( $2 < \text{pH} < 9$  d'après Smith *et al.*, 1952). La complexation est maximale entre  $\text{pH}=4$  et  $\text{pH}=6,5$  (Macalady *et al.*, 1982).

Le principe de la manipulation consiste, après réduction du fer ferrique par du chlorhydrate d'hydroxylamine, puis en tamponnant la solution à  $\text{pH}=4$  à l'aide d'une solution d'acétate de sodium, à ajouter la bathophénanthroline en excès et enfin à surconcentrer le complexe coloré obtenu dans une phase organique (alcool isoamylique). On mesure enfin l'absorbance de l'extrait à la longueur d'onde caractéristique du complexe formé (533 nm).

Les réactifs utilisés sont purifiés par un traitement préalable à la bathophénanthroline.

Smith *et al.* (1952) affirment que la bathophénanthroline ne réagit qu'avec le fer ferreux pour donner un complexe coloré extrait dans une phase organique à  $\text{pH}=4$ . Le cuivre forme un complexe également, mais celui-ci est incolore en milieu acide. Le cobalt forme un complexe jaune non extrait dans la phase alcoolique en milieu acide.

Ces deux ions ne sont donc pas directement gênants, mais il est indispensable d'ajouter la bathophénanthroline en excès pour éviter la compétition entre les cations au moment de la complexation.

Cette démarche est reprise par Knapp (1959) qui, partant d'un plus grand volume d'échantillon à traiter, supprimant le tampon acétate et attachant une grande importance à la propreté de la vaisselle et des produits, manipule les ampoules à décanter à l'abri de la lumière et parvient ainsi à déceler des teneurs de l'ordre de 1 ppb dans des eaux naturelles.

L'étape la plus délicate est l'étape réductrice. Perry et San Clemente (1977) démontrent que, dans une solution synthétique ferrique, le procédé de Smith *et al.* (1952) ne conduit qu'à une réduction de 16 % du contenu total en fer ferrique. En utilisant un réducteur plus puissant, l'acide ascorbique à chaud pendant une heure, on obtient un rendement de 80 % de la réaction de réduction. Cette méthode est reprise par "The Analytical Methods Committee" (1978) qui préconise l'utilisation d'acide ascorbique à froid pour réduire le fer préalablement libéré par ajout d'acide perchlorique. La surconcentration finale s'effectue en trois extractions successives dans du chloroforme.

La majeure partie des réactifs utilisés est purifiée à la bathophénanthroline.

#### b) fer ferreux

L'utilisation de la bathophénanthroline directement, sans étape réductrice, afin de doser le fer ferreux contenu dans un échantillon a été d'abord proposée par Lee et Stumm (1960).

Le principe consiste à ajouter de la bathophénanthroline à une solution tamponnée à pH=4 et n'ayant subi que la décomplexation des formes ferreuses. Ces auteurs proposent de faire bouillir l'échantillon en présence d'acide fort pour libérer le fer ferreux de la complexation organique ou minérale.

**Validité du dosage :** dès 1966, Shapiro critique l'étape de décomplexation du fer ferreux ; en effet, faire bouillir l'échantillon entraîne sa désoxygénation : ceci implique une réduction de tout ou partie du fer ferrique des solutions, réduction favorisée de plus par la forte acidité et la température élevée imposées aux solutions. Pour Shapiro, abaisser le pH à 0,5-0,2 pendant quelques minutes suffit à libérer tout le fer d'un échantillon filtré à 0,45  $\mu\text{m}$ . Une acidification trop longue conduit à la réduction du fer ferrique en fer ferreux, surtout si l'échantillon est riche en matières organiques.

La lumière peut également jouer un rôle très important quant à l'évolution du rapport FeII/FeIII : Mac Mahon (1967 et 1969) note l'importance des phénomènes de photoréduction du fer ferrique avant complexation ainsi que du complexe fer ferrique-bathophénanthroline pendant les dosages, et ceci d'autant plus fortement que les solutions sont plus acides.

Le complexe ferreux se forme dans une large gamme de pH, mais la sélectivité de la réaction et l'intensité de la coloration dépendent des valeurs de pH. Smith *et al.* (1952) tamponnent les solutions à pH=4 pour éviter des interférences avec le cuivre et le cobalt.

Le développement le plus rapide et le plus intense est obtenu à pH=4,55; à pH>5, des précipitations gênantes sont observées à l'interface entre la phase alcoolique et la phase aqueuse lorsque l'on dose le fer ferreux en présence de fer ferrique (Ghosh *et al.*, 1967). Mac Mahon (1969) observe que le complexe fer ferrique-bathophénanthroline ne gêne pas le dosage du fer ferreux si la

manipulation est effectuée à pH=6,5 : cet auteur explique ce phénomène par l'inhibition de la photoréduction à pH proche de la neutralité.

Macalady *et al.* (1982) étudient à nouveau les problèmes d'interférences du fer ferrique à des pH voisins de 4, interférence qui disparaît à des pH plus basiques (6,5). Ce phénomène s'explique, d'après eux, par la prédominance à des pH voisins de 4 de la forme ferrique monohydroxylée  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  sur la forme ionique  $\text{Fe}^{3+}$  hydratée. Cette forme hydroxylée formerait, avec la bathophénanthroline, un complexe identique au complexe coloré formé avec le fer ferreux. Par ailleurs, dans des solutions purement ferreuses, ces auteurs constatent une absorbance maximum de la solution finale à pH=4,5.

L'influence de l'ordre d'addition des réactifs est également étudiée dans la littérature ; lors du dosage du fer ferreux après acidification, Shapiro (1966) constate que la sensibilité de la méthode est accrue si l'on inverse l'ordre préconisé par Stumm et Lee (1960) : c'est à dire si l'on ajoute le tampon après la bathophénanthroline.

Macalady *et al.* (1982) reprennent les tests d'ordre d'addition des réactifs et n'observent pas de différence significative tant que les temps de réaction avec la bathophénanthroline sont respectés, sauf dans des solutions synthétiques à pH très acide.

### 3°) Mise au point de la méthode : dosage du compartiment "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline".

#### a) Nos besoins

Certaines des eaux recueillies sont très pauvres en fer ferreux (ppb) : une sensibilité maximum est souhaitable, mais nous ne pouvons pas comme certains auteurs (Knapp, 1959) augmenter le volume de la prise d'échantillon car nous sommes limités par la quantité d'eau recueillie à chaque prélèvement.

D'autres eaux prélevées dans des zones de bas-fonds engorgés peuvent atteindre des concentrations en fer de l'ordre du ppm : nous devons donc être capables de doser dans une large gamme de concentrations, et ceci sans effectuer de dilution car cette manipulation risque de perturber le rapport FeII/FeIII par oxygénation. Les risques de perturbation du rapport FeII/FeIII sont à minimiser également pendant le dosage.

La mise au point de la méthode comprend deux parties qui seront exposées successivement : l'optimisation des paramètres et la vérification de la validité des résultats obtenus sur le compartiment "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sur solution filtrée à 0,2  $\mu\text{m}$ .

#### b) Optimisation des paramètres

Nous choisissons donc de doser le compartiment "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" en milieu tamponné pH, sans étape d'acidification ni de réduction. La majorité des auteurs tamponnent le milieu avec un tampon acétate, mais, pour des problèmes de validité du dosage en présence de fer ferrique, nous utiliserons un tampon citrate (voir paragraphe c).

Le principe de la méthode de dosage est le suivant : surconcentration dans une phase organique (le chloroforme) d'un complexe formé, en milieu tamponné pH, entre la bathophénanthroline et le fer ferreux (voir le protocole en Annexe 3).

#### \* Conservation des solutions étalons

Dans la majorité des publications, les gammes sont préparées en deux temps à partir d'alun ferreux : une première solution mère acidifiée est conservée. Une deuxième solution plus diluée, renouvelée à chaque jour de dosage, est préparée à partir de cette solution mère.

L'oxydation dans la première peut être considérée comme négligeable car le pH est inférieur à 1 ; cependant nous avons remarqué que la solution mère ne se conserve pas plus d'un mois.

Le problème est plus délicat quant à la conservation du fer ferreux dans la deuxième solution mère et dans les standards utilisés pour établir la courbe d'étalonnage, ceci à cause des phénomènes d'oxydation rapide du fer ferreux par l'oxygène. Certains auteurs utilisent de l'eau distillée désoxygénée par dégazage pour leur dilution (Lefevbre et Betremieux, 1984) ou désoxygènent les solutions par bullage d'azote (Macalady *et al.*, 1982). Nous préférons ajouter une petite quantité d'acide ascorbique dans la deuxième solution mère préparée chaque jour.

#### \* Purification des réactifs

Pour minimiser les contaminations par les réactifs eux-mêmes, le tampon est purifié par une série d'extractions dans du chloroforme, après ajout de bathophénanthroline et d'un réducteur. Il est conseillé, pour la dernière extraction, de laisser décanter la phase alcoolique et le tampon une nuit pour que la séparation des deux phases soit complète.

#### \* Influence du pH et de la nature du tampon utilisé

Nous recherchons le pH qui donne les colorations maxima puisque nous changeons la nature du tampon : nous utiliserons un tampon citrate (voir paragraphe c). Nos tests sont effectués de la manière suivante : mélange d'une solution tampon citrate de sodium à différents pH et d'une solution standard (alun ferreux) à 200 ppb, addition de la bathophénanthroline après 10 mn et, après de nouveau 10 mn, extraction de la solution colorée dans du chloroforme, et mesure du spectre d'absorbance.

Comme avec le tampon acétate, c'est à pH 4,6 que l'intensité de la coloration est maximale (Fig.III.1).

#### \* ordre d'addition des réactifs

On a observé, en comparant deux courbes étalon, que la sensibilité de la méthode diminue si on ajoute le tampon avant la bathophénanthroline (Fig.III.2). Ceci est vraisemblablement dû à l'oxydation d'une partie du fer ferreux dans le mélange tampon-échantillon avant ajout de la bathophénanthroline.

**L'ordre retenu est donc le suivant : l'échantillon est ajouté à la bathophénanthroline puis le milieu est tamponné pH.**

#### \* influence du temps de complexation

L'effet de la variation du temps de complexation (temps de tamponnage fixé à 5 mn) sur l'intensité de la coloration obtenue est testé. La Fig III.3 représente les résultats de ces tests effectués à partir de solutions synthétiques à 200 ppb ; l'intensité de la coloration augmente dans les premières minutes : la réaction n'est pas instantanée, puis l'intensité tend à se stabiliser au bout de 5 mn. Nous choisissons de fixer le temps de complexation à 10 mn pour être sûrs que la réaction est complète.

Fig.III.1 : Spectre d'absorbance du complexe extrait dans le chloroforme, à différents pH (Tampon citrique).

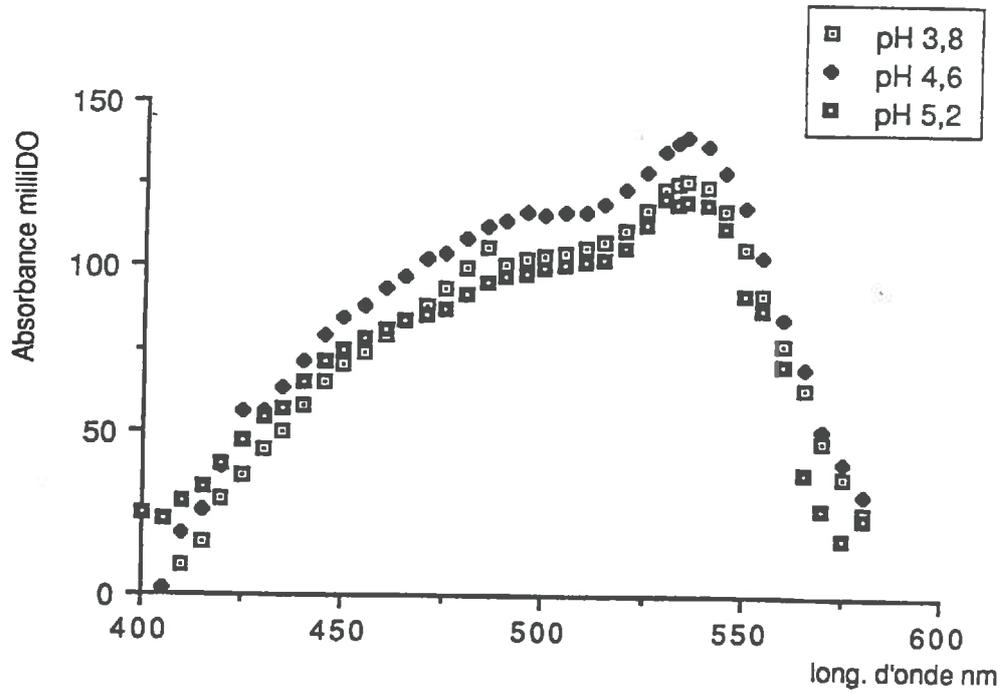


Fig.III.2 : Influence de l'ordre d'addition des réactifs.

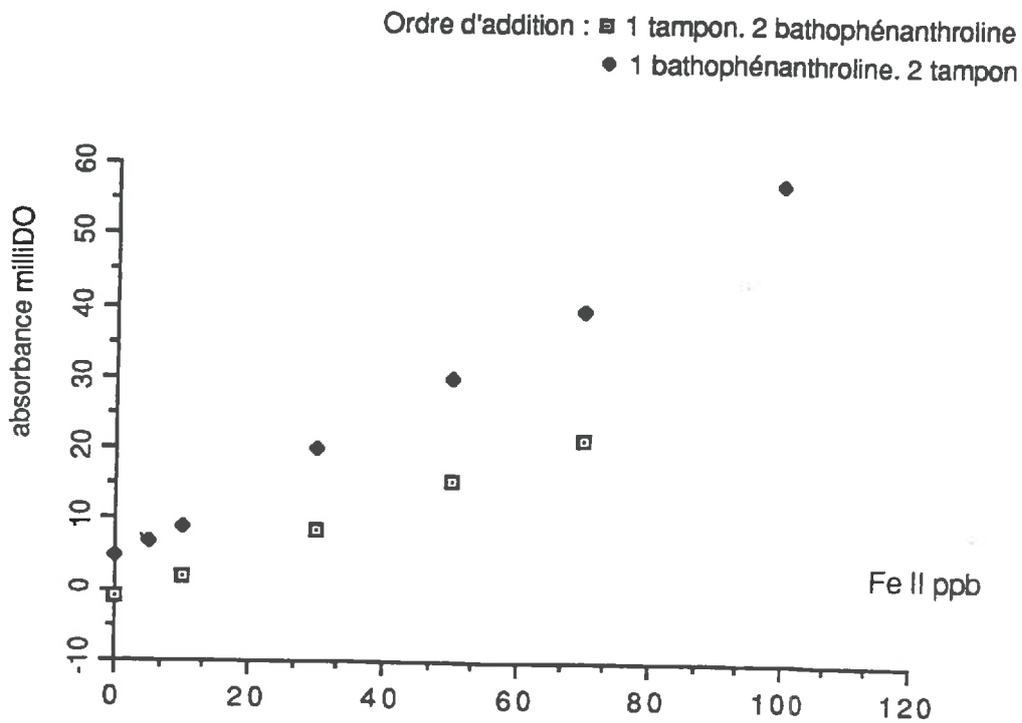
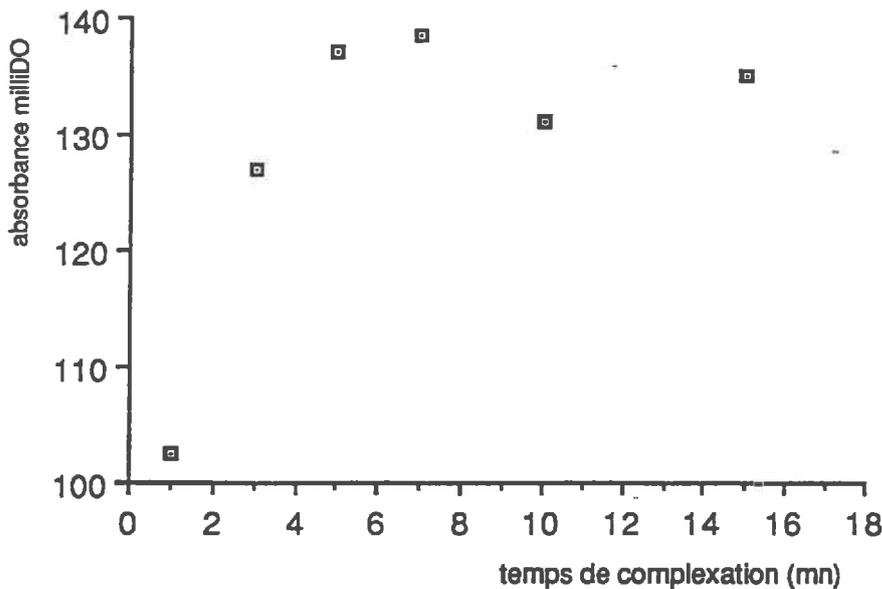


Fig.III.3 : Influence du temps de complexation par la bathophénanthroline.

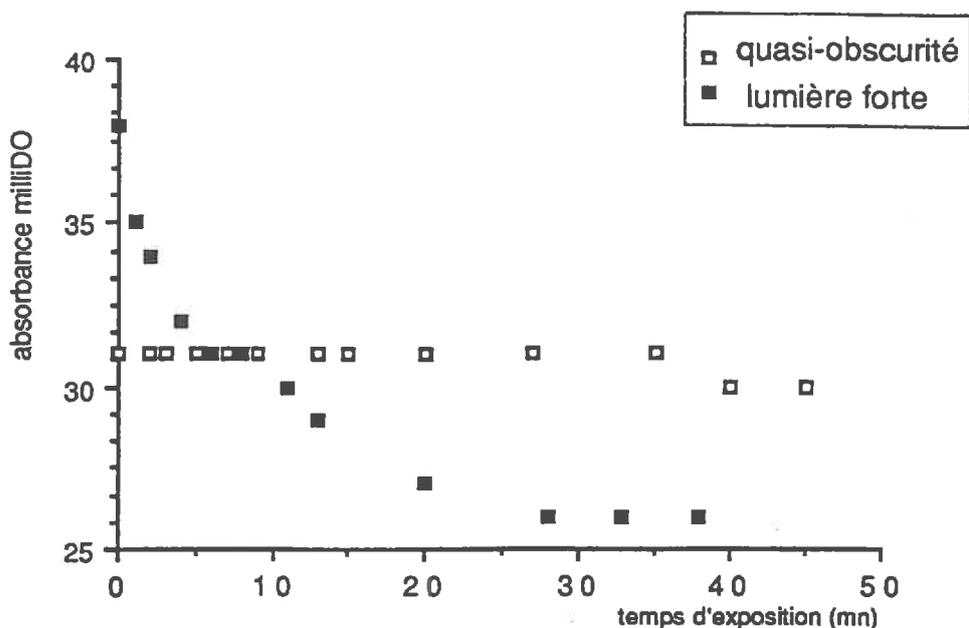


## \* rôle de la lumière

Tous les essais effectués sans précaution particulière vis à vis de la lumière ont donné des résultats incohérents ; par contre, la même manipulation effectuée dans une obscurité quasi totale donne des courbes étalons non seulement beaucoup plus linéaires mais également beaucoup plus sensibles.

On mesure l'absorbance à des intervalles de temps réguliers d'un extrait final conservé sous lumière atténuée et d'un extrait conservé sous lumière artificielle pour comparer la stabilité de la coloration. Les résultats sont représentés sur la Fig III.4. Il est clair que l'intensité de la coloration du complexe diminue lorsque celui-ci est exposé à la lumière après extraction.

Fig.III.4 : Influence de la lumière sur la stabilité de la coloration du complexe extrait dans le chloroforme. L'exposition est effectuée après l'extraction.



## \* conclusion

Le compartiment "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" est dosé dans les solutions par une méthode colorimétrique mise au point pour doser des teneurs à l'état de trace. Sous lumière atténuée, le fer ferreux est complexé par la bathophénanthroline en milieu tamponné à pH=4,6. Le complexe formé est enfin surconcentré par extraction dans une phase organique. Le protocole retenu est détaillé en annexe 3.

c) dosage de fer ferreux en présence de fer ferrique-validité des résultats obtenus

Le début des essais de construction de gammes étalons était réalisé sous lumière atténuée mais avec un tampon acétate, comme la majorité des auteurs cités dans la bibliographie. Dans ces conditions, nous obtenions le développement d'une couleur rouge avec des solutions préparées à partir d'alun ferrique, alors que la bathophénanthroline est présentée comme un colorant spécifique du fer ferreux. Le problème est fréquemment cité dans la bibliographie, mais pas réellement quantifié. Il existe une surestimation du fer ferreux en présence de fer ferrique. Les causes évoquées sont multiples :

-photoréduction du fer ferrique dans les solutions acides en présence de matière organique ;

-photoréduction du complexe bathophénanthroline-fer ferrique pendant la manipulation ;

-complexation par la bathophénanthroline de la forme ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  prédominante dans les eaux à  $2,5 < \text{pH} < 4,5$  (Macalady *et al.*, 1982).

Les manipulations étant réalisées sous lumière atténuée, la troisième cause semblait la plus probable. Nous avons tenté de bloquer le fer ferrique des solutions par ajout de fluorure de potassium car on sait que les fluorures complexent le fer ferrique; cette méthode a déjà été utilisée (Lefebvre et Betremieux, 1984) avec un colorant différent : l'orthophénanthroline. Dans notre cas, le développement d'une coloration rouge persistait, l'utilisation d'un anion à pouvoir complexant plus fort, l'ion citrate a donc été testée. Au lieu de l'ajouter en plus du tampon, nous changeons la nature chimique du tampon que l'on fabriquera désormais à partir d'un mélange de soude et d'acide citrique.

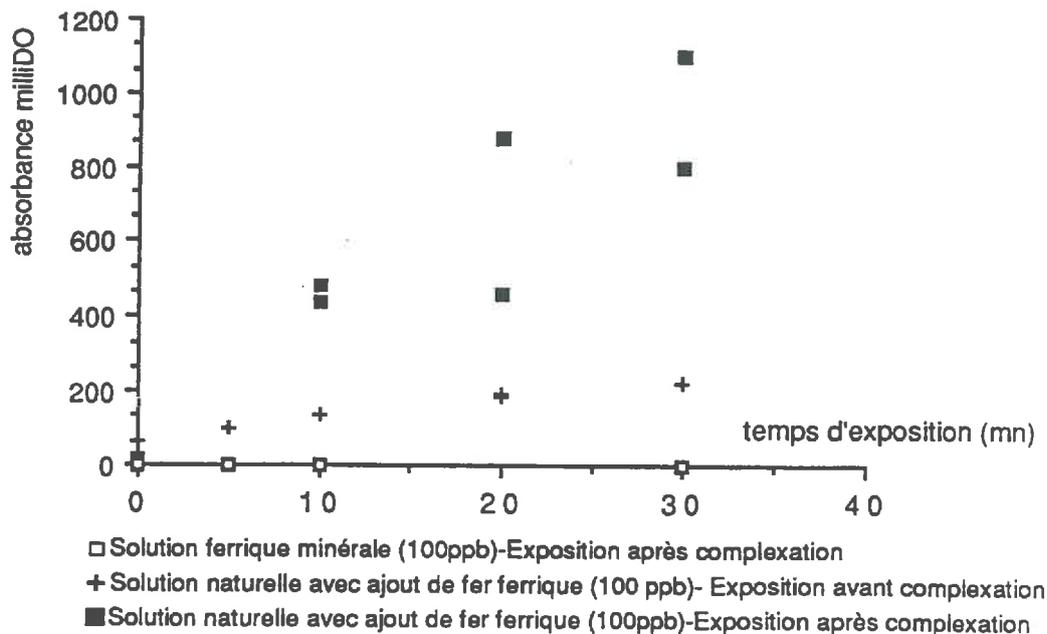
Pour en tester l'efficacité, nous avons effectué la série de tests suivante (Fig. III.5) : sous lumière atténuée, l'échantillon à doser est ajouté au complexant coloré; après agitation et 10 mn d'attente, on ajoute le tampon citrate 4,6 enfin, le complexe coloré est extrait dans le chloroforme.

Un premier test a été effectué sur une solution synthétique d'alun ferrique à 100 ppb avec différents temps d'exposition à lumière naturelle entre l'ajout du complexant et le tampon : le fer ferrique ne réagit pas avec la bathophénanthroline et la lumière n'influence pas la valeur de l'absorbance de la solution (symbole carré vide sur la Fig. III.5).

Le même test est effectué sur une solution naturelle, prélevée dans des zones de bas-fonds engorgés, dans laquelle on ajoute du fer ferrique à une concentration de 100 ppb. Il montre une influence remarquable de la lumière sur le mélange échantillon-bathophénanthroline. Les dosages sont dupliqués et montrent une forte dispersion des répétitions (symbole carré plein sur la Fig. III.5).

Enfin, on expose la même solution naturelle additionnée de fer ferrique à la lumière naturelle avant addition de la bathophénanthroline : l'influence de la lumière sur l'intensité de la coloration (symbole croix sur la Fig. III.5) est non négligeable, même si elle est moins forte que dans le cas précédent.

Fig.III.5 : Influence de la lumière dans des solutions synthétiques et naturelles. L'exposition est effectuée pendant la manipulation.



Dans des solutions purement minérales, la présence de fer ferrique ne gêne pas les dosages de fer ferreux, même après exposition à la lumière naturelle, lorsque l'on utilise un tampon citrate. En milieu riche en matière organique, par contre, les phénomènes de photoréduction du complexe sont beaucoup plus rapides et le fer ferrique ou le complexe fer ferrique-bathophénanthroline est réduit plus fortement qu'il n'est bloqué par complexation citrique.

Il apparaît donc nécessaire d'opérer sous lumière très atténuée pour s'assurer de la validité des teneurs en fer ferreux mesurées par cette méthode.

#### 4°) Caractérisation statistique de la méthode

Les caractéristiques statistiques de la méthode de dosage du "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" (protocole donné en annexe 3) sont calculées suivant les règles données par Massard *et al.* (1988).

La courbe d'étalonnage est linéaire dans tout le domaine de réponse du spectrophotomètre, de 0 à 1,7 DO, soit de 0 à 3 ppm ( $\approx 54 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) de "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline".

La sensibilité de la méthode, définie comme la pente de la courbe d'étalonnage, est de  $5,9 \cdot 10^{-4}$  DO/ppb de fer ferreux. Une différence de lecture de 1 unité milliDO correspond donc à une différence de concentration de 1,7 ppb ( $\approx 0,03 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) de fer ferreux.

Si on admet que les mesures sont distribuées normalement, on définit les termes suivants, en notant le signal vrai du blanc : " $\mu_{blc}$ " et sa déviation standard : " $\sigma_{blc}$ ".

\*  $L_C$  est la limite de décision. C'est le plus faible signal que la méthode analytique puisse distinguer du blanc; c'est à dire que des signaux supérieurs à  $L_C$  sont interprétés comme des solutions dans lesquelles il existe du fer ferreux avec une bonne certitude ( $\alpha$  risque de première espèce faible), alors que les solutions qui donnent des signaux inférieurs à  $L_C$  sont interprétées comme des solutions dans lesquelles il n'existe pas de fer ferreux avec une mauvaise certitude ( $\beta$  risque de seconde espèce fort) : il peut exister du fer ferreux dans les solutions mais la méthode ne permet pas de le détecter.

$L_C = \mu_{blc} + K_C \cdot \sigma_{blc}$  où  $K_C$  est une constante qui dépend de la valeur de  $\alpha$  choisie.

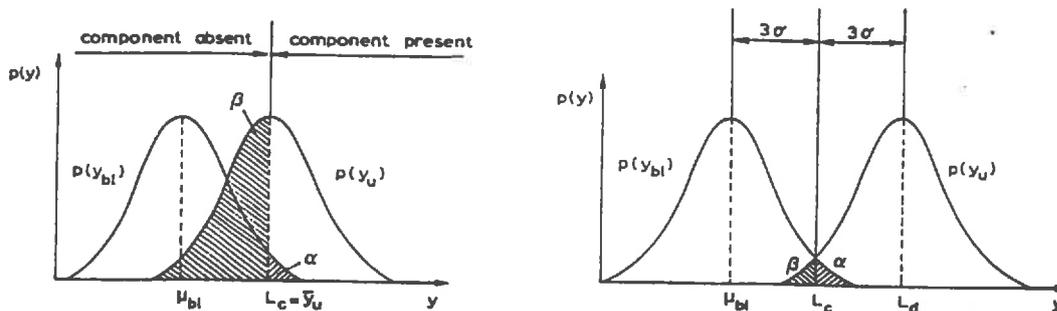
\*  $L_D$  est la limite de détection : elle est plus forte que la limite de décision et elle est calculée de façon à ce que les risques  $\alpha$  et  $\beta$  soient faibles et égaux.

$$L_D = \mu_{blc} + K_D \cdot \sigma_{blc}$$

Les signaux compris entre  $L_C$  et  $L_D$  peuvent être donnés dans les descriptions des résultats mais ne peuvent pas être utilisés dans les études quantitatives.

Ces deux valeurs limites sont illustrées Fig. III.6, d'après Massard *et al.* (1988).

Fig.III.6 : Illustration des valeurs  $L_C$  et  $L_D$  (d'après Massard *et al.*, 1988).



\* $L_Q$  est la limite de quantification. C'est le signal à partir duquel les valeurs sont quantitativement satisfaisantes.

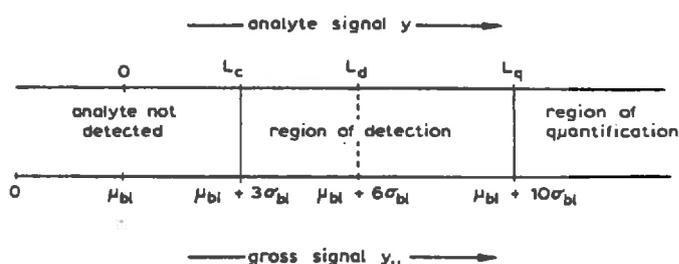
$$L_Q = \mu_{bl} + K_Q \cdot \sigma_{bl}$$

Dans la littérature, la valeur souvent donnée pour  $K_Q$  est 10; elle correspond alors à des valeurs de déviation standard relative,  $\sigma$ /moyenne, de 10%.

Ces différents termes sont illustrés sur la Fig. III 7, d'après Massard *et al.* (1988). Ils sont calculés à partir des signaux puis l'équivalence en concentrations est donnée à l'aide de la droite de régression calculée par la méthode des moindres carrés à partir de la droite d'étalonnage.

Fig.III.7 :

Schéma récapitulatif des valeurs  $L_C$ ,  $L_D$  et  $L_Q$  (d'après Massard *et al.*, 1988)



Dans notre cas, le nombre de répétitions effectuées sur les signaux du blanc est limité ( $n=10$ ); les valeurs des différents  $K_C$  sont donc déduits de la loi de Student à 9 degrés de liberté et on prend  $K_D = 2.K_C$ .

Sur 10 répétitions du signal du blanc, on obtient un signal moyen de 2,9 milliDO, avec une déviation standard  $\sigma_{n-1}$  de 0,74 milliDO. On obtient les valeurs rapportées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Paramètres statistiques de la méthode de dosage du "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline".

		valeurs de K	SIGNAL milliDO	TENEURS ppb	VALEURS ARRONDIES
$L_C$	$\alpha=0,5\%$	3,25	5,30	5,85	6 ppb $\approx 0,11 \cdot 10^{-6}M$
	$\alpha=1\%$	2,82	4,99	5,30	5 ppb $\approx 0,09 \cdot 10^{-6}M$
$L_D$	$\alpha=0,5\%$	6,50	7,71	9,91	10 ppb $\approx 0,18 \cdot 10^{-6}M$
	$\alpha=1\%$	5,64	7,07	8,84	9 ppb $\approx 0,16 \cdot 10^{-6}M$

La valeur de  $L_Q$  est de 14,29 ppb, soit environ 15 ppb ( $\approx 0,27 \cdot 10^{-6}M$ ) si on prend la valeur de  $K_D = 10$ .

Les valeurs calculées de déviation standard relative ( $\sigma_{n-1}$ /moyenne).100 sont de :

- 11% pour des teneurs de 5 ppb ( $\approx 0,09 \cdot 10^{-6}M$ )
- 3,8% pour des teneurs de 50 ppb ( $\approx 0,9 \cdot 10^{-6}M$ )
- 2,6% pour des teneurs de 100 ppb ( $\approx 1,8 \cdot 10^{-6}M$ )
- 1,3% pour des teneurs de 1000 ppb ( $\approx 18 \cdot 10^{-6}M$ )
- 1,0% pour des teneurs de 2000 ppb ( $\approx 36 \cdot 10^{-6}M$ )

5°) Conclusions - Définition du compartiment "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" dosé par cette méthode

Les solutions sont soumises à complexation avec la bathophénanthroline sans traitement préalable de solubilisation des colloïdes, ni décomplexation des complexes du fer ferreux, ni réduction du fer ferrique.

La bathophénanthroline est ajoutée en excès (10 ml de bathophénatroline à  $10^{-3}$  M) dans les solutions, par rapport aux complexes naturels du fer ferreux existant dans les solutions étudiées, on peut donc considérer que ce sont les phénomènes de complexation avec la bathophénanthroline qui sont les plus rapides.

Dans le tableau III.2 sont répertoriées les constantes de complexation des principales espèces aqueuses susceptibles de complexer le fer ferreux dans les solutions du sol.

La force de complexation de la bathophénanthroline est largement supérieure à celle des autres complexes, y compris celle des complexes organiques.

Le fer ferreux réactif comprendra donc toutes les formes solubles du fer ferreux (ioniques, complexes organiques simples et minéraux) et peut être assimilé au compartiment fer ferreux soluble total.

Tableau III.2 : log K des différents complexes formés avec le fer ferreux en solution

COMPLEXANT	log K	CONDITIONS D'OBTENTION		REFERENCES
<b>Bathophénanthroline</b>				
	K2 : 21,8	18°C	milieu C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 10% par spectrophotométrie	Sillén et Martell, 1964
<b>Complexes minéraux</b>				
phosphates	B1 : 7,03	20°C	F.I.=0 e.f.m. élect. rédox	Sillén et Martell, 1971
sulfates	K1 : 2,3	25°C	F.I.=0	Sillén et Martell, 1964
chlorures	K1 : 0,36	20°C	HClO <sub>4</sub> e.f.m. et spectro	Sillén et Martell, 1964
	K2 : 0,04			
<b>Complexes organiques</b>				
Acide oxalique	K1 : > 4,7	18°C	par conductivité	Sillén et Martell, 1964
	K2 : > 2,85	25°C	par solubilité	Sillén et Martell, 1964
Acide citrique	FeH <sub>2</sub> L:2,12	25°C	polarographie, milieu NaClO <sub>4</sub>	Sillén et Martell, 1964
	FeHL:-3,08			
Acide tartrique	K2 : 4,85		polarographie	Sillén et Martell, 1964
Acides fulviques de Bh de podzols	5,77 à 5,79	pH 5	par échanges ioniques sur résines avec/sans ligand	Schnitzer et al, 1966

## II MESURE DU POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION

Nous avons choisi, dans un premier temps de ne pas mesurer le potentiel d'oxydoréduction (ou potentiel rédox) dans les solutions. En effet, cette variable est difficile à interpréter dans les milieux naturels pour différentes raisons présentées dans le prochain paragraphe. D'autre part, les potentiels rédox risquent d'évoluer au moment de la mesure par contamination par l'oxygène de l'air.

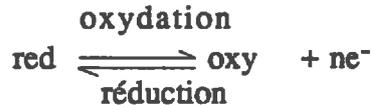
Cette variable a néanmoins été mesurée dans les solutions prélevées en janvier 1991 dans un but double. L'utilisation qualitative des potentiels rédox servira en premier lieu à vérifier certaines hypothèses émises à partir des résultats obtenus sur la dynamique du fer dans les solutions.

On testera enfin l'éventuel état d'équilibre entre le potentiel rédox et le couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

### 1°) Signification du potentiel rédox

#### a) Rappel de quelques définitions

Considérons une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu un couple red/oxy, red étant l'état réduit et oxy l'état oxydé



Dans la réalité, il n'existe pas d'électrons "libres" dans les solutions et les transferts électroniques ne sont possibles que s'il existe un autre couple rédox afin que toute oxydation d'une espèce d'un couple rédox s'accompagne de la réduction d'une espèce d'un autre couple rédox et inversement. Une réaction d'oxydoréduction peut donc être envisagée comme la combinaison de deux demi-piles électrochimiques, chaque demi-pile étant caractérisée par son potentiel standard normal  $E_0$  dont la signification est la suivante :

\* Signification du  $E_0$  : considérons une cellule électrochimique constituée de l'assemblage des deux demi-piles suivantes :  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $1/2\text{H}_2/\text{H}^+$ , la d.d.p. (différence de potentiel) de cette cellule électrochimique, induite par la réaction  $\text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2 \text{H}_2$

est donnée par la relation :  $\text{d.d.p.} = E_0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) - E_0 (1/2\text{H}_2/\text{H}^+)$ ;

le deuxième terme étant nul par convention, la relation devient :

$$\text{d.d.p.} = E_0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$$

Cette valeur  $E_0$  est donnée pour chaque couple rédox considéré, à 25°C, 1 Atm, en considérant que les espèces réduites et oxydées sont sous forme soluble et que leur activité est égale à l'unité.

Ainsi, pour chaque demi-pile considérée et connaissant son potentiel normal, on peut calculer son potentiel rédox à l'aide de la loi de Nernst.

\* Loi de Nernst :  $E_h = E_0 + \frac{(\ln 10)RT}{nF} \cdot \log ((\text{oxy})/(\text{red}))$  pour chaque demi-pile considérée.

Le  $E_h$  d'une demi-pile constituée d'un couple rédox représente la d.d.p. mesurée dans une cellule électrochimique constituée de la demi-pile considérée et de la demi-pile  $1/2\text{H}_2/\text{H}^+$ .

\* Par définition  $Eh = \Delta G_R / nF$

avec  $n$ : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

$F$ : constante de Faraday

\* Conversion du Eh en pe : la concentration des électrons libres est nulle dans une solution, mais l'activité de l'électron a un sens thermodynamique déduit du Eh; ainsi de nombreux auteurs utilisent la variable  $pe = -\log(e^-)$  au lieu de la variable Eh. Les deux variables sont reliées suivant la relation  $Eh = (RT/F) \cdot (\ln 10) \cdot pe$

#### b) Principe de la mesure du Eh

Le système dont on veut mesurer le Eh doit être considéré comme une demi-pile. On mesure en fait la d.d.p. entre cette demi-pile et la demi-pile constituée de l'électrode à hydrogène (dont le Eh est fixé à zéro par convention) par électrochimie et en utilisant une électrode de platine inerte. Dans la plupart des cas, c'est l'électrode de référence au calomel qui est utilisée comme demi-pile de référence au lieu de l'électrode à hydrogène et la pile à considérer est alors :



et sa d.d.p. = Eh du système considéré - Eh électrode de référence

Théoriquement, on peut alors appliquer la loi de Nernst pour calculer la répartition des espèces rédox dans le système dont on vient de mesurer le Eh, en considérant que le système est en équilibre rédox.

#### c) Application de la mesure de Eh dans les eaux naturelles

Les eaux naturelles constituent un milieu où, d'une part, plusieurs systèmes rédox peuvent agir en même temps et où, d'autre part, d'autres réactions de nature différente (réactions d'hydrolyse, complexations organiques et minérales) peuvent perturber les équilibres rédox théoriquement atteints en milieu simple et synthétique. Ainsi, de nombreuses mesures de Eh en milieu naturel représentent en fait des *potentiels mixtes* dont on ne peut se servir pour traiter d'une réaction rédox spécifique quantitativement. Ces mesures de Eh représentent néanmoins une indication utile des tendances générales oxydantes ou réductrices d'un environnement géochimique.

Dans les eaux naturelles, les principaux systèmes rédox minéraux font intervenir les couples  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2^- - \text{NH}_4^+$ ;  $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ ;  $\text{O}_2 + \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ . La plupart de ces couples ne sont pas électroactifs, c'est à dire que les réactions sont trop lentes pour que des échanges électroniques s'effectuent à la surface de l'électrode (Michard, 1967; Stumm et Morgan, 1970; Berner, 1981) et on observe une différence entre le Eh mesuré et le Eh calculé en utilisant les lois thermodynamiques. Par exemple, dans les eaux bien oxygénées, le potentiel mesuré dans les eaux est généralement inférieur au Eh calculé à partir du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , les Eh mesurés sont contrôlés par le couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  (Figuères, 1978).

Dans certains cas, le Eh est contrôlé par les réactions rédox du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et il est possible d'utiliser le Eh pour calculer la répartition des espèces rédox du fer. Par exemple, dans des eaux carbogazeuses du Massif Central, le contrôle du Eh par le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  a été démontré (Criaud et Fouillac, 1986), même en milieu bien oxygéné, car la réaction de réduction de l'oxygène est trop lente pour contrôler le Eh. Ces auteurs proposent un mécanisme électrochimique au voisinage de

l'électrode, qui met en jeu le couple  $Fe^{2+}$  et une forme solide du fer ferrique. La loi de Nernst peut dans ces conditions être appliquée pour calculer l'activité du fer ferreux. Des conclusions similaires ont pu être tirées de l'étude d'eaux de mines très acides (Nordström *et al.*, 1979).

## 2°) Méthode utilisée

Le potentiel rédox a été mesuré sur la dernière série de prélèvements effectuée au mois de janvier 1991. Il a été déterminé à l'aide d'une électrode combinée platine/calomel saturée au KCl. Pour minimiser la surface d'échange des solutions avec l'atmosphère pendant la mesure, les potentiels rédox sont mesurés dans un tube à essai de diamètre légèrement supérieur à celui de l'électrode dans lequel on insère l'électrode combinée. Les mesures de Eh sont effectuées à la température de l'eau de la source.

L'électrode combinée de mesure de Eh est constituée d'une électrode de platine inerte et d'une électrode de référence au calomel ( $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$  saturé), cette dernière constitue une demi-pile induisant un potentiel  $E_{ref}$  dont il convient de tenir compte pour calculer le potentiel des solutions, ainsi:

$$E_{lu} = E_{\text{solution}} - E_{\text{ref}}$$

Le potentiel introduit par l'électrode de référence est connu et varie avec la température selon la loi (Criaud et Fouillac, 1986 d'après Skoog et West, 1979):

$$E_{\text{ref}} \text{ à la temp. } t = E_{\text{ref}} 25^{\circ}C - 0,00076(t-25) \text{ en Volts } t \text{ en } ^{\circ}C$$

avec  $E_{\text{ref}} 25^{\circ}C = 0,2415 \text{ Volt}$

## III AUTRES ANALYSES EFFECTUEES

Les analyses suivantes ont été effectuées sur l'ensemble des solutions.

### 1°) Sur le terrain, sur solutions non filtrées

La température de l'eau de la source est mesurée à l'émergence et nous considérerons que cette valeur est valable pour toutes les eaux prélevées dans le sol (profondeur > 35 cm).

Le pH est mesuré après étalonnage de l'appareil effectué sur le terrain, à la température des eaux de la source par trempage du cristallisoir dans l'eau de la source. Les mesures de pH des eaux du sol sont également effectuées dans un bain thermostaté (appareillage : pH-mètre de terrain Tacussel type P50, électrode calomel saturé KCl et électrode de verre).

### 2°) Après filtration à 0,2 $\mu m$ sous pression d'azote

Les solutions sont divisées en deux fractions : l'une est conservée au froid sans traitement, l'autre est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique concentré (qualité Suprapur MERCK) dans des proportions de 1 g d'acide pour 100 g de solution.

#### a) Sur la fraction non acidifiée, les éléments suivants sont dosés au laboratoire de Science du Sol à Rennes :

- les chlorures sont dosés par la méthode de colorimétrie automatique au  $Hg(SCN)_2$  (Standard Methods, 1975). La limite de détection donnée comme étant trois fois l'écart type du signal du blanc est de 0,02 mM (C.V.=1,7% pour des teneurs de 1 mM) ;

- les sulfates sont dosés par la méthode de colorimétrie automatique au  $\text{BaCl}_2$  (Lazrus *et al* 1968). La limite de détection donnée comme étant trois fois l'écart type du signal du blanc est de 0,04 mM (C.V.=21% pour des teneurs de 0,24 mM) ;
- la silice est dosée par la méthode de colorimétrie automatique au molybdate réduit (Charlot, 1961). La limite de détection donnée comme étant trois fois l'écart type du signal du blanc est de 0,02 mM (C.V.=0,9% pour des teneurs de 0,4 mM) ;
- l'alcalinité est évaluée par titration potentiométrique automatisée; elle n'est mesurée que dans la série d'eaux prélevées au mois de janvier 1991, faute de volume suffisant d'échantillon pour les autres prélèvements.

b) Sur la fraction acidifiée, les éléments suivants sont dosés au laboratoire d'analyses des sols de l'I.N.R.A. (Arras)

- calcium et magnésium par absorption atomique d'absorption de flamme ;
- potassium et sodium par absorption atomique d'émission de flamme ;
- cuivre, zinc et aluminium par absorption atomique au four graphite ;
- manganèse à la torche à plasma ;
- nitrates par colorimétrie au sulfanilamide après réduction des nitrates en nitrites ;
- phosphates par colorimétrie au molybdate d'ammonium ;
- fer par colorimétrie à l'orthophénanthroline après réduction. Ce compartiment sera nommé "Fer Total" dans la suite de ce travail : il comprend toutes les formes du fer solubilisées par l'acidification forte à l'acide chlorhydrique puis réduites, des solutions filtrées à 0,2  $\mu\text{m}$ . C'est à dire que ce compartiment inclut toutes les formes ferreuses et ferriques du fer soluble (aqueux, complexé) mais également une partie du fer colloïdal, défini au chapitre I, susceptible de passer à travers les filtres à 0,2  $\mu\text{m}$ .

Les prélèvements s'échelonnent sur une période d'environ 1 an, les envois d'échantillons à Arras ont été effectués en 6 dossiers. Les caractéristiques des méthodes analytiques correspondant à chaque dossier sont données dans le Tab. III.3. Elles varient de façon importante pour le fer, l'aluminium, le manganèse et les nitrates. Ces éléments pouvant exister à l'état de traces dans certaines solutions du sol, nous serons gênés par ces variations : les limites de détection trop élevées dans certains cas, donnent des teneurs indétectables et inutilisables.

Les analyses complètes ne sont pas réalisées sur toutes les eaux du sol : pour certains échantillonneurs, nous avons été limités par le volume d'eau recueilli. En effet, des tests effectués sur une série de prélèvements ont montré qu'on ne peut garder les eaux contenues dans les échantillonneurs à notre arrivée sur le terrain, car elles ont subi des variations chimiques dans les échantillonneurs. De plus, nous avons noté une diminution très importante des teneurs en "fer ferreux réactif" dans certaines eaux dosées le lendemain de l'extraction, même si les solutions sont filtrées dès le retour du terrain et gardées sous pression d'azote. Les dosages du fer doivent donc être réalisés le jour même des extractions; ainsi, faute de temps, on ne peut multiplier les mises en dépressions.

On se limite donc à des prélèvements constitués de deux séries de dépressions d'environ 1 heure, afin de pouvoir réaliser le dosage du "fer ferreux réactif" à la

bathophénanthroline" le même jour. Certains échantillonneurs fournissent ainsi un volume insuffisant d'eau pour effectuer toutes les analyses.

Tableau III.3 : Limites de détection données par le laboratoire INRA d'analyse des sols d'Arras

N° dossier	Eaux prélevées à Fougères du ... au ...	Eaux prélevées à Quintin du ... au ...	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Fe tot	Al <sup>3+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
D1	26/10/89 au 17/1/90		NP	NP	NP	NP	0,36	0,74	0,18	0,016	0,15	NP	0,35
D2	29/01/90 au 6/3/90	27/2/90	1,25 CV=0,75 (125)	2,1 CV=0,65 (82)	1,3 CV=0,26 (130)	2,2 CV=0,41 (220)	0,18 CV=0,27 (4,5)	0,19 CV=2,20 (15)	0,18 CV=0,58 (9,1)	0,003 CV=1,3 (0,39)	0,15 CV=1,18 (3,8)	3,6	0,14 CV=1,1 (7,05)
D3	22/03/90 au 22/5/90	15/03/90 au 30/5/90	7,5 CV=0,39 (624)	2,1 CV=0,60 (103)	1,3 CV=0,21 (130)	2,2 CV=0,24 (220)	0,1 CV=0,66 (2,2)	1,5 CV=2,1 (15)	0,9 CV=2,8 (9,1)	0,003 CV=2,3 (0,39)	0,15 CV=1,4 (3,8)	3,6 CV=0,91 (71,5)	0,14 CV=0,54 (7,05)
D4	26/06/90 au 8/8/90	14/06/90 au 15/8/90	1,25 CV=0,67 (125)	2,1 CV=0,62 (82)	1,3 CV=0,34 (130)	2,2 CV=0,46 (220)	0,1 CV=2,63 (7)	0,07 CV=1,92 (1,8)	0,04 CV=1,28 (7,3)	NP	0,15 CV=1,23 (3,8)	0,7 CV=0,99 (357)	0,14 CV=0,34 (14)
D5	7/9/90		7,5 CV=0,4 (125)	2,1 CV=0,6 (21)	1,3 CV=0,4 (130)	2,2 CV=0,3 (220)	0,1 CV=0,04 (4,5)	0,07 CV=3,5 (0,7)	0,09 CV=2,4 (1,8)	NP	0,15 CV=2,1 (3,1)	3,6 CV=0,5 (89,2)	NP
D6	8/01/91 au 23/1/91	10/01/91 au 21/1/91	7,5 CV=0,9 (500)	8 CV=1,1 (82)	1,3 CV=0,4 (130)	2,2 CV=0,4 (220)	0,1 CV=2,9 (1,8)	0,07 CV=4 (0,7)	0,05 CV=1,6 (1,1)	0,003 CV=2,8 (0,08)	0,15 CV=1,0 (3,8)	3,6 CV=0,5 (89,2)	0,14 1,20 (7,05)

NP = non précisé par le laboratoire

toutes les limites correspondent à trois fois l'écart-type du blanc et sont exprimées en 10<sup>-6</sup> M

CV = coefficient de variation en %

entre parenthèses sont données les teneurs (10<sup>-6</sup> M) sur lesquelles sont calculées les C.V.

# TROISIEME PARTIE :

## MILIEUX ETUDIES - RESULTATS OBTENUS

Il s'agit, dans cette troisième partie, d'établir, à partir de l'étude de la composition chimique des solutions du sol, les conditions de la mobilité du fer au sein d'un paysage.

Après avoir présenté les deux toposéquences équipées des échantillonneurs décrits dans le chapitre II, nous indiquerons les modalités de prélèvement des solutions du sol (horizon dans lequel est installé chaque échantillonneur, position dans la toposéquence et calendrier des prélèvements) pour chacun des deux sites d'étude (Fougères et Quintin). Ceci fera l'objet du chapitre IV.

Les résultats obtenus à Fougères et à Quintin seront respectivement analysés dans les chapitres V et VI; ainsi, nous établirons le contexte géochimique de chaque type d'eau prélevée et les interprétations concerneront plus particulièrement la dynamique du fer en solution.

## CHAPITRE IV PRESENTATION DES SITES D'ETUDE ET CALENDRIER DES PRELEVEMENTS

Les échantillonneurs décrits dans le chapitre II ont été installés sous forêt à Fougères (Ille et Vilaine) et dans une zone cultivée près de Quintin (Côtes d'Armor) (Fig.IV.1).

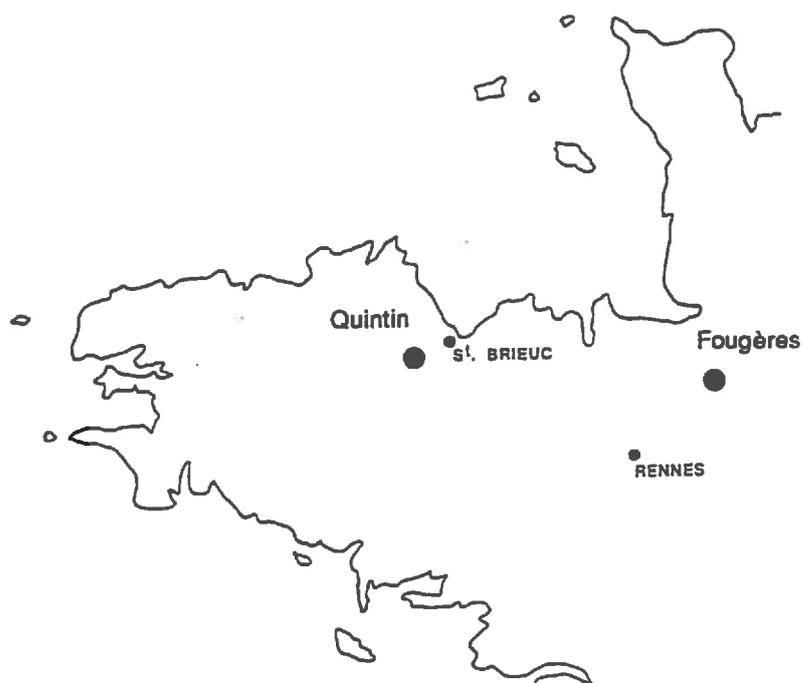


Fig.IV.1 : Sites d'étude

Dans les deux cas, les sols se développent sur un massif granitique recouvert d'une formation limoneuse épaisse de 1 à 2 mètres. L'altération du granite conduit à des arènes sableuses à sabloargileuses épaisses.

Le granite de Fougères est une granodiorite à biotite et cordiérite et celui de Quintin un granite porphyroïde à biotite dont les compositions sont données dans le Tableau IV.1, d'après les données des notices des cartes géologiques au 1/50 000 (B.R.G.M.).

Tableau IV.1 : Composition des granites de Fougères et de Quintin

Analyses totales %	granodiorite à biotite et cordiérite. Fougères	Granite porphyroïde à biotite. Quintin
SiO <sub>2</sub>	67,03	67,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,21	16,70
TiO <sub>2</sub>	0,68	0,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,22	0,85
FeO	3,82	2,25
MnO	0,07	0,04
MgO	1,88	1,75
CaO	1,41	2,20
Na <sub>2</sub> O	2,93	3,80
K <sub>2</sub> O	3,51	4,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,21	0,20
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,62	0,8 = perte au feu totale
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,07	
S	0,21	
Total	99,87	100,49
Minéraux principaux	Quartz, feldspath alcalin, plagioclase, biotite, cordiérite, muscovite	porphyroblastes d'orthose, plagioclases, quartz, biotite
Minéraux accessoires	apatite, zircon, opaques, épidote, sphène	apatite, sphène, zircon, allanite

Le granite de Quintin est donc plus alumineux, calcique et sodique que le granite de Fougères.

Pour les deux sites, se développent différents processus pédologiques dans un contexte général de type sol brunifié :

- redistributions du fer liées à des phénomènes d'hydromorphie;
- phénomènes de lessivage;
- phénomènes de dégradation.

## I LE SITE DE FOUGERES

Le site étudié appartient à la forêt domaniale de Fougères (Hêtraie), située à quelques kilomètres au NE de la ville ; des prélèvements d'eaux de source y sont effectués depuis plusieurs années par G. Bourrié, afin d'étudier la dynamique de l'aluminium en solution (Bourrié, 1981 ; Bourrié *et al.*, 1986). La couverture pédologique a fait l'objet d'une analyse structurale détaillée (Bachelard et Robain, 1985), complétée récemment par les travaux de Pellerin *et al.* (1990). Les descriptions présentées ici proviennent du travail de Bachelard et Robain (1985).

### 1°) Morphologie du bassin versant

Le versant présente un profil convexo-concave caractérisé par deux accidents topographiques majeurs le long de la pente (dénivellation de 50 m pour une longueur de 800 m), une première rupture assez discrète, à environ 200 m du

sommet et un décrochement brutal (à environ 350 m du sommet). Ce dernier décrochement est souligné à son aval par des zones humides disposées en chapelet perpendiculairement à la ligne de plus grande pente. De nombreuses sources superficielles émergent de ces zones humides. C'est au niveau de ce décrochement que s'effectue le passage des sols sains à l'amont aux sols dégradés à l'aval. Des échantillonneurs ont été placés dans différents horizons susceptibles de contenir de l'eau libre, de part et d'autre de cette rupture de pente.

## 2°) Les sols

Les sols se développent à partir de l'arène granitique surmontée d'une épaisse couverture limoneuse; ce sont des sols bruns acides faiblement lessivés à l'amont qui passent à l'aval à des sols dégradés à structure glossique.

Bachelard et Robain (1985) ont décrit en détail une tranchée de 13 m de long de part et d'autre du décrochement (Fig.IV.2). Les descriptions suivantes sont tirées de ce mémoire de D.E.A.. Leur système de nomenclature est indiqué sur la figure IV.2, pour notre travail, les différents horizons sont classés selon la nomenclature du Référentiel Pédologique Français (1990).

### a) A l'amont

Les sols sont des sols bruns acides faiblement lessivés

de 0 à 5 cm : horizons organiques.

de 0 à 2 cm : horizons holorganiques : quelques niveaux de feuilles entières (OL) surmontent une couche de feuilles brisées (OF) parcourue par un chevelu de racelles blanches puis on trouve un niveau microagrégé noir (OH),

de 2 à 5 cm : horizon noir ( 5YR2.5/1) organominéral à structure microgrumeleuse. De place en place, on observe un horizon gris mauve (10YR5.5/2 à 10YR6/1) assimilable à un Ep de podzol.

de 5 à 15-20 cm : horizon massif à éclats anguleux. C'est un horizon compact, à porosité visible très faible, constituant un obstacle pour les racines. Ses limites inférieures et supérieures sont très nettes et légèrement ondulées. Dans le fond matriciel jaune (10YR6/6), des taches centimétriques plus sombres aux limites plus ou moins diffuses s'observent (environ 30% de recouvrement).

Ensuite, se développe un horizon Sal dont l'épaisseur peut atteindre 1 m. Il a une texture limoneuse, constitué d'agrégats de diamètre inférieur à 1 mm et qui s'assemblent en une structure polyédrique sub-anguleuse peu nette, à sous-structure microgrumeleuse. L'assemblage des microagrégats devient plus serré vers la base et vers l'aval, passant pratiquement à une structure polyédrique subangulaire très peu nette. La couleur à l'état humide est non uniforme. Sur un fond continu 10YR6/6, on discerne des plages plus sombres 10YR5/6 de 1 à 2 cm, aux limites diffuses. La proportion des plages sombres est d'environ 50%.

Cet horizon est très poreux : porosité inter-agrégats et porosité tubulaire dues à une forte activité de la faune du sol. Les racines sont saines et nombreuses, elles s'enfoncent verticalement. Cet horizon présente une humidité plus forte vers sa base.

L'horizon de profondeur est un horizon BTx. Sa texture est limoneuse et il présente quelques éléments grossiers qui sont des graviers de quartz émoussés de forme irrégulières. La structure est polyédrique sub-anguleuse très peu nette (pratiquement massive). De place en place, les faces des agrégats présentent des revêtements argileux plus foncés, d'aspect "cireux". La porosité est peu importante, elle est constituée de fissures recoupant une porosité intra-agrégats tubulaire. Les

racines sont assez abondantes, elles s'enfoncent généralement verticalement en empruntant les fissures et en évitant les zones compactes. L'activité biologique est plutôt faible. Cet horizon est nettement moins humide que la base de l'horizon sus-jacent. La transition avec ce dernier est irrégulière, elle se fait sur quelques centimètres. Les polyèdres se font de plus en plus petits vers le sommet de l'horizon et le passage avec l'horizon sus-jacent se fait ainsi progressivement.

Enfin, l'arène, au delà de 1,50 m se caractérise par une texture "sables argileux" à "limons sablo-argileux". Elle contient 15% d'éléments grossiers répartis en graviers et cailloux de quartz émoussés. Sa structure est massive, la couleur dominante est brun rouge (7,5YR5/6).

Le profil caractérise ainsi un sol brun acide faiblement lessivé.

#### b) A l'aval

A l'aval de la rupture de pente, les horizons superficiels sont moins épais (0 à 10 cm). Sous les horizons organiques se développe un horizon de couleur brun gris (10YR4/2), dont la transition avec les horizons organiques est très diffuse. Localement des imprégnations de matières organiques sont à noter. La limite inférieure est très nette.

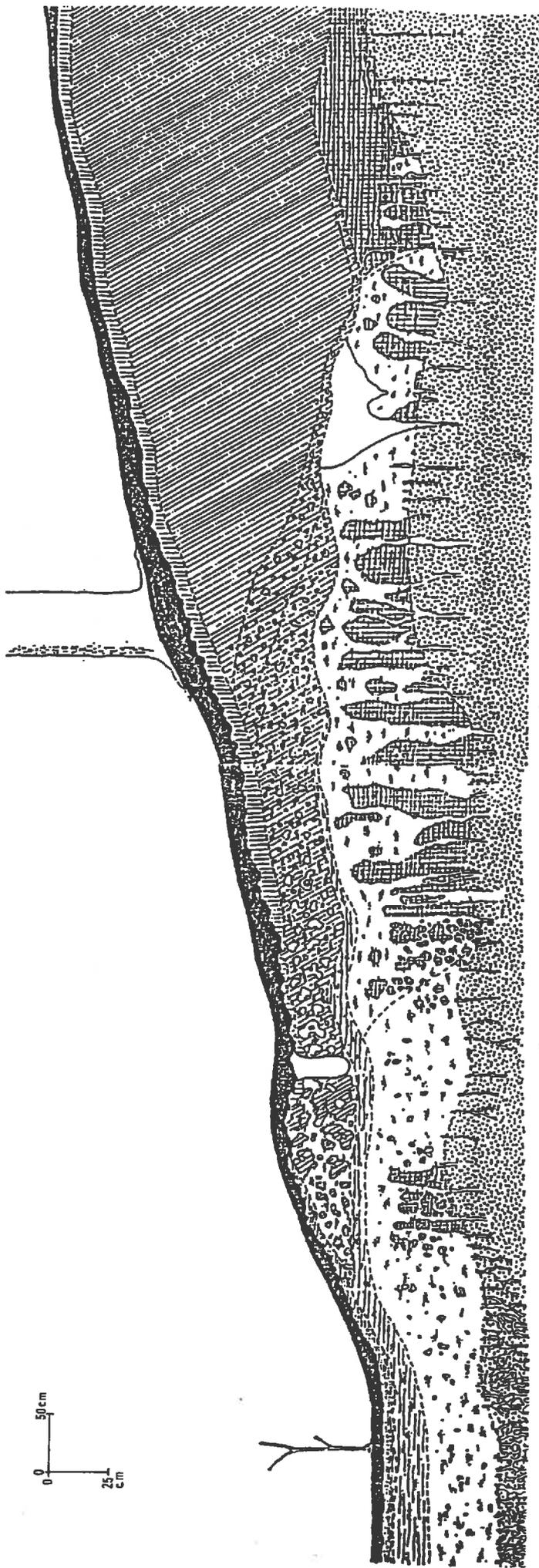
L'horizon sous-jacent est un horizon Ea d'environ 20 à 30 cm d'épaisseur. Sa texture est limoneuse; sa structure lamellaire est assez nette. La couleur dominante est gris clair (7,5YR7/2) et on note la présence de taches ocre centimétriques (7,5YR6/8) très diffuses, recouvrant environ 30% de la surface. Ces taches sont plus importantes à la base qu'au sommet de l'horizon. La porosité est très faible (pores tubulaires), les racines sont peu nombreuses; elles sont toutes localisées dans les horizons superficiels. L'activité de la faune est pratiquement absente.

Ensuite, apparaît un horizon BTgd à texture limoneuse, contenant quelques graviers de quartz. Sa structure est prismatique. L'essentiel de ce volume est constitué d'un réseau de plages blanches (6,25YR7/2) et de plages ocres dont la couleur varie entre 7,5YR5/6 et 7,5YR5/8. Des îlots bruns (9,25YR5/4) riches en nodules ferrugineux s'observent également. Ils sont systématiquement bordés d'un liseré rouille diffus. Les plages rouilles sont extrêmement peu poreuses et les plages blanches sont parcourues de fissures verticales revêtues de limons fins. Les racines sont très peu abondantes, elles sont souvent nécrosées et se localisent essentiellement dans les fissures des zones blanches.

L'arène est atteinte à 1 m, c'est à dire moins profondément qu'à l'amont, et présente également un développement de glosses.

#### c) Le passage entre les deux types de sol

Il s'effectue de la manière suivante : l'horizon microagrégé Sal, dont l'épaisseur atteint plus d'un mètre à l'amont disparaît au niveau de la rupture de pente. Il est progressivement remplacé par un horizon taché Sg. A la base de l'horizon apparaissent des taches blanches (10YR7/2) diffuses qui deviennent de plus en plus contrastées vers l'aval tout en remontant vers la surface. Suivant la même disposition, les taches ocres (7,5YR5/8) apparaissent plus vers l'aval. La structure microagrégée disparaît, mais la porosité reste importante. Vers l'aval, ces traits pédologiques relatifs à des phénomènes d'hydromorphie se développent de plus en



Nomenclature utilisée par Bachelard et Robain (1985)

	H		Cbr
	HMG		Cbrtbto
	HMh		DT
	μ <sub>2</sub> br		D
	brtbto		A
	l b to		

H = horizon superficiel  
 M = matière organique minéralisée  
 μ=structure microgrumeleuse, L=structure lamellaire, C=horizon compact  
 br=brun, bl=bleu, b=blanc, tb=taches blanches, to=taches ocres  
 D=hydromorphie affectant plus de 50% de l'horizon, G=hydromorphie affectant plus de 80% de l'horizon, T=organisation en tours  
 A= arène.

Nomenclature du Référentiel Pédologique Français (1990)

	O		BTx
	A		BTg
	A		BTgd en "tours"
	Sal		BTgd
	Sg		C
	Eq		

plus et ce sont les taches blanches qui constituent l'essentiel de l'horizon : on passe à l'horizon Ea.

L'horizon BTx s'épaissit vers l'aval. Des structures glossiques apparaissent, qui deviennent de plus en plus importantes vers l'aval : on passe ainsi d'un horizon BTx à un horizon BTg puis à un horizon BTgd avec une organisation en "tours" et enfin à l'horizon dégradé BTgd du bas-fond.

**\*Description de l'horizon BTgd avec une organisation en "tours".**

Sa texture est limoneuse avec quelques graviers de quartz, sa structure est prismatique peu nette à sous structure polyédrique. On y distingue trois types de plages :

- Les plages de couleur brune (9,25YR5/4) dominant (40% de la surface). Elles se présentent sous forme de tours, elles sont riches en éléments ferrugineux (nodules ou pellicules).

- Les plages blanches (6,25YR7/2) occupent 25% de la surface, soit sous forme de longues traînées verticales (glosses), soit sous forme de petites plages irrégulières, à l'intérieur des tours. Ces plages blanches sont moins cohérentes que le reste de l'horizon.

- Les plages rouilles (7,5YR5/8) forment essentiellement des liserés diffus entre les plages blanches et les plages brunes.

Cet horizon est peu poreux; il existe une grande hétérogénéité entre les plages blanches et brunes : dans les plages blanches, la porosité est uniquement fissurale en orientation verticale et revêtue de limons fins, alors que les plages brunes présentent surtout des pores tubulaires. Les racines sont peu abondantes et sont localisées dans les vides fissuraux des plages blanches.

### 3°) Localisation des échantillonneurs

Les échantillonneurs ont été placés de part et d'autre de la rupture de pente, sur une séquence équivalente à celle décrite par Bachelard et Robain (1985); ils ne fonctionnent que dans les horizons où il existe des eaux libres. C'est pour cette raison que nous n'en avons pas installé dans les horizons qui ne sont jamais engorgés.

La figure IV.3 montre la localisation des échantillonneurs qui ont été placés en fonction des observations des volumes à la tarière.

**\* SITE 6 ou SITE AMONT-** A l'amont de la rupture de pente, sont installés trois échantillonneurs :

- à 2,20 m dans l'arène qui se caractérise par de nombreuses taches blanches et rouilles en marbrures;

- à 1,70 m dans l'horizon de profondeur, compact et taché BTg;

- à 1,40 m dans le même horizon qu'à 1,70 m.

**\* SITE 3/4 ou SITE TALUS-** Juste au dessus du talus sont installés trois échantillonneurs :

- à 2,20 m dans l'arène;

- à 1,30 m dans l'horizon BTgd avec organisation "en tours";

- à 80 cm dans l'horizon Sg taché.

On notera que pour ce site, l'arène présente une texture plus grossière, qu'elle est plus riche en micas avec des zones gris-bleu métallique peut-être liées à une hétérogénéité de la roche mère.

\* SITE 1 ou SITE AVAL - Dans le replat à l'aval du décrochement, sont placés trois échantillonneurs :

- à 2,20 m dans l'arène, plus semblable à l'arène du site 6;
- à 85 cm dans l'horizon dégradé BTgd, que nous appellerons l'horizon dégradé aval dans la suite de ce travail;
- à 35 cm dans l'horizon dégradé blanchi Ea que nous appellerons horizon blanchi dans la suite de ce travail.

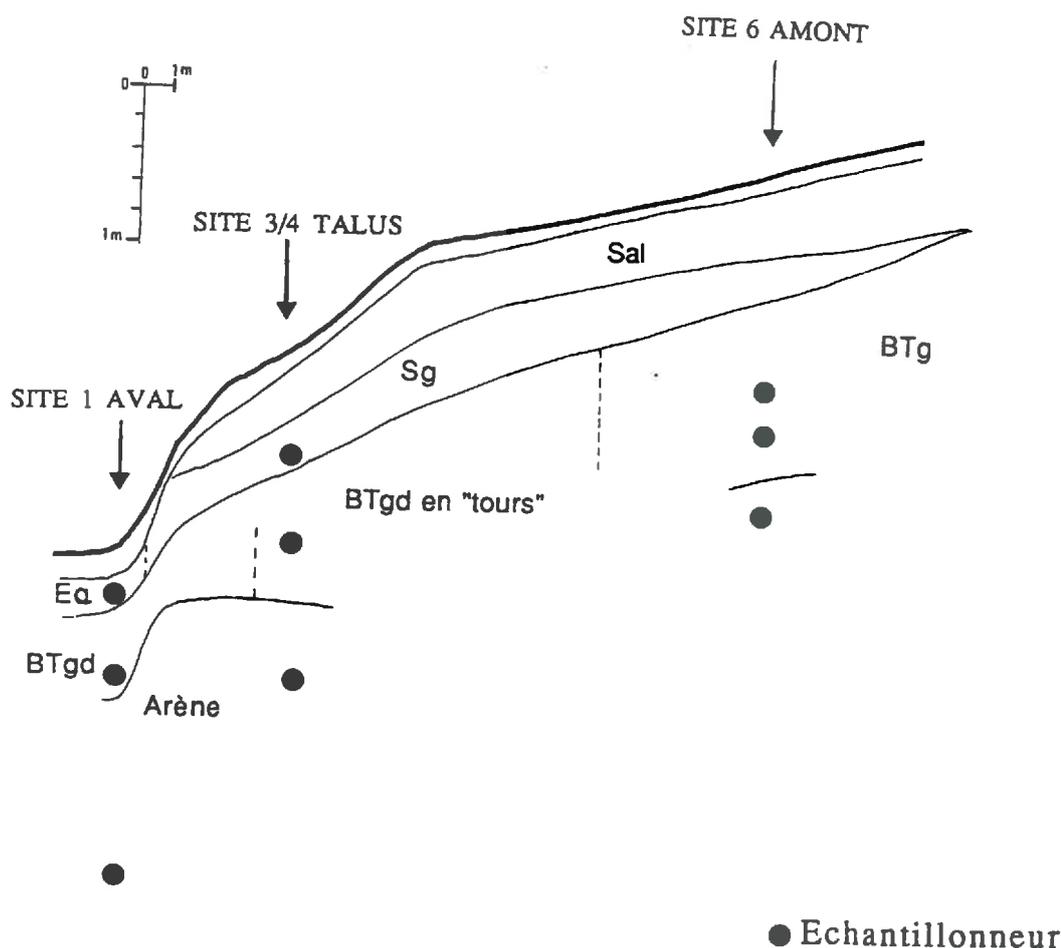
Chacun des sites est ainsi équipé d'échantillonneurs alignés perpendiculairement à la pente et espacés les uns des autres d'environ un mètre.

A chaque extraction des eaux du sol, l'eau de la source située à l'aval de la zone humide est également prélevée.

Deux pluviomètres totalisateurs sont installés (site 1 et site 3/4), afin de mesurer les précipitations tombées entre chaque prélèvement. Un troisième pluviomètre recueille les eaux de pluie pour les analyser.

Nous profitons également des tensiomètres installés lors d'une étude antérieure (Mérot, communication personnelle) pour surveiller les variations du niveau de la nappe.

Fig.IV.3 : Localisation des échantillonneurs à Fougères.



## II LE SITE DE QUINTIN

Le site étudié à Quintin appartient au bassin versant de la Noé-Sèche. Le bassin versant est essentiellement agricole; les plateaux et versants sont cultivés et les zones de bas-fond sont laissées en prairies permanentes. Les échantillonneurs sont placés dans la parcelle de La Touche (2-3 ha), qui a fait l'objet d'une analyse structurale détaillée (Thibaud et Widiatmaka, 1990).

### 1°) Morphologie du bassin versant

Le bassin versant de la Noé-Sèche est constitué par un ensemble de collines reliées entre elles par des pentes convexo-concaves. La parcelle de La Touche se situe sur un plateau de pente faible, avec accentuation de la pente vers l'aval.

### 2°) Les sols

Comme à Fougères, les sols se développent à partir d'une arène granitique surmontée d'une formation limoneuse. Une toposéquence a été établie (Thibaud et Widiatmaka, 1990) à partir d'un transect long de 240 m et présentant une dénivelée de 13 m. L'analyse montre que les différents horizons s'organisent en deux systèmes (Fig.IV.4) :

\* Sur le plateau et la pente : il s'agit d'un système présentant un passage latéral de sols sains à des sols hydromorphes, qui se répète une deuxième fois sur le versant ;

\* En bas de pente : un système colluvio-alluvial plus jeune se développe.

#### a) Sur le plateau et la pente

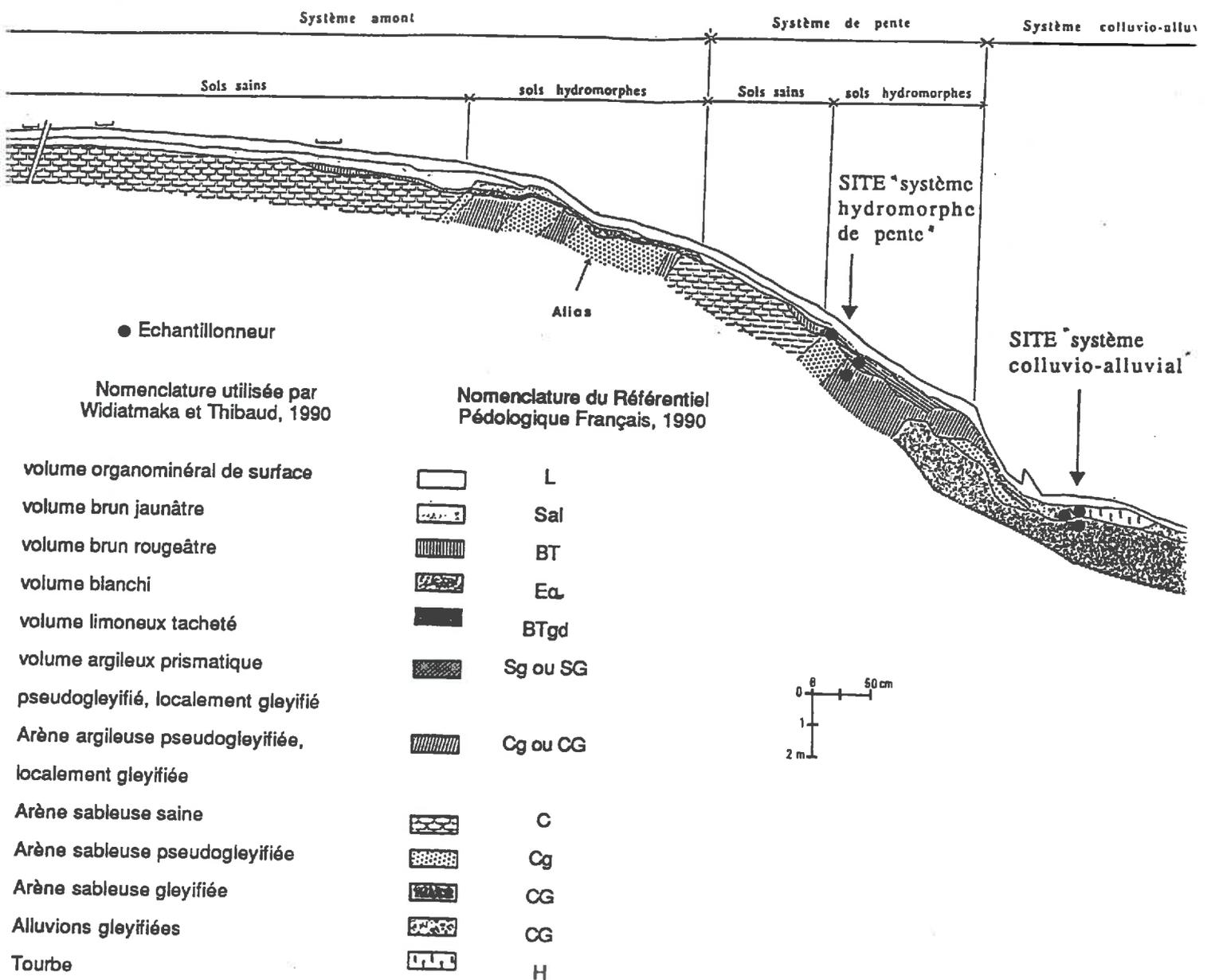
Différents processus pédologiques interviennent dans ces sols : lessivage, redistributions du fer, dégradation de sols bruns sous l'effet d'une hydromorphie qui semble liée à la présence d'une arène argileuse discordante par rapport à la topographie (Curmi *et al.*, 1990) et érosion des limons.

En amont, sur le plateau, on trouve des sols bruns acides et des sols bruns lessivés. Des horizons tachés et dégradés apparaissent, plus ou moins amincis par des phénomènes d'érosion en haut de la pente. Dans le versant, le même système se retrouve (Fig.IV.4). Les échantillonneurs ont été installés dans la partie hydromorphe du système de pente, qui se caractérise par la succession des horizons suivants (d'après les descriptions de Thibaud et Widiatmaka, 1990). Chaque horizon est nommé par rapport à la nomenclature du Référentiel Pédologique Français (1990).

de 0 à 30-40 cm : Un horizon L riche en matière organique, de couleur grisâtre (10YR4/2) présente des gaines rouilles (7,5YR4/6) autour des racines, ainsi que des taches ocres (7,5YR5/8) associées à la porosité et des taches grises (10YR5/2). Sa texture est limoneuse, sa structure est grenue, associée à une structure polyédrique. A sa base, un horizon de transition avec le volume sous-jacent apparaît, riche en matière organique, de couleur 10YR4-5/2 à 10YR4/4 et présentant des taches grises (10YR5-6/2) et des taches ocres (7,5 YR 5/8) associées à la porosité.

de 40 à 60 cm : Il s'agit d'un horizon Ea de teinte 2,5Y7/2, avec des taches ocres claires (7,5YR5/8 et 10YR5/8), aux limites diffuses. A l'interface avec le volume L, ce volume est plus riche en matière organique. Sa texture est limoneuse ( limon quartzeux), sa structure est massive ou lamellaire et sa porosité est faible.

Fig.IV.4 : Localisation des échantillonneurs à Quintin - La Noé-Sèche.  
 Toposéquence dessinée par Widiatmaka et Thibaud, 1990.



de 60 à 70 cm : L'horizon BTgd est constitué d'un ensemble de plages ocres (7,5YR6/8) de redistribution du fer, plus riches en argile et des plages blanches (10YR7/2) sous la forme de glosses. Par endroit, des petites zones de couleur brun grisâtre (10YR5/2) correspondent aux zones non dégradées. Sa texture est limoneuse, limono-argileuse dans les zones ocres.

de 70 à 100 cm : L'horizon tacheté Sg a une texture limono-argileuse sableuse. Les zones blanchies sont limoneuses et les zones plus ocres sont plus riches en argile. Sa structure est prismatique grossière nette, avec une forte compacité. Les faces des prismes sont grises (10YR7/2 à 2.5Y7/2), l'intérieur des prismes est à dominante ocre (7,5YR5/8). Cet horizon présente une couleur brune (10YR5/4) dans sa partie supérieure. Les transitions texturales avec les volumes sus et sous-jacents sont progressives depuis un pôle limoneux jusqu'à un pôle limono-argileux riche en éléments grossiers.

Vers 90 cm, dans les trous effectués à la tarière lors de la pose des échantillonneurs, la couleur évolue vers une teinte bleuâtre homogène; l'horizon est un SG.

de 100 à 130 cm : L'arène argileuse Cg est tachetée. Elle présente des taches ferrugineuses ocres (10YR6/8) à rouilles (5YR à 7,5YR5/8) à tendance plus argileuse. Les plages plus blanches sont de teinte 10YR7/2.

à partir de 130 cm : L'arène argileuse CG est gleyifiée (5Y, 5GY).

La texture de ces deux derniers volumes est nettement sablo-argileuse. La présence de nombreux graviers, altérés ou non, est caractéristique de l'arène. Ces éléments grossiers sont surtout des feldspaths partiellement altérés, des micas et des quartz anguleux de taille centimétrique. La structure est massive.

#### b) Le système colluvio-alluvial de bas de pente

En bas de pente, dans la zone de replat humide, les sols sont plus jeunes, développés sur un matériel colluvio-alluvial (constitué d'une alternance de bancs sableux dans des limons) et surmontant une arène sableuse. Localement, on observe un horizon tourbeux vers 30 cm de profondeur, sur une surface d'environ 100 m<sup>2</sup>.

##### \*Description du profil

de 30 à 60 cm : Sous l'horizon organo-minéral se développe une tourbe H de couleur noir-rougeâtre (10YR3/2), très riche en matière organique. Sa structure est à tendance polyédrique. Des bancs alluviaux plus argileux ou plus sableux s'intercalent dans l'épaisseur du volume.

de 60 à 90 cm: Le volume limoneux se distingue de la tourbe par une diminution de la teneur en matière organique et une couleur plus claire. Il est caractérisé par la présence de bancs plus sableux intercalés entre les limons. Il est constitué d'alluvions gleyifiées.

à partir de 90 cm : On passe à l'arène gleyifiée CG à texture sableuse (sables fins, sables grossiers et graviers centimétriques de feldspaths, quartz et micas) de couleur 5GY6/1 à 5G6/1.

### 3°) Localisation des échantillonneurs

#### a) Dans le système hydromorphe de pente

Sur le profil décrit ont été placés des échantillonneurs :

- à 150 cm de profondeur dans l'arène gleyifiée CG;
- à 100 cm de profondeur dans l'horizon argileux prismatique gleyifié SG;

- à 75 cm de profondeur dans l'horizon tacheté pseudogleyifié BTgd, que nous appellerons l'horizon limoneux taché dans la suite de ce travail

- Un échantillonneur a également été placé à 50 cm de profondeur, dans l'horizon dégradé blanchi Ea, sur la même parcelle mais sur une autre toposéquence et dans une position plus aval : le volume y est plus épais car non découpé par érosion. Nous appellerons ce volume l'horizon limoneux blanchi dans la suite de ce travail.

#### b) Dans le système colluvio-alluvial

Trois échantillonneurs alignés perpendiculairement à la toposéquence, ont été placés en bordure de la tourbe :

- à 50 cm de profondeur dans la tourbe H;
- à 80 cm de profondeur dans l'horizon alluvial gleyifié CG;
- à 100 cm de profondeur dans l'arène sableuse gleyifiée CG.

Un pluviomètre totalisateur est relevé régulièrement dans le même bassin versant. Nous avons également prélevé des eaux dans un ruisseau qui s'écoule perpendiculairement à la toposéquence étudiée et qui est situé entre la toposéquence (système de pente) et la zone de bas-fond (système colluvio-alluvial).

### III CALENDRIER DES PRELEVEMENTS

#### 1°) 1990 : Année de sécheresse.

La période de prélèvements des eaux libres du sol s'est étalée de novembre 1989 à janvier 1991 à Fougères et de février 1990 à janvier 1991 à Quintin, au cours d'une période beaucoup plus sèche que les années normales.

#### a) A Fougères

La pluviosité normale est de l'ordre de 900 mm par an. Les précipitations des années 1989 et 1990 sont données (Tab.IV.2), en comparaison avec la moyenne mensuelle établie sur la période 1966-1984.

Tableau IV.2 : Tableau comparatif des précipitations mensuelles à Fougères

	jan.	fev.	mar.	avr.	mai	juin	juil.	août	sept	oct.	nov.	dec.	total
Moy.a	90,6	81,9	74,5	50,6	89,3	54,1	52,2	56,0	80,9	85,3	95,3	91,5	902,2
1989b	38,0	99,6	108,3	65,0	39,5	40,5	35,5	17,0	30,9	31,7	65,5	126,4	697,9
1990b	85,5	140,7	12,1	48,3	22,6	55,0	35,3	16,0	35,5	133,2	78,8	74,2	737,2
1991b	84,4												

Moy a : moyenne calculée (mm) pour la période 1966-1984 sur données acquises à la station météorologique de Fougères.

b : pluies relevées en mm à la station météorologique de Fougères.

Les deux années consécutives 1989 et 1990 ont donc été nettement plus sèches que la normale. En 1990, ce sont les mois de mars, mai, juillet, août et septembre qui ont été les plus secs.

#### b) A Quintin

Les précipitations annuelles normales dépassent 950 mm et sont assez bien réparties dans l'année. Les mois les plus pluvieux sont novembre, décembre et janvier. Les précipitations de l'année 1990 n'ont été que de 688 mm. Les mois les

plus secs ont été mars, mai, juin, juillet, août, septembre et décembre. Janvier 1991 a été plus sec également (Tab.IV.3).

Tableau IV.3 : Tableau comparatif des précipitations mensuelles à la Noé-Sèche, Quintin

	jan.	fev.	mar.	avri	mai	juin	juil.	août	sept	oct.	nov.	dec.	total
Moy.a	121	99	82	63	66	55	47	59	82	88	111	121	994
1990b	125	126	10	84	34	48	16	8	25	103	94	17	684
1991b	58												

a : moyenne calculée (mm) pour la période 1955-1981 sur les données acquises à la station météorologique de Rostrenen.

b : calculées d'après les données horaires (mm) de la D.D.A. dans le bassin versant du Foeil voisin de celui de la Noé-Sèche.

## 2°) Calendrier des prélèvements à Fougères

Les prélèvements s'échelonnent de la fin octobre 1989 à septembre 1990, tous les mois ou tous les 15 jours. Une dernière série de prélèvements a été effectuée en janvier 1991. Les variations des hauteurs d'eau de la nappe sont données Fig.IV.5 et les précipitations par décades à la station météorologique de Fougères sur la Fig.IV.6 .

Le début des prélèvements est effectué dans une période où le niveau de la nappe est très bas (l'échantillonneur situé à l'aval dans l'horizon blanchi ne fonctionne pas). A partir de la mi-janvier, une période pluvieuse commence et le niveau de la nappe remonte brusquement entre le 17 janvier et le 7 février (Fig.IV.5). L'échantillonneur situé dans l'arène du talus fonctionne à partir du 17 janvier et les échantillonneurs aval dans l'horizon blanchi et talus dans l'horizon dégradé fonctionnent à partir du 19 janvier.

Le niveau maximum de la nappe est atteint en amont le 19 février et les deux échantillonneurs amont fonctionnent. On entre ensuite dans une période assez stable où le niveau de la nappe baisse légèrement. L'échantillonneur situé dans l'horizon compact taché à 1,40 m ne fonctionne plus dès le prélèvement du 6 mars. A partir du 20 avril, le niveau remonte suite à une période pluvieuse suivie d'une nouvelle période d'assèchement brutal. Au 14 mai, l'échantillonneur amont placé à 2,20 m dans l'arène et celui placé dans l'horizon dégradé à 1,40 m ne fonctionnent plus. Cette période correspond à une augmentation des températures de l'eau de la source de plus de deux degrés. Le niveau baisse encore légèrement et les échantillonneurs placés dans le site aval fonctionnent de moins en moins bien. L'échantillonneur situé dans l'horizon blanchi à 35 cm cesse de fonctionner à partir du 26 juin et celui qui est situé dans l'horizon dégradé ne fonctionne plus à partir du 17 septembre. Au mois de juillet, un nouvel épisode pluvieux provoque une remontée des eaux de la nappe; ceci permet de récolter à nouveau de l'eau dans l'échantillonneur placé à l'aval dans l'horizon blanchi à la date du 5 juillet. A noter qu'à partir du 13 avril 1990, les hêtres ont des feuilles.

Les températures mesurées dans l'eau de la source témoignent d'un réchauffement important aux mois d'août et septembre (12,5°C et 13,1°C).

Une dernière période de prélèvements est effectuée en janvier 1991, afin de vérifier des hypothèses émises lors de l'étude des résultats de l'année 1990. Le niveau de la nappe en janvier 1991 est plus haut qu'en janvier 1990. Tous les échantillonneurs placés dans le site 1 et ceux à 2,20 m et 1,30 m dans le site 3/4 (talus) fonctionnent.

Fig.IV.5 : Variations du niveau de la nappe à Fougères.

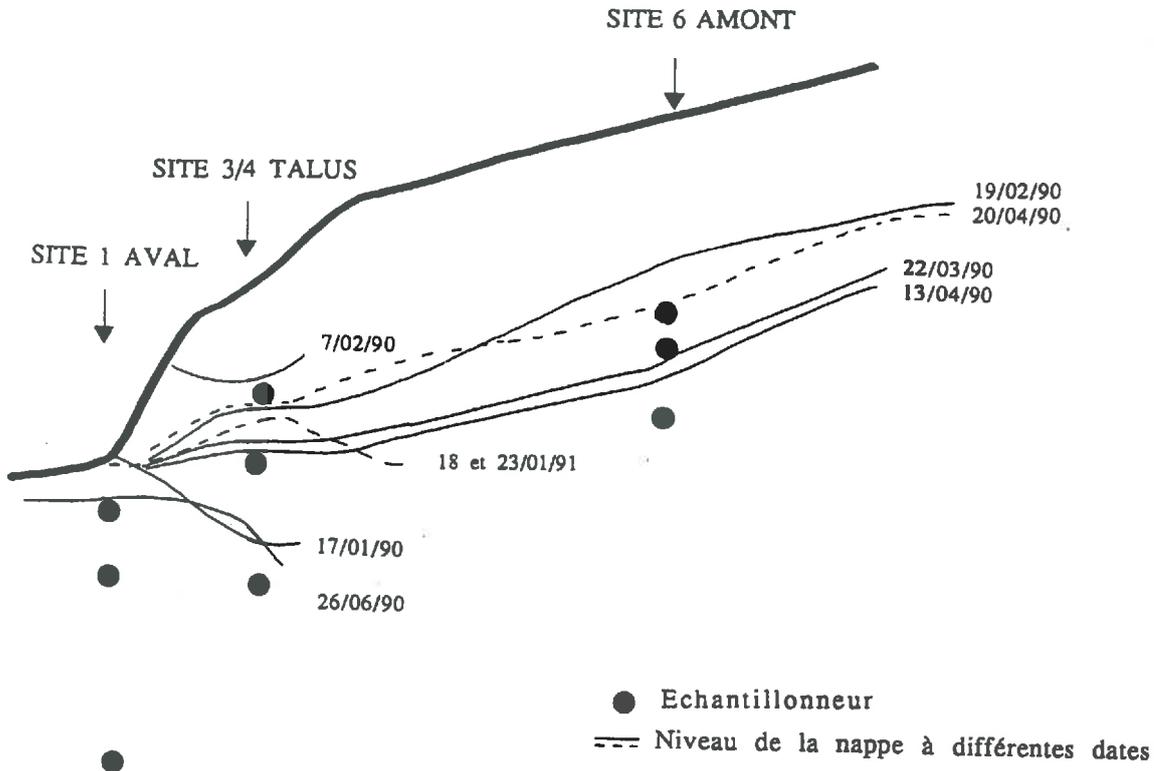
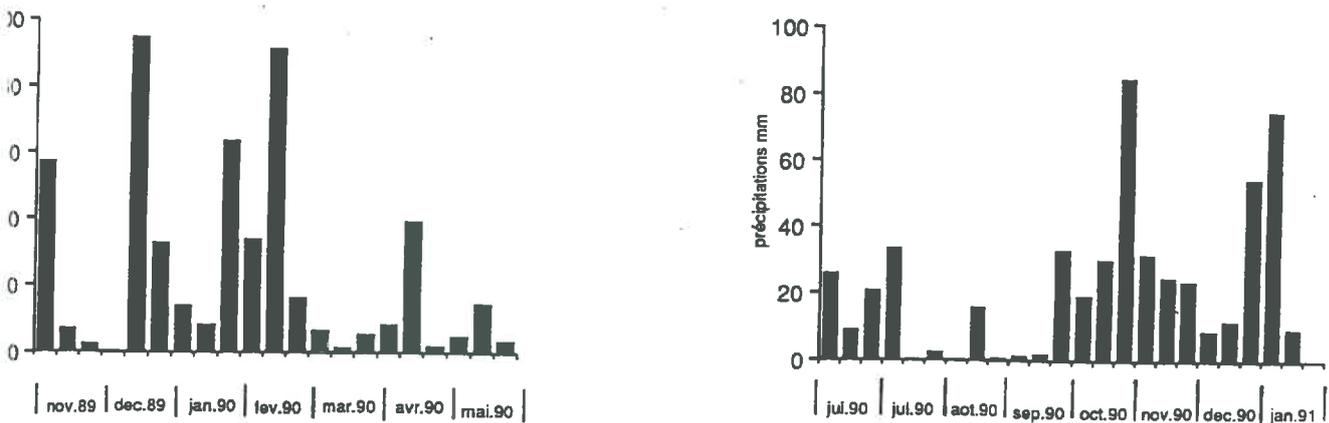


Fig.IV.6 : Précipitations par décades à la station météorologique de Fougères (en mm).



Conclusion : Les conditions de prélèvements sont résumées dans le Tab.IV.4. Les prélèvements commencent en octobre 1989 lorsque le niveau de la nappe est bas et les températures sont fraîches. A partir de janvier, le niveau de la nappe remonte, plus fortement entre le 17 janvier et le 7 février. Le niveau descend légèrement puis remonte au 20 avril 1990; un changement brutal dans les conditions hydriques du système s'opère entre les prélèvements du 20 avril et du 14 mai. On assiste à un brusque assèchement du sol, s'accompagnant d'un réchauffement. A partir de cette date, seuls les échantillonneurs placés dans les sites aval et dans l'arène talus continuent de fonctionner. Enfin, de mai à septembre, le niveau continue de baisser, surtout en août et septembre lorsque les températures sont maximales. La descente de la nappe constatée à partir du printemps est momentanément interrompue par un épisode pluvieux important à la fin du mois de juin.

Dans chacune des courbes présentées dans le chapitre suivant, différentes grandes périodes sont à différencier :

- du 26/10/89 au 17/01/90 : niveau minimum
- du 17/01/90 au 19/02/90 : remontée de la nappe verticale à l'aval puis vers l'amont
- 19/02/90 : niveau maximum
- du 6/03/90 au 20/04/90 : légère baisse ; à partir du 13 avril , sortie des feuilles sur les arbres
- 20/04/90 : réhumectation
- entre le 20/04/90 et le 14/05/90 : brutal assèchement du sol
- du 14/05/90 au 7/09/90 : descente du niveau de la nappe interrompue par une phase de réhumectation entre le 26/06/90 et le 5/7/90.
- 8/01/91 au 23/01/91 : période hivernale de remontée de la nappe.

L'échantillonneur placé dans l'arène du talus fonctionne différemment des autres. Il se remplit sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une dépression. Le prélèvement des eaux s'effectue sans qu'il soit nécessaire d'ouvrir la réserve d'air désoxygéné.

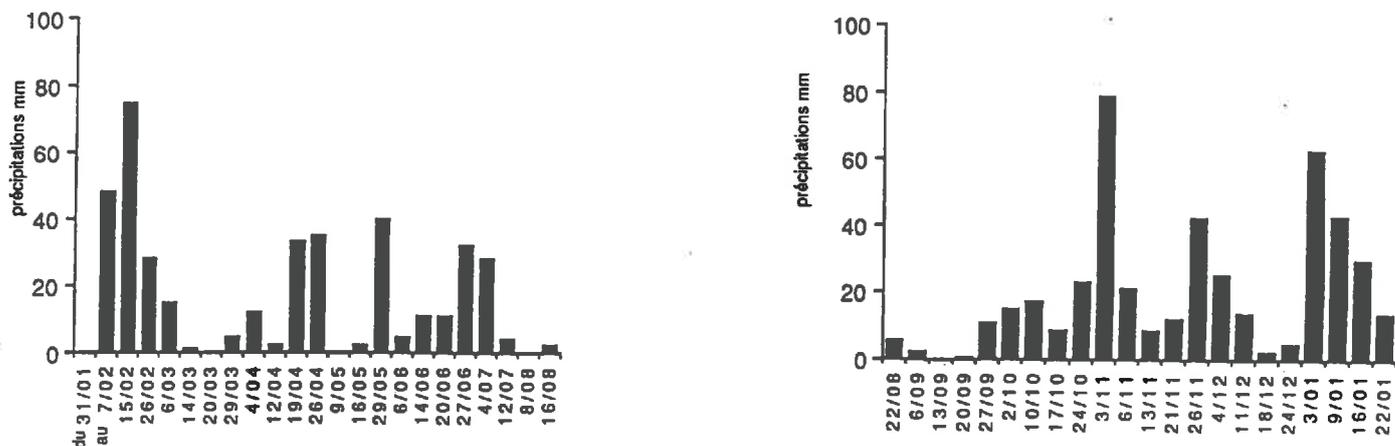
Tableau IV.4 : Récapitulatif des conditions de prélèvement à Fougères

Nb	DATE	Echantillonneurs qui fonctionnent	Situation de la nappe	Température eaux de la source	Pluiosité sur le site	
0	26/10/89	Aval 2m20 et 85 cm		ND		
1	6/11/89	Aval 2m20 et 85 cm		ND	42 mm	
2	30/11/89	Aval 2m20 et 85 cm	Remontée	ND	12 mm	
3	21/12/89	Aval 2m20, 85 cm et 35 cm	*	ND	68 mm	
4	12/1/90	Aval 2m20 et 85 cm		ND	41 mm	
5	17/1/90	Aval 2m20 et 85 cm talus 2m20	remontée en amont	ND	5,25 mm	
6	29/1/90	les mêmes qu'au 17/01 plus aval 35 cm et talus 3/4 1m30	forte remontée verticale à l'aval	ND	42,5 mm	
7	7/2/90	- -	- -	ND	29 mm	
8	19/2/90	les mêmes qu'au 7/02/90 plus site amont 1m40 et 2m20	Niveau maxi en amont	9,3°C	90 mm	
9	6/3/90	site amont 1m40 ne fonctionne plus	légère redescente mais nappe encore dans les trois arènes et talus à 1m30	9°C	20,5 mm	
10	22/3/90				1 mm	
11	13/4/90				10 mm	
12	20/4/90		Réhumectation entre 13/4 et 20/4	9°C	35 mm	
13	14/5/90	Talus 1m30 et amont 2m20 ne fonctionnent plus	Forte descente entre 20/4 et 14/5	10,9°C	2,5 mm	
14	22/5/90		descente	10,6°C	7,5 mm	
15	26/6/90	Site aval 35 cm ne fonctionne plus	*	11,1°C	37 mm	
16	5/7/90	site aval 35 cm fonctionne	rehumectation à l'aval	10,9°C	18 mm	
17	8/8/90	Site aval 35 cm ne fonctionne plus	Assèchement	12,5°C	1,5 mm	
18	7/9/90	Site aval 85 cm ne fonctionne plus	*	13,1°C	7 mm	
19	8/1/91	tous les échantillonneurs du site 1 et Site talus 2m20 et 1m30 fonctionnent	Recharge aval plus importante que l'année précédente à la même période	9,2°C	95 mm depuis le 20/12/90	
20	18/1/91			8,9°C		29 mm
21	23/1/91			8,7°C		6 mm

### 3°) Calendrier des prélèvements à Quintin - la Noé-Sèche

Les prélèvements s'échelonnent du 27 février au 15 août 1990, tous les mois ou tous les 15 jours pendant une période globale d'assèchement des sols. Une dernière série de prélèvements a été effectuée en janvier 1991. Les précipitations sur le bassin versant de la Noé-Sèche sont données Fig. IV.7.

Fig.IV.7 : Précipitations à Quintin, la Noé-Sèche (en mm).



On retiendra plusieurs dates : à partir du 10 avril (n°4), l'échantillonneur situé dans l'horizon limoneux taché ne fonctionne plus, puis après une période pluvieuse, l'échantillonneur fonctionne à nouveau pour un jour seulement de prélèvement : le 24 avril (n°5). A partir du 9 mai (n°6), une période d'assèchement commence. Les échantillonneurs situés dans l'horizon limoneux blanchi à 50 cm et la tourbe à 50 cm ne fonctionnent plus à partir du 18 mai (n°7). Entre le 16 mai et le 29 mai, un épisode pluvieux important intervient qui ne se traduit pas dans le fonctionnement des échantillonneurs. Un deuxième épisode pluvieux plus important commence à la fin du mois de juin (71 mm entre le 14 juin et le 4 juillet). Les mois de juillet et août sont des mois secs et chauds. Les échantillonneurs situés à 80 cm dans l'horizon alluvial intermédiaire et à 100 cm dans l'horizon argileux ne fonctionnent plus à partir du 15 août.

Une dernière série de prélèvements est effectuée en janvier 1991, période froide de remontée de la nappe. Les échantillonneurs situés sur la séquence, dans la partie hydromorphe du système de pente (à 150 cm, 100 cm et 75 cm de profondeur) ne sont plus utilisables car la location de la parcelle par le Laboratoire de Rennes a pris fin en octobre 1990 et le propriétaire a labouré la parcelle. Les échantillonneurs placés dans les zones de bas-fond restent utilisables et fonctionnent tous.

Les eaux du ruisseau sont échantillonnées les 27/02/90, 18/05/90, 30/05/90, 14/06/90, 19/07/90, 10/01/91, 16/01/91 et 21/01/91.

Conclusion : Les conditions de prélèvement sont résumées dans le Tab. IV.5.

Les prélèvements de 1990 ont lieu dans une période globale d'assèchement des sols :

-au 10/04/90 : l' échantillonneur situé à 75 cm dans l'horizon limoneux taché ne fonctionne plus.

-au 24/04/90 : Le même échantillonneur fonctionne de nouveau suite à un épisode pluvieux.

-entre le 24/04/90 et le 18/05/90 : Le temps chaud et sec fait que, à partir du 18/05/90, les échantillonneurs situés à l'aval à 50 cm dans les horizons limoneux blanchi et tourbe ne fonctionnent plus.

-entre le 18/05/90 et le 30/05/90 : épisode pluvieux.

-entre le 14/06/90 et le 19/07/90 : épisode pluvieux plus important.

-à partir du 19/07/90 : On entre dans une période chaude et sèche, les échantillonneurs placés dans l'horizon alluvial intermédiaire à 80 cm à l'aval et dans l'horizon argileux à 100 cm dans le système de pente ne fonctionnent plus au 15/08/90

Les prélèvements de janvier 1991 sont effectués dans une période hivernale de remontée de la nappe.

Tableau IV.5 : Récapitulatif des conditions de prélèvement à Quintin

DATE	N° de prélèvement	Echantillonneurs qui fonctionnent	METED	Températures eaux ruisseau	Pluies
27/2/90	1	tous		9,8°C	
15/3/90	2	tous		10,5°C	du 26/02 au 14/03 (16 mm)
20/3/90	3	tous			du 14/03 au 20/03 (0 mm)
10/4/90	4	l'échantillonneur placé dans l'hrz. lim. taché BTgd du système de pente ne fonctionne plus		10,5°C	du 20/03 au 12/04 (19 mm)
24/4/90	5	l'échantillonneur placé dans l'hrz. BTgd fonctionne à nouveau		10,5°C	EPISODE PLUVIEUX (68 mm entre 12/04 et 26/04)
9/5/90	6	l'échantillonneur placé dans l'hrz. BTgd ne fonctionne plus et tous fonctionnent moins bien			SEC
18/5/90	7	les échantillonneurs placés dans la tourbe et dans l'hrz. blanchi Ea ne fonctionnent plus		11,6°C	(2,4mm entre 26/04 et 16/05)
30/5/90	8	comme au 18/05			(40 mm entre 16/05 et 29/05)
14/6/90	9	comme au 30/05		11,6°C	(15,7 mm entre 29/05 et 14/06)
19/7/90	10	comme au 14/06		13,2°C	EPISODE PLUVIEUX (71 mm entre 14/06 et 04/07) puis très SEC
15/8/90	11	les échantillonneurs placés dans l'horizon argileux gleyifié et dans l'horizon alluvial gleyifié ne fonctionnent plus			très SEC
<b>FIN LOCATION PARCELLE</b>					
Seuls les échantillonneurs situés dans le système colluvio-alluvial et dans l'horizon limoneux blanchi Ea sont utilisables					
10/1/91	12	tous les échantillonneurs placés dans le système colluvio-alluvial et celui placé dans l'hrz. blanchi Ea fonctionnent		8,2°C	(43 mm du 03/01/91 au 09/01/91)
16/1/91	13	.		7,7°C	PERIODE DE GEL (30 mm du 09/01/91 au 16/01/91)
21/1/91	14	.		8,2°C	PERIODE DE GEL (14 mm du 16/01/91 au 22/01/91)

## CHAPITRE V - RESULTATS OBTENUS A FOUGERES

### I DESCRIPTION STATISTIQUE ET CHRONOLOGIQUE DES RESULTATS

Dans la description des données et les calculs effectués dans ce chapitre :

- Trois eaux de sol ont été éliminées, car elles se caractérisent par des teneurs en fer, aluminium, zinc, cuivre et manganèse beaucoup plus élevées (plus de 10 fois) que les teneurs observées dans toute la série prélevée par le même échantillonneur; ceci est vraisemblablement dû à un problème de filtration. En effet, le fait d'effectuer les filtrations sous pression d'azote dans les deux compartiments du module entraîne parfois des problèmes de fissuration du filtre.

Ainsi, les eaux prélevées dans l'arène aval au 21/12/89, les eaux prélevées dans l'horizon aval blanchi au 13/04/90 et les eaux de la source échantillonnée le 8/01/91 ont été éliminées des calculs et des descriptions.

-Les limites de détection données par le laboratoire d'analyse des sols d'Arras varient en fonction des séries traitées, et ces variations sont particulièrement gênantes pour les teneurs en manganèse et en aluminium. Les teneurs observées dans la plupart des eaux du sol et de la source sont inférieures à  $1,5 \cdot 10^{-6} M$  pour l'aluminium et à  $0,9 \cdot 10^{-6} M$  pour le manganèse. Les teneurs relatives à ces deux éléments dans la plupart des eaux traitées dans le dossier D3 sont donc nulles (à cause de la limite de détection trop élevée). Les valeurs nulles relatives à la série des eaux traitées dans le dossier D3 ont été retirées des calculs statistiques afin de ne pas fausser les résultats.

- Pour toutes les eaux traitées dans les séries D2, D5 et D6 (Tab.III.3), les teneurs en potassium sont de plus de 10 fois supérieures aux teneurs dans les eaux prélevées par les mêmes échantillonneurs mais analysées dans d'autres dossiers. Dans les eaux de la source par exemple, les teneurs passaient de environ  $25 \cdot 10^{-6} M$  à plus de  $255 \cdot 10^{-6} M$ . Ces eaux de source sont suivies par G. Bourrié depuis plusieurs années. Dans ces eaux, de novembre 1978 à janvier 1988, quel que soit le mois de prélèvement, 97% des teneurs en potassium sont inférieures à  $38 \cdot 10^{-6} M$ ; dans tous les cas, elles sont inférieures à  $102 \cdot 10^{-6} M$ . Nous avons renvoyé quelques eaux traitées dans le dossier D2 à analyser dans le dossier D3 pour vérification. Les teneurs en potassium données par le laboratoire d'analyses des sols de Arras diffèrent, pour les mêmes eaux d'un facteur 10. Toutes les teneurs en potassium ainsi surestimées ont été éliminées.

Enfin, signalons que l'échantillonneur placé dans le site 6, à 1,70 m de profondeur n'a jamais fonctionné.

#### 1°) Comparaison eaux de source-eaux libres du sol

Dans toutes les eaux étudiées, les éléments dosés se rangent dans le même ordre de concentration décroissant :

- pour les cations :  $Na (0,5 \cdot 10^{-3} M) > Ca \text{ et } Mg (0,1 \cdot 10^{-3} M) > K (0,02 \cdot 10^{-3} M) \gg Zn, Al \text{ et } Fe (\text{quelques } 10^{-6} M) > Mn (10^{-7} M) > Cu (< 10^{-7} M)$

- pour les anions et la silice :  $Cl (0,5 \cdot 10^{-3} M) > Si (0,3 \cdot 10^{-3} M) \gg SO_4 (< 0,1 \cdot 10^{-3} M) > NO_3 (0,03 \cdot 10^{-3} M) \gg H_3PO_4$

a) Comparaison des teneurs moyennes calculées sur l'ensemble des eaux du sol et des teneurs moyennes calculées sur les eaux de la source (Tab.V.1)  
L'ensemble des eaux de sol est un peu plus acide que les eaux de source, puisque la moyenne des pH calculée sur toutes les eaux de sol est de 5,65 alors que le pH moyen des eaux de la source est de 6,09.

Les eaux de la source sont plus riches en calcium, avec des teneurs pratiquement deux fois plus fortes ( $0,1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs en potassium sont toujours faibles, inférieures à  $0,025 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et les eaux de la source (moyenne de  $0,024 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) sont légèrement enrichies par rapport aux eaux du sol (moyenne de  $0,018 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les eaux de la source sont également beaucoup plus riches en phosphates (moyenne de  $0,657 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) que les eaux du sol (la plupart ont des teneurs inférieures à  $0,14 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Dans une moindre mesure, la silice est plus concentrée dans les eaux de la source (moyenne de  $0,334 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) que dans les eaux de sol (moyenne de  $0,255 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

Les teneurs en zinc des eaux de la source (moyenne de  $0,225 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) sont nettement plus faibles que celles de toutes les eaux du sol (moyenne de  $1,396 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Les eaux de la source sont également appauvries en sodium, magnésium, manganèse, cuivre et chlorures par rapport à l'ensemble des eaux du sol; mais ceci de façon moins nette que pour le zinc, car les eaux de la source ont pour ces éléments des concentrations du même ordre de grandeur que les eaux de sol les plus pauvres. Pour les nitrates, le fer, l'aluminium et les sulfates, les concentrations sont du même ordre de grandeur dans les deux types d'eaux.

Tableau V.1 : Composition chimique moyenne de l'ensemble des eaux du sol et des eaux de la source à Fougères

	pH	Mg <sup>2+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Ca <sup>2+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	K <sup>+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Na <sup>+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Fe <sub>tot</sub> 10 <sup>-6</sup> M	Fe <sub>tot</sub> 10 <sup>-6</sup> M	Al <sup>3+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Mn <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Cu <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Zn <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Si(OH) <sub>4</sub> 10 <sup>-3</sup> M	Cl <sup>-</sup> 10 <sup>-3</sup> M	HNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 10 <sup>-6</sup> M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 <sup>-3</sup> M
<b>Eaux de la source</b>																
moyenne	6,09	0,064	0,100	0,024	0,559	0,343	0,957	1,230	0,101	0,036	0,225	0,334	0,470	0,034	0,657	0,066
écart-type	0,27	0,007	0,009	0,004	0,018	0,131	0,704	0,839	0,124	0,016	0,160	0,022	0,030	0,052	0,230	0,017
nbre	17	17	17	11	17	17	17	15	12	16	16	14	17	17	17	14
mini	5,7	0,053	0,090	0,018	0,537	0,106	0	0	0	0,016	0	0,289	0,393	0	0,352	0,025
maxi	6,6	0,075	0,120	0,034	0,601	0,627	3,384	2,743	0,364	0,071	0,535	0,371	0,505	0,231	1,219	0,09
<b>Ensemble des eaux du sol</b>																
moyenne	5,65	0,097	0,061	0,018	0,722	0,268	2,128	3,648	0,596	0,097	1,396	0,255	0,684	0,024	0,177	0,091
écart-type	0,28	0,046	0,023	0,007	0,184	0,473	4,322	9,831	0,442	0,156	0,721	0,037	0,275	0,020	0,707	0,066
nbre	82	79	79	57	76	71	81	67	60	73	75	60	60	81	83	53
mini	4,6	0,056	0,025	0,008	0,446	0	0	0	0	0	0,336	0,129	0,405	0	0	0,012*
maxi	6,25	0,286	0,140	0,056	1,304	2,901	33,413	78,569	2,111	1,138	3,563	0,305	1,765	0,110	6,321	0,363

b) Matrice des corrélations entre éléments.

Deux matrices de corrélation ont été établies ; l'une est calculée sur les eaux de la source (Fig.V.1) et l'autre est calculée sur les eaux du sol (Fig.V.2).

Dans les deux cas, on observe une bonne corrélation entre l'aluminium et le cuivre ; les cations calcium, magnésium, sodium sont bien corrélés entre eux ; les nitrates et les chlorures sont corrélés négativement.

Fig. V.1 : Matrice de corrélation calculée à partir des eaux de source à Fougères (14 observations)

	Fe tot	Al	Mn	Ca	Mg	Na	H3PO4	HNO3	H2SO4	Cl	Cu	Zn	Silice	pH
Fe tot	1,000													
Al	0,445	1,000												
Mn	0,146	-0,251	1,000											
Ca	-0,431	-0,589*	0,204	1,000										
Mg	-0,225	-0,272	0,107	0,702**	1,000									
Na	-0,246	-0,674**	0,213	0,850**	0,511	1,000								
H3PO4	0,085	0,097	0,347	-0,279	-0,645*	-0,073	1,000							
HNO3	-0,033	-0,376	0,805**	0,394	0,344	0,496	0,286	1,000						
H2SO4	-0,319	-0,499	0,274	0,716**	0,640*	0,644*	-0,233	0,336	1,000					
Cl	0,014	0,142	-0,575*	-0,485	-0,424	-0,492	-0,092	-0,775**	-0,493	1,000				
Cu	0,537*	0,769**	-0,377	-0,619*	-0,284	-0,614*	0,098	-0,417	-0,484	0,099	1,000			
Zn	-0,154	-0,039	-0,137	0,499	0,345	0,448	-0,022	0,029	0,040	0,076	-0,229	1,000		
Silice	0,256	-0,332	0,186	0,189	-0,237	0,474	0,481	0,236	0,223	-0,086	-0,440	0,068	1,000	
pH	0,140	-0,105	0,089	-0,076	-0,451	0,220	0,599*	-0,053	-0,024	0,157	-0,012	0,046	0,770**	1,000

\*r significatif à P=95%

\*\*r significatif à P=99%

Fig. V.2 : Matrice de corrélation calculée à partir des eaux de sol à Fougères (48 observations)

	Fe tot	Al	Mn	Ca	Mg	Na	H3PO4	HNO3	H2SO4	Cl	Cu	Zn	Silice	pH
Fe tot	1,000													
Al	0,196	1,000												
Mn	0,314*	0,479**	1,000											
Ca	0,240	-0,203	0,200	1,000										
Mg	0,172	0,343*	0,391**	0,737**	1,000									
Na	0,111	-0,149	0,001	0,510**	0,364*	1,000								
H3PO4	0,069	-0,059	0,028	0,234	0,003	0,084	1,000							
HNO3	0,300*	0,057	0,174	-0,221	-0,218	-0,142	0,012	1,000						
H2SO4	0,019	0,042	-0,213	-0,055	-0,198	0,624**	0,281	0,071	1,000					
Cl	0,159	-0,016	0,210	0,760**	0,799**	0,406**	0,008	-0,372**	-0,288*	1,000				
Cu	0,056	0,757**	0,391**	-0,207	0,233	-0,087	0,014	0,020	-0,013	-0,012	1,000			
Zn	0,081	0,180	0,349*	0,108	0,134	0,016	0,381**	0,017	-0,031	0,115	0,421**	1,000		
Silice	0,185	-0,354*	-0,100	0,069	-0,422**	0,174	0,471**	0,255	0,482**	-0,279	-0,374**	0,076	1,000	
pH	0,089	-0,167	0,124	-0,394**	-0,559**	0,138	0,082	0,401**	0,380**	-0,427**	0,015	0,186	0,371*	1,000

\*r significatif à P=95%

\*\*r significatif à P=99%

Dans les eaux de la source, on note de bonnes corrélations entre les phosphates et le pH, entre les phosphates et le magnésium (corrélation négative), entre les sulfates et le calcium et entre les sulfates et le magnésium. Le cuivre est également bien corrélé dans les eaux de source, positivement avec le fer, négativement avec le calcium et le sodium.

Dans les eaux du sol, on observe de bonnes corrélations pour les cations métalliques entre eux et le fer et les nitrates sont bien corrélés. Les sulfates et les phosphates sont beaucoup moins bien corrélés avec les cations dans les eaux de sol que dans les eaux de source. Les cations calcium, magnésium et sodium sont fortement corrélés avec les chlorures, alors que cette corrélation est beaucoup moins bonne mais surtout de signe opposé dans les eaux de la source.

## 2°) Comparaison des eaux provenant des différents échantillonneurs.

Les variables statistiques suivantes sont données dans le tableau V.2 pour les eaux prélevées dans chaque échantillonneur: nombre de mesures prises en compte, valeurs minimales et maximales, moyenne et écart-type ( $\sigma_{n-1}$ ).

Tableau V.2 : Composition chimique moyenne de chaque type d'eau de sol à Fougères

	pH	Mg <sup>2+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Ca <sup>2+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	K <sup>+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Na <sup>+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Ferree 10 <sup>-6</sup> M	Fetot 10 <sup>-6</sup> M	Al <sup>3+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Mn <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Cu <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Zn <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Si(OH) <sub>4</sub> 10 <sup>-3</sup> M	Cl <sup>-</sup> 10 <sup>-3</sup> M	HNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 10 <sup>-6</sup> M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 <sup>-3</sup> M
<b>SITE 1 - AVAL</b>																
- horizon blanchi Ec (35 cm)																
moyenne	5,35	0,126	0,065	0,017	0,738	0,780	2,217	8,667	0,148	0,130	1,221	0,260	0,666	0,023	0,084	0,114
écart-type	0,33	0,069	0,036	0,005	0,181	0,526	1,474	6,303	0,148	0,126	0,485	0,025	0,100	0,010	0,142	0,056
nbre	12	11	11	8	10	11	11	11	8	11	11	10	10	11	11	9
mini	4,6	0,056	0,027	0,010	0,549	0	0,967	4,447	0	0,030	0,561	0,210	0,56	0	0	0,053
maxi	5,9	0,286	0,140	0,024	1,078	2,074	5,766	26,055	0,400	0,478	2,172	0,299	0,81	0,040	0,423	0,206
- horizon dégradé BTgd (85 cm)																
moyenne	5,84	0,073	0,056	0,019	0,764	0,442	2,377	1,510	0,275	0,090	1,392	0,284	0,552	0,034	0,435	0,162
écart-type	0,23	0,010	0,010	0,004	0,227	0,755	3,584	2,207	0,122	0,098	0,615	0,014	0,085	0,027	1,396	0,094
nbre	19	17	17	15	17	14	19	14	13	17	16	13	13	18	20	10
mini	5,5	0,063	0,047	0,016	0,550	0	0	0	0,127	0	0,413	0,249	0,475	0	0	0,065
maxi	6,25	0,105	0,080	0,030	1,304	2,901	15,077	8,710	0,528	0,308	2,523	0,305	0,669	0,094	6,321	0,363
- arène (2,20 m)																
moyenne	5,83	0,060	0,050	0,020	0,662	0,054	0,863	1,140	0,740	0,047	1,343	0,282	0,443	0,024	0,182	0,100
écart-type	0,19	0,002	0,002	0,010	0,200	0,071	1,380	2,308	0,106	0,034	0,675	0,023	0,019	0,024	0,277	0,036
nbre	17	19	19	15	18	16	19	15	15	17	18	11	11	19	19	10
mini	5,55	0,057	0,047	0,016	0,502	0	0	0	0,808	0	0,336	0,228	0,414	0	0	0,067
maxi	6,2	0,087	0,055	0,066	1,303	0,233	5,640	8,288	0,113	0,113	2,416	0,305	0,476	0,110	1,141	0,168
<b>SITE 3/4 - TALUS</b>																
- horizon dégradé avec organisation en tours BTgd (1,30 m)																
moyenne	5,57	0,140	0,091	0,021	0,841	0,124	6,539	2,922	1,260	0,083	1,983	0,264	0,837	0,016	0,120	0,056
écart-type	0,18	0,030	0,020	0,006	0,080	0,148	10,092	3,401	0,332	0,070	0,917	0,013	0,310	0,010	0,166	0,022
nbre	10	10	10	5	9	8	10	9	9	8	9	7	7	10	10	6
mini	5,35	0,103	0,070	0,016	0,743	0	0	0,441	0,801	0,017	1,055	0,243	0,754	0	0	0,028
maxi	5,8	0,200	0,127	0,030	0,971	0,338	33,413	8,266	1,768	0,195	3,583	0,283	1,630	0,029	0,430	0,075
- arène																
moyenne	5,55	0,116	0,065	0,017	0,700	0,065	1,006	0,517	0,471	0,079	1,085	0,216	0,891	0,018	0,009	0,043
écart-type	0,18	0,037	0,021	0,002	0,155	0,116	1,386	0,586	0,172	0,113	0,552	0,017	0,353	0,014	0,037	0,018
nbre	18	18	18	12	18	17	18	13	13	18	18	15	15	18	18	15
mini	5,3	0,062	0,032	0,012	0,448	0	0	0,286	0,011	0,443	0,182	0,405	0	0	0	0,012
maxi	5,9	0,198	0,112	0,019	1,075	0,333	5,193	2,038	0,947	0,488	2,753	0,241	1,765	0,049	0,155	0,091
<b>SITE 6 - AMONT</b>																
- arène (2,20 m)																
moyenne	5,63	0,072	0,035	0,010	0,643	0,169	0,573	2,113	0,291	0,030	2,401	0,223	0,594	0,030	0,062	0,051
écart-type	0,26	0,002	0,011	0,002	0,070	0,138	0,512	1,677			1,449	0,026	0,036	0,028	0,123	0,052
nbre	5	3	3	4	3	4	3	2	1	1	2	3	3	4	4	2
mini	5,3	0,070	0,027	0,008	0,584	0	0	0,827			1,378	0,195	0,555	0,011	0	0,051
maxi	5,9	0,075	0,047	0,013	0,720	0,304	0,985	3,299			3,426	0,246	0,627	0,071	0,247	0,066
- horizon taché BTg (1,40m)																
prélèvement du 19/02/90	5,55	0,195	0,025		0,508		1,218	73,589	2,111	1,138	2,861	0,129	0,628	0,018		0,071

a) le pH :

Les eaux de la source ont un pH voisin mais cependant légèrement supérieur à toutes les eaux de sol; celles-ci peuvent être subdivisées en 3 sous groupes. Les eaux prélevées à l'aval dans l'horizon dégradé et dans l'arène ont des pH un peu plus acides que l'eau de source (moyennes respectives de 5,84 et 5,83). Les eaux prélevées dans les deux horizons du talus ont une acidité équivalente l'une par rapport à l'autre et sont encore un peu plus acides que le premier groupe (moyenne de 5,55 et 5,57). C'est dans les eaux prélevées dans l'horizon supérieur aval blanchi que le caractère acide est le plus fort (moyenne de 5,35).

b) les cations

Les teneurs en magnésium dans les eaux de sol sont comprises entre  $0,06 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $0,29 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . On peut distinguer 2 groupes d'eaux de sol :

- Les eaux prélevées dans l'arène aval, l'arène amont et l'horizon dégradé aval se caractérisent par des teneurs peu variables dans le temps, du même ordre de grandeur que les eaux de source ( $0,06$  à  $0,08 \cdot 10^{-3} \text{M}$ );

- Les eaux prélevées dans l'horizon aval blanchi et dans les deux horizons du talus se distinguent par des teneurs beaucoup plus variables. Les plus faibles teneurs sont du même ordre de grandeur que celles du premier groupe et les plus fortes atteignent  $0,29 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans les eaux de l'horizon aval blanchi et environ  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans les eaux de l'arène prélevées au niveau du talus. Les eaux prélevées dans l'horizon dégradé avec organisation en "tours" du talus se caractérisent par des teneurs comprises entre  $0,10 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $0,20 \cdot 10^{-3} \text{M}$  (moyenne de  $0,14 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

La teneur observée dans l'horizon compact taché amont le 19 février est plus forte que les teneurs dans toutes les autres eaux au même jour de prélèvement, elle est de  $0,19 \cdot 10^{-3} \text{M}$ .

Les teneurs en calcium sont comprises entre  $0,027 \cdot 10^{-3}$  et  $0,14 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . Avec quelques nuances, les eaux de sol se divisent en deux groupes identiques à ceux décrits en ce qui concerne les teneurs en magnésium.

- Les teneurs en calcium observées dans les eaux prélevées dans l'arène aval et l'horizon dégradé aval sont faibles et peu variables par rapport aux autres (entre  $0,05$  et  $0,08 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

- Les teneurs observées dans les eaux prélevées dans les deux horizons du talus et l'horizon blanchi aval se caractérisent par des teneurs beaucoup plus variables dans le temps, et atteignent des valeurs de l'ordre de  $0,125 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . Les eaux de l'horizon dégradé avec une organisation en "tours" du talus sont toujours plus riches que les eaux du premier groupe (moyenne de  $0,091 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les eaux de l'arène du talus et de l'horizon blanchi aval se caractérisent par des teneurs très variables, avec des minima (respectivement  $0,032 \cdot 10^{-3}$  et  $0,027 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) inférieurs à ceux des eaux du premier groupe et des maxima de l'ordre de  $0,11 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans les eaux de l'arène du talus et de  $0,14 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans les eaux prélevées dans l'horizon aval blanchi.

- Par contre, les eaux du sol sont toujours moins riches que les eaux de la source et les eaux prélevées dans l'arène amont se caractérisent par les teneurs les plus faibles, parmi toutes les eaux étudiées (moyenne de  $0,035 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

Le prélèvement effectué dans l'horizon taché compact amont se caractérise par une valeur faible ( $0,025 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) équivalente à la teneur de l'eau prélevée dans l'arène amont à la même date ( $0,029 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

Les teneurs en potassium sont équivalentes et relativement constantes dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé aval, l'arène aval et l'arène du talus (les moyennes respectives sont  $0,019$  ;  $0,020$  et  $0,017 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), alors que les teneurs observées dans les eaux de l'horizon aval blanchi sont beaucoup plus variables, avec des teneurs maximales et minimales "encadrant" les teneurs du premier groupe (moyenne de  $0,017 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs les plus faibles sont observées dans les eaux de l'arène amont (moyenne de  $0,010 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

Nous ne décrivons pas les teneurs en sodium observées dans les eaux de l'horizon dégradé aval et de l'arène car beaucoup de valeurs nous semblent douteuses (pollutions par le dithionite de sodium au moment du prélèvement). Les valeurs varient entre  $0,446 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $1,087 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . Les teneurs observées dans les eaux de l'horizon aval blanchi et de l'arène du talus se caractérisent par une variation plus grande que dans les eaux de la source. Elles varient de  $1,076 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,549 \cdot 10^{-3} \text{M}$  (moyenne de  $0,738 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) dans les eaux prélevées dans l'horizon aval blanchi et de  $0,446 \cdot 10^{-3}$  à  $1,075 \cdot 10^{-3} \text{M}$  (moyenne de  $0,70 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) dans les eaux de l'arène du talus. Les eaux les plus riches en sodium sont prélevées dans l'horizon dégradé avec organisation en "tours" du talus (moyenne de  $0,841 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les eaux prélevées dans le site amont se caractérisent par des teneurs légèrement supérieures aux teneurs des eaux de la source (moyenne de  $0,643 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Le prélèvement effectué le 19 février 1990 dans les eaux de l'horizon compact taché amont se distingue par sa teneur en sodium qui constitue la valeur minimale observée dans les eaux étudiées à la même date ( $0,508 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

Les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont relativement faibles dans toutes les eaux prélevées, surtout dans les eaux des arènes. De l'amont vers l'aval, les teneurs moyennes respectives dans les eaux des arènes sont de  $0,169 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , de  $0,065 \cdot 10^{-6} \text{M}$  et de  $0,054 \cdot 10^{-6} \text{M}$ . Les eaux prélevées dans l'horizon aval blanchi sont les plus concentrées en fer ferreux réactif (moyenne de  $0,780 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Les eaux prélevées dans les horizons B dégradés du talus et de l'aval se caractérisent par des teneurs beaucoup plus variables (valeurs inférieures à la limite de détection à des valeurs supérieures à celles observées dans les eaux de l'horizon aval blanchi). De l'amont vers l'aval dans l'horizon B dégradé, les moyennes passent de  $0,124 \cdot 10^{-6}$  à  $0,442 \cdot 10^{-6} \text{M}$ .

Les teneurs en fer total correspondent à toutes les formes ferreuses et ferriques en solution après traitement de la solution filtrée à l'acide chlorhydrique 1%. On note une très grande variabilité dans les teneurs observées, même pour les eaux prélevées par le même échantillonneur et il est très difficile de différencier les eaux du sol les unes par rapport aux autres. Les teneurs en fer total observées dans les eaux prélevées dans l'horizon aval blanchi sont moins variables au cours du temps que dans les autres eaux du sol. Les variations les plus importantes sont observées

dans les eaux prélevées dans les horizons B dégradés aval (minimale inférieure à la limite de détection et maximale de  $15,077.10^{-6}M$ ) et talus (minimale inférieure à la limite de détection et maximale de  $33,41.10^{-6}M$ ).

Pour les teneurs en aluminium, parmi toutes les eaux prélevées, les eaux de l'horizon aval blanchi se distinguent très nettement par une forte concentration en aluminium (moyenne de  $8,667.10^{-6}M$ ). Le seul prélèvement d'eau de l'horizon compact taché amont effectué le 19 février donne des teneurs en aluminium encore plus élevées :  $73,569.10^{-6}M$ .

Dans les autres eaux étudiées, les teneurs en aluminium sont plus faibles que celles des eaux de la source mais on observe quelques teneurs pics supérieures à  $7,5.10^{-6}M$  qui augmentent les valeurs moyennes données dans le Tableau V.2 Pour pouvoir comparer chaque type d'eau, les moyennes recalculées sans les valeurs pics sont données dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Teneurs moyennes en aluminium, recalculées sans les valeurs "pic" dans chaque type d'eau étudiée à Fougères (exprimées en  $10^{-6}M$ ).

	AVAL					TALUS			AMONT
	blanchi	dégradé	dégradé	arène	arène	dégradé	dégradé	arène	arène
		toutes	sans pic	toutes	sans pic		sans pic		
n	11	14	13	15	14	9	7	13	2
mini	4,45	0	0	0	0	0,44	0,44	0	0,93
maxi	26,05	8,71	2,47	9,27	1,82	9,27	2,71	2,04	et
moy.	8,67	1,51	0,96	1,14	0,56	2,92	1,26	0,52	3,30
$\sigma$	6,30	2,21	0,79	2,31	0,54	3,40	0,93	0,59	

Une fois écartées les valeurs pics, il apparaît que les eaux prélevées dans les arènes sont plus pauvres (moyenne de l'ordre de  $0,55.10^{-6}M$ ) que les eaux prélevées dans les horizons dégradés (moyenne de l'ordre de  $1,3.10^{-6}M$ ).

Les eaux du sol sont toutes plus riches en manganèse que les eaux de la source et se distinguent bien les unes par rapport aux autres ; de plus, les teneurs en manganèse sont moins variables, pour un même type d'eau, que les teneurs en fer et aluminium.

Dans le site aval, plus les eaux sont prélevées en profondeur et plus elles sont riches en manganèse (de haut en bas, les moyennes sont de  $0,148.10^{-6}$ ;  $0,275.10^{-6}$  et  $0,74.10^{-6}M$ ). On observe une différenciation inverse dans les eaux prélevées dans les sites talus et amont ; dans le talus, la moyenne des teneurs en manganèse des eaux de l'arène est de  $0,471.10^{-6}M$  alors qu'elle est de  $1,26.10^{-6}M$  dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé avec une organisation en "tours". A la date du 19 février, la teneur est de  $2,111.10^{-6}M$  dans l'eau prélevée dans l'horizon compact taché et de  $0,291.10^{-6}M$  dans l'eau de l'arène.

Les teneurs en cuivre sont généralement inférieures à  $0,16.10^{-6}M$ , il n'existe pas de différenciation très nette des eaux de sol les unes par rapport aux autres.

Dans le site aval, les eaux de l'arène se caractérisent par les teneurs les plus faibles et les plus stables (moyenne de  $0,047.10^{-6}M$ ). Les eaux prélevées dans l'horizon

aval blanchi sont plus riches (moyenne de  $0,13 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et les eaux prélevées dans l'horizon dégradé se caractérisent par une plus grande variabilité des teneurs dans le temps (valeur minimale < limite de détection ; valeur maximale de  $0,308 \cdot 10^{-6} \text{M}$  ; moyenne de  $0,090 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Ce comportement n'est pas sans rappeler celui décrit pour le fer total un peu plus haut.

Dans les prélèvements effectués dans le site talus, les eaux de l'arène ont des teneurs équivalentes à celles des eaux de l'arène aval mais les teneurs sont plus variables puisque l'on observe trois pics, deux à environ  $0,018 \cdot 10^{-6} \text{M}$  et un troisième à  $0,488 \cdot 10^{-6} \text{M}$ . Les eaux prélevées dans l'horizon dégradé avec organisation en "tours" du talus ont des concentrations équivalentes à celles de l'arène (moyenne de  $0,083 \cdot 10^{-6} \text{M}$ )

Pour les eaux prélevées dans le site amont, on ne dispose que d'une valeur pour chacun des échantillonneurs : l'eau prélevée dans l'arène a une concentration équivalente à celle des eaux des autres arènes ( $0,030 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) alors que l'eau prélevée dans l'horizon compact taché serait beaucoup plus riche en cuivre ( $1,138 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) que les autres eaux du sol (même constatation pour l'aluminium et le manganèse).

Les eaux du sol sont nettement plus riches en zinc que les eaux de la source. Les eaux prélevées dans le site aval ont globalement des concentrations équivalentes, les teneurs passent de haut en bas de teneurs moyennes de  $1,221 \cdot 10^{-6} \text{M}$  à  $1,392 \cdot 10^{-6} \text{M}$  et à  $1,343 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Dans le site talus, les eaux de l'arène sont moins riches en zinc que celles de l'arène aval (moyenne de  $1,085 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) et également moins riches que les eaux prélevées dans l'horizon dégradé avec organisation en "tours" sus-jacent. Ces dernières représentent les eaux les plus riches en zinc dans les périodes hivernales, avec les eaux extraites du site aval. Les eaux extraites le 19/02 de l'horizon amont compact taché sont plus riches en zinc ( $2,661 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) que les autres eaux étudiées, mais de façon nettement moins marquée que pour l'aluminium, le manganèse et le cuivre.

### c) la silice

Les teneurs en silice dans les eaux du sol sont toujours inférieures à celles des eaux de la source. Les eaux s'enrichissent de l'amont vers l'aval : dans les arènes talus et amont, les eaux ont des concentrations équivalentes (moyennes respectives de  $0,216 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et de  $0,223 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) alors que les eaux prélevées dans l'arène aval se caractérisent par une moyenne supérieure ( $0,28 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les eaux prélevées dans l'horizon compact taché de l'amont se distinguent par une teneur très faible en silice ( $0,129 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et, lorsque l'on passe vers l'aval à un horizon plus dégradé, les teneurs en silice augmentent puisque l'on passe à une valeur moyenne de  $0,264 \cdot 10^{-3} \text{M}$  pour les eaux extraites dans l'horizon dégradé avec organisation en "tours" du talus à une moyenne de  $0,284 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans l'horizon dégradé du site aval. Verticalement au sein d'un même site, on n'observe pas de tendance générale puisque, à l'amont et pour le prélèvement uniquement du 19 février, les eaux de l'arène sont plus riches ( $0,229 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) que les eaux prélevées dans l'horizon compact taché sus-jacent ( $0,129 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) alors que l'on observe un enrichissement dans

l'horizon dégradé avec organisation en "tours" (moyenne de  $0,264 \cdot 10^{-3}M$ ) par rapport aux eaux de l'arène (moyenne de  $0,216 \cdot 10^{-3}M$ ) dans les prélèvements effectués dans le site talus. A l'aval les eaux prélevées dans l'horizon dégradé sont toujours un peu plus riches (moyenne de  $0,284 \cdot 10^{-3}M$ ) que les eaux prélevées dans l'arène (moyenne de  $0,282 \cdot 10^{-3}M$ ) alors que les teneurs observées dans l'horizon blanchi supérieur sont plus faibles (moyenne de  $0,26 \cdot 10^{-3}M$ ) et plus variables que les deux autres.

#### d) les anions

Toutes les eaux du sol sont plus riches en chlorures que les eaux de la source, exceptées les eaux prélevées dans l'arène aval (moyenne de  $0,443 \cdot 10^{-3}M$ ).

Les teneurs en chlorures dans les eaux du sol sont comprises entre  $0,4 \cdot 10^{-3}M$  et  $1,6 \cdot 10^{-3}M$  et on peut distinguer deux groupes d'eaux du sol :

- Les eaux prélevées dans l'arène aval et l'horizon dégradé aval se caractérisent par des teneurs faibles, de l'ordre de grandeur des teneurs observées dans les eaux de la source et peu variables. Les teneurs mesurées dans l'eau de l'arène sont inférieures à celles de la source et très peu variables (moyenne de  $0,443 \cdot 10^{-3}M$ ). Les teneurs dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé aval sont plus fortes que celles de l'eau de source (moyenne de  $0,552 \cdot 10^{-3}M$ ) et sont plus variables que celles de l'arène aval.

- Les eaux prélevées dans le talus et dans l'horizon blanchi aval se caractérisent par des teneurs beaucoup plus variables : les plus faibles teneurs sont du même ordre de grandeur que les teneurs dans les eaux du premier groupe et les plus fortes atteignent des valeurs de  $0,8 \cdot 10^{-3}M$  pour les eaux de l'horizon aval blanchi, et dépassent  $1,6 \cdot 10^{-3}M$  dans les eaux prélevées dans le talus.

Les teneurs dans les eaux prélevées dans le site amont restent du même ordre de grandeur que celles du site aval : pour les eaux de l'arène la moyenne est de  $0,594 \cdot 10^{-3}M$ . Les eaux prélevées le 19/02/90 dans l'horizon compact taché sont plus riches ( $0,628 \cdot 10^{-3}M$ ) que les eaux de l'arène ( $0,555 \cdot 10^{-3}M$ ).

Le comportement des ions chlorures dans chacune des eaux étudiées est tout à fait comparable à celui des ions magnésium.

La majeure partie des teneurs en nitrates est inférieure à  $0,06 \cdot 10^{-6}M$  dans les eaux du sol et les eaux de la source. Toutes les eaux du sol ont des teneurs équivalentes et l'évolution des teneurs en nitrates dans les eaux du sol étant très particulière, il est inutile de donner les valeurs moyennes de chacune des eaux étudiées car elles ne sont pas significatives du comportement global. Ce sont les eaux prélevées dans l'arène du talus qui sont les moins concentrées en nitrates et les eaux prélevées dans l'horizon aval dégradé qui se caractérisent par les teneurs les plus variables.

Nous détaillerons l'évolution des teneurs en nitrates dans le temps au paragraphe suivant.

Les teneurs en phosphates sont le plus souvent inférieures à la limite de détection du laboratoire d'analyses des sols de Arras ( $0,14 \cdot 10^{-6}M$ ) sauf pour les eaux de source.

Toutes les eaux prélevées dans l'arène du talus ont des teneurs inférieures à la limite de détection sauf une, 4 valeurs sur 10 seulement dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé avec organisation en "tours" du talus sont supérieures à la limite de détection. Dans le site amont, on dispose en tout de 5 valeurs dont une seulement est différente de zéro :  $0,247.10^{-6}M$  dans les eaux de l'arène prélevées le 13/04.

A l'aval, les teneurs sont plus souvent supérieures à la limite de détection, surtout dans les eaux de l'arène (moyenne de  $0,182.10^{-6}M$ , 9 valeurs nulles sur 19). Dans l'horizon dégradé, 11 valeurs sur 20 sont nulles et on observe un prélèvement beaucoup plus riche que les autres ( $6,322.10^{-6}M$ ), la moyenne calculée sans ce point pour les eaux recueillies dans cet horizon est de  $0,126.10^{-6}M$ . Dans les eaux de l'horizon blanchi, 7 valeurs sur 11 sont inférieures à la limite de détection (moyenne de  $0,084.10^{-6}M$ ) ; les ordres de grandeur sont équivalents dans les trois types d'eaux prélevées dans le site aval.

En ce qui concerne les teneurs en sulfates, les teneurs élevées qui correspondent à des teneurs élevées en sodium ont été éliminées dans les calculs de moyenne car nous pensons que cet enrichissement provient de pollutions par le dithionite de sodium au moment des prélèvements.

Les eaux prélevées dans le site amont et le talus sont les plus pauvres en sulfates, les teneurs sont inférieures à celles des eaux de source.

Dans le site aval, les teneurs observées dans les eaux prélevées dans l'horizon blanchi se caractérisent par une grande variation des teneurs avec des minima de l'ordre de  $0,05.10^{-3}M$  et des maxima de l'ordre de  $0,2.10^{-3}M$  (moyenne de  $0,114.10^{-3}M$ ).

Les teneurs diminuent dans l'arène par rapport à l'horizon sus-jacent dans le site talus : la moyenne calculée pour les eaux de l'horizon dégradé avec organisation en "tours" est de  $0,056.10^{-3}M$  alors que la moyenne calculée pour les eaux de l'arène est de  $0,043.10^{-3}M$ . A l'amont, pour les eaux correspondant au prélèvement du 19/02, on observe que la teneur mesurée dans l'eau prélevée dans l'horizon compact taché ( $0,071.10^{-3}M$ ) est plus forte que celle de l'eau de l'arène ( $0,051.10^{-3}M$ ).

#### e) Récapitulatif

\* comparaison eau de source-ensemble des eaux du sol

On distingue, parmi les éléments pris en compte :

- ceux qui sont plus concentrés dans les eaux de la source : ce sont la silice, les phosphates, le calcium et, de façon moins marquée, le potassium;

- ceux qui ont une concentration équivalente dans les eaux de source et les eaux du sol : ce sont les sulfates, les nitrates, le fer total, le cuivre, l'aluminium et le fer ferreux réactif;

- ceux qui sont plus concentrés dans les eaux du sol : ce sont le zinc de façon très marquée, le manganèse, le sodium ainsi que le magnésium et les chlorures (sauf pour les eaux prélevées dans l'arène aval);

- les eaux de la source sont moins acides que les eaux de sol.

\* caractéristiques des eaux du sol

Pour certains éléments, les eaux prélevées sont difficiles à distinguer les unes des autres selon leur origine; ce sont les nitrates (seules les eaux de l'arène talus se détachent des autres par des teneurs moins fortes), le fer total, le zinc, le cuivre et le potassium.

Pour d'autres, les eaux se distinguent bien les unes par rapport aux autres selon leur origine :

- les eaux prélevées au niveau du talus sont plus riches en chlorures, calcium, sodium, magnésium et manganèse (avec enrichissement en plus pour cet élément dans les eaux de l'arène aval) ;

- les eaux prélevées à l'aval, dans l'horizon blanchi, sont plus acides, plus riches en aluminium et en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline";

- on constate un enrichissement vers l'aval pour la silice et dans une moindre mesure pour les ions phosphates;

- pour les eaux du site aval, on observe une diminution des teneurs en chlorure et une augmentation des teneurs en manganèse et en silice lorsque la profondeur augmente ;

- on note également que l'eau prélevée dans l'horizon amont compact taché le 19/02/90 se distingue par un enrichissement très important par rapport à toutes les autres eaux du sol en aluminium, manganèse, magnésium, cuivre et zinc, alors que cette eau est moins riche en silice. Il est regrettable que l'échantillonneur n'ait fonctionné qu'à cette date à cause de la sécheresse. En effet, ces constatations sont à considérer avec réserve, car elles ne reposent que sur une analyse.

### 3°) Evolution saisonnière du chimisme des eaux étudiées.

Toutes les figures de ce paragraphe sont construites de la façon suivante: chaque symbole représente les eaux du sol prélevées à l'aide d'un même échantillonneur, les variations des teneurs d'un élément dans les eaux sont présentées en fonction de la date de prélèvement. Les abscisses sont données en nombre de jours écoulés depuis le premier prélèvement (26/10/89), afin de conserver les ordres de grandeur de l'échelle temps. Les trois prélèvements effectués au mois de janvier 1991 ont cependant été rapprochés de septembre 1990 (de 120 jours) pour gagner de la place. Les graphiques sont tous à la même échelle pour un élément donné (sauf pour le fer total, l'aluminium et les chlorures).

Chaque figure comprend 3 graphiques représentant les variations des teneurs du même élément:

en haut à gauche : Eaux prélevées dans le site aval

en haut à droite : Eaux prélevées dans le site talus

en bas : Eaux prélevées dans la source et dans le site amont.

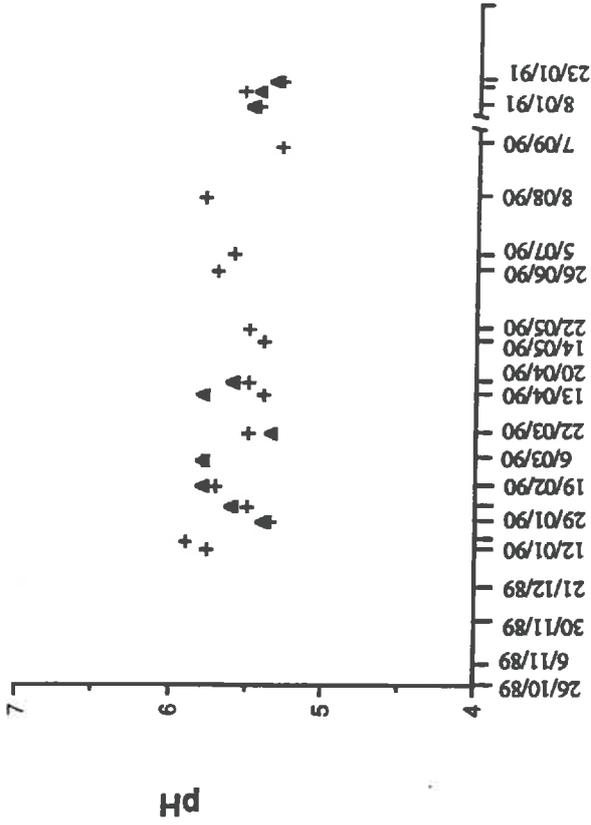
Nous ne disposons pas de suffisamment de données pour évaluer une variation dans le temps du chimisme des eaux prélevées dans le site amont. Nous n'en parlerons donc pas dans ce paragraphe.

#### a) le pH (Fig.V.3)

Dans les eaux de la source, la courbe se divise en trois parties: du 12/01 au 22/03, on constate, malgré une variation en dents de scie, une tendance à la baisse du pH dans le temps (6,2 à 5,7), puis le pH semble se stabiliser à un minimum jusqu'au 20/04; enfin, pendant la période d'assèchement, le pH augmente fortement et se

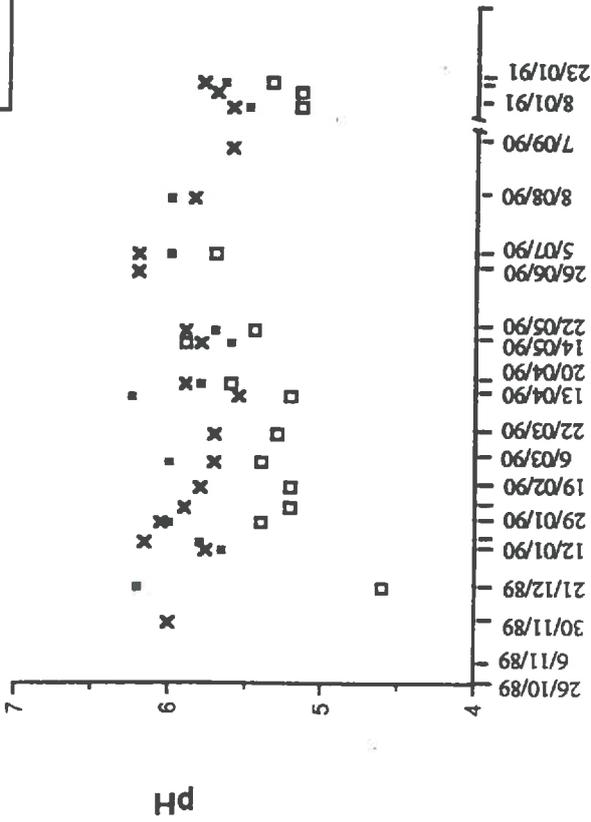
SITE 3/4 TALUS

- ▲ BTgd en "tour"
- + arène

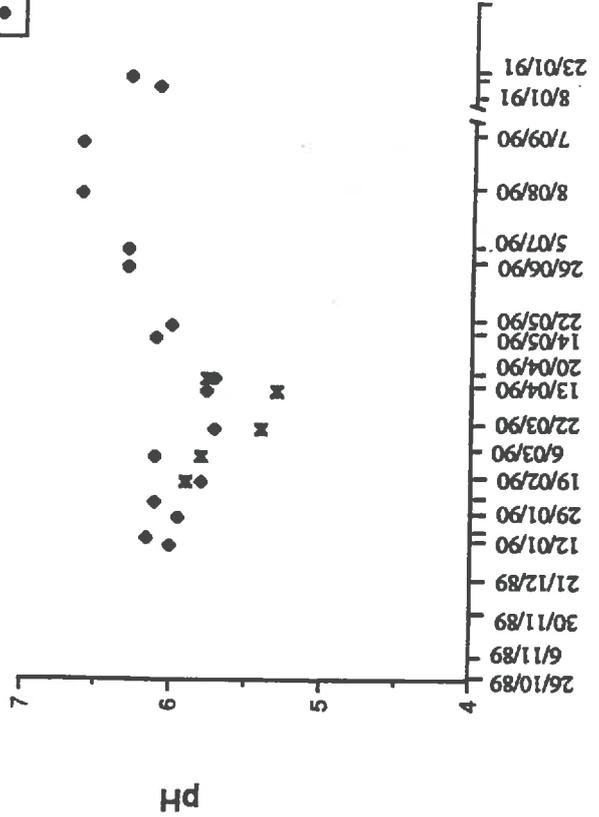


SITE 1 AVAL

- Hz. bianchi Ea
- Hz. BTgd
- x arène



- arène amont
- arène source



stabilise en fin d'été (6,6 au 08/08 et au 07/09). Les valeurs de pH mesurées en janvier 1991 sont équivalentes à celles de l'hiver 1990.

Dans les eaux du sol, seules les eaux prélevées dans les arènes ont une évolution semblable à celles des eaux de la source, au moins pour une partie de la courbe.

Dans les eaux de l'arène aval, les valeurs de pH accusent une diminution très nette du 17/01 au 13/04/90 (6,2 à 5,55), puis les valeurs de pH remontent jusqu'à des valeurs de 6,2 en début d'été. On observe ensuite une diminution des valeurs de pH dès le mois d'août 1990; le pH du prélèvement de septembre est aussi bas que le pH des eaux de janvier 1991 (environ 5,7): l'augmentation de pH observée dans les eaux du sol est donc beaucoup moins importante (les pH atteints ne dépassent pas les valeurs observées en début d'hiver) et moins longue (les pH redescendent dès le mois d'août) que l'augmentation de pH observée dans les eaux de la source.

Les eaux prélevées dans l'arène talus sont un peu plus acides que les eaux de l'arène aval mais exceptés les prélèvements du 12/01 et du 17/01/90, les eaux subissent les mêmes variations de pH que les eaux de l'arène aval, avec cependant moins d'amplitude.

A l'aval, dans les eaux prélevées dans l'horizon blanchi, on note une brutale remontée du pH entre les prélèvements du 21/12/1989 et du 29/01/1990, c'est à dire pendant la période de remontée de la nappe (l'échantillonneur n'a pas fonctionné entre ces deux dates). Puis les valeurs de pH sont stables (environ 5,25) jusqu'au prélèvement du 13/04, enfin à partir du 20/04 les pH évoluent en dents de scie jusqu'à la fin de la période de fonctionnement de l'échantillonneur mais sont globalement plus élevés (5,7). Les valeurs mesurées dans les eaux de janvier 1991 correspondent à celles de janvier 1990. Dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé aval, on n'a pas d'évolution particulière, seulement une courbe en dents de scie.

#### b) les cations

Les teneurs en potassium dont on dispose (Fig.V.4) sont relativement stables au cours des prélèvements exceptée une teneur très élevée ( $0,056 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) observée dans les eaux de l'arène aval extraites le 22/03/90.

On note une diminution globale des teneurs en potassium dans les eaux de la source du 12/01 au 08/08/90. La diminution est forte du 12/01 au 14/05/90 ( $0,034 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,021 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), puis elle est moins prononcée jusqu'à la fin juin 90, le prélèvement du 05/07/90 effectué après une période pluvieuse est légèrement enrichi en potassium ( $0,025 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Enfin, la teneur observée dans la période sèche du 08/08/90 constitue la valeur la plus faible ( $0,018 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

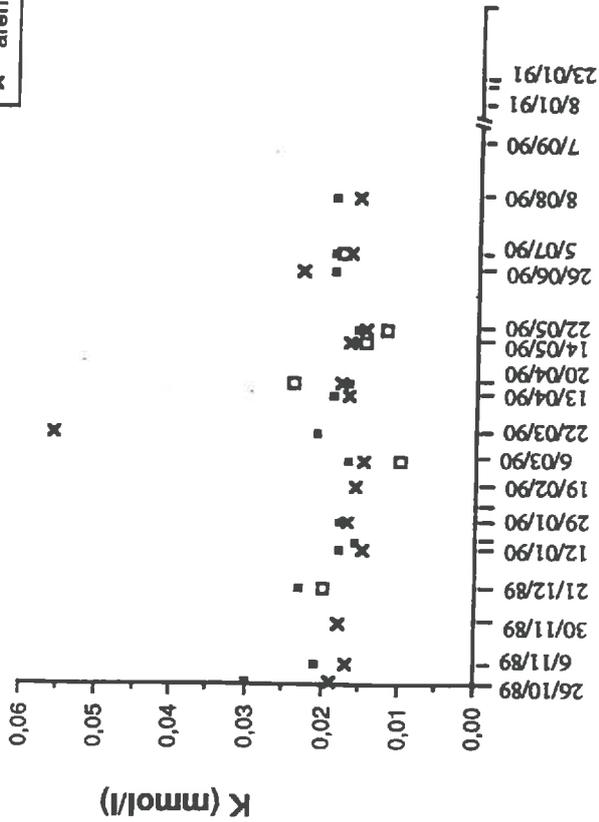
Excepté pour les teneurs des deux premiers prélèvements dans l'arène du talus qui sont faibles (environ  $0,013 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), on observe également une diminution des teneurs de janvier ( $0,019 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) à août ( $0,015 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) dans les eaux de l'arène du talus: l'amplitude des variations est nettement plus faible que pour les eaux de la source.

Les teneurs en potassium observées dans les eaux de l'arène aval sont constantes si l'on ne considère pas le prélèvement du 22/03/90. Les teneurs en potassium des eaux prélevées dans l'horizon dégradé aval fluctuent sans tendance nette.

Fig. V.4 : Evolution des teneurs en potassium dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.

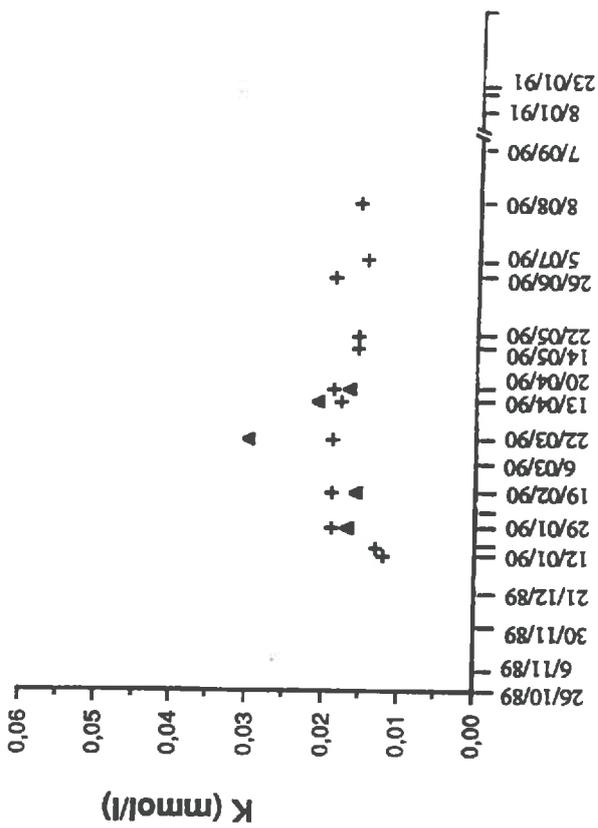
SITE 1 AVAL

□ Hz. bianchi Eq  
 ■ Hz. BTgd  
 x arène

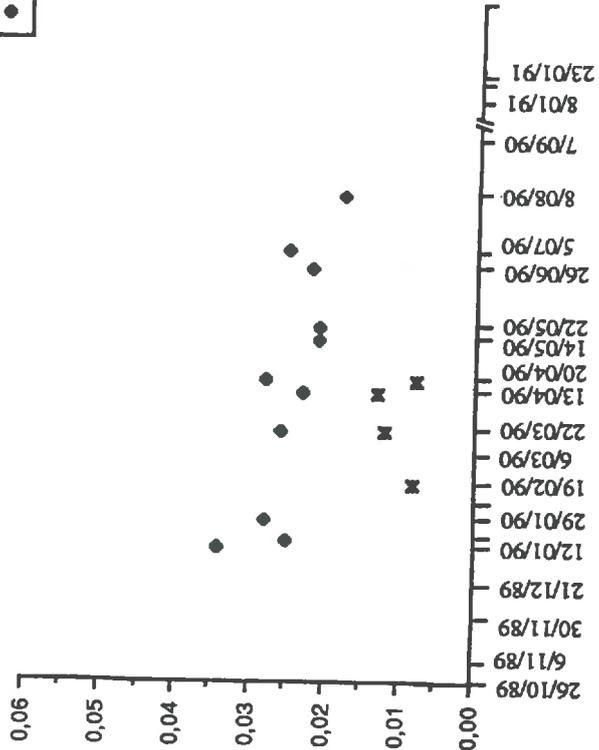


SITE 3/4 TALUS

▲ BTgd en "tour"  
 + arène



K (mmol/l)



■ arène amont  
 ● source

K (mmol/l)

L'évolution des teneurs en magnésium est représentée sur la Fig.V.5.

Chacune des eaux étudiées se caractérise par une évolution particulière.

Les eaux de source se distinguent par un appauvrissement des teneurs tout au long de la période de prélèvement, celles-ci passent régulièrement de  $0,074.10^{-3}M$  au 12/01/90 à  $0,053.10^{-3}M$  au 07/09/90. La diminution semble plus importante entre le 19/02 et le 14/04/90, cette période correspond au moment de l'année où le niveau de la nappe est à son maximum, en légère baisse. Les teneurs en janvier 1991 correspondent à celles de janvier 1990 mais légèrement plus faibles ( $0,066.10^{-3}M$  au lieu de  $0,074.10^{-3}M$ ).

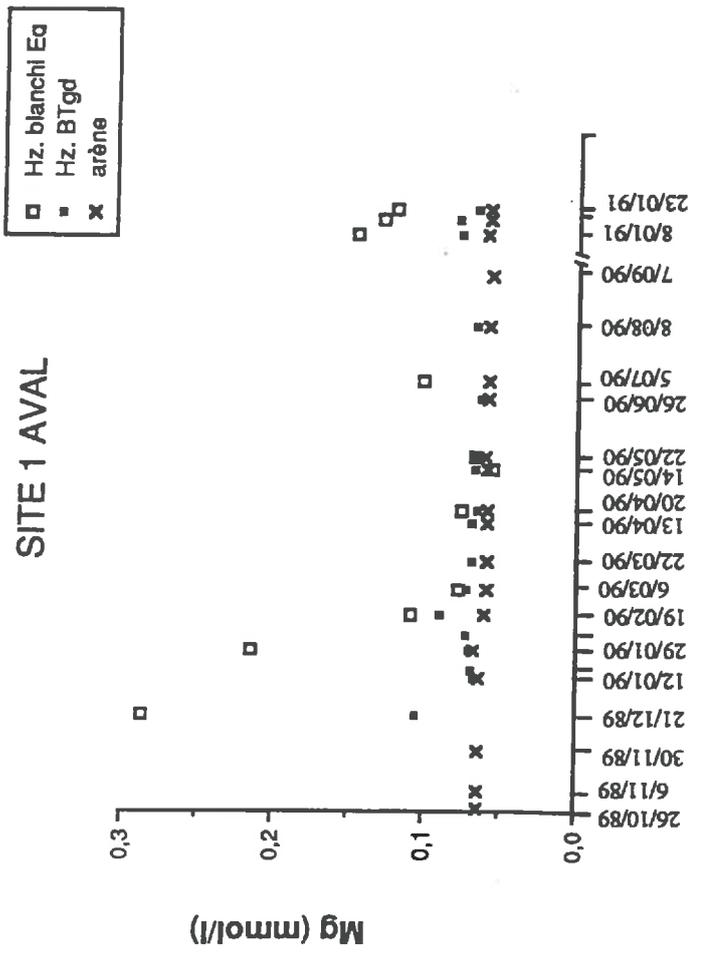
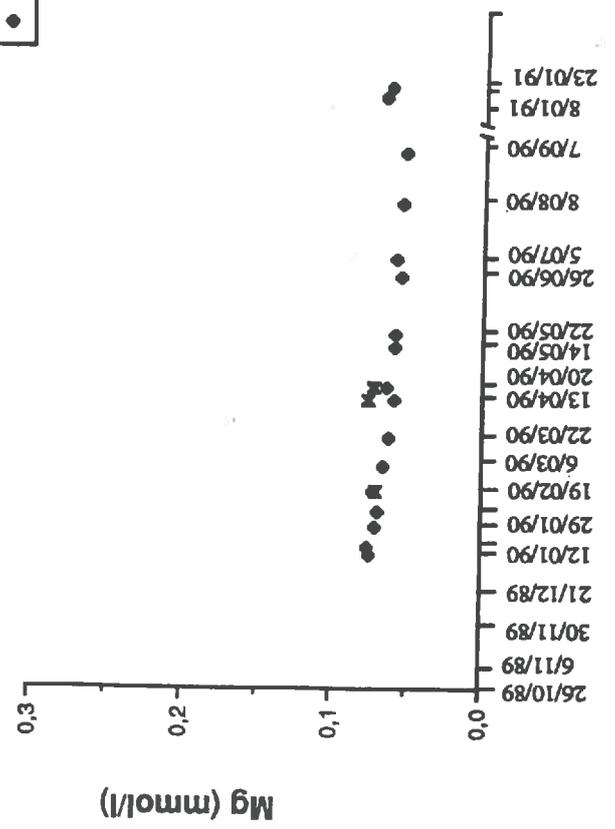
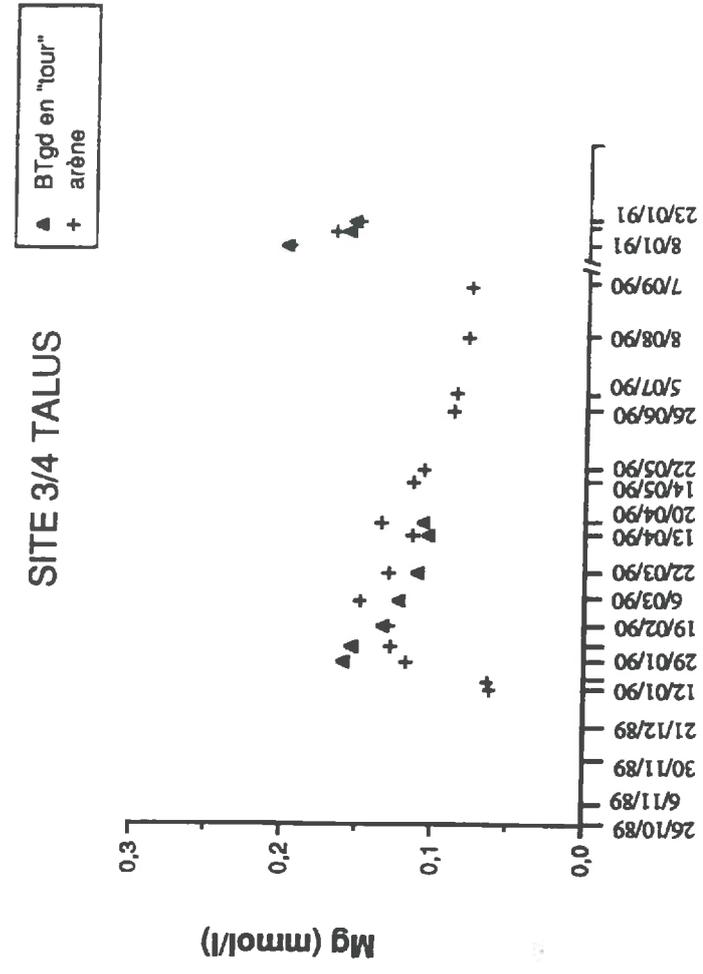
Dans les eaux de l'arène aval, les teneurs en magnésium au début des prélèvements (entre le 16/11/90 et le 29/01/90) sont un peu plus fortes (elles varient entre  $0,063.10^{-3}M$  et  $0,067.10^{-3}M$ ) qu'à partir du 19/02/90 où elles varient très peu (entre  $0,058.10^{-3}M$  et  $0,060.10^{-3}M$ ) pour toute la fin de la courbe. Le passage entre ces deux paliers se fait au moment de la remontée brutale de la nappe en hiver 90. On note que les eaux de janvier 1991 sont de l'ordre de grandeur du deuxième palier et donc moins riches en magnésium que les eaux de janvier 1990. Dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé aval au début du prélèvement, on observe une valeur pic ( $0,104.10^{-3}M$  le 21/12/89) plus élevée que les autres ; entre le 12/01/90 et le 19/02/90 on note une augmentation légère puis brutale des teneurs qui passent de  $0,067.10^{-3}M$  à  $0,090.10^{-3}M$ . Les concentrations diminuent enfin régulièrement jusqu'à la fin de la période de prélèvement 90 ( $0,062.10^{-3}M$  le 26/06/90 et  $0,067.10^{-3}M$  le 08/08/90). On aurait donc une surconcentration dans la période de réhumectation et à l'inverse une diminution des teneurs pendant la période d'assèchement.

Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi aval se caractérisent par une diminution spectaculaire des teneurs qui passent de  $0,29.10^{-3}M$  à  $0,078.10^{-3}M$  du 21/12/89 au 06/03/90. Cette période correspond à la période de remontée de la nappe. Les valeurs restent faibles et peu variables entre les prélèvements du 6/03/90 et du 20/04/90 ( $0,078.10^{-3}M$  ;  $0,075.10^{-3}M$  et  $0,075.10^{-3}M$ ). Au prélèvement du 14/05/90, correspond la teneur la plus faible observée pour ce type d'eau ( $0,056.10^{-3}M$ ). Dans le dernier prélèvement (15/07/90), correspondant à la réhumectation de l'horizon, on note que les eaux sont plus concentrées ( $0,10.$

$10^{-3}M$ ) que pendant toute la période d'assèchement. Les valeurs observées en janvier 1991 sont à nouveau fortes et diminuent de  $0,15.10^{-3}M$  à  $0,12.10^{-3}M$  entre le 8 et le 23/01/91.

Pendant la période de fonctionnement de l'échantillonneur située dans l'horizon dégradé avec organisation en "tours" du talus et correspondant donc à une période où la nappe descend légèrement mais reste proche de son niveau maximum (entre le 29/01 et le 20/04/90), les teneurs en magnésium décroissent régulièrement et fortement ( $0,16.10^{-3}M$  à  $0,11.10^{-3}M$ ). Les teneurs observées en janvier 1991 sont plus fortes qu'en janvier 1990 mais accusent, comme les eaux de l'horizon blanchi aval, une forte diminution entre le 8 et le 23/01/91.

Dans les eaux prélevées dans l'arène du talus, l'allure de la courbe donnant les concentrations au cours du temps est encore très différente des autres : les teneurs sont très faibles par rapport au reste des eaux étudiées mais également par rapport aux teneurs observées dans la suite des prélèvements dans le même



échantillonneur pour les extractions du 12 et 17 janvier 1990 ( $0,062.10^{-3}M$ ). Puis les teneurs passent brutalement à  $0,12.10^{-3}M$  pour le prélèvement suivant (29/01/90) et continuent à augmenter moins fortement jusqu'à  $0,15.10^{-3}M$  au 6/03/90. On aurait donc des teneurs minimales pendant la période de niveau minimal de la nappe et une augmentation des teneurs pendant la phase de réhumectation. Les teneurs décroissent ensuite régulièrement pendant toute la période de la baisse de la nappe jusqu'à des valeurs de  $0,08.10^{-3}M$  à la fin des prélèvements (08/08/90). Les teneurs observées en janvier 91 sont plus fortes que toutes les teneurs observées en janvier 90 et sont en forte diminution du 08/01/91 ( $0,20.10^{-3}M$ ) au 23/01/91 ( $0,15.10^{-3}M$ ).

L'évolution des teneurs en calcium est représentée sur la Fig.V.6.

De janvier à août 1990, les teneurs en calcium diminuent dans les eaux de la source, de façon très marquée du 17/01/90 ( $0,12.10^{-3}M$ ) au 6/03/90 ( $0,095.10^{-3}M$ ), puis les teneurs sont pratiquement constantes jusqu'au 07/09/90 ( $0,92.10^{-3}M$ ). A noter l'existence d'une valeur plus forte ( $0,10.10^{-3}M$ ) le 22/03/90. Les teneurs en calcium observées dans les eaux de janvier 1991 sont plus fortes que celles de l'été 1990 mais n'atteignent pas les valeurs de janvier 1990.

Comme pour le magnésium, on retrouve la même allure de courbe avec les teneurs en calcium observées dans les eaux de l'arène aval pour les prélèvements du 26/10/89 au 29/01/90, les teneurs oscillent de part et d'autre d'une valeur palier d'environ  $0,052.10^{-3}M$ , alors que pour les prélèvements suivants, les teneurs varient autour d'une valeur inférieure ( $0,05.10^{-3}M$ ), même pour les eaux prélevées en janvier 1991.

Dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé aval, on observe une valeur pic de  $0,077.10^{-3}M$  au 21/12/89. Entre le 12/01/90 et le 19/02/90, on note une augmentation des teneurs de  $0,047.10^{-3}M$  à  $0,065.10^{-3}M$  puis elles diminuent jusqu'au 13/04 ( $0,052.10^{-3}M$ ). Les teneurs observées en été restent inférieures à  $0,050.10^{-3}M$ . Enfin, en janvier 1991 les teneurs sont équivalentes, légèrement supérieures à celles de janvier 1990 ( $0,060.10^{-3}M$  et  $0,050.10^{-3}M$ ) sauf pour le prélèvement du 18/01/91 plus riche que les autres ( $0,080.10^{-3}M$ ).

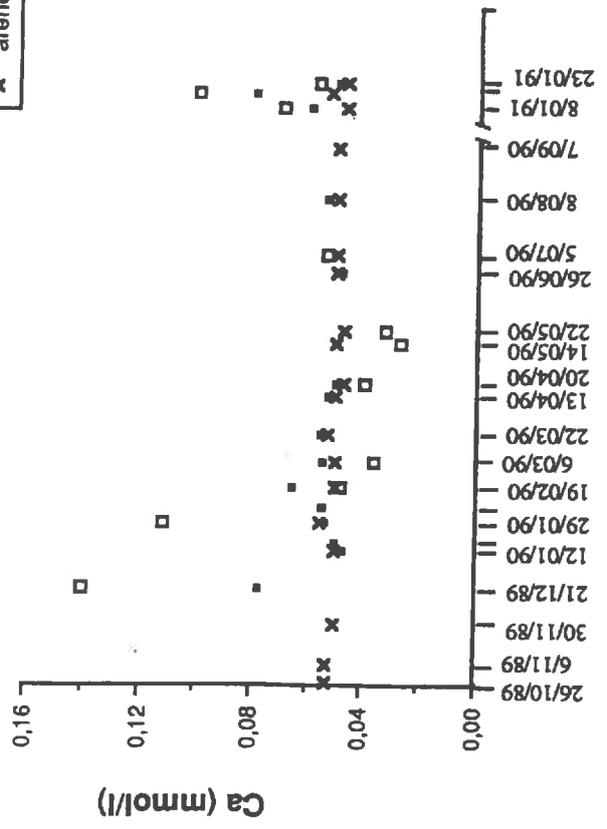
Comme pour le magnésium, les teneurs en calcium des eaux prélevées dans l'horizon blanchi aval subissent des variations saisonnières très importantes. Du 21/12/89 au 06/03/90, les teneurs passent de  $0,14.10^{-3}M$  à  $0,036.10^{-3}M$ , les teneurs restent ensuite minimales jusqu'au 22/05, ce qui correspond au dernier jour de fonctionnement de l'échantillonneur.

Dans les eaux suivant la période pluvieuse du mois de juillet et correspondant à une réhumectation de l'horizon, les teneurs en calcium sont plus fortes ( $0,053.10^{-3}M$ ). Les teneurs en calcium observées en janvier 1991 sont plus fortes qu'au printemps. Comme pour les eaux prélevées à 85 cm dans le même site, on observe une teneur plus forte ( $0,1.10^{-3}M$ ) en calcium dans les eaux du 18/01/90 que dans les eaux du 08 et du 23/01/91.

Les teneurs observées dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé avec organisation en "tours" du talus diminuent régulièrement pendant toute la première période de fonctionnement de l'échantillonneur, du 29/01/90 ( $0,099.10^{-3}M$ ) au

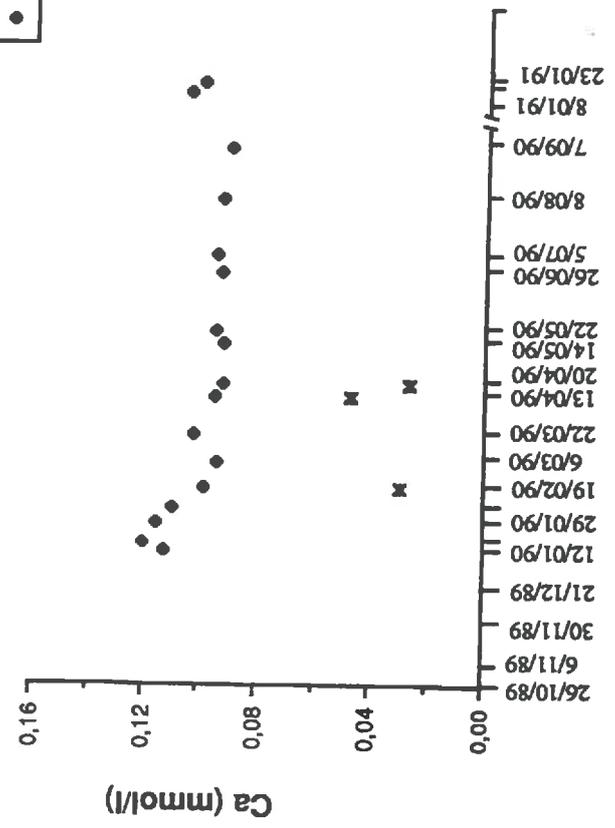
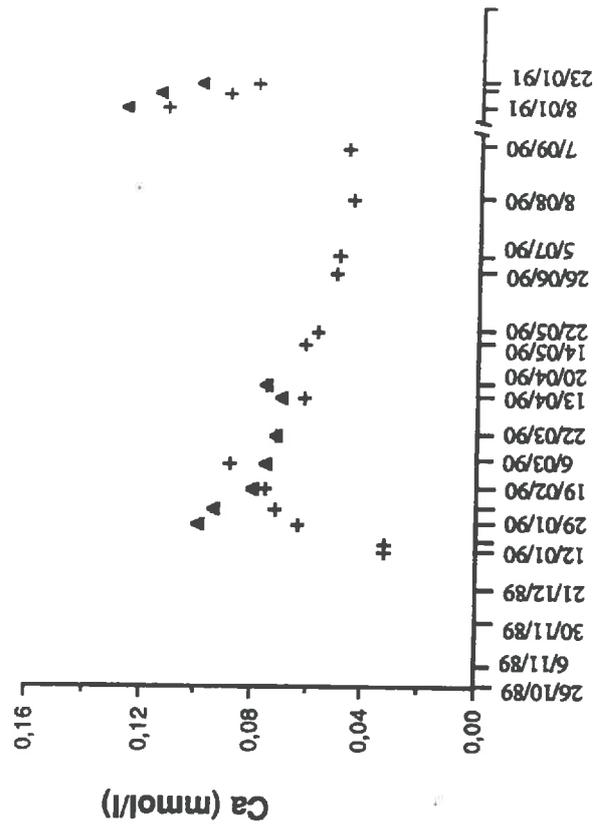
SITE 1 AVAL

□ Hz. blanchi Eq  
 ■ Hz. BTgd  
 x arène



SITE 3/4 TALUS

▲ BTgd en "tour"  
 + arène



20/04/90 ( $0,075 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs observées en janvier 1991 sont fortes et diminuent fortement du 8 au 23 ( $0,13 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs observées dans les eaux prélevées dans l'arène du talus sont très faibles pour les prélèvements du 12/01 et du 17/01/90 ( $0,032 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), puis augmentent brutalement dans le prélèvement du 29/01/90 ( $0,063 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) ; l'augmentation des teneurs continue ensuite progressivement jusqu'au 06/03/90 ( $0,088 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et la fin de la courbe accuse une diminution régulière des teneurs jusqu'au 08/08/90 puis se stabilise ( $0,045 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs en calcium observées en janvier sont fortes et diminuent du 08/01 ( $0,11 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) au 23/01 ( $0,080 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), alors qu'elles augmentaient au cours de janvier et février 1990.

L'évolution des teneurs en sodium est représentée sur la Fig.V.7

Les teneurs observées dans les eaux de la source passent, entre le prélèvement du 07/02/90 et le prélèvement du 19/02/90 d'un premier palier (moyenne de  $0,58 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) à un deuxième palier (moyenne de  $0,55 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). La teneur observée pour le prélèvement de 08/08/90 tend par contre à augmenter par rapport à la valeur du palier ( $0,56 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et cette augmentation continue dans les eaux du prélèvement du 07/09/90 ( $0,67 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs observées en janvier 1991 sont moins fortes que les teneurs en janvier 1990 ( $0,55 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

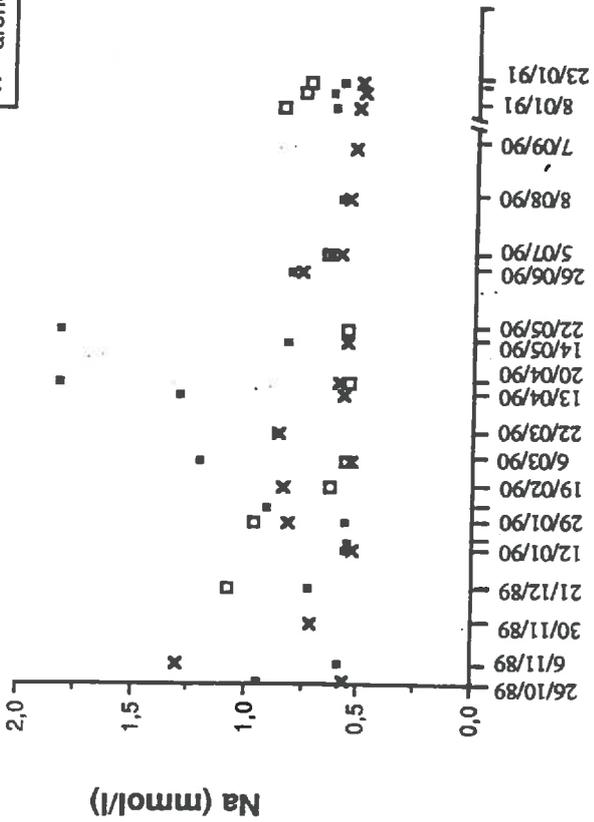
Il est difficile de décrire les fluctuations des teneurs relatives, dans le site aval, aux eaux prélevées dans l'horizon dégradé et de l'arène, car l'évolution en dents de scie suit celle observée pour les teneurs en sulfate: on est donc amené à penser que les évolutions sont faussées par des contaminations en dithionite de sodium au moment des prélèvements.

Les eaux prélevées dans l'horizon aval blanchi subissent une phase de fort appauvrissement en sodium (de  $1,08 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,57 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) entre les prélèvements du 21/12/89 et du 60/03/90 puis les teneurs restent minimales jusqu'au prélèvement du 22/05. Les eaux prélevées le 05/07 dans une période de réhumectation de l'horizon sont plus riches en sodium ( $0,66 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs observées en janvier sont du même ordre de grandeur que celles observées en fin de janvier 1990 et diminuent du 8 au 23 janvier 1991. Contrairement aux observations effectuées pour le calcium et pour le magnésium, les eaux prélevées dans l'horizon dégradé avec organisation en "tours" du talus ont des teneurs relativement constantes pendant toute la première période de fonctionnement de l'échantillonneur sauf pour le dernier prélèvement du 20/04/90 dans lequel la teneur est légèrement inférieure aux autres ( $0,74 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs observées en janvier 1991 sont les teneurs les plus fortes, puis elles diminuent au cours du mois de janvier:  $0,97 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 08/01 et  $0,84 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 23/01/91.

Dans les eaux prélevées dans l'arène du talus, les deux premiers prélèvements sont peu concentrés en sodium ( $0,45 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $0,45 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) puis les teneurs augmentent pour atteindre une valeur maximale ( $0,82 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) au prélèvement du 06/03; enfin les teneurs diminuent jusqu'en juillet puis se stabilisent. Les teneurs observées en janvier 1991 sont fortes et témoignent d'une évolution inverse par rapport à janvier-février 1990 puisqu'elles diminuent de  $1,08 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 08/01/91 à  $0,85 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 23/01/91.

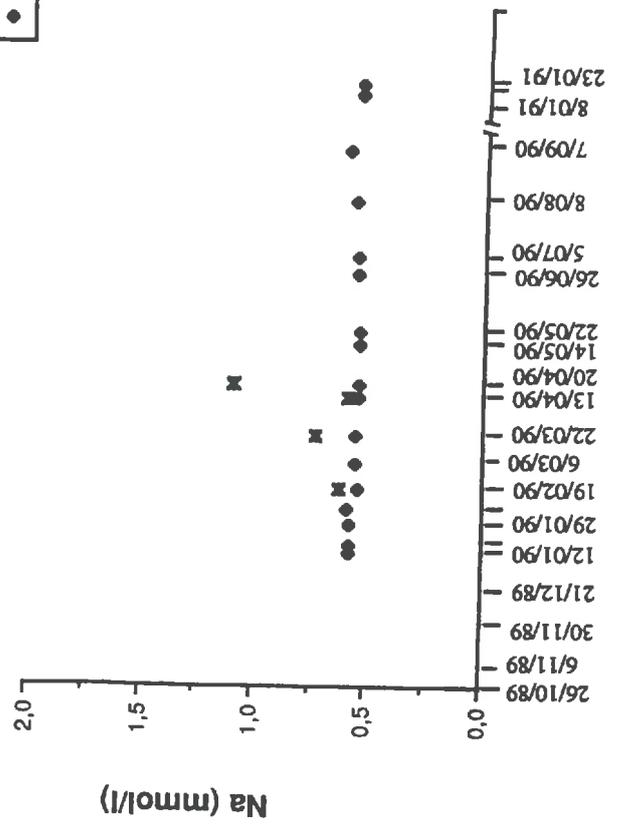
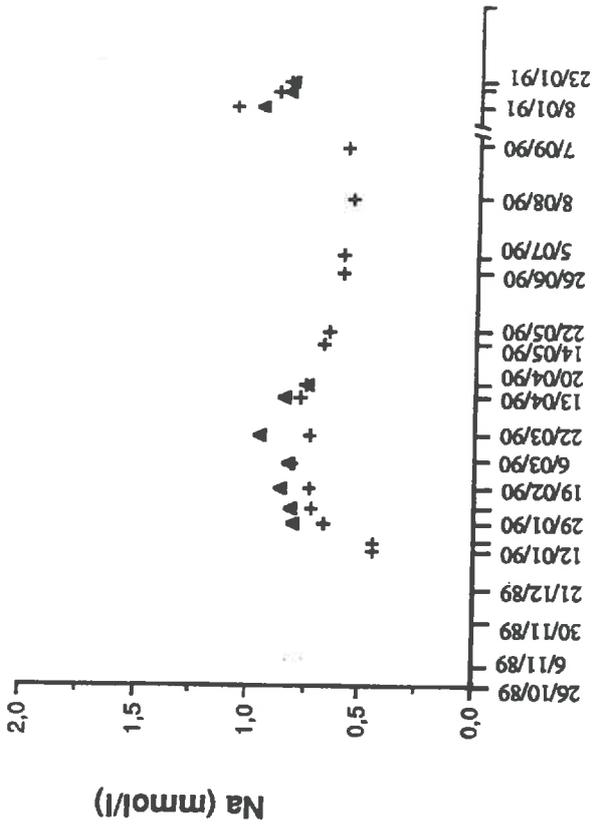
SITE 1 AVAL

- Hz. blanchi Ea
- Hz BTgd
- x arène



SITE 3/4 TALUS

- ▲ BTgd en "tour"
- + arène



L'évolution des teneurs en aluminium est décrite sur la Fig.V.8.

Il est difficile de décrire l'évolution en aluminium dans le temps, car les prélèvements traités dans le dossier D3 sont inutilisables pour la plupart des eaux étudiées (limites de détection trop élevées).

On note dans les eaux de la source un enrichissement des teneurs en aluminium de janvier à fin mai 1990: les teneurs sont inférieures à  $0,75 \cdot 10^{-6} \text{M}$  jusqu'au 7/02/90 et atteignent des valeurs de  $2,74 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au mois d'avril. Les teneurs observées à partir de la fin du mois de juin et jusqu'en janvier 1991 correspondent ensuite aux valeurs de l'hiver 1990.

L'évolution des teneurs en manganèse est représentée sur la Fig.V.9.

Nous nous heurtons au même problème que pour l'aluminium à cause des limites de détection variables en fonction des dossiers traités. Les teneurs observées pour chacune des eaux étudiées semblent évoluer en dent de scie autour d'une valeur propre à chacune des eaux.

A l'aval :

$0,09 \cdot 10^{-6} \text{M}$  pour les eaux prélevées dans l'horizon blanchi,

$0,36 \cdot 10^{-6} \text{M}$  pour les eaux prélevées dans l'horizon dégradé,

$0,73 \cdot 10^{-6} \text{M}$  pour les eaux prélevées dans l'arène,

Dans le site talus :

$0,46 \cdot 10^{-6} \text{M}$  pour les eaux prélevées dans l'arène,

$1,27 \cdot 10^{-6} \text{M}$  pour les eaux prélevées dans l'horizon dégradé avec organisation en "tours".

L'évolution des teneurs en zinc est représentée sur la Fig.V.10

Dans les eaux de source, les teneurs sont très faibles et oscillent en dents de scie autour d'une teneur moyenne de  $0,22 \cdot 10^{-6} \text{M}$

Dans les eaux prélevées dans l'arène du site aval, on observe une tendance à l'augmentation des teneurs entre novembre 1989 et septembre 1990, même si cet enrichissement se fait avec des variations en dents de scie: les teneurs sont inférieures à  $0,45 \cdot 10^{-6} \text{M}$  les 26/10/89 et 06/11/89, et sont de l'ordre de

$0,85 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au mois de janvier 1990, puis les valeurs sont très variables et finissent par se stabiliser, de l'ordre de  $2,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$  en été 1990.

Les teneurs observées en janvier 1991 sont plus faibles qu'en été 1990 mais plus fortes que celles de janvier 1990 (entre  $1,48 \cdot 10^{-6} \text{M}$  et  $1,12 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ).

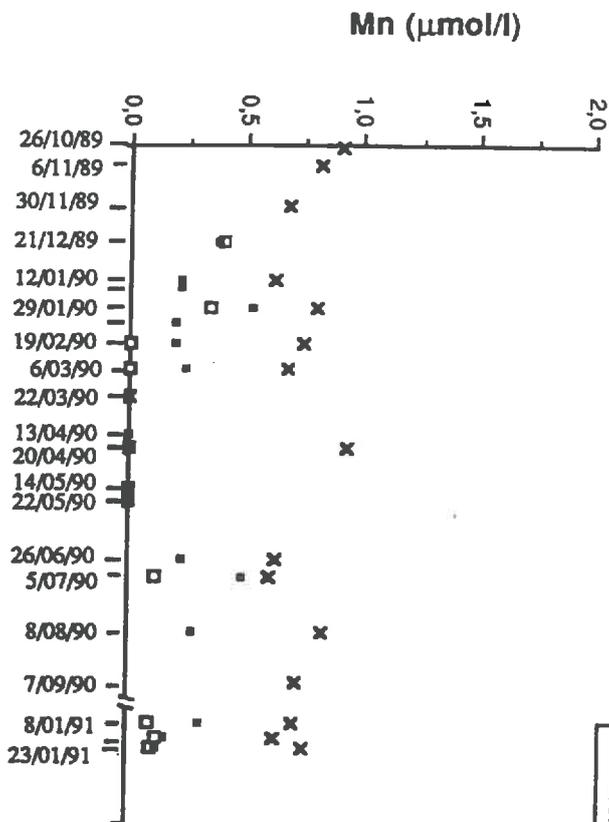
Dans les eaux prélevées à l'aval dans l'horizon dégradé, on note une tendance générale à la baisse entre le 21/12/89 ( $2,16 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) et le 6/03/90 ( $0,75 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) puis les teneurs relatives aux prélèvements du printemps sont plus fortes (supérieures à  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Les teneurs observées en janvier 1991 sont fortes mais baissent fortement entre le 8 et le 23/01/91.

Les teneurs observées dans l'horizon blanchi aval sont très variables, aucune tendance évolutive n'est observée.

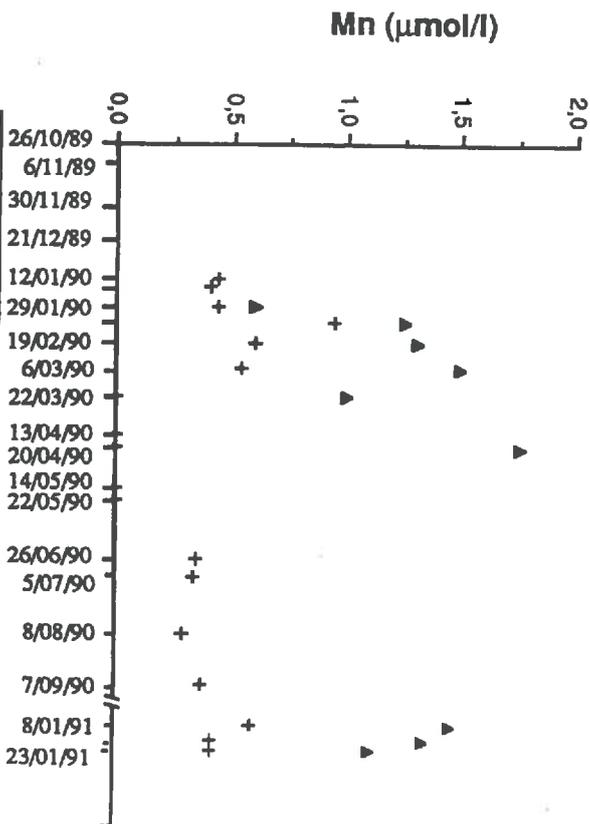
Dans les eaux du sol prélevées dans le talus, les teneurs en zinc dans les eaux de l'arène varient en dent de scie sans qu'il soit possible de dégager une tendance évolutive nette. On note cependant que les teneurs en janvier 91 sont équivalentes à celles de janvier 1990, alors que les teneurs en zinc mesurées dans l'horizon sus-jacent (dégradé avec organisation en "tours" du site talus) sont deux fois plus riches en zinc en janvier 1991 qu'en janvier 1990.



SITE 1 AVAL



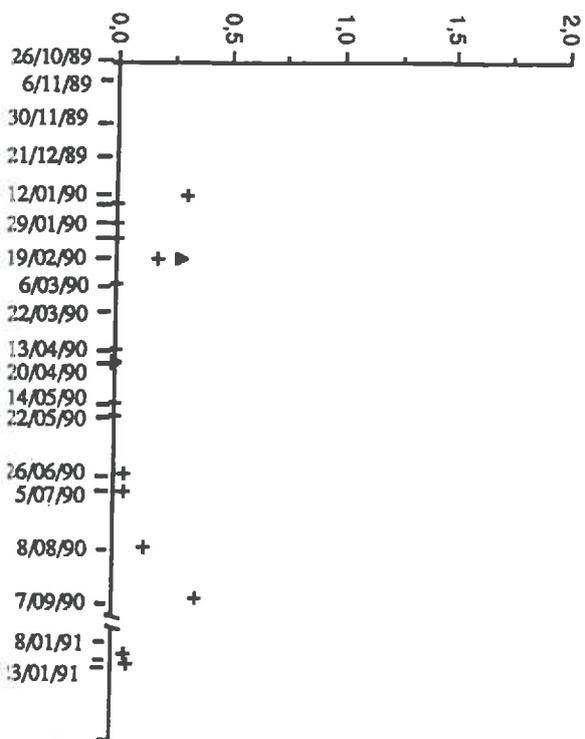
SITE 3/4 TALUS



SITE 3/4 TALUS

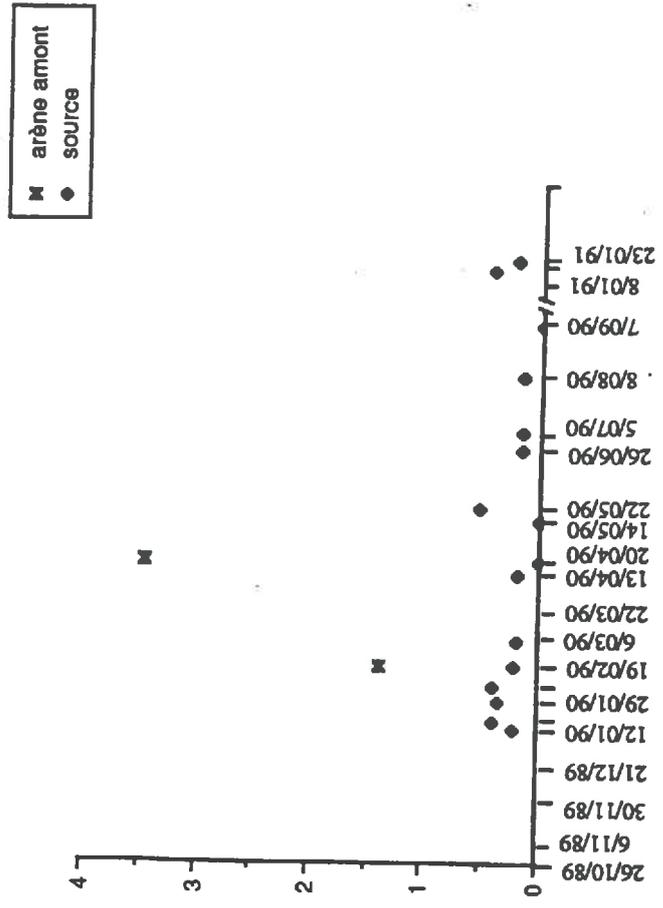
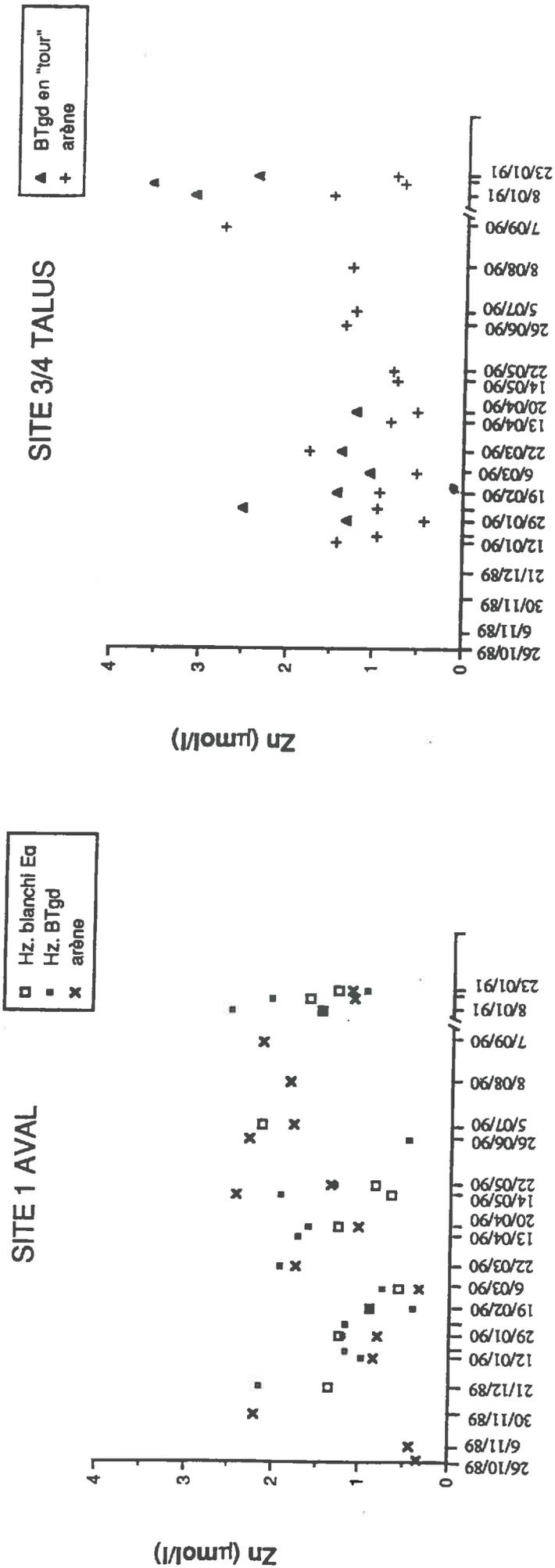


Mn (µmol/l)



26/10/89  
6/11/89  
30/11/89  
21/12/89  
12/01/90  
29/01/90  
19/02/90  
6/03/90  
22/03/90  
13/04/90  
20/04/90  
14/05/90  
22/05/90  
26/06/90  
5/07/90  
8/08/90  
7/09/90  
8/01/91  
23/01/91

Fig. V.10 : Evolution des teneurs en zinc dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.



Les variations des teneurs en cuivre sont reportées sur la Fig.V.11.

Les teneurs les plus faibles sont observées dans les eaux de la source et sont également les moins variables. Les teneurs minimales sont observées en janvier 1990 et en janvier 1991 ( $0,16 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) et les teneurs maximales de mai à juillet 1990 (elles sont supérieures à  $0,05 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ).

Dans les eaux du sol, aucune tendance saisonnière ne se dégage. Les eaux de l'arène aval se caractérisent par les teneurs les moins variables.

Les variations des teneurs en fer total sont représentées sur la Fig.V.12.

Sur cette figure, les eaux ne sont pas regroupées de la même façon que sur les figures précédentes et chaque graphique a une échelle différente. Les variations des teneurs en fer total sont de très grande amplitude et il est difficile de dégager des tendances évolutives dans le temps. C'est dans les eaux de la source et dans les eaux extraites de l'horizon limoneux blanchi que les teneurs en fer total subissent les variations les moins fortes. Dans les eaux de la source, les teneurs sont généralement comprises entre  $0,45 \cdot 10^{-6} \text{M}$  et  $1,25 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ; on observe une valeur pic seulement, qui est de  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , le 22/03/90.

Dans les eaux de l'horizon blanchi aval, les teneurs sont faibles du 21/12/89 au 20/04/90 ; elles diminuent de l'hiver au printemps ( $1,64 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 21/12/89 et  $0,97 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 20/04/90). Les prélèvements de l'été 1990 sont nettement plus riches en fer total. Mis à part le prélèvement du 08/01/91 qui se caractérise par une teneur très forte, les teneurs observées en janvier 91 sont du même ordre de grandeur que les teneurs mesurées dans les eaux de l'hiver précédent.

Dans les arènes, les teneurs évoluent en dents de scie (entre moins de  $0,10 \cdot 10^{-6} \text{M}$  et  $2,45 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , on observe de plus quelques valeurs plus fortes (5,64 ; 5,19 et  $3,28 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Ces teneurs plus fortes sont observées vers le mois de février alors que les mois de janvier 1990 et 1991 se caractérisent par des valeurs minimales.

C'est dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé avec organisation en "tours" du talus et dégradé aval que les variations en dents de scie sont les plus fortes puisque les teneurs varient de valeurs inférieures à  $0,10 \cdot 10^{-6} \text{M}$  à des teneurs de plus de  $10,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$  dans l'horizon dégradé du talus (on observe même une valeur à  $33,41 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé aval, les teneurs passent de valeurs inférieures à la limite de détection à des teneurs de l'ordre de  $6,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , avec une valeur en plus à  $15 \cdot 10^{-6} \text{M}$ .

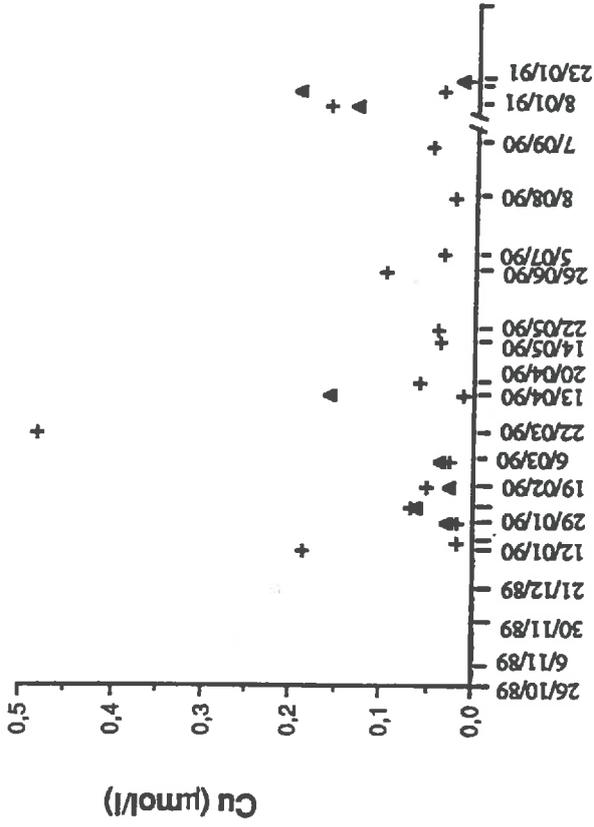
Dans les eaux de l'horizon dégradé avec organisation en "tours" du talus, comme dans les eaux de l'arène, c'est dans la période fin janvier-février 1990 que les variations sont les plus fortes.

L'évolution des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" est représentée sur la Fig.V.13

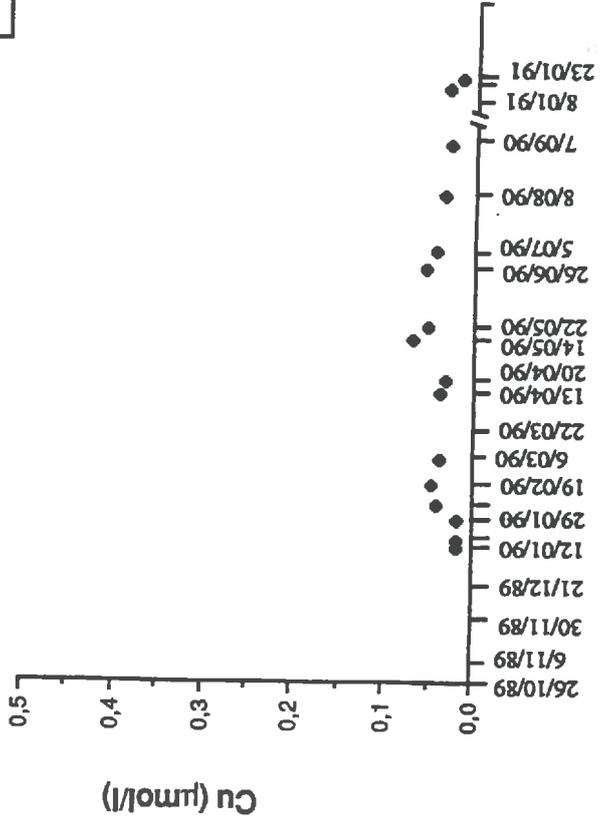
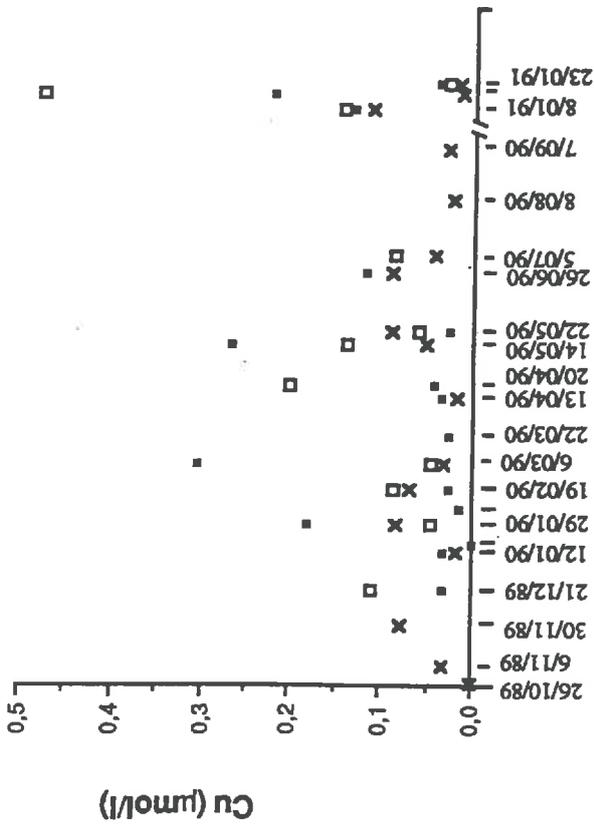
Dans la plupart des eaux étudiées, ces teneurs ne varient pas en dents de scie, contrairement aux teneurs en fer total . De plus, l'amplitude des variations est nettement moins forte que celle des variations des teneurs en fer total pour un même type d'eau.

Dans les eaux de source, toutes les teneurs sont supérieures à  $0,09 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , avec une tendance à l'augmentation des teneurs de janvier 1990 à fin avril 1990 (les teneurs

SITE 3/4 TALUS



SITE 1 AVAL

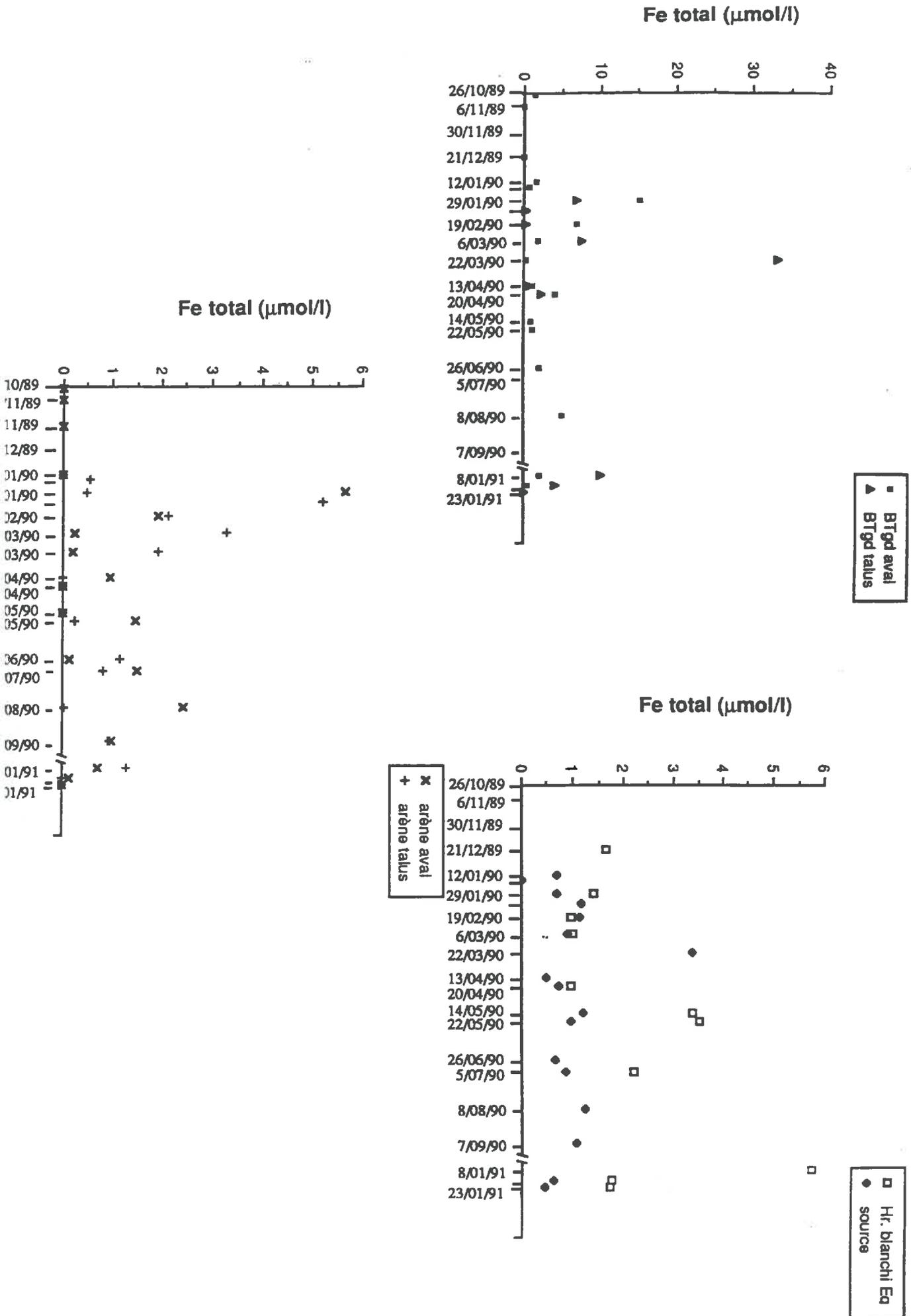


▲ BTgd en "tour"  
+ arène

□ Hz. blanchi Eq  
■ Hz. BTgd  
x arène

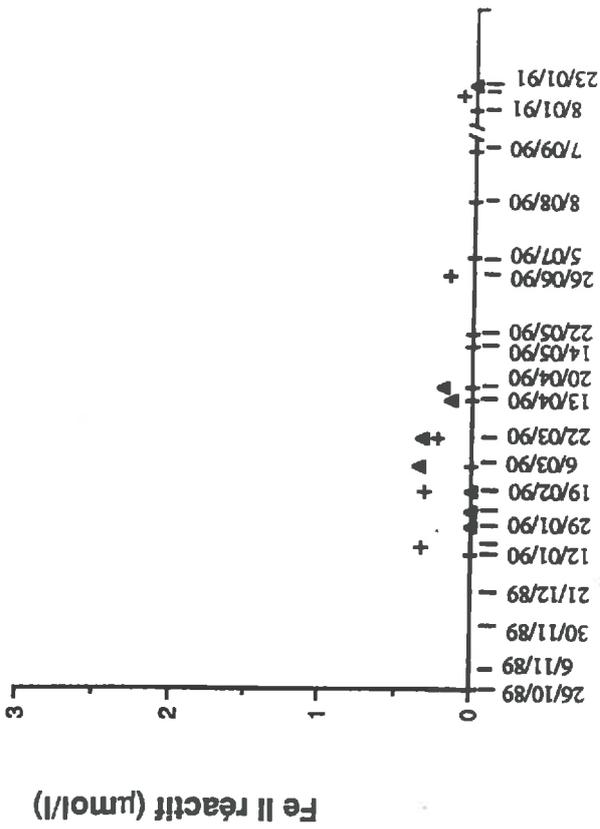
◆ source

Fig. V.12 : Evolution des teneurs en fer total dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.

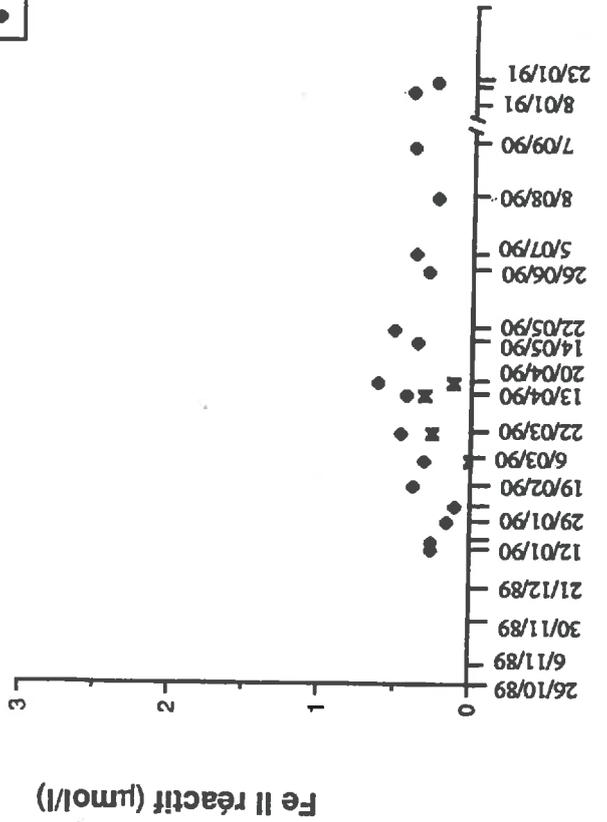


SITE 3/4 TALUS

▲ BTgd en "tour"  
+ arène

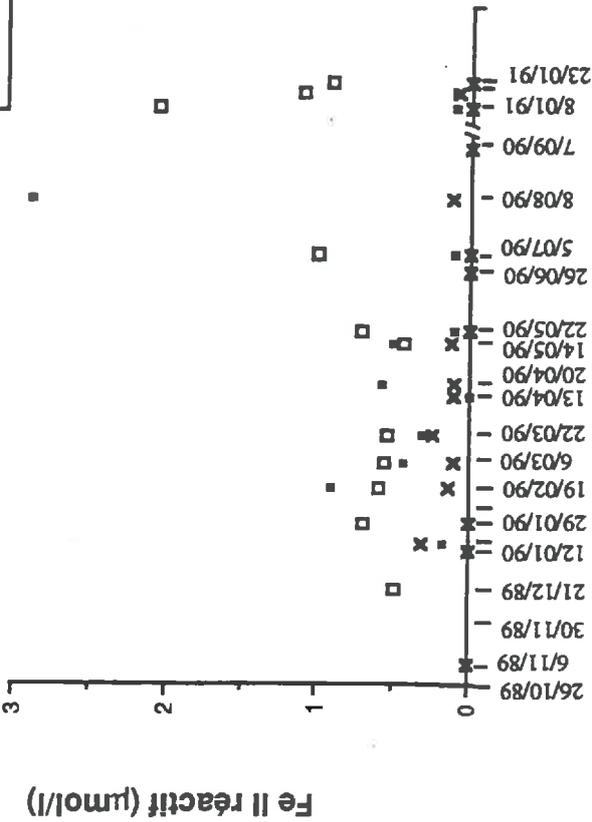


■ arène amont  
● source



SITE 1 AVAL

□ Hr. blanchi Eq  
■ Hr. BTgd  
x arène



passent de  $0,26 \cdot 10^{-6}M$  à plus de  $0,60 \cdot 10^{-6}M$ ), puis les teneurs diminuent jusqu'à fin juin 1990 et finissent par évoluer autour d'une valeur palier d'environ  $0,35 \cdot 10^{-6}M$  jusqu'en janvier 1991.

Les eaux prélevées dans l'horizon blanchi aval se caractérisent, non seulement par des teneurs plus fortes, mais encore par une évolution inverse par rapport à l'évolution observée dans les eaux de la source : les teneurs diminuent régulièrement du 29/01/90 ( $0,69 \cdot 10^{-6}M$ ) au 14/05/90 ( $0,43 \cdot 10^{-6}M$ ) puis augmentent dans les deux derniers prélèvements effectués en été. Les teneurs mesurées en janvier 1991 sur les eaux prélevées dans cet horizon sont beaucoup plus fortes que les teneurs observées dans toute la série de prélèvements effectués en 1990 et diminuent fortement du 8 au 23/01/91.

Dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé aval, les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont le plus souvent inférieures à  $0,09 \cdot 10^{-6}M$  sauf dans la période s'étalant entre la mi-février et la mi-mai. Dans cette période, les teneurs évoluent en dent de scie entre des teneurs inférieures à  $0,09 \cdot 10^{-6}M$  et des teneurs de  $0,57 \cdot 10^{-6}M$  et même  $0,90 \cdot 10^{-6}M$  dans les eaux prélevées le 19/02/90.

On remarque une valeur pic à  $2,90 \cdot 10^{-6}M$  dans le dernier prélèvement effectué au 8/08/90 juste avant que cet horizon ne soit plus engorgé.

Dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé avec organisation en "tours" du talus, les teneurs sont également inférieures à  $0,09 \cdot 10^{-6}M$  en janvier-février 90 et janvier 91 et sont plus fortes en mars-avril.

Les eaux des arènes se caractérisent par des teneurs toujours inférieures à  $0,35 \cdot 10^{-6}M$ , et le plus souvent inférieures à la limite de détection.

### c) la silice

L'évolution des teneurs en silice est représentée sur la Fig.V.14.

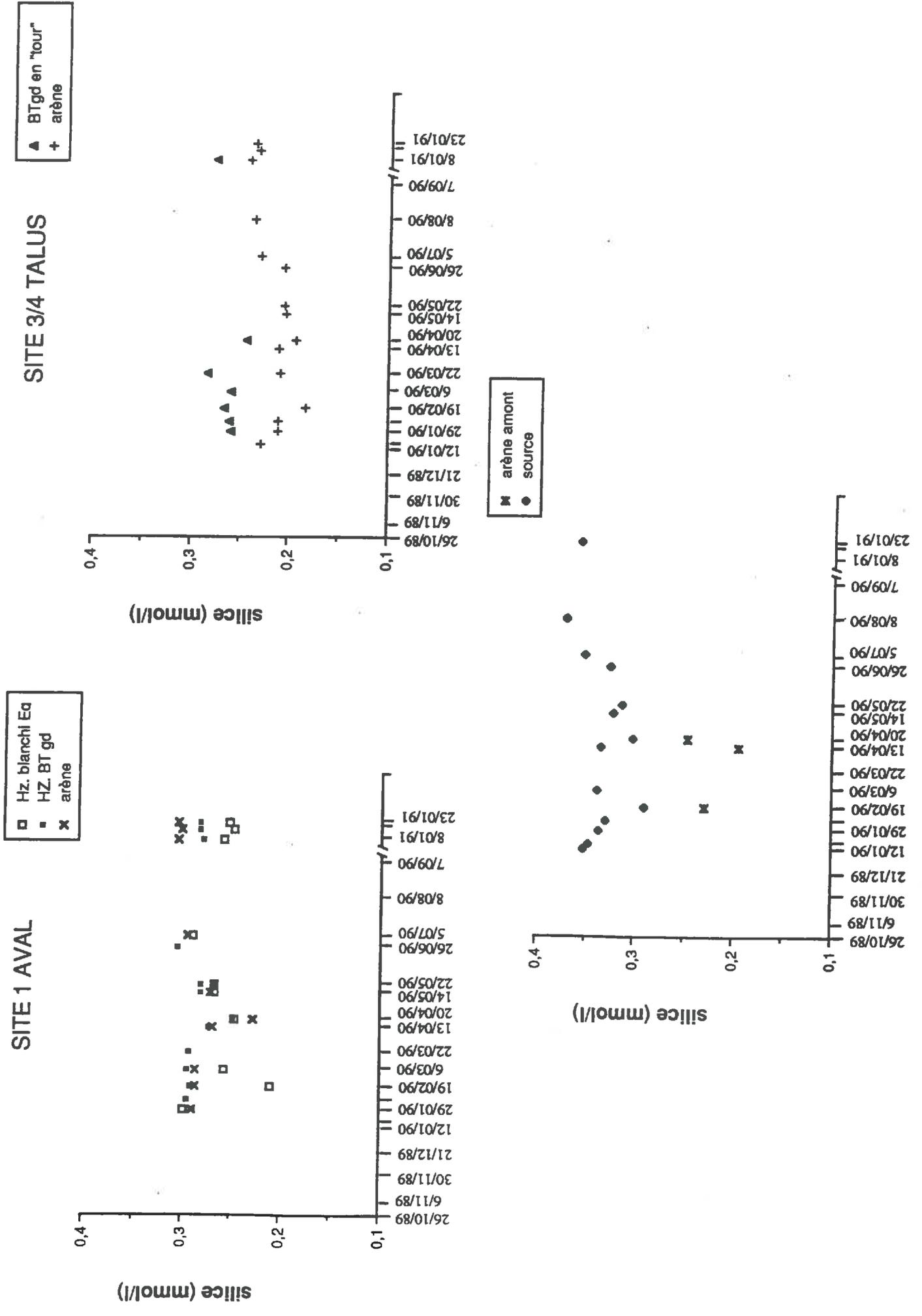
La tendance générale suivante est observée dans les eaux de la source : décroissance des teneurs en silice du 12/01/90 ( $0,35 \cdot 10^{-3}M$ ) au 20/04/90 ( $0,30 \cdot 10^{-3}M$ ), puis augmentation des teneurs jusqu'au 08/08/90 où la teneur observée est légèrement supérieure aux teneurs de janvier 1990.

On retrouve dans les eaux de janvier 1991 des teneurs équivalentes à celles de janvier 1990.

Cette tendance générale est perturbée pour la partie de la courbe correspondant aux prélèvements du 19/02/90 (les eaux sont nettement plus pauvres en silice) et des 06/03 et 13/04/90 où les teneurs sont plus fortes que celles attendues en suivant l'évolution générale décrite plus haut.

Les teneurs en silice observées dans les eaux de l'arène du talus sont moins fortes que celles des eaux de la source, mais on observe la même évolution des teneurs dans le temps. En effet, on observe une diminution lente des teneurs du 17/01/90 au 07/02/90, les eaux du prélèvement du 19/02/90 sont très appauvries en silice, les prélèvements du 22/03/90 et du 13/04/90 sont du même ordre de grandeur que les points du début de la courbe. La diminution du début de la courbe se poursuit au prélèvement du 20/04 et les teneurs augmentent ensuite puis atteignent un maximum au 08/08/90. Les teneurs observées en janvier 1991, contrairement aux teneurs des eaux de la source, sont un peu plus fortes que celle que l'on observe en janvier 1990.

Fig. V.14 : Evolution des teneurs en silice dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.



Dans l'horizon dégradé du talus, les teneurs en silice sont stables au début des prélèvements et on observe une teneur plus forte le 22/03 et une valeur minimale au 20/04/90.

Les teneurs en silice observées dans les eaux de l'arène et de l'horizon dégradé aval suivent la même évolution: les teneurs sont stables pendant janvier et février 1990 puis diminuent à partir du 13/04/90, les teneurs minimales sont atteintes le 20 avril 1990, enfin, les teneurs augmentent jusqu'en juillet 1990. Les teneurs observées en janvier 1991 sont stables du même ordre de grandeur que celles de janvier 1990 mais légèrement supérieures pour les eaux de l'arène.

Dans les eaux prélevées dans l'horizon blanchi aval, la même évolution "diminution puis augmentation" des teneurs s'observe mais la diminution semble plus précoce que dans les eaux prélevées dans les horizons sous-jacents.

Les teneurs observées en janvier 1991 sont nettement plus faibles qu'en janvier 1990 .

Pour les eaux du site 1, on observe une différenciation meilleure des eaux les unes par rapport aux autres en janvier 1991 que pendant la période étudiée en 1990.

#### d) les anions

L'évolution des teneurs en chlorure est représentée sur la Fig.V.15.

Dans les eaux de la source, les teneurs augmentent dans les trois premiers prélèvements de janvier 1990 ( $0,4$  à  $0,47 \cdot 10^{-3}M$ ) puis les valeurs observées restent stables, elles évoluent en dents de scie autour d'un palier jusqu'en août 1990 (environ  $0,47 \cdot 10^{-3}M$ ). Les teneurs observées dans les eaux de janvier 1991 sont plus fortes ( $>0,50 \cdot 10^{-3}M$ ) que celles de janvier 1990.

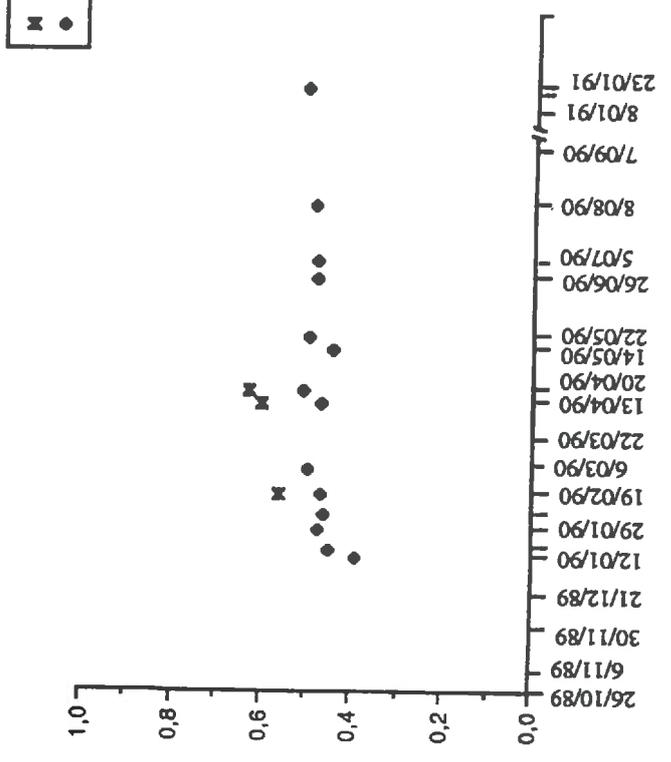
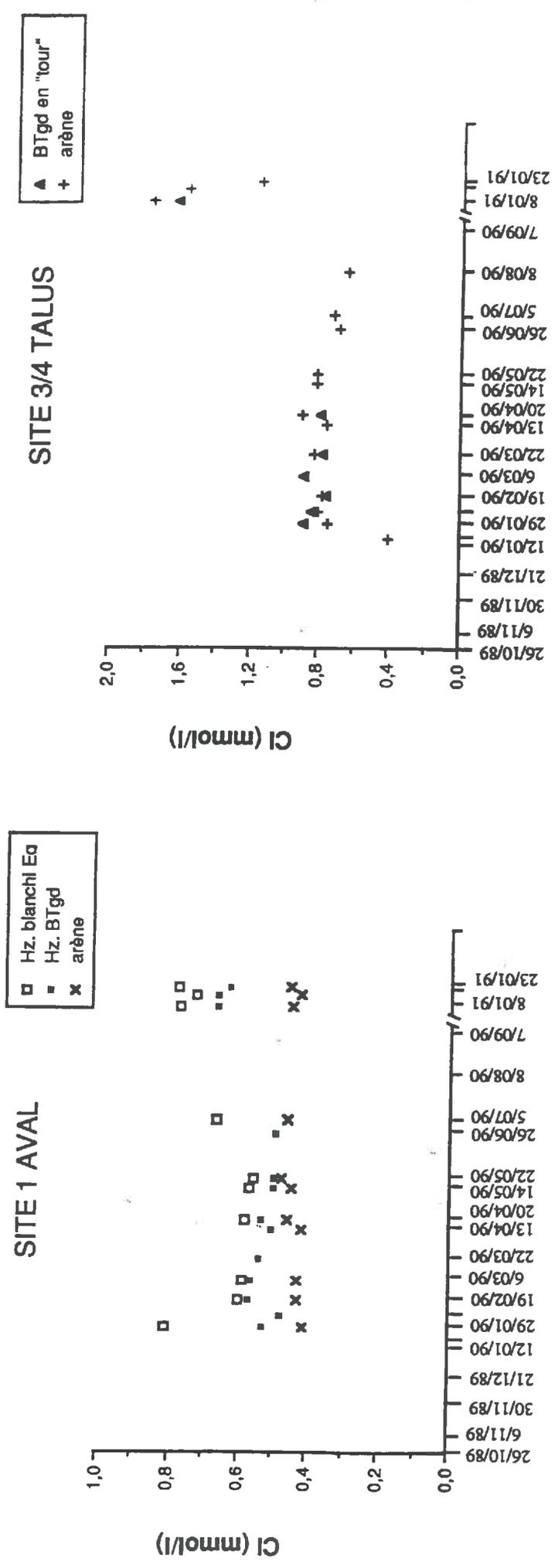
Dans les eaux prélevées dans l'arène du site aval, les teneurs augmentent du 17/01/90 ( $0,4 \cdot 10^{-3}M$ ) au 22/05/90 ( $0,47 \cdot 10^{-3}M$ ), le prélèvement effectué le 5/07/90 a une teneur équivalente à celle des eaux du 22/05/90. Les teneurs en chlorures mesurées dans les eaux du mois de janvier sont un peu plus riches que celles de l'hiver 1990.

Globalement, on peut dire que les teneurs en chlorures dans les eaux de l'arène aval et dans les eaux de la source sont du même ordre de grandeur et suivent les mêmes faibles évolutions.

Les eaux prélevées dans l'horizon dégradé aval se caractérisent par une diminution des teneurs en chlorures du 19/02/90 ( $0,57 \cdot 10^{-3}M$ ) au 26/06/90 ( $0,50 \cdot 10^{-3}M$ ). Les eaux des prélèvements du 17 et du 29 janvier 1990 ( $0,50,5$  et  $0,47 \cdot 10^{-3}M$ ) sont plus pauvres que les prélèvements de février. On note un enrichissement très marqué dans les eaux de janvier 1991 ( $0,63$  à  $0,67 \cdot 10^{-3}M$ ). Les mêmes tendances s'observent dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé du talus: diminution des teneurs du 29/01/90 ( $0,88 \cdot 10^{-3}M$ ) au 20/04 ( $0,79 \cdot 10^{-3}M$ ) mais l'enrichissement dans l'eau du 08/01/91 ( $1,23 \cdot 10^{-3}M$ ) est beaucoup plus marqué. Nous ne disposons que d'une valeur des teneurs en janvier 1991.

Les eaux prélevées dans l'horizon blanchi aval se caractérisent par une évolution particulière : celles-ci sont toujours les plus riches des eaux prélevées dans le site 1, on observe une diminution très brutale des teneurs entre le 29/01/90 ( $0,8 \cdot 10^{-3}M$ ) et le 19/02 ( $0,6 \cdot 10^{-3}M$ ) puis les teneurs continuent doucement de diminuer jusqu'au 22/05/90 ( $0,56 \cdot 10^{-3}M$ ). Les eaux prélevées en juillet dans une période de réhumectation de l'horizon par une période pluvieuse sont un peu plus riches en

Fig. V.15 : Evolution des teneurs en chlorures dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.



chlorures ( $0,66 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Enfin, les teneurs observées dans les eaux de janvier 1991 correspondent à celles du 29/01/90.

Les eaux prélevées dans le site talus sont les eaux les plus riches. On observe une différence très forte entre la teneur mesurée dans l'eau du 17/01/90 ( $0,40 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et le reste des eaux prélevées dans l'arène talus (concentrations proches de  $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

A partir du 29/01/90 et jusqu'au 20/04/90, les teneurs tendent à augmenter (elles passent de  $0,74 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,90 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) puis la période d'été se marque par une nette diminution des teneurs dans le temps ( $0,64 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 08/08/90). Enfin, les eaux prélevées en janvier 1991 sont nettement plus riches que toutes les eaux prélevées en 1990 et les teneurs diminuent fortement entre le 08/01/91 ( $1,77 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et le 23/01/91 ( $1,15 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Ce fort enrichissement est également observé dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé du même site le 08/01/91.

L'évolution des teneurs en nitrates est représentée sur la Fig.V.16.

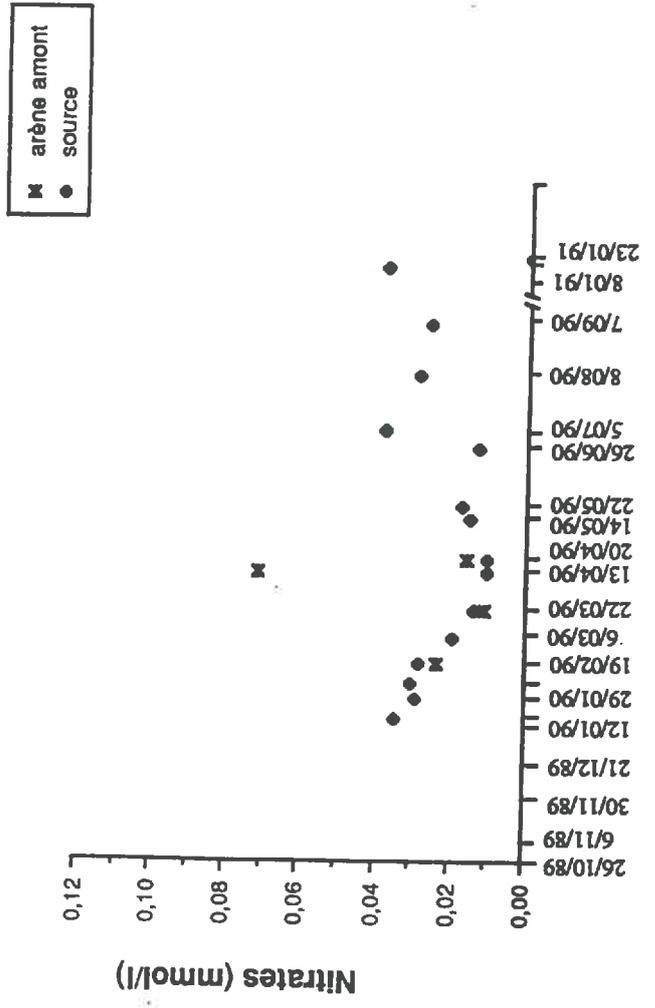
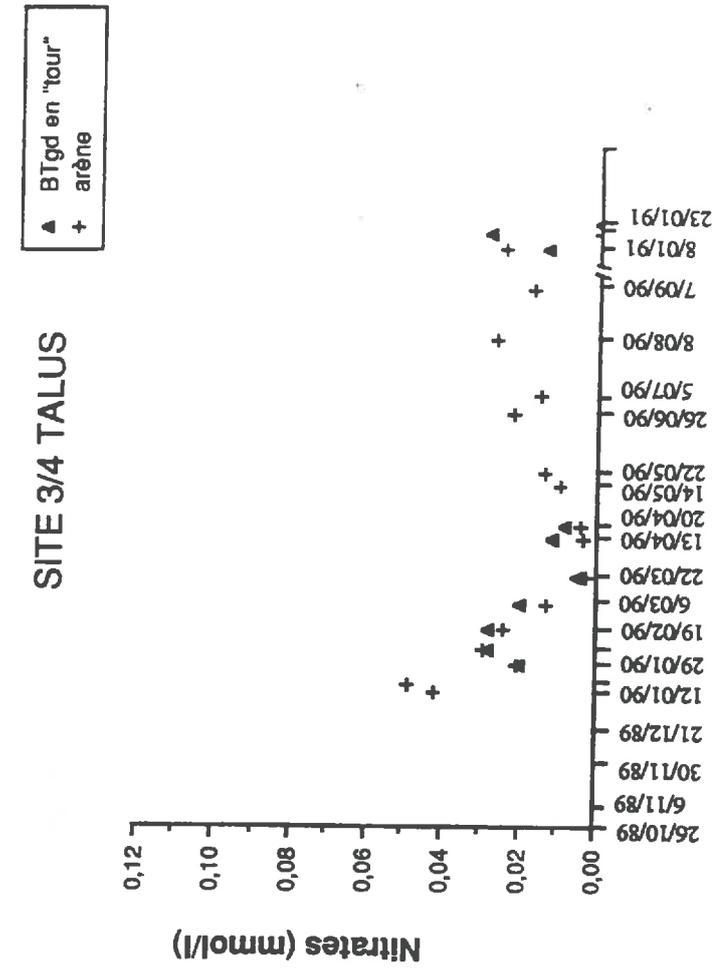
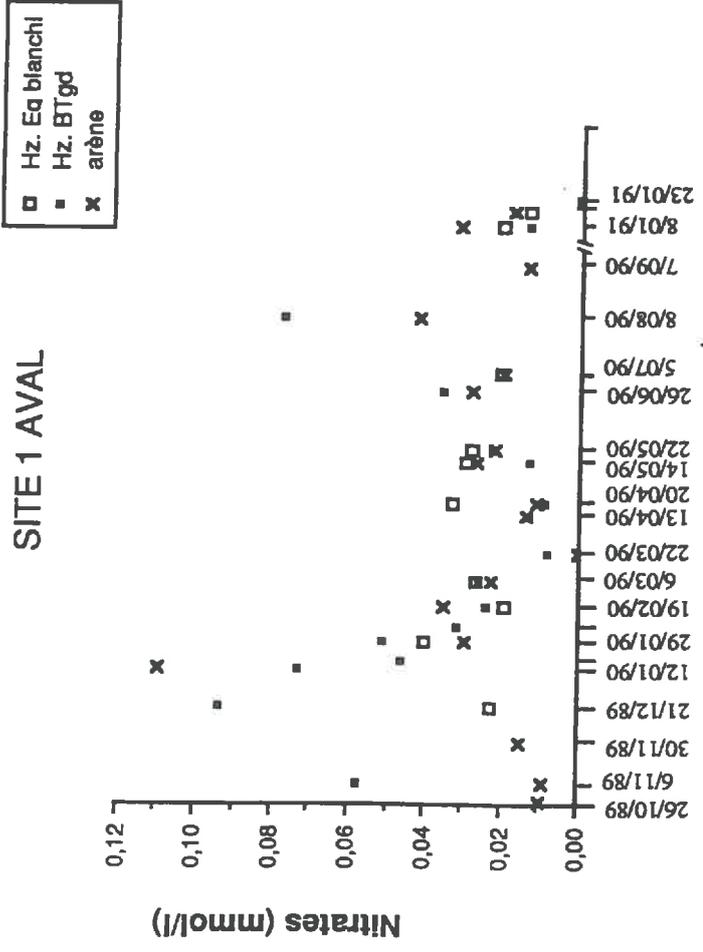
Une même tendance générale des teneurs en nitrates dans le temps s'observe pour toutes les eaux étudiées, sauf pour les eaux prélevées dans l'horizon blanchi aval. Les teneurs diminuent de janvier à mars puis restent stables, minimales jusqu'à la fin avril ; en été les teneurs augmentent à nouveau dans des proportions variables selon le type d'eau considéré.

Dans les eaux de la source, les teneurs en nitrates sont très fortes au 12/01/90 ( $0,23 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) par rapport à la teneur mesurée dans les eaux du prélèvement suivant ( $0,034 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 17/01/90), elles diminuent régulièrement jusqu'aux 13/04 et 20/04/90 ( $0,01 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Dès le 14/05/90, les teneurs sont plus fortes et on observe une augmentation globale irrégulière jusqu'à des teneurs de l'ordre de  $0,029 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 07/09/90. On note une teneur plus élevée dans les eaux prélevées après la période pluvieuse du mois de juillet ( $0,038 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs observées le 18/01/91 sont du même ordre de grandeur qu'en janvier 1990.

La teneur en nitrates dans les eaux prélevées le 23/01/91 est inférieure à la limite de détection ( $0,004 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Signalons dès à présent, que toutes les eaux prélevées le 23/01/91 à Fougères se distinguent des autres prélèvements du mois de janvier 1991 par des teneurs inférieures à la limite de la détection.

Les teneurs en nitrates dans les eaux prélevées dans l'arène et l'horizon dégradé du talus sont de même ordre de grandeur et subissent la même évolution (pendant la durée de fonctionnement de l'échantillonneur situé dans l'horizon dégradé). Nous ne décrirons donc que l'évolution des teneurs en nitrates dans l'arène : l'évolution des teneurs témoigne d'une diminution globale entre les prélèvements du 12/01/90 ( $0,042 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et du 22/03/90 ( $0,003 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs restent minimales entre les prélèvements du 22/03 et du 20/04/90; puis les teneurs augmentent jusqu'en août 1990 ( $0,027 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Contrairement aux eaux de source, l'eau prélevée le 05/07/90 après la période pluvieuse du début d'été se caractérise par une teneur inférieure en nitrates par rapport aux prélèvements précédents ( $0,015 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Le prélèvement du mois de septembre est légèrement appauvri en nitrates par rapport au prélèvement du mois d'août ( $0,017 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs mesurées dans les eaux

Fig. V.16 : Evolution des teneurs en nitrates dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.



prélevées en janvier 1991 sont plus faibles qu'en janvier 1990 :  $0,025 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 08/01/91 puis inférieures à  $0,004 \cdot 10^{-3} \text{M}$  les 18 et 23/01/91.

Dans les eaux prélevées dans le site aval, on dispose des teneurs mesurées sur les eaux prélevées en novembre et décembre 1989.

Dans les eaux prélevées dans l'arène les teneurs mesurées les 26/10, 06/11 et 30/11/89 sont basses (inférieure à  $0,015 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ); le prélèvement du 12/01/90 se distingue, comme dans l'eau de la source, par une teneur très forte par rapport aux teneurs des autres prélèvements de ce type d'eau:  $0,11 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , puis l'évolution suit celles des eaux de source. Les teneurs diminuent de janvier à mars (inférieure à la limite de détection le 22/03/90), les teneurs augmentent ensuite jusqu'au 08/08/90 ( $0,04 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

Comme dans les eaux de l'arène du talus, l'augmentation des teneurs au cours de l'été est perturbée par une valeur plus faible dans les eaux extraites après l'événement pluvieux, et les teneurs mesurées au mois de septembre sont faibles ( $0,014 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

Les teneurs observées les 08/01 et 18/01/91 correspondent aux valeurs mesurées fin janvier 1990.

Les eaux prélevées dans l'horizon dégradé du site aval suivent la même évolution que les eaux de l'arène; on note cependant quelques différences : la valeur pic observée dans l'arène le 12/01/90 s'observe le 21/12/89 dans les eaux de l'horizon dégradé mais surtout, l'augmentation des teneurs en fin de printemps et en été est beaucoup plus forte puisque la teneur observée en août est de  $0,078 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . Au prélèvement du mois de septembre, on n'a pas obtenu d'eau dans l'échantillonneur. Dans les eaux prélevées dans l'horizon blanchi aval, on dispose de moins de points et l'évolution décrite pour tous les autres types d'eaux est moins nette. Les teneurs sont faibles au 21/12/89 ( $0,023 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), la teneur maximale est observée au 29/01/90 ( $0,04 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) puis les teneurs diminuent pour les prélèvements du 19/02/90 et du 06/03/90 (respectivement  $0,019 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $0,027 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Nous manquons de données entre le 06/03 et le 20/04/90 mais dès le 20/04/90, les teneurs sont fortes et diminuent légèrement jusqu'en juillet 1990 ( $0,021 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs de janvier 1991 sont inférieures à la valeur dont nous disposons pour janvier 1990.

Les variations des teneurs observées dans ces eaux extraites de l'horizon aval blanchi sont donc moins fortes que celles que l'on observe dans les eaux extraites des horizons sous-jacents. On observe une chute des teneurs de janvier à février mais dès le 20/04/90, les teneurs sont fortes et diminuent jusqu'à la fin de la période de fonctionnement de l'échantillonneur.

L'évolution des teneurs en sulfates est représentées sur la Fig.V.17.

Nous ne décrivons pas l'évolution des sulfates pour les eaux de l'horizon aval dégradé et de l'arène aval car nous mettons en doute trop de points de la courbe.

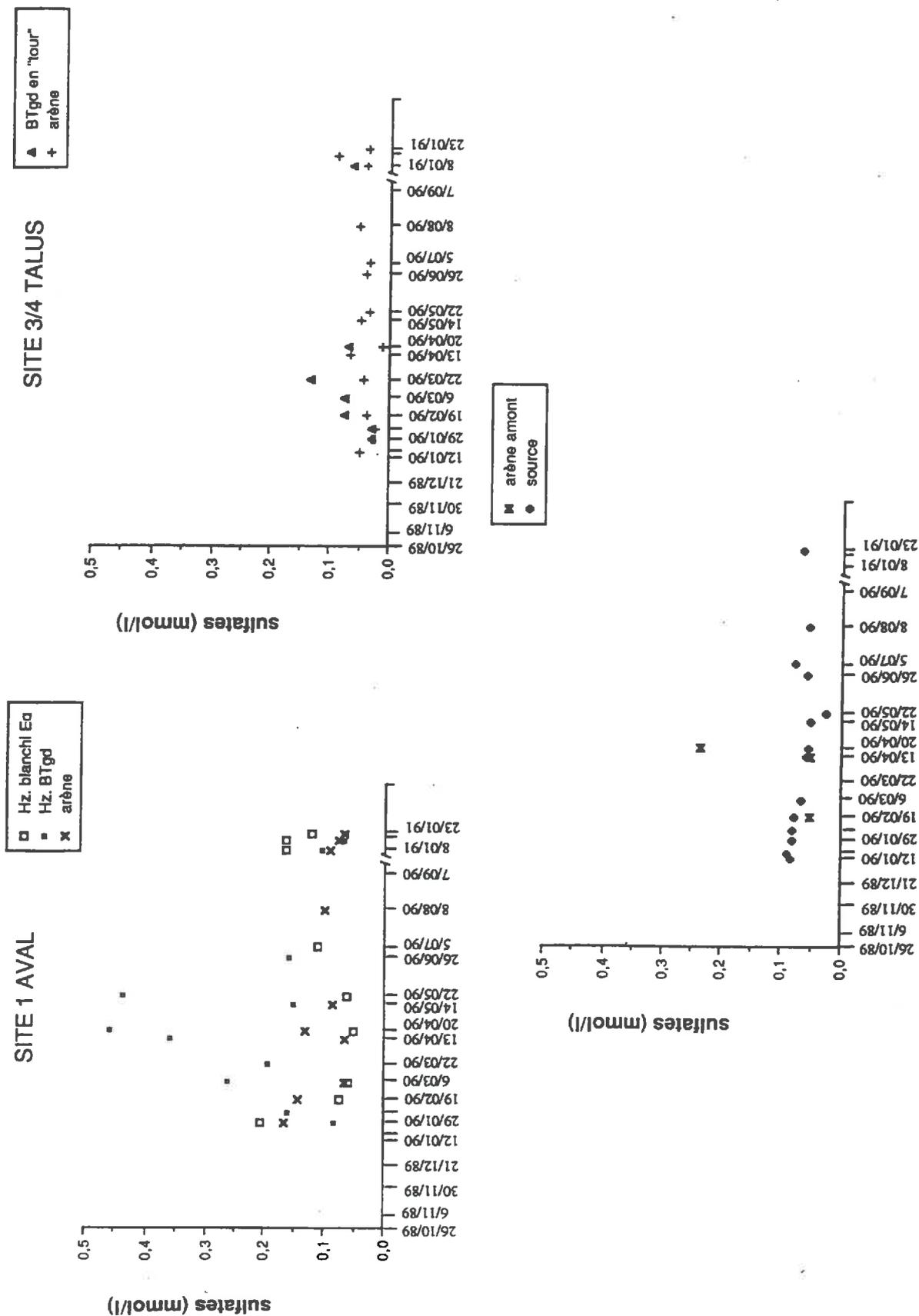
Dans les eaux de la source, les teneurs en sulfate diminuent du 12/01/90 ( $0,08 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) au 22/05/90 ( $0,025 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) puis augmentent jusqu'en août 1990 ( $0,055 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). La teneur observée en janvier 91 sont équivalentes à celles de janvier 90 ( $0,065 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 23/01/91).

Dans les eaux de l'horizon blanchi aval, les teneurs diminuent du 29/01/90

( $0,2 \cdot 10^{-3} M$ ) au 6/03/90 ( $0,06 \cdot 10^{-3} M$ ), restent minimales jusqu'à la fin de la période de fonctionnement de l'échantillonneur. Le prélèvement effectué dans la période de réhumectation de l'horizon, à la fin du mois de juin, est un peu plus riche en sulfates que les eaux de la fin du printemps ( $0,11 \cdot 10^{-3} M$ ).

Les teneurs dans les eaux de l'arène du site talus sont toujours faibles et varient en dents de scie.

Fig. V.17 : Evolution des teneurs en sulfates dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.



## II SYNTHÈSE-DISCUSSION

Nous allons maintenant discuter des résultats obtenus à Fougères en fondant nos réflexions sur les trois grands processus intervenant dans l'acquisition de la composition d'une eau dans un sol :

- Altération des minéraux primaires issus de la roche mère par hydrolyse, néoformation, transformation...
- Réactions d'oxydoréduction : l'oxydation de la matière organique consomme successivement l'oxygène, les nitrates, le manganèse, le fer et les sulfates. Les réactions de réduction sont souvent consommatrices de protons. Ces réactions sont fortement dépendantes de l'activité des microorganismes du sol.
- Réactions d'échanges d'éléments en solution avec les racines : les racines absorbent des cations en les échangeant avec des ions  $H^+$  et des anions en les échangeant avec des ions  $OH^-$ .

### 1°) Caractérisation chimique de chaque type d'eau étudié

#### a) Dans le site aval

\* Dans les eaux prélevées dans l'horizon blanchi Ea à 35 cm de profondeur, on observe une variation saisonnière très marquée pour les ions magnésium, calcium, sodium, sulfates et chlorures : les teneurs sont élevées en janvier, diminuent fortement jusqu'en février et sont minimales jusqu'en avril; elles remontent légèrement en été. Cette tendance s'observe également pour les nitrates, mais la remontée s'effectue dès avril.

Une telle dynamique saisonnière peut être expliquée par l'activité biologique et l'effet concentration/dilution lié au régime hydrique du sol :

- l'activité biologique (absorption par les racines des arbres et par la microflore) est maximale au printemps et se reflète dans les eaux par des concentrations minimales ;
- la concentration par évaporation est maximale en été.

D'autre part, les teneurs très fortes en chlorure des mois d'hiver s'expliqueraient par les apports par les pluies et les pluviollessivats. En effet, la dynamique saisonnière observée par les ions chlorure ne peut s'expliquer que par ce deuxième type d'explication, car les ions chlorures ne font pas partie des éléments nécessaires aux productions végétales.

On remarque que les variations de pH sont faibles entre l'hiver et le printemps 1990 : soit les échanges de cations et d'anions sont équivalents et ne se reflètent pas dans l'évolution du pH, soit d'autre mécanismes consommateurs ou producteurs de protons interviennent et masquent l'effet de l'absorption racinaire.

\* Dans les eaux prélevées dans l'arène, les eaux sont moins concentrées en chlorures, magnésium, calcium et surtout les teneurs sont constantes dans le temps : l'effet de l'absorption racinaire ne se fait plus sentir à 2,20 m (d'autant plus que l'implantation des racines de hêtre est superficielle et horizontale) ; les différences de concentrations liées aux apports par les pluies ou aux surconcentrations en été se font également beaucoup moins sentir dans ces eaux prélevées en profondeur sous le niveau permanent de la nappe.

Les teneurs en nitrates dans ces eaux de l'arène sont du même ordre de grandeur que celles des eaux prélevées dans l'horizon blanchi à 35 cm, mais surtout elles suivent une évolution saisonnière nette et plus marquée. Dans les sols, les nitrates

proviennent essentiellement de la décomposition de la matière organique par les microorganismes; or, à 2,20 m de profondeur, on peut considérer qu'il n'y a pas ou peu de production de nitrates. Les nitrates existant dans ces eaux proviendraient donc des eaux des horizons sus-jacents (par percolation d'eau), ce qui expliquerait les variations saisonnières observées dans ces eaux. Les ions calcium et magnésium, par contre, peuvent être libérés par les phénomènes d'hydrolyse et de transformation de minéraux au sein de l'arène sans subir d'évolution saisonnière due aux effets biologiques ou aux effets pluies. Dans les eaux de l'arène, on observe une évolution saisonnière nette du pH, qui diminue de façon très régulière de mi-janvier à mi-avril, augmente jusqu'à juillet 1990, puis diminue pour les derniers prélèvements effectués en fin d'été. Les eaux prélevées dans l'arène aval sont plus riches en manganèse que les eaux des horizons sus-jacents. Le manganèse serait libéré par altération.

\* La composition chimique des eaux prélevées dans l'horizon dégradé est souvent intermédiaire entre celle des eaux prélevées dans l'horizon sus-jacent et celle de l'arène.

Les teneurs en calcium, magnésium et chlorures sont comprises entre les teneurs des deux autres types d'eau, elles subissent les mêmes variations saisonnières que l'évolution observée dans les eaux de l'horizon plus superficiel mais les variations sont de moindre amplitude. Les racines sont peu nombreuses dans cet horizon, elles sont souvent nécrosées, l'effet de l'absorption racinaire est donc fortement atténué. De plus, les eaux sont prélevées à 85 cm dans un horizon peu poreux : les enrichissements par les pluviollessivats et les percolats de litières sont moins importants.

C'est dans ces eaux que l'évolution de la teneur en nitrates est la plus marquée : les variations sont de plus grande amplitude et la diminution des teneurs au cours du printemps est très nette et régulière.

Les teneurs en silice sont équivalentes dans les eaux de l'arène et dans ces eaux de l'horizon dégradé : elles suivent la même évolution, à savoir une chute brutale et courte dans le temps des teneurs, de fin mars à fin avril. La silice est un élément indispensable aux végétaux, et se concentre notamment dans les feuilles. Or, la chute des teneurs en silice s'observe à l'époque de la sortie des feuilles sur les arbres, on peut donc attribuer cet appauvrissement dans les eaux du sol à un effet biologique; cette absorption de silice serait de plus courte durée que pour les éléments tels que le calcium, le magnésium, les nitrates et les sulfates et interviendrait au moment de la sortie et de la croissance des feuilles.

Les concentrations en manganèse sont moins élevées dans les eaux prélevées à 85 centimètres ; ceci peut s'expliquer, par une libération moins forte du manganèse par les phénomènes d'hydrolyse des minéraux primaires qui sont moins nombreux ou plus altérés que dans l'arène, par un recyclage du manganèse par les quelques racines pénétrant dans cet horizon ou, enfin, par des reprecipitations dans cet horizon.

#### b) Dans le site talus

Les eaux prélevées dans le site talus se caractérisent par un chimisme tout à fait différent de celui des eaux prélevées dans le site aval.

\* Examinons d'abord le chimisme des eaux prélevées dans l'arène par rapport aux eaux prélevées à l'aval. L'évolution des teneurs en calcium, magnésium, sodium

et chlorure est tout à fait particulière dans ces eaux : ces teneurs sont beaucoup plus variables que dans les eaux de l'arène du site aval et les évolutions saisonnières sont tout à fait différentes de celles observées pour ces éléments dans les eaux prélevées à 35 et 85 cm dans le site aval.

Les teneurs en calcium, magnésium, sodium et chlorure augmentent de janvier 1990 à mars 1990 puis diminuent jusqu'au début de l'été, les teneurs observées en été sont minimales et des teneurs maximales sont mesurées dans les eaux de janvier 1991. Ces éléments sont des éléments apportés par les pluviocessivats et les périodes d'enrichissement des solutions extraites se situent après les périodes pluvieuses de janvier et février 1990 et d'automne-hiver 1991.

Ces observations nous conduisent à émettre l'hypothèse que ces eaux résultent du mélange entre les eaux de la nappe et des eaux de surface circulant rapidement dans le sol (verticalement ou de l'amont vers l'aval). Elles mettraient alors environ 1 mois à arriver à 2,20 m.

Cette hypothèse est confortée par les deux observations suivantes. D'une part, cet échantillonneur est beaucoup plus efficace que tous les autres pour prélever de l'eau : on n'a pas besoin d'effectuer une dépression pour recueillir des eaux dans ce système d'extraction qui se remplit au fur et à mesure qu'on le vide. D'autre part, l'évolution des teneurs en silice ne suit pas l'évolution des teneurs en calcium, magnésium, sodium et chlorures. La silice ne provient donc pas des eaux de surface, mais des eaux de la nappe. Or, les teneurs en silice de ces eaux sont nettement inférieures à celles des eaux de l'arène aval : les phénomènes d'altération y sont moins marqués et ceci peut être relié aux vitesses de circulation plus grandes. Les temps de contact entre les solutions et les minéraux sont plus courts et les réactions d'hydrolyse moins développées. Cette hypothèse est confortée par le fait que ces eaux sont plus acides que celles de l'arène aval.

Les teneurs en magnésium sont également moins fortes dans ces eaux que dans les eaux de l'arène aval.

De plus, cette hypothèse reste plausible si l'on observe la structure des horizons du sol :

- les eaux recueillies dans l'arène aval seraient bien représentatives des eaux profondes de la nappe car les horizons sus-jacents sont peu poreux et la vitesse de circulation des eaux est lente ;

- les eaux prélevées dans l'arène talus correspondraient à un mélange des eaux profondes de la nappe et des eaux de surface circulant rapidement dans les horizons sus-jacents qui sont plus perméables que dans le site aval, puisqu'il s'agit d'horizons glossiques et que les glosses constituent des voies de circulation préférentielle (Diab *et al.* , 1988).

\* Pendant la période de fonctionnement de l'échantillonneur situé dans l'horizon glossique, à 1,30m de profondeur, dans le site talus, les eaux se caractérisent par des teneurs plus fortes en silice que dans les eaux de l'arène (temps de résidence de l'eau plus long) et la diminution des teneurs observée dans les eaux du site aval s'amorce au dernier recueil d'eaux effectué le 20/04/90. Les teneurs en calcium, magnésium, et nitrates diminuent de fin janvier au 20/04/90: l'effet de l'absorption racinaire se fait donc sentir dans ces eaux .

Mais les teneurs en calcium, magnésium, chlorure et sodium mesurées dans les eaux de janvier 1991 sont très élevées, de même que dans les eaux prélevées dans l'arène du talus. On doit donc aussi considérer que les eaux extraites dans cet

échantillonneur sont constituées d'un mélange entre les eaux de la nappe et les eaux de surface à vitesse de circulation élevée.

c) Les eaux de source.

En général les variations saisonnières des éléments étudiés se retrouvent dans les eaux de la source, mais de façon très atténuée.

\* Notons l'augmentation très nette des teneurs en calcium et en phosphates ainsi que l'appauvrissement des teneurs en zinc dans les eaux de la source par rapport à toutes les eaux du sol.

\* Dans les eaux de source, les variations saisonnières de pH sont très nettes et se calquent bien sur l'évolution de la silice : les concentrations en silice augmentent quand le pH augmente; les réactions d'hydrolyse seraient donc les réactions contrôlant les variations du pH dans les eaux de la source.

2°) **Résultats obtenus sur le fer.**

a) Importance relative du "fer ferreux réactif" et du fer total.

Rappelons que le compartiment FeII réactif comprend toutes les formes solubles du fer ferreux (chapitre III) et que la polymérisation du fer ferreux est négligeable (chapitre I) ; ainsi, le compartiment (Fe total)-(Fe II réactif) correspond à toutes les formes du fer ferrique contenu dans les solutions filtrées à 0,2  $\mu\text{m}$  puis acidifiées; il est appelé FeIII total. Ce compartiment FeIII total comprend les formes solubles du fer ferrique (ionique, complexé avec des complexes minéraux et des complexes organiques, polymérisé), mais également les formes colloïdales en suspensions susceptibles de passer à travers les filtres ; à ce titre, il peut aussi être en partie constitué de particules d'hydroxydes ferrosferriques, ou de précurseurs de ce minéral (chapitre VII infra), qui comprend 2/3 de fer ferrique pour 1/3 de fer ferreux. Les espèces minérales véritablement en solution étant négligeables (chapitre I et chapitre VII infra), le compartiment FeIII comprend essentiellement les complexes organoferriques, les suspensions colloïdales et les formes aqueuses polymérisées.

En général dans toutes les eaux étudiées, les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont faibles : la majorité des teneurs est inférieure à  $1,1 \cdot 10^{-6}\text{M}$ , même dans les eaux des arènes, prélevées à 2,20 m de profondeur, sous le niveau permanent de la nappe. Ces résultats peuvent paraître surprenants, et c'est entre autres, pour cette raison, que nous avons décidé de mesurer le potentiel rédox Eh dans les eaux du sol et de la source prélevées au mois de janvier 1991. Les résultats obtenus seront présentés plus loin (Tab.VII.3. Chapitre VII). Les potentiels rédox de toutes les eaux du sol prélevées en janvier 1991 sont supérieurs à 500 mV et reflètent un environnement géochimique oxydant, ce qui témoigne d'une bonne oxygénation des eaux libres du sol, même lorsqu'elles sont prélevées en profondeur. Ceci explique la relative pauvreté en fer ferreux des eaux étudiées.

La place des eaux du sol dans les diagrammes Eh/pH et la recherche du couple rédox contrôlant les potentiels seront reprises dans la dernière partie de la thèse. Par opposition, le compartiment Fer total présente de plus grandes amplitudes de variation dans le temps, surtout dans les eaux extraites des horizons dégradés aval et dégradés "en tours" du talus. Ces deux horizons sont tachés, ce qui témoigne, selon l'approche morphologique, de phénomènes de redistribution du fer.

Les eaux se classent en trois groupes :

- les eaux prélevées dans les deux arènes et l'horizon dégradé en "tours" du site talus, où les variations des teneurs en fer total sont de grande amplitude et qui ne contiennent pratiquement pas de "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline";
- les eaux de la source et les eaux extraites de l'horizon blanchi du site aval, où les teneurs en fer total sont beaucoup moins variables dans le temps et où la proportion de "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" est plus importante;
- les eaux prélevées dans l'horizon dégradé du site aval où les amplitudes de variations de teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont les plus grandes.

b) Dynamique du fer dans les eaux des arènes et dans l'horizon dégradé "en tours" du site talus.

- Les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont plus faibles et moins variables que les teneurs en fer total. Les variations des teneurs en fer total sont donc dues aux variations des teneurs en fer ferrique, plus précisément du compartiment "fer ferrique colloïdal" défini au chapitre I. En effet, la limite entre le fer ferrique en solution et le fer ferrique particulaire est mal définie et la taille des agrégats dépend fortement de l'environnement chimique des solutions. D'après la Fig. V.12, il apparaît que les teneurs les plus fortes sont observées fin janvier - début février 1990 ; cette période correspond à une recharge de la nappe et ceci conduit à l'hypothèse suivante. Dans cette période de dilution des eaux, les forces de répulsion électrostatique des polymères entre eux augmentent. La polymérisation est moins avancée et une plus grande part de fer ferrique passe au travers des filtres à 0,2 µm.

- Les teneurs en fer ferreux réactif à la bathophénanthroline sont toujours inférieures à  $0,36 \cdot 10^{-6} M$  : soit il y a un peu de libération de fer ferreux par hydrolyse des minéraux de la roche mère (notamment de la biotite), soit, plus probablement, la libération de fer par hydrolyse est accompagnée par l'oxydation rapide du fer dans ces eaux à potentiel rédox élevé et le fer précipite au sein même de l'arène.

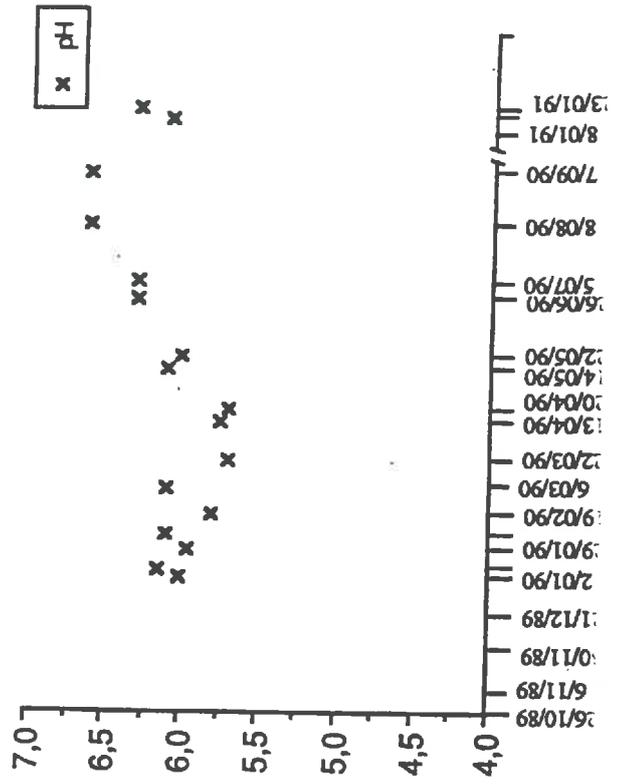
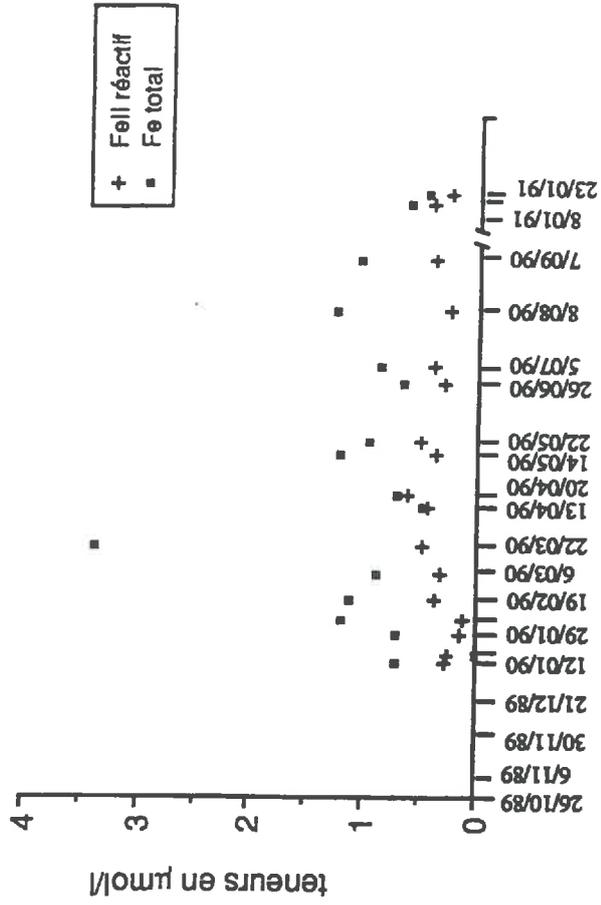
c) Dynamique du fer dans les eaux extraites de l'horizon limoneux blanchi aval.

La composition chimique globale de ces eaux dépend fortement de l'influence très nette des eaux de percolation à travers des horizons organominéraux sus-jacents, et de l'influence de l'effet biologique.

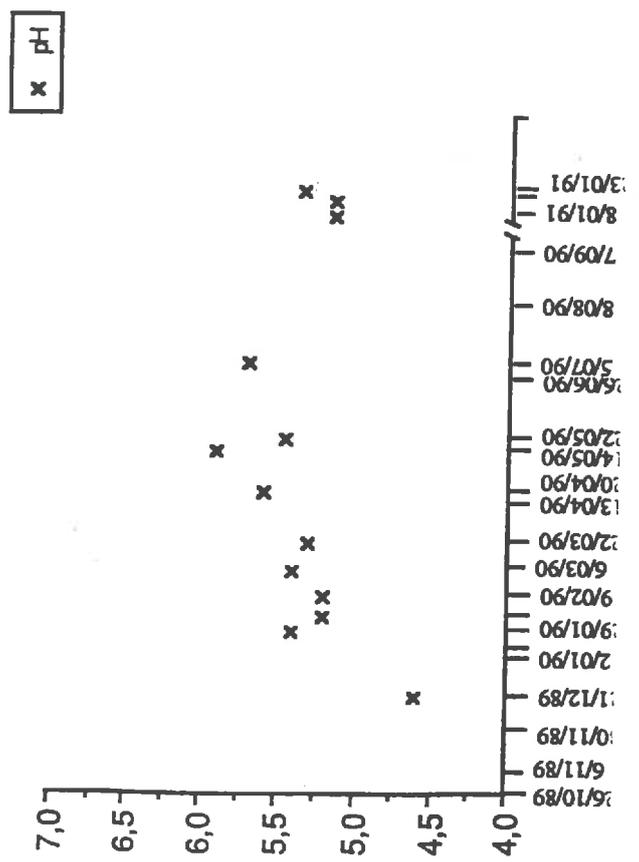
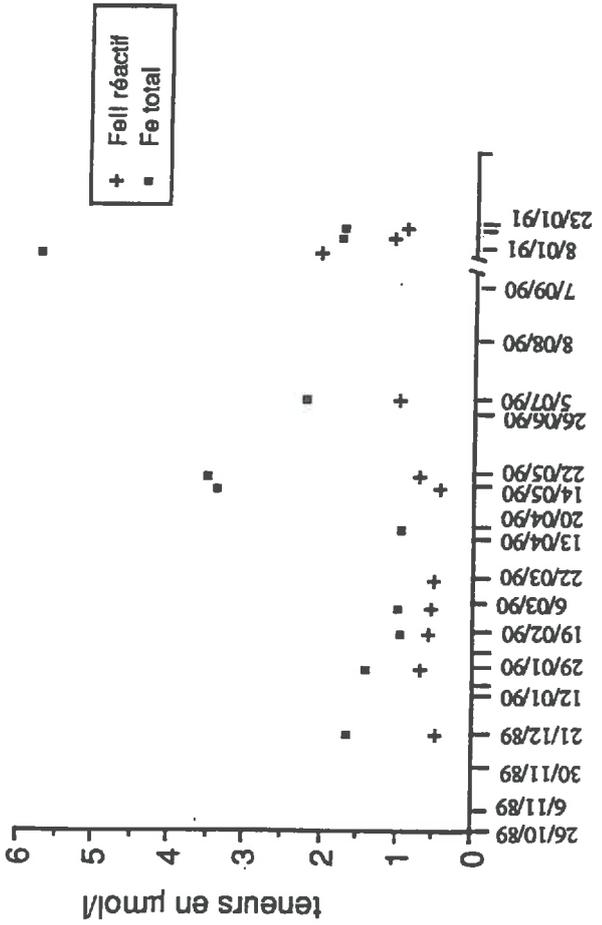
Dans ces eaux, les teneurs en fer ferreux réactif à la bathophénanthroline sont généralement plus fortes que dans toutes les eaux prélevées à Fougères. Cet horizon est essentiellement quartzeux, le fer ferreux ne provient pas des minéraux de cet horizon. Le "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" provient donc des percolats issus des horizons organominéraux sus-jacents et reste en solution dans cet environnement acide "inactif". On observe une diminution des teneurs en fer ferreux de janvier à mi-avril. Cette observation peut être expliquée par l'absorption par les racines.

Notons qu'entre le 21/12/89 et le 17/01/90 ainsi qu'entre le 22/05/90 et le 05/07/90 l'échantillonneur n'a pas fonctionné car l'horizon blanchi n'était plus saturé. Dans les deux cas, on observe une augmentation des teneurs en fer ferreux dans les eaux correspondant à la réhumectation de l'horizon, et cette augmentation

Eaux de la source



Eaux de l'horizon blanchi Et du site aval



L'ÉVALUATION DES RISQUES EN MATIÈRE DE QUALITÉ DES EAUX DE LA SOURCE

peut être expliquée par une réduction du fer par les microorganismes dans des processus de respiration anaérobie au début de l'engorgement de l'horizon.

Les variations des teneurs en fer total suivent celles des teneurs en fer réactif (Fig.V.18) dans les eaux les plus acides et une grande part du fer est sous forme de fer ferreux réactif. Dans les eaux moins acides prélevées en fin de printemps et en été, les teneurs en fer total augmentent fortement indépendamment des teneurs en fer ferreux. Le fer ferrique pourrait être maintenu en solution sous forme de polymères ou de suspensions colloïdales dans ces eaux moins acides prélevées en été.

#### d) Dynamique du fer dans les eaux extraites de l'horizon dégradé aval.

Les teneurs en fer ferreux mesurées dans les eaux de l'horizon dégradé aval sont les teneurs les plus variables (teneurs minimales inférieures à la limite de détection et teneurs maximales supérieures aux teneurs des eaux de l'horizon sus-jacent). L'horizon dans lequel sont prélevées ces eaux est un horizon taché, diagnostique de phénomènes de redistribution du fer. Vizier (1983) a démontré que, dans ce type d'horizon, les phénomènes d'oxydoréduction et de mobilisation du fer sous forme ferreuse se font à l'échelle du microsite et que les transformations sont rapides. La variabilité des teneurs en fer ferreux réactif dans les eaux d'un tel horizon peut donc s'expliquer par la contribution de phénomènes qui se déroulent à l'échelle du microsite et qui sont très liés aux conditions chimiques et hydriques du moment.

#### e) Dynamique du fer dans les eaux de la source.

Les teneurs en fer ferreux dans les eaux de la source sont toujours supérieures à la limite de détection, et varient peu. Leur évolution suit celle du pH : le fer ferreux est moins concentré quand les eaux sont plus basiques (Fig.V.18). Cette relation s'explique en partie, par l'oxydation par l'oxygène de l'air du fer ferreux contenu dans les eaux, à la sortie du sol. L'oxydation est plus rapide dans les solutions basiques.

Les teneurs en fer total évoluent en dents de scie autour d'une valeur constante d'environ  $0,95 \cdot 10^{-6} \text{M}$  ; elles ne suivent pas l'évolution des teneurs en fer ferreux. Ainsi, le fer ferrique formé par oxydation à la sortie du sol, n'enrichit pas le compartiment fer total, mais précipite rapidement sous forme solide retenue par la filtration à  $0,2 \mu\text{m}$ .

Les teneurs en fer total étant moins variables dans les eaux basiques du ruisseau, le compartiment Fe III (fer total - "fer ferreux réactif") n'est pas constitué des formes colloïdales : la polymérisation serait plus avancée dans ces eaux plus basiques et les formes polymérisées sous forme particulières, retenues par la filtration. La composition chimique des eaux du ruisseau est différente de celle des eaux du sol (elles sont notamment plus riches en phosphate) et le maintien du fer ferrique en solution provient plus probablement d'une complexation organique ou minérale (phosphate par exemple).

### 3°) Conclusion

#### a) Les eaux du sol

Les eaux libres prélevées à Fougères dans différents horizons de la toposéquence amont/aval sont peu chargées et acides (les valeurs de pH sont comprises entre 5 et 6).

- Dans les eaux prélevées dans le site 1 aval, il existe une différenciation des eaux selon leur profondeur d'extraction. Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi à 35 cm sont plus acides et plus riches en aluminium. La composition chimique de ces eaux varie dans le temps sous l'influence de l'activité biologique et des apports par les eaux de percolation au travers des horizons organominéraux sus-jacents. La composition chimique des eaux prélevées dans l'arène varie beaucoup moins dans le temps. Ces eaux sont moins acides et plus riches en silice. Le temps de résidence de l'eau dans l'horizon est plus long et la dynamique de ces eaux dépend essentiellement des processus d'altération géochimique qui peuvent ainsi se dérouler.

- Dans le site talus, les eaux appartiennent à un système différent. Les eaux de l'arène résultent d'un mélange entre les eaux profondes de la nappe et les eaux de surface circulant rapidement dans le sol, probablement en empruntant des voies de circulation préférentielle du système glossique.

Dans un tel contexte, le fer ferreux réactif est peu concentré, la majorité des teneurs est inférieure à 60 ppb. Ceci s'explique par une bonne oxygénation des eaux libres du sol, quelle que soit leur profondeur d'extraction, dans la période d'étude particulièrement sèche considérée. Les variations des teneurs en fer total sont beaucoup plus fortes, indépendantes des variations des teneurs en fer ferreux; les variations des teneurs en fer total proviennent donc essentiellement des variations des teneurs en fer ferrique; celui-ci est essentiellement sous forme de suspensions colloïdales, dont l'état soluble ou particulaire varie fortement et rapidement en fonction de la composition chimique globale des solutions.

Dans les eaux de l'arène, les teneurs en fer ferreux sont faibles. Le fer libéré des biotites par altération ne reste pas en solution.

Dans les eaux de l'horizon limoneux blanchi, le fer ferreux provient des eaux ayant percolé au travers des horizons organominéraux sus-jacents et reste en solution dans cet environnement acide. L'horizon limoneux blanchi constitue ainsi essentiellement un horizon de transfert, "inactif" par rapport au fer en solution.

Les eaux extraites de l'horizon dégradé taché aval se caractérisent par une variation forte des teneurs en fer ferreux dans le temps. Cette grande variation reflète la contribution de phénomènes qui se déroulent à l'échelle du microsite et qui sont très liées aux conditions chimiques et hydriques au moment du prélèvement.

#### b) Les eaux de la source.

Les eaux de la source se caractérisent par une composition chimique différente de celles des eaux du sol alimentant cette source. Elles sont moins acides et plus riches en calcium, en silice et en phosphates; l'amplitude des variations chimiques dans le temps est en général moins forte dans les eaux de la source que dans les eaux d'origine superficielle du sol. Ces observations soulignent l'importance du rôle tampon de la zone de bas-fond situé entre la toposéquence alimentant la source et la source elle-même.

Les teneurs en fer ferreux sont faibles, et ceci d'autant plus que les eaux sont moins acides; à la sortie du sol, les solutions sont au contact de l'oxygène atmosphérique et l'oxydation du fer est d'autant plus rapide que les solutions sont basiques. Les variations des teneurs en fer total sont moins fortes que dans les eaux du sol. Le fer ferrique est maintenu en solution sous forme de complexe minéral ou organique.

## CHAPITRE VI : RESULTATS OBTENUS A QUINTIN

### I DESCRIPTION STATISTIQUE ET CHRONOLOGIQUE DES RESULTATS

Dans la description des données et les calculs effectués dans ce chapitre,

- nous avons éliminé les résultats concernant l'analyse de l'eau prélevée le 15 mars 1990 dans l'échantillonneur situé à 1,50 m (arène argileuse gleyifiée du système hydromorphe de pente). En effet, les teneurs sont anormalement élevées dans ce prélèvement par rapport aux teneurs observées dans toutes les eaux extraites par le même échantillonneur (grosse pollution notamment en dithionite de sodium);

- les valeurs nulles des concentrations en aluminium et manganèse dans les eaux traitées dans la série D3 sont éliminées des calculs : ce sont les eaux prélevées du 15 mars 1990 au 30 mai 1990 (voir explication chapitre précédent) ;

- les teneurs en potassium des eaux traitées dans les dossiers D2 et D6 sont éliminées (voir explication chapitre précédent). Ce sont les eaux prélevées le 27 février 1990 et les eaux prélevées au mois de janvier 1991.

#### 1°) Comparaison système de pente - système colluvio-alluvial - ruisseau

Si l'on considère l'ensemble des eaux libres prélevées dans le sol, les éléments dosés se rangent dans l'ordre décroissant de concentrations suivant :

- pour les cations :  $\text{Na} (1.10^{-3}\text{M}) > \text{Ca} (0,3.10^{-3}\text{M}) > \text{Mg} (0,2.10^{-3}\text{M}) > \text{Fe} (0,03.10^{-3}\text{M}) > \text{K} (0,01.10^{-3}\text{M}) \gg \text{Al, Mn et Zn (quelques}.10^{-6}\text{M}) > \text{Cu} (0,1.10^{-6}\text{M})$
- pour la silice et les anions :  $\text{Cl} (0,8.10^{-3}\text{M}) > \text{Si} (0,5.10^{-3}\text{M}) > \text{H}_2\text{SO}_4 (0,2.10^{-3}\text{M}) > \text{HNO}_3 (0,07.10^{-3}\text{M}) \gg \text{H}_3\text{PO}_4 (0,2 .10^{-6}\text{M})$ .

Dans les eaux du ruisseau, on retrouve les mêmes ordres de grandeur, sauf pour le fer, le zinc et le manganèse qui y sont beaucoup moins concentrés (10 à 20 fois moins) ; les eaux du ruisseau sont beaucoup plus riches en potassium (5 fois plus) et surtout en nitrates (10 fois plus).

Notons que les eaux du ruisseau ne correspondent pas, au contraire de Fougères, à l'exutoire de la toposéquence étudiée et qu'elle n'ont pas été prélevées aussi régulièrement que les eaux du sol (voir chapitre IV).

#### a) Comparaison des teneurs moyennes calculées sur les eaux de chacun des deux systèmes pédologiques et sur les eaux du ruisseau (Tab.VI.1)

Les eaux du ruisseau sont plus riches en potassium (5 fois plus), phosphore (pratiquement 5 fois plus), nitrates (10 fois plus) et dans une moindre mesure en calcium que les eaux du sol des deux systèmes pédologiques. Les eaux du ruisseau sont plus pauvres en fer total (20 fois moins), manganèse (10 fois moins), en zinc (10 fois moins), en aluminium (2 fois moins) et dans une moindre mesure en cuivre que les eaux du sol des deux systèmes pédologiques.

En ce qui concerne les teneurs en magnésium, sodium, sulfate, silice et chlorure, les eaux du ruisseau se caractérisent par des teneurs intermédiaires entre les teneurs moyennes calculées sur les eaux de chacun des deux systèmes pédologiques. Les eaux prélevées dans le système hydromorphe de pente sont enrichies en

magnésium, sodium, sulfates et chlorures par rapport aux eaux du ruisseau et aux eaux du système colluvio-alluvial et les eaux du système colluvio-alluvial sont enrichies en silice par rapport aux eaux du ruisseau et aux eaux du système hydromorphe de pente.

Tableau VI.1 : Composition chimique moyenne des eaux du ruisseau et des eaux du sol à Quintin

	pH	Mg <sup>2+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Ca <sup>2+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	K <sup>+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Na <sup>+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Ferrea 10 <sup>-6</sup> M	Fetot 10 <sup>-6</sup> M	Al <sup>3+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Mn <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Cu <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Zn <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Si(OH) <sub>4</sub> 10 <sup>-3</sup> M	Cl <sup>-</sup> 10 <sup>-3</sup> M	HNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 10 <sup>-6</sup> M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 <sup>-3</sup> M
<b>Eaux du ruisseau</b>																
<i>moyenne</i>	6,15	0,235	0,452	0,049	1,014	0,231	1,656	2,605	0,279	0,067	0,535	0,449	0,933	0,737	0,963	0,176
<i>écart-type</i>	0,17	0,042	0,102	0,001	0,131	0,085	1,568	1,590	0,127	0,054	0,720	0,081	0,207	0,117	0,169	0,027
<i>nbre</i>	8	8	8	4	8	7	8	8	6	8	8	7	7	8	8	7
<i>mini</i>	5,85	0,190	0,346	0,048	0,726	0,093	0,358	0,663	0,126	0,009	0	0,282	0,76	0,548	0,775	0,141
<i>maxi</i>	6,4	0,306	0,641	0,051	1,144	0,328	4,100	4,447	0,473	0,168	2,233	0,539	1,296	0,984	1,247	0,211
<b>Eaux du sol (1+2)</b>																
<i>moyenne</i>	6,23	0,230	0,300	0,010	1,033	24,185	34,472	5,435	2,495	0,103	4,531	0,484	0,832	0,076	0,216	0,191
<i>écart-type</i>	0,40	0,130	0,167	0,007	0,229	19,179	23,254	5,333	1,012	0,196	10,442	0,182	0,363	0,181	0,392	0,149
<i>nbre</i>	62	47	48	37	47	52	53	47	44	46	34	34	34	55	54	31
<i>mini</i>	5,45	0,154	0,142	0,003	0,722	0	0	0,185	0,455	0,003	0,321	0,147	0,574	0	0	0,014
<i>maxi</i>	7,2	0,705	1,054	0,026	1,612	70,007	99,200	28,167	5,770	1,289	69,965	1,082	1,883	0,907	2,607	0,515
<b>Eaux du système de pente (1)</b>																
<i>moyenne</i>	6,32	0,295	0,353	0,015	1,240	13,084	21,904	6,432	2,946	0,106	8,062	0,277	1,242	0,124	0,176	0,305
<i>écart-type</i>	0,47	0,181	0,261	0,006	0,188	18,831	25,037	6,497	1,551	0,093	15,704	0,122	0,460	0,230	0,182	0,119
<i>nbre</i>	27	20	20	17	19	21	22	19	17	17	19	10	10	23	23	9
<i>mini</i>	5,5	0,163	0,142	0,005	0,922	0	0	0,334	0,455	0,024	0,459	0,147	0,574	0,006	0	0,160
<i>maxi</i>	7,2	0,705	1,054	0,026	1,612	70,007	83,550	28,167	5,770	0,370	69,965	0,563	1,883	0,907	0,521	0,515
<b>Eaux du système colluvio-alluvial (2)</b>																
<i>moyenne</i>	6,17	0,182	0,263	0,006	0,692	31,705	43,391	4,758	2,240	0,100	2,047	0,570	0,661	0,042	0,245	0,144
<i>écart-type</i>	0,33	0,013	0,023	0,003	0,123	15,627	17,334	4,375	0,335	0,241	1,568	0,123	0,052	0,128	0,495	0,136
<i>nbre</i>	35	27	28	20	28	31	31	28	30	27	27	24	24	32	31	22
<i>mini</i>	5,45	0,154	0,212	0,003	0,722	0,114	2,668	0,185	1,256	0,003	0,321	0,448	0,582	0	0	0,014
<i>maxi</i>	6,6	0,208	0,312	0,013	1,243	53,353	99,200	18,048	2,694	1,289	6,255	1,082	0,822	0,729	2,607	0,417

### b) Matrice de corrélation entre éléments

Deux matrices de corrélation ont été calculées avec les données disponibles sur les eaux du sol. Nous n'avons pas pris le cuivre et le zinc en compte dans ces calculs, car, à Quintin, les eaux pour lesquelles une analyse complète a pu être réalisée sont peu nombreuses.

La figure VI.1 représente la matrice de corrélation calculée à partir de 23 eaux prélevées dans les deux systèmes pédologiques de la toposéquence.

Le magnésium et le calcium sont bien corrélés entre eux et sont également fortement corrélés avec les ions chlorures. On observe une corrélation significative positive entre le magnésium et les sulfates et une corrélation négative entre le calcium et la silice. Une corrélation négative s'observe entre la silice et les chlorures. Pour les métaux, on n'observe aucune corrélation significative entre l'aluminium et les autres éléments ; le fer et le manganèse sont corrélés négativement avec les ions calcium et chlorure. Le manganèse est corrélé négativement avec les ions magnésium et sulfate, positivement avec la silice. Le "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" est très bien corrélé avec le fer total et, ainsi, il est corrélé avec les mêmes éléments que le fer total.

On observe une corrélation positive entre le pH et les deux formes de fer analysées et une corrélation négative entre le pH et les sulfates.

La figure VI.2 représente la matrice de corrélation calculée à partir des eaux du système colluvio-alluvial uniquement ; on observe quelques différences dans cette matrice de corrélation par rapport à la précédente. Le magnésium n'est plus corrélé,

Fig. VI.1 : Matrice de corrélation calculée à partir des eaux de sols prélevées dans le système de pente et dans le système colluvio-alluvial, à Quintin (23 observations).

	Fe tot	Al	Mn	Ca	Mg	Na	H3PO4	HNO3	pH	H2SO4	Silice	Cl	Fell reac
Fe tot	1,000												
Al	-0,015	1,000											
Mn	0,241	-0,040	1,000										
Ca	-0,533*	0,081	-0,634**	1,000									
Mg	-0,400	0,032	-0,719**	0,549**	1,000								
Na	-0,354	-0,284	-0,370	0,209	0,497*	1,000							
H3PO4	0,208	0,093	-0,115	0,258	-0,014	-0,200	1,000						
HNO3	-0,069	0,028	-0,399	0,091	0,137	0,244	-0,112	1,000					
pH	0,478*	-0,335	0,166	-0,309	0,051	0,208	-0,138	-0,226	1,000				
H2SO4	-0,414	0,180	-0,437*	0,344	0,453*	0,215	0,173	0,200	-0,676**	1,000			
Silice	0,291	-0,133	0,491*	-0,525*	-0,444*	-0,403	-0,118	-0,076	0,204	-0,363	1,000		
Cl	-0,573**	0,012	-0,753**	0,743**	0,641**	0,324	0,107	0,079	-0,370	0,445*	-0,676**	1,000	
Fell réac.	0,932**	0,015	0,237	-0,449*	-0,312	-0,303	0,186	-0,172	0,545**	-0,484*	0,245	-0,474*	1,000

\*r significatif à P=95%

\*\*r significatif à P=99%

Fig. VI.2 : Matrice de corrélation calculée à partir des eaux de sols prélevées dans le système colluvio-alluvial, à Quintin (17 observations).

	Fe tot	Al	Mn	Ca	Mg	Na	H3PO4	HNO3	pH	H2SO4	Silice	Cl	Fell reac
Fe tot	1,000												
Al	-0,198	1,000											
Mn	-0,181	0,052	1,000										
Ca	-0,226	0,531*	-0,095	1,000									
Mg	0,124	0,468	0,379	0,538*	1,000								
Na	0,350	-0,276	-0,810**	-0,111	-0,150	1,000							
H3PO4	0,117	0,147	-0,044	0,180	-0,078	-0,232	1,000						
HNO3	-0,105	0,002	-0,567*	0,095	-0,257	0,554*	-0,134	1,000					
pH	0,716**	-0,325	0,025	-0,576*	0,138	0,325	-0,246	-0,295	1,000				
H2SO4	-0,784**	0,244	-0,050	0,547*	-0,158	-0,261	0,209	0,171	-0,920**	1,000			
Silice	-0,046	-0,296	0,036	-0,472	-0,625*	-0,269	-0,016	-0,119	-0,012	-0,065	1,000		
Cl	-0,013	0,195	-0,402	0,374	-0,405	-0,095	0,346	0,152	-0,489*	0,360	0,348	1,000	
Fell réac.	0,830**	-0,047	0,035	-0,048	0,405	0,153	0,041	-0,247	0,682**	-0,748**	0,048	-0,094	1,000

\*r significatif à P=95%

\*\*r significatif à P=99%

ni avec le sodium, ni avec les chlorures mais il apparaît une corrélation significative avec la silice. Le calcium n'est plus corrélé avec la silice et les chlorures, mais avec le pH et les sulfates. On observe une bonne corrélation entre le sodium et les nitrates. La corrélation significative entre la silice et les chlorures disparaît et change de signe.

Pour les métaux, on observe toujours une bonne corrélation entre les deux formes de fer analysées, mais aucune des deux formes n'est plus corrélée avec les ions chlorures. On observe une corrélation négative entre le fer et les sulfates.

L'aluminium est bien corrélé avec le calcium. Le comportement du manganèse est tout à fait différent du comportement observé dans le cas précédent : les relations significatives existant entre le manganèse et le calcium et entre le manganèse et le magnésium disparaissent et il apparaît une corrélation significative entre le manganèse et le sodium et entre le manganèse et les nitrates.

## 2°) Comparaison des eaux provenant des différents échantillonneurs.

Les variables statistiques suivantes sont données dans les tableaux VI.2 et VI.3, pour les eaux prélevées respectivement dans le système hydromorphe de pente et le système colluvio-alluvial : nombre de mesures prises en compte, valeur minimale, valeur maximale, moyenne et écart-type.

Tableau VI.2 : Composition chimique moyenne de chaque type d'eau prélevé dans le système de pente.

	pH	Mg <sup>2+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Ca <sup>2+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	K <sup>+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Na <sup>+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Ferrea 10 <sup>-6</sup> M	Fetot 10 <sup>-6</sup> M	Al <sup>3+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Mn <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Cu <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Zn <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Si(OH) <sub>4</sub> 10 <sup>-3</sup> M	Cl <sup>-</sup> 10 <sup>-3</sup> M	HNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 10 <sup>-6</sup> M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 <sup>-3</sup> M
<b>SYSTEME DE PENTE</b>																
- horizon limoneux blanchi E <sub>2</sub> (50 cm)																
moyenne	5,793	0,185	0,267	0,008	1,066	28,915	36,624	9,579	2,415	0,147	15,271	0,274	1,064	0,039	0,212	0,257
écart-type	0,345	0,028	0,036	0,002	0,153	24,124	28,892	8,242	0,955	0,106	21,041	0,011	0,221	0,047	0,226	0,063
nbre	7	9	9	5	7	7	9	9	9	9	9	6	6	9	9	5
mini	5,5	0,163	0,230	0,006	0,922	1,841	2,883	2,038	1,766	0,055	3,777	0,258	0,870	0,006	0	0,190
maxi	6,4	0,252	0,353	0,012	1,289	70,007	83,550	28,167	4,787	0,370	69,985	0,290	1,393	0,160	0,521	0,335
- horizon limoneux taché BTgd (75 cm)																
moyenne	6,12	0,640	0,819	0,022	1,447	0,339	0,967	5,708	1,019	0,072	0,898	0,178	1,823	0,549	0,042	0,432
écart-type	0,29	0,051	0,159	0,004	0,122	0,480	1,333	0,577	0,077	0,086	0,444	0,040	0,085	0,296	0,085	0,088
nbre	4	4	4	3	4	2	4	2	1	4	4	3	3	4	4	3
mini	5,75	0,580	0,709	0,017	1,318	0	0	5,300	0,024	0,489	0,147	1,725	0,183	0	0	0,339
maxi	6,4	0,705	1,054	0,026	1,612	0,679	2,919	6,115	0,170	1,514	0,223	1,883	0,907	0,169	0,516	
- arène argileuse gleyifiée (1,50 m)																
moyenne	6,53	0,244	0,208	0,018	1,295	10,135	18,184	2,689	4,478	0,048	2,337	0,593	0,574	0,027	0,220	0,160
écart-type	0,20	0,013	0,011	0,002	0,089	10,195	18,152	2,468	0,962	0,023	0,699	0,048	0,048	0,018	0,144	0,088
nbre	8	6	6	8	7	7	8	6	6	4	5	1	1	9	9	1
mini	6,1	0,222	0,190	0,014	1,159	0,201	0,251	0,334	3,094	0,025	1,621			0,008	0	
maxi	6,75	0,259	0,222	0,022	1,448	25,308	53,199	6,745	5,770	0,080	3,333			0,053	0,423	
- horizon argileux gleyifié SG(1,00 m)																
prélèvement du 30/05/90	6,35	0,217	0,142	0,005	1,247			5,115						0,083	0	
prélèvement du 14/06/90							2,937	3,336	0,455	0,07	0,459					

Tableau VI.3 : Composition chimique moyenne de chaque type d'eau prélevé dans le système colluvio-alluvial.

	pH	Mg <sup>2+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Ca <sup>2+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	K <sup>+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Na <sup>+</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Ferrea 10 <sup>-6</sup> M	Fetot 10 <sup>-6</sup> M	Al <sup>3+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Mn <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Cu <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Zn <sup>2+</sup> 10 <sup>-6</sup> M	Si(OH) <sub>4</sub> 10 <sup>-3</sup> M	Cl <sup>-</sup> 10 <sup>-3</sup> M	HNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 10 <sup>-6</sup> M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 <sup>-3</sup> M
<b>SYSTEME COLLUVIO-ALLUVIAL</b>																
- tourbe (50 cm)																
moyenne	5,82	0,179	0,287	0,005	0,871	18,830	34,515	7,141	1,872	0,297	1,884	0,547	0,710	0,099	0,182	0,302
écart-type	0,32	0,010	0,018	0,001	0,154	13,454	13,957	4,342	0,528	0,488	0,696	0,045	0,053	0,255	0,239	0,093
nbre	9	7	7	4	7	8	7	6	6	8	8	7	7	8	8	6
mini	5,45	0,164	0,262	0,004	0,722	4,441	11,621	1,890	1,256	0,052	1,071	0,480	0,683	0	0	0,151
maxi	6,5	0,192	0,312	0,007	1,079	40,344	48,078	12,490	2,548	1,289	2,829	0,606	0,822	0,729	0,669	0,417
- horizon alluvial gleyifié (80 cm)																
moyenne	6,24	0,180	0,258	0,006	0,888	31,138	47,338	4,282	2,315	0,047	3,909	0,563	0,621	0,031	0,187	0,154
écart-type	0,26	0,005	0,009	0,003	0,133	11,077	20,844	1,990	0,214	0,028	1,074	0,043	0,024	0,046	0,204	0,115
nbre	13	8	9	6	10	11	10	11	10	8	8	7	7	10	10	7
mini	5,85	0,172	0,244	0,003	0,772	12,176	31,103	2,113	1,929	0,006	2,875	0,506	0,582	0	0	0,049
maxi	6,6	0,187	0,277	0,012	1,243	49,009	99,200	8,117	2,585	0,079	6,255	0,622	0,850	0,156	0,592	0,317
- arène sableuse gleyifiée (1 m)																
moyenne	6,32	0,184	0,251	0,006	0,883	40,807	45,009	3,935	2,343	0,043	0,976	0,591	0,656	0,016	0,148	0,032
écart-type	0,24	0,018	0,024	0,003	0,048	15,100	15,868	5,821	0,180	0,036	0,968	0,187	0,039	0,012	0,259	0,010
nbre	13	12	12	10	10	12	14	11	14	13	13	10	10	14	13	9
mini	5,7	0,154	0,212	0,004	0,819	0,115	2,868	0,185	2,108	0,003	0,321	0,448	0,808	0	0	0,014
maxi	6,6	0,208	0,282	0,013	0,992	53,353	65,142	16,048	2,694	0,104	4,083	1,082	0,721	0,039	0,923	0,044

a) le pH

Les eaux prélevées à Quintin sont généralement très peu acides, la majeure partie des pH mesurés se situent entre 6 et 7 ; pour chacun des deux sites étudiés, on observe une diminution de l'acidité des eaux en profondeur.

Dans le système colluvio-alluvial, les eaux prélevées dans la tourbe sont plus acides (moyenne de 5,8), les eaux prélevées dans l'horizon intermédiaire alluvial et l'arène gleyifiée se caractérisent par des pH voisins (respectivement moyenne de 6,24 et 6,32).

Dans le système de pente, les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi sont les plus acides (moyenne de 5,79), les eaux de l'horizon limoneux taché se caractérisent par des pH souvent moins acides (moyenne de 6,1) et les eaux de l'arène gleyifiée, prélevées plus en profondeur, se distinguent très nettement des deux précédentes par un pH proche de la neutralité (moyenne de 6,53).

Le système colluvio-alluvial se caractérise par une acidité des eaux plus forte que celles du système de pente, ce qui s'observe notamment dans les eaux de l'arène gleyifiée prélevées dans les deux sites (moyenne de 6,32 dans le système colluvio-alluvial et de 6,53 dans le système de pente).

b) les cations

Les eaux du sol, toujours moins riches en **potassium** que les eaux du ruisseau, se divisent en deux sous-groupes. Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché et dans l'arène gleyifiée du système de pente sont plus riches en potassium (respectivement, moyenne de  $0,022 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et de  $0,018 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) que les eaux prélevées dans le système colluvio-alluvial et dans l'horizon limoneux blanchi du système de pente. Dans le deuxième groupe, les trois types d'eaux prélevées dans le système colluvio-alluvial ont des teneurs tout à fait comparables (moyennes de  $0,0054 \cdot 10^{-3} \text{M}$  pour les eaux prélevées dans la tourbe, de  $0,0057 \cdot 10^{-3} \text{M}$  pour les eaux prélevées dans l'horizon alluvial et de  $0,0060 \cdot 10^{-3} \text{M}$  pour les eaux prélevées dans l'arène). Les eaux prélevées dans l'horizon blanchi limoneux du système de pente se classent dans le même sous groupe, mais se caractérisent par des teneurs plus fortes (moyenne de  $0,008 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

La valeur mesurée dans les eaux de l'horizon argileux est équivalente aux teneurs observées dans le deuxième sous-groupe d'eaux :  $0,0049 \cdot 10^{-3} \text{M}$  le 30/05/90.

Les eaux du sol, pour les teneurs en **sodium**, se divisent en deux sous-groupes équivalents à ceux décrits pour les teneurs en potassium, mais de façon moins nette. Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché (moyenne de  $1,447 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et dans l'arène gleyifiée (moyenne de  $1,295 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) sont plus riches en sodium que les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi du système de pente (moyenne de  $1,066 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et que les trois types d'eaux prélevées dans le système colluvio-alluvial. Ces dernières sont moins riches en sodium que les eaux de l'horizon limoneux blanchi avec une moyenne de  $0,871 \cdot 10^{-3} \text{M}$  pour les eaux prélevées dans la tourbe, de  $0,888 \cdot 10^{-3} \text{M}$  pour les eaux prélevées dans l'horizon alluvial et de  $0,883 \cdot 10^{-3} \text{M}$  pour les eaux prélevées dans l'arène. La valeur mesurée le 30/05/90 dans l'eau extraite de l'horizon argileux se rapproche plus des teneurs observées dans les eaux du premier groupe ( $1,247 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché se distinguent très nettement des autres par des teneurs en **calcium** (moyenne de  $0,819.10^{-3}M$ ) et en **magnésium** (moyenne de  $0,64.10^{-3}M$ ) beaucoup plus fortes que dans les autres eaux du sol.

Les teneurs en **magnésium** dans les autres eaux du sol sont comprises entre  $0,15.10^{-3}M$  et  $0,26.10^{-3}M$ . Les eaux prélevées dans les arènes gleyifiées sont les plus riches en magnésium, surtout dans l'arène du système de pente (moyenne de  $0,244.10^{-3}M$  dans l'arène du système de pente et moyenne de  $0,185.10^{-3}M$  dans l'arène du système colluvio-alluvial).

On observe dans le système colluvio-alluvial un certain enrichissement des teneurs en magnésium vers la profondeur, puisque les teneurs moyennes calculées pour l'ensemble des eaux prélevées dans la tourbe, dans l'horizon alluvial et dans l'arène sont respectivement de  $0,179.10^{-3}M$  ;  $0,180.10^{-3}M$  et  $0,184.10^{-3}M$ .

Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi se caractérisent par des teneurs beaucoup plus variables, la valeur maximale correspond aux valeurs observées dans les eaux les plus riches, extraites de l'arène gleyifiée du système de pente et les valeurs minima correspondent aux valeurs observées dans les eaux les plus pauvres, extraites de la tourbe du système colluvio-alluvial (minimale de  $0,163.10^{-3}M$  maximale de  $0,252.10^{-3}M$  et moyenne de  $0,185.10^{-3}M$ ). Les eaux prélevées dans l'horizon argileux le 30/05/90 ont une teneur de  $0,217.10^{-3}M$ , proche des teneurs observées dans les eaux des arènes au même jour de prélèvement.

Les teneurs en **calcium** sont comprises entre  $0,14.10^{-3}M$  et  $0,35.10^{-3}M$ , exceptées celles de l'horizon limoneux taché ; les eaux prélevées dans l'arène gleyifiée du système de pente sont plus pauvres que les autres (moyenne de  $0,208.10^{-3}M$ ) et les trois types d'eaux prélevées dans le système colluvio-alluvial se caractérisent par des teneurs très proches l'une de l'autre. Dans ce système, on note un enrichissement dans les eaux prélevées dans la tourbe (moyenne de  $0,287.10^{-3}M$ ) par rapport aux eaux de l'horizon alluvial (moyenne de  $0,258.10^{-3}M$ ) et aux eaux de l'arène gleyifiée (moyenne de  $0,251.10^{-3}M$ ).

Les eaux prélevées dans l'horizon blanchi limoneux du système de pente se caractérisent par des teneurs toujours supérieures à celles des eaux prélevées dans l'arène du système de pente ; elles sont très variables et les valeurs maximales et minimales encadrent les teneurs observées dans le système colluvio-alluvial (minimale de  $0,23.10^{-3}M$ , maximale de  $0,353.10^{-3}M$ , moyenne de  $0,267.10^{-3}M$ ). L'eau prélevée dans l'horizon argileux au prélèvement du 30/05 se caractérise par une teneur plus faible que toutes les autres :  $0,142.10^{-3}M$ .

Les eaux prélevées dans le système colluvio-alluvial sont toutes riches en **fer total** (concentration de plusieurs dizaines de micromoles) alors que, dans le système de pente, les ordres de grandeur des concentrations mesurées sont très variables en fonction du type d'horizon dans lequel les eaux sont prélevées. Les eaux de l'horizon blanchi limoneux se caractérisent par des teneurs équivalentes à celles des eaux du système colluvio-alluvial, alors que les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché, pendant la période de fonctionnement de l'échantillonneur, sont très pauvres

en fer total ; les eaux prélevées dans l'arène ont des teneurs variant entre les teneurs faibles des eaux extraites de l'horizon limoneux taché et les teneurs fortes des eaux de l'arène gleyifiée du système colluvio-alluvial.

Dans le système colluvio-alluvial, ce sont les eaux prélevées dans la tourbe qui sont les moins riches en fer (moyenne de  $34,515.10^{-6}M$ ) alors que les eaux prélevées dans l'horizon alluvial intermédiaire et l'arène gleyifiée ont des teneurs fortes et très proches (respectivement moyenne de  $47,338.10^{-6}M$  et de  $45,009.10^{-6}M$ ).

Dans le système de pente, les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi sont les plus concentrées en fer total (moyenne de  $36,624.10^{-6}M$ ) et les concentrations observées sont très variables (minimale de  $2,88.10^{-6}M$ , maximale de  $83,55.10^{-6}M$ )

Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché se caractérisent par des teneurs environ 50 fois moins fortes (moyenne de  $0,967.10^{-6}M$ ). Les eaux prélevées dans l'arène gleyifiée présentent des teneurs globalement plus faibles et très variables (moyenne de  $18,184.10^{-6}M$ ). L'eau prélevée au 14/06 dans l'horizon argileux du système de pente présente une faible teneur en fer total ( $2,937.10^{-6}M$ ).

En ce qui concerne les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline", les mêmes différenciations entre les types d'eaux étudiées peuvent être faites que pour les teneurs en fer total. Dans les eaux prélevées dans le système colluvio-alluvial, ce sont les eaux de la tourbe qui sont les moins riches en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" (moyenne de  $18,83.10^{-6}M$ ) et on observe un net enrichissement des teneurs en profondeur (moyenne de  $31,138.10^{-6}M$  dans les eaux de l'horizon alluvial et de  $40,807.10^{-6}M$  dans les eaux de l'arène).

Dans le système de pente, les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi sont les plus concentrées en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" (moyenne de  $28,915.10^{-6}M$ ) et les concentrations mesurées sont très variables (minimale de  $1,84.10^{-6}M$  ; maximale de  $70,01.10^{-6}M$ ). On ne dispose que de deux teneurs dans les eaux de l'horizon limoneux taché, mais elles sont beaucoup plus faibles que les teneurs observées dans les échantillonneurs placés à l'aval :  $< 0,9.10^{-6}M$  et  $0,68.10^{-6}M$ . Les eaux prélevées dans l'arène gleyifiée présentent des teneurs très variables, proches des valeurs très faibles observées dans les eaux de l'horizon limoneux taché au début des prélèvements et augmentent en fin de prélèvement ; mais, contrairement aux teneurs en fer total dans ces eaux, les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" atteintes en fin de prélèvement restent inférieures aux teneurs observées dans les eaux de l'arène gleyifiée du système colluvio-alluvial.

Les eaux ne se distinguent pas bien les unes des autres en ce qui concerne leur teneur en aluminium et on observe, pour un même type d'eau, des variations en dents de scie d'amplitude variable.

Dans le système hydromorphe de pente, ce sont les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi qui sont les plus riches en aluminium (moyenne de  $9,579.10^{-6}M$ , aucune valeur inférieure à la limite de détection). Les eaux de l'arène sont peu concentrées (moyenne de  $2,69.10^{-6}M$  ; 5 valeurs sur 8 inférieures à  $1,5.10^{-6}M$ ).

Dans le système colluvio-alluvial, ce sont les eaux de la tourbe qui sont les plus riches en aluminium (moyenne de  $7,141 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , aucune valeur inférieure à  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). C'est dans les eaux prélevées au sein de l'horizon alluvial que les variations sont de moindre amplitude (aucune valeur inférieure à  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , minimale de  $2,1 \cdot 10^{-6} \text{M}$  et maximale de  $8,12 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , moyenne de  $4,282 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Les eaux prélevées dans l'arène se caractérisent par de fortes variations des teneurs en aluminium (9 valeurs sur 14 inférieures à  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , deux pics supérieurs à  $14,5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ), et représentent les eaux les plus pauvres en aluminium (moyenne de  $3,935 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) dans le système colluvio-alluvial.

Chacune des eaux étudiées se distingue bien des autres par ses teneurs en manganèse. Les teneurs sont relativement fortes, comprises entre  $0,9 \cdot 10^{-6} \text{M}$  et  $5,8 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , sauf dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché (3 valeurs sur 4 sont inférieures à  $0,9 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ).

Les eaux prélevées dans l'arène gleyifiée du système pente sont les plus riches en manganèse (moyenne de  $4,478 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi se distinguent par des teneurs très variables, les valeurs maximales sont de l'ordre de grandeur des valeurs observées dans l'arène gleyifiée du système de pente et les teneurs minimales se rapprochent des teneurs dans les eaux de la tourbe (minimale de  $1,77 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , maximale de  $4,79 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , moyenne de  $2,415 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). L'eau extraite de l'horizon argileux le 14/06/90 se caractérise par une teneur faible ( $0,45 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ).

Dans les eaux prélevées dans le système colluvio-alluvial, ce sont également les eaux prélevées dans l'arène gleyifiée qui sont les plus riches en manganèse (moyenne de  $2,343 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) de façon moins marquée par rapport aux eaux de l'horizon alluvial intermédiaire (moyenne de  $2,315 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) que par rapport aux eaux de la tourbe (moyenne de  $1,872 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ).

Chacune des eaux se distingue bien des autres par ses teneurs en zinc, qui sont comprises entre  $0,30 \cdot 10^{-6} \text{M}$  et  $70,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$ . Les eaux extraites de l'horizon limoneux blanchi se distinguent nettement des autres par des teneurs plus fortes et plus variables (moyenne de  $15,271 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ; minimale de  $3,78 \cdot 10^{-6} \text{M}$  et maximale de  $69,96 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ), même les valeurs minimales sont plus fortes que les teneurs observées dans les autres eaux du sol.

Dans le système de pente, ce sont les eaux extraites dans l'horizon limoneux taché et dans l'horizon argileux qui sont les plus pauvres en zinc (moyenne de  $0,898 \cdot 10^{-6} \text{M}$  pour les eaux de l'horizon limoneux taché ; la valeur mesurée dans le prélèvement du 14/06/90 est de  $0,46 \cdot 10^{-6} \text{M}$  pour l'horizon argileux). Les eaux de l'arène gleyifiée se caractérisent par une teneur moyenne supérieure ( $2,337 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ).

Dans le système colluvio-alluvial, ce sont les eaux prélevées dans l'horizon alluvial qui sont les plus riches en zinc (moyenne de  $3,909 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Les teneurs observées dans les eaux de la tourbe ( $1,884 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) et de l'arène ( $0,976 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) sont faibles, surtout dans les eaux de l'arène.

Les teneurs en cuivre sont faibles (inférieures à  $0,35 \cdot 10^{-6} \text{M}$  sauf une valeur pic observée dans les eaux de la tourbe en janvier 1991) et les eaux ne se distinguent pas bien les unes des autres. Les eaux prélevées dans les horizons les moins profonds des deux systèmes se caractérisent par les teneurs les plus fortes et les plus variables (moyenne de  $0,147 \cdot 10^{-6} \text{M}$  pour les eaux de l'horizon limoneux blanchi du système de pente et de  $0,297 \cdot 10^{-6} \text{M}$  pour les eaux de la tourbe du système colluvio-alluvial). Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché sont moins riches en cuivre mais les variations sont très fortes également (moyenne de  $0,072 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ).

Les eaux prélevées dans l'arène du système de pente, l'arène et l'horizon alluvial du système colluvio-alluvial se caractérisent par des teneurs en cuivre équivalentes, évoluant en dents de scie dans le temps (respectivement, les teneurs moyennes sont de  $0,048 \cdot 10^{-6} \text{M}$  ;  $0,043 \cdot 10^{-6} \text{M}$  et  $0,043 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ).

Par suite de l'insuffisance du volume d'eau prélevée dans l'horizon argileux du système pente, on ne dispose pas des teneurs en silice, chlorures et sulfates dans ces eaux ; pour la même raison, ces analyses n'ont été effectuées que pour un prélèvement dans l'arène gleyifiée du système pente, celui du 20/03.

#### c) la silice

Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi et dans l'horizon limoneux taché du système de pente sont les plus pauvres en silice (respectivement moyenne de  $0,274 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et moyenne de  $0,148 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs observées dans les eaux prélevées dans le système colluvio-alluvial sont nettement plus fortes; elles sont proches les unes des autres, les moyennes calculées sur chaque type d'eau pour tous les prélèvements sont de haut en bas  $0,547 \cdot 10^{-3} \text{M}$  ;  $0,563 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $0,591 \cdot 10^{-3} \text{M}$ .

Dans les eaux de l'arène gleyifiée du système de pente, la teneur mesurée le 20/03/90 correspond à la teneur maximale observée à cette date ( $0,591 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

On n'observe pas d'évolution progressive verticale dans le système de pente, ni dans le système colluvio-alluvial.

#### d) les anions

Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi et surtout l'horizon limoneux taché du système de pente sont les plus riches en chlorures (respectivement moyenne de  $1,064 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et de  $1,823 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Dans les eaux de l'arène gleyifiée du système de pente, la teneur mesurée au 20/03/90 correspond à la teneur minimale observée à cette date :  $0,57 \cdot 10^{-3} \text{M}$ .

Dans les eaux extraites du système colluvio-alluvial, on observe un léger enrichissement des teneurs en chlorures dans les eaux de la tourbe (moyenne de  $0,71 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs observées dans les deux horizons sous-jacents sont équivalentes (moyenne de  $0,621 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans les eaux prélevées dans l'horizon alluvial et de  $0,656 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans les eaux prélevées dans l'arène sableuse gleyifiée).

Exceptée l'eau prélevée dans l'arène gleyifiée du système de pente, les eaux se classent dans le même ordre lorsque l'on examine leurs teneurs en ions sulfates et leurs teneurs en ions chlorures, mais les écarts de concentration observés entre chaque type d'eau sont différents.

Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi et l'horizon limoneux taché sont les plus riches en sulfates (moyennes respectives de  $0,257 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $0,432 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Le système colluvio-alluvial se caractérise par des teneurs inférieures, ce sont les eaux extraites dans la tourbe qui sont les plus riches en sulfates et de façon beaucoup plus marquée que pour les chlorures : les teneurs observées dans les eaux de la tourbe sont équivalentes (moyenne de  $0,302 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) à celles observées dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi du système de pente. On observe une diminution très nette des teneurs en profondeur dans le système colluvio-alluvial : la teneur moyenne passe de  $0,154 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans les eaux de l'horizon alluvial intermédiaire à  $0,032 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans les eaux de l'arène gleyifiée. Dans le prélèvement effectué le 20/03 dans l'arène gleyifiée du système de pente, on note une teneur en sulfates de  $0,16 \cdot 10^{-3} \text{M}$  : cette valeur correspond à la valeur minimale observée à cette date dans le système de pente mais contrairement aux chlorures, cette valeur est plus forte que la teneur observée au même jour de prélèvement dans les eaux de l'arène gleyifiée de l'autre système.

Les teneurs en nitrates sont faibles ( $< 0,077 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans la plupart des cas) dans toutes les eaux sauf dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché (maximale de  $0,91 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , minimale de  $0,18 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , moyenne de  $0,549 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs dans ces eaux sont proches des teneurs observées dans les eaux du ruisseau. Dans les autres eaux du sol, les teneurs observées sont toutes du même ordre de grandeur, sauf dans les eaux du 24/04/90 extraites de l'horizon limoneux blanchi du système de pente ( $0,15 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et de la tourbe ( $0,73 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). On notera que ces deux valeurs sont observées au même jour de prélèvement dans les deux échantillonneurs les moins profonds. On observe également deux valeurs pics dans les eaux prélevées le 10/01/91 dans l'horizon limoneux blanchi du système de pente ( $0,08 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et dans les eaux prélevées le 16/01/91 dans l'horizon alluvial du système colluvio-alluvial ( $0,16 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

Si on élimine ces valeurs pics du calcul des moyennes (Tableau VI.4) pour comparer chaque type d'eaux, on constate que les teneurs sont plus faibles dans les eaux du système colluvio-alluvial que dans les eaux du système hydromorphe de pente et que ce sont les eaux de la tourbe qui sont les plus pauvres en nitrates.

Dans l'eau prélevée dans l'horizon argileux du système de pente le 30/05/90, la teneur en nitrates est du même ordre de grandeur ( $0,06 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) que les teneurs mesurées dans les autres eaux prélevées le même jour.

Tableau VI.4 : Teneurs moyennes en nitrates calculées sans les valeur "pic" dans chaque type d'eau étudiée à Quintin (exprimées en  $10^{-3} \text{M}$ ).

	SYSTEME COLLUVIO ALLUVIAL		SYSTEME DE PENTE			
	tourbe	h alluvial	arène	h blanchi	hz taché	arène
moyenne	0,009	0,017	0,017	0,025	0,549	0,027
écart-type	0,012	0,015	0,012	0,022	0,296	0,018

Les teneurs en phosphate sont faibles dans toutes les eaux prélevées dans le sol (inférieures à  $0,7 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ), nettement inférieures aux teneurs observées dans les eaux du ruisseau.

Dans le système colluvio-alluvial, les teneurs moyennes des trois types d'eaux sont équivalentes ( $0,182 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ;  $0,187 \cdot 10^{-6} \text{M}$  et  $0,148 \cdot 10^{-6} \text{M}$  de haut en bas).

Dans le système de pente, les teneurs moyennes sont plus fortes pour les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi (moyenne de  $0,212 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) et l'arène (moyenne de  $0,220 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) ; les teneurs observées dans les eaux de l'arène sont les moins variables au cours du temps. Les teneurs minimales sont observées dans les eaux extraites de l'horizon limoneux taché : 3 valeurs inférieures à la limite de détection et une valeur à  $0,17 \cdot 10^{-6} \text{M}$ .

#### e) Récapitulatif

Si on compare les teneurs moyennes de chacun des trois types d'eaux extraites du système colluvio-alluvial, on constate que les teneurs sont équivalentes pour les ions sodium, potassium, cuivre, silice, nitrate et phosphate. Les eaux prélevées dans l'horizon alluvial à 80 cm se caractérisent par un enrichissement net des teneurs en zinc par rapport aux teneurs mesurées dans les deux autres types d'eaux. Il existe un enrichissement des teneurs avec la profondeur d'extraction des eaux pour le fer total et de façon plus marquée pour le "fer ferreux réactif à la bathophénantroline", ainsi que pour le manganèse. Au contraire, les eaux s'appauvrissent en sulfate et en chlorure quand la profondeur d'extraction augmente.

Les teneurs en calcium et en aluminium sont équivalentes dans les trois types d'eaux, sauf pour les prélèvements effectués en janvier 1991 pour lesquels on remarque un appauvrissement des teneurs lorsque la profondeur d'extraction augmente (voir paragraphe suivant).

Il existe une individualisation plus marquée de chaque type d'eau prélevé dans le système hydromorphe de pente.

Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché se distinguent par des teneurs beaucoup plus fortes pour les ions chlorures, nitrates, magnésium et calcium et par des teneurs beaucoup plus faibles pour la silice, les phosphates, le manganèse et le zinc.

Parmi les autres eaux extraites du système de pente, les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi sont les plus riches en fer, les plus pauvres en sodium et potassium et ces eaux se distinguent par des teneurs en magnésium, calcium, manganèse et zinc très variables.

Les eaux prélevées dans l'arène gleyifiée sont plus riches en manganèse, magnésium, silice. Ces eaux sont plus pauvres en calcium, chlorure et sulfate (mais nous devons garder une certaine réserve pour ces constatations, car nous ne disposons que d'une valeur de la teneur en sulfate dans ces eaux).

Si on compare maintenant les eaux du système hydromorphe de pente et les eaux du système colluvio-alluvial, on constate que les ordres de grandeur des concentrations sont identiques dans les deux systèmes pour les nitrates, le calcium, le magnésium (sauf pour les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché du système de pente pour le calcium et le magnésium), les sulfates, les phosphates, le cuivre, l'aluminium, le manganèse et le zinc.

Globalement, les eaux extraites dans le système colluvio-alluvial sont plus riches en silice, en fer total et en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" ; elles sont moins riches en chlorures, sodium et potassium.

Si l'on compare la composition chimique des eaux prélevées dans les arènes des deux systèmes, on constate un enrichissement en magnésium, sodium, potassium, manganèse et zinc dans les eaux prélevées dans l'arène argileuse gleyifiée du système de pente et ces eaux sont moins riches en calcium et en fer.

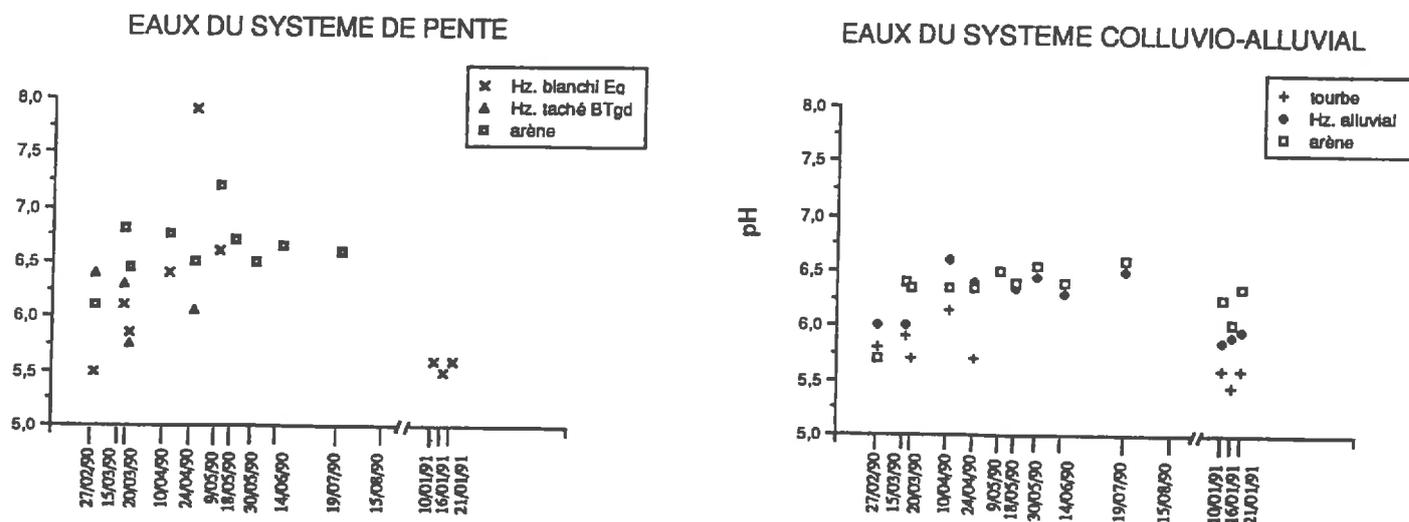
### 3°) Evolution saisonnière du chimisme des eaux étudiées

Toutes les figures auxquelles on fait référence dans ce paragraphe sont construites de la façon suivante : chaque symbole représente un même type d'eaux du sol, les variations des teneurs d'un élément dans les eaux sont présentées en fonction de la date de prélèvement. Les abscisses sont données en nombre de jours écoulés afin de respecter l'échelle temps. Le nombre de jours écoulés est calculé à partir du premier prélèvement effectué à Fougères (26/10/89), afin de pouvoir comparer les résultats obtenus dans les deux sites. Les trois prélèvements effectués au mois de janvier 1991 ont cependant été rapprochés de 120 jours afin de gagner de la place.

#### a) le pH

L'évolution du pH des solutions est représentée sur la Fig.VI.3.

Fig. VI.3 : Evolution des pH dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.



Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché du système de pente se distinguent de toutes les autres eaux par l'évolution du pH dans le temps : pendant la période de fonctionnement de l'échantillonneur, les eaux deviennent de plus en plus acides au fur et à mesure des prélèvements (pH de 6,4 au 27/02/90 à 5,75 au 20/03/90) ; cette tendance s'interrompt pour les eaux du dernier prélèvement correspondant à une réhumectation de l'horizon (pH de 6).

Dans toutes les autres eaux étudiées, l'évolution du pH peut être résumée ainsi : on observe une augmentation du pH au début de la période de prélèvement (de fin février à avril 1990), puis une stabilisation du pH jusqu'en été. Les valeurs de pH mesurées dans les eaux de janvier 1991 sont du même ordre de grandeur que dans les eaux prélevées à la fin du mois de février 1990.

Dans les eaux du système de pente, les valeurs de pH mesurées dans les eaux de l'arène passent de 6,1 à 6,5 du 27/02/90 au 24/04/90 puis se stabilisent jusqu'à la fin de la période de fonctionnement de l'échantillonneur. On note une augmentation non régulière des valeurs de pH mesurées dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi (de 5,5 au 27/02/90 à 6,4 au 10/04/90), et les eaux prélevées en janvier 1991 ont un pH équivalent (5,5 et 5,6) à celle du prélèvement de fin février 1990.

Dans les eaux du système colluvio-alluvial, les valeurs de pH mesurées dans l'arène passent de 5,7 à 6,4 du 27/02/90 au 15/03/90, puis les valeurs se stabilisent à 6,35 jusqu'au 24/04/90. A partir du 9/05/90, les eaux sont un peu moins acides, les valeurs de pH fluctuent autour de 6,5 jusqu'en juillet 1990. Les eaux de janvier 1991 se caractérisent par un pH moyen de 6,2 ; elles sont moins acides que les eaux prélevées à la fin du mois de février 1990. Dans les eaux prélevées dans l'horizon alluvial, l'augmentation du pH s'observe plus tard, à partir du 20/03/90, puis les valeurs restent stables, elles fluctuent autour de 6,5. Les eaux de janvier ont un pH équivalent (5,9) à celles des deux premiers prélèvements effectués en 1990.

Les eaux prélevées dans la tourbe sont plus acides et on n'observe pas l'évolution décrite pour les autres eaux du système ; les valeurs de pH fluctuent autour d'une valeur moyenne de 5,8.

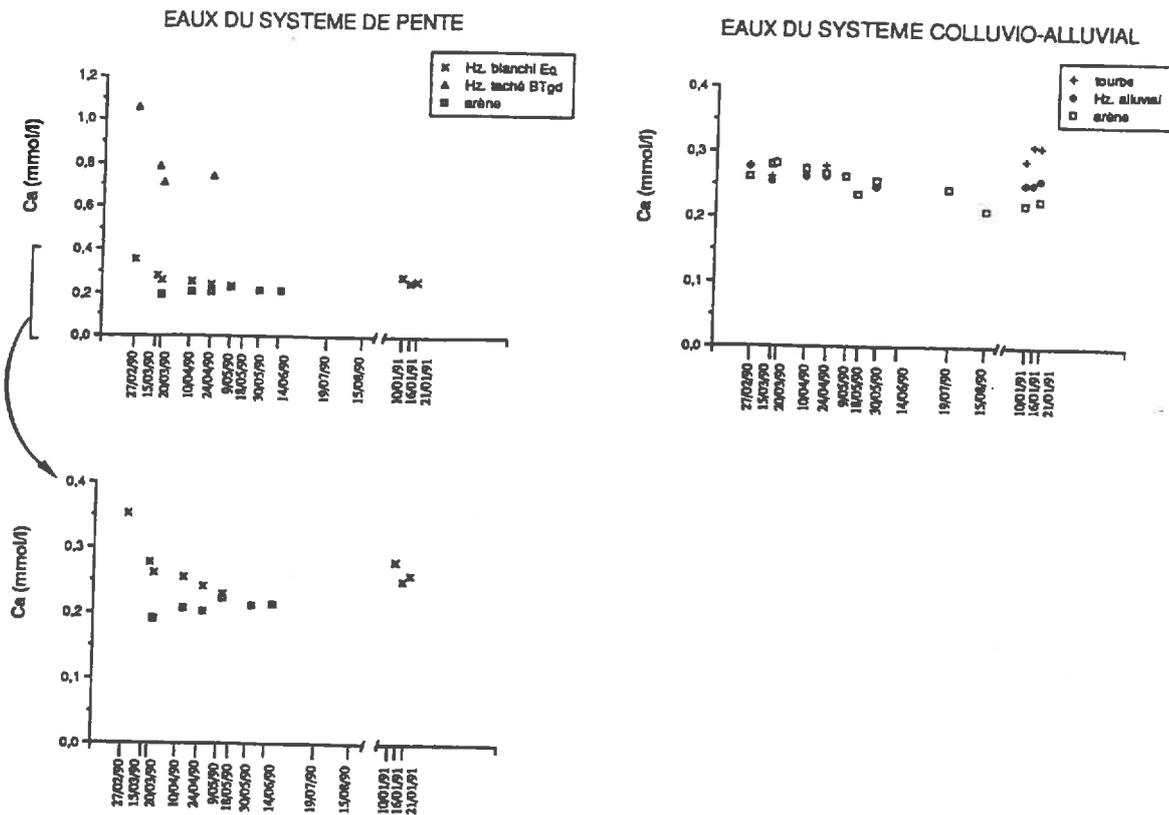
#### b) les cations

L'évolution des teneurs en calcium est représentée sur la Fig.VI.4.

Dans le système de pente, on observe une diminution importante des teneurs en calcium de la fin de l'hiver 1990 au printemps 1990 dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi et dans l'horizon limoneux taché alors que dans les eaux prélevées dans l'arène, les teneurs augmentent au fur et à mesure des prélèvements. La diminution observée dans les eaux de l'horizon limoneux blanchi est très importante dans les deux premiers prélèvements ( $0,35 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,28 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ); la baisse des valeurs est ensuite moins forte, mais elle est continue puisque les teneurs passent de  $0,28 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,23 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans les eaux du dernier prélèvement possible dans cet échantillonneur (9/05/90). Les teneurs en calcium mesurées dans les eaux prélevées en janvier 1991 sont de l'ordre de grandeur des teneurs mesurées en mars 1990 (environ  $0,25 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché, la diminution des teneurs est forte et régulière dans les trois premiers prélèvements ( $1,05 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,71 \cdot 10^{-3} \text{M}$  du 27/02/90 au 20/03/90). Les eaux prélevées dans cet échantillonneur après réhumectation de l'horizon (24/04/90) ont une concentration équivalente à celle du 20/03/90. Dans les eaux prélevées dans l'arène, les teneurs augmentent légèrement et irrégulièrement des prélèvements du 15/03/90 au 14/06/90 ( $0,19 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,21 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). L'augmentation globale semble perturbée dans chaque prélèvement effectué après une période pluvieuse (24/04 et 30/05/90).

Dans le système colluvio-alluvial, les teneurs en calcium mesurées dans les eaux de la tourbe sont stables du 15/03 au 24/04/90 et les teneurs mesurées en janvier 1991 sont plus fortes (moyenne de  $0,30 \cdot 10^{-3} \text{M}$  en janvier 1991 et de  $0,28 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au printemps 1990). Dans les eaux prélevées dans l'horizon alluvial, on observe une diminution des teneurs du 27/02/90 ( $0,28 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) au 15/03/90 ( $0,26 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), puis les teneurs restent relativement stables jusqu'au 9/05/90 et on

Fig. VI.4 : Evolution des teneurs en calcium dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.



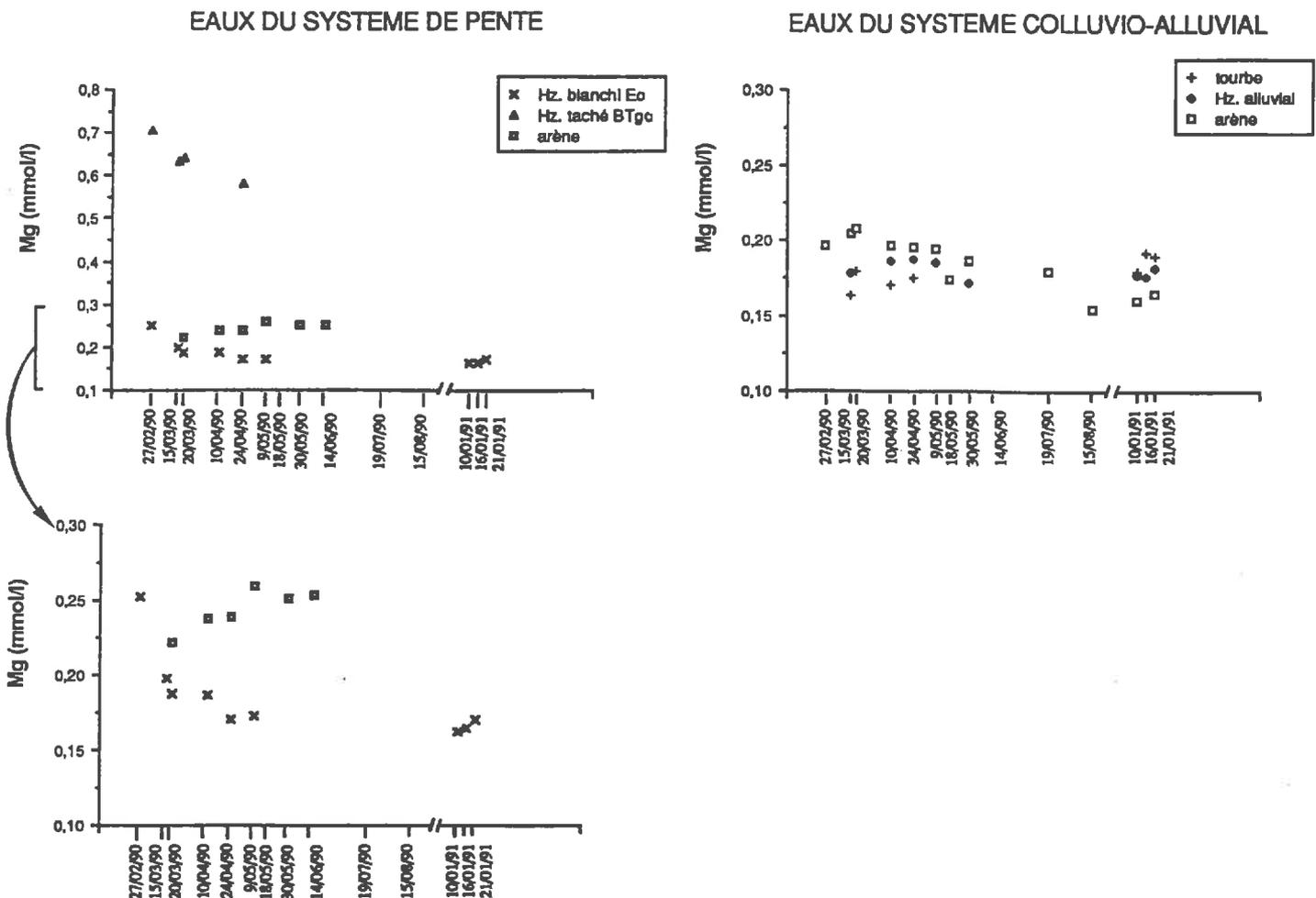
note une teneur plus faible dans le prélèvement du 30/05 ( $0,25 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs mesurées en janvier 1991 sont équivalentes à la teneur observée dans l'eau prélevée le 15/03/90. Dans les eaux prélevées dans l'arène, on note une valeur de  $0,26 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans le prélèvement effectué le 27/02/90, la teneur est de  $0,28 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au prélèvement suivant (15/03/90); puis on observe une diminution régulière et continue sur toute la période étudiée des teneurs en calcium ( $0,28 \cdot 10^{-3} \text{M}$  le 15/03/1990 à  $0,22 \cdot 10^{-3} \text{M}$  le 15/08/90); les teneurs observées dans les eaux de janvier 1991 sont du même ordre de grandeur que les teneurs minimales observées en été 1990.

L'évolution des teneurs en **magnésium** est représentée sur la Fig.VI.5. Dans le système de pente, on observe une diminution importante des teneurs en magnésium de la fin de l'hiver 1990 au printemps 1990 dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi et dans l'horizon limoneux taché alors que dans les eaux prélevées dans l'arène, les teneurs augmentent au fur et à mesure des prélèvements. La diminution observée dans les eaux de l'horizon limoneux blanchi est très importante dans les deux premiers prélèvements ( $0,25 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), la baisse des valeurs est ensuite moins forte mais elle est continue : les teneurs passent de  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,17 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans les eaux du dernier prélèvement possible dans cet échantillonneur (9/05/90). Les teneurs en magnésium mesurées dans les eaux prélevées en janvier 1991 sont faibles ( $0,17 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), inférieures aux teneurs

minimales observées dans les eaux du printemps. Dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché, la diminution des teneurs est forte du prélèvement du 27/02 au 15/03/90 ( $0,71 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,63 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), puis la teneur mesurée dans le prélèvement du 20/03 reste équivalente à celle mesurée dans le prélèvement précédent, et la diminution continue ( $0,58 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans les eaux prélevées le 24/04/90). Dans les eaux prélevées dans l'arène, les teneurs augmentent légèrement et irrégulièrement des prélèvements du 20/03/90 au 9/05/90 ( $0,22 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,26 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), les teneurs observées en été sont légèrement inférieures. L'augmentation globale semble perturbée dans chaque prélèvement effectué après une période pluvieuse (24/04 et 30/05/90).

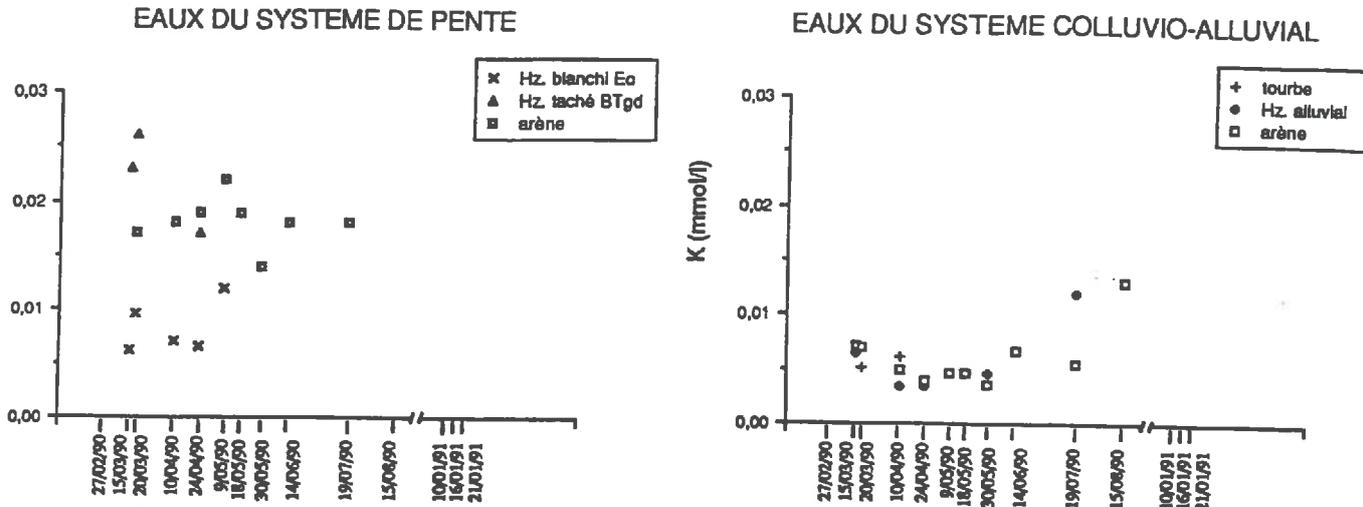
Dans le système colluvio-alluvial, les teneurs en magnésium mesurées dans les eaux de la tourbe sont stables du 15/03/90 au 24/04/90 et les teneurs mesurées en janvier 1991 sont plus fortes (moyenne de  $0,19 \cdot 10^{-3} \text{M}$  en janvier 1991 et de  $0,18 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au printemps 1990). Dans les eaux prélevées dans l'horizon alluvial, on note une augmentation des teneurs du 15/03/90 ( $0,18 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) au 10/04/90 ( $0,19 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) puis les teneurs restent relativement stables jusqu'au 9/05/90 et on note une teneur plus faible dans le prélèvement du 30/05/90 ( $0,17 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs mesurées en janvier 1991 sont équivalentes à la teneur observée dans l'eau prélevée le 15/03/90. Dans les eaux prélevées dans l'arène, on note une augmentation des teneurs du 27/02/90 ( $0,20 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) au 20/03/90 ( $0,21 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), suivie d'une diminution jusqu'en été 1990 ( $0,15 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 15/08) ; les teneurs observées dans les eaux de janvier 1991 sont du même ordre de grandeur que les teneurs minimales observées en été 1990.

Fig. VI.5 : Evolution des teneurs en magnésium dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.



L'évolution des teneurs en potassium est représentée sur la Fig.VI.6.

Fig. VI.6 : Evolution des teneurs en potassium dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.

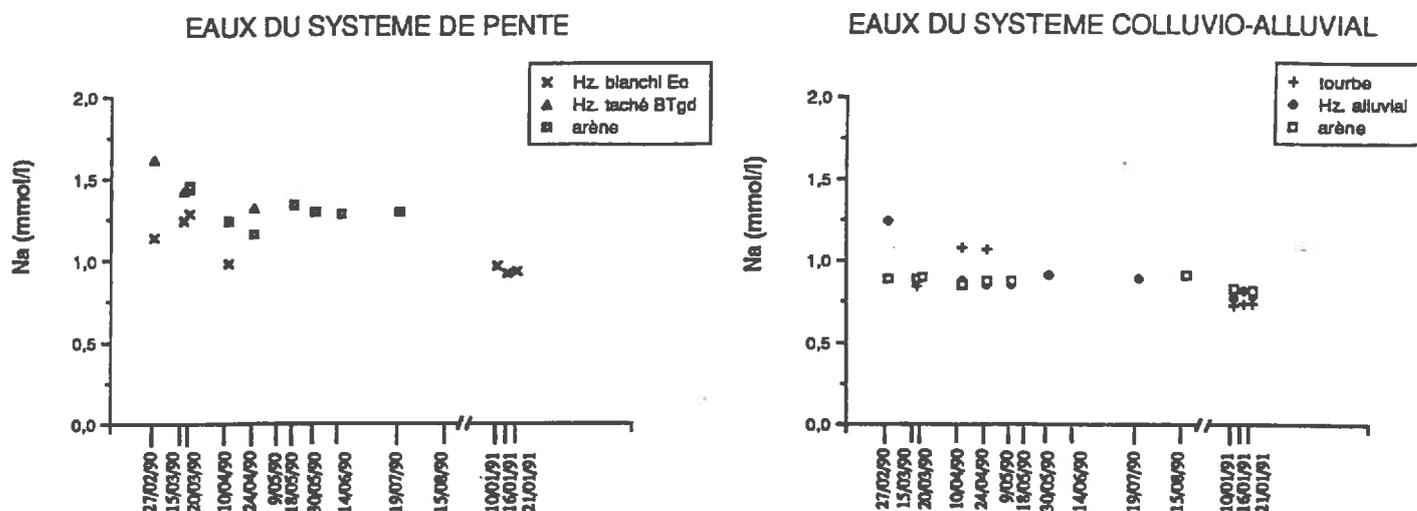


Dans les eaux prélevées dans le système de pente, les teneurs mesurées dans les prélèvements du 27/02/90 et du 15/03/90 sont équivalentes dans les eaux de l'horizon limoneux taché ( $0,022 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $0,026 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et on observe une teneur plus faible ( $0,017 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) dans les eaux prélevées le 24/04/90. Dans les eaux de l'arène, les teneurs augmentent légèrement des prélèvements du 20/03/90 ( $0,017 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) au 9/05/90 ( $0,022 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), puis diminuent jusqu'au prélèvement du 30/05 ( $0,014 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), enfin, les deux derniers prélèvements de l'été se caractérisent par des teneurs équivalentes, supérieures ( $0,018 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $0,018 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi, les variations sont de faible amplitude, les teneurs restent de l'ordre de  $0,006 \cdot 10^{-3} \text{M}$  du 15/03 au 24/04/90 et le dernier prélèvement est plus riche en potassium ( $0,011 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 9/05/90).

Dans le système colluvio-alluvial, les teneurs sont stables du 15/03 au 10/04/90 ( $0,007 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,006 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) dans les eaux prélevées dans la tourbe et la teneur mesurée dans le dernier prélèvement (24/04/90) est inférieure. Les teneurs observées dans les eaux de l'horizon alluvial et dans les eaux de l'arène gleyifiée sont très proches et suivent la même évolution dans le temps: elles diminuent des prélèvements du 15/03 (respectivement  $0,006 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $0,007 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) au 24/04/90 (respectivement  $0,0033 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $0,0038 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), puis les teneurs restent stables (respectivement  $0,0046 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $0,0036 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) jusqu'aux prélèvements effectués en été.

L'évolution des teneurs en sodium est représentée sur la Fig.VI.7

Fig. VI.7 : Evolution des teneurs en sodium dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.



Dans le système de pente, les teneurs en sodium mesurées dans les eaux de l'arène diminuent de mars à avril puis restent stables jusqu'en juillet 1990. Les plus faibles teneurs dans les eaux extraites de l'horizon limoneux blanchi sont observées en avril 1990 et en janvier 1991.

Dans les eaux de l'arène du système colluvio-alluvial, les teneurs en sodium sont constantes dans le temps, sauf en été 1990, où elles subissent une légère surconcentration.

L'évolution des teneurs en fer total est représentée sur la Fig.VI.8.

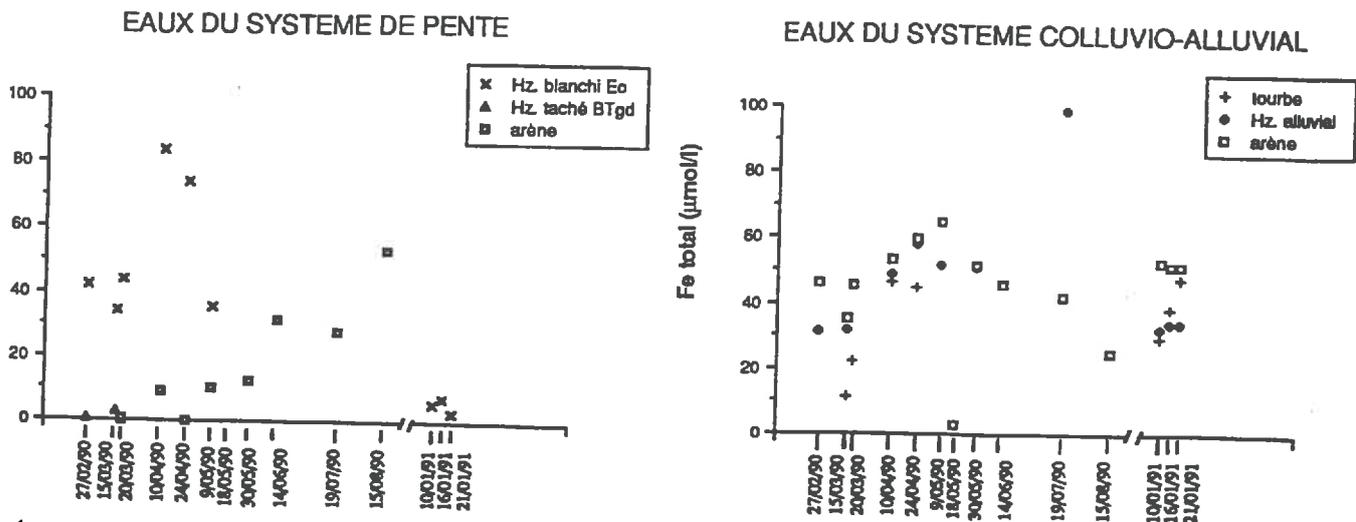
Avant de commencer la description, signalons dès à présent que les prélèvements effectués le 15/03/90 ont été filtrés dès retour au laboratoire, mais laissés dans les modules sous pression d'azote jusqu'au lendemain : les dosages en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" et l'acidification des solutions n'ont été effectués que le lendemain. Des tests ont montré qu'il existait dans ces conditions une diminution importante des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" dans les solutions; nous avons donc éliminé les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" analysées dans les eaux du 15/03/90 et nous examinerons les teneurs en fer total du 15/03/1990 avec quelque réserve.

Dans le système de pente, la courbe témoignant de l'évolution des teneurs en fer total dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi est en forme de cloche du 27/02/90 au 9/05/90 ; les teneurs passent de  $42,20 \cdot 10^{-6} \text{M}$  à  $83,55 \cdot 10^{-6} \text{M}$  du 27/02/90 au 10/04/90 puis diminuent jusqu'à la fin de la période de fonctionnement de l'échantillonneur ( $35,58 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 9/05/90). Les teneurs observées en janvier 1991 sont beaucoup plus faibles (moyenne de  $5,25 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) que les teneurs observées dans les eaux extraites pendant la première période de

fonctionnement de l'échantillonneur. Dans les eaux extraites de l'horizon limoneux taché, les teneurs sont toujours faibles, on constate une teneur un peu plus forte dans les eaux du 15/03/90. Dans les eaux extraites de l'arène gleyifiée, l'allure globale de la courbe reflète une augmentation des teneurs en fer total du 20/03/90 ( $0,73 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) au 15/08/90 ( $53,20 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). L'augmentation ne se fait pas régulièrement, les eaux des prélèvements du 24/04, 30/05 et 19/07/90 sont moins riches en fer total que chaque prélèvement précédent.

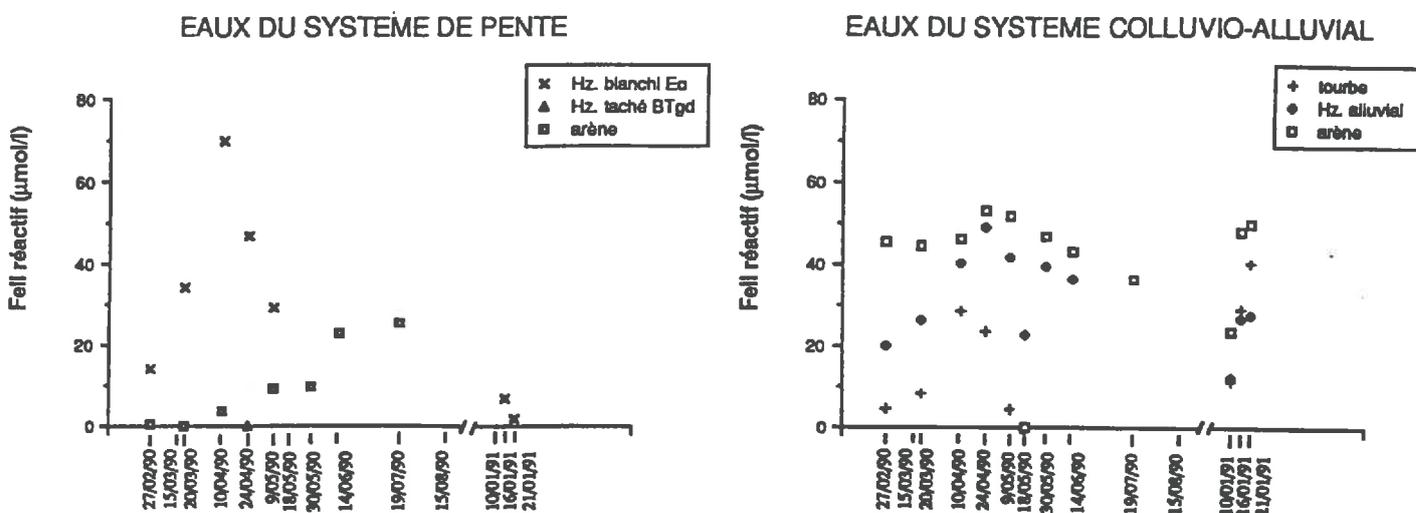
Dans le système colluvio-alluvial, une même allure en forme de cloche caractérise la courbe de chaque type d'eau. Dans les eaux extraites de la tourbe, les teneurs passent de  $11,62 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 15/03/90 à  $46,99 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 10/04/90, la teneur mesurée dans les eaux du dernier prélèvement possible est moins forte :  $44,80 \cdot 10^{-6} \text{M}$ . Cette évolution correspond à l'évolution des teneurs en fer total dans les eaux extraites de l'horizon limoneux blanchi du système de pente. Par contre, les teneurs en fer total dans les eaux prélevées dans la tourbe en janvier 1991 sont fortes, du même ordre de grandeur que les teneurs maxi observées en fin de printemps 1990 et on note une augmentation du 10/01/91 ( $29,39 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) au 21/01/91 ( $48,08 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Dans les eaux extraites de l'horizon alluvial, on observe également une augmentation des teneurs des prélèvements du 27/02/90 ( $31,10 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) au 24/04/90 ( $57,89 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ), puis les teneurs diminuent dans les deux prélèvements suivants ( $52,07 \cdot 10^{-6} \text{M}$  et  $51,39 \cdot 10^{-6} \text{M}$  dans les prélèvements du 9/05/90 et du 30/05/90) ; cette diminution s'amorce plus tardivement et surtout dans des proportions nettement inférieures que la diminution observée dans les eaux de l'horizon limoneux blanchi du système de pente. Les eaux prélevées le 19/07 sont beaucoup plus riches que les autres ( $99,20 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) et les teneurs observées dans les prélèvements du mois de janvier sont stables, du même ordre de grandeur que dans les eaux prélevées à la fin de l'hiver 1990. Dans les eaux de l'arène, l'augmentation des teneurs s'observe des prélèvements du 27/02/90 ( $45,96 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) au 9/05/90 ( $65,14 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ), puis la diminution est continue jusqu'à la fin des prélèvements 1990 ( $25,21 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 15/08/90. Notons une teneur très faible ( $2,67 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) dans les eaux prélevées le 18/05/90. Les teneurs observées dans les prélèvements du mois de janvier sont du même ordre de grandeur (moyenne de  $52,36 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ), un peu plus fortes, que les prélèvements effectués en fin d'hiver 1990.

Fig. VI.8 : Evolution des teneurs en fer total dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.



L'évolution des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" est représentée sur la Fig.VI.9.

Fig. VI.9 : Evolution des teneurs en fer II réactif dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.



Dans le système de pente, pendant la période de fonctionnement de l'échantillonneur placé dans l'horizon limoneux blanchi, les teneurs passent de  $13,91 \cdot 10^{-6} \text{M}$  à  $70,01 \cdot 10^{-6} \text{M}$  du 27/02/90 au 10/04/90 puis diminuent jusqu'au 9/05/90 ( $28,88 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Les teneurs observées dans les eaux prélevées au mois de janvier 1991 sont plus faibles que les teneurs observées en février 1990. Nous ne disposons que de deux valeurs dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché; elles sont faibles ( $0,68 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 27/02/90 et  $<0,09 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 24/04/90). Les teneurs observées dans les eaux de l'arène sont faibles en hiver 1990 ( $0,28 \cdot 10^{-6} \text{M}$  et  $0,20 \cdot 10^{-6} \text{M}$  pour les prélèvements du 27/02/90 et du 20/03/90), puis les teneurs augmentent jusqu'à la fin de la période de fonctionnement de l'échantillonneur ( $25,31 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 19/07/90). L'augmentation la plus forte s'observe entre les prélèvements du 30/05/90 ( $9,72 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) et du 14/06/90 ( $22,65 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ).

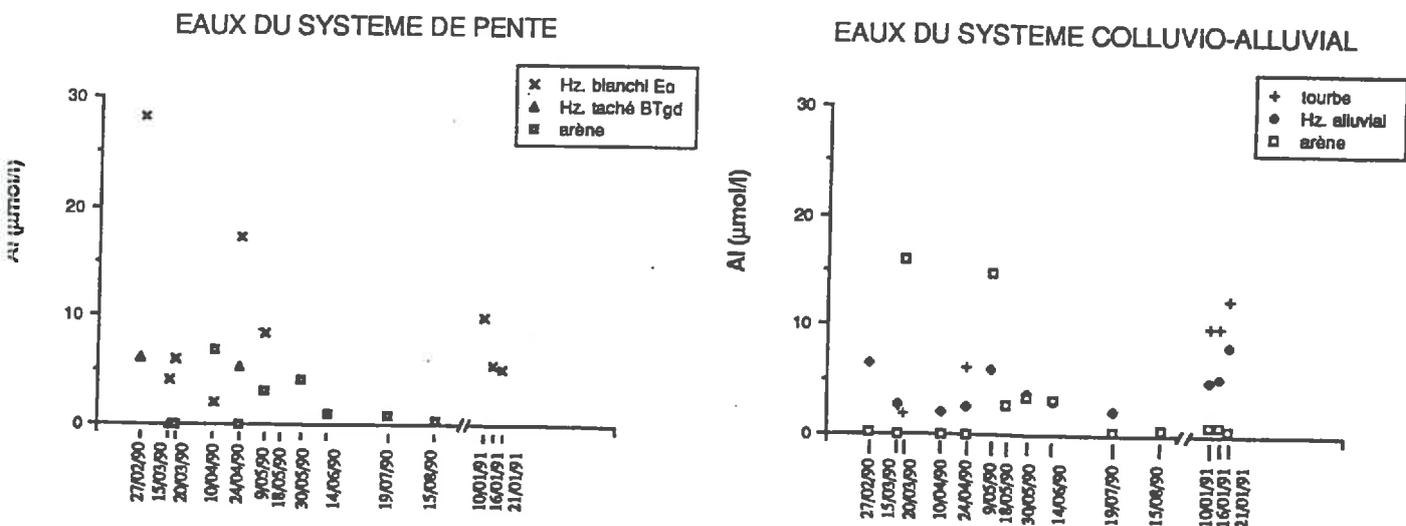
Dans le système colluvio-alluvial, les teneurs dans les eaux prélevées dans la tourbe augmentent du 27/02/90 au 10/04/90 ( $4,44 \cdot 10^{-6} \text{M}$  à  $28,77 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) et l'augmentation est plus forte entre le 20/03/90 et le 10/04/90; les teneurs dans les deux derniers prélèvements diminuent légèrement ( $23,62 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 24/04/90), puis plus fortement ( $4,73 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 9/05/90). La même évolution s'observe dans les eaux recueillies dans les deux horizons sous-jacents, avec un décalage dans le temps. Dans les eaux prélevées dans l'horizon alluvial, l'augmentation est régulière des prélèvements du 27/02/90 ( $19,85 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) au 24/04/90 ( $49,01 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) puis les teneurs diminuent jusqu'au 14/06/90 ( $36,26 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ); notons une valeur plus faible que les autres dans les eaux du prélèvement du 18/05/90 ( $22,77 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) et une valeur supérieure à  $53,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$  dans les eaux du prélèvement du 19/07. Dans les eaux de l'arène, les teneurs sont stables du 27/02/90 au 10/04/90 (environ

$45.10^{-6}M$ ) puis augmentent dans les prélèvements du 24/04/90 ( $53,35.10^{-6}M$ ), enfin, exceptées pour le prélèvement du 18/05 dans lequel il n'y a pas de "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" (environ  $1.10^{-6}M$ ), on observe une diminution faible et régulière des teneurs jusqu'au prélèvement du 19/07/90 ( $36,20.10^{-6}M$ ). Les prélèvements effectués en janvier 1991 se caractérisent par des teneurs fortes, du même ordre de grandeur que les teneurs observées en fin d'hiver 1990, sauf pour le prélèvement du 10/01/91 beaucoup plus pauvre en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" ( $23,42.10^{-6}M$ ).

L'évolution des teneurs en aluminium est représentée sur la Fig.VI.10. Nous ne décrivons l'évolution des teneurs en aluminium que rapidement car ces teneurs sont faibles, proches de la limite de détection ou non décelables. L'évolution pour chaque type d'eau est en dents de scie, les variations sont d'amplitude variable selon le type d'eau considéré.

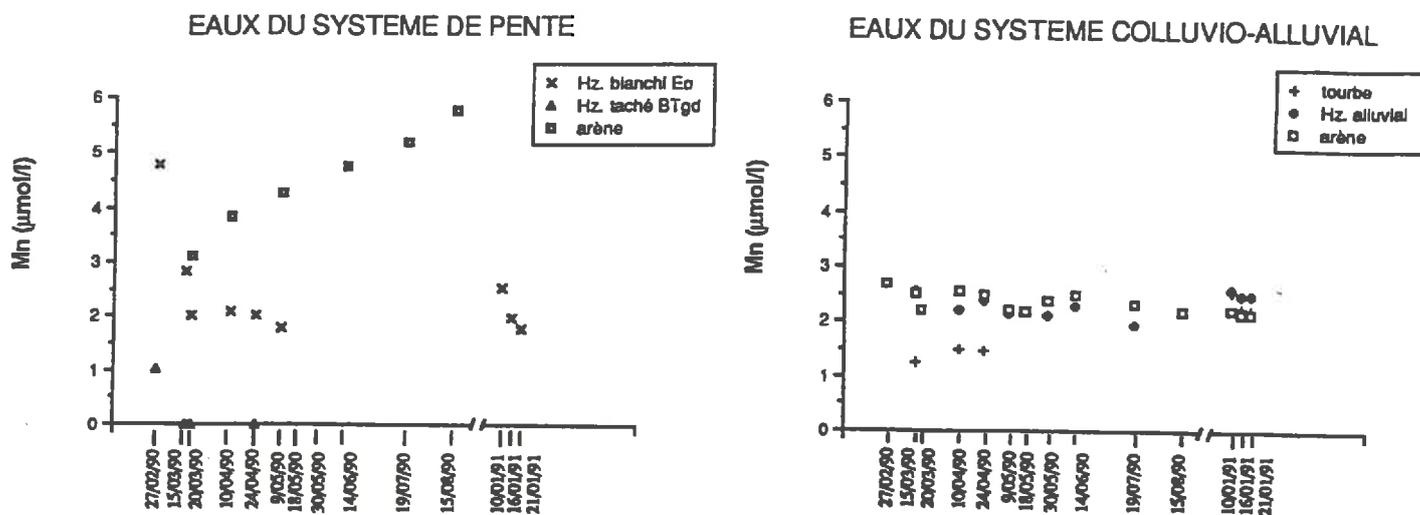
Les teneurs observées dans les eaux de la tourbe du système colluvio-alluvial sont plus fortes dans les prélèvements de janvier 1991 que dans les prélèvements de mars-avril 1990. Dans les eaux de l'horizon alluvial, les teneurs diminuent du 27/02/90 ( $6,49.10^{-6}M$ ) au 15/03/90 ( $2,74.10^{-6}M$ ), puis les teneurs restent stables et minimales jusqu'au 24/04/90 ( $2,56.10^{-6}M$ ). Les teneurs sont fortes dans le prélèvement du 9/05/90 ( $5,89.10^{-6}M$ ) puis diminuent à nouveau jusqu'à la fin de la période de fonctionnement de l'échantillonneur ( $2,19.10^{-6}M$  au 19/07/90). Les teneurs observées en janvier 1991 sont fortes (moyenne de  $6,08.10^{-6}M$ ), du même ordre de grandeur que dans les prélèvements du 27/02/90.

ig. VI.10 : Evolution des teneurs en aluminium dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.



L'évolution des teneurs en manganèse est représentée sur la Fig.VI.11.

Fig. VI.11 : Evolution des teneurs en manganèse dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.

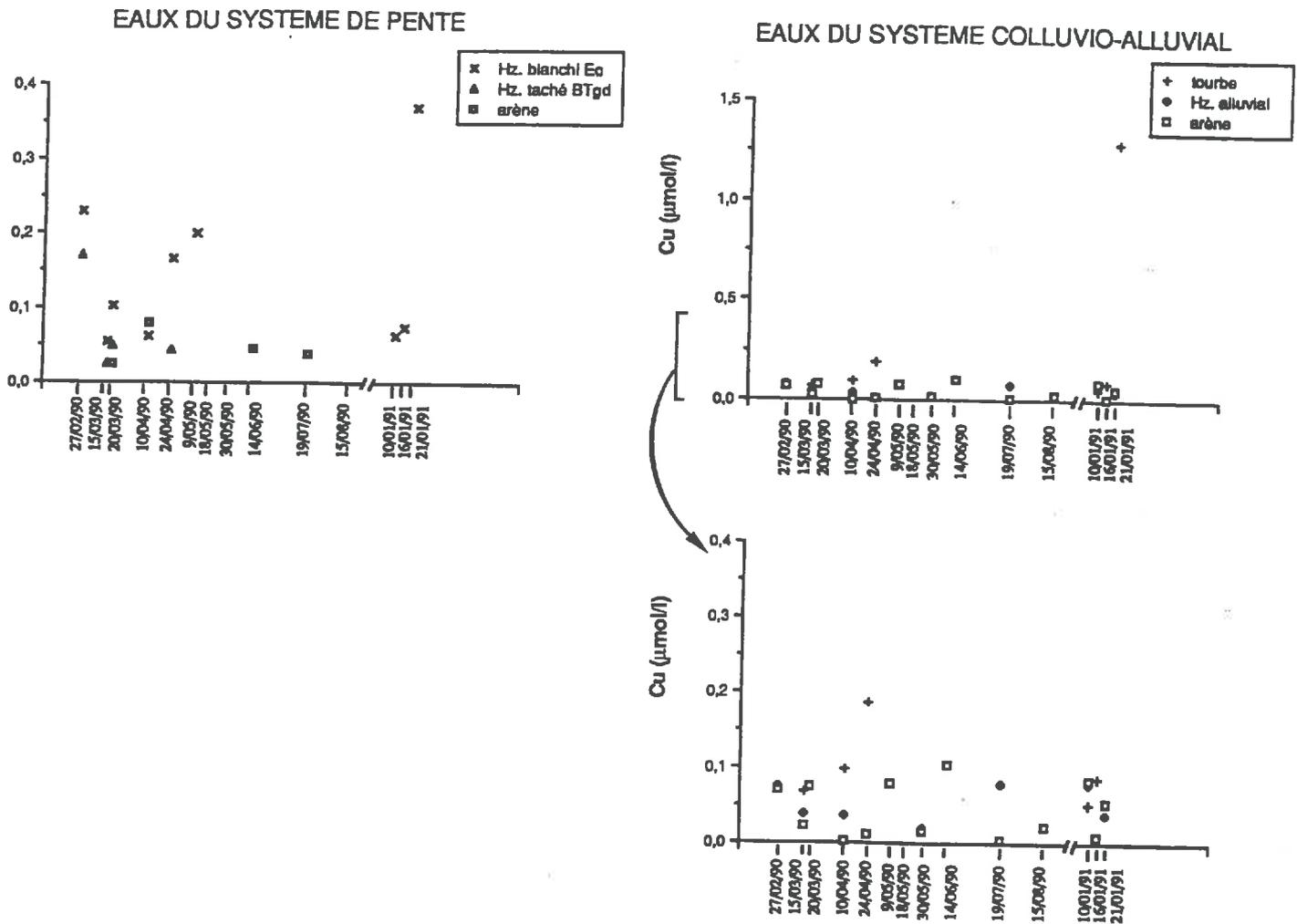


Dans le système de pente, on observe une forte diminution des teneurs dans les eaux extraites de l'horizon limoneux blanchi du 27/02/90 ( $4,79 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) au 20/03/90 ( $2,02 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) puis les teneurs restent stables et minimales jusqu'à la fin de la période de fonctionnement de l'échantillonneur ( $1,77 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 9/05/90). Dans les eaux prélevées en janvier 1991, les teneurs sont du même ordre de grandeur que les teneurs minimales observées dans les eaux du printemps 1990 et elles diminuent entre le 10/01/91 ( $2,51 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) et le 21/01/91 ( $1,77 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Les eaux de l'horizon limoneux taché se caractérisent par des teneurs inférieures à  $0,9 \cdot 10^{-6} \text{M}$  sauf dans le premier prélèvement effectué le 27/02/90 ( $1,02 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Dans les eaux de l'arène, on observe une augmentation importante et régulière des teneurs des prélèvements du 20/03/90 ( $3,09 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) au 15/08/90 ( $5,77 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ).

Dans le système colluvio-alluvial, les variations observées dans les trois types d'eaux sont d'amplitude nettement plus faible que dans les eaux du système de pente. Nous ne disposons que de trois valeurs pour les eaux prélevées dans la tourbe pendant la première période de fonctionnement de l'échantillonneur, celles-ci sont stables. Les eaux prélevées en janvier 1991 sont plus riches et on observe, comme dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi du système de pente, une diminution des teneurs du 10/01/91 ( $2,55 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) au 21/01/91 ( $2,22 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Dans les eaux prélevées dans l'horizon alluvial, on note une tendance générale à la diminution des teneurs des prélèvements du 15/03/90 ( $2,55 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) au 19/07/90 ( $1,93 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) et les teneurs observées dans les prélèvements de janvier 1991 sont du même ordre de grandeur que dans le prélèvement du 15/03/90 (moyenne de  $2,51 \cdot 10^{-6} \text{M}$  sur les trois prélèvements de janvier). Dans les eaux prélevées dans l'arène, les variations sont d'amplitude plus faible, sans tendance particulière.

L'évolution des teneurs en cuivre est représentée sur la Fig.VI.12.

Fig. VI.12 : Evolution des teneurs en cuivre dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.



Les teneurs sont toujours faibles, inférieures à  $0,40 \cdot 10^{-6} \text{M}$  (sauf pour un prélèvement) et on n'observe pas de tendance particulière dans l'évolution des teneurs en fonction du temps.

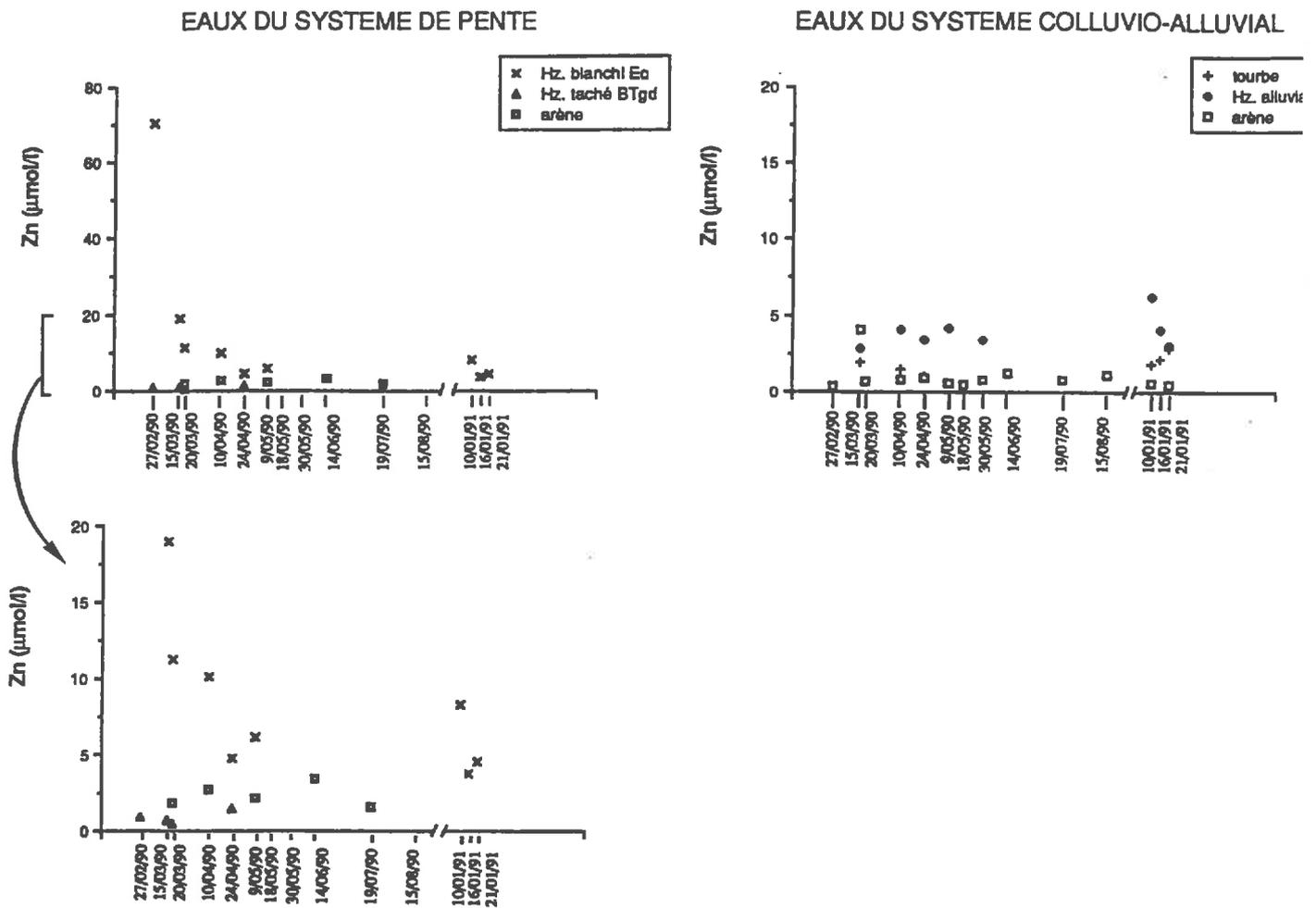
Dans les eaux prélevées en profondeur dans les deux systèmes pédologiques, les teneurs fluctuent autour d'une valeur "bruit de fond" d'environ  $0,05 \cdot 10^{-6} \text{M}$ .

Dans les eaux d'origine moins profonde, les variations sont de plus grande amplitude : dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux bianchi, la teneur mesurée au 27/02/90 est forte ( $0,23 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) et les teneurs sont de l'ordre de  $0,10 \cdot 10^{-6} \text{M}$  dans les prélèvements suivants, les teneurs sont plus fortes dans les eaux prélevées à la fin de la période de fonctionnement de l'échantillonneur ( $0,17 \cdot 10^{-6} \text{M}$  le 24/04/90 et  $0,20 \cdot 10^{-6} \text{M}$  le 9/05/90). Les variations des teneurs observées en janvier 1991 sont de grande amplitude. Dans les eaux de la tourbe du système colluvio-alluvial, les teneurs dans les eaux des 15/03/90 et 10/04/90 sont

faibles ( $< 0,10 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) alors que l'on observe un enrichissement dans les eaux prélevées le 24/04/90 ( $0,19 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ), comme dans les eaux extraites de l'horizon limoneux blanchi, et on observe également une teneur beaucoup plus forte dans le prélèvement du 21/01/91 ( $1,29 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) par rapport aux teneurs observées dans les deux autres eaux de janvier 1991.

L'évolution des teneurs en zinc est représentée sur la Fig.VI.13.

Fig. VI.13 : Evolution des teneurs en zinc dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.



Dans le système hydromorphe de pente, les teneurs diminuent très fortement dans les premiers prélèvements effectués, elles passent de  $69,96 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 27/02/90 à  $18,90 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au prélèvement suivant (15/03/90) puis la diminution est moins forte mais elle continue jusqu'au prélèvement du 24/04/90 ( $4,74 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ), les teneurs semblent ensuite se stabiliser puisque la valeur mesurée dans le prélèvement du 9/05/90 est du même ordre de grandeur ( $6,07 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Les ordres de grandeur des teneurs observées dans les prélèvements de janvier 1991 sont ceux des teneurs minimales observées pendant le printemps 1990. On remarque une diminution

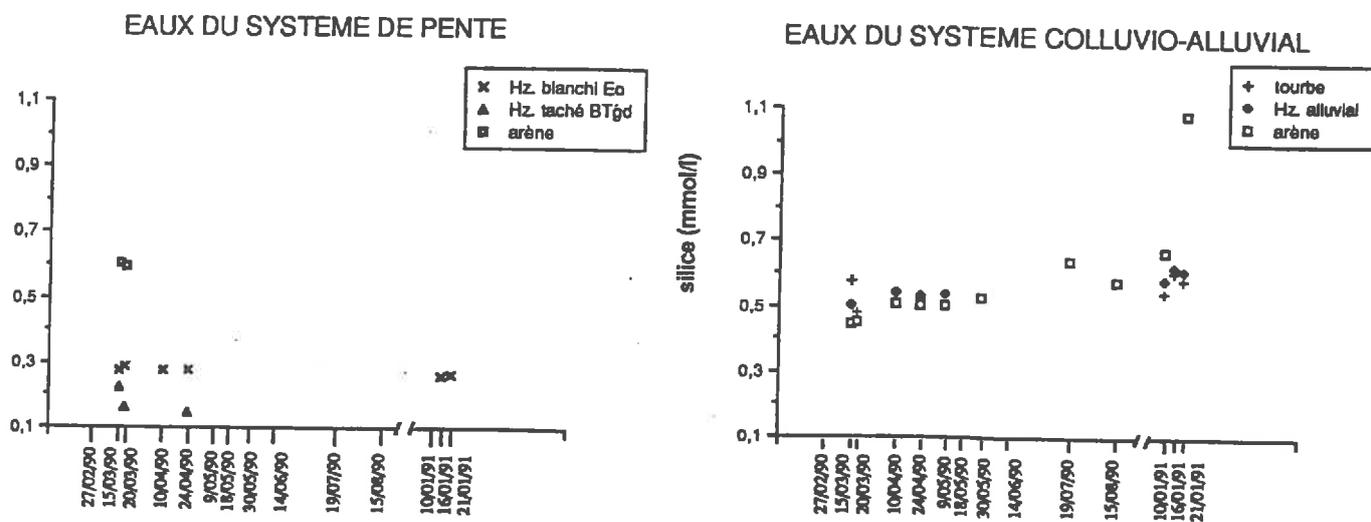
importante des teneurs entre les prélèvements du 10/01 ( $8,21 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) et du 16/01/91 ( $4,48 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché, les teneurs sont faibles et stables comparées aux teneurs observées dans les eaux de l'horizon limoneux blanchi ; on remarque une légère baisse des teneurs dans les trois premiers prélèvements ( $0,90 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 27/02/90 et  $0,49 \cdot 10^{-6} \text{M}$  au 20/03/90) alors que la teneur est forte ( $1,51 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) dans le prélèvement correspondant à une réhumectation de l'horizon. Dans les eaux prélevées dans l'arène, les teneurs sont également faibles et peu variables mais on note un enrichissement dans les eaux prélevées le 14/06/90.

Dans le système colluvio-alluvial, les teneurs en zinc sont plus faibles et plus stables que dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi du système de pente. Dans les eaux de la tourbe, on observe une diminution des teneurs des prélèvements du 15/03/90 ( $1,94 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) au 24/04/90 ( $1,07 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Les teneurs observées dans les prélèvements effectués en janvier 1991 sont plus fortes et augmentent du 10/01 ( $1,79 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) au 21/01/91 ( $2,83 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Dans les eaux prélevées dans l'horizon alluvial, les teneurs augmentent du 15/03/90 ( $2,88 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) au 10/04/90 ( $4,08 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ), les teneurs fluctuent ensuite autour d'une valeur de  $3,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$ . Dans les eaux prélevées en janvier 1991, on observe une diminution importante des teneurs du 10/01 ( $6,25 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) au 21/01 ( $3,03 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ). Les teneurs sont minimales et stables dans les eaux de l'arène, sauf dans le prélèvement du 15/03/90 ( $4,08 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ).

### c) la silice

L'évolution des teneurs en silice est représentée sur la Fig.VI.14.

VI.14 : Evolution des teneurs en silice dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.



Dans le système de pente, les teneurs observées dans les eaux de l'horizon limoneux blanchi sont stables du 15/03/90 au 24/04/90 (entre  $0,28$  et  $0,29 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et les teneurs mesurées dans les eaux prélevées en janvier 1991 sont du même ordre de grandeur, légèrement inférieures ( $0,26 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Pendant la période de

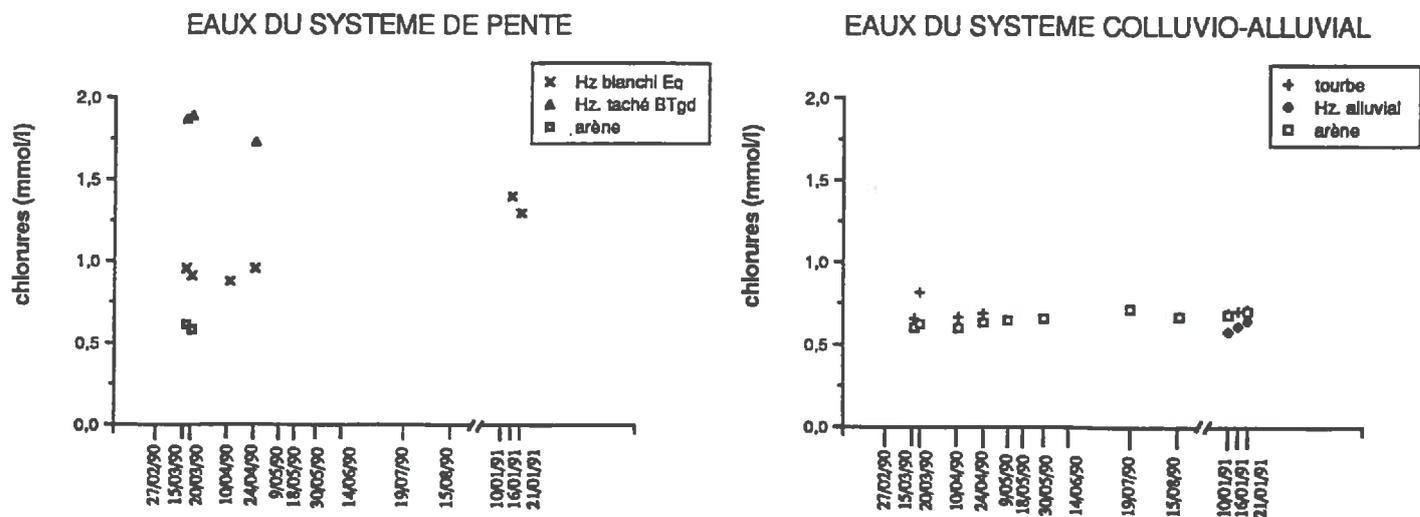
fonctionnement de l'échantillonneur situé dans l'horizon limoneux taché, les teneurs en silice diminuent dans les eaux au cours du temps; elles passent de  $0,22 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 15/03 à  $0,16 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 20/03 et à  $0,15 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 24/04/90.

Dans le système colluvio-alluvial, on observe dans les eaux de la tourbe, une diminution des teneurs en silice du 15/03 au 20/03 ( $0,58$  à  $0,48 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), puis les teneurs augmentent légèrement jusqu'au 24/04/90 ( $0,52 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs mesurées dans les eaux prélevées en janvier 1991 sont fortes, du même ordre de grandeur que la teneur mesurée dans le prélèvement du 15/03 (moyenne de  $0,58 \cdot 10^{-3} \text{M}$  calculée sur les trois eaux de janvier 1991). Dans les eaux extraites de l'horizon alluvial, les teneurs passent de  $0,51$  à  $0,54 \cdot 10^{-3} \text{M}$  du 15/03 au 10/04, puis restent stables jusqu'au 9/05/90. Les teneurs observées dans les eaux de janvier 1991 sont plus fortes que dans les prélèvements précédents (moyenne de  $0,61 \cdot 10^{-3} \text{M}$  calculée sur les trois eaux du mois de janvier). Dans les eaux de l'arène, les prélèvements du 15/03 et du 20/03 ont des teneurs équivalentes ( $0,45 \cdot 10^{-3} \text{M}$  environ), puis les teneurs augmentent au 10/04 ( $0,51 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et restent stables jusqu'au 9/05/90 ( $0,505 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) ; on note enfin une augmentation des teneurs dans les prélèvements du 30/05 ( $0,53 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et du 19/07 ( $0,64 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et le dernier prélèvement effectué le 15/08/90 est moins concentré en silice ( $0,577 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs observées en janvier 1991 sont plus fortes que dans les eaux prélevées en 1990 et on observe une forte différence entre les deux valeurs mesurées ( $0,67 \cdot 10^{-3} \text{M}$  le 10/01 et  $1,08 \cdot 10^{-3} \text{M}$  le 21/01/91).

#### d) les anions

L'évolution des teneurs en chlorure est représentée sur la Fig.VI.15.

Fig. VI.15 : Evolution des teneurs en chlorures dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.



Dans le système de pente, les teneurs en chlorure dans les eaux extraites de l'horizon limoneux blanchi diminuent du 15/03/90 ( $0,95 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) au 10/04/90

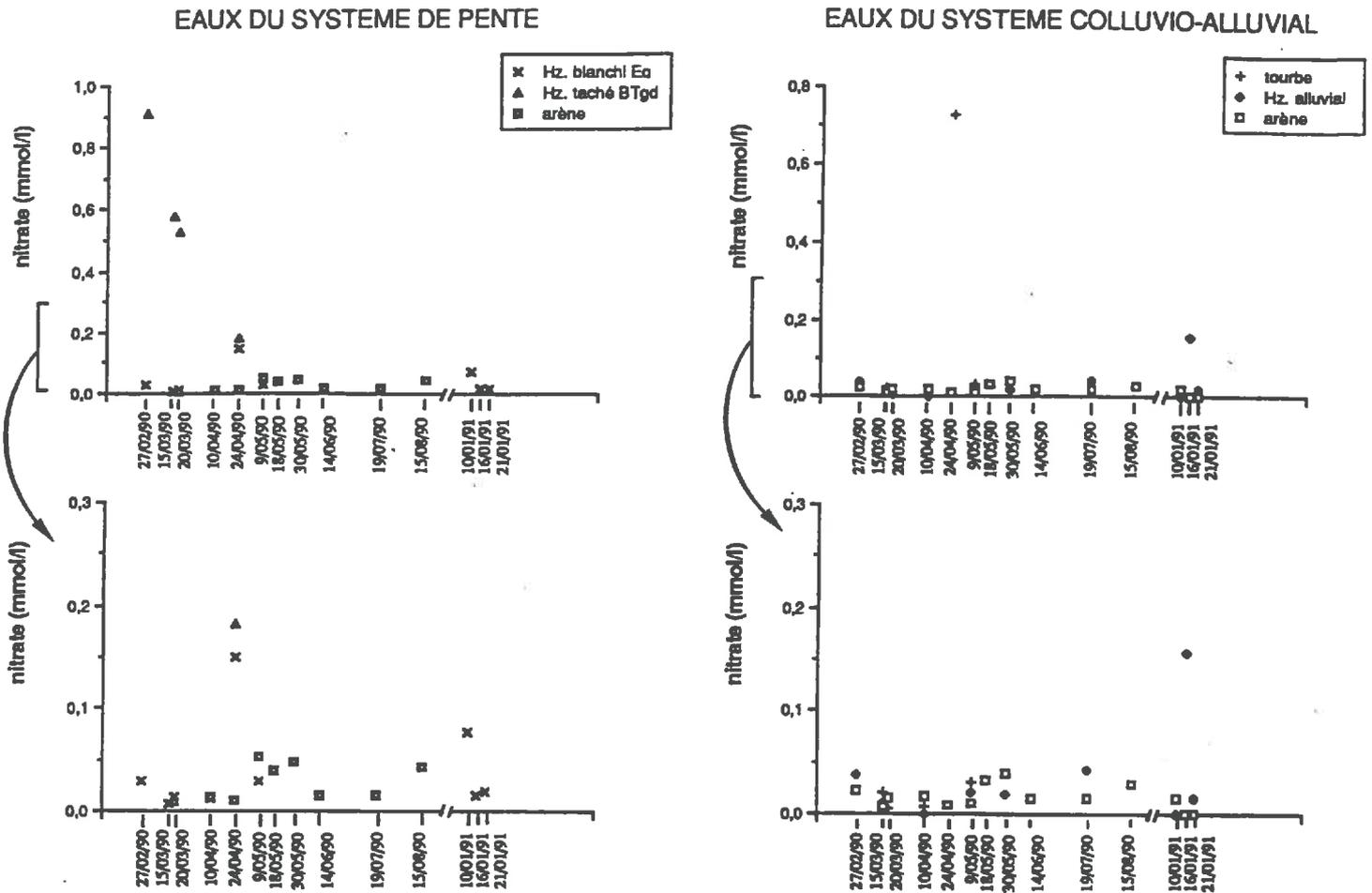
( $0,87 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), puis la teneur observée dans les eaux prélevées après une période pluvieuse, le 24/04, est équivalente à celle du 15/03/90 ( $0,96 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs observées dans les eaux du 16 et du 21 janvier 1991 sont beaucoup plus riches en chlorures ( $1,39$  et  $1,29 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs observées dans les eaux de l'horizon limoneux taché sont équivalentes dans les prélèvements du 15/03/90 et du 20/03/90 ( $1,86$  et  $1,88 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), alors que le prélèvement qui correspond à une réhumectation de l'horizon est moins riche en chlorures ( $1,73 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

Dans le système colluvio-alluvial, les eaux prélevées dans la tourbe se caractérisent par des teneurs stables, en légère augmentation du 15/03/90 ( $0,63 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) au 24/04/90 ( $0,69 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), excepté pour le prélèvement du 20/03 plus riche en chlorure ( $0,82 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les eaux de janvier 1991 (moyenne de  $0,71 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) sont un peu plus riches que les eaux de mars-avril 1990. Les teneurs observées dans les eaux de l'horizon alluvial sont également assez stables, en légère augmentation ( $0,61 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 15/03 à  $0,65 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 9/05/90) au cours du printemps. Les teneurs mesurées dans les prélèvements effectués en janvier 1991 sont du même ordre de grandeur que les teneurs relatives aux eaux du printemps 1990, mais sont plus variables (elles passent de  $0,58$  à  $0,65 \cdot 10^{-3} \text{M}$  du 10/01 au 21/01/91). Dans les eaux de l'arène, on observe également une augmentation des teneurs au cours du printemps, celle-ci continue jusqu'au prélèvement du 19/07/90 ( $0,61$  au 15/03 à  $0,72 \cdot 10^{-3} \text{M}$  au 19/07). Le prélèvement effectué le 15/08/90 dans une période chaude et sèche est moins riche en chlorure que les eaux prélevées en juillet. Les teneurs observées dans les eaux de janvier 1991 sont plus fortes que les teneurs observées à la fin de l'hiver 1990 (moyenne de  $0,69 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

L'évolution des teneurs en nitrate est représentée sur la Fig.VI.16

Dans le système de pente, les eaux prélevées dans l'horizon taché sont beaucoup plus riches en nitrate que les autres et on observe une diminution importante dans le temps, les teneurs passent de  $0,91 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,18 \cdot 10^{-3} \text{M}$  du 27/02 au 24/04/90. Dans toutes les autres eaux étudiées, on observe la même tendance générale pour la période hiver-printemps 1990, c'est à dire que les teneurs diminuent dans les premiers prélèvements et restent minimales jusqu'à fin avril, début mai. Pendant la période de fonctionnement des échantillonneurs placés dans l'horizon limoneux blanchi et la tourbe, les teneurs en nitrate dans les eaux de l'horizon limoneux blanchi diminuent du 27/02 au 15/03/90 ( $0,029 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,064 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) puis restent équivalentes jusqu'au prélèvement du 24/04 dans lequel on observe une teneur très forte ( $0,15 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), le prélèvement du 9/05 se caractérise par une teneur équivalente à celle du premier prélèvement. Dans les eaux prélevées dans la tourbe, on observe une évolution tout à fait comparable, légèrement décalée dans le temps ; nous ne disposons pas de la teneur en nitrates au prélèvement du 27/02/90 mais une diminution importante s'observe entre les prélèvements du 15/03/90 ( $0,021 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et du 20/03/90 ( $0,005 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) puis les teneurs sont équivalentes à celles du prélèvement précédent ( $0,006 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et le pic observé au 24/04/90 dans les eaux de l'horizon limoneux blanchi se retrouve dans les eaux de la tourbe, il est beaucoup plus fort ( $0,73 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) ; le prélèvement du 9/05 se caractérise par une

Fig. VI.16 : Evolution des teneurs en nitrates dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.



teneur plus importante que les teneurs observées au début des prélèvements ( $0,031 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

Ces eaux se distinguent l'une de l'autre en ce qui concerne les teneurs mesurées dans les eaux de janvier 1991 : dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi du système de pente, on observe une valeur forte au 10/01/91

( $0,076 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) puis les teneurs sont de l'ordre de  $0,015 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans les eaux du 16 et 21/01/91, alors que les teneurs observées dans les eaux extraites de la tourbe sont toutes les trois inférieures à  $0,0036 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . Dans les eaux prélevées dans l'horizon alluvial du système colluvio-alluvial, les teneurs en nitrate diminuent dans les prélèvements du 27/02/90 ( $0,038 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) au 10/04/90 ( $< 0,0036 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) puis les teneurs augmentent à partir de la fin du mois d'avril jusqu'au 19/07/90

( $0,042 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Dans les eaux prélevées en janvier 1991, les teneurs sont très variables (de  $< 0,0036 \cdot 10^{-3} \text{M}$  à  $0,16 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

Les eaux prélevées dans les arènes des deux systèmes pédologiques se caractérisent par les mêmes évolutions dans le temps : les teneurs sont minimales en mars-avril,

augmentent au mois de mai, redeviennent minimales dans les eaux prélevées en juin-juillet et sont plus fortes dans les eaux prélevées au mois d'août.

Dans les eaux prélevées dans l'arène gleyifiée du système de pente, les teneurs sont du même ordre de grandeur du 20/03/90 ( $0,008 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) au 24/04/90

( $0,011 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) puis sont plus fortes dans le prélèvement du 9/05/90

( $0,053 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ), les teneurs restent équivalentes jusqu'aux prélèvements du 14/06/90 et du 19/07/90 pour lesquels elles sont à nouveau plus faibles ( $0,015 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et le dernier prélèvement effectué après une période chaude et sèche est plus riche

( $0,043 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

Dans les eaux de l'arène gleyifiée du système colluvio-alluvial, les teneurs diminuent des prélèvements du 27/02/90 ( $0,023 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) au 15/03/90

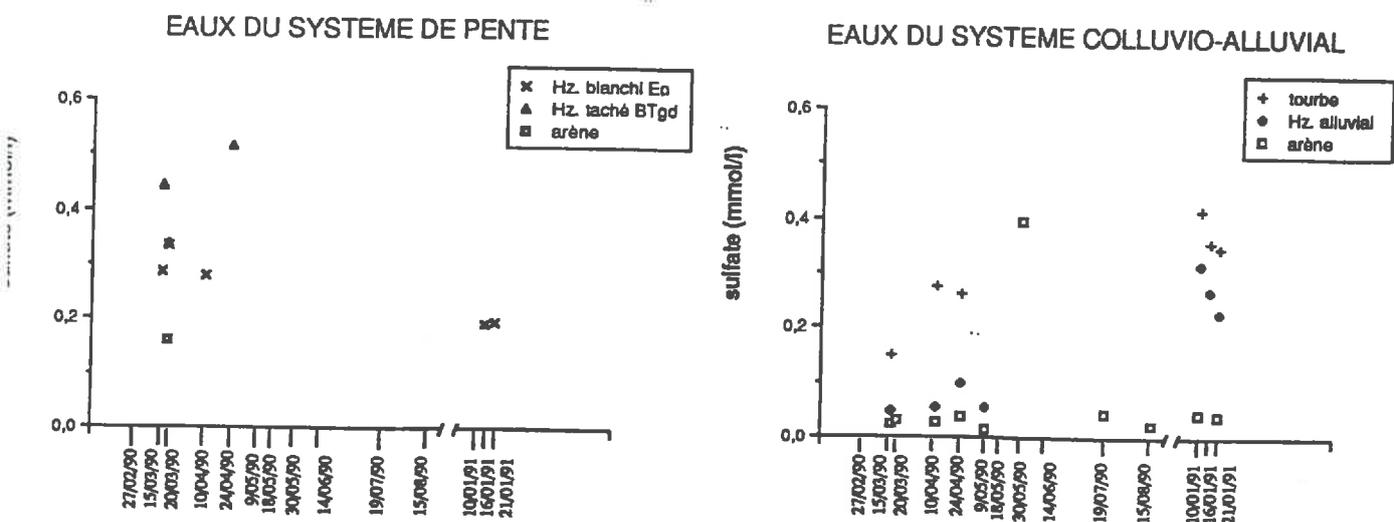
( $0,007 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) puis restent faibles jusqu'aux prélèvements des 18 et 30/05/90 dans lesquels les teneurs sont maximales ( $0,033 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $0,039 \cdot 10^{-3} \text{M}$  respectivement),

puis les teneurs observées dans les prélèvements du 14/06/90 et du 19/07/90 sont à nouveau plus faibles ( $0,016 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et le dernier prélèvement effectué pendant l'été donne une teneur plus forte ( $0,029 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Les teneurs observées en janvier 1991 sont faibles.

L'évolution des teneurs en sulfates est représentée sur la Fig.VI.17.

Dans le système de pente, nous ne disposons pas d'un nombre assez élevé de points pour décrire une évolution saisonnière. Dans le système colluvio-alluvial, les teneurs en sulfate varient peu dans les eaux de l'arène sableuse gleyifiée; elles sont faibles.

Fig. VI.17 : Evolution des teneurs en sulfates dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.



## II Discussion

Le site de Quintin se situant dans un bassin versant cultivé, la composition chimique des eaux dépend fortement des pratiques agricoles, ce qui rend les interprétations géochimiques difficiles.

Nous nous contenterons donc, dans un premier paragraphe de situer le contexte géochimique global de chaque type d'eau, afin d'orienter les interprétations du comportement du fer dans les eaux, exposées au cours du deuxième paragraphe.

### 1°) Contexte géochimique des eaux étudiées

#### a) dans le système de pente

- Les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi sont plus acides que les eaux prélevées dans l'arène. Elles se caractérisent par des teneurs en chlorures fortes, des teneurs en calcium, magnésium, zinc et manganèse très variables, maxima dans les périodes hivernales pluvieuses. Elles sont pauvres en silice.

La composition chimique de ces eaux, prélevées à 50 cm, sous les horizons organo-minéraux en bas de la pente, témoigne d'un milieu ouvert. Ces eaux correspondent à des eaux de circulation rapide verticale et latérale amont/aval à travers les horizons superficiels. Leur composition chimique dépend donc essentiellement des processus biogéochimiques intervenant dans les horizons superficiels et des apports anthropiques.

- Les eaux prélevées dans l'arène sont pauvres en chlorures, plus riches en silice et moins acides que les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi. Les variations des teneurs en calcium et magnésium sont beaucoup moins fortes et ne suivent pas la même évolution.

La composition chimique de ces eaux dépend plus fortement des processus géochimiques intervenant au sein même de l'horizon. L'influence des eaux des horizons de surface est moins forte, le temps de résidence de l'eau est plus long, les réactions d'hydrolyse des minéraux primaires ont le temps de se dérouler.

- La composition chimique des eaux prélevées dans l'horizon limoneux taché se rapproche de celle des eaux prélevées en surface dans l'horizon limoneux blanchi, mais elles sont beaucoup plus riches en calcium, magnésium et nitrate. L'échantillonneur utilisé a fonctionné beaucoup plus efficacement que les autres pendant la période d'hiver 1990, c'est à dire qu'il se remplissait au fur et à mesure qu'on le vidait sans qu'il soit nécessaire d'appliquer une dépression. L'exploitant ayant placé des drains sur cette parcelle, les eaux prélevées dans cet échantillonneur correspondent en fait à des eaux superficielles de circulation rapide. Leur composition chimique ne reflète donc pas les phénomènes géochimiques intervenant au sein de l'horizon limoneux taché.

#### b) dans le système colluvio-alluvial

Les eaux prélevées dans ce système présentent une plus grande homogénéité dans le temps et dans l'espace. Ce système pédologique se situe dans le bas-fond où la saturation des horizons est quasi permanente. Cette zone de bas-fond est séparée de la toposéquence amont par un ruisseau perpendiculaire à la ligne de plus grande pente. Les eaux gravitaires d'écoulement superficiel rapide

amont/aval sont donc

évacuées par le ruisseau et ne se mélangent pas aux eaux de la nappe de la zone de bas-fond.

Les teneurs en silice dans les trois types d'eaux prélevées dans ce système sont élevées et voisines. Ce système pédologique étant un système jeune qui se développe à partir d'alluvions surmontant l'arène, les minéraux altérables sont présents sur l'ensemble du profil. De plus, le temps de résidence de l'eau dans ce système est assez long pour permettre aux altérations de se développer.

### c) Les concentrations en nitrates dans ces eaux

Dans les eaux du ruisseau et dans les eaux de circulation rapide superficielle liées à la présence d'un drain agricole, les teneurs en nitrates sont fortes (supérieures à 0,5mM).

Par contre, les teneurs en nitrates sont beaucoup plus faibles (inférieures à 0,08 mM) dans toutes les eaux prélevées dans les horizons des deux systèmes pédologiques. Dans les eaux prélevées à 50 cm dans le système de pente et dans le système colluvio-alluvial, on note une teneur "pic" au 24/04/90. Celle-ci est probablement liée à un apport anthropique et il apparaît sur la figure VI.16 que ce pic a disparu dès le prélèvement suivant.

L'excès de nitrates, dans ces régions bretonnes, provient des pratiques agricoles et pose un grave problème de pollution. Ces résultats montrent que les nitrates sont entraînés dans les eaux du ruisseau par les écoulements superficiels rapides (eaux de drainage) et que, dans les horizons saturés, des processus de dénitrification interviennent efficacement. Les nitrates dans les sols engorgés peuvent être réduits par deux types de phénomènes biologiques :

- réduction assimilative des nitrates par les plantes et les microorganismes, qui les réduisent sous forme d'ammoniac afin de les assimiler et les utiliser dans leur biosynthèse ;

- réduction dissimilative des nitrates par les microorganismes qui les utilisent comme accepteurs d'électrons dans les processus de respiration en milieu déficient en oxygène (Ponnamperuma, 1972 ; Mariotti, 1982)

Ces processus de dénitrification sont donc rapides et efficaces dans les horizons saturés de la zone de bas-fond, mais également du système de pente.

## 2°) Résultats obtenus sur le fer

Dans chaque type d'eau étudiée, qu'elles soient prélevées dans le système de pente ou dans le système colluvio-alluvial, on observe une même évolution, continue dans le temps, des teneurs en fer total et des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline"

### a) Relations entre les teneurs en fer total et les teneurs en "fer ferreux réactif" (Tab.VI.5)

Un calcul de régression linéaire entre les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" et les teneurs en fer total dans chaque type d'eau étudiée (Fig.VI.18) montre que les eaux se classent en trois sous-groupes (Fig.VI.19 a, b et c) :

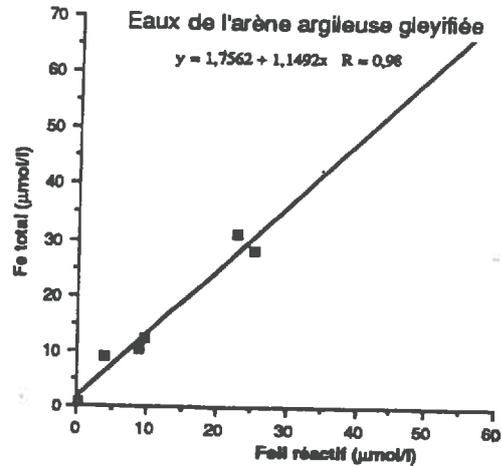
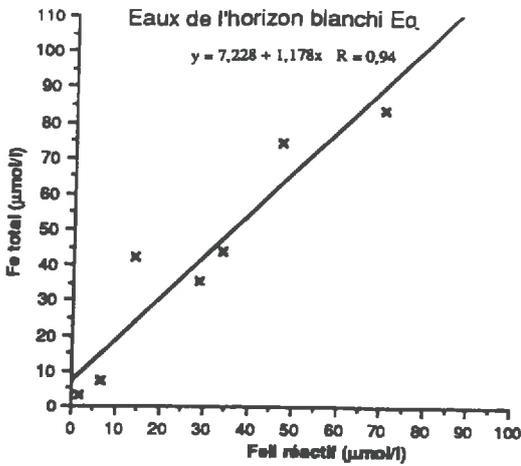
- Dans les eaux extraites des arènes gleyifiées, les deux variables sont liées par le même type de relation ; la quasi totalité du fer est sous forme de "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" et les variations en fer total sont bien corrélées avec les

Tableau VI.5 : Teneurs en fer total et en fer ferreux réactif dans les eaux de Quintin

	date	Fe tot 10 <sup>-6</sup> M	Fellrea. 10 <sup>-6</sup> M	Fetot - Fellrea 10 <sup>-6</sup> M	
système colluvioalluvial :	27/02/90		4,44		
	15/03/90	11,62			
	20/03/90	22,04	8,11	13,93	
	10/04/90	46,97	28,78	18,21	
	eaux de la tourbe	24/04/90	44,80	23,62	21,18
		9/05/90		4,73	
		10/01/91	29,38	11,45	17,94
		16/01/91	38,69	29,18	9,53
21/01/91	48,08	40,34	7,74		
système colluvioalluvial :	27/02/90	31,10	19,85	11,25	
	15/03/90	31,71			
	20/03/90		26,36		
	10/04/90	48,92	40,46	8,46	
	24/04/90	57,89	49,01	8,88	
	9/05/90	52,07	41,63	10,44	
	eaux de l'horizon alluvial gleyifié	18/05/90		22,77	
		30/05/90	51,39	39,65	11,74
		14/06/90		36,26	
		19/07/90	99,20	> limite	
	10/01/91	32,52	12,18	20,34	
	16/01/91	34,27	26,64	7,63	
	21/01/91	34,31	27,70	6,61	
système colluvioalluvial :	27/02/90	45,97	45,58	0,38	
	15/03/90	35,58			
	20/03/90	45,55	44,57	0,98	
	10/04/90	53,79	46,33	7,46	
	24/04/90	59,75	53,35	6,40	
	9/05/90	65,14	51,68	13,46	
	eaux de l'arène sableuse gleyifiée	18/05/90	2,67	0,11	2,55
		30/05/90	51,61	47,03	4,58
		14/06/90	45,89	43,05	2,85
		19/07/90	41,90	36,20	5,70
	15/08/90	25,21			
	10/01/91	53,09	23,42	29,67	
	16/01/91	52,11	48,26	3,84	
21/01/91	51,87	50,09	1,78		
système de pente :	27/02/90	42,21	13,910	28,30	
	15/03/90	34,38			
	20/03/90	43,82	34,03	9,78	
	eaux de l'horizon limoneux bianchi Ea	10/04/90	83,55	70,01	13,54
		24/04/90	74,35	46,99	27,35
		9/05/90	35,58	28,88	6,70
		10/01/91	5,43		
	16/01/91	7,43	6,74	0,70	
	21/01/91	2,88	1,84	1,04	
système de pente :	27/02/90	0,70	0,68	0,02	
	15/03/90	2,92			
	eaux de l'horizon limoneux taché BTgd	20/03/90	0,00		
		10/04/90			
24/04/90	0,25	0,08	0,17		
système de pente:	27/02/90		0,28		
	20/03/90	0,73	0,20	0,53	
	10/04/90	8,95	3,85	5,10	
	24/04/90	0,25			
	eaux de l'arène argileuse gleyifiée	9/05/90	10,42	8,94	1,49
		18/05/90			
		30/05/90	12,34	9,72	2,61
		14/06/90	31,43	22,65	8,78
	19/07/90	28,15	25,31	2,84	
15/08/90	53,20				

Fig. VI.18 : Calcul de régression entre les teneurs en fer ferreux réactif et les teneurs en fer total dans chaque type d'eau prélevée à Quintin

EAUX DU SYSTEME DE PENTE



EAUX DU SYSTEME COLLUVIO-ALLUVIAL

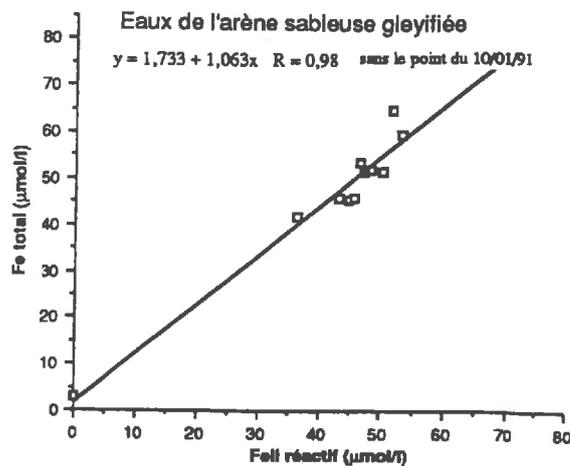
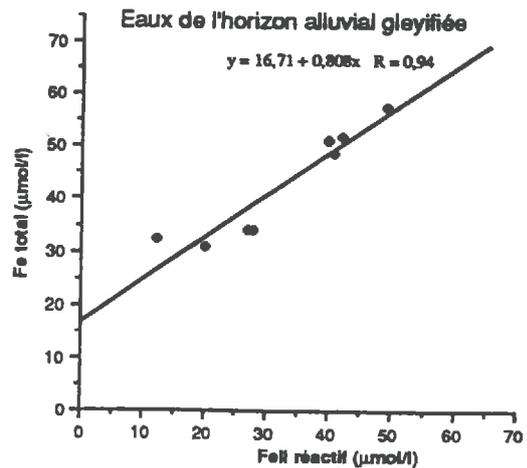
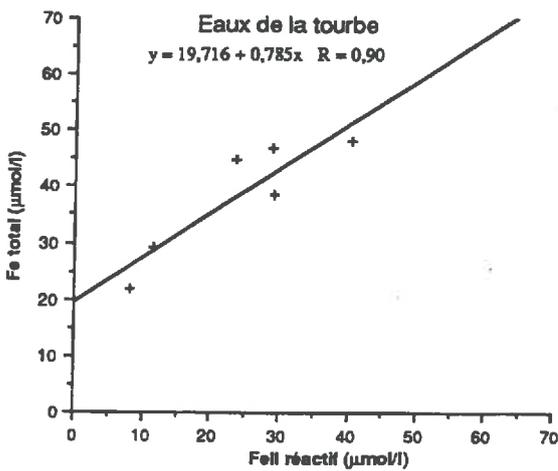
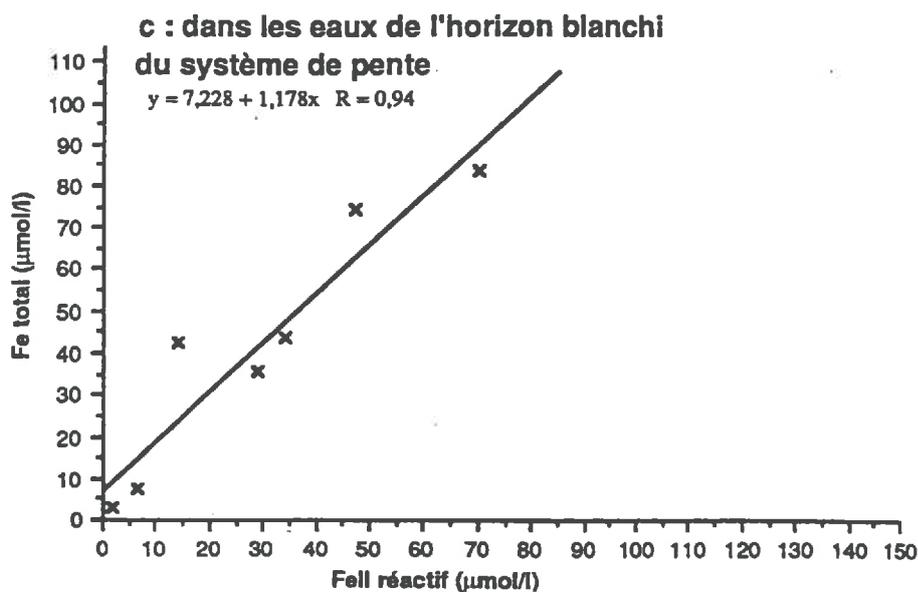
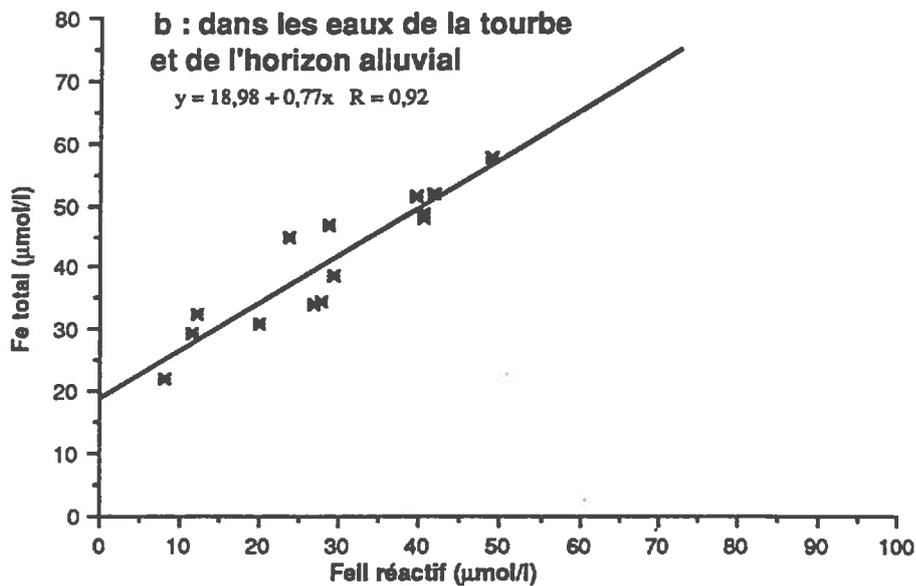
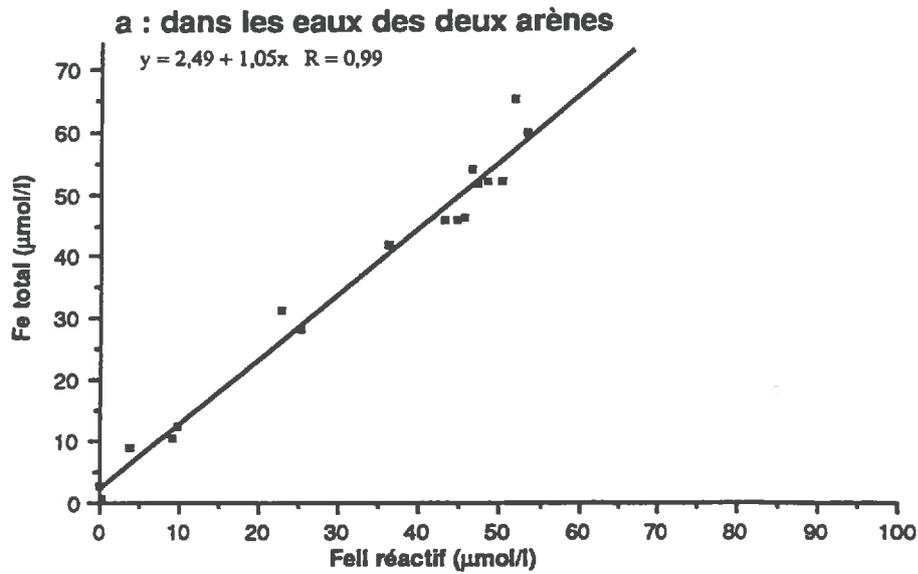


Fig. VI.19 : Regroupement des eaux en fonction des relations entre les teneurs en fer ferreux réactif et les teneurs en fer total



variations en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" (l'ordonnée à l'origine est proche de zéro).

La relation est de type :  $\text{Fe total} = 1,05 \times (\text{FeII réactif}) + 2,5$ .

- Dans les eaux extraites de la tourbe et de l'horizon alluvial du système colluvio-alluvial, la pente de la droite de régression est inférieure à 1 et l'ordonnée à l'origine est différente de zéro.

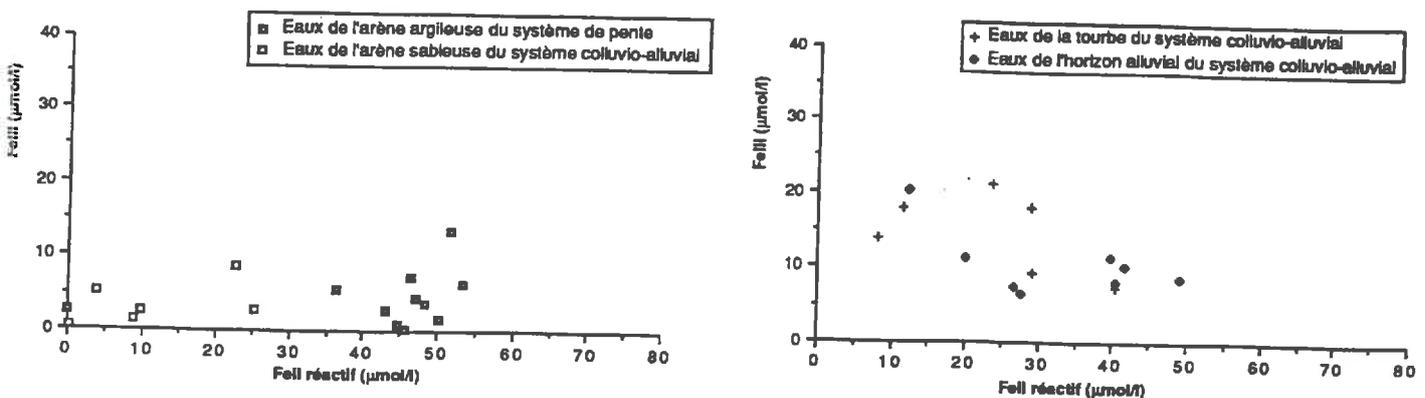
La relation est de type :  $\text{Fe total} = 0,77 \times (\text{FeII réactif}) + 19,0$ .

- Les eaux extraites de l'horizon limoneux blanchi du système de pente se caractérisent par un comportement intermédiaire entre les deux premiers sous-groupes. La pente de la droite est supérieure à 1, mais l'ordonnée à l'origine n'est pas négligeable.

Rappelons que le compartiment "FeII réactif à la bathophénanthroline" comprend toutes les formes solubles du fer ferreux (chapitre III) et que la polymérisation du fer ferreux est négligeable (chapitre I) ; ainsi, le compartiment (Fe total)-(FeII réactif) correspond à toutes les formes du fer ferrique contenu dans les solutions filtrées à  $0,2 \mu\text{m}$  puis acidifiées, il est appelé FeIII total. Ce compartiment FeIII total comprend les formes solubles du fer ferrique (ionique, complexé avec des complexes minéraux et des complexes organiques, polymérisé), mais également les formes colloïdales en suspensions susceptibles de passer à travers les filtres ; à ce titre, il peut aussi être en partie constitué de particules d'hydroxydes ferrosferriques ou de précurseurs de ce minéral qui comprend 2/3 de fer ferrique pour 1/3 de fer ferreux (chapitre VII infra). Les espèces minérales véritablement en solution étant négligeables (chapitre I et chapitre VII infra), le compartiment FeIII comprend essentiellement les complexes organoferriques, les suspensions colloïdales et les formes polymérisées aqueuses.

Les teneurs en Fe III total ont été calculées et reportées en fonction des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sur la figure VI.20. Les valeurs de FeIII total correspondent donc à l'écart par rapport à la première bissectrice sur la Fig. VI.19.

Fig. VI.20 : Teneurs en fer ferrique total en fonction des teneurs en fer ferreux réactif



- Dans les eaux de la tourbe et dans les eaux de l'horizon alluvial, (Fig.VI.20.a), le compartiment FeIII total n'est pas négligeable par rapport au compartiment FeII réactif et ses variations sont indépendantes des variations des teneurs en FeII

réactif. Les teneurs en FeIII total sont plus fortes (moyenne de  $14,7 \cdot 10^{-6}$  M) et plus variables dans les eaux de la tourbe que dans les eaux de l'horizon alluvial (moyenne de  $10,7 \cdot 10^{-6}$  M).

- Dans les eaux des deux arènes (Fig.VI.20.b), les teneurs en FeIII total sont plus faibles et elles tendent à augmenter lorsque les teneurs en Fe II réactif augmentent dans les eaux prélevées dans l'arène du système de pente.

Il apparaît donc que les eaux prélevées à Quintin se divisent en deux sous-groupes en ce qui concerne les relations existant entre les teneurs en FeII réactif et en FeIII total :

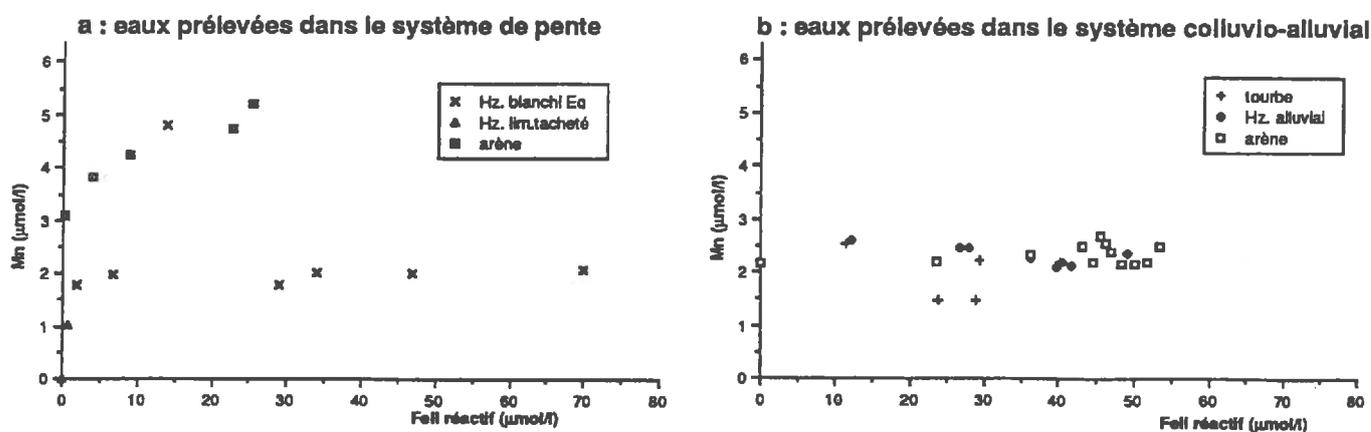
- Les eaux extraites dans la tourbe et l'horizon alluvial du système colluvio-alluvial se distinguent par des teneurs en FeIII total fortes; leurs variations sont indépendantes des variations des teneurs en FeII réactif ;

- Les eaux extraites de l'arène du système de pente et de l'arène du système colluvio-alluvial se caractérisent par des teneurs en FeIII total très faibles.

#### b) Dynamique du "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline"

Dans les eaux de l'arène argileuse gleyifiée du système de pente (Fig VI.21), les teneurs sont minimales en hiver 1990, puis on observe une augmentation continue du 10/04/90 au 29/07/90, c'est-à-dire pendant une période chaude et peu pluvieuse caractérisée par une baisse du niveau de la nappe. Cette augmentation s'effectue sans variation importante des valeurs de pH ; on note une augmentation synchrone des teneurs en manganèse dans ces eaux; d'où une corrélation significative entre les teneurs en FeII réactif et les teneurs en manganèse (Fig VI.23), qui n'existe que dans ce type d'eau ( $Mn = 3,38 + 0,069$  FeII réactif,  $r = 0,95$ ).

Fig. VI.23 : Relations entre les teneurs en fer ferreux réactif et les teneurs en manganèse dans chaque type d'eau étudiée



Dans le système colluvio-alluvial (Fig.VI.22), on observe un enrichissement global des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" avec la profondeur d'extraction des eaux. L'évolution des teneurs dans le temps suit le même schéma pour les trois types d'eaux étudiés, mais l'amplitude des fluctuations s'atténue et se décale avec la profondeur d'extraction des eaux : on observe une augmentation des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" à partir du mois de mars dans les eaux de la tourbe et de

Fig. VI.21 : Evolution comparée dans le temps des teneurs en fer ferreux réactif et en fer total pour les eaux du système de pente

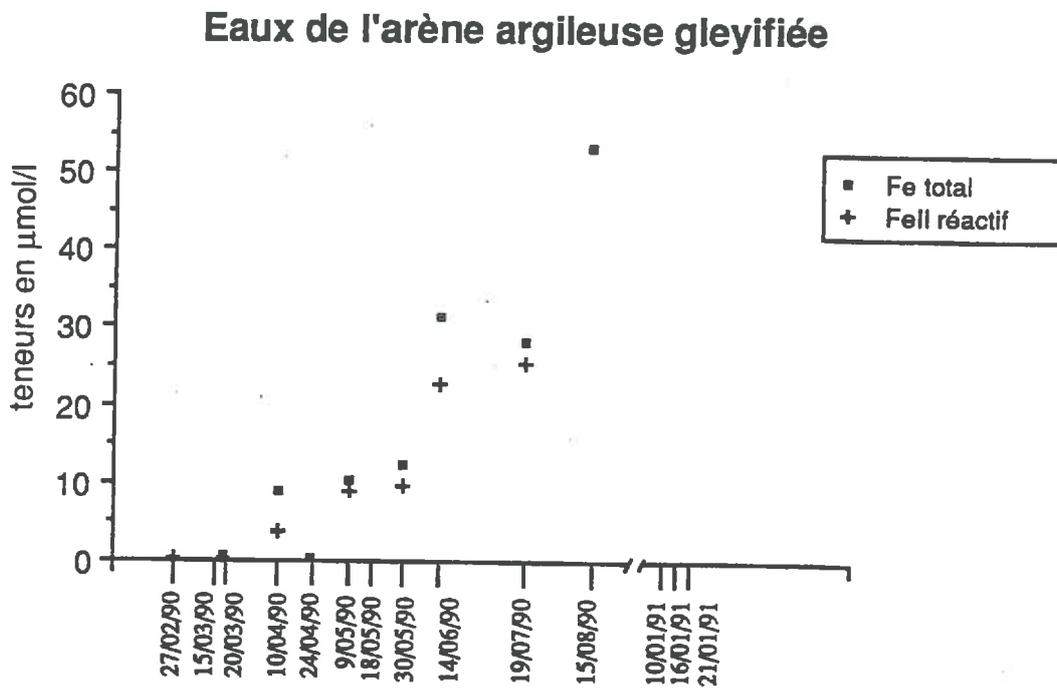
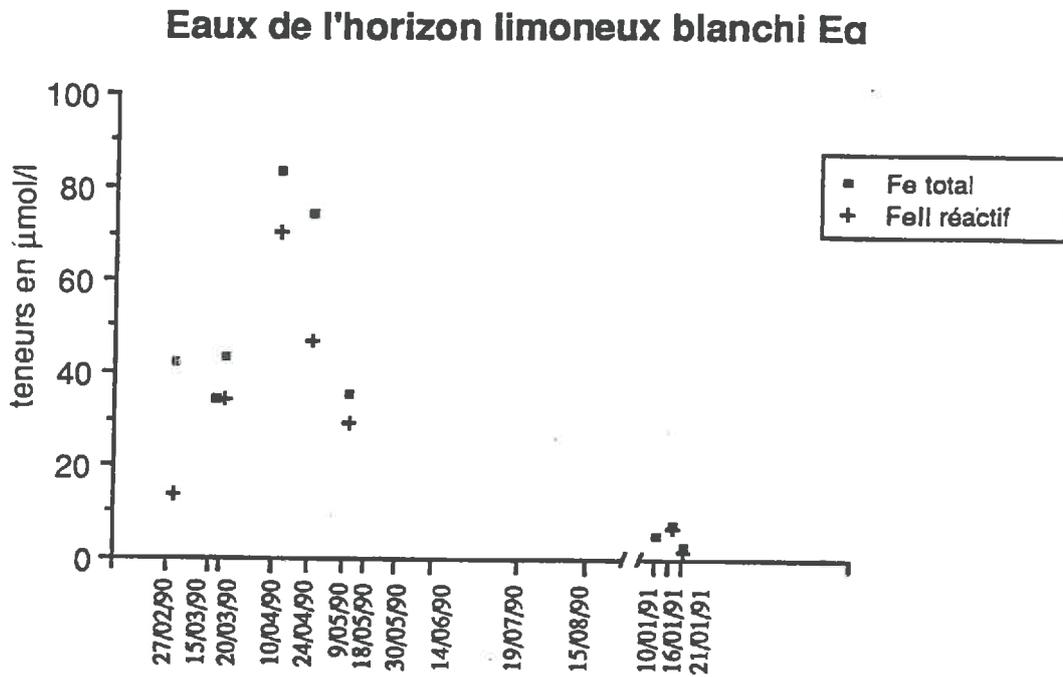
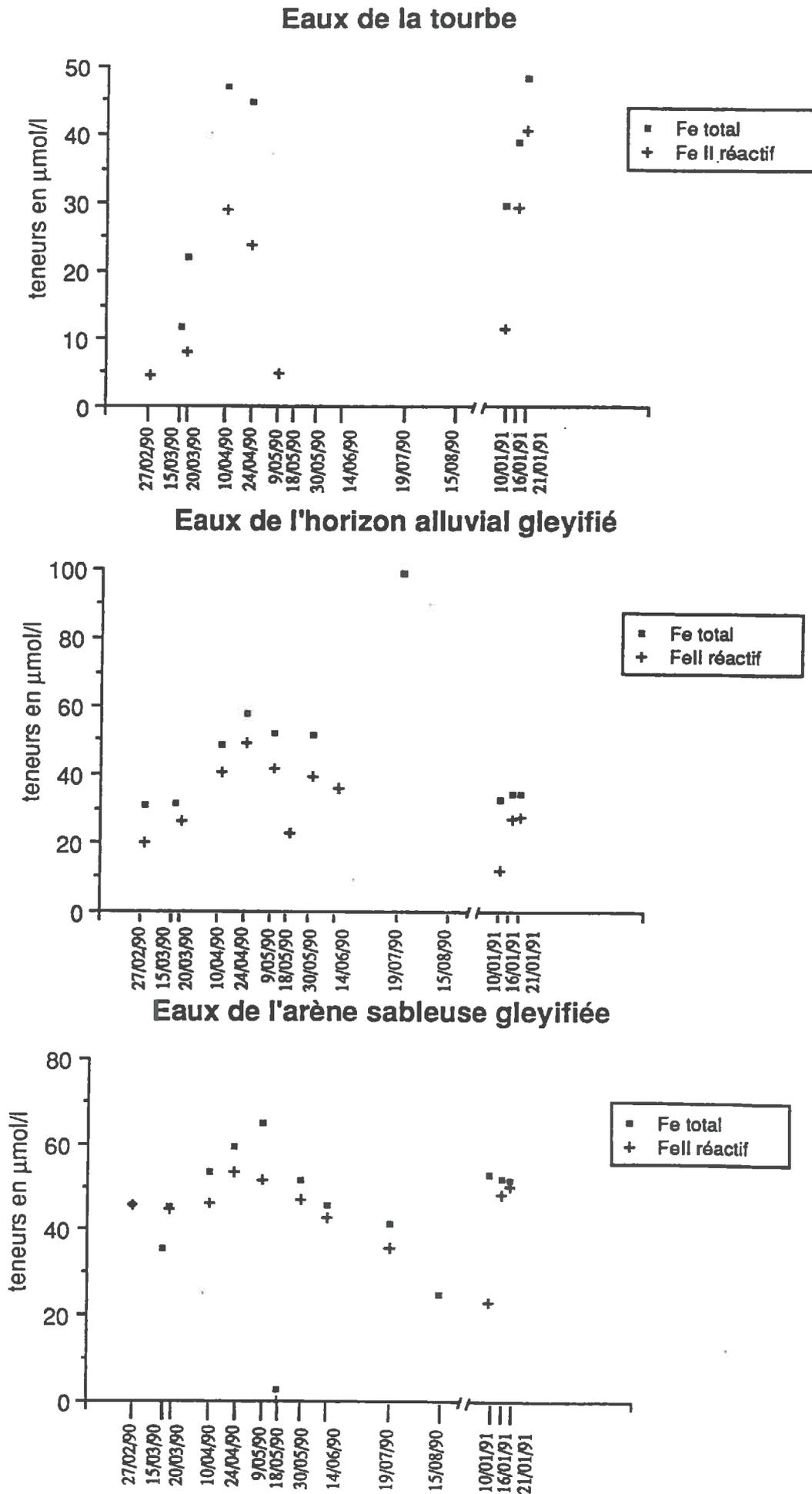


Fig. VI.22 : Evolution comparée dans le temps des teneurs en fer ferreux réactif et en fer total pour les eaux du système colluvioalluvial



l'horizon alluvial, à partir du mois d'avril et avec beaucoup moins d'amplitude dans les eaux de l'arène. Les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" maximales sont atteintes en avril, puis les teneurs diminuent jusqu'à la fin de la période de fonctionnement de chacun des échantillonneurs, ce qui correspond à une baisse du niveau de la nappe. Les teneurs observées au mois de janvier 1991 sont du même ordre de grandeur que les teneurs observées en février 1990 dans les eaux de l'arène et de l'horizon alluvial.

Dans les eaux extraites de l'horizon limoneux blanchi, les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont plus fortes que dans les eaux de la tourbe et suivent la même évolution dans le temps, avec une amplitude de fluctuation supérieure.

#### c) Potentiel rédox dans les eaux recueillies en janvier 1991

Les potentiels rédox mesurés dans les eaux recueillies en janvier 1991 diminuent lorsque les eaux sont prélevées plus en profondeur dans le système colluvio-alluvial (Tableau VII.3 chapitre VII infra); l'environnement est de plus en plus réducteur avec la profondeur.

Les eaux extraites de l'horizon limoneux blanchi du système de pente sont plus oxydantes que les eaux prélevées à la même profondeur dans la tourbe du système colluvio-alluvial.

#### d) Interprétations

Celles-ci seront effectuées dans l'ordre suivant : nous interpréterons dans un premier temps les données des eaux du système colluvio-alluvial, puis les données des eaux du système de pente.

##### \* Dans le système colluvio-alluvial

- Les eaux de la tourbe sont acides, riches en matières organiques (elles sont colorées en jaune).

Les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont très variables dans ces eaux extraites près de la surface. Ces variations peuvent être attribuées à la conjugaison de deux phénomènes principaux, liés tous deux à des conditions de déficience en oxygène variables.

+ Le premier phénomène est un phénomène de nature biogéochimique. Les eaux sont prélevées dans une zone de bas-fond engorgée caractérisée par des conditions de plus en plus réductrices avec la profondeur ; la réduction du fer proviendrait d'un mécanisme bactérien de respiration anaérobie en milieu riche en matière organique, ces phénomènes seraient maxima en mars-avril lors de la reprise de l'activité biologique dans un milieu encore engorgé.

De plus, ces eaux sont prélevées près de la surface et les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" diminuent brutalement au 9/05/90, c'est à dire dans le dernier prélèvement possible, avant la baisse de la nappe. La réoxygénation des eaux par assèchement du profil provoquerait l'arrêt de la réduction du fer par les bactéries.

+ Le deuxième phénomène est un phénomène de nature géochimique lié à l'oxygénation des eaux par assèchement du profil. Une partie du fer réduit dans les périodes d'engorgement serait réoxydé par l'oxygène. La comparaison des teneurs en fer total et en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" a montré que ces eaux de la tourbe, riches en matière organique, contiennent une fraction importante de fer ferrique et que cette fraction est indépendante des teneurs en "fer ferreux réactif à la

bathophénanthroline" : la forme sous laquelle se trouve le fer ferrique dans ces solutions est donc probablement une forme organoferrique.

- Les eaux prélevées à 1 m de profondeur sont issues de l'arène sableuse, gleyifiée sur toute son épaisseur ; dans cette zone de bas-fond, l'environnement est saturé, stagnant, réducteur.

Les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont fortes et peu variables (il existe un niveau "normal" de l'ordre de  $4,5 \cdot 10^{-6}$  M) en hiver. Le fer ferreux libéré par les altérations des minéraux primaires reste en solution dans cet environnement réducteur. L'activité du fer en solution serait contrôlée par un équilibre minéral/solution sur lequel nous reviendrons dans le chapitre suivant. Les teneurs en fer total sont proches des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" : les teneurs en fer ferrique total sont faibles. On peut considérer que le fer ferrique est présent essentiellement sous forme colloïdale dans ces eaux. Cette forme colloïdale pourrait être constituée par le minéral qui contrôle l'activité du fer en solution, ou par des précurseurs et on expliquerait ainsi le lien entre les variations des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" et en fer ferrique total. Aux mois d'avril-mai, les teneurs en fer ferrique augmentent, ce qui peut être dû à la migration des complexes organominéraux issus des eaux de la tourbe.

En période estivale correspondant à un assèchement du profil (le niveau de la nappe est inférieur à 50 cm dès le 18/05/90 et inférieur à 80 cm au 15/08/90), les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" et en fer total diminuent. Cette diminution peut s'expliquer par des conditions plus oxydantes au fur et à mesure de la baisse du niveau de la nappe. Pendant cette période, les eaux issues de l'arène sont prélevées dans la partie supérieure de la nappe et les phénomènes dus à l'oxygénation des eaux, déjà commentés à propos des eaux de la tourbe, jouent plus tardivement dans les eaux de l'arène extraites plus en profondeur.

- Dans les eaux prélevées dans l'horizon alluvial situé entre la tourbe et l'arène (à 80 cm de profondeur), les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont fortes en hiver; il existe dans ces eaux un niveau "normal" de l'ordre de  $3,5 \cdot 10^{-6}$  M, inférieur à celui des eaux de l'arène. Les variations saisonnières des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont de même type que les variations observées dans les eaux de la tourbe, mais l'amplitude des variations est inférieure et les variations sont décalées dans le temps. Les teneurs en fer ferrique sont constantes, indépendantes des teneurs en fer ferreux, inférieures aux teneurs en fer ferrique observées dans les eaux de la tourbe.

Ces observations montrent que le comportement du fer dans les eaux de l'horizon alluvial se rapproche du comportement du fer dans les eaux de l'arène, tout en subissant une influence plus marquée des phénomènes décrits pour les eaux de la tourbe : fer ferrique sous forme de complexes organiques et mobilisation du fer liée aux alternances de phases d'anaérobiose et d'oxygénation dans le système.

\* dans le système de pente

- L'arène argileuse n'est pas, contrairement à l'arène sableuse du système colluvio-alluvial, gleyifiée dans toute son épaisseur. La partie supérieure de l'arène est pseudogleyifiée.

Dans les eaux prélevées dans cette arène, les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont faibles en hiver et au début du printemps, puis elles augmentent au fur et à mesure de la baisse de la nappe. Dans ces eaux, les teneurs en nitrates sont toujours faibles et la mobilisation du fer s'accompagne de la mobilisation du manganèse.

L'augmentation des teneurs en fer ferreux est interprétée de la manière suivante. En hiver, dans cette arène située dans la pente, le milieu est partiellement oxygéné par renouvellement de la nappe par circulations d'eaux d'origine superficielle; seuls les nitrates sont réduits dans les processus de respiration bactérienne, car le milieu est peu réducteur. Les concentrations en fer ferreux sont faibles car les bactéries n'utilisent pas le fer. Au fur et à mesure de l'assèchement des horizons sus-jacents du profil, alors que l'arène reste saturée, les eaux deviennent stagnantes, le milieu se ferme par rapport à l'oxygène, la température augmente. Dans les processus de respiration anaérobie, les bactéries utilisent le fer et le manganèse comme accepteurs d'électrons car l'activité bactérienne est plus intense et que le milieu est plus réducteur. Le fer et le manganèse réduits restent en solution dans la période étudiée. Cette hypothèse de confinement estival est d'autant plus plausible que cette arène est argileuse, l'oxygénation de la partie supérieure de la nappe étant rapidement limitée dans un horizon argileux.

Les teneurs en fer total sont très proches des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" et les variations des teneurs en fer ferrique total sont dépendantes des variations des teneurs en fer ferreux. Le fer ferrique dans ces eaux, comme dans les eaux de l'arène du système colluvio-alluvial, serait sous forme de suspensions colloïdales constituées par la forme solide qui contrôlerait l'activité du fer en solution, ou par des précurseurs de celle-ci.

- Dans les eaux extraites de l'horizon limoneux blanchi, les variations des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont de même type que dans les eaux extraites à la même profondeur dans la tourbe du système colluvio-alluvial : les mêmes phénomènes interviennent, à savoir conjugaison des phénomènes biogéochimiques et géochimiques liés au déficit en oxygène. Par contre, l'amplitude des variations est beaucoup plus forte. Ceci s'explique par la composition minéralogique de cet horizon limoneux dégradé essentiellement quartzeux, son pouvoir tampon par rapport au fer en solution étant par conséquent très faible. Il ne constitue qu'un horizon de transfert.

Les relations observées entre les teneurs en fer total et les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont très variables dans ces eaux. Les teneurs en fer ferrique ne sont pourtant pas négligeables, mais elles ne sont pas constantes. Le maintien du fer ferrique en solution est donc moins net dans ces eaux que dans les eaux de la tourbe. Cette différence de comportement s'explique par le fait que dans la tourbe, les complexations s'effectuent in situ alors que les complexes présents dans l'horizon limoneux blanchi proviennent de migrations et dépendent des mouvements d'eau existant dans le sol.

### 3°) Conclusion

Dans le système colluvio-alluvial, les conditions engorgées et réductrices dans l'arène maintiennent le fer ferreux en solution à des niveaux de concentration élevés et peu variables.

Dans les horizons plus superficiels, la dynamique du fer ferreux est régie par des mécanismes biogéochimiques et géochimiques dépendant de l'oxygénation du système.

En été, la baisse du niveau de la nappe entraîne un changement de comportement dans les horizons profonds : les variations des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" dans les solutions sont de même type que les variations observées dans les eaux plus superficielles.

La présence d'une tourbe se marque par le maintien du fer ferrique en solution sous forme de complexe organoferrique, ces complexes pouvant migrer dans les horizons sous-jacents.

Dans le système de pente, les conditions sont oxydantes dans l'arène en hiver du fait de l'alimentation des eaux de la nappe par des eaux oxygénées d'origine superficielle, les concentrations en fer ferreux sont faibles dans les eaux de l'arène. En été, le milieu se confine et les teneurs en fer ferreux augmentent par réduction bactérienne dans des conditions de confinement poussé temporaire.

Dans l'horizon limoneux blanchi, la dynamique du fer ferreux dépend des mêmes phénomènes que dans les eaux de la tourbe, mais l'amplitude des variations est plus forte à cause du faible pouvoir tampon de l'horizon blanchi par rapport au fer en solution. Le fer ferrique est également maintenu en solution par complexation organoferrique.

## **QUATRIEME PARTIE :**

### **EQUILIBRES MINERAUX/SOLUTIONS , CONTROLE DU FER**

Le but de cette dernière partie est de tester si l'activité du fer en solution est contrôlée par l'équilibre avec une phase minérale.

## CHAPITRE VII LES EQUILIBRES MINERAUX/SOLUTIONS ET LE CONTROLE DU FER

### I METHODE DE CALCUL ET DONNEES THERMODYNAMIQUES

Ce type d'approche repose non plus sur les concentrations, mais sur les activités des différents ions en solution et l'interaction des différentes espèces aqueuses entre elles doit être prise en compte. Les données ont été traitées par le programme informatique EQUIL (T) (Fritz, 1981) qui calcule à partir de la composition chimique d'une solution, la distribution des éléments entre les ions simples et les ions complexes, en tenant compte de la température (les constantes d'équilibre de chaque espèce complexe considérée sont calculées à la température de l'échantillon par une loi polynômiale). Les coefficients d'activité sont calculés en fonction de la force ionique des solutions suivant la loi de Debye-Hückel, ce qui permet de calculer les activités à partir des concentrations de chaque espèce aqueuse.

Les espèces aqueuses du fer considérées sont les formes ioniques ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ), les complexes hydroxylés ( $\text{Fe}(\text{OH})^+$  et  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ), les complexes carbonatés ( $\text{FeHCO}_3^+$  et  $\text{FeCO}_3^0$ ), les complexes sulfatés ( $\text{FeSO}_4^0$ ,  $\text{FeSO}_4^+$  et  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ ) et les complexes chlorurés ( $\text{FeCl}^+$ ,  $\text{FeCl}_2^0$ ,  $\text{FeCl}_2^+$ ,  $\text{FeCl}_2^{2+}$ ,  $\text{FeCl}_3^0$  et  $\text{FeCl}_4^-$ ).

Ce modèle de calcul repose sur les hypothèses suivantes:

- + Les complexations organiques ne sont pas prises en compte dans les calculs de répartition des espèces aqueuses.

- + Les espèces polymérisées du fer ferrique ne sont pas prises en compte dans les calculs de répartition des espèces aqueuses.

- + La répartition du fer en fer ferreux et fer ferrique est calculée à partir du fer total et du Eh, en utilisant la loi de Nernst et donc en supposant qu'il y a équilibre entre le Eh et le couple rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

A partir des résultats obtenus, les produits ioniques Q pour différentes formes solides du fer sont calculés, afin de les comparer avec les produits de solubilité K et, ainsi, de tester s'il existe une forme solide contrôlant l'activité du fer en solution.

Les minéraux ferriques et ferreux testés sont ceux qui sont les plus susceptibles d'être présents dans un sol de climat tempéré ; les constantes de solubilité choisies sont données dans le tableau VII.1 et ont été calculées à partir des valeurs de  $\Delta G^0_{\text{formation}}$  des espèces considérées, compilées par Lindsay (1979) et résumées dans l'annexe 1a. Nous comparerons ainsi les produits ioniques à une température d'environ 8°C avec les constantes de solubilité des espèces minérales considérées à 25°C, les comparaisons seront donc entachées d'une certaine incertitude.

Tableau VII.1 : Equilibres Minéraux/Solution dans le système Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-H<sub>2</sub>O à 25°C, 1 atm. (d'après Lindsay, 1979).

Réaction de base	logKR à 25°C
Fe(OH) <sub>3</sub> amorphe + 3H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>3+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	3,54
Fe(OH) <sub>3</sub> "soil" + 3H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>3+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	2,70
γFeOOH + 3H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	1,39
αFeOOH + 3H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	-0,02
Fe(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	12,90
Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>8</sub> + 2e <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> ⇌ 3Fe <sup>2+</sup> + 8H <sub>2</sub> O	43,75
Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup>	13,04

Le produit ionique Q est calculé et comparé avec le produit de solubilité K pour les minéraux cités dans le Tableau VII.1 à partir de l'activité du fer ferreux dans les solutions. Prenons par exemple le cas de Fe(OH)<sub>3</sub> amorphe

A l'équilibre	Fe(OH) <sub>3</sub> + 3H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>3+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	log K° 25°C	3,54
	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup>		13,04
d'où	<hr/>		
	Fe(OH) <sub>3</sub> + 3H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup> + 3H <sub>2</sub> O		3,54+13,04=16,58
	logKR = log(Fe <sup>2+</sup> ) + 3pH + pe		

Dans chaque solution étudiée, le produit ionique Q tel que :  
log(Q) = log(Fe<sup>2+</sup>) + 3pH + pe est calculé et comparé au log K de la réaction à l'équilibre. Ce mode de calcul est plus robuste que le calcul à partir de l'activité de Fe<sup>3+</sup>, pourtant a priori équivalent. En effet, la valeur de l'activité de Fe<sup>3+</sup> est très faible et, par conséquent, moins précisément calculée. Pour cette raison, dans le programme EQUIL(T), c'est Fe<sup>2+</sup> qui est pris comme référence pour l'écriture des réactions.

Les minéraux testés, leur produit de solubilité et l'équation utilisée pour calculer le produit ionique dans chaque eau étudiée, sont portés dans le Tableau VII.2. Les calculs montrent que les forces ioniques sont toujours faibles (I < 4.10<sup>-3</sup>M) et donc que le terme d'activité de l'eau peut être négligé dans le calcul de logQ.

Tableau VII.2 : Equilibres Minéraux/Solution dans le système Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-H<sub>2</sub>O à 25°C, 1 atm., écrits avec Fe<sup>2+</sup> comme espèce aqueuse.

réaction	logK	logQ
Fe(OH) <sub>3</sub> am + 3H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	16,58	log(Fe <sup>2+</sup> ) + 3pH + pe
Fe(OH) <sub>3</sub> "soil" + 3H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	15,74	log(Fe <sup>2+</sup> ) + 3pH + pe
γFeOOH + 3H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	14,43	log(Fe <sup>2+</sup> ) + 3pH + pe
αFeOOH + 3H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	13,02	log(Fe <sup>2+</sup> ) + 3pH + pe
Fe(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	12,90	log(Fe <sup>2+</sup> ) + 2pH
Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>8</sub> + 8H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 3Fe <sup>2+</sup> + 8H <sub>2</sub> O	43,75	3log(Fe <sup>2+</sup> ) + 8pH + 2pe

## II ECHANTILLONS UTILISES

Les échantillons utilisés sont les échantillons prélevés en janvier 1991, dans lesquels l'alcalinité et le Eh ont été mesurés. Les teneurs en fer total, fer ferreux réactif, le pH et le Eh des eaux utilisées sont données dans le Tableau VII.3. Les potentiels rédox sont élevés dans toutes les eaux prélevées à Fougères (environ 500 mV) ; dans les eaux prélevées à Quintin, les potentiels varient entre 200 mV et 500 mV selon le type d'eau considéré.

Les potentiels rédox ont été mesurés sur le terrain, à l'air libre, donc en contact avec l'oxygène de l'air (voir chapitre III). Même si les mesures ont été effectuées le plus rapidement possible et en minimisant les surfaces d'échanges entre les solutions et l'atmosphère, les valeurs de Eh pourraient être surestimées du fait de l'oxygénation des eaux pendant la mesure.

Tableau VII.3 : pH, Eh, teneurs en fer total et en fer ferreux réactif dans les eaux prélevées en janvier 1991

Type d'eau	FeII réactif 10 <sup>-6</sup> M	Fe total 10 <sup>-6</sup> M	pH	Eh mV
<b>QUINTIN</b>				
tourbe	11,45	29,38	5,6	403,3
tourbe	29,18	38,69	5,45	394,6
tourbe	40,34	48,08	5,6	411,3
hrz alluvial gleyifié	12,18	32,52	5,85	372,3
hrz alluvial gleyifié	26,64	34,27	5,9	353,6
hrz alluvial gleyifié	27,70	34,31	5,95	389,3
arène sableuse gleyifiée	23,42	53,09	6,25	242,3
arène sableuse gleyifiée	48,26	52,11	6,02	234,6
arène sableuse gleyifiée	50,09	51,87	6,35	249,3
hrz blanchi Ea		5,43	5,6	496,3
hrz blanchi Ea	6,74	7,43	5,5	470,6
hrz blanchi Ea	1,84	2,88	5,6	498,3
ruisseau	0,28	1,43	6,15	584,3
ruisseau	0,33	0,64	6,1	566,6
ruisseau		0,36	6,25	609,3
<b>FOUGERES</b>				
site aval - hrz blanchi Ea	2,07	5,77	5,15	546,5
site aval - hrz blanchi Ea	1,11	1,77	5,15	548,7
site aval - hrz blanchi Ea	0,92	1,74	5,35	547,9
site aval - hrz BTgd	0,1	2,15	5,5	541,5
site aval - hrz BTgd	0,1	0,38	5,7	568,7
site aval - hrz BTgd	0	0	5,65	562,9
site aval - arène	0	0,73	5,6	549,5
site aval - arène	0,088	0,14	5,7	578,7
site aval - arène	0	0	5,8	565,9
site talus - hrz BTgd		10,13	5,5	518,5
site talus - hrz BTgd		4,05	5,45	618,7
site talus - hrz BTgd	0	0	5,35	568,9
site talus - arène	0	1,32	5,45	543,5
site talus - arène	0,088	0	5,55	592,7
site talus - arène	0	0	5,3	573,9

### III RESULTATS

#### 1°) Calcul de la répartition des espèces aqueuses du fer

##### a) Calcul à partir du fer total et du Eh

Le programme EQUIL(T) calcule les répartitions des espèces solubles du fer à partir de la concentration en fer total et du Eh en utilisant la loi de Nernst pour la demi-pile  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .

Nous avons dans un premier temps effectué ce type de calcul, afin de comparer les concentrations en FeII ainsi obtenues et les concentrations en FeII mesurées dans les solutions (Tabl. VII.4).

Tableau VII.4 : Comparaison des concentrations en FeII total mesurées et calculées

Type d'eau	FeII mesuré 10 <sup>-6</sup> M	FeII calculé 10 <sup>-6</sup> M	(FeIIcal-FeIImes) /(FeII mesuré)
<b>QUINTIN</b>			
tourbe	11,45	29,37	156,60%
tourbe	29,18	38,69	32,60%
tourbe	40,34	48,05	19,10%
hrz alluvial gleyifié	12,18	32,51	167,00%
arène sableuse gleyifiée	23,42	53,09	126,70%
arène sableuse gleyifiée	50,09	51,87	3,60%
hrz blanchi Ea	6,74	7,40	9,90%
ruisseau	0,28	0,41	44,50%
ruisseau	0,328	0,331	1,11%
<b>FOUGERES</b>			
site aval - hrz blanchi Ea	2,07	5,44	162,30%
site aval - hrz blanchi Ea	1,11	1,68	51,60%
site aval - hrz blanchi Ea	0,92	1,58	71,60%
site aval - hrz BTgd	0,10	1,94	1800%
site aval - hrz BTgd	0,10	0,25	139,70%
site aval - arène	0	0,62	
site aval - arène	0,088	0,081	-7,43%
site talus - arène	0	1,2	

Dans tous les cas, sauf dans une eau extraite à Fougères et pour laquelle la teneur en fer ferreux mesurée est proche de la limite de détection, les concentrations en fer ferreux total calculées sont très supérieures aux concentrations mesurées. Différentes raisons peuvent être proposées pour expliquer cette surestimation du fer ferreux :

-il existe dans les solutions étudiées des formes colloïdales dispersées passant à travers les filtres à 0,2  $\mu\text{m}$  ; les teneurs en fer total introduites dans le programme de calcul sont surestimées et ainsi les concentrations de toutes les espèces aqueuses du fer sont surestimées ;

-le programme de calcul ne tient pas compte des espèces aqueuses organoferreuses et organoferriques, ni des formes polymérisées aqueuses du fer ;

-le programme de calcul utilise la loi de Nernst pour distribuer les formes ioniques ferreuses et ferriques du fer. Ce calcul n'est valide que si le potentiel rédox mesuré dans les solutions est en équilibre avec le couple  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .

Dans le paragraphe suivant, ce programme de calcul sera utilisé de manière différente, à partir des valeurs mesurées des teneurs en "fer ferreux réactif à la

bathophénanthroline". Ceci nous permettra de savoir quelle est l'explication la plus vraisemblable. Il apparaît d'ores et déjà qu'en ce qui concerne les solutions étudiées, l'utilisation des teneurs en fer total dans des calculs précis d'équilibre conduirait à des interprétations géochimiques fausses par surestimation de l'activité du fer ferreux.

Même si les résultats obtenus ne peuvent être employés dans des tests d'équilibre, les coefficients de répartition du fer ferrique en pourcentages des différentes espèces ferriques monomères sont utilisables. En effet, ceux-ci ne dépendent que de la composition chimique globale des solutions (pH, chlorures, sulfates...) et non de la concentration totale en FeIII.

Dans toutes les solutions testées, le rapport  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}/\text{FeIII}$  aqueux est supérieur à 99,2%. La quasi-totalité du fer ferrique sous forme de complexe aqueux minéral est sous forme hydroxylée  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  dans les solutions étudiées, dont le pH n'est pas très acide.

Notons que le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{FeIII}$  total aqueux est toujours très faible. Il varie entre  $4.10^{-3}$  et  $2,9.10^{-4}$ .

#### b) Calcul à partir du "fer ferreux réactif"

Nous avons dans un deuxième temps, utilisé le programme de calcul EQUIL(T), afin de calculer la répartition des formes aqueuses du fer ferreux à partir des teneurs mesurées en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline". Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau VII.5.

Il apparaît que dans les solutions étudiées, le fer ferreux est essentiellement sous forme  $\text{Fe}^{2+}$  (entre 70 et 98%), surtout dans les solutions acides prélevées à Fougères. Le reste du fer ferreux est sous forme  $\text{FeHCO}_3^+$  à Quintin. Les teneurs en  $\text{FeSO}_4^0$  peuvent atteindre quelques pour-cents dans les eaux prélevées dans les horizons les moins profonds.

Tableau VII.5 : Répartition des espèces aqueuses du fer ferreux calculée à partir des concentrations en FeII réactif

Type d'eau	Felltot 10 <sup>-6</sup> M	Fe <sup>2+</sup> % de Felltot	Fe(Cl) <sup>+</sup> % de Felltot	FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> % de Felltot	Fe(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> % de Felltot	FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> % de Felltot	Fe(OH) <sup>+</sup> % de Felltot
<b>QUINTIN</b>							
tourbe	11,45	90,39	0,13	0,028	5,88	3,56	0,003
tourbe	29,18	88,81	0,13	0,03	8,04	2,99	0,002
tourbe	40,34	88,65	0,14	0,04	8,28	2,88	0,003
hrz alluvial gleyifié	12,18	87,87	0,11	0,08	9,24	2,7	0,006
arène sableuse gleyifiée	23,42	83,51	0,13	0,34	15,63	0,36	0,014
arène sableuse gleyifiée	50,09	81,61	0,13	0,48	17,43	0,33	0,018
hrz blanchi Eq.	6,74	72,77	0,2	0,1	25,73	1,21	0,0021
ruisseau	0,28	91,22	0,16	0,12	6,86	1,62	0,012
ruisseau	0,33	82,39	0,16	0,24	16,11	1,09	0,0094
<b>FOUGERES</b>							
site aval - hrz blanchi Eq.	2,07	97,7	0,21	<0,001	0,42	1,68	0,0014
site aval - hrz blanchi Eq.	1,11	79,96	0,12	0,033	18,57	1,32	0,0014
site aval - hrz blanchi Eq.	0,92	97,68	0,18	0,0023	0,83	1,31	0,0023
site aval - hrz BTgd	0,10	96,95	0,14	0,007	1,76	1,14	0,0033
site aval - hrz BTgd	0,10	96,33	0,15	0,017	2,75	0,75	0,005
site aval - arène	0,09	95,71	0,09	0,021	3,3	0,87	0,005
site talus - arène	0,09	98,09	0,32	0,0031	0,69	0,9	0,0036

l'espèce aqueuse  $\text{FeCl}_2^0$  est négligeable ( $<10^{-28}\text{M}$ )

## 2°) Recherche d'un minéral contrôlant l'activité du fer en solution

Dans ce paragraphe, l'activité du fer ferreux obtenue à partir des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" est utilisée pour calculer les produits ioniques de différentes phases minérales du fer susceptibles d'être présentes dans les sols de climat tempéré :  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorphe,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  "soil", goethite, lépidocrocite,  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Ces calculs de produits ioniques des minéraux ferriques et ferrosferriques sont effectués en utilisant l'activité de l'électron déduite du potentiel rédox mesuré dans les solutions, sous l'hypothèse que le potentiel rédox et le couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  sont en équilibre dans les solutions étudiées.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures VII.1 à VII.3 de la façon suivante. Les produits ioniques (exprimés en log) sont reportés en fonction des facteurs d'équilibre comme le pH, le pe et la concentration en FeII réactif mesurée. Ce type de représentation s'apparente à un diagramme de résidus. L'équilibre correspond à une droite horizontale et le diagramme fait apparaître la dispersion par rapport à l'équilibre, ainsi que les tendances de déviation systématique par rapport au modèle d'équilibre.

Le diagramme de  $\log(Q)$  en fonction de la concentration en silice est également présenté afin de déceler si l'augmentation de la concentration en silice se traduit par une variabilité du  $\log(Q)$ . Une baisse indiquerait la contribution d'un silicate ferrique au contrôle du fer, en compétition avec les phases hydroxylées ou oxyhydroxydées. La figure VII.1 correspond à l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , la figure VII.2 aux minéraux ferriques du fer :  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorphe,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  "soil", goethite et lépidocrocite. Enfin, la figure VII.3 correspond à l'hydroxyde ferrosferrique  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ .

- Toutes les eaux étudiées sont largement sous-saturées par rapport à l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (Fig.VII.1) et les points se répartissent suivant un axe non horizontal. Ce minéral ne se formera pas.
- Les eaux sont sursaturées par rapport aux minéraux ferriques bien cristallisés, goethite et lépidocrocite, mais également par rapport aux formes amorphes plus solubles,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorphe et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  "soil" (Fig.VII.2). Les points montrent une légère tendance à s'incurver vers le haut en fonction du pe.
- Les produits ioniques des eaux du sol sont proches du produit de solubilité de l'hydroxyde ferrosferrique  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ . Les points se répartissent de part et d'autre de la droite d'équilibre avec cette forme minérale.

L'activité du fer dans les eaux libres extraites du sol, qu'elles soient prélevées à Fougères ou à Quintin et quelle que soit leur origine pédologique, semble donc bien contrôlée par l'équilibre avec l'hydroxyde ferrosferrique. Notons également que l'on n'observe pas de déviation des points en fonction des teneurs en silice, la contribution des silicates ferriques n'apparaît donc pas.

Les deux points représentatifs des eaux prélevées dans le ruisseau à Quintin se détachent de l'ensemble des points représentatifs des eaux libres extraites du sol : les eaux du ruisseau sont sursaturées par rapport à l'hydroxyde ferrosferrique. Celles-ci appartiennent à un système différent. Deux explications non exclusives peuvent être proposées :

- 1) les eaux du ruisseau contiennent des espèces complexées ou polymérisées, dont le programme EQUIL(T) ne tient pas compte et la sursaturation est apparente ;

Fig. VII.1 : Produits ioniques  $\log Q$  calculés et comparés à la constante de solubilité  $\log K$  pour la phase solide  $\text{Fe}(\text{OH})_2(1)$  en fonction du pH, du pe, de la concentration en fer ferreux réactif mesuré et de la concentration en silice, pour les eaux prélevées en janvier 1991.

( $\blacklozenge$  eaux du sol à Fougère,  $\square$  eaux du sol à Quintin,  $\blacksquare$  eaux du ruisseau à Quintin)

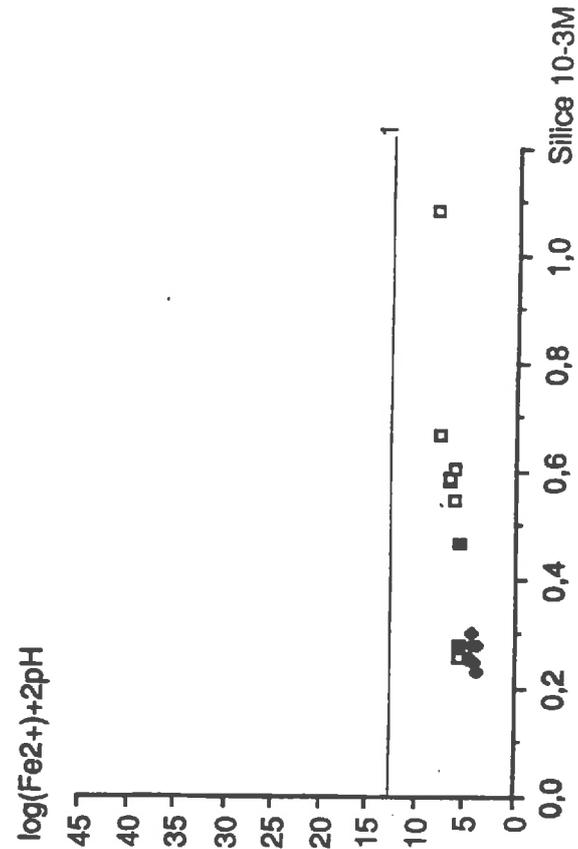
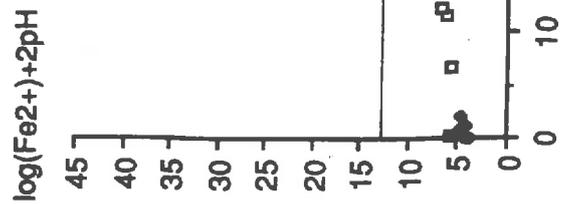
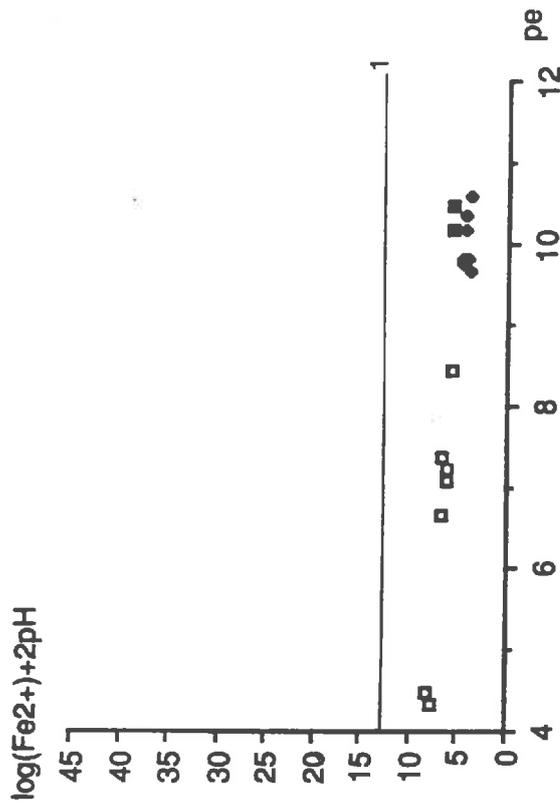
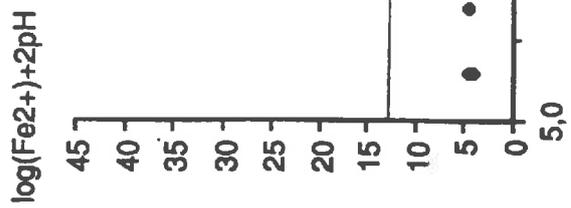


Fig. VII.2 : Produits ioniques log Q calculés et comparés à la constante de solubilité log K pour les phases solides Fe(OH)<sub>3</sub> amorphe (1), Fe(OH)<sub>3</sub> "soil" (2), lepidocrocite (3) et goethite (4) en fonction du pH, du pe, de la concentration en fer ferreux réactif mesuré et de la concentration en silice, pour les eaux prélevées en janvier 1991.  
 (♦ eaux du sol à Fougère, □ eaux du sol à Quintin, ■ eaux du ruisseau à Quintin)

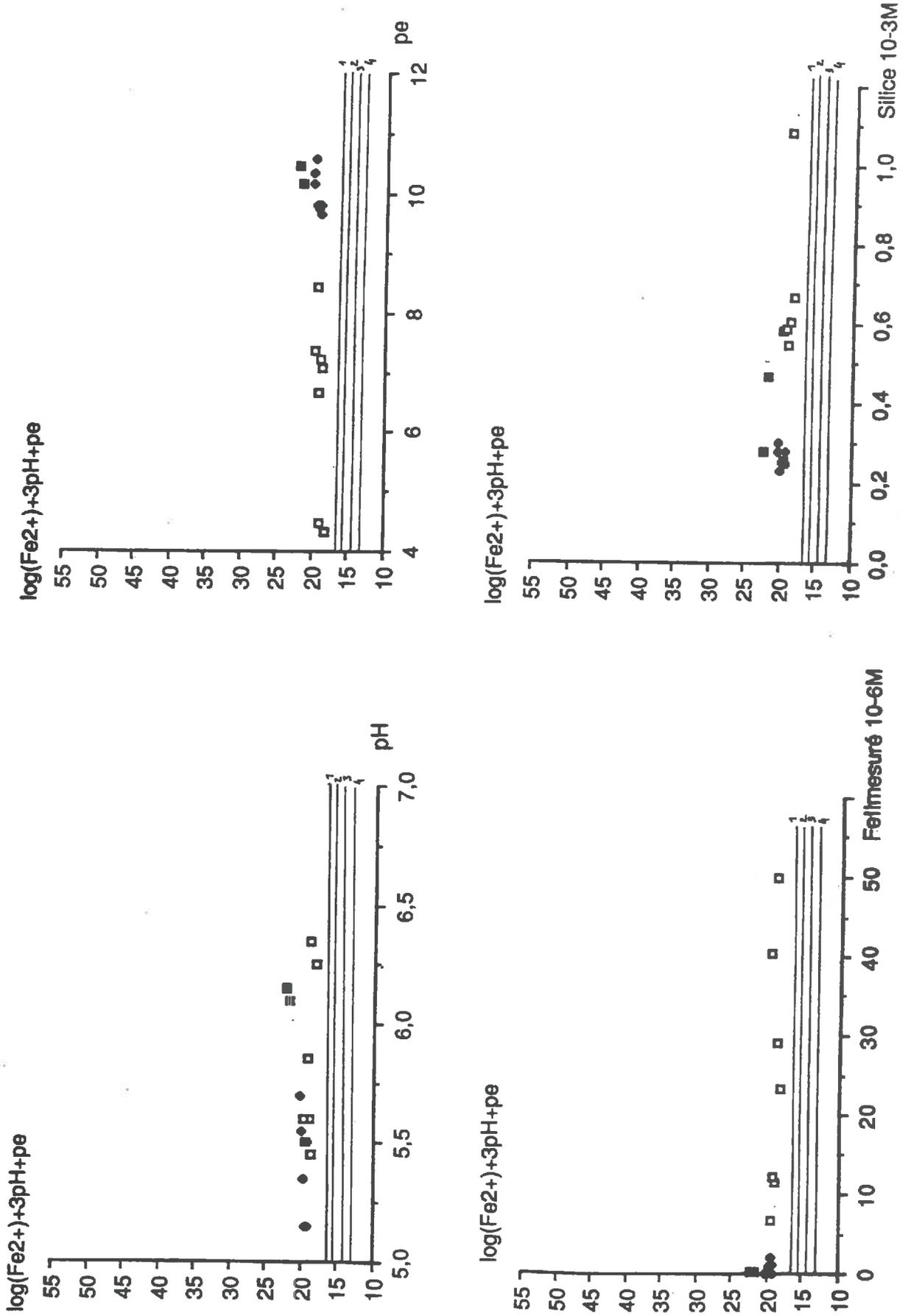
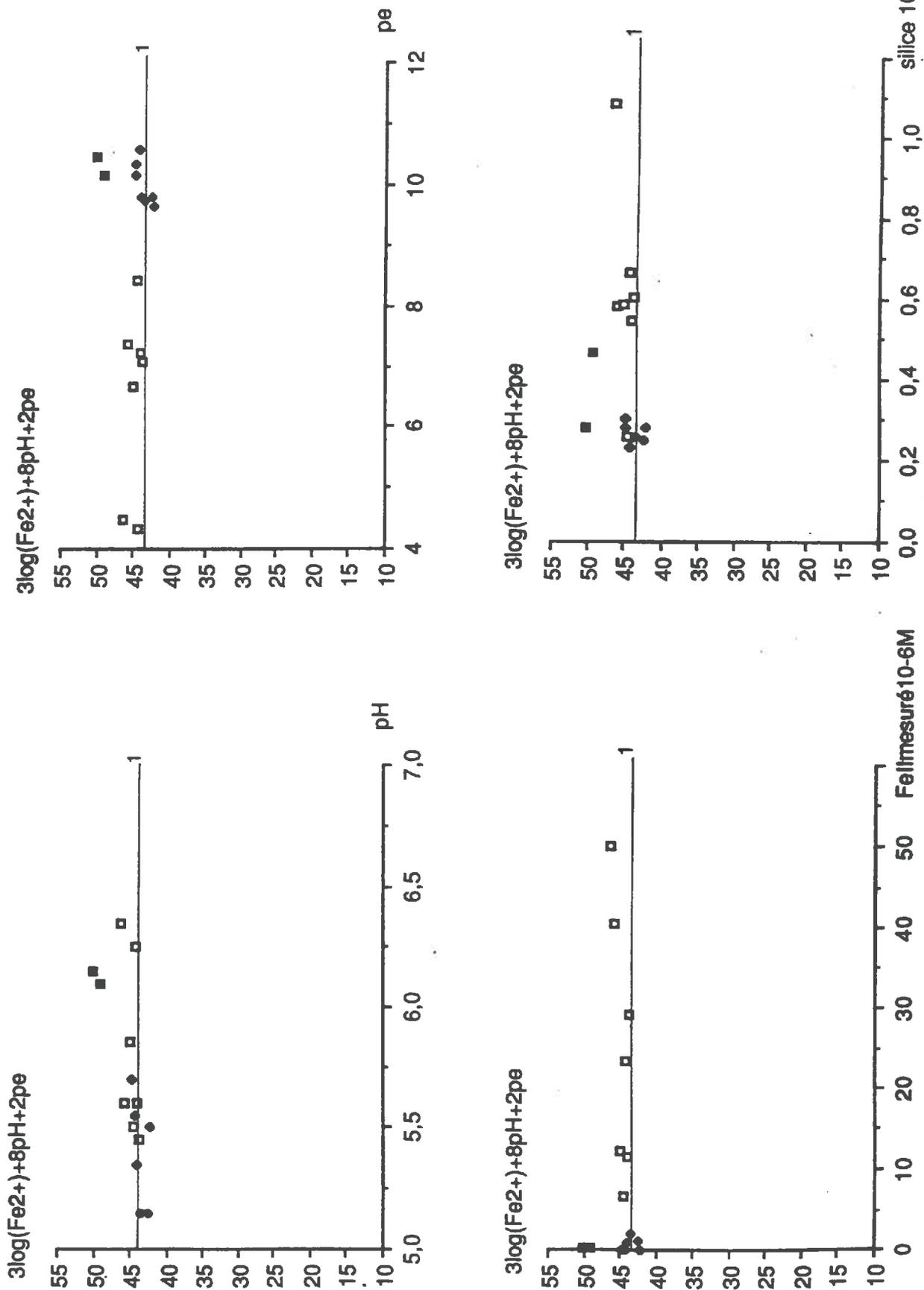


Fig. VII.3 : Produits ioniques log Q calculés et comparés à la constante de solubilité log K pour la phase solide  $Fe_3(OH)_8$  (1) en fonction du pH, du pe, de la concentration en fer ferreux réactif mesuré et de la concentration en silice, pour les eaux prélevées en janvier 1991.

(♦ eaux du sol à Fougère, □ eaux du sol à Quintin, ■ eaux du ruisseau à Quintin)



2) la sursaturation peut être réelle dans ces eaux en contact avec l'oxygène atmosphérique, une réaction plus rapide que la précipitation de l'hydroxyde ferrosferrique contrôlerait l'activité du fer dans ces eaux de ruisseau.

### 3°) Utilisation des diagrammes pe/pH

Les diagrammes pe/pH étant couramment utilisés, les points représentatifs des solutions étudiées y ont été reportés, afin de comparer les résultats obtenus en utilisant ce type de méthode et les résultats obtenus en calculant les produits ioniques. Un diagramme pe/pH a été construit en utilisant les mêmes réactions que Ponnamperna (1967), mais en recalculant les constantes de réactions à partir des valeurs de  $\Delta G^\circ_f$  sélectionnées par Lindsay (1979). L'espèce aqueuse  $Fe^{2+}$  et les formes solides suivantes sont considérées :  $Fe(OH)_2$ ,

$Fe(OH)_3$  amorphe et  $Fe_3(OH)_8$ . La relation existant entre le pe et le pH à l'équilibre entre chacune de ces formes est établie de la manière suivante :

$pe = -3pH - \log(Fe^{2+}) + 15,74$	à l'équilibre entre $Fe^{2+}$ et $Fe(OH)_3$ am
$pe = 21,875 - 3/2 \log(Fe^{2+}) - 4pH$	" " $Fe^{2+}$ et $Fe_3(OH)_8$
$pe = 5,98 - pH$	" " $Fe_3(OH)_8$ et $Fe(OH)_3$
$pe = 2,525 - pH$	" " $Fe_3(OH)_8$ et $Fe(OH)_2$
$pH = 6,45 - 1/2 \log(Fe^{2+})$	" " $Fe^{2+}$ et $Fe(OH)_2$

Ainsi, les diagrammes pH/pe sont des diagrammes en trois dimensions où l'activité du fer est à considérer mais on les utilise en deux dimensions, c'est à dire pour une activité de  $Fe^{2+}$  donnée.

Deux diagrammes ont été construits, l'un en utilisant une valeur de l'activité de  $Fe^{2+}$  de  $10^{-5}$  M et l'autre en utilisant une valeur de l'activité de  $Fe^{2+}$  de  $10^{-6}$  M.

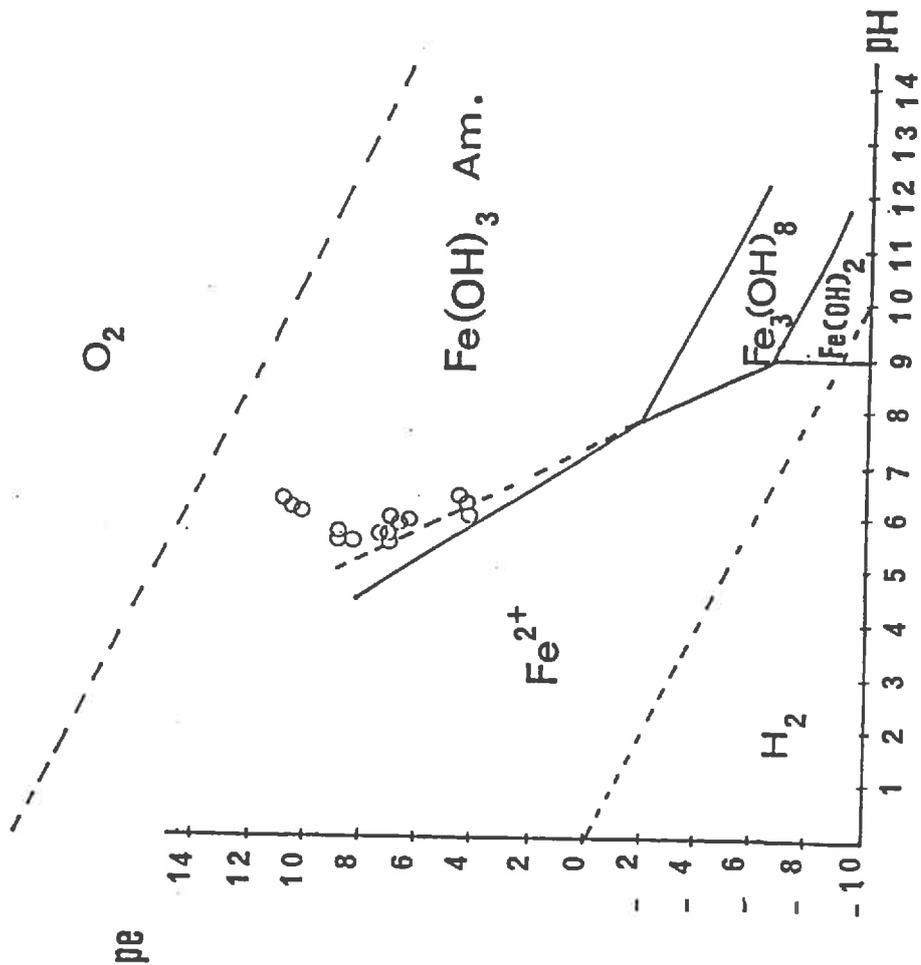
Dans le premier sont reportés les points représentatifs des eaux prélevées à Quintin dans le système colluvio-alluvial (Fig.VII.4) et dans le deuxième, les points représentatifs de l'ensemble des eaux prélevées à Fougères, des eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi et dans le ruisseau à Quintin en janvier 1991 (Fig.VII.5).

Dans tous les cas, les points se situent dans le domaine de stabilité de  $Fe(OH)_3$  amorphe, très loin du domaine de stabilité de  $Fe_3(OH)_8$ . Les conclusions que l'on pourrait tirer de ces observations semblent en désaccord avec les résultats obtenus par comparaison des produits ioniques calculés dans chaque eau étudiée et des produits de solubilité des mêmes espèces considérées.

Cette apparente contradiction provient en fait de la construction même de ces diagrammes. En effet, une fois que les droites d'équilibre entre les espèces et les formes solides sont reportées, le domaine de stabilité de chaque forme minérale est établi en retenant la forme la moins soluble, c'est à dire en supposant que le fer est contrôlé par le minéral le moins soluble dans les conditions de pe et de pH considérées.

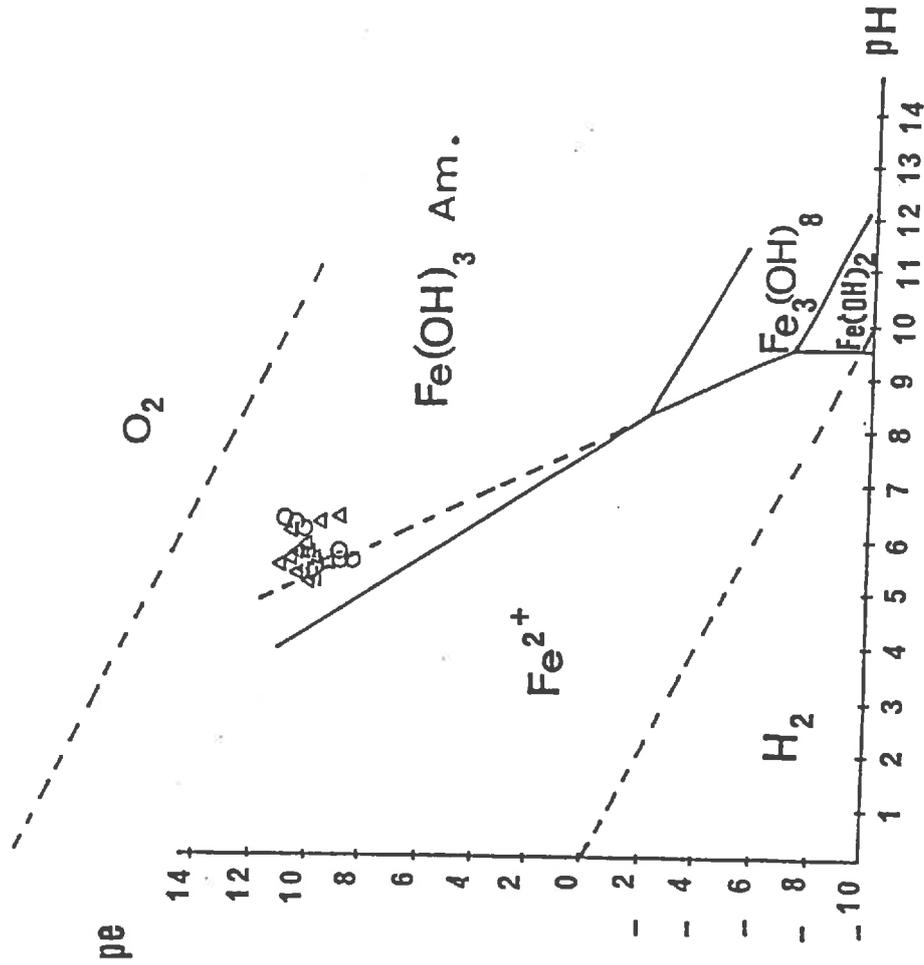
Ainsi, les points représentatifs des eaux étudiées se projettent dans le domaine de la phase solide  $Fe(OH)_3$  amorphe qui est moins soluble que  $Fe_3(OH)_8$  dans ces conditions de pe/pH. Ce diagramme témoigne donc seulement de la sursaturation des eaux par rapport à  $Fe(OH)_3$  amorphe et ne peut en aucun cas être utilisé pour rechercher le minéral qui contrôle l'activité du fer en solution. Ces diagrammes sont donc à utiliser avec prudence, comme l'ont déjà indiqué Michard (1967) et Berner (1981).

Fig.VII.4 : Diagramme pH/pe construit avec une valeur de l'activité de Fe<sup>2+</sup> de 10<sup>-5</sup>M



○ eaux prélevées en janvier 1991 dans le système colluvio-alluvial, à Quintin

Fig.VII.5 : Diagramme pH/pe construit avec une valeur de l'activité de Fe<sup>2+</sup> de 10<sup>-6</sup>M



○ eaux prélevées en janvier 1991 dans l'horizon limoneux blanchi et le ruisseau à Quintin  
 △ eaux prélevées en janvier 1991 à Fougères

#### 4°) Discussion

##### a) Validité des calculs effectués

Les calculs de l'activité du fer ferreux sont effectués à partir des concentrations en fer ferreux effectivement mesurées dans les solutions et sur la base des hypothèses suivantes:

- les complexes organoferreux jouent un rôle mineur dans les types d'eaux étudiées ;

- le couple rédox  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  est en équilibre avec le potentiel rédox.

Les calculs effectués ont montré qu'effectivement l'activité du fer dans les eaux libres du sol est contrôlée par l'équilibre avec l'hydroxyde ferrosferrique. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus par d'autres auteurs, en conditions rédox contrôlées au laboratoire (Ponnamperuma, 1967 ; Schwab et Lindsay, 1983). Ceci tend à valider les hypothèses précédentes.

D'autre part, nous avons montré que, lorsque les calculs sont effectués à partir des concentrations en fer total, les résultats sont faussés par une surestimation du fer ferreux en solution. Cette surestimation tient à la nature du compartiment FeIII (Fe total - Fe II réactif). En effet, ce compartiment est constitué non seulement d'espèces aqueuses monomères telles que celles qui sont prises en compte dans le programme EQUIL (T), mais plutôt et surtout :

- d'espèces solubles polymérisées hydroxoferriques homo ou hétéropolynucléaires (chapitre I) et / ou d'espèces organoferriques,

- d'espèces solides, en suspensions colloïdales, passant à travers les filtres à 0,2  $\mu m$  et solubilisées par l'acidification des solutions.

Ceci démontre l'intérêt d'effectuer la spéciation du fer en solution, étant donnée la complexité du compartiment "Fer total".

##### b) Minéral contrôlant l'activité du fer en solution

Les résultats obtenus montrent donc que l'activité du fer ferreux dans les eaux libres du sol étudiées est contrôlée par un hydroxyde mixte de  $Fe^{2+}$  et de  $Fe^{3+}$ , l'hydroxyde ferrosferrique  $Fe_3(OH)_8$ , quelle que soit l'origine pédologique des eaux étudiées.

Les solutions testées sont sursaturées par rapport aux minéraux ferriques; ceux-ci peuvent donc se former dans ces solutions, même si ces minéraux ne contrôlent pas l'activité du fer en solution.

Le schéma suivant peut alors être proposé dans les eaux libres du sol prélevées à Fougères et à Quintin, dans une gamme de conditions Eh/pH finalement assez limitée (Eh n'est jamais inférieur à 200 mV, voir Tableau VII.3) : l'activité du fer ferreux est contrôlée par l'hydroxyde ferrosferrique  $Fe_3(OH)_8$ , même si cette forme est une forme métastable. Les minéraux ferriques  $Fe(OH)_3$  amorphe,  $\alpha FeOOH$  ou  $\gamma FeOOH$  se formeraient dans les sols :

- soit par transformation à partir de l'hydroxyde ferrosferrique., mécanisme qui a été proposé dans des gleys tropicaux (Vizier, 1983) ;

- soit par précipitation directe à partir des solutions : mais les réactions mises en jeu étant plus lentes que la réaction de précipitation de l'hydroxyde ferrosferrique, ce ne sont pas celles-ci qui contrôlent l'activité du fer en solution.

Par contre, les solutions sont nettement sous-saturées par rapport à  $Fe(OH)_2$  et ce minéral ne peut pas se former dans les sols étudiés.

Ce type d'étude est fondé sur des mesures de concentrations en fer ferreux dans les solutions et ne peut pas être utilisé sur les solutions où le fer ferreux n'est pas

délectable. Dans ces conditions, on pourrait penser qu'un contrôle de l'activité du fer en solution par des précipitations de formes ferriques est possible et qu'il convient de mesurer  $\text{Fe}^{3+}$ .

Un calcul rapide, effectué sur la forme ferrique la plus soluble  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorphe, permet de conclure que ce contrôle, même s'il existe, ne pourrait être mis en évidence, du fait de limitations analytiques. En effet, si l'activité du fer est contrôlée par la réaction suivante :



le contrôle se traduit par la relation :  $\log(\text{Fe}^{3+}) = 3,54 - 3\text{pH}$ .

Le pH des solutions variant entre 5,15 et 6,25, la valeur de l'activité du fer ferrique à l'équilibre serait comprise entre  $1,2 \cdot 10^{-12}$  et  $6,2 \cdot 10^{-16}$ . En se fondant sur les calculs de répartition des espèces aqueuses ferriques effectués par le programme EQUIL(T) utilisé avec le fer total dans les solutions étudiées, et qui donnent des rapports  $\text{Fer III total}/\text{Fe}^{3+}$  maximaux d'environ 3500, on obtient les ordres de grandeur de concentrations en Fer III total soluble suivants :

à pH = 5,15 les concentrations maximales sont de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-9}$  M

à pH = 6,25 les concentrations maximales sont de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-12}$  M

Dans ces conditions, il apparaît que les méthodes analytiques de dosage du fer dans les solutions disponibles actuellement ne permettent pas de raisonner en termes d'équilibre minéraux ferriques/ $\text{Fe}^{3+}$  aqueux dans les conditions plus oxydantes.

#### IV CONCLUSION

Une étude de type thermodynamique d'équilibre a été menée sur les eaux prélevées à Fougères et à Quintin en janvier 1991, traitées par le programme de calcul EQUIL(T) (Fritz, 1981).

Les calculs de répartition des espèces aqueuses du fer montrent que le fer ferreux minéral en solution est essentiellement sous forme  $\text{Fe}^{2+}$  et que la forme  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}$  est prédominante pour les espèces aqueuses minérales du fer ferrique.

Une surestimation des concentrations en fer ferreux total lorsque les calculs sont effectués à partir des teneurs en fer total souligne l'intérêt d'effectuer la spéciation du fer en solution, étant donnée la complexité du compartiment "Fer Total".

Les calculs effectués à partir des teneurs en fer ferreux mesurées (fer ferreux réactif à la bathophénantroline) montrent que l'activité du fer en solution dans les eaux libres extraites à Fougères et à Quintin, est contrôlée par l'équilibre avec un hydroxyde mixte de fer ferreux et de fer ferrique  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ .

Les solutions sont sursaturées par rapport aux phases solides du fer ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorphe,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  "soil", goethite et lepidocrocite. Celles-ci ne contrôlent pas l'activité du fer en solution, mais leur formation est possible à partir du fer en solution ou par transformation à partir de la forme  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$  en phase solide.

## CONCLUSIONS GENERALES

Les résultats acquis dans cette étude concernent :

- les méthodes analytiques au sens large,
- la mobilité du fer,
- les équilibres minéraux/solution.

### LES METHODES ANALYTIQUES AU SENS LARGE

L'effort méthodologique a porté sur l'extraction de la solution du sol et sur la spéciation du fer en solution.

#### a) L'extraction de la solution du sol

Dans ces milieux dilués, les dispositifs d'extraction à tension (bougies poreuses ou plaques poreuses) présentent une trop grande réactivité chimique vis à vis des solutions, du fait de leur caractère microporeux, et également de par la nature du matériau, dans l'état actuel des procédés de fabrication.

Nous avons donc choisi d'utiliser un lysimètre sans tension. Ce choix nous limite à l'étude des eaux libres, mais il est beaucoup plus sûr en ce qui concerne la validité des résultats obtenus. Le système utilisé est de type piézomètre, modifié pour fonctionner en système fermé par rapport à l'oxygène de l'air, ceci afin de ne pas perturber les états d'oxydoréduction du sol et des solutions.

Pour cette même raison, les solutions extraites sont ensuite transportées et filtrées à l'abri de la lumière et de l'oxygène de l'air.

#### b) La spéciation du fer en solution

Celle-ci est effectuée à partir des définitions opérationnelles suivantes :

\*le compartiment "fer total" est mesuré sur les solutions filtrées à 0,2  $\mu\text{m}$  et acidifiées ;

\*le compartiment "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" comprend toutes les formes aqueuses du fer ferreux dans les solutions filtrées à 0,2  $\mu\text{m}$  et correspond au fer ferreux total en solution ;

\*la différence entre ces deux compartiments correspond au compartiment "fer ferrique total".

La mise au point de la méthode de dosage du fer ferreux en solution a été affinée dans deux directions. D'une part, la méthode de dosage a été mise au point pour doser des teneurs à l'état de trace. D'autre part, nous tenions à nous assurer de la validité des résultats obtenus.

Ainsi, notre choix a porté sur une méthode colorimétrique qui permet, par surconcentration du complexe coloré formé extrait dans un solvant organique, de détecter des teneurs de 5 ppb. Le complexant utilisé, la bathophénanthroline, est un complexant très sélectif du fer ferreux. Des tests ont montré la nécessité d'opérer à l'abri de la lumière pour éviter les risques de photoréduction du fer ferrique pendant la manipulation, et les solutions conservées à l'abri de l'air et de la lumière doivent être analysées le jour même de leur recueil, pour éviter les risques d'oxydation du fer ferreux.

## LA MOBILITE DU FER

Les dispositifs d'extraction des eaux du sol choisis ne permettent de prélever qu'en conditions saturées, c'est à dire dans la nappe. On pourrait penser, a priori, que les eaux de la nappe sont chimiquement homogènes. Les résultats obtenus montrent qu'il existe une bonne individualisation chimique des eaux en fonction de l'horizon dans lequel elles sont prélevées.

• A Fougères, d'une façon générale, les eaux libres du sol sont acides (pH compris entre 5 et 6) et peu chargées. Les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont faibles (de l'ordre de quelques dizaines de ppb) et témoignent d'une bonne oxygénation des eaux de la nappe, même à 2,20 m de profondeur, pendant la période d'étude considérée (année sèche qui fait suite à une autre année sèche). Les teneurs en fer total sont très variables dans le temps et ne suivent pas de tendance évolutive particulière. Les variations des teneurs en fer total sont reliées aux variations des teneurs en fer ferrique. Ce compartiment peut être attribué essentiellement à des suspensions colloïdales polymérisées ; la mobilité du fer est donc principalement due à des phénomènes s'apparentant au lessivage. A ces traits généraux se surimposent des caractères particuliers à chaque horizon.

- Dans les eaux de l'horizon d'arène aval, la dynamique saisonnière est peu marquée. Le temps de résidence de l'eau est suffisamment grand pour permettre aux phénomènes d'altération de se dérouler. Les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont très faibles et peu variables. Le fer, libéré par les phénomènes géochimiques d'altération des minéraux primaires, ne reste pas en solution et reprécipite sur place.

- Dans les eaux de l'horizon d'arène talus, prélevées à la même profondeur dans une situation plus amont, la dynamique saisonnière est beaucoup plus marquée. Les eaux résultent d'un mélange entre les eaux profondes de la nappe et les eaux de surface circulant rapidement dans le sol, probablement en empruntant des voies de circulation préférentielle du système glossique.

- Dans les eaux prélevées dans l'horizon dégradé taché, les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" sont très variables selon la date de prélèvement. Dans cet horizon taché plus compact et moins perméable que les arènes, l'environnement géochimique est très variable dans l'espace, à l'échelle du microsite, et dans le temps, selon les conditions hydriques. La variation des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" témoigne de cette hétérogénéité.

- Dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi aval, à 35 cm de profondeur, la dynamique saisonnière est très marquée. La composition chimique de ces eaux est fortement liée aux apports par les eaux de percolation au travers des horizons organominéraux et aux phénomènes d'absorption biologique. Ces eaux sont acides, riches en aluminium. Elles représentent les eaux les plus riches en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" Celui-ci provient des eaux de percolation au travers des horizons organominéraux et reste en solution dans cet horizon essentiellement constitué de limons quartzeux, à faible pouvoir tampon par rapport au fer en solution.

• A Quintin, en général, les eaux libres du sol sont moins acides et contiennent beaucoup plus de "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" (teneur de l'ordre du ppm) que les eaux étudiées à Fougères, même lorsque les eaux sont prélevées dans le même type d'horizon.

A ces traits généraux se surimposent des caractères particuliers à chaque horizon.

\* Dans le système colluvio-alluvial :

- Les conditions stagnantes et réductrices dans l'arène sableuse gleyifiée maintiennent le fer ferreux libéré par les processus d'altération à des niveaux de concentration élevés et peu variables. Les teneurs en fer total sont proches des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline", le fer ferrique est sous forme de suspensions colloïdales. Pendant l'été, le niveau de la nappe descend, le milieu devient oxydant par aération et les teneurs en fer ferreux baissent.

- Dans les eaux de la tourbe, l'évolution des teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" dépend essentiellement de deux phénomènes liés à l'environnement rédox du système. La réduction du fer provient d'un phénomène bactérien de respiration anaérobie en milieu riche en matière organique. La réoxygénation des eaux par assèchement du profil provoque non seulement l'arrêt de la réduction du fer, mais également l'oxydation du fer ferreux par l'oxygène. Dans ces eaux de tourbe, il existe une part importante de fer ferrique sous forme de complexe organoferrique.

\* Dans le système de pente :

- Dans l'arène argileuse gleyifiée les conditions sont oxydantes en hiver du fait de l'alimentation de la nappe par des eaux oxygénées d'origine superficielle : les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" et en fer total sont faibles, équivalentes à celles des eaux prélevées à Fougères. En été, le milieu se confine, les eaux de l'arène deviennent stagnantes et les teneurs en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" augmentent, parallèlement aux teneurs en manganèse, principalement par réduction bactérienne en condition d'anaérobiose temporaire. L'augmentation du "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" peut également provenir en partie du maintien du fer ferreux en solution libéré par altération dans ces conditions temporairement réductrices.

- Dans les eaux prélevées dans l'horizon limoneux blanchi, la dynamique du fer ferreux dépend des mêmes phénomènes que dans les eaux de la tourbe mais l'amplitude des variations est plus forte à cause du faible pouvoir tampon de l'horizon constitué essentiellement de limon quartzeux, par rapport au fer en solution.

## EQUILIBRES MINÉRAUX/SOLUTION - CONTRÔLE DU FER EN SOLUTION

Sur des solutions prélevées en janvier 1991 à Fougères et à Quintin, le calcul de l'activité du fer ferreux a été effectué, à partir des concentrations en "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" mesurées, à l'aide du programme EQUIL(T). Ce calcul repose sur les hypothèses suivantes :

- Les complexes organoferreux jouent un rôle mineur dans les eaux étudiées ;

- Le couple rédox  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  est en équilibre avec le potentiel d'oxydoréduction mesuré dans les solutions.

L'activité du fer ferreux est alors utilisée pour calculer les produits ioniques de certaines eaux et les comparer aux produits de solubilité de différentes formes solides du fer.

Les comparaisons ainsi effectuées montrent que l'activité du fer ferreux dans les eaux libres des sols étudiés est contrôlée par l'équilibre avec un hydroxyde mixte de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  : l'hydroxyde ferrosoferrique  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ . Les solutions sont sursaturées par rapport aux formes solides du fer ferrique ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorphe, goethite et lépidocrocite), ces minéraux peuvent se former, même s'ils ne contrôlent pas l'activité du fer en solution.

Ce contrôle de l'activité du fer en solution est effectif dans les eaux prélevées à Quintin mais également dans les eaux prélevées à Fougères qui pourtant présentent une grande différence, quant aux niveaux de concentration du fer en solution et qui sont prélevées dans des horizons très variés (horizons limoneux blanchis, pseudogleys et gleys).

Le schéma suivant peut être proposé pour les eaux libres prélevées en hiver 1991 à Fougères et à Quintin : l'activité du fer ferreux est contrôlée par l'équilibre avec l'hydroxyde ferrosoferrique  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ , même si cette forme est une forme métastable. Des phases solides ferriques plus stables ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorphe, goethite, lépidocrocite) peuvent se former dans ces sols par transformation à partir de l'hydroxyde ferrosoferrique ou par précipitation directe à partir des solutions.

Les résultats précédents permettent de tirer quelques enseignements plus généraux :

La représentativité des solutions du sol par rapport aux volumes pédologiques d'où elles sont extraites varie selon les volumes considérés.

Dans les arènes qui sont riches en éléments altérables et où le temps de résidence de l'eau est relativement grand, cette représentativité est bonne et la composition de l'eau reflète les conditions locales du milieu.

A l'opposé, dans l'horizon limoneux blanchi, pauvre en minéraux altérables et en surfaces réactives, et où le temps de résidence de l'eau est plus petit, les caractéristiques chimiques de l'eau dépendent plutôt de son histoire antérieure et des conditions de transfert.

Le fer migre dans les solutions du sol sous plusieurs formes que l'on a caractérisées en analysant deux compartiments : FeII réactif à la bathophénanthroline et FeIII total. Le premier est constitué essentiellement d'espèces aqueuses, le second de suspensions colloïdales et/ou de complexes organoferriques. Chacun de ces compartiments obéit à une dynamique différente : migration de FeII en solution, migrations de suspensions colloïdales d'hydroxydes ferriques et de complexes organoferriques. Il est donc nécessaire de les distinguer pour comprendre la géochimie du fer dans les solutions.

Les milieux étudiés étaient tous saturés, du fait même du mode de prélèvement, mais la mobilité du fer est très variable ; saturation en eau n'est donc pas synonyme de mobilisation du fer. Le degré d'oxygénation des eaux qui circulent, la perméabilité du sol à l'air, les facteurs biologiques déterminent la mobilisation du fer.

Par exemple, à Quintin, au comportement classique de l'arène du système colluvio-alluvial (milieu engorgé réducteur en hiver, devenant oxydant en été avec la baisse de la nappe), s'oppose le comportement de l'arène du système de pente (milieu

oxydant renouvelé en hiver, milieu réducteur confiné en été) . La dynamique du fer révèle ainsi les différents types de fonctionnement hydrique et géochimique des sols hydromorphes.

## BIBLIOGRAPHIE

- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1978 - General method for the determination of iron with 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (Bathophenanthroline). *Analyst*, 103, 521-524.
- ARDEN T.V., 1950 - The solubility products of ferrous and ferrosic hydroxides. *J. Chem. Soc.*, 882-885.
- BACHELARD D. et ROBAIN H., 1985 - Contribution à l'étude des sols de la forêt de Fougères : Analyse structurale. Caractérisation physique et chimique de certains volumes pédologiques. D.E.A. Université de Rennes/ E.N.S.A. Rennes. 130 p. SDS 367.
- BERNER R.A., 1981 - A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of sedimentary petrology*, 51, 359-365.
- BERTHELIN J., 1982 - Processus microbiens intervenant dans les sols hydromorphes en régions tempérées. Incidence sur la pédogenèse. *Pédologie*, 32, 313-328.
- BOLZAN J.A. et ARVIA A.J., 1963 - Hydrolytic equilibria of metallic ions - II The hydrolysis of Fe(II) ion in NaClO<sub>4</sub> solutions. *Electrochimica Acta*, 8, 375-385.
- BOURRIE G., 1981 - Geochemistry of spring waters. Seasonal variations and aluminium control. Van Olphen and Veniale Ed., *Dev. in Sedimentology*, 35, Elsevier, 459-473.
- BOURRIE G., GRIMALDI C. et REGEARD A., 1986 - Aluminium control by gibbsite in natural waters and soil leachates under temperate and tropical climate, and its possible use as a low temperature geothermometer. *Communication Water-Rock Interaction 5*, Reykjavik, Août 1986.
- BREEMEN N. Van, 1988 - Iron in soils and clay minerals. Chapitre 25 : Redox processes of iron and sulfur involved in the formation of acid sulfate soils. NATO ASI Series, édité par Stucki, Goodman, Schwertman. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 893p.
- BUFFLE J., 1988 - Complexation reactions in aquatic systems - an analytical approach. Chapitre 7 : Experimental determination of the *in situ* distribution of chemical species. Ellis Horwood limited series in analytical chemistry. John Wiley and Sons Ed. Chichester, 692 p.
- CHARLOT G., 1961 - Dosages colorimétriques des éléments minéraux. Principes et méthodes. Masson et Cie Editeurs Paris. 2<sup>o</sup> édition, 379p.
- CHARLOT G., 1966 - Les méthodes de la chimie analytique - Analyse quantitative minérale. Chapitre 34 : Oxygène et ses composés. Masson et Cie Editeurs Paris. 5<sup>o</sup> édition, 1023 p.

- CHEVERRY C., 1983 - Problèmes méthodologiques posés par l'extraction des "solutions du sol" à l'aide de bougies poreuses. Bulletin G.F.H.N., 14, 47-71.
- CODATA, 1971 - CODATA recommended key values for thermodynamics. J. Chem. Thermodynamics, 4, 331-333.
- CODATA, 1976 - CODATA recommended key values for thermodynamics. CODATA Bull. 17.
- CODATA, 1977 - CODATA recommended key values for thermodynamics. CODATA Bull. 22.
- CREASEY C.L. et DREISS S.J., 1988 - Porous cup samplers : cleaning procedures and potential sample bias from trace element contamination. Soil Science, 145, 93-101.
- CRIAUD A. et FOUILLAC C., 1986 - Etude des eaux thermominérales carbogazeuses du Massif Central Français. I. Potentiel d'oxydo-réduction et comportement du fer. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50, 525-533.
- CURMI P., THIBAUD P., WIDIATMAKA et MAITRE V., 1990 - Analyse structurale d'un versant granitique (Massif de Quintin, Bretagne). Implications sur son fonctionnement hydrique et géochimique. Communication aux Journées Nationales de l'Etude des sols, Novembre 1990.
- DAVISON W. et SEED G., 1983 - The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47, 67-79.
- DEBYLE N.V., HENNES R.W. et HART G.E., 1988 - Evaluation of ceramic cups for determining soil solution chemistry. Soil Science, 146, 30-36.
- DIAB M., MEROT P. et CURMI P., 1988 - Water movement in a glossoqualf as measured by two tracers. Geoderma, 43, 143-161.
- DUCHAUFOR P., 1983 - Pédologie. 1 Pédogenèse et classification. 2<sup>e</sup> édition. Masson Ed. Paris. 477 p.
- ELEUTERIUS L. N., 1980 - A rapid in situ method of extracting water from tidal marsh soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 884-886.
- ENGLAND C.B., 1974 - Comments on "A technique using porous cups for water sampling at any depth in the unsaturated zone." by Warren W. Wood. Water Resources Research, 10, 1049-1049.
- FIGUERES G., 1978 - Contribution à l'étude géochimique du fer et du manganèse dans les eaux de surface. Thèse docteur 3<sup>e</sup> cycle. Université Pierre et Marie Curie. Paris VI. 148 p.
- FLYNN C.M., 1984 - Hydrolysis of inorganic iron(III) salts. Chemical Reviews, 84, 31-41.
- FOX L.E., 1988 - The solubility of colloidal ferric hydroxide and its relevance to iron concentrations in river water. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 771-777.

- FRITZ B., 1981 - Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénetiques. *Sci. Geol. Mem.* 65, 197 p.
- GARRELS R.M. et NAESER C.R., 1958. *Geochim. Cosmochem. Acta*, 15, 113-130.
- GHOSH M.M., O'CONNOR J.T. et ENGELBRECHT R.S., 1967 - Bathophenanthroline method for the determination of ferrous iron. *Journ. AWWA* 59, 897-905.
- GRONVOLD F. et WESTRUM E.F., Jr, 1959 -  $\alpha$ -Ferric oxide : low temperature heat capacity and thermodynamic functions, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1780-1783.
- GROVER B.L. et LAMBORN R.E., 1970 - Preparation of porous ceramic cups to be used for extraction of soil water having low solute concentrations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 34, 706-708.
- HANSEN E. A. et HARRIS A.R., 1975 - Validity of soil water samples collected with porous ceramic cups. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39, 528-536.
- HEM J.D. et CROPPER W.H., 1959 - Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials. *US Geol. Survey Water Supply Paper* 1459-A, 30 p.
- HOLLUTA J. et KÖLLE W., 1964 - Über die Oxydation von zweiwertigem Eisen durch Luftsauerstoff. *Das Gas und Wasserfach*, 105, 471-474.
- JOHNSON G.K., SMITH P.N. et HUBBARD W.N., 1973 - The enthalpies of solution and neutralization of HF(l); enthalpies of dilution and derived thermodynamic properties of HF(aq). *J. Chem. Thermodynamics*, 5, 793-809.
- KNAPP W.G., 1959 - Modified 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline method sensitive to 1 P.P.B. of iron in high purity water. *Analytical chemistry*, 31, 1445-1446.
- KNIGHT R.J. et SYLVA R.N., 1974 - Precipitation in hydrolysed iron(III) solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 591-597.
- KOENINGS J.P., 1976 - In situ experiments on the dissolved and colloidal state of iron in an acid bog lake. *Limnology and Oceanography*, 21, 674-683.
- LAHIRI S.C., 1965 - Ferric-phosphoric acid system. *J. Ind. Chem. Soc.*, 42, 715-724.
- LARSON J.W., CERUTTI P., GARBER H.K. et HEPLER L.G., 1968 - Electrode potentials and thermodynamic data for aqueous ions. Copper, zinc, cadmium, iron, cobalt and nickel. *The J. Phys. Chem.*, 72, 2902-2907.
- LAXEN D.P.H. et CHANDLER I.M., 1982 - Comparison of filtration techniques for size distribution in freshwaters. *Anal. Chem.*, 54, 1350-1355.
- LAZRUS A., LORANGE E. et LODGE J.P., 1968 - New automated microanalyses for total inorganic fixed nitrogen and for sulfate ion in water. *Traces inorganics in water*. Baker, R.A. Ed *Adv. in Chem. Sci.*, 73, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 164-171.
- LEE G.F. et STUMM W., 1960 - Determination of ferrous iron in the presence of ferric iron with bathophenanthroline. *Journ. AWWA*, 52, 1567-1574.

- LEFEBVRE-DROUET E. et BETREMIEUX R., 1984 - Amélioration d'une méthode de dosage colorimétrique de Fe(II) en présence de Fe(III). Importance des phénomènes de photoréduction. *Science du Sol* 3, 213-224.
- LENGWEILER H., BUSER W. et FEITKNECHT W., 1961 - Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen(III)-hydroxiden mit  $^{59}\text{Fe}$  Fällungs-und Auflösungsversuche. *Helvetica Chimica Acta*, 44, 796-811.
- LINDSAY W.L., 1979 - *Chemical Equilibria in soils*. John Wiley and Sons Ed. New York, 449 p.
- LITAOR M.I., 1987 - Aluminium chemistry : fractionation, speciation and mineral equilibria of soil interstitial waters of an alpine watershed, Front Range, Colorado. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1285-1295.
- LITAOR M.I., 1988 - Review of soil solution samplers. *Water Resources Research* 24, 727-733.
- LOWSON R.T., 1982 - Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews*, 82, 461-497.
- MACALADY D.L., GRANLUND C.P., GRANLUND J.G. et VERVACKE S.L., 1982 - On the presence of iron(II) in oxygenated surface waters : analytical implications. *Water Res.*, 16, 1277-1283.
- MAC MAHON J.W., 1967 - The influence of light and acid on the measurement of ferrous iron in lake water. *Limnol. Ocean*, 12, 437-442.
- MAC MAHON J.W., 1969 - An acid-free bathophenanthroline method for measuring dissolved ferrous iron in lake water. *Water Res.*, 3, 743-748.
- MAITRE V., BOURRIE G. et CURMI P., 1991 - Contamination of collected soil water samples by the dissolution of the mineral constituents of porous P.T.F.E. cups. *Soil Science*, 152, 289-293.
- MARIOTTI A., 1982 - Apports de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. Thèse de doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 476p.
- MASSART D.L., VANDEGINSTE B.G.M., DEMING S.N., MICHOTTE Y et KAUFMAN L., 1988 - *Chemometrics : a textbook. Data Handling in Science and Technology*, volume 2. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, 488 p.
- MATTOO B.N., 1959 - Stability of metal complexes in solution. III-Ion association in ferric sulfate and nitrate solutions at low iron (III) concentration. *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, 19, 156-167.
- MICHARD G., 1967 - Signification du potentiel redox dans les eaux naturelles. Conditions d'utilisation des diagrammes (Eh, pH). *Mineralium Deposita*, 2, 34-37.
- MILBURN R.M., 1957- A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron(III) ion. III Heats and entropies of hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 537-540.

- MILL A.J.B., 1980 - Colloidal and macromolecular forms of iron in natural waters. 1: a review. *Environmental Technology Letters*, 1, 97-108.
- MILLERO F.J., 1985 - The effect of ionic interactions on the oxidation of metals in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 547-553.
- MUNCH J.C. et OTTOW J.C.G., 1980 - Preferential reduction of amorphous to crystalline iron oxides by bacterial activity. *Soil Science*, 129, 15-21.
- MUSIC S., VERTES A., SIMMONS G.W., CZAKO-NAGY I. et LEIDHEISER H. JR., 1982 - Mössbauer spectroscopic study of the formation of FeIII oxyhydroxydes and oxides by hydrolysis of aqueous FeIII salt solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 85, 256-266.
- NAGPAL N.K., 1982 - Comparison among and evaluation of ceramic porous cup soil water samplers for nutrient transport studies. *Can. J. Soil Sci.*, 62, 685-694.
- NALOVIC L. et PEDRO G., 1976 - Sur le comportement des systèmes mixtes " fer-éléments de transition" en milieu concentré et la mise en évidence d'ions hydroxo-hetero-polynucléaires. Note au Compte Rendu de l'Académie des Sciences. Paris, 282, 1765-1768.
- NORDSTRÖM D.K., JENNE E.A. et BALL J.W., 1979 - Redox equilibria of iron in acid mine waters. *Chemical Modeling in Aqueous systems* (E.A. JENNE Ed.) A.C.S. Symposium series, 93, 51-79.
- NORVELL W.A. et LINDSAY W.L., 1982 - Estimation of the concentration of  $Fe^{3+}$  and the  $(Fe^{3+})(OH^-)_3$  ion product from equilibria of EDTA in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 46, 710-715.
- NRIAGU J.O., 1972 - Solubility equilibrium constant of strengite. *Amer. J. Sci.*, 272, 476-484.
- OTTOW J.C.G., WEBER J. et MUNCH J.C., 1981 - Effet de la taille des particules sur la réduction bactérienne des oxydes de fer. *Science du Sol*, 305-314.
- PELLERIN J., HELLUIN M. et CURMI P., 1990 - Analyse structurale à différentes échelles d'un paysage granitique ( Massif de Fougères , Bretagne). Implications géomorphologiques et hydrologiques. Communication aux Journées Nationales de l'Etude des sols, Novembre 1990.
- PERRY R.D. et SAN CLEMENTE C.L., 1977 - Determination of iron with bathophenanthroline following an improved procedure for reduction of iron III ions. *Analyst*, 102, 114-119.
- PITZER K.S. et SILVESTER L.F., 1976 - Thermodynamics of electrolytes VI Weak electrolytes including phosphoric acid. *J. Solution. Chem.*, 5, 269-278.
- PONNAMPERUMA F.N., TIANCO E.M. et LOY T., 1967 - Redox equilibria in flooded soils : I The iron hydroxide systems. *Soil Science*, 103, 374-381.

- PONNAMPERUMA F.N., 1972 - The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, 24, 29-96.
- RABINOWITCH E. et STOCKMAYER W.H., 1942 - Association of ferric ions with chloride, bromide and hydroxyl ions. *Am. Chem. Journ.*, 64, 335-347.
- RASMUSSEN L., JORGENSEN P. et KRUSE S., 1986 - Soil water samplers in ion balance studies on acidic forest soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 36, 563-570.
- RPF, 1990 - Référentiel pédologique français, 3<sup>e</sup> proposition. Publié par l'Association Française pour l'Etude des Sols, 279p.
- SCHINDLER P., MICHAELIS W. et FEITKNECHT W., 1963 - Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxiden 8. Mitteilung) Die Löslichkeit gealterter Eisen(III)-hydroxid-Fällungen. *Helvetica Chimica Acta*, 46, 444-449.
- SCHMALZ R.F., 1959 - A note on the system  $Fe_2O_3-H_2O$ . *J. Geophys. Res.*, 64, 575-579.,
- SCHNITZER M. et SKINNER S.I.M., 1966 - Organo-metallic interactions in soils : 5 stability constants of  $Cu^{++}$ -,  $Fe^{++}$ -, and  $Zn^{++}$ -fulvic acid complexes. *Soil Science*, 102, 361-365.
- SCHNITZER M., 1979 - Reactions of humic substances with metals and minerals in soils. Colloque international du C.N.R.S. 303 : Migrations organo-minérales dans les sols tempérés. Nancy. Editions du C.N.R.S.
- SCHUYLENBORGH J.V., 1973. *Trans. Comm. V, VI Intern. Soc. Soil Sci.*, 93-102.
- SCHWAB A.P. et LINDSAY W.L., 1983 - Effect of redox on the solubility and availability of iron. *Soil Science Society American Journal*, 47, 201-205.
- SHAPIRO J., 1966 - Notes and comment on the measurement of ferrous iron in natural waters. *Limnol. Ocean*, 11, 293-298.
- SILLEN L.G. et MARTELL A.E., 1964 - Stability constants of metal-ion complexes. Special Publication, 17. The Chemical Society, London
- SILLEN L.G. et MARTELL A.E., 1971 - Stability constants. Supplement n°1. Special Publication, 25. The Chemical Society, London.
- SINGER P.C. et STUMM W., 1970 - The solubility of ferrous iron in carbonate-bearing waters, *J. Am. Water Works Assoc.*, 62, 198-202.
- SKOOG D.A. et WEST D.M., 1979 - Fundamentals of analytical chemistry (3<sup>o</sup> edition) Holt, Rinehart and Winston Ed.
- SMITH G.F., Mac CURDY Jr. W.H. et DIEHL H., 1952 - The colorimetric determination of iron in raw and treated municipal water supplies by use of 4:7-diphenyl-1:10-phenanthroline. *Analyst*, 77, 418-422.
- SMITH R.M. et MARTELL A.E., 1976 - Critical stability constants, vol.4, Inorganic complexes, PLENUM PRESS, New York.
- SPARKS D.L., 1986. - Soil physical chemistry. C.R.C. Press 308 p.

- SPIRO T.G., ALLERTON S.E., RENNER J., TERZIS A., BILS R. et SALTMAN P., 1966 - The hydrolytic polymerization of iron(III). *Journal of the American Chemical Society*, 88, 2721-2726.
- STANDARD METHODS, 1975 - For the examination of water and wastewater. 4<sup>o</sup> edition. APHA. AWWA. WPCF, 1193 p.
- STEVENSON F.J., 1982 - Humus chemistry, genesis, composition, reactions. John Wiley and Sons Ed. New York.
- STULL D. R. et PROPHET H., 1971 - JANAF Thermochemical Tables, 2<sup>nd</sup> Ed. NSRDS-NBS 37, Catalog Number C13.48:37, U S Government Printing Office, Washington D.C., 1141p.
- STUMM W. et LEE G.F., 1960 - The chemistry of aqueous iron. *Schweiz. Z. Hydrol.*, 22, 295-319.
- STUMM W. et LEE G.F., 1961 - Oxygenation of ferrous iron. *Industrial and Engineering Chemistry*, 53, 143-146.
- STUMM W. et MORGAN J.J., 1970 - Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. Wiley Interscience. New York. 583 p.
- TAMURA H., KAWAMURA S. et NAGAYAMA M., 1980 - Acceleration of the oxidation of Fe<sup>2+</sup> ions by Fe(III)-oxyhydroxides. *Corros. Sci.*, 20, 963-971.
- THEIS T.L. et SINGER P.C., 1974. - Complexation of iron(II) by organic matter and its effect on iron(II) oxygenation. *Environmental Science and Technology*, 8, 569-573.
- THIBAUD P. et WIDIATMAKA, 1990 - Analyse structurale d'un bassin versant granitique (Massif de Quintin, Bretagne). Approche macroscopique, microscopique et physico-hydrigue. D.A.A. E.N.S.A. Rennes, 101 p. SDS 418.
- 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. Travaux et documents de l'O.R.S.T.O.M, 165, 294 p.
- WAGMAN D.D., EVANS W.H., PARKER V.B., HALOW I., BAILEY S.M. et SCHUMM R.H., 1968 - National Bureau of Standards Technics. Note 270-3, Selected values of chemical thermodynamic properties tables for the first thirty four elements in the standard order of arrangement. U-S Government Printing Office, Washington DC.
- WAGMAN D.D., EVANS W.H., PARKER V.B., HALOW I., BAILEY S.M. et SCHUMM R.H., 1969 - National Bureau of Standards Technics. Note 270-4, Selected values of chemical thermodynamic properties tables for elements 35 through 53 in the standard order of arrangement. U-S Government Printing Office, Washington DC.
- WEHRLI B., SULZBERGER B. et STUMM W., 1989 - Redox processes catalyzed by hydrous oxide surfaces. *Chemical Geology*, 78, 167-179.

WEHRLI B., 1990 - Redox reactions of metal ions at mineral surfaces. Chapitre 11 de AQUATIC CHEMICAL KINETICS. Edited by W. Stumm. John Wiley and Sons Ed., 311-336.

WEISS J., 1935 - Elektronenübergangsprozesse im Mechanismus von Oxydations- und Reduktionsreaktionen in Lösungen. Naturwissenschaften, 25, 64-69.

WILLIX R.L.S., 1963 - Ferrous-ferric redox reaction in the presence of sulphate ion. Trans. Faraday Soc., 59, 1315-1324.

ZIMMERMANN C.F., PRICE M.T. et MONTGOMERY J.R., 1978 - A comparison of ceramic and teflon *in situ* samplers for nutrient pore water determinations. Estuarine and Coastal Marine Science, 7, 93-97.

A partir des valeurs de  $\Delta G^\circ$  formation des espèces considérées, sélectionnées par Lindsay (1979) et résumées en annexe 1a, les logK des réactions, calculés par Lindsay (1979), sont compilés dans l'annexe 1b.

## Annexe 1a

Espèce aqueuse	$\Delta G^\circ$ formation KCal/mol	calculé à partir de	référence
Br <sup>-</sup>	-24,87	$\Delta H^\circ_f, S^\circ$	CODATA, 1971
Cl <sup>-</sup>	-31,371	$\Delta H^\circ_f, S^\circ$	CODATA, 1971
CO <sub>2</sub> (g)	-94,26	$\Delta H^\circ_f, S^\circ$	CODATA, 1976
F <sup>-</sup>	+67,93	$\Delta H^\circ_f : HF(l), S^\circ$	Johnson et al., 1973 et CODATA, 1976
e <sup>-</sup>	0,00		Etat standard
Fe <sup>3+</sup>	-4,02	$E^\circ : Fe^{2+}, Fe^{3+}$	Larson et al., 1968
Fe <sup>2+</sup>	-21,80	$\Delta H^\circ_r, S^\circ_r : \Delta G^\circ_r$ FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O(cl), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Larson et al., 1968
H <sup>+</sup>	0,00	$\Delta H^\circ_f, S^\circ$	Etat standard et CODATA, 1976
H <sub>2</sub> O (l)	-56,687	$\Delta H^\circ_f, S^\circ$	CODATA, 1976
OH <sup>-</sup>	-37,594	$\Delta H^\circ_f, S^\circ$	CODATA, 1976
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-26,64	$\Delta H^\circ_f, S^\circ$	Wagman et al., 1968 et CODATA, 1976
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-271,85	$K^\circ : H_3PO_4^\circ$	Pitzer et Silvester, 1976
S <sup>2-</sup>	+20,51	$K^\circ : HS^-$	Garrels et Naeser, 1958
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-177,95	$\Delta H^\circ_f, S^\circ$	CODATA, 1977
<b>Complexes</b>			
Fe(OH) <sup>2+</sup>	-57,72	$K^\circ : Fe^{3+}$	Milburn, 1957
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-109,63	$K^\circ : Fe^{2+}$	Smith et Martell, 1976
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>°</sup>	-156,22	$K^\circ : Fe(OH)_2^+$	Hem et Cropper, 1959
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-201,32	$K^\circ : Fe^{3+}$	Smith et Martell, 1976
Fe(OH) <sup>+</sup>	-69,29	$K^\circ : Fe^{2+}$	Bolzan et Arvia, 1963
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>°</sup>	-113,29	$K^\circ : Fe(OH)^+$	Hem et Cropper, 1959
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-148,22	$K^\circ : Fe^{2+}$	Smith et Martell, 1976
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-185,27	$K^\circ : Fe^{2+}$	Smith et Martell, 1976
FeBr <sup>2+</sup>	-28,07	$K^\circ : Fe^{3+}, Br^-$	Smith et Martell, 1976
FeBr <sub>3</sub> <sup>°</sup>	-78,68	$K^\circ : Fe^{3+}, Br^-$	Wagman et al., 1969
FeCl <sup>2+</sup>	-37,41	$K^\circ : Fe^{3+}, Cl^-$	Smith et Martell, 1976
FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-69,67	$K^\circ : Fe^{3+}, Cl^-$	Smith et Martell, 1976
FeCl <sub>3</sub> <sup>°</sup>	-99,19	$K^\circ : FeCl_2^+, Cl^-$	Rabinowitch et Stockmayer, 1942
FeF <sup>2+</sup>	-80,14	$K^\circ : Fe^{3+}, F^-$	Smith et Martell, 1976
FeF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-152,43	$K^\circ : Fe^{3+}, F^-$	Smith et Martell, 1976
FeF <sub>3</sub> <sup>°</sup>	-223,77	$K^\circ : Fe^{3+}, F^-$	Smith et Martell, 1976
FeHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-280,93	$K^\circ : Fe^{3+}, HPO_4^{2-}$	Lahiri, 1965
FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-283,28	$K^\circ : Fe^{3+}, H_2PO_4^-$	Nriagu, 1972
FeNO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-32,02	$K^\circ : Fe^{3+}, NO_3^-$	Mattoo, 1959
FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-187,63	$K^\circ : Fe^{3+}, SO_4^{2-}$	Willix, 1963
Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-367,26	$K^\circ : Fe^{3+}, SO_4^{2-}$	Smith et Martell, 1976

Formes solides			
Fe(OH) <sub>3</sub> amorphe	-169,25	K° : Fe <sup>3+</sup>	Schindler et al., 1963
Fe(OH) <sub>3</sub> "soil"	-170,40	K° : Fe <sup>3+</sup>	Norvell et Lindsay, 1982
γ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-173,75	K° : Fe <sup>3+</sup>	Lindsay, 1979
γ FeOOH	-115,50	K° : Fe <sup>3+</sup>	Schuylenborgh, 1973
α Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-177,85	ΔH° <sub>f</sub> , S°	Stull et al., 1971 ; Gronvold et Westrum, 1959
α FeOOH	-117,42	ΔG° <sub>r</sub> : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Schmaltz, 1959
Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>8</sub>	-459,22	K° : Fe <sup>2+</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> am	Arden, 1950
Fe(OH) <sub>2</sub>	-117,58	K°, Fe <sup>2+</sup>	Smith et Martell, 1976
FeCO <sub>3</sub>	-161,95	K° : Fe <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Singer et Stumm, 1970
α FeS	-23,40	K° : Fe <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup>	Smith et Martell, 1976

## Annexe 1b

Réaction	logK°, 25°C, 1Atm.
Fe <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ FeOH <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	-2,19
Fe <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O ⇌ Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup>	-5,69
Fe <sup>3+</sup> + 3H <sub>2</sub> O ⇌ Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>°</sup> + 3H <sup>+</sup>	-13,09
Fe <sup>3+</sup> + 4H <sub>2</sub> O ⇌ Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4 H <sup>+</sup>	-21,59
Fe <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ FeOH <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	-6,74
Fe <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O ⇌ Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>°</sup> + 2H <sup>+</sup>	-16,04
Fe <sup>2+</sup> + 3H <sub>2</sub> O ⇌ Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup>	-31,99
Fe <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O ⇌ Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup>	-46,38
Fe <sup>3+</sup> + Cl <sup>-</sup> ⇌ FeCl <sup>2+</sup>	1,48
Fe <sup>3+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ⇌ FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,13
Fe <sup>3+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> ⇌ FeCl <sub>3</sub> <sup>°</sup>	0,77
Fe <sup>3+</sup> + Br <sup>-</sup> ⇌ FeBr <sup>2+</sup>	-0,60
Fe <sup>3+</sup> + 3Br <sup>-</sup> ⇌ FeBr <sub>3</sub> <sup>°</sup>	0,04
Fe <sup>3+</sup> + F <sup>-</sup> ⇌ FeF <sup>2+</sup>	6,00
Fe <sup>3+</sup> + 2F <sup>-</sup> ⇌ FeF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	9,20
Fe <sup>3+</sup> + 3F <sup>-</sup> ⇌ FeF <sub>3</sub> <sup>°</sup>	11,70
Fe <sup>3+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ FeNO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	1,00
Fe <sup>3+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4,15
Fe <sup>3+</sup> + 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5,38
Fe <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ⇌ FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	5,43
Fe <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ⇌ FeHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	3,71
Fe(OH) <sub>3</sub> amorphe + 3H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>3+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	3,54
Fe(OH) <sub>3</sub> "soil" + 3H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>3+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	2,70
1/2 γ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>3+</sup> + 3/2H <sub>2</sub> O	1,59
γ FeOOH + 3H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	1,39
1/2α Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>3+</sup> + 3/2H <sub>2</sub> O	0,09
α FeOOH + 3H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	-0,02
Fe(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	12,90
FeCO <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup> + CO <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O	7,92
Fe <sup>2+</sup> + S <sup>2-</sup> ⇌ FeS	-16,21
Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup>	13,04
Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>8</sub> + 8H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 3Fe <sup>2+</sup> + 8H <sub>2</sub> O	43,75

**Annexe 2 : FILTRATION DES SOLUTIONS SOUS PRESSION D'AZOTE**

Avant le transfert de l'échantillon dans les modules, on effectue un balayage d'azote dans les deux compartiments pendant 30 mn : B et C sont fermés, A et A' sont légèrement ouverts (Figure II.4).

Les arrivées de gaz sont ensuite fermées, ainsi que A et A'.

L'échantillon est transféré de la seringue dans le module par B ( on doit parfois ouvrir légèrement A pendant le transfert si la pression dans le module est trop importante). On referme A et B et on ouvre à nouveau l'arrivée des gaz pour que la dépression s'effectue.

Après filtration, on ferme l'arrivée de gaz supérieure et on ouvre l'autre arrivée afin de mettre le compartiment inférieur sous pression : il suffit alors d'ouvrir légèrement C pour recueillir dans un bécher l'échantillon filtré par simple différence de pression par rapport à l'extérieur. Cette technique permet de prélever une aliquote de la solution en gardant le reste à l'abri de contaminations par l'oxygène atmosphérique.

### Annexe 3 : DOSAGE DU FER FERREUX REACTIF A LA BATHOPHENANTHROLINE

#### EQUIPEMENT :

- Spectrophotomètre ZEISS PM1D équipé d'une cuve de 10 mm de trajet optique.
- Ampoules à décanter en verre borosilicaté de 250 ml. Elles sont nettoyées par trempage dans de l'acide nitrique dilué pendant une nuit entre chaque série de dosages. Avant chaque utilisation pendant la manipulation, elles sont rincées à l'éthanol redistillé.
- L'eau ultrapure utilisée en fin de vaisselle et dans toutes les préparations de réactifs est de résistivité 18 Megohms cm, obtenue par le système MILLIQ (Millipore Corporation).

#### REACTIFS :

- Solution-mère 1g/L :  
elle est préparée à partir d'alun ferreux  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 50 ml d'acide nitrique concentré pour un litre de solution mère.
- Solution-mère diluée 1 mg/L : elle est faite chaque jour et stabilisée par ajout dans l'eau de préparation de 0,1 g d'acide ascorbique pour 200 ml. C'est à partir de cette solution-mère diluée que l'on prépare les étalons au fur et à mesure de la manipulation.
- Tampon citrate : préparer des solutions de soude 0,1M et d'acide citrique 0,1 M, mélanger les deux pour obtenir un pH de 4,6. Transférer la solution dans des ampoules à décanter, ajouter 1 ml d'acide ascorbique par ampoule, agiter. Ajouter 10 ml de solution de bathophénanthroline, agiter et attendre 10 minutes. Effectuer ensuite une série d'extractions de 5 ml de chloroforme jusqu'à ce que la coloration rose ait disparu. Il est préférable de laisser la dernière extraction décanter plusieurs heures pour que la séparation soit complète.
- Bathophénanthroline 0,001M : dissoudre 0,3324 g de bathophénanthroline dans de l'éthanol distillé, compléter à un litre.
- Ethanol : redistiller l'alcool avant de l'utiliser.
- Chloroforme : il est utilisé sans extraction préalable.

**PROTOCOLE EXPERIMENTAL :** Cette manipulation doit s'effectuer sous lumière atténuée. Les dosages sont dupliqués.

Dans chacune des ampoules à décanter de 250 ml, introduire 10 ml de solution de bathophénanthroline, ajouter 10 ml de la solution à analyser filtrée sous pression d'azote à 0,2  $\mu\text{m}$ , agiter et attendre 10 mn. Ajouter 10 ml de solution tampon, agiter et attendre 10 mn. Effectuer l'extraction dans la phase organique en ajoutant 5 ml de chloroforme, agiter énergiquement et attendre au moins 10 mn avant de recueillir la phase colorée dans des fioles opaques de 25 ml contenant 0,5 ml d'éthanol.

Lire l'absorbance des solutions recueillies à 533nm.

## Liste des figures

	page
Fig. I.1 : Complexes minéraux du FeIII en équilibre avec Fe(OH) <sub>3</sub> "soil" comparés aux espèces hydrolysées (d'après Lindsay, 1979).....	5
Fig. I.2 : Principaux mécanismes de complexation des cations métalliques avec les substances humiques (d'après Schnitzer, 1979).....	5
Fig. I.3 : Contrôle de l'activité du fer ferrique par les principales formes structurales "d'oxydes" (d'après Lindsay, 1979).....	6
Fig. I.4 : Schéma d'évolution des précurseurs colloïdaux de phases solides par agrégation (d'après Flynn, 1984).....	8
Fig. I.5 : Effet de différents composés organiques sur la vitesse d'oxydation du fer ferreux par l'oxygène (d'après Theis et Singer, 1974).....	13
Fig. I.6 : Représentation schématique de la dissolution catalytique des oxyhydroxydes de fer par FeII en présence d'un ligand organique (d'après Wehrli <i>et al.</i> , 1989).....	15
Fig. I.7 : Représentation schématique de la dissolution induite par la lumière des oxyhydroxydes de fer en présence d'un donneur d'électrons type oxalate (d'après Wehrli <i>et al.</i> , 1989).....	15
Fig. II.1 : Teneurs en Mg, Ca, Na, K, Si et Fe dans les eaux de rinçage des bougies poreuses en téflon PRENART™, en fonction du volume total de solution ayant traversé les bougies (d'après Maître <i>et al.</i> , 1991).....	20
Fig. II.2 : Coupe transversale de bougie poreuse en téflon PRENART™ observée en lumière réfléchie au microscope (Maître <i>et al.</i> , 1991).....	21
Fig. II.3 : Echantillonneur en polypropylène utilisé.....	22
Fig. II.4 : Modification de l'utilisation des modules SARTORIUS™ pour travailler en système fermé par rapport à l'atmosphère.....	26
Fig. III.1 : Spectre d'absorbance du complexe extrait dans le chloroforme, à différents pH (Tampon citrique).....	31
Fig. III.2 : Influence de l'ordre d'addition des réactifs.....	31
Fig. III.3 : Influence du temps de complexation par la bathophénatroline.....	32
Fig. III.4 : Influence de la lumière sur la stabilité de la coloration du complexe extrait dans le chloroforme.....	32
Fig. III.5 : Influence de la lumière dans des solutions synthétiques et naturelles.....	34
Fig. III.6 : Illustration des valeurs LC et LD (d'après Massard <i>et al.</i> , 1988).....	35
Fig. III.7 : Schéma récapitulatif des valeurs LC, LD et LQ (d'après Massard <i>et al.</i> , 1988).....	36
Fig. IV.1 : Sites d'étude.....	43
Fig. IV.2 : Séquence amont/aval à Fougères (d'après Bachelard et Robain, 1985).....	47
Fig. IV.3 : Localisation des échantillonneurs à Fougères.....	49

Fig. IV.4 : Localisation des échantillonneurs à Quintin - La Noé-Sèche. Toposéquence dessinée par Widiatmaka et Thibaud.....	51
Fig. IV.5 : Variations du niveau de la nappe à Fougères.....	55
Fig. IV.6 : Précipitations par décades à la station météorologique de Fougères.....	55
Fig. IV.7 : Précipitations à Quintin, la Noé-Sèche.....	58
Fig. V.1 : Matrice de corrélation calculée à partir des eaux de source à Fougères.....	62
Fig. V.2 : Matrice de corrélation calculée à partir des eaux de sol à Fougères.....	62
Fig. V.3 : Evolution des pH dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	71
Fig. V.4 : Evolution des teneurs en potassium dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	73
Fig. V.5 : Evolution des teneurs en magnésium dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	75
Fig. V.6 : Evolution des teneurs en calcium dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	77
Fig. V.7 : Evolution des teneurs en sodium dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	79
Fig. V.8 : Evolution des teneurs en aluminium dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	81
Fig. V.9 : Evolution des teneurs en manganèse dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	82
Fig. V.10 : Evolution des teneurs en zinc dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	83
Fig. V.11 : Evolution des teneurs en cuivre dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	85
Fig. V.12 : Evolution des teneurs en fer total dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	86
Fig. V.13 : Evolution des teneurs en fer II réactif dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	87
Fig. V.14 : Evolution des teneurs en silice dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	89
Fig. V.15 : Evolution des teneurs en chlorures dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	91
Fig. V.16 : Evolution des teneurs en nitrates dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	93
Fig. V.17 : Evolution des teneurs en sulfates dans le temps pour les eaux prélevées à Fougères.....	95
Fig. V.18 : Evolution comparée des teneurs en fer ferreux réactif, en fer total et du pH dans les eaux extraites de l'horizon blanchi aval et dans les eaux de source.....	101

Fig. VI.1 : Matrice de corrélation calculée à partir des eaux prélevées dans le système de pente et dans le système colluvio-alluvial à Quintin.....	106
Fig. VI.2 : Matrice de corrélation calculée à partir des eaux prélevées dans le système colluvio-alluvial, à Quintin.....	106
Fig. VI.3 : Evolution des pH dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.....	115
Fig. VI.4 : Evolution des teneurs en calcium dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.....	117
Fig. VI.5 : Evolution des teneurs en magnésium dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.....	118
Fig. VI.6 : Evolution des teneurs en potassium dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.....	119
Fig. VI.7 : Evolution des teneurs en sodium dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.....	120
Fig. VI.8 : Evolution des teneurs en fer total dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.....	121
Fig. VI.9 : Evolution des teneurs en fer II réactif dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.....	122
Fig. VI.10 : Evolution des teneurs en aluminium dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.....	123
Fig. VI.11 : Evolution des teneurs en manganèse dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.....	124
Fig. VI.12 : Evolution des teneurs en cuivre dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.....	125
Fig. VI.13 : Evolution des teneurs en zinc dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin. .....	126
Fig. VI.14 : Evolution des teneurs en silice dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.....	127
Fig. VI.15 : Evolution des teneurs en chlorures dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.....	128
Fig. VI.16 : Evolution des teneurs en nitrates dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.....	130
Fig. VI.17 : Evolution des teneurs en sulfates dans le temps pour les eaux prélevées à Quintin.....	131
Fig. VI.18 : Calcul de régression entre les teneurs en fer ferreux réactif et les teneurs en fer total dans chaque type d'eau prélevée à Quintin.....	135
Fig. VI.19 : Regroupement des eaux en fonction des relations entre les teneurs en fer ferreux réactif et les teneurs en fer total.....	136
Fig. VI.20 : Teneurs en fer ferrique total en fonction des teneurs en fer ferreux réactif.....	137

Fig. VI.21 : Evolution comparée dans le temps des teneurs en fer ferreux réactif et en fer total pour les eaux du système de pente (teneurs exprimées en ppm).....	139
Fig. VI.22 : Evolution comparée dans le temps des teneurs en fer ferreux réactif et en fer total pour les eaux du système colluvioalluvial (teneurs exprimées en ppm).....	140
Fig. VI.23 : Relations entre les teneurs en fer ferreux réactif et les teneurs en manganèse dans chaque type d'eau étudiée.....	138
Fig. VII.1 : Produits ioniques log Q calculés et comparés à la constante de solubilité log K pour la phase solide $Fe(OH)_2^{(1)}$ en fonction du pH, du pe, de la concentration en fer ferreux réactif mesuré et de la concentration en silice pour les eaux prélevées en janvier 1991.....	151
Fig. VII.2 : Produits ioniques log Q calculés et comparés à la constante de solubilité log K pour la phase solide $Fe(OH)_3$ amorphe <sup>(1)</sup> , $Fe(OH)_3$ "soil" <sup>(2)</sup> , lépidocrocite <sup>(3)</sup> et goethite <sup>(4)</sup> en fonction du pH, du pe, de la concentration en fer ferreux réactif mesuré et de la concentration en silice pour les eaux prélevées en janvier 1991.....	152
Fig. VII.3 : Produits ioniques log Q calculés et comparés à la constante de solubilité log K pour la phase solide $Fe_3(OH)_8^{(1)}$ en fonction du pH, du pe, de la concentration en fer ferreux mesuré et de la concentration en silice pour les eaux prélevées en janvier 1991.....	153
Fig. VII.4 : Diagramme pH/pe construit avec une valeur de l'activité de $Fe^{2+}$ de $10^{-5}M$ .....	155
Fig. VII.5 : diagramme pH/pe construit avec une valeur de l'activité de $Fe^{2+}$ de $10^{-6}M$ .....	155

### Liste des tableaux

Tab. III.1 : Paramètres statistiques de la méthode de dosage du "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline".....	36
Tab. III.2 : log K des différents complexes formés avec le fer ferreux en solution.....	37
Tab. III.3 : Limites de détection données par le laboratoire d'analyses des sols d'Arras.....	42
Tab. IV.1 : Composition des granites de Fougères et de Quintin.....	44
Tab. IV.2 : Tableau comparatif des précipitations mensuelles à Fougères.....	53
Tab. IV.3 : Tableau comparatif des précipitations mensuelles à la Noé-Sèche, Quintin.....	54
Tab. IV.4 : Récapitulatif des conditions de prélèvements à Fougères.....	57
Tab. IV.5 : Récapitulatif des conditions de prélèvements à Quintin.....	59
Tab. V.1 : Composition chimique moyenne de l'ensemble des eaux du sol et des eaux de la source de Fougères.....	61
Tab. V.2 : Composition chimique moyenne de chaque type d'eau du sol à Fougères.....	63
Tab. V.3 : Teneurs moyennes en aluminium recalculées sans les valeurs "pics" dans chaque type d'eau étudiée à Fougères .....	66
Tab. VI.1 : Composition chimique moyenne des eaux du ruisseau et des sols à Quintin.....	105
Tab. VI.2 : Composition chimique moyenne de chaque type d'eau prélevée dans le système de pente.....	107

Tab. VI.3 : Composition chimique moyenne de chaque type d'eau prélevée dans le système colluvio-alluvial.....	107
Tab. VI.4 : Teneurs moyennes en nitrates recalculées sans les valeurs "pics" dans chaque type d'eau étudiée à Quintin .....	113
Tab. VI.5 : Teneurs en fer total et en fer ferreux réactif dans les eaux de Quintin.....	134
Tab. VII.1 : Equilibres Minéraux/Solution dans le système $Fe_2O_3$ - $FeO$ - $H_2O$ à 25° C, 1 Atm. (d'après Lindsay, 1979).....	146
Tab. VII.2 : Equilibres Minéraux/Solution dans le système $Fe_2O_3$ - $FeO$ - $H_2O$ à 25° C, 1 Atm., écrits avec $Fe^{2+}$ comme espèce aqueuse.....	146
Tab. VII.3 : pH, Eh, teneurs en fer total et en fer ferreux réactif dans les eaux prélevées en janvier 1991.....	147
Tab. VII.4 : Comparaison des concentrations en FeII total mesurées et calculées.....	148
Tab. VII.5 : Répartition des espèces aqueuses du fer ferreux calculée à partir des concentrations en FeII réactif.....	149

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	2
<b>PREMIERE PARTIE : LA CHIMIE DU FER DANS LES EAUX DU SOL</b>	
CHAPITRE I : FORMES DU FER EN SOLUTION ET DANS LES SOLS.....	3
I LE FER FERRIQUE.....	3
1°) Formes du fer ferrique en solution.....	3
a) Réactions d'hydrolyse.....	3
b) Réactions de complexation avec des anions minéraux.....	4
c) Réaction de complexation avec la matière organique.....	4
2°) Contrôle de l'activité du fer ferrique par les "oxydes" ferriques- Système simple Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O.....	4
3°) Contrôle de l'activité du fer ferrique par une phase colloïdale.....	6
4°) Conclusions.....	9
II LE FER FERREUX.....	10
1°) Formes du fer ferreux en solution.....	10
2°) Principaux minéraux qui contrôlent la solubilité du fer ferreux dans les sols.....	10
a) Dans un système simple FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O ouvert.....	10
b) Dans un système plus complexe.....	11
3°) Conclusion.....	11
III REACTIONS D'OXYDOREDUCTION.....	11
1°) Oxydation du fer ferreux.....	11
a) Rôle du pH.....	12
b) La présence de catalyseurs.....	12
c) La présence d'inhibiteurs.....	13
d) Rôle d'autres facteurs.....	13
2°) Réduction du fer ferrique.....	14
a) Réduction bactérienne.....	14
b) Réduction chimique.....	14
3°) Conclusion.....	16
<b>DEUXIEME PARTIE : METHODOLOGIE</b>	
CHAPITRE II METHODOLOGIE D'EXTRACTION DES EAUX	
I EXTRACTION DES SOLUTIONS.....	17
1°) Position du problème.....	17
2°) Utilisation des systèmes d'extraction qui restent en place.....	17
a) Analyse bibliographique - Les systèmes d'extraction à tension .....	17
b) Tests effectués sur des bougies poreuses en téflon.....	19
c) Conclusion.....	22
3°) Dispositif retenu pour l'extraction des solutions.....	22
a) Description.....	22
b) Mise en place.....	23
c) Utilisation.....	23
II TRANSPORT ET FILTRATION DES SOLUTIONS.....	23
1°) Efficacité et inertie chimique des filtrations : choix du filtre.....	23
a) Efficacité de rétention.....	24
b) Colmatage.....	24
c) Inertie chimique des filtres.....	24
d) Conclusion.....	24
2°) Conservation du rapport entre les différentes formes de fer : la technique de filtration.....	24
3°) Conclusions.....	26

CHAPITRE III : METHODES ANALYTIQUES UTILISEES .....	27
I SPECIATION DU FER EN SOLUTION - MISE AU POINT METHODOLOGIQUE : Dosage du compartiment "fer ferreux réactif" .....	27
1°) Principe de la méthode colorimétrique.....	27
2°) Position des problèmes .....	27
a) Fer total.....	27
b) Fer ferreux.....	28
3°) Mise au point de la méthode : dosage du compartiment "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline".....	29
a) Nos besoins.....	29
b) Optimisation des paramètres.....	29
c) Dosage de fer ferreux en présence de fer ferrique-validité des résultats obtenus.....	33
4°) Caractérisation statistique de la méthode.....	35
5°) Conclusions - Définition du compartiment "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline" dosé par cette méthode.....	37
II MESURE DU POTENTIEL DOXYDORÉDUCTION .....	38
1°) Signification du potentiel rédox .....	38
a) Rappel de quelques définitions.....	38
b) Principe de la mesure du Eh.....	39
c) Application de la mesure de Eh dans les eaux naturelles.....	39
2°) Méthode utilisée.....	40
III AUTRES ANALYSES EFFECTUEES.....	40
1°) Sur le terrain, sur solutions non filtrées.....	40
2°) Après filtration à 0,2 µm sous pression d'azote.....	40
a) Sur la fraction non acidifiée, les éléments suivants sont dosés au laboratoire de Science du Sol à Rennes :.....	40
b) Sur la fraction acidifiée, les éléments suivants sont dosés au laboratoire d'analyses des sols de l'I.N.R.A. (Arras).....	41

### TROISIEME PARTIE : MILIEUX ETUDIES - RESULTATS OBTENUS

CHAPITRE IV PRESENTATION DES SITES D'ETUDE ET CALENDRIER DES PRELEVEMENTS .....	43
I LE SITE DE FOUGERES .....	44
1°) Morphologie du bassin versant.....	44
2°) Les sols .....	45
a) A l'amont .....	45
b) A l'aval.....	46
c) Le passage entre les deux types de sol.....	46
3°) Localisation des échantillonneurs .....	48
II LE SITE DE QUINTIN.....	50
1°) Morphologie du bassin versant.....	50
2°) Les sols .....	50
a) Sur le plateau et la pente.....	50
b) Le système colluvio-alluvial de bas de pente.....	52
3°) Localisation des échantillonneurs .....	52
a) Dans le système hydromorphe de pente.....	52
b) Dans le système colluvio-alluvial.....	53
III CALENDRIER DES PRELEVEMENTS .....	53
1°) 1990 : Année de sécheresse.....	53
a) A Fougères.....	53
b) A Quintin.....	53
2°) Calendrier des prélèvements à Fougères.....	54
3°) Calendrier des prélèvements à Quintin - La Noé-Sèche.....	58
CHAPITRE V - RESULTATS OBTENUS A FOUGERES.....	60
I DESCRIPTION STATISTIQUE ET CHRONOLOGIQUE DES RESULTATS .....	60
1°) Comparaison eaux de source-eaux libres du sol.....	60

a) Comparaison des teneurs moyennes calculées sur l'ensemble des eaux du sol et des teneurs moyennes calculées sur les eaux de la source (Tab.V.1).....	61
b) Matrice des corrélations entre éléments.....	61
2°) Comparaison des eaux provenant des différents échantillonneurs.....	63
a) Le pH :.....	64
b) Les cations.....	64
c) La silice.....	67
d) Les anions.....	68
e) Récapitulatif.....	69
3°) Evolution saisonnière du chimisme des eaux étudiées.....	70
a) Le pH .....	70
b) Les cations.....	72
c) La silice.....	88
d) Les anions.....	90
II SYNTHÈSE-DISCUSSION.....	96
1°) Caractérisation chimique de chaque type d'eau étudié.....	96
a) Dans le site aval.....	96
b) Dans le site talus.....	97
c) Les eaux de source.....	99
2°) Résultats obtenus sur le fer.....	99
a) Importance relative du "fer ferreux réactif" et du fer total.....	99
b) Dynamique du fer dans les eaux des arènes et dans l'horizon dégradé "en tours" du site talus.....	100
c) Dynamique du fer dans les eaux extraites de l'horizon limoneux blanchi aval.....	100
d) Dynamique du fer dans les eaux extraites de l'horizon dégradé aval.....	102
e) Dynamique du fer dans les eaux de la source.....	102
3°) Conclusion.....	102
a) Les eaux du sol.....	102
b) Les eaux de la source.....	103
CHAPITRE VI : RESULTATS OBTENUS A QUINTIN .....	104
I DESCRIPTION STATISTIQUE ET CHRONOLOGIQUE DES RESULTATS.....	104
1°) Comparaison système de pente - système colluvio-alluvial - ruisseau .....	104
a) Comparaison des teneurs moyennes calculées sur les eaux de chacun des deux systèmes pédologiques et sur les eaux du ruisseau (Tab.VI.1).....	104
b) Matrice de corrélation entre éléments.....	105
2°) Comparaison des eaux provenant des différents échantillonneurs...107	107
a) Le pH.....	108
b) Les cations.....	108
c) La silice.....	112
d) Les anions.....	112
e) Récapitulatif.....	114
3°) Evolution saisonnière du chimisme des eaux étudiées.....	115
a) Le pH.....	115
b) Les cations.....	116
c) La silice.....	127
d) Les anions.....	128
II Discussion.....	132
1°) Contexte géochimique des eaux étudiées.....	132
a) Dans le système de pente.....	132
b) Dans le système colluvio-alluvial.....	132
c) Les concentrations en nitrates dans ces eaux.....	133
2°) Résultats obtenus sur le fer.....	133

a) Relations entre les teneurs en fer total et les teneurs en "fer ferreux réactif " (Tab.VI.5).....	133
b) Dynamique du "fer ferreux réactif à la bathophénanthroline".....	138
c) Potentiel rédox dans les eaux recueillies en janvier 1991.....	141
d) Interprétations.....	141
3°) Conclusion.....	143

#### QUATRIEME PARTIE : EQUILIBRES MINERAUX/SOLUTIONS ,CONTROLE DU FER

CHAPITRE VII LES EQUILIBRES MINERAUX/SOLUTIONS ET LE CONTROLE DU FER.....	145
I METHODE DE CALCUL ET DONNEES THERMODYNAMIQUES.....	145
II ECHANTILLONS UTILISES.....	147
III RESULTATS.....	148
1°) Calcul de la répartition des espèces aqueuses du fer.....	148
a) Calcul à partir du fer total et du Eh.....	148
b) Calcul à partir du "fer ferreux réactif".....	149
2°) Recherche d'un minéral contrôlant l'activité du fer en solution.....	150
3°) Utilisation des diagrammes pe/pH.....	154
4°) Discussion	
a) Validité des calculs effectués.....	156
b) Minéral contrôlant l'activité du fer en solution.....	156
IV CONCLUSION.....	157
CONCLUSIONS GENERALES.....	158
BIBLIOGRAPHIE.....	163
ANNEXES.....	171
LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX.....	175
TABLE DES MATIERES.....	180