

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie
Minérale, Analytique et Appliquée

Professeur Werner Haerdi
Docteur Jacques Bufflé

**CARACTERISTIQUES
PHYSICO-CHIMIQUES
ET
DYNAMIQUE DE TRANSPORT
DES FORMES DU FER
DANS UN LAC EUTROPHE**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève,
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Didier PERRET
de La Sagne (Neuchâtel)

Thèse N° 2395

Genève, novembre 1989

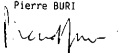
La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs W. HAERDI, professeur ordinaire et J. BUFFLE, docteur ès sciences (Département de chimie minérale, analytique et appliquée) codirecteurs de thèse, A. TESSIER, professeur (INRS-EAU - Ste-Foy, Québec) et G.G. LEPPARD, docteur ès sciences (National Water Research Inst. Environment Canada - C.C.I.W., Burlington, Ontario) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

GENÈVE, le 3 janvier 1990

Thèse

2395

Le Doyen :
Pierre BURI



REMERCIEMENT

Je tiens à remercier de tout mon cœur une personne extraordinaire sans laquelle la réalisation de cette thèse n'aurait pu être envisagée. Durant cinq années, j'ai eu recours à elle, et toujours elle a su répondre à mes questions et résoudre mes problèmes; et plus encore.

Il s'agit de

Altmannbalikungeribanwartbaudatbenzbernardbufflebujardchambazc
harollaiscretegnydevitreederfröschgaillardgrossehaerdihaffnerhoney
mannimbodenjacoletjohnsonkellerkunzartigueleppardlinkmartinmaxme
yermoreaumüllerparthasarathypelletierperretperretpizarroramseierrevelli
rodakrossignolrubinsantschischurtersciariniterciertessiertronchetudrisardu
drisardveutheyvonguntenweberwilliamswuestyaffeezalizumstein,

qui travaille comme

chimisteconcubinecontremaîtrediplômantdocteurdoctorantélectronici
enfilsgardepêchehommeàtoutfairejurélaborantmaîtreassistantmaîtreen
enseignementmécanicienparentprofesseursecrétairestagiairetechnicien,

et dont le domicile est à

Burlingtondübendorfgenèvekastanienbaumlausanneparispuidouxqueb
eculmzürich.

SOMMAIRE

1 INTRODUCTION	1
1.1 SYNOPSIS	1
1.2 BUTS DE CETTE ETUDE	3
1.3 PARTICULES DE FER FORMEES DANS LES LACS	6
1.4 LE LAC DE BRET ET SON EVOLUTION CHIMIQUE	10
1.4.1 SITUATION	10
1.4.2 CARACTERISTIQUES GENERALES	10
1.4.3 EVOLUTION CHIMIQUE	12
2 INSTRUMENTATION ET METHODOLOGIE ANALYTIQUE	17
2.1 INSTRUMENTATION	17
2.2 PRODUITS CHIMIQUES	23
2.3 METHODOLOGIE ANALYTIQUE	24
2.3.1 ECHANTILLONNAGE	24
2.3.2 ANALYSES	25
2.3.3 SPECIATION MULTI-METHODES	29
3 CARACTERISATION DES PARTICULES DE FER AUTOCHTONES	31
3.1 FILTRATION DES PARTICULES DE FER : ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE, ARTEFACTS, ET CONDITIONS OPTIMALES	32
3.1.1 INTRODUCTION THEORIQUE	32
3.1.1.1 PROBLEMES LIES AUX PROCEDURES DE FILTRATION	34
3.1.1.2 RETENTION PAR ADSORPTION ET COAGULATION DE SURFACE	35

3.1.2 PARTIE EXPERIMENTALE : FILTRATIONS EN CASCADE	39
3.1.3 RESULTATS ET DISCUSSION	45
3.1.3.1 FORMALISME POUR LA PRESENTATION DES RESULTATS	45
3.1.3.2 RESULTATS DES FILTRATIONS	47
3.1.3.3 DISCUSSION DES RESULTATS	53
3.1.3.4 OBSERVATION DES AGGREGATS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	56
3.1.3.5 CONSTITUANTS DES AGGREGATS	59
3.1.4 CONCLUSIONS	63
3.2 ADSORPTION DE PHOSPHATES SUR DES COLLOIDES SYNTHETIQUES DE FER ACCUMULES SUR MEMBRANE	66
3.2.1 SYNTHESE DES COLLOIDES DE FER	66
3.2.2 PREPARATION DES MEMBRANES DE FILTRATION	67
3.2.3 FILTRATIONS A DEBIT FIXE	68
3.2.4 FILTRATIONS A DEBITS VARIABLES	70
3.2.5 DISCUSSION DES RESULTATS	71
3.2.6 CONCLUSION	74
3.3 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DES COLLOIDES DE FER FORMES A L'OXYCLINE	76
3.3.1 INTRODUCTION	76
3.3.2 METHODOLOGIES CLASSIQUES	77
3.3.2.1 MODES D'ECHANTILLONNAGE ET DE CONSERVATION DES PARTICULES DE FER DE TAILLES SUPERIEURES A 40nm	78
3.3.2.2 MODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS	79
3.3.2.3 DISCUSSION DES METHODOLOGIES CLASSIQUES	79
3.3.3 PREPARATION DE FILMS DE RESINE HYDROPHILE	80
3.3.3.1 ECHANTILLONNAGE ET CONSERVATION DES PARTICULES DE FER DE TAILLES INFERIEURES A 40nm	81
3.3.3.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS : DEVELOPPEMENT DES FILMS DE NANOPLAST	82
3.3.3.3 CAPSULES ET FILMS : DISCUSSION	86
3.3.4 CARACTERISATION DES PARTICULES DE FER AUTOCHTONES	89
3.3.4.1 PARTICULES DE TAILLES SUPERIEURES A 40nm	89
3.3.4.2 PARTICULES DE TAILLES INFERIEURES A 40nm	94
3.3.4.3 DISCUSSION SUR L'UTILITE DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION EN ANALYSE IMMUNOLOGIQUE	97
3.3.5 NATURE DES PARTICULES D'HYDROXYDE DE FER AUTOCHTONES	98
3.3.5.1 RECAPITULATIF DES RESULTATS	98
3.3.5.2 ETAT REDOX DU FER PARTICULAIRE, ET CONSIDERATIONS SUR LA REDUCTION DES COLLOIDES PAR LE PROTON	99
3.3.6 DISCUSSION	102
3.3.6.1 MORPHOLOGIE DES PARTICULES DE FER ET ASSOCIATIONS	102
3.3.6.2 TAILLES DES PARTICULES DE FER	103
3.3.6.3 PROTOTYPES DES PARTICULES DE FER AUTOCHTONES	104
4 DYNAMIQUE DE TRANSPORT DES PARTICULES DE FER AUTOCHTONES	109
4.1 DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION TURBULENTE VERTICALE DANS LE LAC DE BRET	110
4.1.1 INTRODUCTION	110
4.1.1.1 CONSIDERATIONS SUR LE TRANSPORT DE SOLUTES	110
4.1.1.2 FLUX VERTICAUX DE SOLUTES	111
4.1.2 DETERMINATION DES COEFFICIENTS K_2	113
4.1.2.1 THEORIE	113
4.1.2.2 PARTIE EXPERIMENTALE	115
4.1.2.3 RESULTATS	116
4.1.3 INTERPRETATION DES OBSERVATIONS	119
4.1.4 IMPLICATIONS POUR LA FORMATION ET LA CIRCULATION DES PARTICULES DE FER	121

4.2 VITESSES DE SEDIMENTATION DANS L'HYPOLIMNION DU LAC DE BRET	125
4.2.1 INTRODUCTION	125
4.2.2 TRAPPES A SEDIMENT	128
4.2.2.1 DESSIN DES TRAPPES ET MODE D'UTILISATION	128
4.2.2.2 RESULTATS	130
4.2.2.3 DISCUSSION	133
4.2.3 CELLULE DE SEDIMENTATION MULTI-PORTS	134
4.2.3.1 DESSIN DE LA CELLULE ET UTILISATION SUR LE TERRAIN	134
4.2.3.2 UTILISATION DE LA CELLULE EN LABORATOIRE	138
4.2.3.3 ESTIMATION DE LA STABILITE DES PARTICULES	141
4.2.4 APPROCHE LIMNOLOGIQUE : REINTERPRETATION DES PROFILS DE FER PARTICULAIRE LORS DE LA DESTRATIFICATION DU LAC	144
4.2.4.1 PRINCIPES	144
4.2.4.2 APPLICATION	146
4.2.4.3 DISCUSSION	147
4.2.5 CONCLUSION DES ETUDES DE SEDIMENTATION	148
4.3 CINETIQUES DE REDUCTION DES COLLOIDES DE FER AUTO-CHTONES PAR S(-II)	149
4.3.1 BIBLIOGRAPHIE	149
4.3.1.1 REACTIONS DE DISSOLUTION DES OXYDES DE FER	150
4.3.1.2 APPLICATION DE LA VOLTAMMETRIE A LA MESURE DE Fe(II), S(-II), ET Fe ₂ S ₂	155
4.3.2 APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE : ETUDE DE LA REDUCTION DES HYDROXYDES DE FER PAR LES SULFURES	158
4.3.2.1 PRINCIPES	158
4.3.2.2 PRELEVEMENTS ET MANIPULATIONS	159
4.3.2.3 CONDITIONS POLAROGRAPHIQUES	161
4.3.3 APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE : RESULTATS	163
4.3.3.1 RESULTATS OBTENUS AVEC LA CELLULE CONVENTIONNELLE	163
4.3.3.2 RESULTATS OBTENUS AVEC LA CELLULE PRESSURISEE	165
4.3.3.3 DISCUSSION DES RESULTATS	168
4.3.4 APPROCHE LIMNOLOGIQUE : REINTERPRETATION DES PROFILS DE FER PARTICULAIRE ET DE SULFURES	170
4.3.4.1 PRINCIPES	170
4.3.4.2 APPLICATION	171
4.3.4.3 DISCUSSION	172
4.3.5 CONCLUSION DES ETUDES DE REDUCTION	173
5 COROLLAIRE	175
5.1 DISCUSSION GENERALE DES RESULTATS	176
5.1.1 ABREGE ANALYTIQUE	176
5.1.2 ABREGE LIMNOLOGIQUE	177
5.1.3 CORRELATIONS SPATIO-TEMPORELLES DE LA TEMPERATURE, DE L'OXYGENE, ET DU FER DANS LA COLONNE D'EAU	178
5.2 MODELE DES COURONNES MOBILES	181
5.2.1 PREAMBULE	181
5.2.2 PRESENTATION QUALITATIVE DU MODELE	183
5.2.3 DISCUSSION ET APPRECIATION QUANTITATIVE DU MODELE DES COURONNES MOBILES	192
5.3 VALIDATION DE CETTE ETUDE	194
APPENDICE I ANALYSES CHIMIQUES	I-1
APPENDICE II REFERENCES	II-1

1 INTRODUCTION

1.1 SYNOPSIS

L'impact de l'homme sur la biosphère contribue à réduire le nombre des espèces et les flux d'énergie et de matière, avec, pour conséquence principale, la diminution de la capacité des milieux environnementaux à s'adapter aux modifications et aux pollutions. Les polluants comprennent non seulement les substances directement nocives (métaux lourds, composés organiques toxiques, matières radioactives), mais aussi celles qui perturbent par trop l'état stationnaire d'un milieu (fertilisants, composés possédant des propriétés acide-base) (**Pesson, 1976; Moss, 1980**).

Naturellement, les systèmes aquatiques ont une certaine capacité à réguler les effets des composés chimiques allochtones, mais cette tendance n'est pas illimitée, et il est important de déterminer en détails les réactions biogéophysicochimiques du milieu aquatique vis-à-vis des polluants pour pouvoir estimer l'impact de ces derniers (**Moss, 1980; Repetto, 1985**). Parmi les processus de réponse des systèmes aquatiques, la capacité des particules en suspension à trapper les métaux lourds, substances nutritives, et composés organiques est certes bien établie, et la distribution de ces composés entre phases particulaire et dissoute joue un rôle certain dans

leur régulation environnementale (Santschi, 1984) : Alors que le destin ultime des composés dissous sera l'océan (Broecker et Peng, 1982; Salomons et Förstner, 1984), leur adsorption sur des particules lacustres tendra à les accumuler dans les sédiments. Cependant, l'importance de cet effet est sujet à discussion en raison des processus de transport complexes des particules; d'autre part, les grandes différences existant entre les échelles de temps des processus de transport des composés chimiques font que ces processus sont rarement à l'équilibre, et que les cinétiques de réactions jouent un rôle crucial dans le destin des polluants (Stumm et Morgan, 1981).

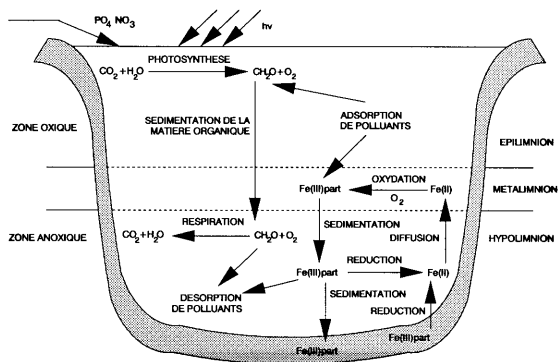


Figure 1.1 : Schématisation d'un lac eutrophe, thermiquement et chimiquement stratifié, avec quelques uns de ses constituants chimiques importants, et leurs réactions principales.

Les lacs eutrophes représentent un cas particulier de la complexité liée à la circulation des espèces particulaires. En effet (Figure 1.1), lors de la stratification physique engendrée par les différences de température dans la colonne d'eau durant la saison chaude, l'augmentation de la photosynthèse dans l'épilimnion, par apport de composés nutritifs, et l'exagération de la consommation d'oxygène dans l'hypolimnion, contribuent à déséquilibrer la répartition des espèces au sein du lac et à créer une stratification chimique participant à l'eutrophisation du milieu (Vollenweider, 1968).

La stratification saisonnière d'un lac à fort déséquilibre entre la biosynthèse et la biodégradation conduit à des processus saisonniers de disponibilité (en zone anoxique) et immobilisation (en zone oxiq) des polluants associés aux espèces particulaires présentant un comportement redox (par exemple fer, manganèse) (Salomons et Förstner, 1984). La nature des particules allochtones, les processus d'adsorption des polluants, de coagulation, sédimentation, et dissolution des particules, sont à l'origine de ces mécanismes de disponibilité-immobilisation qui rendent complexe l'interprétation du rôle des particules.

1.2 BUTS DE CETTE ETUDE

Ce travail s'inscrit dans le contexte des nombreuses démarches entreprises pour élucider la complexité des cycles biogéophysicochimiques des colloïdes et particules dans les eaux naturelles. Il prend comme modèle le lac

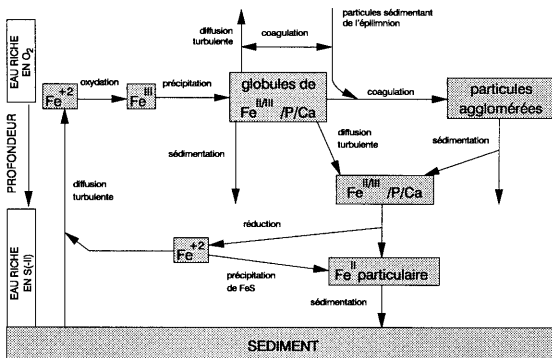


Figure 1.2 : Flux chimiques et physiques hypothétiques dans le cycle du fer à l'interface oxiq-anoxiq.

de Bret, petit système lacustre eutrophe dont les eaux hypolimnétiques sont anoxiques durant l'été.

Nous avons procédé à l'étude physico-chimique de la nature et du rôle du fer particulaire autochtone, susceptible d'intervenir dans le contrôle du cycle des métaux traces et substances nutritives, de par ses capacités d'adsorption, son comportement redox, et ses facultés de transport dans la colonne d'eau. La Figure 1.2 décrit les différents flux potentiels du fer à l'interface oxiq-ue-anoxiq-ue du lac, et de part et d'autre de celle-ci (**Perret et al., 1989**). Nous nous sommes efforcés d'une part de caractériser le fer particulaire autochtone, et d'autre part de mettre en évidence les paramètres importants intervenant dans la détermination d'une partie des flux décrits dans cette Figure, afin d'estimer leur importance relative, et en conséquence leur influence sur la circulation des polluants adsorbés.

Nous avons également développé les méthodes analytiques nécessaires aux études physico-chimiques de terrain reliées aux mécanismes limnologiques complexes de la Figure 1.2.

Expérimentalement, on sait aujourd'hui que seules les méthodes permettant de déterminer la nature et les réactions physico-chimiques des diverses formes d'un élément permettent de déduire son comportement environnemental (**Buffle et al., 1988**); en effet, ce comportement écologique est étroitement relié à la réactivité de l'espèce dans le *continuum* des complexants en milieu aquatique hétérogène. De plus, les méthodologies se doivent d'être non perturbatrices, impliquant d'étudier les espèces sur le terrain, voire *in situ* (**Salomons et Förstner, 1984; Buffle et al., 1988**). Cependant, les nombreux modèles qui ont été développés pour élucider les mécanismes de formation d'espèces macromoléculaires, colloïdales, et particulières (**Stumm et Morgan, 1981; Schneider et Schwyn, 1987**), d'interaction entre particules (**Vold et Vold, 1983; O'Melia, 1985, 1987**), de transport des particules (**Lerman, 1979; Imboden et Schwarzenbach, 1985**), d'adsorption et de complexation de surface des espèces en solution par les phases solides (**Schindler, 1981; Schindler et Stumm, 1987; Westall, 1987**) et de dissolution des espèces particulières (**Stumm et Furrer, 1987; Stone et Morgan, 1987**) concernent des études de laboratoire par trop éloignées des conditions lacustres (forte hétérogénéité du milieu, et concentrations faibles des espèces présentes). Il est par conséquent nécessaire de déve-

opper des méthodologies de terrain, plus représentatives des mécanismes rencontrés dans les eaux naturelles.

La suite de ce Chapitre sera consacrée à une bibliographie sur les particules de fer formées dans les lacs (Section 1.3), ainsi qu'à la description du lac de Bret et à son évolution chimique durant l'été (Section 1.4); les bibliographies sur les méthodes analytiques d'étude des particules sur le terrain et leurs lacunes seront traitées en introduction des Sections correspondantes.

Le Chapitre 2 décrira l'instrumentation utilisée et la méthodologie analytique adoptée pour cette étude.

La caractérisation des particules autochtones de fer sera traitée en détails dans le Chapitre 3 de la manière suivante : Etude du principe physico-chimique et mise au point analytique des processus de filtration pour minimiser les artefacts (Section 3.1), ainsi qu'étude des interactions entre phosphates en solution et particules de fer, et artefacts liés à la mesure des phosphates dissous (Section 3.2); puis, compte tenu des problèmes liés à la filtration, une nouvelle méthodologie de préparation des échantillons, non perturbatrice, sera développée pour la microscopie électronique (Section 3.3); les caractéristiques morphologiques et la composition des particules de fer autochtones seront finalement exposées.

Le Chapitre 4 sera consacré à la dynamique du transport des particules, de la façon suivante : Détermination des coefficients de diffusion turbulente verticale et implications pour la formation et la circulation des particules de fer (Section 4.1), puis caractérisation de la sédimentation des particules de fer autochtones, selon 2 approches expérimentales différentes et une approche limnologique (Section 4.2), et évaluation de la réduction des particules autochtones de fer par les sulfures, selon une approche expérimentale et une approche limnologique (Section 4.3).

Finalement (Chapitre 5), les résultats de cette étude seront discutés dans leur ensemble, dans une conclusion reprenant les observations de chaque Chapitre, et les combinant pour en faire une synthèse limnologique, dans laquelle un modèle sera proposé pour expliquer la formation et l'évolution des particules autochtones de fer.

1.3 PARTICULES DE FER FORMÉES DANS LES LACS

Lors de la stratification thermique d'un lac, la concentration en oxygène dissous est élevée dans les eaux de surface, où la production de matière biologique par photosynthèse prend place (épilimnion oxygène; Figure 1.1), alors que dans les eaux profondes, la décomposition de la matière organique ayant sédimenté conduit à la consommation de l'oxygène, et peut favoriser le développement de conditions réductrices (hypolimnion anoxique). Une situation extrême apparaît lorsque la vitesse d'apport d'oxygène par diffusion dans l'hypolimnion est largement plus faible que la vitesse de consommation d'oxygène; dans ce cas, la concentration en oxygène dissous dans l'hypolimnion devient nulle. L'évolution des conditions réductrices dans l'hypolimnion peut être saisonnière (lacs monomictiques stratifiés en été, lacs dimictiques stratifiés en été et en hiver) ou permanente (lacs meromictiques).

Le comportement redox du fer est fortement relié aux conditions chimiques rencontrées dans les lacs; ainsi, la forme oxydée et insoluble du fer ferrique (Fe(III)) est plus stable dans les eaux oxygènes, et la forme réduite et dissoute du fer ferreux (Fe(II)), est plus stable dans les eaux anoxiques. **Davison (1985)** a modélisé les processus de transport du fer à l'interface redox dans la colonne d'eau ou dans le sédiment : Schématiquement, le Fe^{+2} diffusant d'une strate anoxique dans une strate oxygène est oxydé en Fe(III) particulière, qui, sédimentant vers la strate anoxique, sera susceptible d'être réduit en Fe^{+2} (Figure 1.3), complétant ainsi le cycle redox du fer, déjà décrit par **Mortimer (1941, 1942)**, et **Campbell et Torgersen (1980)**.

Dans les eaux anoxiques, le fer ferreux est présent sous forme d'ion hydraté, mais la sidérite (FeCO_3 ; $\text{pK}_{\text{sp}} \approx 10.5$, **Emerson, 1976**) et la vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{pK}_{\text{sp}} \approx 35$, **Emerson, 1976**), ainsi que le sulfure de fer (FeS ; $\text{pK}_{\text{sp}} \approx 3$, **Davison, 1980**) peuvent précipiter, particulièrement au sein du sédiment (**Manning et al., 1980**; **Nembrini et al., 1982**), bien que leurs produits ioniques soient susceptibles de dépasser la solubilité de ces phases (**Davison, 1989**).

L'oxydation du fer ferreux par l'oxygène est régie par une cinétique de premier ordre pour Fe(II) et O₂, et de second ordre pour OH⁻ (Sung et Morgan, 1980); à 25°C, I = 2mM, et pH = 5-8, la constante de vitesse de l'oxydation est proche de $6 \cdot 10^{+17} \text{M}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ (Davison et Seed, 1983; Millero et al., 1987), et n'est pas affectée par les concentrations lacustres de matières organiques, métaux traces, et phosphates. Dans des conditions lacustres, le temps de demi-vie du Fe⁺² en eau saturée par l'oxygène est compris entre une demi-minute (20°C, I = 1mM, pH = 8) et 1 mois (10°C, I = 10mM, pH = 6) (Davison, 1989); la cinétique d'oxydation peut être accélérée par les processus microbiologiques dans les eaux acides (pH = 5-6; McKnight et al., 1988).

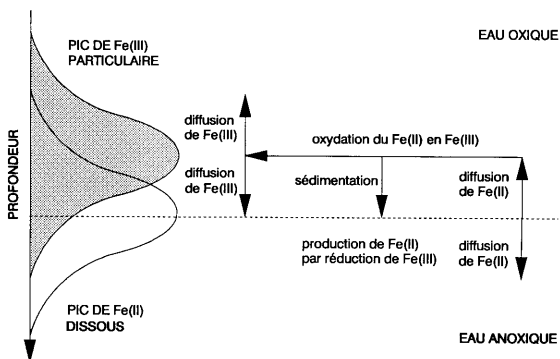


Figure 1.3 : Modèle de Davison (1985) du cycle du fer à l'interface oxiqne-anoxiqne; l'allure des pics de fer particulaire et de fer dissous dépend principalement des vitesses d'oxydation, de réduction, de sédimentation, et de diffusion, ainsi que de l'étendue spatiale de l'interface.

Contrairement aux particules de fer d'origine allochtone ((hydr)oxydes de fer cristallins et argiles, dont l'apport provient principalement des rivières et marginalement de l'atmosphère; Davison et al., 1980; Salomons et Förstner, 1984), le fer ferrique particulaire d'origine autochtone rencontré dans les lacs est amorphe (Tipping et al., 1982), ce qui le rend par conséquent plus

facilement réductible dans l'hypolimnion anoxique que les espèces cristallines du Fe(III).

La charge de surface des hydroxydes de fer, globalement négative, est contrôlée par l'adsorption des acides humiques (Tipping, 1981; Tipping *et al.*, 1981; Tipping et Woof, 1983), ce phénomène ayant pour effet de ralentir les processus de coagulation des particules de fer autochtones; le temps de résidence de cette espèce avant sa sédimentation est estimé à une dizaine de jours (Davison *et al.*, 1980; Laxen et Chandler, 1983).

Les études par microscopie électronique montrent que les particules de fer autochtones sont présentes dans la colonne d'eau sous forme d'entités individuelles (tailles comprises entre 5nm et 3 μ m; morphologies généralement sphériques, ellipsoïdales, et cylindriques), sous forme d'aggrégats (tailles comprises entre 0.1 et 10 μ m), et, dans une moindre mesure, associées à des argiles et débris biologiques (Schwertmann et Fischer, 1973; Tipping *et al.*, 1981, 1982; Laxen et Chandler, 1983; Hilton *et al.*, 1985; Leppard *et al.*, 1988; De Vitre *et al.*, 1988).

Les particules de fer autochtones présentes dans la colonne d'eau contiennent des quantités élevées de matières organiques, particulièrement des acides humiques (Tipping *et al.*, 1981; Sholkovitz et Copland, 1982a, 1982b), ainsi que du calcium et du phosphore (sous forme de phosphates), en quantités importantes (De Vitre *et al.*, 1988; Leppard *et al.*, 1988); ces particules peuvent contenir jusqu'à 50% de fer ferreux (De Vitre *et al.*, 1988).

De par leurs tailles et densités inférieures aux argiles, les hydroxydes de fer amorphes sont généralement présents en quantités faibles dans les matières sédimentant, mais ils peuvent contribuer pour une part non négligeable à l'élimination des espèces nutritives (Giovanoli *et al.*, 1980) et des métaux traces (Sigg, 1987; Sigg *et al.*, 1987) présents dans la colonne d'eau.

Lorsque les eaux sont oxiques, le fer particulaire est généralement détecté à la surface du sédiment (Hilton *et al.*, 1986; Belzile *et al.*, 1989); sa réduction dans le sédiment anoxique est parfois empêchée par la formation d'une couche protectrice à sa surface (Davison et Dickson, 1984), mais le Fe⁺² est habituellement présent dans l'eau interstitielle, et, s'il diffuse dans la

colonne d'eau, il peut être rapidement oxydé et réimmobilisé sur le sédiment (**Davison *et al.*, 1982a**).

Dans les lacs stratifiés, les particules de fer autochtones sujettes à la sédimentation sont transportées vers les couches d'eau profondes anoxiques, et peuvent y être réduites en Fe^{+2} , ou se déposer à la surface du sédiment, où elles seront réduites d'autant plus facilement que l'anoxie y est bien établie (**Davison, 1989**), permettant au Fe^{+2} produit de diffuser vers les strates d'eau supérieures.

En début d'été, lorsque la stratification du lac est saisonnière, la réduction du Fe(III) particulaire dans l'hypolimnion anoxique ne permet pas toujours de détecter Fe^{+2} en solution, car celui-ci peut être rapidement réoxydé par les nitrates encore présents (**Heaney *et al.*, 1986**) ou les oxydes de manganèse sédimentant depuis l'interface oxygène/anoxique (**De Vitre, 1986**); cependant, lorsque la zone anoxique augmente durant la saison estivale, la concentration de Fe^{+2} dans les eaux profondes peut croître rapidement, alors que celle de fer particulaire diminue. Lorsque les conditions réductrices ont suffisamment évolué, il est possible de mettre en évidence dans l'hypolimnion la présence de FeS particulaire amorphe, formé par la réduction des hydroxydes de fer réactifs en présence de sulfures (**Davison et Heaney, 1978; Zali, 1983; De Vitre, 1986**). Le sulfure de fer peut également former une couche protectrice à la surface des hydroxydes de fer autochtones, les protégeant de la réduction (**Mayer *et al.*, 1982; De Vitre *et al.*, 1988**). Une espèce labile de sulfure de fer colloïdal est également détectable par polarographie (**Davison, 1977; De Vitre, 1986; Davison *et al.*, 1988**). En automne, lors de la déstratification du lac, le Fe^{+2} peut être rapidement oxydé, et la concentration en Fe(III) autochtone augmente temporairement, avant que cette espèce ne sédimente et ne soit diluée dans la colonne d'eau (**Davison *et al.*, 1980**).

Les flux de sédimentation des particules de fer autochtones dans la colonne d'eau, et de libération de Fe^{+2} du sédiment vers la colonne d'eau, ont des valeurs habituellement semblables, et inférieures à $30\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{jour}$ (**Davison *et al.*, 1980, 1982a; Cook, 1984; Sigg *et al.*, 1987**).

1.4 LE LAC DE BRET ET SON EVOLUTION CHIMIQUE

*"...quand s'y reflète si
fidèlement la courbe
harmonieuse des collines
piquetées de jeunes arbres..."*
(Muller, 1982).

1.4.1 SITUATION

Le lac de Bret, servant de réservoir d'eau potable à la ville de Lausanne distante de quelque 10km, est situé sur la commune de Puidoux (canton de Vaud), dans un sillon creusé dans la molasse, aux extrémités duquel on trouve des dépôts glaciaires formant barrage; cette moraine trouve son origine dans l'ancien glacier du Rhône. Le lac, à une altitude de 672m, est flanqué dans une dépression entre la Tour-de-Gourze (927m) et le Mont-Pélerin (1080m).

Dès 1875, les eaux du Grenet sont artificiellement introduites à l'extrémité septentrionale du lac par une conduite souterraine, et en 1922, des travaux supplémentaires permettent de relever le niveau du lac de 5m environ, avec pour effet le submergement des rives marécageuses. L'eau du lac de Bret est prélevée à son extrémité méridionale dès 1876, à environ 5m au-dessus du fond, et, dès 1928, une station de filtration proche est installée, qui permet encore aujourd'hui l'amenée des eaux traitées à Lausanne. L'historique détaillé du lac de Bret a été donné par **Zali (1983)**, et on trouvera des informations supplémentaires chez **Muller (1982)**, **De Vitre (1986)**, et **Zumstein (1989)**.

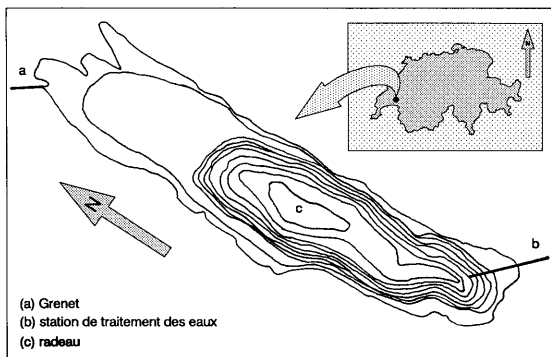
1.4.2 CARACTERISTIQUES GENERALES

La Table 1.1 résume les caractéristiques principales du lac de Bret, présenté en Figure 1.4, et de son bassin versant. Les données bathymétriques du lac sont présentées dans la Table 1.2.

Table 1.1 : Données morphologiques et hydrologiques du lac de Bret et du bassin versant.

longueur maximum	1600 m	altitude	672 m
largeur maximum	380 m	bassin versant du lac	$2 \cdot 10^6 \text{ m}^2$
profondeur maximum	20 m	bassin versant du Grenet	$2.13 \cdot 10^7 \text{ m}^2$
surface maximum	$5 \cdot 10^5 \text{ m}^2$	précipitations annuelles	1.2 m
volume maximum	$4.565 \cdot 10^8 \text{ m}^3$	temps de résidence moyen	1 an

L'état eutrophe avancé du lac est causé principalement par les apports de phosphore provenant des engrais agricoles, utilisés dans tout le bassin versant du lac et du Grenet; pour cette raison, l'interdiction fédérale, dès 1986, d'utilisation des phosphates dans les détergents, n'a eu qu'un impact minime sur l'état d'eutrophisation du lac. Il a aussi été avancé que le facteur limitant la productivité serait la radiation solaire ou les nitrates (Dupertuis *et al.*, 1980). Le lac n'est que marginalement touché par les pollutions en métaux lourds et composés organiques toxiques, ce qui en fait un lieu privilégié pour les études limnologiques.

**Figure 1.4 :** Contours bathymétriques du lac de Bret, arrivée et sortie d'eau, et point d'échantillonnage pour cette étude; les courbes sont espacées de 2m.

Le lac n'est qu'occasionnellement dimictique, et sa stratification thermique estivale génère un hypolimnion anoxique, tandis que l'épilimnion est continuellement mélangé sous l'action des vents circulant rapidement dans l'axe nord-sud sur la longueur du lac, et augmentant la turbidité des eaux par remise en suspension des sédiments dans la partie septentrionale, peu profonde.

Table 1.2 : Surface S_z et volume $V_{\Delta z}$ des strates d'eau du lac de Bret aux profondeurs z ; les surfaces ont été calculées en supposant que le lac est formé d'un empilement de cônes tronqués.

profondeur z [m]	surface S_z $\cdot 10^3$ [m ²]	volume $V_{\Delta z}$ $\cdot 10^3$ [m ³]	volume cumulatif $\Sigma V_{\Delta z} \cdot 10^3$ [m ³]
0	500	-	-
1	480	490	490
2	461	470	960
3	419	440	1400
4	378	398	1798
5	308	342	2140
6	262	285	2425
7	234	248	2673
8	216	225	2898
9	198	207	3105
10	192	195	3300
11	178	185	3485
12	172	175	3660
13	158	165	3825
14	152	155	3980
15	139	145	4125
16	126	132	4257
17	111	118	4375
18	84	97	4472
19	54	68	4560
20	5	25	4565

1.4.3 EVOLUTION CHIMIQUE

Dans les pages qui suivent sont donnés les profils typiques en oxygène, température, et pH, fer et phosphates, ainsi que calcium et alcalinité, pour les saisons 1986 à 1988.

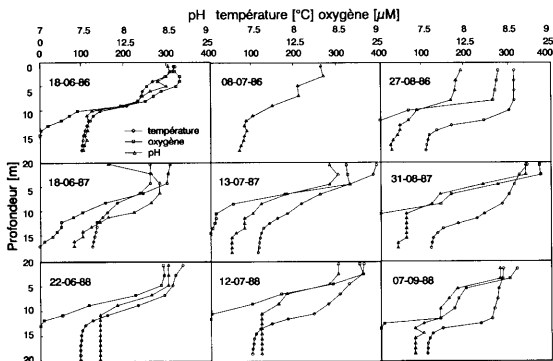


Figure 1.5 : Evolution des profils en oxygène dissous, température, et pH durant les étés 1986, 1987, 1988.

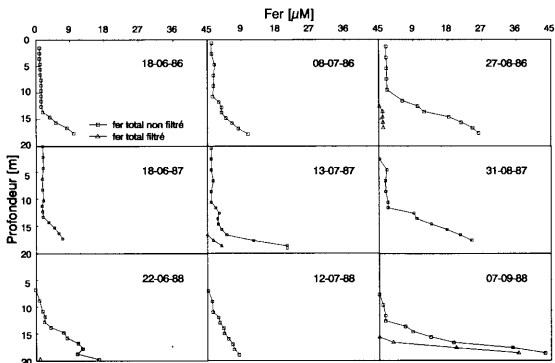


Figure 1.6 : Evolution des profils en fer total non filtré, et fer total filtré durant les étés 1986, 1987, 1988.

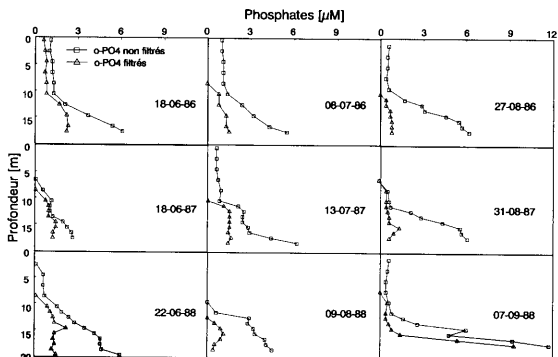


Figure 1.7 : Evolution des profils en ortho-phosphates non filtrés, et ortho-phosphates filtrés durant les étés 1986, 1987, 1988.

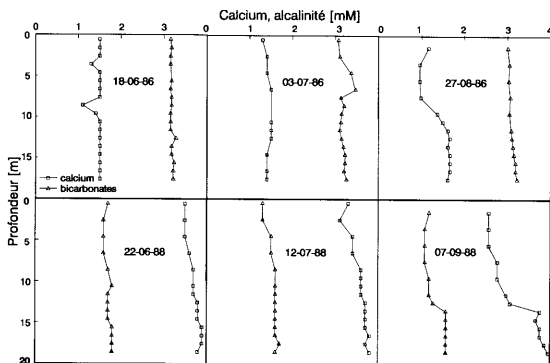


Figure 1.8 : Evolution des profils en calcium et alcalinité durant les étés 1986 et 1988.

Le niveau du lac est sujet à de fortes variations, causées par le débit saisonnier variable des eaux du Grenet et les prélèvements effectués par la station de traitement des eaux. Ces variations de niveau expliquent que les profils ne débutent pas toujours à la cote maximale de la surface du lac, définie comme $z = 0\text{m}$.

2 INSTRUMENTATION ET METHODOLOGIE ANALYTIQUE

Les méthodologies développées pour la microscopie électronique et la filtration, ainsi que la cinétique de réduction et la sédimentation, seront discutées en détails dans les Chapitres correspondants.

2.1 INSTRUMENTATION

SPECTROPHOTOMETRIE ATOMIQUE

Les analyses par absorption atomique avec flamme air-acétylène et par émission de flamme ont été effectuées au moyen d'un spectrophotomètre Pye Unicam SP1900, ou d'un spectrophotomètre Pye Unicam SP9.

Pour les dosages de concentrations inférieures à $0.4\mu\text{M}$, l'absorption atomique sans flamme a été utilisée, avec les modules Perkin Elmer suivants : Spectrophotomètre avec four graphite 2280 muni d'une lampe de correction du bruit de fond au deutérium, échantillonneur automatique AS-1

(injections de 20 μ l de solution dans le four graphite), et programmeur HGA-500.

Des lampes à cathode creuse Cathodeon et Pye Unicam ont été utilisées sur les spectrophotomètres.

SPECTROPHOTOMETRIE MOLECULAIRE

En laboratoire, les spectrophotomètres UV-visible Varian 634 et Pye Unicam SP8-100 ont été utilisés. Certaines analyses de routine en laboratoire portant sur de longues séries d'échantillons ont parfois été effectuées sur une chaîne Technicon Autoanalyzer II composée d'un échantillonneur automatique, d'une pompe péristaltique à voies multiples, d'un colorimètre à filtres interchangeables, et d'un enregistreur.

Sur le terrain, les spectrophotomètres Varian 634 (alimenté par un générateur portable Honda 220V alternatif) et Merck LMC-Spectroquant I (fonctionnant sur 12V), ont été utilisés. Pour certaines applications qualitatives ou semi-quantitatives, un colorimètre Hash DR-EL/2 (fonctionnant sur 6V) a également été employé sur le terrain.

MESURE DU CARBONE ORGANIQUE

Un analyseur Beckman Model 915 TOC a été utilisé pour les dosages de carbone organique total et dissous; il était muni d'une colonne d'oxyde de cobalt sur céramique permettant l'oxydation du carbone organique à 950°C; le CO₂ produit était transporté par un flux d'oxygène à 200ml/min vers un détecteur IR Horiba PIR 2000 connecté à un enregistreur Metrohm Labograph E478. Les échantillons de 50 μ l étaient injectés avec une seringue Hamilton CR700-50.

pH-METRIE

Les mesures de pH ont été effectuées en laboratoire avec un pH-mètre digital Metrohm E603, et sur le terrain avec un pH-mètre Metrohm portable E604 fonctionnant sur 9V. Une burette automatique Metrohm Dosimat E535 connectée à un titrateur à point de consigne Metrohm Titrator E526 a été employée pour les dosages routiniers de l'alcalinité.

Les électrodes de verre combinées Metrohm EA121 (mesures en laboratoire), EA162/2 (mesures sur le terrain), et Ingold 405-503 (montée dans une

sonde pour eaux profondes Ingold 503 pour les mesures *in situ*) étaient connectées aux différents pH-mètres.

MESURES DE L'OXYGENE ET DE LA TEMPERATURE

L'oxygène dissous et la température ont été déterminés *in situ* au moyen d'une sonde polarographique-thermistance Orbisphere 21121/3713, connectée à une unité autonome de mesure Orbisphere 2607.

VOLTAMMETRIE

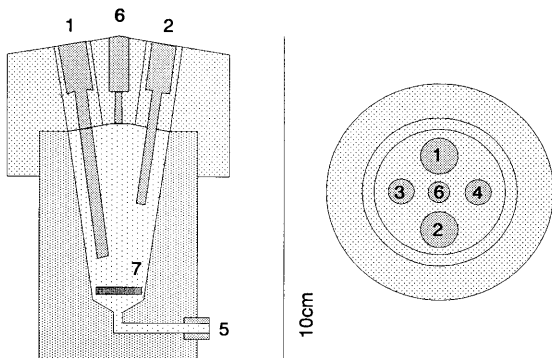


Figure 2.1 : Cellule voltammétrique en plexiglas; (1) électrode de référence, (2) électrode de travail, (3) électrode auxiliaire, (4) septum, (5) entrée de solution et maintien de la pression, (6) purge, (7) agitateur.

Les mesures voltammétriques en laboratoire et sur le terrain ont été effectuées avec les systèmes impulsionnels suivants :

- EG&G Princeton Applied Research 384, relié à une table traçante Houston Instrument Hiplot.
- Tacussel PRG5, relié à un contrôleur de tension Aries 2000 et à une table traçante Hewlett Packard HP7015B.

- Metrohm E506 relié à un stand E554 supportant une cellule conventionnelle en verre Metrohm EA875, et permettant de travailler avec une électrode à goutte de mercure tombante.

Une cellule voltammétrique en plexiglas a été développée dans nos laboratoires (Figure 2.1) dans le but de permettre des mesures en absence d'atmosphère gazeuse au-dessus de la solution. La cellule pouvait être pressurisée jusqu'à 2atm pour éviter la décompression des gaz dissous et la formation de bulles.

Le système d'électrodes était le suivant : Electrode de référence Metrohm EA441/5 Ag/AgCl/KCl_{sat}/KNO₃ 0.1M, électrode de travail à goutte de mercure stationnaire avec microdoseur Metrohm EA290/1 (pour la cellule en plexiglas), électrode de travail à goutte de mercure tombante (pour la cellule en verre), et électrode auxiliaire en fil de platine; dans le cas de la cellule en plexiglas, les électrodes étaient vissées sur le couvercle de la cellule. Pour le système PAR 384, l'électrode de référence était reliée à l'unité impulsionnelle par l'intermédiaire d'un électromètre fabriqué dans nos laboratoires.

Lors des études sur le terrain, un générateur portable Honda 220V alternatif permettait d'alimenter les unités voltammétriques.

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

La microscopie électronique à transmission d'échantillons synthétisés a été effectuée sur différents instruments : Philips EM-301, Zeiss EM-902 et Hitachi H600 au Polytechnicum de Zürich, ainsi que Zeiss EM-109 à l'Université de Genève, et Philips EM-300 à l'Université de McMaster, Hamilton, Canada. Les études par microscopie électronique à transmission avec analyse élémentaire par fluorescence aux rayons X à dispersion d'énergie ont été effectuées à l'Université de McMaster, Hamilton, Canada, sur un microscope ISI DS-130 à deux étages, équipé d'un module à balayage et transmission connecté à une sonde γ -PGT/System 4.

Lors de la préparation directe de films d'échantillons (voir la Section 3.3.3), une microcentrifugeuse (Figure 2.2) construite dans nos laboratoires, et fonctionnant sur 12V à vitesse variable (maximum 7000t/min, force centrifuge équivalente à 200g) était employée.

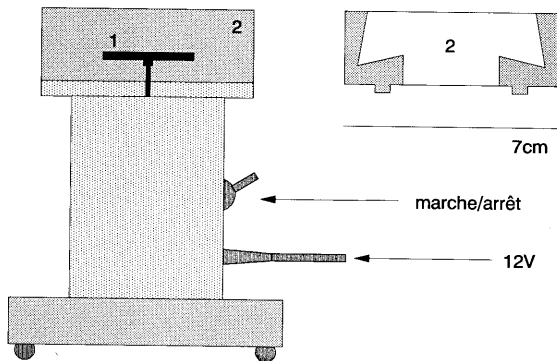


Figure 2.2 : Microcentrifugeuse horizontale pour la préparation de films de Nanoplast; (1) plateau porte-échantillons, (2) anneau amovible anti-projections.

FILTRATION

Différentes unités de filtration ont été employées, selon le type de séparation choisi :

- Pour les filtrations effectuées afin de distinguer opérationnellement entre espèces dissoutes et particulaires, des blocs filtrants en plexiglas, fabriqués dans nos laboratoires, et accueillant des membranes de diamètre 90mm, ont été utilisés; ces blocs étaient directement connectés à la sortie d'une pompe péristaltique de prélèvement, afin de filtrer les échantillons en continu immédiatement après leur prélèvement, sans contamination par l'oxygène de l'air.
- Pour les études systématiques du comportement des particules de fer lors de filtrations, une cellule de volume moyen (Figure 2.3), et 3 cellules de faible volume (Figure 2.4), conçues

en plexiglas dans nos laboratoires, ainsi que différentes cellules Amicon, ont été employées.

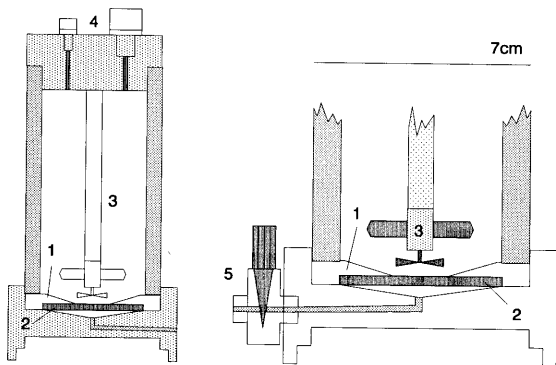


Figure 2.3 : Cellule de filtration de volume moyen (300ml) en plexiglas; (1) bague porte-membrane interchangeable, (2) plaque poreuse, (3) barre d'agitation avec hélice, (4) entrées de solution et de gaz, (5) vanne de réglage du débit de sortie du filtrat (volume mort = 0.5ml).

L'agitation de la cellule de volume moyen était assurée par un barreau magnétique monté sur une colonne fixe, et auquel était solidarisée une hélice proche de la membrane. Des bagues porte-membrane, interchangeables, permettaient d'introduire des membranes de diamètre 25mm ou 47mm dans la cellule de filtration. La vanne, en plexiglas avec pointe en teflon, autorisait des débits supérieurs à $500\mu\text{l}/\text{min} \pm 10\%$.

L'agitation des cellules de faible volume était assurée par un barreau magnétique serti librement. Les débits de sortie ($0.01\text{-}2\text{ml}/\text{min} \pm 1\%$) étaient obtenus au moyen de vannes micrométriques Nupro en laiton.

Dans tous les cas, l'entraînement des barreaux d'agitation était assuré par un agitateur magnétique fonctionnant sur 12V.

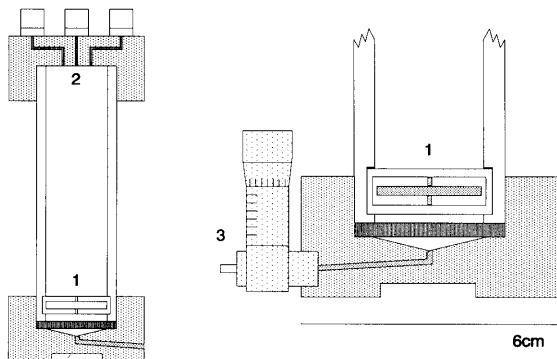


Figure 2.4 : Cellule de petit volume (40ml) en plexiglas; (1) barre d'agitation serti, (2) entrées de solution et de gaz, (3) vanne de réglage du débit de sortie du filtrat (volume mort = 0.1ml).

2.2 PRODUITS CHIMIQUES

SOLUTIONS DIVERSES

Les tampons pH = 4.0, pH = 7.0, pH = 9.0, les solutions standardisées de Fe^{+3} 17.9mM, Mn^{+2} 18.2mM, Ca^{+2} 24.95mM, Na^{+} 43.5mM, ainsi que HCl, HNO_3 , NaOH 0.1M provenaient de la maison Merck.

Les composés solides utilisés pour préparer des solutions stock, des réactifs ou des électrolytes provenaient des maisons Merck et Fluka, et étaient de qualité *pro analysis*. Les solutions d'acides et de bases concentrés provenaient de la maison Fluka (qualité *pro analysis*) et de la maison Merck (qualité *suprapur*).

Les composés solides étaient dissous dans de l'eau bidistillée, ou de l'eau déionisée préparée sur une installation Millipore Milli-Q.

Les gaz N_2 , O_2 , CO_2 , de haute pureté (99.99%), provenaient de la maison Carbagas.

Le mercure était distillé par la maison Siegfried.

PRODUITS DE SYNTHÈSE

Pour le développement des méthodes de microscopie électronique, certains échantillons de particules synthétisées ont été utilisés; il s'agit de :

- Particules d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de tailles proches de 50nm, préparées à l'EAWAG Dübendorf par S. Banwart selon la procédure de **Penners (1985)**.
- Noyaux de condensation d'hydrolyse de Fe^{+3} , dans un électrolyte composé de tris 0.1M/imidazole 0.4M pour les noyaux proches de 10-20nm, ou de tris 0.5M pour les noyaux proches de 2nm, et préparés au Polytechnicum de Zürich par U. von Gunten.
- Particules de ferritine cationique de rate de cheval, obtenues chez Sigma Chemical, en solution NaCl 0.15M, et de tailles proches de 7nm.
- Particules d'hydroxyde de fer, et d'hydroxophosphate de fer, de caractéristiques semblables aux particules autochtones du lac de Bret. Ces particules ont également été utilisées pour des expériences de filtration et de sédimentation en laboratoire; leur synthèse est décrite en détails dans les Sections correspondantes.

2.3 METHODOLOGIE ANALYTIQUE

2.3.1 ECHANTILLONNAGE

Les échantillons ont été prélevés sur le lac de Bret au moyen d'une pompe péristaltique dont l'une des extrémités du tuyau nylon était connectée à la sonde d'eau profonde Ingold de mesure du pH, lestée d'un poids. Cette sonde, à laquelle était couplée la sonde Orbisphère de mesure de l'oxygène dissous et de la température, était plongée à la profondeur désirée au moyen d'une corde étalonnée.

Avant chaque prélèvement, le système tuyau-pompe péristaltique était purgé 3 à 4 minutes avec l'eau de la profondeur d'intérêt (volume du tuyau de longueur fixe : 500ml; débit de la pompe : 250ml/min).

A la sortie de la pompe péristaltique, la seconde extrémité du tuyau était divisée en deux voies : D'une part une sortie directe permettant de prélever des échantillons non filtrés, directement dans des tubes de polypropylène ou de polystyrène, contenant HCl *suprapur* (concentration finale environ 10mM), et d'autre part une sortie branchée sur une membrane de filtration de porosité 0.45 μ m (Schleicher & Schüll, nitrate de cellulose); dans ce cas, le filtrat était dirigé directement dans des tubes contenant HCl, ainsi que dans certains tubes non acidifiés pour les analyses de l'alcalinité.

Les échantillons étaient conservés dans une glacière portative, à l'abri de la lumière, jusqu'au retour au laboratoire. Dans les délais les plus brefs (3-18h), les analyses mentionnées plus loin étaient effectuées.

2.3.2 ANALYSES

DOSAGE DU FER TOTAL

Les dosages du fer total dans les échantillons acidifiés ont été effectués par absorption atomique avec flamme ou four graphite dans les conditions optimales de réglage des instruments, et par colorimétrie (voir page 26).

DOSAGE DU FER FERREUX

Les dosages du Fe(II) par colorimétrie ont été effectués de 2 manières.

- Méthode ortho-phénanthroline (**APHA, 1976**) : A 5ml d'échantillon acidifié sont ajoutés 2ml de solution fraîche de 1,10-phénanthroline 0.1% (p:v) puis 1ml de tampon CH₃COOH/CH₃COONH₄ 15M pH = 4.7. L'absorbance est déterminée à 510nm. Par cette méthode, le coefficient d'extinction molaire du complexe Fe(II)(o-phen)₃ est proche de 8000 l/mol-cm, et bien que certains auteurs préconisent des agents masquant l'interférence due au Fe(III) (**Tamura *et al.*, 1974**; **Fadrus et Maly, 1975**; **Macalady *et al.*, 1982**), le dosage de

Fe(II) n'est pas perturbé pour autant que la concentration en Fe(III) soit inférieure à $100\mu\text{M}$.

- **Méthode ferrozine (Stookey, 1970; Landing et Westerlund, 1988)** : A 5ml d'échantillon acidifié sont ajoutés 50 μl de tampon $\text{CH}_3\text{COONH}_4/\text{NH}_3$ 5M pH = 5.5, puis 50 μl de solution de ferrozine (sel monosodium de l'acide 3-(2-pyridyl)-5,6-diphényl-1,2,4-triazine-4',4''-disulfonique) 10mM. L'absorbance est déterminée à 562nm. Cette procédure est beaucoup plus sensible (ϵ du complexe Fe(II)(ferrozine)₃ proche de 30000 l/mol-cm) et spécifique (pas d'interférence causée par le Fe(III)) que la procédure à l'o-phénanthroline, et permet donc d'effectuer des dosages de Fe(II) à de faibles concentrations ($\approx 0.1\mu\text{M}$) en toute sécurité. C'est d'ailleurs la procédure à la ferrozine qui est requise lors de l'utilisation de la chaîne d'analyse Technicon pour les analyses en continu de grandes séries d'échantillons (Figure 2.5), au moyen d'un filtre à 535nm.

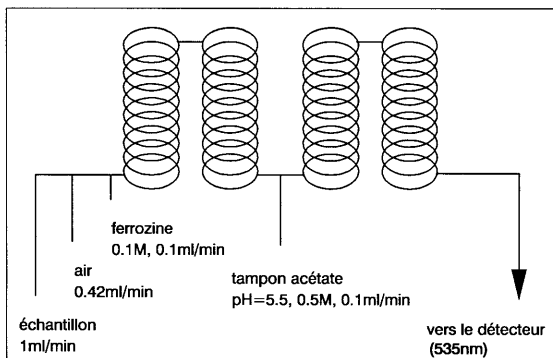


Figure 2.5 : Circuit de dosage de Fe(II) par la chaîne d'analyse Technicon.

Lors de dosages de Fe total par les méthodes colorimétriques décrites ci-dessus, un ajout de $\text{H}_2\text{NOH}\cdot\text{HCl}$ (dilution finale 0.1% (p:v); chauffage à

70°C durant 2 heures) est préalablement effectué dans les échantillons acidifiés, afin de réduire le Fe(III) en Fe(II); dans ce cas, les résultats sont identiques à ceux obtenus par absorption atomique.

D'autre part, les absorbances sont déterminées par rapport aux échantillons acidifiés n'ayant pas reçu de réactif, pour tenir compte de la turbidité engendrée par les particules, particulièrement dans les échantillons non filtrés prélevés dans l'épilimnion. Les étalonnages sont effectués à partir d'une solution stock de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ acidifiée à pH = 2 avec HCl.

DOSAGE DES PHOSPHATES

Avec les spectrophotomètres classiques, les phosphates ont été dosés selon la méthode au bleu de molybdène (APHA, 1976) (H_2SO_4 2.5M/ $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 70mM/ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 25mM/acide ascorbique 100mM; 1 volume de réactif + 1 volume d'éthanol + 20 volumes d'échantillon acidifié) à 710nm avec une sensibilité élevée (ϵ proche de 15000 l/mol-cm).

Les étalonnages sont effectués à partir d'une solution stock de NaH_2PO_4 préparée fraîchement.

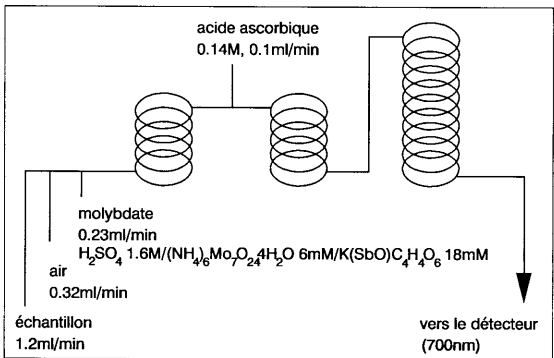


Figure 2.8 : Circuit de dosage des phosphates par la chaîne d'analyse Technicon.

Une modification de cette méthode a été utilisée pour les dosages avec la chaîne d'analyse en continu Technicon (Figure 2.6) à 700nm (**Stainton et al., 1977**) mais sans thermostatisation du circuit.

DOSAGE DES SULFURES

Ce dosage par colorimétrie a été effectué sur le terrain, dès la prise des échantillons, afin d'éviter les pertes en sulfures lors de la conservation jusqu'au laboratoire (**De Vitre, 1986**).

Un jeu de réactifs prêts à l'emploi Merck Spectroquant a été utilisé pour déterminer les sulfures, mais avec une légère modification : Le premier des trois réactifs (N,N'-diméthyl-1,4-phénylènediamine) est placé dans le tube d'échantillonnage non acidifié avant le prélèvement, et l'échantillon est envoyé directement dans ce tube, sans ou après filtration, à la sortie de la pompe de prélèvement, pour minimiser les éventuelles pertes par dégazage de H₂S.

La sensibilité de la méthode est excellente (ϵ à 665nm proche de 20000 l/mol-cm).

L'étalonnage se fait à partir d'une solution de sulfure de sodium fraîchement préparée dans H₂O désaérée, standardisée par titration de l'excès de I₂ ajouté, avec Na₂S₂O₃.

DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE

Les échantillons acidifiés sont désoxygénés durant 10min par un bullage d'azote, afin d'éliminer les bicarbonates, sous forme de CO₂, avant d'être injectés dans le four. Les étalonnages (0.5-6mg/l de carbone organique) sont obtenus à partir d'une solution stock de phthalate de potassium.

DOSAGE DE L'ALCALINITE

Les échantillons filtrés, non acidifiés (volume = 10ml), sont titrés par une solution de HCl 10mM avec le titrateur automatique, jusqu'à la valeur de point de consigne de pH = 4.5. Dans le cas du lac de Bret, l'alcalinité est exprimée par la concentration en HCO₃⁻, considérant que les autres ions généralement responsables de l'alcalinité sont présents en concentrations nettement inférieures au bicarbonate.

DOSAGES DU CALCIUM ET DU SODIUM

Les échantillons filtrés et acidifiés sont dilués avant leur dosage par absorption atomique avec flamme (Ca^{+2}), ou émission de flamme (Na^{+}).

DOSAGE DU MANGANESE

Les échantillons acidifiés avec HCl 10mM, non filtrés et filtrés, sont dosés par absorption atomique avec flamme.

2.3.3 SPECIATION MULTI-METHODES

La combinaison de méthodes analytiques courantes permet de fournir des informations détaillées sur la nature et le comportement chimique des

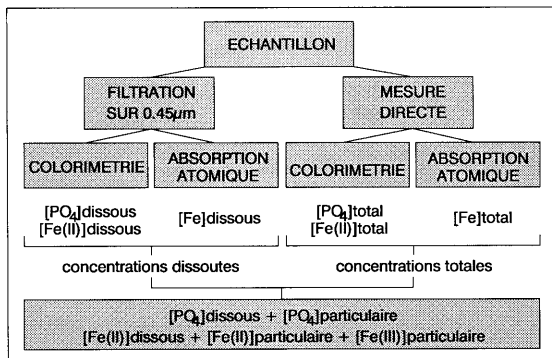


Figure 2.7 : Schéma de la spéciation multi-méthodes utilisée dans ce travail.

espèces en solution. L'approche de la spéciation multi-méthodes sur des échantillons aqueux naturels a été décrite en détails par **De Vitre (1986)**, **Buffie et al. (1987)**, et **De Vitre et al. (1988)**; pour mémoire (Figure 2.7), cette

approche consiste à discriminer d'une part les états redox (Fe(II) et Fe(III)), et d'autre part les tailles opérationnelles (dissous, colloïdal, particulaire) d'une espèce donnée.

Les échantillons acidifiés, filtrés et non filtrés, dosés par absorption atomique, permettent d'obtenir respectivement les concentrations en Fe(II+III) dissous, et total; de plus, les échantillons acidifiés, filtrés et non filtrés, dosés par colorimétrie, permettent d'obtenir respectivement les concentrations en Fe(II) dissous et total. La différence entre les dosages effectués sur les échantillons non filtrés et les échantillons filtrés permet de trouver la concentration en Fe particulaire, alors que la différence entre les dosages effectués par absorption atomique et par colorimétrie permet de trouver la concentration en Fe(III).

Par analogie au fer, on différencie les autres espèces particulières (MnO_x , o-PO_4 particulaire, FeS) et dissoutes (Mn(II) , o-PO_4 , S(-II)), sur la base opérationnelle de la filtration. L'utilisation de la voltammétrie, en combinaison avec les méthodes spectrophotométriques, permet de distinguer les espèces électroactives (Fe^{+2} , Fe_2S_2 , HS^- , Mn^{+2}) des espèces colloïdales et particulières.

3 CARACTERISATION DES PARTICULES DE FER AUTOCHTONES

Ce Chapitre est consacré à la caractérisation physico-chimique des particules de fer formées dans le lac de Bret.

Etant donné qu'il est fréquemment recouru aux procédures de filtration pour séparer les phases particulaires des espèces en solution, la première Section traitera des problèmes associés à la filtration des particules de fer autochtones. Il sera démontré d'une part que la filtration conduit à des artefacts importants si les paramètres qui la régissent ne sont pas soigneusement optimisés, et d'autre part que la microscopie électronique à transmission permet de confirmer les résultats des analyses chimiques effectuées lors des expériences de filtration; les observations de cette étude sont en accord avec un modèle (modèle de la polarisation de concentration), qui sera discuté dans cette Section.

La seconde Section estimera l'importance des artefacts causés par la filtration de solutions de particules de fer, sur la discrimination entre les phosphates dissous et les phosphates associés aux particules. Les expériences de filtration, menées en laboratoire avec des particules de fer

synthétisées, seront effectuées dans des conditions proches des conditions de filtration sur le terrain; il sera montré que certaines précautions sont nécessaires pour éviter de fausser la spéciation des phosphates.

La troisième Section sera consacrée à la caractérisation des particules de fer autochtones par la microscopie électronique. Associée à des méthodes non perturbatrices et rapides de préparation des échantillons, la microscopie électronique à transmission permettra de déterminer les morphologies et les tailles des particules de fer jusqu'à l'échelle nanométrique. Au moyen d'une sonde de fluorescence aux rayons X connectée au microscope électronique, il sera possible d'identifier les constituants majeurs des particules de fer, et de mettre en évidence l'existence d'une entité chimique bien définie; la méthodologie présentée s'avère être une alternative intéressante aux méthodes conventionnelles de caractérisation faisant intervenir la filtration. Finalement, l'entité particulaire de fer isolée dans le lac sera comparée aux particules de fer caractérisées par différents auteurs, ainsi qu'à un modèle décrit dans la littérature basé sur des expériences d'hydrolyse du fer dans différents milieux; des informations complémentaires, obtenues par voltammétrie, étayeront la discussion. Il sera avancé que l'espèce autochtone riche en fer du lac de Bret est similaire au prototype défini dans le modèle.

3.1 FILTRATION DES PARTICULES DE FER : ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE, ARTEFACTS, ET CONDITIONS OPTIMALES

3.1.1 INTRODUCTION THEORIQUE

Les travaux de **Friedlander (1977)** ont mis en évidence l'importance de la caractérisation des distributions de tailles des aérosols pour la compréhension de la science atmosphérique. De manière analogue, les distributions de tailles des particules dans les systèmes aquatiques, et les relations entre leur taille et leur nature physico-chimique reflètent les processus physiques

et chimiques (cristallisation, agglomération, sédimentation, dissolution) qui contrôlent leur circulation (**Stumm et Morgan, 1981**). Or, les méthodes usuelles de caractérisation des tailles de particules (compteurs à impédance de type Coulter Counter, diffraction de la lumière, microscopie électronique à balayage) nécessitent le plus souvent une étape d'échantillonnage incluant un fractionnement et/ou une préconcentration des particules présentes dans le milieu (**Simpson, 1982**).

Les méthodes de fractionnement permettant d'acquérir des informations sur ces distributions de tailles sont peu nombreuses (**Simpson, 1982; De Mora et Harrison, 1983; Salbu et al., 1985**). La majeure partie des études sur ce sujet utilisent les méthodes de centrifugation (**Benes et Steinnes, 1975; Benes et al., 1976; Duinker et al., 1979; Salim et Cooksey, 1981; Buffle, 1988**), ou de filtration (**Kennedy et al., 1974; Hoffmann et al., 1981; Danielsson, 1982; Laxen et Chandler, 1982, 1983; Salbu et al., 1985; De Vitre, 1986; Osaki et al., 1986; De Vitre et al., 1987**) avec plus ou moins de succès.

Ces deux méthodes présentent des problèmes importants. Ceux de la filtration sont discutés en détails ci-dessous. Quant à la centrifugation, elle génère aussi des artefacts, causés par les effets de coagulation dans le tube, et la modifications des conditions chimiques à l'extrémité du tube de centrifugation (variations de pH ou de pressions partielles en gaz dissous dues à l'accumulation des micro-organismes dans le culot); de plus, elle ne permet pas une sélectivité de tailles pour les particules plus grandes que $0.1\mu\text{m}$ (**Kavanaugh et al., 1977; Salim et Cooksey, 1981**). Si l'on ajoute à cela la plus grande complexité instrumentale de la centrifugation par rapport à la filtration, en particulier pour les études de terrain, il n'est pas surprenant que la filtration reste encore la technique de fractionnement la plus utilisée en limnologie.

Par conséquent, la filtration représente une étape quasi inévitable dans les études des échantillons lacustres, malgré ses limitations importantes et les artefacts qu'elle génère. De manière assez paradoxale, la filtration est utilisée en limnologie depuis une trentaine d'années, sans qu'une étude systématique ait été effectuée sur son principe et ses artefacts. La théorie de filtration, ses mécanismes physico-chimiques, et ses problèmes afférents, ont été surtout étudiés dans les domaines industriels de la chimie alimentaire (**Sourirajan et Matsuura, 1985**) et du traitement des eaux

(Stumm et O'Melia, 1971; Tinghui *et al.*, 1984); la synthèse et les méthodes de caractérisation des membranes de filtration industrielle sont ainsi bien documentées (Pusch et Walch, 1982; Brock, 1983), mais aucune étude n'est apparue à notre connaissance, qui tentait de relier les modèles théoriques des variations de flux lors d'une filtration, et les résultats de filtrations de solutions contenant des colloïdes aquatiques.

3.1.1.1 PROBLEMES LIES AUX PROCEDURES DE FILTRATION

Les stratégies de fractionnement par filtration requièrent la connaissance de la nature et de l'importance de leurs limitations, lesquelles peuvent être groupées en trois catégories :

- Contamination des échantillons étudiés par des polluants organiques et des métaux traces, ou perte de composés traces par adsorption à la surface des membranes (Hwang *et al.*, 1979; Truitt et Weber, 1979; Cooney, 1980).
- Fractionnement erroné, dû à la dénaturation des colloïdes, entre leur échantillonnage sur le terrain et leur étude subséquente au laboratoire (coagulation, oxydo-réduction) (Laxen et Chandler, 1982).
- Fractionnement erroné, dû à la dénaturation des colloïdes, causée durant les filtrations par la coagulation à la surface des membranes, et par l'adsorption par les membranes, et finalement le colmatage et la formation de gel (Wagemann et Brunskill, 1975; Fan et Gentry, 1978; Fane, 1984; Suki *et al.*, 1984).

Il est clair que le premier problème n'est pas crucial pour l'étude des colloïdes et particules, puisqu'il concerne uniquement des composés présents à des concentrations sub-micromolaires. Le second problème peut également être négligé si les procédures de filtration sont effectuées directement après prélèvement sur le terrain, ou mieux encore *in situ* (De Vitre, 1986; De Vitre *et al.*, 1987; Simpson *et al.*, 1987). Dans les Sections qui suivent, et après un bref rappel des modèles régissant les procédures de filtration, le troisième aspect sera étudié en détails, de deux manières différentes, et complémentaires :

- L'approche "macroscopique" : Analyses chimiques des solutions filtrées dans différentes conditions.
- L'approche "microscopique" : Etude des surfaces de membranes après utilisation, par microscopies électroniques à balayage et à transmission.

3.1.1.2 RETENTION PAR ADSORPTION ET COAGULATION DE SURFACE

De nombreux modèles théoriques ou empiriques ont été développés pour expliquer la décroissance du flux de solution au travers d'une membrane lors d'une filtration. Ces modèles tiennent compte de la variation de la pression osmotique de part et d'autre de la membrane (Michaels, 1968; Tretfin et Doshi, 1980; Kozinski et Lightfoot, 1972), de la modification de la structure de la membrane (Suki *et al.*, 1984), ou de l'apparition d'interactions entre solutés, ou entre solutés et membrane (Green et Belfort, 1980; Fane *et al.*, 1983; Matthiasson, 1983). Généralement, ces modèles, focalisés

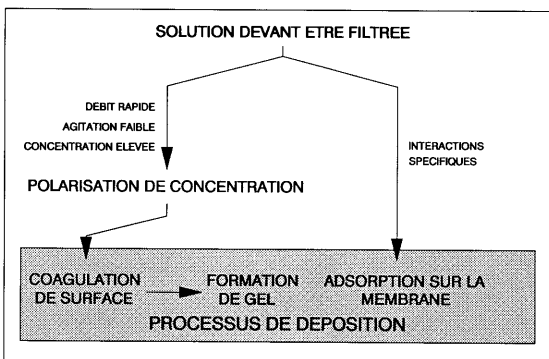


Figure 3.1 : Principaux phénomènes secondaires de rétention des colloïdes durant une filtration; "Processus de dépôt" est un terme générique de rétention de particules et colloïdes à la surface de la membrane.

sur les conditions de filtration industrielle, ne sont pas directement applicables aux solutions lacustres, pour lesquelles les concentrations en particules et colloïdes sont nettement plus faibles, et leur nature est beaucoup plus diversifiée. On peut s'attendre, pour ces dernières applications, à ce que la première condition (faibles concentrations) décroisse la vitesse de coagulation, mais inversement à ce que la seconde condition (hétérogénéité du milieu) l'accroisse.

Dans tous les cas, deux types de processus (Figure 3.1) apparaissant à la surface d'une membrane peuvent conduire à la rétention de colloïdes et particules dont la taille est inférieure à celle des pores.

On peut s'attendre à ce que la rétention par adsorption sur la membrane, provoquée par des interactions spécifiques entre les particules et la surface de la membrane, soit fortement dépendante de la nature chimique de cette dernière, pour un type de colloïdes donné. En revanche, la rétention

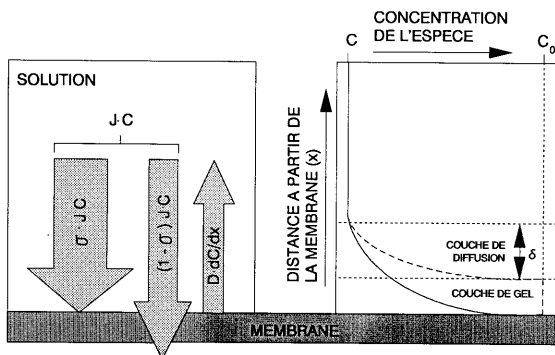


Figure 3.2 : Schématisation du modèle de la polarisation de concentration; à gauche, sont montrées les forces conduisant à l'accroissement de la concentration en particules à l'interface membrane-solution, à leur passage au travers de la membrane, et au retour de celles-ci vers le sein de la solution; à droite figurent les gradients de concentration des particules à la surface de la membrane.

par coagulation des petits colloïdes en agrégats plus larges que les tailles des pores est provoquée par :

- Les attractions électrostatiques ou de van der Waals entre particules (O'Melia, 1987).
- Le processus de polarisation de concentration (Figure 3.2) qui apparaît à l'interface solution-membrane durant la filtration (Meares, 1976; Buffle, 1988).
- L'agitation de la solution à la surface de la membrane.

Le phénomène de polarisation de concentration résulte du fait que lorsque des particules ne peuvent passer au travers de la membrane, on note une accumulation de celles-ci à l'interface solution-membrane. L'accroissement de leur concentration provoque la formation d'un gradient de concentration tendant à faire rediffuser ces particules vers la solution. Mais ce phénomène sera d'autant plus lent que le coefficient de diffusion des particules sera petit, et donc les particules plus grandes. Le processus peut être formulé selon l'équation suivante :

$$\frac{[C_0]}{[C]} = \exp\left(\frac{J \cdot \sigma \cdot \delta}{D}\right) \quad (3.1)$$

$[C_0]$, $[C]$ = concentrations de particules à la surface de la membrane, et en solution respectivement $[\text{mol}/\text{cm}^3]$.

J = flux de solution au travers de la membrane $[\text{cm}/\text{sec}]$.

σ = coefficient de rétention ($\sigma = 0$: particules non retenues;

$\sigma = 1$: particules totalement retenues).

δ = épaisseur de la couche de polarisation $[\text{cm}]$.

D = coefficient de diffusion de la particule $[\text{cm}^2/\text{sec}]$.

La Figure 3.3 montre que, déjà pour des valeurs faibles de flux de solution ($\approx 0.2\text{mm}/\text{min}$ pour une particule de rayon $1\mu\text{m}$; $\approx 2\text{mm}/\text{min}$ pour une particule de rayon 100nm), les concentrations en particules peuvent approcher et dépasser 1M à la surface de la membrane, même si les concentrations lacustres en particules sont inférieures à $10\mu\text{M}$. A titre de comparaison, la filtration manuelle classique à travers une membrane de 25mm de diamètre au bout d'une seringue fournit un flux de $200\text{mm}/\text{min}$, ce qui équivaut à un débit de $100\text{ml}/\text{min}$ approximativement.

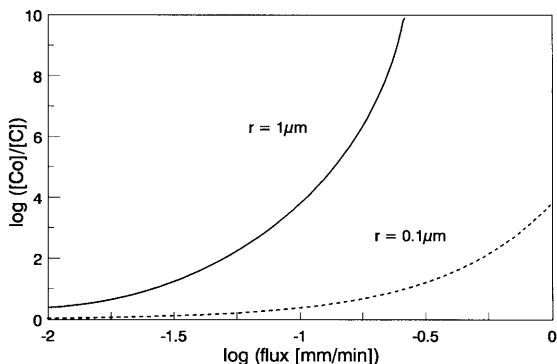


Figure 3.3 : Evolution du rapport des concentrations de particules à la surface de la membrane $[Ca]$ et en solution $[C]$, en fonction du flux de solution, pour une particule de rayon $1\mu\text{m}$ et une particule de rayon $0.1\mu\text{m}$. Calculs obtenus à partir de l'équation 3.1, et en supposant un coefficient de rétention $\sigma = 0.5$, une épaisseur de couche de polarisation $\delta = 10\mu\text{m}$ (valeur typique pour une solution agitée), ainsi que des coefficients de diffusion libre de $10^{-8}\text{cm}^2/\text{sec}$ pour $r = 1\mu\text{m}$, et $10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$ pour $r = 0.1\mu\text{m}$ (Buffie, 1988). Cette dernière hypothèse est en fait simplificatrice, car, lors de la polarisation de concentration, la viscosité à l'interface solution-membrane augmente, et D diminue; cet effet peut toutefois être négligé dans les eaux où les particules sont suffisamment diluées.

Il est clair que cette très forte concentration de particules à la surface de la membrane peut entraîner rapidement la formation de larges agrégats par coagulation, la vitesse de celle-ci étant proportionnelle à la concentration des particules (Stumm et Morgan, 1981). Lorsque ces agrégats sont nombreux, ils diminuent la porosité de la membrane (la décroissance du flux de solution étant la variable instantanément observable). Au delà d'une certaine limite d'accumulation, la membrane se colmate par formation d'une couche de gel à sa surface (Figure 3.2).

Comme nous le verrons dans les Sections suivantes, les conditions opératoires de filtration doivent donc être déterminées avec le plus grand soin, que ce soit pour minimiser cet effet de polarisation de concentration, ou

dans le but délibéré d'accumuler les particules à la surface de la membrane.

La Figure 3.4 résume les différents moyens permettant de diminuer le problème de la polarisation de concentration (Bruin *et al.*, 1980).

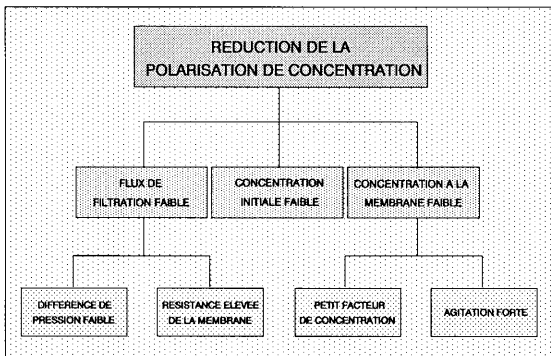


Figure 3.4 : Diagramme des actions à prendre pour réduire l'accumulation de particules à la surface des membranes.

3.1.2 PARTIE EXPERIMENTALE : FILTRATIONS EN CASCADE

Comme indiqué plus haut, la coagulation de surface dépend directement de la nature et de l'hétérogénéité des particules filtrées. Pour cette raison, il est difficile d'effectuer des études représentatives avec des particules synthétiques, et les filtrations ont été effectuées à partir d'échantillons du lac de Bret. Afin de vérifier la validité du modèle de la polarisation de concentration, la stratégie suivante a par conséquent été adoptée :

Les solutions ont été prélevées par pompe péristaltique à la profondeur d'intérêt, et directement introduites dans les cellules de filtration décrites au Chapitre 2. Les études de filtration ont été effectuées sur le terrain. Les

cellules de filtration, désaérées durant 5-10min par N₂ étaient munies des membranes *ad hoc*, qui avaient été préalablement lavées en laboratoire avec des fractions de 100ml HCl 10mM, puis 200ml H₂O bidistillée filtrée, pour éviter les contaminations des échantillons en métaux et composés organiques traces contenus dans les membranes (Buffle *et al.*, 1982); avant utilisation, les membranes étaient conservées à 4°C dans de l'eau bidistillée, filtrée, et stérilisée par ébullition et irradiation UV 254nm pour éviter tout développement bactérien et formation de biofilm à leur surface.

Les membranes utilisées ont été choisies en raison de leur composition chimique et de leur structure physique différentes. Leurs caractéristiques sont données à la Table 3.1.

Table 3.1 : *Caractéristiques chimiques et physiques des membranes utilisées.*

type de membrane	marque commerciale	porosité	structure
copolymère acrylique	Gelman	3µm/0.2µm	réticulaire
esters mixtes de cellulose	Schleicher & Schüll	3µm/0.2µm	réticulaire
polycarbonate	Nucleopore	3µm/0.2µm	pores cylindriques
nitrate de cellulose	Schleicher & Schüll	3µm/0.2µm/0.025µm	réticulaire
polysulphone	De Danske Sukkerfabrikker	0.2µm/500000µm	surface = pores; matrice = réticulaire
fluorure de polyvinylidène	Rhône-Poulenc	0.2µm/0.02µm	réticulaire

Les membranes en esters mixtes sont fabriquées à partir d'un mélange de nitrate et d'acétate de cellulose; les membranes en polycarbonate sont obtenues par bombardement d'un film de polycarbonate avec des neutrons puis traitement chimique des pores cylindriques obtenus; les membranes en polysulphone ont une structure particulière (Figure 3.5) : Leur surface est semblable à celle des membranes en polycarbonate (trous d'un diamètre distinct), mais leur matrice est réticulée, comme pour les autres types de membranes; on remarque d'autre part l'anisotropie de la structure poreuse dans le sens perpendiculaire de la membrane. Les membranes en polysulphone et en fluorure de polyvinylidène sont appliquées sur un support épais de porosité très large.

Dans tous les cas, nous avons effectué des filtrations en cascade, où le filtrat d'une opération de filtration est refiltré sur une membrane de porosité inférieure, et ainsi de suite. La procédure de filtration en cascade a été choisie, car il a déjà été montré (De Vitre, 1986; De Vitre *et al.*, 1987) que les distributions de tailles de colloïdes de fer formés à l'oxycline du lac de



Figure 3.5 : Micrographie à balayage d'une membrane en polysulfone (De Danske Sukkerfabrikker) de porosité 3µm; la surface de la membrane apparaît sur la partie supérieure de la micrographie.

Bret étaient plus représentatives des tailles réelles lorsqu'elles étaient menées par filtrations en cascade, que par filtrations directes. L'installation utilisée est schématisée sur la Figure 3.6.

Cette installation permet, avec une seule cellule, d'effectuer un nombre non limité de filtrations en cascade. En effet, à chaque étape, le filtrat est récupéré dans le réservoir 7 désaéré à l'azote, gradué et positionné sur une balance (double vérification des débits de sortie); à l'issue d'une étape, le réservoir 7 est isolé, le concentrat est extrait de la cellule 3 par la vanne 2, la cellule 3 est démontée, nettoyée, munie d'une membrane de plus faible porosité, remontée, désaérée, puis remplie avec le filtrat du réservoir 7 au travers de la vanne 6 par application d'azote sous pression.

Ainsi, à aucun moment les solutions filtrées ou à filtrer, et les rétentats, ne sont en contact avec l'air ambiant, durant les étapes de filtration, ce qui permet de ne pas altérer la composition chimique des particules de fer autochtones, contenant du Fe(II) susceptible d'être oxydé en Fe(III).

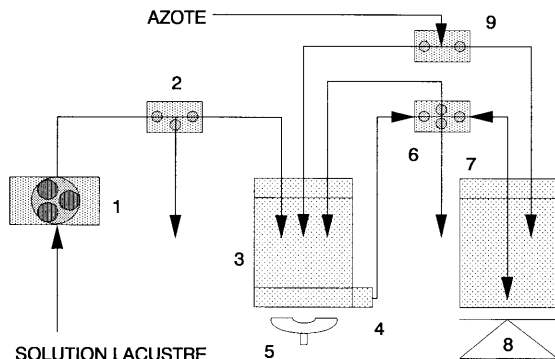


Figure 3.6 : Installation de filtration en cascade utilisée sur le terrain. 1 : pompe péristaltique; 2, 6, 9 : vannes de transfert; 3 et 4 : cellule de filtration et vanne de réglage du débit de sortie; 5 : agitateur magnétique; 7 : réservoir de rétention de filtrat; 8 : balance.

Des échantillons avant, et en cours de filtration, sont obtenus par les vannes 2 et 6; ces échantillons, de même que les filtrats et rétentats sont directement acidifiés pour procéder aux analyses subséquentes.

Il a déjà été mentionné (Chapitre 2) que la cellule de volume moyen (300ml) utilisée pour ces filtrations en cascade possède un agitateur permettant de mélanger la solution très près de la membrane; afin de diminuer la quantité de colloïdes susceptibles d'être trappés sur la membrane, cet agitateur a une forme hélicoïdale, et son sens de rotation est tel que, lors de l'agitation, la couche de solution contiguë à la membrane est repoussée vers le sein de la solution, diminuant par là même l'épaisseur de la couche de polarisation. La vitesse de rotation de l'agitateur était fixée à 400t/min afin d'éviter la formation de tourbillons dans la solution.

Les volumes totaux de filtrats et rétentats, et d'échantillons, ainsi que les porosités des membranes utilisées dans la cascade de filtration sont résumés sur la Figure 3.7.

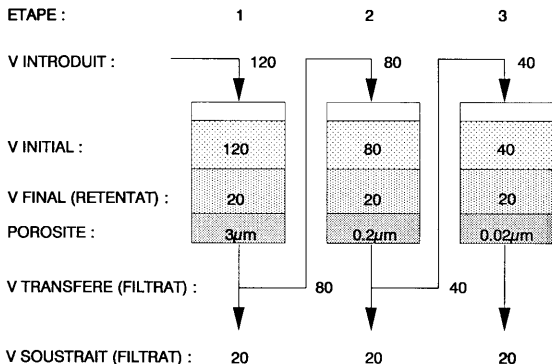


Figure 3.7 : Schématisation des étapes de filtration en cascade effectuées durant la saison 1986 sur le lac de Bret.

Les débits de filtration testés sont les suivants :

- Débits élevés : Environ 20ml/min pour les membranes de 3 μ m; environ 10ml/min pour les membranes de porosité inférieure à 3 μ m, ou le maximum autorisé par la membrane (3ml/min pour DDS 0.2 μ m, 1.5ml/min pour DDS 500000 μ m).
- Débits intermédiaires : Environ 2ml/min pour les membranes de 3 μ m; environ 1ml/min pour les membranes de porosité inférieure.
- Débits faibles : 10, 50, et 100 μ l/min pour les membranes de 0.2 μ m.

Pour toutes les opérations de filtration sur le terrain, des triplicats ont été effectués; cependant, les filtrations à débits faibles ont été conduites en duplicats en laboratoire, après préparation sur le terrain d'un stock (\approx 2 l) d'eau filtrée sur 3 μ m en mode continu (le volume du rétentat ne change pas, car, au fur et à mesure que la solution est filtrée, le volume de la cellule est complété par une solution fraîche). Afin de ne pas colmater la mem-

brane 3 μm utilisée pour la préparation de ce stock de filtrat, une cellule Amicon pressurisée à l'azote et agitée, avec membrane de diamètre 62mm remplacée tous les 200ml de filtrat, était utilisée à un débit de 20ml/min. Ce stock était conservé à 4°C, sous pression de N₂, jusqu'au retour au laboratoire, dès lequel les filtrations à débits faibles débutaient. Dans tous les cas, les membranes étaient récupérées après filtration, découpées et incluses en résine selon un protocole décrit à la Section 3.3, pour études subséquentes par microscopie électronique.

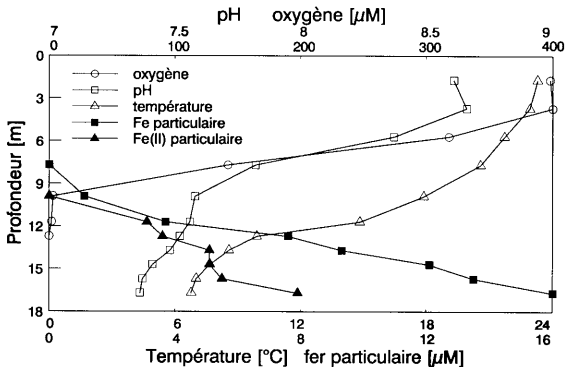


Figure 3.8 : Profils des concentrations en fer particulaire total et fer particulaire ferreux, ainsi que pH, oxygène dissous, et température, le 18 août 1986.

Les filtrations en mode de cascade ont été effectuées durant l'été 1986; la Figure 3.8 montre les profils typiques de concentrations en Fe(II) particulaire, Fe total particulaire, oxygène, température et pH durant cette période. La concentration en Fe⁺² dissous était inférieure à la limite de détection (= 0.2 μM) durant toute la campagne de filtration, de l'oxycline au sédiment. Le fer ferreux particulaire représente le Fe(II) présent dans les particules de fer (De Vitre, 1986; voir la Section 3.3). Usuellement, la concentration en fer total particulaire aux profondeurs de prélèvement durant cette étude était comprise entre 9 et 13 μM .

D'autre part, durant la saison 1987, des filtrations ont été effectuées, avec la cellule de volume moyen déjà utilisée pour les filtrations en cascade de l'été 1986, ainsi qu'avec les trois cellules de petit volume, décrites au Chapitre 2, et permettant d'obtenir des débits de sortie lents ($> 10\mu\text{l}/\text{min}$). Seules les membranes en polycarbonate et nitrate de cellulose (respectivement Nuclepore et Schleicher & Schüll), de porosité $3\mu\text{m}$ ont été employées.

Comme en 1986, les solutions, prélevées à la profondeur désirée, étaient directement introduites dans les cellules désaérées et munies de leur membrane lavée. Dans tous les cas, $[\text{Fe}^{+2}]$ dissous était inférieur à $0.2\mu\text{M}$, ce qui garantissait d'éviter les artefacts causés par la présence de Fe^{+2} en solution susceptible de s'adsorber sur les particules durant les filtrations.

Les expériences de 1987 ont toutes été effectuées sous agitation, selon les modes suivants :

- Variation des débits de filtration, pour un facteur de concentration faible.
- Variation du facteur de concentration.
- Variation du volume total filtré.

Le facteur de concentration est défini comme le rapport du volume initial de solution dans la cellule, au volume de rétentat à l'issue de la filtration.

3.1.3 RESULTATS ET DISCUSSION

3.1.3.1 FORMALISME POUR LA PRESENTATION DES RESULTATS

Le dosage des espèces étudiées (fer, manganèse) à l'issue des différentes étapes d'une cascade de filtration permet de déterminer les fractions de composés passés dans les filtrats, retenus dans les rétentats, ainsi que sur les membranes.

Malheureusement, les concentrations en manganèse particulaire étaient trop faibles ($< 0.8\mu\text{M}$) pour permettre de mener cette étude de manière comparative entre le fer et le manganèse particulaire, et seuls les résultats concernant le fer particulaire seront exposés.

Selon l'application désirée, il est plus judicieux d'exprimer ces fractions sous forme absolue ou relative. Les fractions absolues sont calculées en considérant que chaque membrane, prise en tant qu'unité indépendante, ne connaît pas l'histoire qui la précède; ce mode de calcul permet d'obtenir des informations sur les interactions entre les composés et la membrane. En revanche, les fractions relatives, pour lesquelles les calculs sont exprimés par rapport à la valeur de la concentration de l'espèce considérée dans l'échantillon brut, non filtré, sont généralement utilisées pour discuter des distributions de tailles des composés considérés.

Les fractions absolues sont obtenues comme suit :

$$FF_{\alpha} = n_F \cdot \frac{V_T}{V_F} \cdot \frac{1}{n_T} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.2)$$

$$FR_{\alpha} = (n_R - n_F) \cdot \frac{V_R}{V_F} \cdot \frac{1}{n_T} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.3)$$

$$FM_{\alpha} = 100 - FF_{\alpha} - FR_{\alpha} \quad [\%] \quad (3.4)$$

Les fractions relatives sont obtenues comme suit :

$$FF_r^i = \left(\frac{FF_{\alpha}^i}{100} \cdot \frac{FF_{\alpha}^{i-1}}{100} \cdot \dots \cdot \frac{FF_{\alpha}^1}{100} \cdot 1 \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.5)$$

$$FR_r^i = \left(\frac{FR_{\alpha}^i}{100} \cdot \frac{FR_{\alpha}^{i-1}}{100} \cdot \dots \cdot \frac{FR_{\alpha}^1}{100} \cdot 1 \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.6)$$

$$\frac{FF_{\alpha}^{i-1}}{100} \cdot \dots \cdot \frac{FF_{\alpha}^1}{100} \cdot 1 = FF_r^{i-1}$$

$$FM_r^i = FF_r^{i-1} - FF_r^i - FR_r^i \quad [\%] \quad (3.7)$$

FF, FR, FM = fractions passant dans le filtrat, récupérée dans le rétentat, et retenue sur la membrane
 n, V = nombre de moles, volume
 indices a, r, i, F, R, T = fraction absolue, fraction relative, étape i, filtrat, rétentat, total.

La fraction du fer retenu sur les membranes est un indicateur de l'importance des artefacts de filtration (coagulation et adsorption); en absence d'artefact, cette fraction est nulle.

3.1.3.2 RESULTATS DES FILTRATIONS

La fraction absolue de particules de fer retenues sur les membranes lors de filtrations non agitées et agitées pour diverses membranes est présente sur la Figure 3.9.

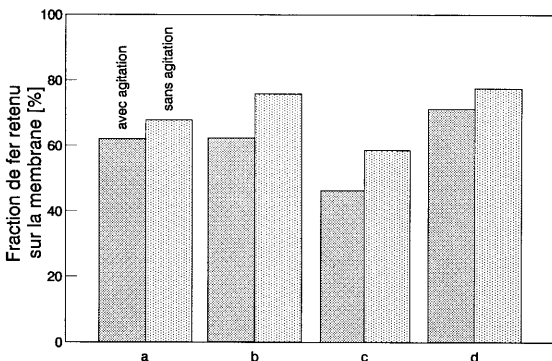


Figure 3.9 : Fractions de fer particulaire retenue sur les membranes, obtenues pour des filtrations d'une solution lacustre sur membranes $3\mu\text{m}$ à débit intermédiaire ($2\text{ml}/\text{min} \pm 0.2\text{ml}/\text{min}$, correspondant à un flux d'environ $20\text{cm}/\text{h}$) en 1986; les résultats sont présentés pour les membranes copolymère acrylique (a), esters mixtes de cellulose (b), polycarbonate (c), et nitrate de cellulose (d); pour chaque type de membrane, barre gauche = solution agitée et barre droite = solution non agitée.

L'influence du flux trans-membranaire apparaît sur la Figure 3.10.

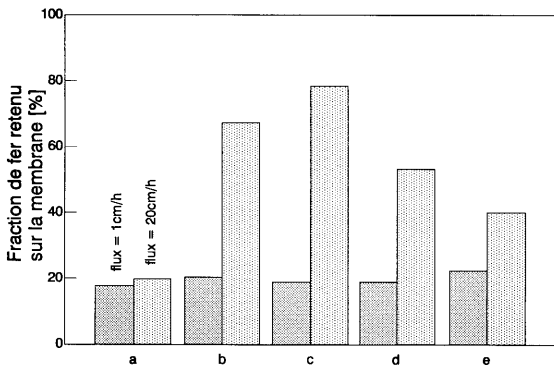


Figure 3.10 : Fractions de fer particulaire retenu sur les membranes, obtenues en 1986 par filtrations sur membranes $0.2\mu\text{m}$ de filtrats provenant de membranes $3\mu\text{m}$; les résultats sont représentés pour les membranes en copolymère acrylique (a), en esters mixtes de cellulose (b), en polycarbonate (c), en nitrate de cellulose (d), et en fluorure de polyvinylidène (e); pour chaque type de membrane, les résultats sont obtenus à $100\mu\text{l}/\text{min} \pm 10\mu\text{l}/\text{min}$ (flux = $1\text{cm}/\text{h}$; barre de gauche), et à $2\text{ml}/\text{min} \pm 0.2\text{ml}/\text{min}$ ($J = 20\text{cm}/\text{h}$; barre de droite).

Les valeurs de fractions de fer particulaire retenu sur les membranes, obtenues pour les filtrations sur $0.2\mu\text{m}$ à très faible débit ($0.01\text{--}0.1\text{ml}/\text{min}$), après pré-filtration sur $3\mu\text{m}$, sont présentées sur la Figure 3.11.

Pour les raisons données dans la discussion, les expériences n'ont pas été groupées selon le débit de filtration, mais selon le temps séparant la pré-filtration à $3\mu\text{m}$ de la filtration à $0.2\mu\text{m}$.

Le facteur de concentration (F_c) est le rapport du volume initial introduit dans une cellule, au volume final de rétentat encore présent à l'issue d'une filtration; l'effet de ce facteur est montré sur la Figure 3.12.

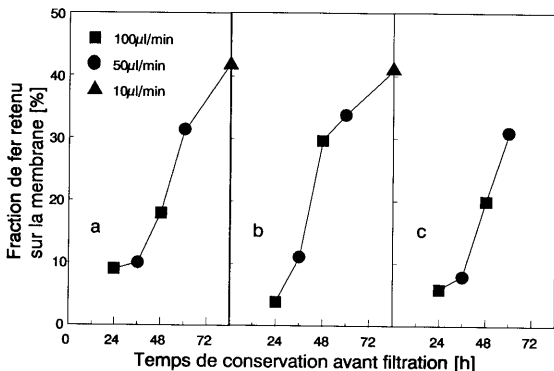


Figure 3.11 : Effet du temps de conservation des solutions filtrées sur $3\mu\text{m}$ avant leur filtration sur $0.2\mu\text{m}$ à différents débits ($100\mu\text{l}/\text{min}$; $50\mu\text{l}/\text{min}$; $10\mu\text{l}/\text{min}$) en 1986; les résultats sont donnés pour les membranes en copolymère acrylique (a), en polycarbonate (b), et en nitrate de cellulose (c).

Complémentaire à la Figure 3.12, la Figure 3.13 montre, à l'issue de filtrations sur $3\mu\text{m}$ à débit intermédiaire, les fractions de fer dans les réténats, dans les filtrats, et retenu sur les membranes.

Les fractions de fer retenu sur des membranes à débits lents apparaissent sur la Figure 3.14.

La Figure 3.15 montre l'évolution de la concentration en fer particulaire dans des fractions de filtrats obtenues au cours de filtrations sur des membranes de $3\mu\text{m}$ (1987).

Sur la Figure 3.16 a été portée la corrélation existant entre les fractions de fer retenu sur les membranes $3\mu\text{m}$ et $0.2\mu\text{m}$ lors de filtrations en cascade effectuées en 1986.

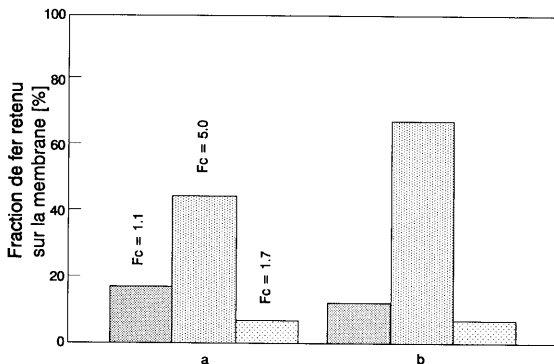


Figure 3.12 : Fractions de fer particulaire retenu sur les membranes, pour trois valeurs différentes de F_c , et deux types de membranes $3\mu\text{m}$, en 1987; les membranes utilisées pour cette expérience sont en polycarbonate (a) et en nitrate de cellulose (b); pour chaque membrane, les barres verticales représentent $F_c = 1.1$ (barre de gauche; volume initial = 20ml, volume de rétentat = 18ml), $F_c = 5$ (barre du centre; volume initial = 20ml, volume de rétentat = 4ml), et $F_c = 1.7$ (barre de droite; volume initial = 200ml, volume de rétentat = 120ml); dans tous les cas, le flux trans-membranaire est d'environ 10cm/h (débit = 1ml/min \pm 0.1ml/min).

Finalement, la reproductibilité des filtrations est extrêmement faible : Le coefficient de variation (écart-type/moyenne) pour toutes les filtrations confondues (\approx 150 expériences) est proche de 15%, alors que certains coefficients de variation individuels (pour un type de membrane, une porosité, et un type de filtration) sont proches de 100%.

Il n'existe aucune tendance à l'augmentation du coefficient de variation pour un type de filtration (toutes membranes comprises) par rapport à un autre type de filtration; de même, aucune membrane (tous types de filtrations confondues) n'exhibe systématiquement des résultats plus homogènes que les autres.

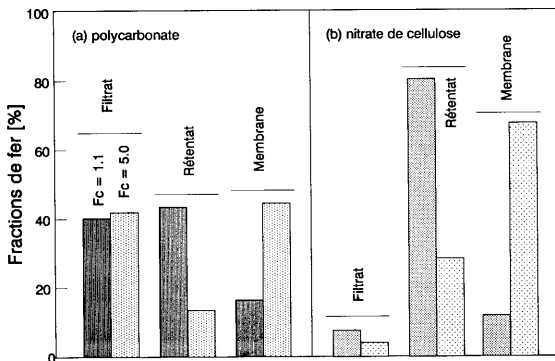


Figure 3.13 : Fractions de fer particulaire dans les filtrats, dans les réténats, et sur les membranes ($3\mu\text{m}$, $1\text{ml}/\text{min}$); (a) polycarbonate; (b) nitrate de cellulose; pour chaque sous-groupe, $F_c = 1.1$ (barre de gauche), et $F_c = 5$ (barre de droite); $V_o = 20\text{ml}$.

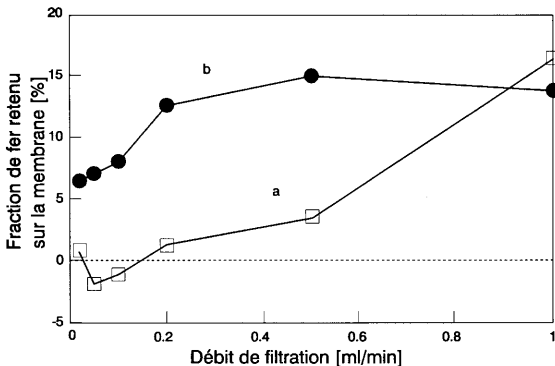


Figure 3.14 : Fractions de fer retenu à débits lents obtenues en 1987 sur des membranes $3\mu\text{m}$ en polycarbonate (a) et en nitrate de cellulose (b).

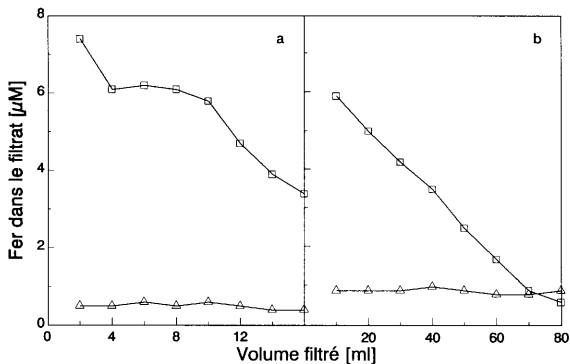


Figure 3.15 : Concentrations de fer particulaire collecté dans les filtrats, en filtrant 16ml ((a); petites cellules; $V_{initial} = 20\text{ml}$) et 80ml ((b); grande cellule; $V_{initial} = 200\text{ml}$) à 1ml/min; membranes $3\mu\text{m}$ en polycarbonate (courbes du haut) et en nitrate de cellulose (courbes du bas).

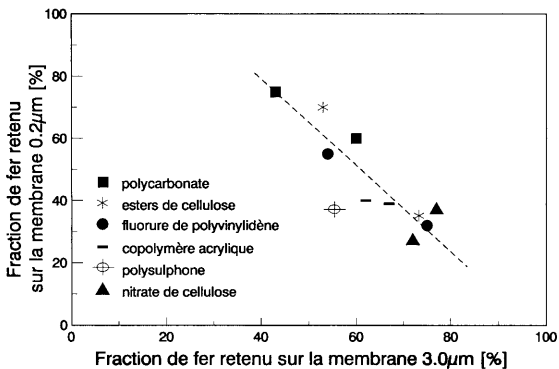


Figure 3.16 : Fractions de fer adsorbé sur $0.2\mu\text{m}$ en fonction des fractions de fer retenu sur $3.0\mu\text{m}$ (filtrations en cascade, toutes conditions de travail confondues 1987).

D'autre part, les résultats concernant les membranes de porosité inférieure à $0.2\mu\text{m}$ ne sont pas présentés, car les concentrations d'espèces particulières riches en fer présentes dans les filtrats des membranes $0.2\mu\text{m}$ étaient systématiquement inférieures à $0.5\mu\text{M}$.

3.1.3.3 DISCUSSION DES RESULTATS

La première remarque concerne la forte irreproductibilité des résultats obtenus. En effet, les membranes utilisées ont une porosité moyenne spécifiée par les fabricants, mais un rapide examen de leurs surfaces par microscopie électronique à balayage indique que les pores ne sont pas toujours uniformément répartis, et que cette distribution de pores n'est parfois pas régulière d'un lot de membrane à l'autre, voire d'une membrane à l'autre, pour une même marque commerciale. Ceci est particulièrement vrai pour les membranes réticulées, à matrice spongieuse, de par leur mode de préparation (**Pusch et Walch, 1982**). Cette forte variabilité implique que toute opération de filtration soit nécessairement répétée plusieurs fois afin d'obtenir des résultats statistiquement valables. Dans nos conditions de travail, l'erreur absolue moyenne sur les valeurs de fer dans les filtrats, dans les réténats, et sur les membranes, est de 15%.

La lecture des Figures illustrant les résultats des filtrations donne de nombreuses informations qui sont en accord avec le modèle de la polarisation de concentration et de coagulation présenté précédemment.

AGITATION

L'effet de l'agitation apparaît, quoique modérément, sur la Figure 3.9; pour toutes les membranes testées, la quantité de fer particulière retenu sur les membranes est toujours supérieure lorsque la filtration est effectuée en absence d'agitation. Or, ceci a pour effet d'augmenter la concentration des particules dans la couche de diffusion à l'interface solution-membrane, ce qui résulte en une probabilité de contact accrue entre particules d'une part, et entre particules et membrane d'autre part.

Les interactions de contact particule-particule se traduisent par des coagulations, et donc par la formation d'agglomérats de tailles supérieures

aux pores des membranes. Certes, l'effet de l'agitation n'est pas fortement prononcé, mais il est systématique, puisque l'excès de fer retenu sur les membranes, par rapport aux expériences sous agitation, est de 7 à 15% selon le type de membrane.

Le type d'agitation semble également avoir un effet non négligeable, qui apparaît sur la Figure 3.12.

Ici, les quantités de fer particulaire retenu sur les membranes dans le cas des filtrations avec facteur de concentration de 1.7 sont inférieures à celles où $F_c = 1.1$; ceci peut s'expliquer par le fait que les cellules de filtration étaient différentes, et que, dans le premier cas, une agitation vigoureuse, très près de la membrane, avec agitateur hélicoïdal, était appliquée, alors que dans le second cas, l'agitateur était monté à une distance sensiblement plus grande de la membrane, et le barreau était non hélicoïdal, donc moins efficace.

De plus, sur la Figure 3.15, la proportion de fer passant dans le filtrat de la fraction 10-20ml (Figure 3.15b; membrane en polycarbonate, filtration dans la cellule de volume moyen avec agitation hélicoïdale) est plus élevée que dans le filtrat de la fraction 14-16ml (Figure 3.15a; même membrane, filtration avec la petite cellule).

COAGULATION EN SOLUTION

Il est clair que l'agitation pourrait être effectuée d'une manière plus efficace que par simple agitation magnétique (**Matthiasson et Sivik, 1980**); cependant les turbulences accroissent aussi le risque de coagulation orthocinétique des particules en solution (**Stumm et Morgan, 1981**).

Le temps séparant l'échantillonnage de la filtration est un autre phénomène, n'apparaissant pas dans le modèle de la polarisation de concentration, qui conduit à une augmentation de la quantité de particules déposées à la surface des membranes; en effet, les résultats de la Figure 3.11 indiquent que, pour des débits de filtration faibles (de 10 à 100 μ l/min), plus la filtration est effectuée longtemps après le prélèvement, et plus les particules s'accumulent à la surface de la membrane, indépendamment du débit, car les particules de fer ont le temps de coaguler, en solution, et par conséquent de former des agglomérats de tailles supérieures, non représentatifs des particules initialement présentes dans le lac. Dans ce

cas, et comme le montre la Figure 3.11, le débit de filtration n'intervient pas comme paramètre prépondérant, en regard du facteur temps, pour autant que ce débit soit peu élevé. Cependant, il est probable qu'une filtration, effectuée directement sur le terrain à un débit extrêmement faible, induise une augmentation de la fraction de particules retenues à la surface des membranes, puisqu'une filtration à débit faible nécessite une durée d'expérience longue, augmentant par conséquent les risques de coagulation des particules en solution.

NATURE DES MEMBRANES

Le type de membrane n'a, *a priori*, pas un effet dominant sur les résultats d'une filtration, comme cela apparaît sur la Figures 3.9; la Figure 3.10 tend à montrer que la nature des membranes est non négligeable, mais la Figure 3.16 montre que, lors de filtrations en cascade, la rétention est globalement forte sur toutes les membranes : En effet, la corrélation inverse existant entre les fractions de fer retenu sur les membranes 0.2 μ m et 3 μ m indique que, quel que soit le type de membrane, la rétention totale de particules est élevée à l'issue de la filtration en cascade. Ce comportement n'est pas élucidé; il suggère cependant que la rétention des particules sur les membranes n'est pas liée à un processus d'adsorption.

La Figure 3.15 indique que le comportement des membranes en cours de filtration dépend de leur nature, même si, en fin de filtration, la proportion de fer retenu est semblable. En effet, la membrane en nitrate de cellulose retient une très large proportion de particules, dès le début de la filtration, et ceci de manière constante jusqu'à l'issue de l'expérience. Au contraire, la membrane en polycarbonate ne retient au début qu'une faible proportion de particules, mais cette proportion croît dans le temps et avec le volume filtré pour tendre vers une valeur limite proche de celle de la membrane en nitrate de cellulose.

FACTEUR DE CONCENTRATION

Les résultats des Figures 3.12 et 3.13 indiquent que le facteur de concentration appliqué lors d'une filtration doit être aussi bas que possible; en effet, lorsque le facteur de concentration est élevé, la concentration de particules en solution (et donc aussi dans la couche de diffusion) augmente,

favorisant leur coagulation (et le colmatage rapide de la membrane). Cet effet se retrouve d'ailleurs dans la proportion de particules présentes dans le rétentat à l'issue des filtrations (Figure 3.13) : Lorsque le facteur de concentration est élevé, les particules qui, naturellement, devraient rester dans le rétentat sont retenues sur la membrane, diminuant d'autant la proportion dans le rétentat. La raison d'une valeur plus faible de fraction de particules retenues sur la membrane pour un facteur de concentration de 1.7 par rapport à un F_c de 1.1 (Figure 3.12) a déjà été donnée en termes d'efficacité d'agitation.

Il apparaît donc (Figure 3.12) que, bien plus que le volume filtré au travers de la membrane, c'est la proportion entre le volume initial et le volume filtré qui influence la quantité de particules s'accumulant à la surface de la membrane.

DEBIT DE FILTRATION

Indéniablement, l'effet le plus prononcé est dû au flux de solution au travers de la membrane, comme l'indiquent les Figures 3.10 et 3.14a d'une part, et les premiers points de la Figure 3.11. Dans tous les cas, lorsque le flux de solution est faible, la rétention sur la membrane est faible, ce qui suggère que cette rétention provient essentiellement de coagulation de surface à flux élevé.

3.1.3.4 OBSERVATION DES AGGREGATS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

L'influence du débit de filtration a été vérifiée par microscopie électronique à balayage (Figure 3.17), et à transmission (Figure 3.18) sur plusieurs membranes de diverses natures.

Sur la Figure 3.17, on note clairement que plus le débit de filtration est élevé, plus les particules retenues sont grosses et nombreuses, alors qu'elles sont presque absentes pour le débit minimum de $50\mu\text{l}/\text{min}$. Aux forts débits, les particules retenues sur $0.2\mu\text{m}$ ont même des dimensions supérieures à $3\mu\text{m}$, c'est-à-dire aux pores des membranes utilisées lors de l'étape précédente de la cascade de filtration. Cependant, la Figure 3.18b, obtenue par

microscopie électronique à transmission à haute résolution, fait apparaître que ces "particules" sont en fait, des paquets de plus petites particules qui auraient pu passer les pores de la membrane de $3\mu\text{m}$.

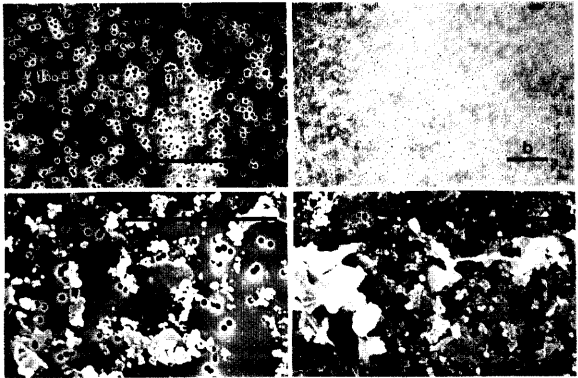


Figure 3.17 : Micrographies électroniques à balayage de surfaces de membranes en polycarbonate $0,2\mu\text{m}$ inutilisée (a), et après filtrations d'échantillons à différents débits : $50\mu\text{l}/\text{min}$ (b), $1\text{ml}/\text{min}$ (c), $10\text{ml}/\text{min}$ (d); la préparation de ces spécimens et de ceux de la Figure 3.18 est décrite à la Section 3.3 (pages 79 et 85); les membranes proviennent des expériences de filtration en cascade effectuées en 1986; les barres indiquent $5\mu\text{m}$.

La Figure 3.18b montre également que la rétention des particules s'effectue effectivement en surface, et non dans la profondeur du filtre, confirmant ainsi l'importance de la coagulation par rapport à l'adsorption.

De nombreuses observations complémentaires par microscopie électronique corroborent cette observation : D'une manière générale, l'intérieur de la matrice des membranes est vierge de toute particule, alors que leur surface exposée à la solution à filtrer est recouverte d'un film ou d'un ensemble d'amas de matières particulaires. Notons toutefois que les membranes en nitrate de cellulose de porosité $3\mu\text{m}$ font exception dans le cas des filtrations à débit intermédiaire sans agitation; pour une raison inexplic-

quée, elles présentent un gradient de distribution de particules, décroissant de la surface supérieure de la membrane vers la matrice spongieuse isotrope.

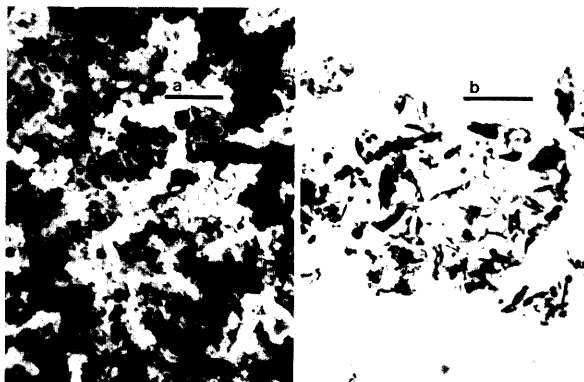


Figure 3.18 : Micrographies électroniques à balayage (à faible résolution (a)) et à transmission (à haute résolution (b)), de particules retenues sur des membranes de filtration : (a) surface de membrane en polycarbonate, (b) vue transversale de membrane en nitrate de cellulose; la partie supérieure de cette dernière micrographie représente l'extérieur de la membrane, et la partie inférieure est la matrice de la membrane; ces membranes de porosité $3\mu\text{m}$ ont été utilisées à un débit de $1\text{ml}/\text{min}$, en 1986; les barres indiquent respectivement 20 et $2\mu\text{m}$.

Sous agitation, le film particulaire apparaît qualitativement plus épais dans le cas des filtrations à débit rapide que dans le cas des filtrations à débit intermédiaire ou lent; ce film présente l'apparence d'un "filtre" supplémentaire, empêchant le passage de nouvelles particules.

Les membranes de faible porosité ($0.025\mu\text{m}$, $0.02\mu\text{m}$, $50000\mu\text{m}$) ne comportent pas suffisamment de particules à leur surface pour être discutées en détail; cette observation est d'ailleurs en accord avec les valeurs de concentrations de fer particulaire très faibles dans les filtrats des membranes $0.2\mu\text{m}$ lors des filtrations en cascade.

3.1.3.5 CONSTITUANTS DES AGGREGATS

Afin de caractériser plus finement les constituants des agglomérats déposés à la surface des membranes, c'est-à-dire pour savoir quels sont, parmi l'ensemble des colloïdes filtrés, les principaux colloïdes qui coagulent à la surface du filtre, il a été procédé à des analyses élémentaires de ces agglomérats au moyen d'une sonde de fluorescence aux rayons X connectée au microscope électronique à balayage et transmission.

Dans une approche similaire à celle qui a été utilisée pour la caractérisation des particules individuelles de fer à l'échelle "sub-micrométrique" (De Vitre, 1986; Leppard *et al.*, 1988; Buffle *et al.*, 1989; voir la Section 3.3), les intensités de pics des spectres de fluorescence aux rayons X ont été enregistrées pour plusieurs agrégats déposés sur différentes membranes; ces valeurs sont indiquées dans la Table 3.2.

Table 3.2 : Analyses de surfaces ($9\mu\text{m}^2$) d'agrégats déposés sur des membranes en nitrate de cellulose de porosité $3\mu\text{m}$, à partir de sections fines ($\approx 140\text{nm}$) des membranes (voir la Section 3.3 pour la méthodologie de préparation des échantillons pour la microscopie électronique à transmission); les mesures ont été effectuées au moyen d'un microscope électronique à balayage et transmission muni d'une sonde de fluorescence aux rayons X, sur des membranes provenant des filtrations en cascade de 1986.

agrégat	description des particules dominantes	intensité des pics mesurés par fluorescence X				
		Fe	P	Ca	Si	Al
1	fer autochtone	41	52	32	103	48
2	idem	53	56	19	107	57
3	idem	56	54	15	113	46
4	idem	30	24	18	106	31
5	idem + fragments de frustules	26	25	0	94	0
6	fragments de frustules	25	51	0	81	36
7	idem	35	20	traces	103	44
8	idem	16	10	6	110	41
9	idem	12	24	traces	106	45
10	idem	8	traces	0	105	43
11	idem	0	traces	0	127	traces
12	idem	14	traces	0	99	44
13	idem	21	19	0	110	23
14	argiles	40	34	traces	120	67
15	idem	29	traces	traces	118	53
16	idem	21	19	traces	123	68
17	idem	10	traces	0	105	31
18	idem	10	traces	0	102	42

19	structures fines indéfinies	32	50	17	111	38
20	idem	35	21	0	94	51
21	idem	59	31	traces	115	53
22	idem	96	71	13	106	44
23	idem	26	22	0	108	21
24	idem	38	40	0	93	30
25	idem	21	12	traces	108	40
26	idem	14	17	traces	106	59
27	idem	27	26	traces	115	71
28	mélange de tous les types	29	28	0	102	41
29	idem	23	22	10	100	26

Une remarque s'impose à l'observation de cette Table : Les spectres obtenus sont généralement caractéristiques des entités morphologiques rencontrées dans les agrégats. La combinaison des observations morphologiques et des balayages spectrométriques sur des surfaces de $9\mu\text{m}^2$ au moyen d'un faisceau d'électrons de 330nm de diamètre fournit les informations suivantes : Les particules composant les agrégats retenus sur la membrane sont essentiellement des argiles, des globules de fer particulaire autochtone, des débris de frustules des diatomées, ainsi que des entités indéfinies à structure fine, et d'opacité variable au faisceau des électrons.

Il est probable que ces agrégats contiennent également des macromolécules ou débris organiques, difficiles à mettre en évidence par microscopie électronique à transmission car peu opaques au faisceau des électrons, non identifiables par microscopie électronique à balayage, et n'exhibant pas de caractéristique spectrale (le carbone étant un élément trop léger) par fluorescence aux rayons X.

Les caractéristiques spectrales de plusieurs agrégats ont été comparées avec celles des colloïdes les composant, afin de déterminer avec quelles particules les colloïdes de fer autochtones coagulaient sur les membranes. La Table 3.3 indique les résultats de ces mesures.

Les corrélations existant entre les intensités des pics du phosphore, du calcium, du silicium, et de l'aluminium, par rapport aux intensités du pic du fer, sont présentes sur la Figure 3.19. Sur cette Figure, seules les données des Tables 3.2 et 3.3 concernant les particules et agrégats de particules morphologiquement assimilables à des colloïdes de fer ont été rapportées.

Table 3.3 : Etude comparative de différents agrégats déposés sur des membranes de filtration utilisées en cascade en 1986, avec des particules spécifiques incluses dans ces agrégats; les sections d'échantillons ont une épaisseur d'environ 140nm.

agrégat (particule)	description des agrégats et particules les composant	intensité des pics mesurés par fluorescence X				
		Fe	P	Ca	Si	Al
1 (1a)	fer autochtone + particules sphériques fer autochtone	12	14	6	23	0
		37	25	0	22	traces
2 (2a)	fer autochtone fer autochtone	42	33	traces	28	0
		130	66	traces	21	traces
3 (3a)	fer autochtone + particules angulaires fer autochtone	41	42	0	82	traces
		102	78	traces	14	0
4 (4a)	fer autochtone + structures fines fer autochtone	33	26	0	35	0
		77	59	0	traces	0
5 (5a)	structures fines sphériques fer autochtone	0	traces	0	traces	0
		20	16	0	0	0
6 (6a)	fer autochtone + argiles + partic. angulaires globule indéfini	17	12	traces	70	32
		7	123	31	19	0
7 (7a)	fragm. frustules + argiles + struct. indéfinies fer autochtone	17	traces	0	102	68
		128	20	0	42	48
8 (8a) (8b)	fragm. frustules + struct. indéf. + organiques fragment de frustule fer autochtone	21	27	9	97	0
		0	0	0	135	0
		101	72	0	33	19
9 (9a)	structures indéfinies + fragments de frustules fer autochtone	12	0	0	55	14
		41	31	0	traces	0
10 (10a) (10b) (10c) (10d) (10e)	structures indéf. + argiles + fragm. frustules particules sphériques argile fragment de frustule + argile frustule frustule + structure indéfinie	11	16	0	104	34
		124	19	0	12	20
		7	11	0	116	68
		7	0	0	126	99
		0	0	0	119	0
		0	0	0	103	32

Les agrégats et particules individuelles morphologiquement assimilables aux particules de fer ne sont pas associés aux particules de calcite, et il ne semble pas non plus qu'il y ait de relation entre la quantité de fer particulaire retenu et d'argile ou de frustules; ces observations découlent de la faible corrélation existant entre les intensités des pics Ca et Fe, Si et Fe, ainsi que Al et Fe (Figure 3.19). En revanche, le phosphore est associé au fer dans ces particules et agrégats. Par analogie à la démarche de normalisation

décrite à la Section 3.3 (Buffle *et al.*, 1989), le rapport moyen des intensités des pics P/Fe a été converti en rapport de concentrations [P]/[Fe], pour les agrégats et les particules les composant; ce calcul a été effectué à partir des valeurs de la Figure 3.19.

Le résultat de cette conversion est le suivant : $[P]/[Fe] = 0.31 \pm 0.06$.

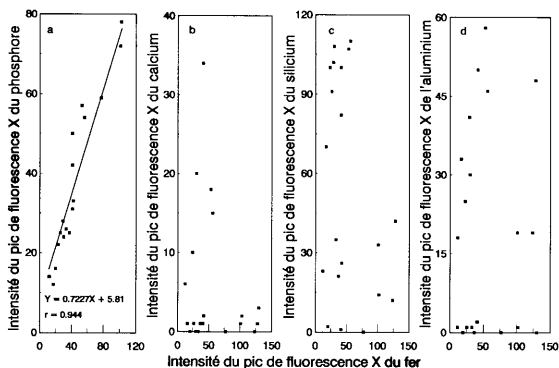


Figure 3.19 : Corrélations entre les intensités des pics de fer, et de phosphore (a), calcium (b), silicium (c), aluminium (d), dans les agrégats et particules les composant (Tables 3.2 et 3.3), et présents sur les membranes de filtration.

Les résultats de la caractérisation des constituants des agrégats retenus sur les membranes de filtration semblent par conséquent indiquer que le processus de déposition des particules riches en fer est indépendant de la rétention de la calcite, des frustules, et des argiles.

D'autre part, le phosphore particulaire présent dans les agrégats est fortement corrélé au fer particulaire; ces constatations seront reprises à la Section 3.3 (caractérisation des colloïdes de fer autochtones), et à la Section 4.1 (sédimentation des colloïdes de fer autochtones).

3.1.4 CONCLUSIONS

Les résultats de l'étude systématique du comportement des particules de fer autochtones du lac de Bret lors des étapes de filtration et les observations de plusieurs auteurs concordent parfaitement.

Le processus de déposition de particules à la surfaces des membranes lors de filtrations de solutions environnementales est reconnu ou implicitement mentionné par **Danielsson (1982)**, **Laxen et Chandler (1982)**, **Tipping et al. (1982)**, et **Salbu et al. (1985)** : La décroissance du flux de filtration est accompagnée par la diminution des concentrations en colloïdes passant dans le filtrat, et par la rétention de particules à la surface de la membrane, provoquée par le phénomène de polarisation de concentration; **Laxen et Chandler (1982, 1983)** ont par ailleurs mis en évidence l'agglomération de particules de fer à la surface de membranes.

D'autre part, **Salbu et al. (1985)** et **Osaki et al. (1986)** ont constaté l'irreproductibilité élevée des résultats de filtrations de solutions environnementales.

Pour minimiser les artefacts de filtration, certains auteurs suggèrent de filtrer les solutions directement sur le terrain (**Laxen et Chandler, 1982, 1983**), ou *in situ* en mode direct (**Koenings, 1976; Simpson, 1982; Simpson et al., 1987**) et en cascade (**De Vitre, 1986; De Vitre et al., 1987**); il est également conseillé de filtrer de petits volumes sur des membranes de grande surface changées fréquemment (**Danielsson, 1982; Salbu et al., 1985**), bien qu'il soit également possible de filtrer des volumes importants par filtration tangentielle (**Eberle et Palmer, 1986**). La dépressurisation de la solution en cours de filtration provoque la perte de gaz dissous (**De Vitre et al., 1987**), et des précipitation éventuelles (**Laxen et Chandler, 1982**).

Les spectres de tailles obtenus sont différents selon les membranes utilisées, mais, dans la plupart des cas, les distributions sont fortement déplacées vers des valeurs supérieures à $0.45\mu\text{m}$ (**Danielsson, 1982; Laxen et Chandler, 1982, 1983; Osaki et al., 1986; Eberle et Palmer, 1986**).

Finalement, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage pour confirmer les résultats de filtration peut conduire à de mauvaises interprétations : **Laxen et Chandler (1982, 1983)** indiquent que les particules de fer

retenues sur les membranes ont des tailles apparemment comprises entre 100 et 1500nm, alors que dans notre étude, des particules de tailles beaucoup plus petites ont formellement été identifiées par microscopie électronique à transmission.

RECOMMANDATIONS

Les facteurs qui ont été testés lors de cette étude sont en accord avec le modèle de la polarisation de concentration. Pour éviter la formation d'un gel et minimiser l'accumulation de particules dans la couche de diffusion à la surface des membranes, lors de l'étude des distributions de tailles des particules, il est nécessaire de contrôler les facteurs suivants :

- Les solutions doivent être agitées près de la surface de la membrane.
- Les facteurs de concentration doivent être aussi faibles que possible.
- Les débits de filtration doivent être choisis à des valeurs faibles (≈ 0.1 ml/min pour des membranes de diamètre 25mm; flux ≈ 1 cm/h), et systématiquement contrôlés au cours des filtrations.
- D'autre part, ces paramètres doivent être impérativement testés de cas en cas; en effet, la combinaison d'une agitation très efficace et d'un débit extrêmement lent peut induire, si le volume à filtrer est non négligeable, une forte coagulation en solution durant le temps élevé de la filtration (≈ 16 h sont nécessaires pour filtrer 10ml à 10 μ l/min). Ceci amène également à devoir minimiser le temps de conservation des échantillons, voire à filtrer les solutions dès leur prélèvement, pour éviter les coagulation en solution.

Ces considérations amènent à proposer un modèle mixte tenant compte des effets de la coagulation de surface (théorie de la polarisation de concentration; **Buffie, 1988**), et de la coagulation en solution (théorie de la stabilité des colloïdes; **Stumm et Morgan, 1981**); ce modèle est schématisé sur la Figure 3.20.

Les résultats obtenus lors de cette étude montrent qu'il n'existe pas de relation simple entre la porosité des membranes utilisées et la taille des

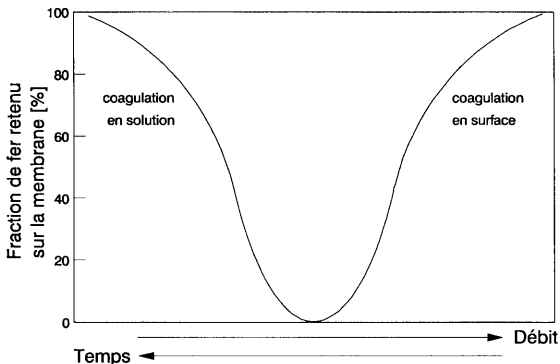


Figure 3.20 : Proportion de particules retenues à la surface d'une membrane de filtration, en fonction du débit et de la durée de la filtration; la courbe dans la partie gauche du graphique est régie par la coagulation des particules au sein de la solution; elle est contrôlée par la coagulation à la surface de la membrane dans la partie droite du graphique.

particules retenues sur les membranes, ou passant au travers de celles-ci, même lorsque les précautions qui sont prises lors des filtrations en cascade (temps de conservation faible, élimination des contaminations en oxygène, contrôle des débits de filtration et des facteurs de concentration, agitation) sont largement supérieures à celles prises usuellement lors de filtrations classiques sur seringues, et bien que les distributions de tailles obtenues par filtrations en cascade soient plus proches de celles obtenues par microscopie électronique à transmission que celles obtenues par filtrations sur seringues (De Vitre, 1986).

Pour l'application pratique de la filtration en limnologie, ces résultats suggèrent que les artefacts peuvent être minimisés lorsque les conditions de travail sont choisies et contrôlées avec le plus grand soin, mais au prix d'une vérification qui peut s'avérer longue et fastidieuse.

3.2 ADSORPTION DE PHOSPHATES SUR DES COLLOIDES SYNTHETIQUES DE FER ACCUMULES SUR MEMBRANE

Lors de l'utilisation de la filtration pour distinguer les phases opérationnellement dissoute et particulaire, de nombreux composés en solution sont susceptibles d'être trappés par les particules de fer retenues sur les membranes; le cas échéant, le partitionnement de ces composés, entre phases soluble et particulaire, sera erroné. Les métaux traces sont candidats à l'adsorption sur les particules de fer, mais également les phosphates, et il est important de déterminer l'ampleur de cet artefact lors de la spéciation du phosphore dans les études portant sur l'eutrophisation des milieux aquatiques.

Nous sommes partis de l'hypothèse qu'un artefact important pouvait être induit dans la spéciation des phosphates, lors de l'échantillonnage de solutions lacustres faisant intervenir des étapes de filtration; il a donc été procédé à diverses filtrations de solutions de phosphates sur des membranes recouvertes de particules de fer semblables aux particules lacustres, mais synthétisées au laboratoire.

La méthodologie générale est schématisée de la manière suivante : Après synthèse de colloïdes de fer en solution $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (électrolyte du lac de Bret préparé en laboratoire, mais en absence de phosphates) par oxydation lente de Fe^{+2} , les colloïdes formés sont récupérés en quantités variables sur des membranes de filtration; ces membranes, chargées de leur film particulaire, sont montées dans des cellules de filtration, puis une solution de phosphates est filtrée au travers de ces membranes, à divers débits; l'évolution de la concentration en phosphates dans le filtrat est suivie au cours des filtrations.

3.2.1 SYNTHÈSE DES COLLOIDES DE FER

La synthèse est effectuée dans des conditions aussi proches que possible des conditions lacustres (pH, alcalinité, concentration initiale en oxygène), mais en tenant compte des impératifs des filtrations qui suivront; en parti-

culier, la concentration de fer particulaire est supérieure à sa concentration lacustre.

La préparation a lieu comme suit :

- Une solution (3000ml) de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 1.6mM est désaérée avec un mélange N_2/CO_2 jusqu'à $\text{pH} = 8$ et $[\text{O}_2] < 0.3\mu\text{M}$;
- un ajout rapide de Fe^{+2} (12ml $[\text{Fe}^{+2}] = 20\text{mM}$, acidifié avec HCl 10mM) est alors effectué sous agitation, puis, le mélange de gaz étant stoppé, et sous lente agitation, la solution est progressivement oxydée par l'air;
- après 5h, la solution finale ne présente plus de traces de Fe^{+2} et est récupérée. Il faut noter que près de 50% du fer particulaire est retenu sur les parois du réacteur en verre.

On obtient ainsi $[\text{Fe}]_{\text{particulaire}} = 40.3\mu\text{M}$ soit une concentration 3 à 4 fois plus élevée que dans le lac de Bret.

3.2.2 PREPARATION DES MEMBRANES DE FILTRATION

Pour cette expérience, il a été tiré parti des observations de la Section 3.1.3. En filtrant rapidement (10-15ml/min pour une membrane de 25mm de diamètre) un volume déterminé de la solution précédente, il est possible de récupérer sur les membranes un film homogène d'aggrégats de colloïdes de fer. L'opération, simulant les conditions de filtration classiques sur seringues effectuées sur le terrain, a lieu en absence d'agitation, et la solution de colloïdes synthétiques est filtrée à sec (c'est-à-dire : volume de rétentat nul).

Les membranes utilisées sont en nitrate de cellulose (Schleicher & Schüll) $0.2\mu\text{m}$, de diamètre 25mm. Les volumes de synthèse filtrés pour préparer les membranes vont de 5 à 80ml. Les quantités de fer particulaire récupérées sur ces membranes sont données dans la Table 3.4. Expérimentalement, elles ne sont déterminées qu'après la filtration des phosphates, en

recupérant les membranes, dont le film particulaire est dissous dans HCl 1M à 60°C et sous ultrasons en vue des dosages.

Table 3.4 : Quantités de fer particulaire recueillies sur les membranes 0.2µm à l'issue de l'étude d'adsorption des phosphates; la dernière membrane de la série à débit fixe a été utilisée en effectuant la filtration de la solution de phosphates sous agitation.

type de filtration	fer recueilli sur la membrane [µmole]							
filtrations à débit fixe (120µl/min)	0.30	0.57	1.82	2.12	2.84	3.37	4.72	0.60
filtrations à débits variables (voir page 70)	3.70	3.15	2.94	3.01	2.82	2.90	-	-

Les membranes, chargées de particules de fer, sont conservées humides à 4°C jusqu'à leur utilisation pour les filtrations de phosphates. Le délai de conservation maximum est de une semaine.

3.2.3 FILTRATIONS A DEBIT FIXE

Une solution de phosphates (40ml [PO₄] = 5µM dans Ca(HCO₃)₂ 1.5mM) est filtrée à travers une des membranes de 0.2µm chargée de particules de fer, dans une petite cellule, sans agitation (exception faite pour une filtration agitée, effectuée avec la membrane chargée de 0.60µmole de fer particulaire).

Le débit de filtration est fixé à 120µl/min et réglé au moyen d'une vanne de précision Nupro.

Les fractions de solution de phosphates filtrée sont récupérées au moyen d'un collecteur, puis leur contenu est analysé pour déterminer la variation de la concentration en phosphates en fonction du volume de solution filtrée.

L'évolution de la concentration en phosphates dans les filtrats est donnée sur la Figure 3.21.

La Figure 3.22 montre l'évolution des concentrations en phosphates dans les filtrats des expériences avec et sans agitation dans la cellule.

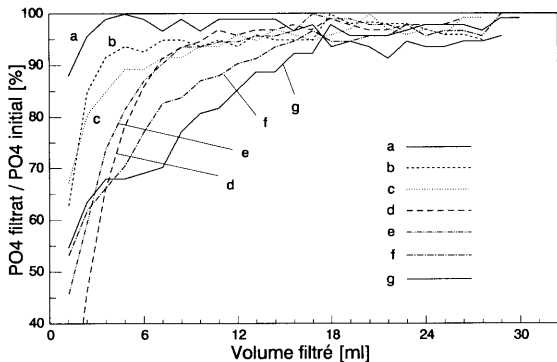


Figure 3.21 : Proportion de PO_4 passant dans le filtrat (filtration de 40ml d'une solution $5\mu M$ à $120\mu l/min$ sur des membranes chargées de fer particulaire (0.30 (a), 0.57 (b), 1.82 (c), 2.12 (d), 2.84 (e), 3.37 (f), et $4.72\mu mole$ (g)).

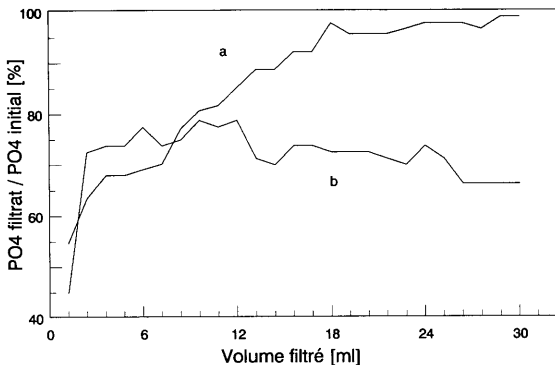


Figure 3.22 : Proportion de PO_4 passant dans les fractions de filtrat (mêmes conditions que la Figure 3.21), sans agitation (a; $0.57\mu mole$ de fer sur la membrane), et sous agitation (b; $0.60\mu mole$ de fer sur la membrane).

3.2.4 FILTRATIONS A DEBITS VARIABLES

La solution de phosphates préparée pour l'expérience à débit fixe est utilisée ici pour des filtrations sans agitation à débits variables (0.12, 0.6, 1.6, 3.4, 5.2, et 8.3ml/min) au travers de membranes chargées d'un film de fer particulaire, en quantités proches de $3\mu\text{mole}$ (voir la Table 3.4; les différences dans les quantités de fer retenu sur les membranes sont dues à la variabilité de préparation de ces dernières; $[\text{Fe}]_{\text{particulaire}}$ moyen = $3.08\mu\text{mole}$, coefficient de variation = 10%). Comme précédemment, le filtrat est récupéré au moyen d'un collecteur de fractions, afin de procéder au dosage des phosphates.

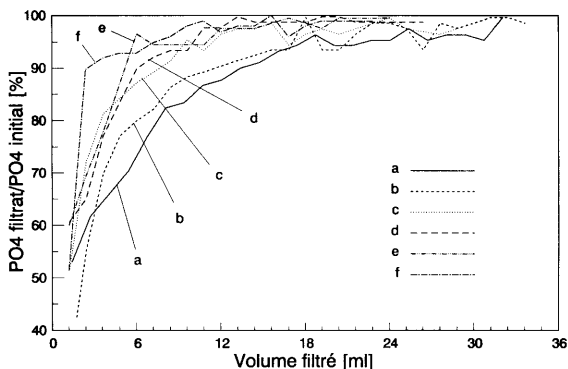


Figure 3.23 : Proportion de phosphates dans les fractions de filtrat obtenues par filtrations d'une solution $5\mu\text{M}$ à différents débits sur des membranes chargées en fer particulaire ($3.70\mu\text{mole}$ et 0.12ml/min (a), $3.15\mu\text{mole}$ et 0.6ml/min (b), $2.94\mu\text{mole}$ et 1.6ml/min (c), $3.01\mu\text{mole}$ et 3.4ml/min (d), $2.82\mu\text{mole}$ et 5.2ml/min (e), $2.90\mu\text{mole}$ et 8.3ml/min (f)).

Sur les Figures 3.23 et 3.24 sont présentés les résultats des filtrations à débits variables. Les courbes de la Figure 3.23 ont été corrigées sur la Figure 3.24, par normalisation des valeurs de phosphates dans les filtrats, par rapport aux concentrations de fer particulaire trappé sur les membranes.

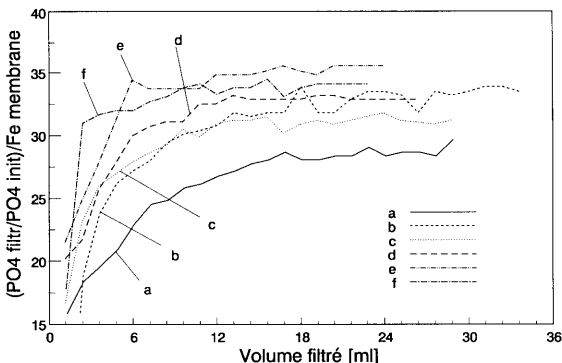


Figure 3.24 : Valeurs de la Figure précédente, normalisées par rapport aux quantités de fer présentes sur les membranes (même désignation des courbes que sur la Figure 3.23).

3.2.5 DISCUSSION DES RESULTATS

En guise de remarque préliminaire, mentionnons qu'une grande incertitude existe sur la concentration de phosphates filtrés dans la première fraction de chaque expérience; en effet, c'est lors du prélèvement de la première fraction que le débit de filtration doit être rapidement ajusté.

Il apparaît sur les courbes que, globalement, quel que soit le débit de filtration, et quelle que soit la quantité de fer trappé sur la membrane, les phosphates sont initialement fortement adsorbés. Cette adsorption diminue ensuite jusqu'à une valeur négligeable, puisque la concentration de phosphates dans les filtrats tend vers la concentration de phosphates dans la solution initiale.

La Table 3.5 relie les quantités de phosphates adsorbés aux quantités de fer présent sur les membranes pour les expériences à débit fixe. Signalons ici que le fer est connu par dosage, alors que la quantité totale de

phosphates adsorbés est obtenue en intégrant la surface présente au-dessus des courbes des Figures 3.21 et 3.23, représentant le nombre de moles n'ayant pas passé dans le filtrat; en effet, le dosage colorimétrique des phosphates dans les échantillons de dissolution des films de particules s'est avéré impossible à cause de l'interférence du fer, présent en grande concentration, sur le développement de la coloration du complexe phosphomolybdique.

Table 3.5 : Relation entre les phosphates adsorbés et le fer particulaire sur les membranes à l'issue des filtrations à débit fixe.

F _{part} recueilli [μmol]	PO ₄ adsorbé [nmol]	PO ₄ adsorbé/ F _{part} [%]
0.30	7.8	2.6
0.57	12.6	2.2
1.82	17.5	1.0
2.12	22.8	1.1
2.84	23.8	0.8
3.37	24.4	0.7
4.72	26.3	0.6

Les résultats de la Table 3.5 indiquent d'une part que la quantité absolue de phosphates adsorbés augmente lorsque la quantité de fer présent sur la membrane augmente, mais que, d'autre part, la proportion de phosphates adsorbés par rapport au fer particulaire diminue fortement; de plus, cette proportion est relativement faible.

La disparition de phosphates dans le filtrat est provoquée par l'adsorption de ceux-ci à la surface des particules de fer accumulées sur la membrane. En outre, à la vue des micrographies électroniques d'aggrégats de colloïdes naturels (Figures 3.17 et 3.18), on peut s'attendre à ce que les membranes fortement chargées en particules synthétiques présentent une surface spécifique d'adsorption restreinte par rapport aux membranes faiblement chargées. Cette hypothèse est schématisée sur la Figure 3.25; lorsque la membrane est fortement chargée, l'empilement des particules a pour conséquence de diminuer la surface d'adsorption directement accessible aux phosphates.

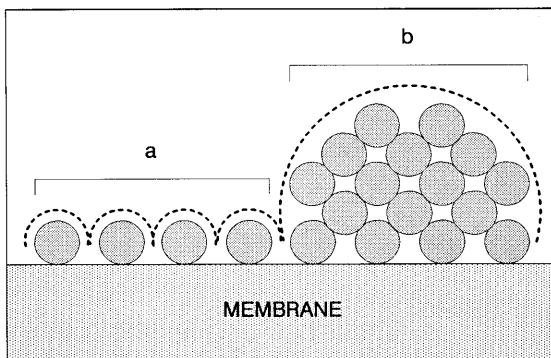


Figure 3.25 : Surface spécifique élevée (a), et faible (b), de particules sur des membranes faiblement chargée (a), et fortement chargée (b); les pointillés symbolisent la surface des particules accessible aux phosphates.

Les observations qui suivent étayent cette hypothèse. Les membranes fortement chargées en particules contiennent visuellement des films épais de ces particules, ce qui avait déjà été constaté lors de l'observation par microscopie électronique à balayage de coupes et surfaces de membranes utilisées sur le terrain (voir la Section 3.1.3), et qui est cautionné par l'augmentation de différence de pression nécessaire pour obtenir un débit de sortie semblable aux filtrations avec des membranes faiblement chargées en particules.

D'autre part, la Figure 3.22 montre clairement qu'en agitant la solution durant la filtration, la quantité de phosphates adsorbés est supérieure par rapport au cas non agité, et que la courbe de phosphates dans le filtrat n'atteint pas la valeur de concentration des phosphates dans la solution initiale; en effet, en agitant la solution, le film de particules se détache en fragments qui sont entraînés vers le sein de la solution et sont subséquemment refragmentés en agglomérats de plus petites tailles, ce qui conduit à l'augmentation de leur surface spécifique.

Les courbes de la Figure 3.24 montrent que, d'une manière générale, les phosphates s'adsorbent plus fortement à débit faible qu'à débit rapide; la Table 3.6 indique les relations entre les quantités de phosphates adsorbés et les débits de filtration.

Table 3.6 : Relation entre les phosphates adsorbés sur les membranes chargées en fer particulaire et les débits de filtration.

débit de filtration [$\mu\text{l}/\text{min}$]	Fe_{part} recueilli [μmol]	PO_4 adsorbé [nmol]	PO_4 adsorbé/ Fe_{part} [%]
120	3.70	18	0.49
600	3.15	12	0.38
1600	2.94	10	0.34
3400	3.01	10	0.33
5200	2.82	8	0.28
8300	2.90	7	0.24

L'origine de ce comportement est reliée au temps de contact des phosphates avec le film particulaire, et à la cinétique d'adsorption des phosphates sur la particule de fer, qui apparaît ici comme étant relativement lente; à débit élevé, les phosphates n'ont par conséquent pas le temps de s'adsorber efficacement.

3.2.6 CONCLUSION

Nous avons vu que les phosphates en solution s'adsorbent initialement fortement sur les particules de fer retenues sur des membranes, mais que cet effet diminue durant la filtration.

Les quantités de phosphates adsorbés sont globalement plus élevées lorsque le débit de filtration est faible et/ou lorsque la concentration de fer particulaire à la surface de la membrane est élevée, la proportion de phosphates adsorbés étant en revanche plus faible dans ce dernier cas.

Pour estimer l'importance de l'artefact produit sur la spéciation des phosphates lors de la filtration de solutions lacustres contenant des particules de fer, il faut comparer les conditions de filtration de cette étude à celles rencontrées typiquement sur le terrain. Trois situations se présentent, qui sont résumées dans la Table 3.7, dans laquelle figurent également les conditions de filtration de cette étude.

Table 3.7 : Comparaison des conditions de filtration, et des quantités de fer particulaire pouvant être retenu sur des membranes, lors de filtrations lacustres, et dans le cadre de cette étude; pour les filtrations lacustres, $[Fe]_{part} = 10 \mu M$; dans le cas des filtrations sur bloc filtrant (voir la Section 2.3) et sur seringue, on admet une rétention totale de particules sur la membrane; pour les filtrations en cellule dans des conditions optimales (voir la Section 3.1), on admet 10% de rétention; les concentrations en phosphates dans la colonne d'eau sont comparables à $[PO_4]$ dans cette étude.

type de filtration	diamètre de la membrane (mm)	$V_{filtré}$ (ml)	débit (ml/min)	$V_{filtré} / S_{membrane-filtration}$ (ml/cm ² -min)	Fe_{part} retenu (nmol/cm ²)
sur bloc filtrant (voir la Section 2.3)	90	5000	250	4	800
sur seringue	25	100	10-100	2-20	200
en cellule (conditions optimales)	25	5	0.1	0.02	<1
cette étude	25	40	0.1-10	0.02-2	60-1000

Les valeurs de la Table 3.7 indiquent que :

- Les quantités de fer particulaire déposé lors des filtrations sur bloc filtrant et sur seringue sont comparables aux quantités maximales recueillies sur les membranes utilisées pour cette étude; d'autre part, les débits utilisés pour ces filtrations de terrain sont supérieurs aux débits maximums utilisés dans cette étude. On a vu dans ces cas que les proportions de phosphates adsorbés sur les particules de fer sont faibles.
- Lors des filtrations effectuées en cellule dans des conditions optimales, la quantité de fer particulaire déposé par unité de surface est très faible; de plus, les débits à utiliser pour des conditions optimales de filtration des particules de fer sont comparables aux débits les plus faibles testés dans cette étude. Dans ces cas, il a été montré que la proportion de phosphates retenus par les particules de fer est plus élevée; cependant, la quantité absolue de phosphates adsorbés, pour une filtration à débit lent avec une faible quantité de fer particulaire retenu, reste marginale.

En conclusion, l'effet d'adsorption des phosphates dissous par des particules de fer retenues sur des membranes, lors de filtrations effectuées sur le terrain, est négligeable, et n'influence pas la différenciation entre les phosphates en solution et les phosphates particulaires.

3.3 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DES COLLOIDES DE FER FORMES A L'OXYCLINE

3.3.1 INTRODUCTION

Il ressort des Sections précédentes que les procédures de filtration, couplées à des analyses chimiques, peuvent fournir des informations globales sur les distributions de tailles des colloïdes de fer formés à l'oxycline, mais que l'interprétation des résultats peut être faussée par des artefacts provoqués lors des étapes de filtration. A cet effet, la microscopie électronique, couplée à la spectrométrie de fluorescence aux rayons X, est une alternative intéressante aux procédures de filtration, puisqu'elle permet d'obtenir des spectres de tailles, mais également des informations sur la morphologie et la composition élémentaire des colloïdes individuels.

Cependant, l'obtention d'informations non biaisées concernant l'étude des particules en milieu aquatique par microscopie électronique implique une stratégie de travail non triviale (**Davidson, 1984; Leppard, 1985**) :

- L'étape d'échantillonnage des particules ne doit pas perturber les caractéristiques physico-chimiques de celles-ci par modification de leur état redox ou par coagulation.
- La préparation des échantillons implique généralement des séquences de déshydratation (pour l'inclusion des particules dans des résines hydrophobes), qui sont susceptibles de solubiliser les matières organiques adsorbées sur les particules

minérales, avec possibilité de modification de leur charge de surface et coagulation de celles-ci.

- La sélection des spécimens et leur observation par microscopie électronique sont des étapes habituellement longues. Les capsules de résine contenant les particules à étudier sont sectionnées en tranches fines au moyen d'un ultramicrotome; cette procédure induit des artefacts dans le cas des études à haute résolution. Le savoir-faire de l'expérimentateur est indispensable pour l'obtention de résultats représentatifs, alors que le choix de la méthode de microscopie électronique, à balayage (faible résolution), ou à transmission (résolution élevée), est un facteur décisif dans la qualité des observations.
- Finalement, l'interprétation des résultats de la microscopie électronique à l'échelle des colloïdes individuels et dans un contexte limnologique global nécessite en parallèle la caractérisation des échantillons par analyses chimiques classiques.

Nous nous sommes donc intéressés à définir une nouvelle méthodologie de préparation des échantillons, applicable sur le terrain pour éviter les perturbations, minimisant les artefacts de déshydratation, et permettant l'étude de nombreux échantillons par microscopie électronique à transmission.

3.3.2 METHODOLOGIES CLASSIQUES

La fragilité de l'état redox des particules autochtones de fer des lacs eutrophes, et leur facilité de coagulation et d'adsorption, impliquent que celles-ci soient collectées avec le plus grand soin et que les prétraitements soient réduits au minimum, afin de ne pas modifier leur morphologie, leur composition, et leur environnement. Une étude systématique a donc été entreprise pour comparer les résultats obtenus par les différentes méthodes classiques, et mettre en évidence les artefacts possibles (**De Vitre, 1986; Leppard *et al.*, 1988; Buffle *et al.*, 1989**). Les aspects les plus importants qui ont été étudiés sont présentés ci-après.

3.3.2.1 MODES D'ÉCHANTILLONNAGE ET DE CONSERVATION DES PARTICULES DE FER DE TAILLES SUPÉRIEURES À 40nm

La solution lacustre a été prélevée à 14m en juillet 1985 ($[Fe]_{\text{particulaire}} = 9.8\mu\text{M}$, absence de Fe^{+2} et d'oxygène), par pompe péristaltique, et préfiltrée sur membrane de porosité $100\mu\text{m}$ et diamètre 90mm (polyéthylène, Schleicher & Schüll); l'enrichissement de cet échantillon a été effectué sur le terrain, directement après le prélèvement. Trois modes d'enrichissement de fractions de fer particulaire ont été testés (Figure 3.26, partie supérieure).

- Préconcentration par filtration sous agitation puis centrifugation : 6 fractions de 200ml d'échantillon lacustre ont été filtrées dans une cellule purgée à l'azote, munie d'une membrane de filtration de porosité $0.45\mu\text{m}$ et diamètre 90mm (nitrate de cellulose, Schleicher & Schüll), remplacée après chaque enrichissement; après filtration, les concentrats (600ml) ont été récupérés et centrifugés à 3000g durant 30min, la solution surnageante étant alors écartée.
- Préconcentration par rétention sur membrane : Sous boîte à gants purgée à l'azote, 1500ml d'échantillon lacustre ont été filtrés au travers d'une membrane de porosité $0.45\mu\text{m}$ et diamètre 90mm (nitrate de cellulose, Schleicher & Schüll); les particules retenues à la surface de la membrane ont ensuite été récupérées au moyen d'une brosse fine. Cette opération "macroscopique", en regard aux dimensions des colloïdes, semble ne pas altérer leurs caractéristiques.
- Préconcentration par centrifugation : 18 fractions de 110ml d'échantillon lacustre ont été centrifugées dans 3 tubes à 3000g durant 30min, la solution surnageante étant éliminée après chaque centrifugation; à l'issue de cette procédure, un dépôt particulaire recouvrait le fond des tubes.

Deux modes de conservation des fractions obtenues ont été testés.

- Lyophilisation (échantillons "secs") : Les fractions de préconcentration obtenues par centrifugation, ainsi qu'une partie de

la fraction enrichie par rétention des particules sur membrane, ont été congelées et lyophilisées.

- Remise en suspension (échantillons "humides") : Le reste de la fraction de préconcentration par rétention sur membrane, et la fraction obtenue par filtration sous agitation et centrifugation, ont été remises en suspension dans de l'eau bidistillée, filtrée, et désaérée.

3.3.2.2 MODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

Trois modes de préparation des échantillons par inclusion dans des résines synthétiques ont été testés.

- Fixation chimique séquentielle (**Burnison et Leppard, 1983**), suivie de déshydratation à l'acétone et inclusion en résine époxy (**Spurr, 1969**), pour les échantillons "secs".
- Fixation directe à l'acétone (**Leppard *et al.*, 1986**), puis inclusion en résine époxy, pour les échantillons "humides".
- Inclusion directe dans une résine mélamine soluble à l'eau (**Nanoplast FB101; Bachhuber et Frösch, 1983**), pour les échantillons "humides".

Mentionnons ici que les membranes utilisées lors de l'étude de la filtration de particules de fer (Figures 3.17 et 3.18a, Section 3.1) ont été séchées sous dessiccateur puis ombrées par évaporation d'or avant leur examination par microscopie électronique à balayage.

3.3.2.3 DISCUSSION DES METHODOLOGIES CLASSIQUES

Les modes d'échantillonnage décrits dans la Section 3.3.2.1 permettent d'obtenir des fractions enrichies en particules de fer, tout en minimisant les problèmes de contamination par l'oxygène et de transformation chimique, bien que les procédures de centrifugation soient peu commodes à appliquer sur le terrain.

D'autre part, les polymères synthétiques usuellement utilisés pour l'inclusion de matériaux en suspension aqueuse sont généralement immiscibles à

l'eau et nécessitent par conséquent des étapes de déshydratation permettant de remplacer graduellement l'eau de l'échantillon par le solvant volatil dans lequel la résine est soluble (Möldner, 1980).

Dans le cas des particules minérales et de la matière organique non vivante, la résine mélamine permet d'éviter toutes les étapes préliminaires de fixation et déshydratation des échantillons aqueux, susceptibles de modifier la structure des particules ou leur environnement chimique. De plus, contrairement aux résines époxy et acryliques (Causton, 1985), la résine mélamine n'influencerait pas la structure superficielle des échantillons (Frösch, communication personnelle); son degré de contraction est extrêmement faible ($\approx 2\%$) et elle permet de préparer des sections ultra-minces ($\approx 10\text{nm}$) par ultramicrotomie (Frösch et Westphal, 1985; Frösch *et al.*, 1985). Finalement, cette résine étant hydrophile, elle peut être directement utilisée sur le terrain, sans moyen particulier, permettant de diminuer les problèmes de transformation des échantillons durant leur transport jusqu'au laboratoire.

En revanche, les procédures classiques d'inclusion d'échantillons dans des résines, sous forme de capsules, nécessitent ensuite une étape fastidieuse de préparation de sections ultra-fines, précédant l'observation de ces dernières par microscopie électronique à transmission.

Nous avons par conséquent développé une nouvelle méthodologie de préparation des échantillons de fer particulaire (enrichis par adsorption sur membrane et remise en solution des particules), par formation directe de films ultra-minces de résine mélamine; cette procédure est particulièrement simple, rapide, et permet de préparer les spécimens pour la microscopie électronique directement sur le terrain, en évitant l'étape de l'ultramicrotomie.

3.3.3 PREPARATION DE FILMS DE RESINE HYDROPHILE

L'approche décrite dans les Sections qui suivent a été exploitée pour la caractérisation des particules de fer autochtones de tailles comprises entre 2 et 50nm; elle représente toutefois une méthodologie générale, pouvant être utilisée pour la préparation de tous types de particules lacustres.

Toujours dans la boîte à gants, les particules adsorbées à la surface des membranes ont été ensuite récupérées au moyen d'une brosse fine, dans un volume minimal d'eau bidistillée, filtrée, et désaérée.

La Figure 3.26 résume les modes d'échantillonnage des particules, tels qu'ils sont décrits aux Sections 3.3.2 et 3.3.3.

3.3.3.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS : DEVELOPPEMENT DES FILMS DE NANOPLAST

De nombreuses techniques de préparation de spécimens pour la microscopie électronique à transmission sont recensées (Möldner, 1980), selon la taille des particules à étudier et leur transparence au faisceau d'électrons du microscope. Il est à mentionner ici que **Nomizu et Mizuike (1986), et Nomizu *et al.* (1987, 1988)** ont rapporté une méthode de préparation pour la microscopie électronique à transmission à haute résolution, qui permet d'obtenir des spécimens reproductibles, et pour lesquels l'échantillonnage des particules est quantitatif; cependant, leur mode d'échantillonnage (centrifugation d'un échantillon aqueux dans un tube au fond duquel se trouve une grille recouverte d'un film de carbone) n'est pas adapté à la préparation d'échantillons fragiles du point de vue redox, directement sur le terrain, puisque l'utilisation d'une centrifugeuse conventionnelle, et de grilles hydrophiles (traitement par décharge électrique; voir plus loin) est nécessaire dans leur procédure.

Plusieurs méthodologies adaptées à nos particules, et des modifications de celles-là, ont été utilisées.

PREPARATION DES GRILLES PORTE-ECHANTILLONS

Cette procédure s'applique aussi bien aux échantillons préparés par ultramicrotomie après inclusion des particules dans une résine hydrophobe ou hydrophile, qu'aux échantillons préparés par formation directe de films ultra-fins. Les grilles porte-échantillons en cuivre doivent être préparées avant que les spécimens n'y soient déposés. Généralement, elles sont recouvertes d'un film mince (4-40nm) et transparent aux électrons (Formvar ou collodion). Ce support est ensuite recouvert d'une couche mince de carbone (4-10nm pour une bonne transparence) permettant une meilleure

conduction thermique et électrique lors du passage du faisceau d'électrons au travers du spécimen.

L'application de films de collodion est effectuée de la manière suivante :

- Une lamelle porte-objet en verre propre est plongée dans une solution de collodion (nitrate de cellulose) 0.5% dans l'acétate de pentyle, puis est placée verticalement à l'abri de la poussière pour évaporer le solvant.
- Après ébarbage des bords de la lamelle, celle-ci est posée à la surface d'un cristalliseur rempli d'eau bidistillée filtrée, puis précautionneusement plongée dans ce dernier, pour décoller le film mince ($\approx 20\text{nm}$) de collodion et le laisser flotter.
- Les grilles de cuivre (200mesh) lavées au CHCl_3 sont ensuite placées à la surface du film; finalement, l'ensemble grilles-film de collodion est récupéré au moyen d'un morceau de carton, selon la Figure 3.27, avant d'être séché à l'abri de la poussière.

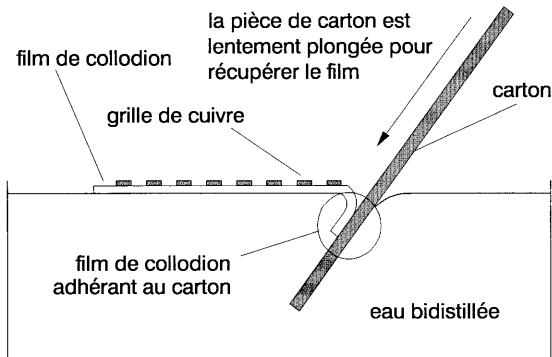


Figure 3.27 : Procédure de récupération des grilles de cuivre recouvertes du film de collodion.

Le film de carbone peut alors être appliqué sur l'ensemble carton-grilles-collodion; ce film est obtenu par électro-évaporation de mèches de carbone sous haut vide ($\approx 10\mu\text{Torr}$).

Une autre procédure consiste à former un film à partir d'une goutte de solution de collodion 2% dans l'acétate de pentyle tombant à la surface de l'eau. Dans ce cas, après évaporation du solvant, le film n'a pas une épaisseur homogène sur toute sa surface, ce qui peut nuire à des déterminations microscopiques à haute résolution.

PREPARATION DES ECHANTILLONS

Deux procédures, alternatives à l'encapsulation des particules incluses dans une résine, ont été testées.

- **Déposition directe** : Un faible volume ($5\mu\text{l}$) d'échantillon de particules en suspension aqueuse est placé à la surface d'une grille préparée comme précédemment, mais ayant subi un traitement par décharge électrique (vide d'oxygène 5mTorr , tension 1kV , courant 0.1A , traitement 10sec) pour rendre la surface du carbone hydrophile. Après 5min de contact entre la solution et la grille, cette dernière est séchée à l'étuve avant observation par microscopie. Il s'est avéré que ce mode de préparation n'était pas adapté aux échantillons testés (colloïdes naturels, $2\text{-}1000\text{mg/l}$; hématite, $10\mu\text{M}\text{-}10\text{mM}$; noyaux de condensation de Fe(III) , 10mM). En effet, les films de carbone sont fortement endommagés à l'issue de la préparation, et les particules tendent à s'agglomérer sur les régions de cassures du film, ou à créer des contraintes engendrant des cassures. De plus, l'hydrophilie des films de carbone ne peut être maintenue plus d'un jour (adsorption de polluants apolaires organiques présents dans l'air) que sous des conditions de conservation strictes à l'abri de l'air, rendant ainsi l'utilisation de telles grilles malaisée sur le terrain. D'autre part, les particules peuvent aisément subir des transformations chimiques et morphologiques durant la préparation, et particulièrement le séchage.
- **Formation de films** : $500\mu\text{l}$ de concentrat sont injectés dans une capsule contenant $50\mu\text{l}$ de résine fraîche; après homogénéi-

sation, des fractions de 5 μ l sont placées sur un jeu de grilles de cuivre préparées selon les indications précédentes; après 30sec d'attente, les grilles sont centrifugées 10sec à 7000t/min (force centrifuge relative = 200g) sur le disque horizontal de la microcentrifugeuse décrite au Chapitre 2 (l'ensemble carton-grilles-films est fixé au plateau de la microcentrifugeuse au moyen de bande adhésive à double face). On peut estimer que, pour 5 μ l de mélange appliqué sur une grille, moins de 1 μ l se répartit effectivement sous forme de film, le reste de l'échantillon étant expulsé hors de la grille.

La résine Nanoplast est préparée selon les indications du fabricant (Bachhuber, Ulm) : Dureté élevée pour les échantillons encapsulés (25mg de catalyseur B52 (acide p-toluène sulfonique) et 1.0g de monomère MME7002 (hexaméthylol-mélatamine-méthyl éther)), et dureté moyenne pour les échantillons centrifugés sur grilles (20mg de B52 et 1.0g de MME7002). Il est impératif de préparer la résine peu avant son utilisation, car, à température ambiante, le catalyseur permet à la réaction de polymérisation de débuter dans l'heure.

Mentionnons ici que l'inclusion d'échantillons dans la résine Nanoplast, sous forme de capsules, a été effectuée de deux manières :

- Echantillons solides : Sous atmosphère d'azote, des morceaux de 2x2mm sont coupés dans les membranes utilisées pour l'étude de la rétention des colloïdes de fer par filtration (voir la Section 3.1 et la Figure 3.18b); ces morceaux sont ensuite plongés dans des capsules contenant 150 μ l de résine fraîchement préparée.
- Echantillons liquides : Sous atmosphère d'azote, les concentrats de particules récupérées avec un pinceau à la surface des membranes sont injectés (50 μ l) dans des capsules contenant 150 μ l de résine fraîchement préparée.

POLYMERISATION DE LA RESINE NANOPLAST

L'eau de l'échantillon, ainsi que l'eau produite lors du processus de condensation de la résine Nanoplast, doit être lentement éliminée afin de

garantir la polymérisation progressive de la résine. Les capsules et les grilles sont placées dès leur préparation dans un dessiccateur, sous atmosphère et température ambiante, et subissent les étapes de polymérisation et durcissement décrites dans la Figure 3.28, qui résume les procédures d'inclusion en capsules et de préparation directe de films.

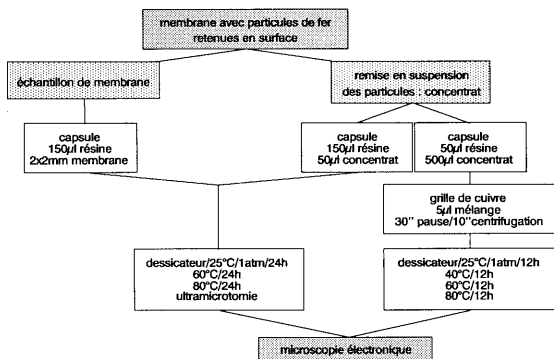


Figure 3.28 : Etapes de polymérisation et durcissement d'échantillons de particules et membranes préparés par inclusion en capsules et formation de films.

3.3.3.3 CAPSULES ET FILMS : DISCUSSION

La méthode consistant à préparer des capsules de résine a été largement exploitée pour les colloïdes naturels du lac de Bret. Après polymérisation et durcissement de la résine, celle-ci est récupérée et tranchée sur un ultramicrotome à couteau de diamant sous forme de sections ultra-fines de 50-140nm d'épaisseur (Leppard *et al.*, 1977) qui sont ensuite montées sur des grilles de cuivre et examinées. Cependant, cette procédure, quoique classique, présente un désavantage important, de par le temps nécessaire à l'opération d'ultramicrotomie des sections (plusieurs jours sont nécessaires pour couper, observer, et trouver la section adéquate); d'au-

tre part, le couteau de diamant crée généralement des empreintes en profondeur dans la résine, produisant ainsi des sections d'épaisseur localement inhomogène, et pouvant être à l'origine d'artefacts lors de l'examen d'échantillons à haute résolution (Leppard, communication personnelle; voir à cet effet la partie supérieure de la Figure 3.18b).

Afin de pallier à ces inconvénients, la méthode de préparation directe des échantillons sur grilles a été mise au point pour les colloïdes naturels, à partir de travaux non publiés sur des spécimens biologiques (Frösch, communication personnelle; Müller, communication personnelle). Le but de cette procédure est de produire, directement sur les grilles de microscopie électronique préparées comme précédemment, un film de résine Nanoplast contenant les particules à étudier; ce film doit avoir les caractéristiques suivantes : transparence au faisceau des électrons, donc épaisseur comparable aux sections obtenues par ultramicrotomie, uniformité du passage des électrons, donc épaisseur reproductible, et contenu en particules suffisant pour l'observation statistique.

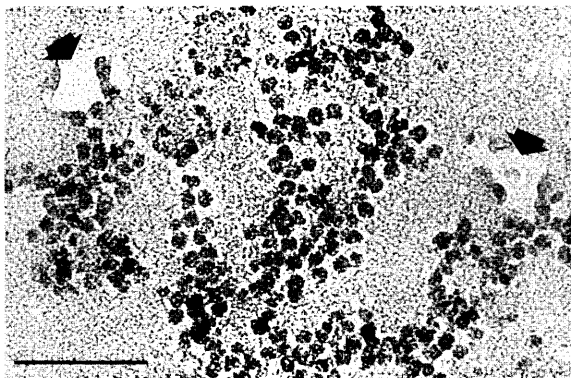


Figure 3.29 : Micrographie de particules de ferritine incluses dans un film de Nanoplast obtenu par centrifugation horizontale; la barre représente 50nm.

Pour ce faire, le rapport optimal solution d'échantillon/résine Nanoplast est de 10:1 (v:v) environ; en deçà de cette valeur, le film formé après centrifugation est trop épais et irrégulier, alors qu'au-delà, le film est trop fragile et cassant, car il ne contient pas assez de résine, qui précipite irrégulièrement lors de l'étape de polymérisation. Des exemples de structure fine de la résine obtenue dans des conditions optimales sont présents en Figures 3.29, 3.34, et 3.35.

La granularité hyper-fine, et l'homogénéité de la résine Nanoplast apparaissent clairement sur ces Figures; les flèches sur la Figure 3.29 indiquent des défauts, sans conséquences, dans le film qui inclut des particules de ferritine (solution de travail 165mg/l).

Un avantage supplémentaire des films par rapport aux capsules réside dans le fait que ces dernières ne permettent pas d'obtenir des échantillons systématiquement représentatifs du milieu naturel, du point de vue du nombre de particules par unité de surface de section. En effet, les sections d'ultramicrotomie sont effectuées dans les régions de la matrice de la résine où la concentration en particules est visuellement la plus importante, car l'homogénéisation du mélange échantillon/résine n'est jamais complète. Finalement, avant observation par microscopie électronique, une discrimination subjective peut facilement être effectuée sur la base d'un grand nombre d'échantillons de films : Les grilles sont pré-visualisées par microscopie optique classique, à fort grossissement, et celles présentant trop d'anomalies (cassures, irrégularités) sont écartées.

La technologie des films de Nanoplast obtenus par centrifugation horizontale directement sur le terrain amène donc un progrès considérable dans la préparation des spécimens, puisque les films obtenus sont suffisamment minces pour permettre des études à haute résolution, et que la répartition des colloïdes dans les films préparés à partir d'échantillons à faibles concentrations (proches de $10\mu\text{M}$ de fer particulaire) est uniforme. En principe, la méthode pourrait être applicable en mélangeant directement l'eau étudiée, sans préconcentration, à la résine Nanoplast; la faible concentration de colloïdes aquatiques est toutefois limitative, et une technique de préconcentration, comme la rétention sur membrane de filtration est encore nécessaire. Le facteur de préconcentration doit permettre de respecter un compromis entre la qualité des films et la quantité de colloïdes qu'ils contiennent.

3.3.4 CARACTERISATION DES PARTICULES DE FER AUTOCHTONES

Nous distinguerons ici les résultats obtenus sur les particules de tailles supérieures à 40nm, de ceux obtenus sur celles de tailles inférieures.

A cause du diamètre du faisceau permettant d'effectuer la spectrométrie de fluorescence aux rayons X (sonde connectée au microscope électronique à balayage et transmission), des résultats quantitatifs sont obtenus sur les particules plus grandes que 40nm, alors qu'ils sont seulement semi-quantitatifs pour les particules plus petites.

3.3.4.1 PARTICULES DE TAILLES SUPERIEURES A 40nm

MORPHOLOGIES

Parmi les particules présentes dans les échantillons du lac, les colloïdes de fer autochtones sont aisément localisés par microscopie électronique à

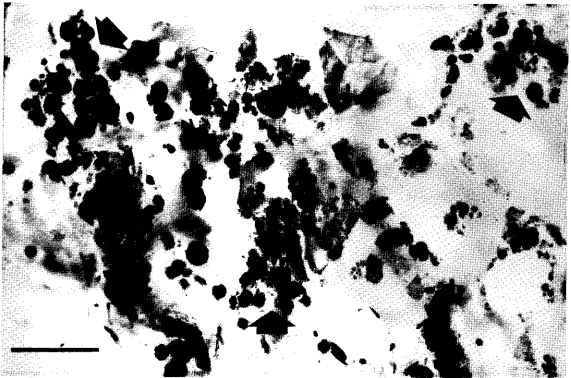


Figure 3.30 : Micrographie électronique à transmission, montrant la grande hétérogénéité d'un échantillon naturel, préparé en 1985; les flèches pointent sur des colloïdes de fer autochtones; la barre représente 0.45 μ m.

transmission (Figure 3.30); leur apparence globulaire, amorphe, et poreuse, leur opacité au faisceau des électrons, et leur domaine de tailles faibles, les distinguent des autres constituants particulaires (débris biologiques, argiles, cristaux de calcite).

Les différents types de particules de fer autochtones sont les suivants :

- Globules individuels.
- Globules attachés à des fragments biologiques.
- Globules portant à leur surface de petits globulets.

DISTRIBUTION DE TAILLES

La distribution des tailles des globules étudiés (Figure 3.31) s'étend de 40 à 300nm environ et présente un maximum à 100nm.

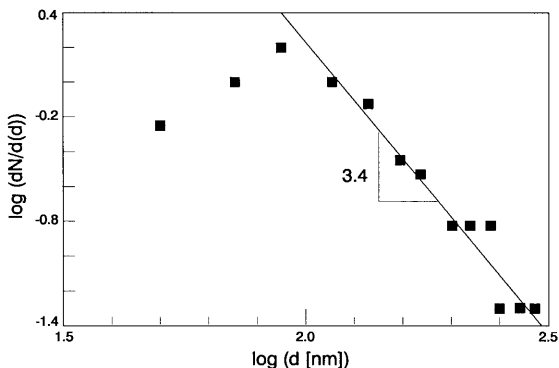


Figure 3.31 : Spectre de distribution des tailles des globules riches en fer, prélevés dans le lac de Bret en 1985 par rétention sur membrane de porosité 0.45 μ m; la distribution, obtenue par microscopie électronique à transmission, porte sur 71 globules, et est exprimée selon la loi de Pareto (Lerman, 1979; $\log(dN/d(d)) = cte - \beta \cdot \log(d)$, avec N = nombre de globules de diamètre compris dans l'intervalle d(d), et β exprimant le processus d'élimination des particules dans la colonne d'eau).

La brusque disparition des colloïdes de tailles inférieures à 40nm est en rapport avec la procédure analytique d'échantillonnage, les particules ayant été adsorbées sur une membrane de porosité 0.45 μ m.

COMPOSITION ELEMENTAIRE

Les résultats de l'analyse de la composition élémentaire de ces globules riches en fer, par sonde de fluorescence aux rayons X connectée au microscope électronique, révèlent quatre catégories majeures :

- Globules riches en Fe/P/Ca (\approx 50%).
- Globules riches en Fe/P/Ca/Si/Al (\approx 20%).
- Globules riches en Fe/P/Ca/Si (\approx 15%).
- Globules riches en Fe et contenant d'autres combinaisons (\approx 15%).

La présence de Si et Al dans les globules laisse supposer des associations avec d'autres particules lacustres (silice, argiles), et les globules apparais-

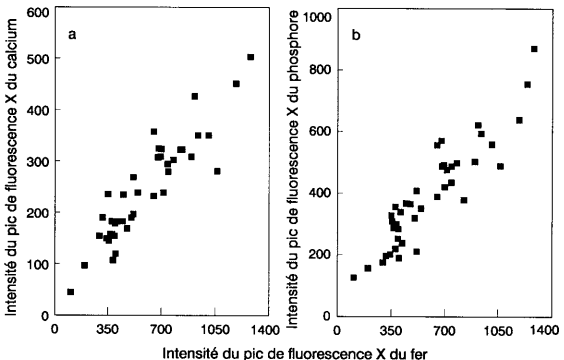


Figure 3.32 : Corrélations entre les signaux de fluorescence X du calcium et du fer (a), ainsi que du phosphore et du fer (b), obtenus sur des colloïdes naturels de Fe/P/Ca.

sent donc comme étant constitués principalement de fer, phosphore, et calcium.

La composition des globules individuels ne contenant pas d'autres associations que Fe/P/Ca a été étudiée plus en détails.

Sur la Figure 3.32 ont été portées les corrélations entre les intensités de pics du phosphore, du calcium, et du fer, pour le jeu de colloïdes naturels riches en Fe/P/Ca.

Il a été procédé de même pour les colloïdes contenant Fe/P/Ca/Si/Al et Fe/P/Ca/Si. Les rapports d'intensités de pics P/Fe et Ca/Fe obtenus pour ces deux catégories de colloïdes riches en fer sont proches des valeurs obtenues pour les colloïdes ne contenant que Fe/P/Ca; d'autre part, une corrélation nulle existe entre Si et Fe, ainsi que Al et Fe, indiquant que la présence d'argiles associées aux colloïdes autochtones n'est qu'accidentelle.

Ces observations ont conduit à regrouper les trois types de colloïdes comportant Fe/P/Ca en un groupe unique de même composition. Afin de pouvoir convertir les rapports de pics de fluorescence X en rapports de concentrations, en tenant compte des effets de matrice (**Chandler, 1977**), des colloïdes synthétiques ont été préparés dans des conditions quasi lacustres, et analysés chimiquement et par microscopie électronique/fluorescence aux rayons X pour leur contenu en fer, phosphore et calcium.

Les colloïdes synthétiques ont été préparés de la manière suivante :

- 500ml d'une solution de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 5mM/ NaH_2PO_4 0.5mM sont désaérés avec N_2 , jusqu'à l'obtention de $\text{pH} = 7.5$ et $[\text{O}_2] < 0.3\mu\text{M}$;
- le courant d'azote étant stoppé, et sous lente agitation, 1ml de Fe^{+2} 0.5M/ HCl 50mM est ajouté à la solution ($[\text{Fe}^{+2}]_{\text{initial}} = 1\text{mM}$), qui est oxydée à l'air en 24h; le pH est maintenu entre 7 et 7.5 par adjonction de NaHCO_3 ou bullage de CO_2 .
- A la fin de la synthèse, la solution est centrifugée 30min à 2300g, puis les particules sont récupérées, congelées, et lyophilisées.

Les analyses chimiques effectuées sur ces particules synthétiques indiquent que $[P]/[Fe] = 0.50$ et $[Ca]/[Fe] = 0.27$.

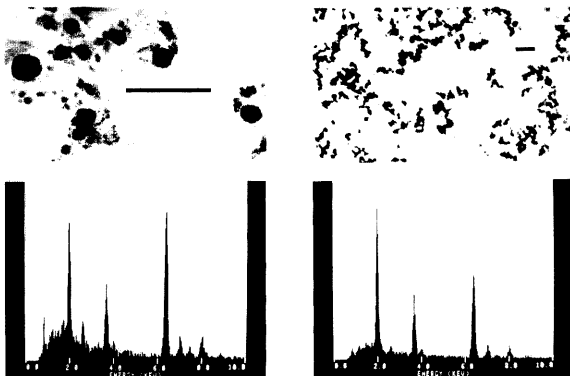


Figure 3.33 : Micrographies électroniques (en haut) et spectres de fluorescence X (en bas) de colloïdes naturels riches en fer (à gauche) et de colloïdes synthétisés en laboratoire (à droite); la barre sur les micrographies représente $0.45\mu\text{m}$; les pics de fer, phosphore, et calcium apparaissent à 6.4, 3.7, et 2.0KeV respectivement.

La Figure 3.33 met en évidence la forte similitude morphologique et de tailles entre les colloïdes naturels et les colloïdes synthétiques, d'une part, et la correspondance entre leurs spectres de fluorescence X, d'autre part.

Après conversion des rapports d'intensités de pics en rapports de concentrations, au moyen des facteurs de correction obtenus à partir des colloïdes synthétiques (Buffle *et al.*, 1989), on obtient la composition suivante pour les particules de fer autochtones :

- $[P]/[Fe] = 0.25 \pm 0.06$
- $[Ca]/[Fe] = 0.19 \pm 0.05$

3.3.4.2 PARTICULES DE TAILLES INFÉRIEURES A 40nm

MORPHOLOGIES

L'échantillon retenu sur une membrane de porosité 3nm (Amicon PM10 à point de coupure 10000uma) révèle un paysage semblable à celui préparé dans les mêmes conditions, mais à partir d'un concentrat provenant d'une membrane 0,45 μm ou 0,2 μm . Les particules visualisées sont présentes sur une large échelle de tailles. D'autre part, ces sections ultra-fines montrent, à haute résolution, de nombreuses sous-unités granulaires riches en fer, comme l'atteste la Figure 3.34, sur laquelle est également présente une grappe de colloïdes riches en aluminium.

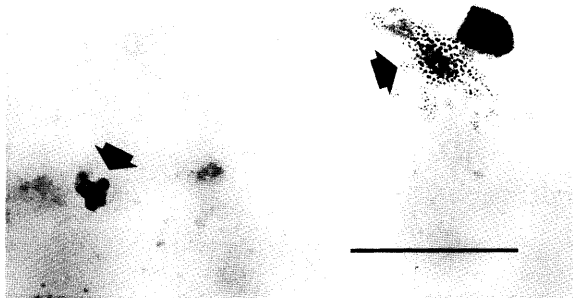


Figure 3.34 : Micrographie de petits globules riches en fer (à droite) et d'une grappe riche en aluminium (à gauche); la barre représente 0,45 μm .

Étonnamment, quelques globules présents dans ces échantillons sous forme de grappes sont riches en Al ou en Si, et certains, plus rares, parfaitement circulaires sont riches en Ti. Ces globules de titane, dont l'origine n'est pas élucidée, sont généralement compris entre 100 et 300nm, alors

que les globules riches en aluminium ou silicium sont de tailles inférieures, proches de 50nm.

Les films obtenus par centrifugation horizontale directement sur le terrain contiennent des sous-unités granulaires de fer uniformément dispersées (Figure 3.35), dont les tailles sont souvent proches de 2.5nm. Ces granules ont une morphologie semblable aux sous-unités des globules de tailles supérieures à 40nm (Section 3.3.4.1). On note la présence de nuages de granules baignant dans un matériau faiblement opaque aux électrons, dont la composition est inconnue, mais vraisemblablement organique, au moins en partie.

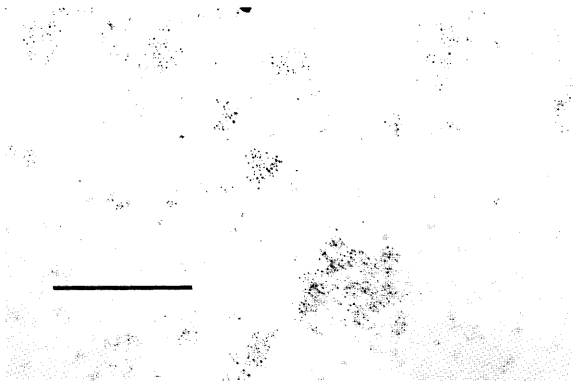


Figure 3.35 : Micrographie de granules riches en fer, de dimensions proches de 2.5nm; la barre représente 0.45µm.

COMPOSITION ELEMENTAIRE

Il est difficile d'obtenir des spectres de fluorescence X des sous-unités granulaires comportant spécifiquement du fer; en effet, contrairement au cas des particules de tailles supérieures à 40nm, le faisceau d'excitation a un diamètre trop grand (minimum 50nm de diamètre) pour permettre de

déterminer la composition élémentaire des granules indépendants. Seule l'analyse moyenne de nuages de ceux-ci est possible.

Les spectres obtenus, dont la Figure 3.36 est une illustration, sont donc généralement de qualité inférieure à ceux obtenus pour les particules de tailles supérieures à 40nm; cependant, leur acquisition est reproductible : Les différences entre rapports d'intensités de pics de deux spectres obtenus sur le même nuage de granules, avec un faisceau d'excitation de 50nm de diamètre, sont négligeables.

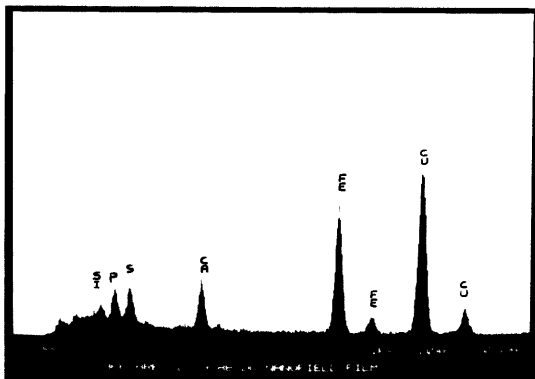


Figure 3.36 : Spectre de fluorescence X d'un nuage de granules, obtenu à partir d'un faisceau d'excitation de 50nm; le pic de Cu est dû à la grille porte-échantillon, et n'est pas représentatif des particules.

Manifestement, les spectres obtenus contiennent Fe, P, et Ca comme éléments majeurs, tout comme pour les particules de tailles supérieures à 40nm. Cependant, les rapports $[P]/[Fe]$ et $[Ca]/[Fe]$ sont différents et très dispersés (0.09 ± 0.04 , et 0.65 ± 0.63 respectivement); ces valeurs ne sont toutefois que faiblement fiables, les calculs portant sur un jeu d'échantillons peu nombreux ($n = 8$). Les particules de tailles inférieures à 40nm semblent

contenir Si et Al, mais ceci pourrait être dû au fait que les nuages de particules étudiées contiennent des débris d'argiles; l'inhomogénéité des nuages pourrait aussi être à l'origine des rapports [P]/[Fe] et [Ca]/[Fe] différents de ceux obtenus pour les particules de fer individuelles de tailles supérieures. Il faut également noter que des pics de S apparaissent souvent.

DISTRIBUTION DE TAILLES

De manière certaine, les résultats obtenus ici montrent que le spectre de distribution des tailles (Figure 3.31) s'élargit vers des tailles proches de 2nm. Cependant, l'estimation quantitative de la courbe de distribution n'a pas pu être établie.

Cette difficulté est le corollaire de la difficulté d'obtenir des spectres de fluorescence X des sous-unités granulaires riches en fer, et donc de l'impossibilité de pouvoir affirmer de manière définitive l'origine de ces granules. En effet, à haute résolution, la complexité d'interprétation et de discrimination laisse le champ libre à un grand nombre d'hypothèses pour lesquelles une étude de laboratoire sur la genèse des globules apporterait des éléments.

L'utilisation d'un faisceau d'excitation plus concentré encore (15nm) permettrait de déterminer si la composition des granules est similaire à celle des globules de plus grandes tailles. Néanmoins, de nombreuses observations basées sur les spectres de fluorescence X, la morphologie des particules et leur opacité aux électrons, suggèrent que la loi de Pareto se poursuit "semi-quantitativement" vers les faibles tailles (Figure 3.31), c'est-à-dire que le nombre de particules augmente lorsque la taille diminue.

3.3.4.3 DISCUSSION SUR L'UTILITE DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION EN ANALYSE LIMNOLOGIQUE

Les observations de cette étude ont montré que les données obtenues par microscopie électronique sont complémentaires aux données provenant d'une étude conventionnelle, macroscopique, faisant appel à des analyses chimiques et des étapes de filtration (Buffle *et al.*, 1989). En particulier, la microscopie électronique à transmission permet d'obtenir une distribu-

tion réaliste de tailles des globules riches en fer, contrairement aux procédures de filtration, ainsi que des informations sur la morphologie et l'environnement des globules, qui ne peuvent être obtenues par une autre méthode.

Il s'avère également que le mode de collection et préparation des échantillons n'influence pas de manière significative les caractéristiques des colloïdes, à condition que, comme on l'a vu à la Section 3.1.3, les mesures morphométriques soient accomplies par microscopie électronique en mode de transmission et non en mode de balayage, afin d'éviter les artefacts causés par la faible résolution de cette dernière.

D'autre part, les rapports de concentrations $[P]/[Fe]$ obtenus par microscopie électronique sur les globules individuels sont en excellent accord avec les valeurs obtenues par analyses chimiques sur des échantillons de colonne d'eau (De Vitre, 1986).

De plus, l'absence de cristallinité observée par microscopie électronique en mode de diffraction est corroborée par l'absence de structure observée par spectroscopie Mössbauer à 4°K (Moreau, 1989); cette observation permet de conclure que les globules de fer sont amorphes.

3.3.5 NATURE DES PARTICULES D'HYDROXYDE DE FER AUTOCHTONES

3.3.5.1 RECAPITULATIF DES RESULTATS

Les caractéristiques physico-chimiques de l'espèce particulière autochtone riche en fer isolée dans la colonne d'eau du lac de Bret sont résumées ci-dessous.

- Globules de structure poreuse et amorphe, et globulets sphériques.
- Présence d'unités individuelles et d'aggrégats de globules.

- Globules occasionnellement attachés à des débris de frustules et des argiles.
- Tailles des unités individuelles comprises entre 2.5 et 300nm.
- Associations $[P]_{part}/[Fe]_{part} = 0.25 \pm 0.06$ (analyses par fluorescence X; voir la Section 3.3; n = 71 globules).
- Associations $[P]_{part}/[Fe]_{part} = 0.31 \pm 0.06$ (analyses par fluorescence X; voir la Section 3.1; n = 18 globules et agrégats).
- Associations $[PO_4]_{part}/[Fe]_{part} = 0.27 \pm 0.08$ (analyses chimiques; voir ci-dessous; n = 153 échantillons).
- Associations $[Ca]_{part}/[Fe]_{part} = 0.19 \pm 0.05$ (analyses par fluorescence X; voir la Section 3.3; n = 71 globules).
- Etat du fer particulaire : $[Fe(II)]_{part}/[Fe]_{part} = 0.48 \pm 0.09$ (analyses chimiques; voir ci-dessous; n = 109 échantillons).

Les valeurs $[PO_4]_{part}/[Fe]_{part}$ et $[Fe(II)]_{part}/[Fe]_{part}$ mentionnées ci-dessus ont été obtenues à partir de dosages chimiques effectués sur des échantillons de colonne d'eau riches en fer particulaire, prélevés en 1985 (**De Vitre, 1986**), ainsi qu'en 1986, 1987, et 1988. Il a déjà été montré que ces valeurs sont indépendantes de la profondeur et de l'évolution de la saison (**De Vitre, 1986; De Vitre et al., 1988; Buffle et al., 1989**), ce qui suggère que le fer particulaire autochtone a une composition chimique bien définie.

3.3.5.2 ETAT REDOX DU FER PARTICULAIRE, ET CONSIDERATIONS SUR LA REDUCTION DES COLLOIDES PAR LE PROTON

Il nous a paru opportun de vérifier si l'acidification des échantillons lacustres produisait des valeurs surestimées de Fe(II) lors du dosage de cette espèce par colorimétrie, et si ce biais était relié au temps séparant l'acidification de l'échantillon, de son dosage. En effet, les matières organiques sont susceptibles d'accélérer la réduction des particules de Fe(III) d'autant plus rapidement que le pH est bas, et la présence de Fe^{+2} en solution permet le processus de dissolution réductive autocatalytique (**Zinder et al., 1986; Sulzberger et al., 1989**; voir la Section 4.3). Nous avons par conséquent procédé à une expérience dans laquelle le fer ferreux était dosé à diffé-

rents intervalles de temps. Les modalités et résultats de cette étude sont donnés ci-après.

METHODOLOGIE

Le 14 septembre 1988, plusieurs échantillons étaient prélevés à 14.5m, par pompe péristaltique, filtrés ou non sur membranes 0.45 μ m, et directement introduits dans des flacons acidifiés ($[HCl]_{final} = 10mM$). Des ajouts internes initiaux de Fe^{+3} ont été effectués sur certains échantillons non filtrés et filtrés (la concentration initiale de Fe^{+3} ajouté est de 20 μ M). Les dosages de Fe^{+2} ont été effectués par les méthodes colorimétriques à l'ortho-phénanthroline (510nm) et à la ferrozine (562nm); les différences obtenues entre ces deux méthodes sont négligeables. La Table 3.8 résume les concentration initiales mesurées dans les différents échantillons.

Table 3.8 : Concentrations initiales de Fe_{total} et de $Fe(II)$ particulaire et dissous, mesurées dans les échantillons non filtrés et filtrés, sans et avec ajout interne de Fe^{+3} ; les valeurs sont des moyennes de triplicats (échantillons non filtrés) et duplicats (échantillons filtrés).

fer [μ M]	échantillons non filtrés		échantillons filtrés	
	sans ajout de $Fe(II)$	avec ajout interne	sans ajout de $Fe(II)$	avec ajout interne
Fe_{total}	23	43	13	33
$Fe(II)$ particulaire	6	6	-	-
$Fe(II)$ dissous	13	13	13	13

RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats de cette expérience se résument sur la Figure 3.37, et sont exprimés en pourcentage de Fe^{+2} additionnel au $Fe(II)$ trouvé initialement dans les échantillons non filtrés et filtrés.

On observe une augmentation non négligeable des valeurs de Fe^{+2} , qui, un jour après le prélèvement, se chiffre déjà à environ 35% pour les échantillons non filtrés et sans ajout interne de Fe^{+3} . L'augmentation du Fe^{+2} dans les échantillons non filtrés contenant l'ajout interne de 20 μ M de Fe^{+3} est beaucoup plus forte, dès le début; à l'issue de l'expérience, le signal obtenu par colorimétrie est égal au fer total initial, signifiant que le

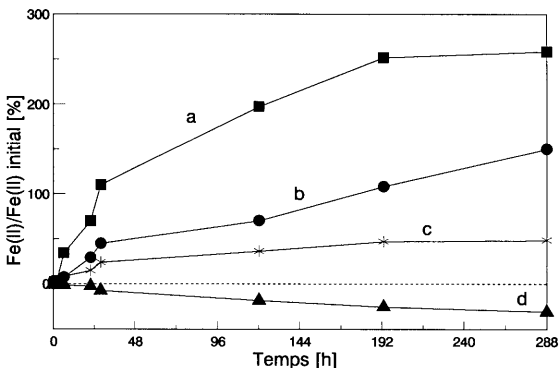


Figure 3.37 : Evolution temporelle du fer ferreux déterminé par colorimétrie dans les échantillons non filtrés avec ajout interne (a), non filtrés sans ajout interne (b), filtrés avec ajout interne (c), et filtrés sans ajout interne (d).

Fe^{+3} ajouté et le Fe(III) particulaire initialement présent ont été réduits en Fe^{+2} .

En revanche, les échantillons filtrés et n'ayant pas reçu d'ajout interne montrent une diminution du signal de Fe^{+2} dosé par colorimétrie; il est possible que l'adsorption du Fe^{+2} sur les parois des récipients de polyéthylène soit en partie responsable de cette diminution, qui est de 25% environ après 8 jours. D'autre part, l'augmentation du signal de Fe^{+2} pour les échantillons filtrés et avec ajout interne de Fe^{+3} n'est de loin pas aussi forte que pour les échantillons non filtrés avec ajout interne; en effet, à l'issue de l'expérience, l'excès de Fe^{+2} de 50% environ correspond à environ $7\mu\text{M}$, c'est-à-dire un tiers seulement du Fe^{+3} initialement ajouté.

La conclusion qu'il faut apporter à cette expérience est qu'il est nécessaire d'effectuer les dosages d'espèces du fer le plus rapidement possible après le prélèvement, si possible sur le terrain, pour éviter tout artefact causé par la réduction du Fe(III) particulaire par la matière organique en présence de protons en excès. Ces artefacts peuvent être à l'origine de grandes

erreurs d'interprétation, notamment lorsque l'on est intéressé à déterminer le rapport des concentrations de Fe(II) et de Fe(III) présents dans les particules.

3.3.6 DISCUSSION

Différents auteurs ont décrit des particules riches en fer, naturelles et synthétiques, semblables sur de nombreux points aux particules de fer autochtones étudiées dans le lac de Bret.

3.3.6.1 MORPHOLOGIE DES PARTICULES DE FER ET ASSOCIATIONS

Tippling *et al.* (1981, 1982) ont isolé, dans l'hypolimnion anoxique et l'épilimnion du lac Esthwaite, des particules amorphes de fer, sphériques, ellipsoïdales et cylindriques, parfois associées à des argiles, de la silice, et des débris organiques; des associations occasionnelles entre particules amorphes de fer et argiles/silice ont également été constatées dans différentes rivières (**Nomizu *et al.*, 1987, 1988**).

Coey et Readman (1973), ainsi que **Koenings et Hooper (1976)**, ont noté que les matières organiques sont associées aux particules de fer autochtones; selon **Tippling *et al.* (1981, 1982)** ainsi que **Tippling et Cooke (1982)**, l'absence de cristallisation des particules de fer amorphes et leur faible tendance à la coagulation sont dues à l'effet stabilisateur des acides humiques adsorbés à leur surface.

Les rapports molaires $([P]/[Fe])_{part}$, compris entre 0.2 et 0.35, et obtenus sur des particules individuelles riches en fer du lac de Bret (sonde de fluorescence X connectée au microscope électronique) ainsi que sur des échantillons de la colonne d'eau (analyses chimiques) sont en parfait accord avec les valeurs de $([P]/[Fe])_{part}$, obtenues par analyses chimiques, comprises entre 0.1 et 0.4, et déterminées par de nombreux auteurs (**Tessenow, 1974; Lijklema, 1977; Manning, 1977; Lijklema, 1980; Manning *et al.*, 1980; Giovanoli *et al.*, 1980; Tippling *et al.*, 1981; Mayer *et al.*, 1982; McQueen *et***

al., 1986; Stauffer et Armstrong, 1986; Heaney et al., 1986; Sigg et al., 1987), pour des échantillons de colonne d'eau ou de matières récupérées dans des trappes à sédiment, ainsi que pour des particules synthétisées dans des conditions lacustres.

Bien que les particules de fer autochtones du lac de Bret soient poreuses (observations par microscopie électronique), ce qui implique une surface spécifique élevée, la relative invariance de $([P]/[Fe])_{part}$ en fonction de la saison et de la profondeur (résultats des analyses chimiques) indique que les quantités importantes de phosphates associées au fer particulaire ne sont pas principalement dues à des phénomènes d'adsorption (**Lijklema, 1980; Anderson et al., 1985; Zinder et al., 1986; Sundby et al., 1986; Morgan, 1989**), mais bien plutôt à l'incorporation des phosphates dans la particule de fer durant sa formation et sa croissance (**Tessenow, 1974**).

3.3.6.2 TAILLES DES PARTICULES DE FER

L'échelle des tailles des particules de fer du lac de Bret est similaire à celles observées par **Tipping et al. (1981, 1982)**, et par **Schwertmann et Fischer (1973)**, lesquels ont également déterminé, pour leurs hydroxydes amorphes naturels, des densités de 2.37 à 3.33g/cm³ ($\rho_{moyen} = 2.8g/cm^3$) et des surfaces spécifiques élevées (30-400m²/g).

Des particules de tailles inférieures à 40nm sont couramment observées : Des entités amorphes proches de 1000Å (0.5% du fer particulaire total) ont été rapportées dans le Rhin (**Eberle et Palmer, 1986**), et **Nomizu et al., (1987)** ont noté des réseaux de particules amorphes de fer de 10 à 50nm dans des rivières japonaises; l'épilimnion du lac Esthwaite comporte des particules de fer de tailles inférieures à 40nm (40-60% du fer particulaire total; **Tipping et al., 1982**), tandis que **Carlson et Schwertmann (1981)** ont isolé des ferrihydrites de 2 à 5nm agglomérées en amas de 100 à 300nm, et **Schwertmann et Fischer (1973)** ont identifié de nombreuses entités individuelles de 5 à 10nm. L'existence de ferrihydrites de 5 à 30nm, individuelles ou agglomérées entre elles, a également été montrée lors de la synthèse de particules de Fe(III) par oxydation de Fe⁺² dans des conditions naturelles (**Crosby et al., 1983**), ainsi que par oxygénation d'eaux lacustres anoxiques contenant du Fe⁺² (**Coey et Readman, 1973; Carlson et Schwertmann, 1987**).

3.3.6.3 PROTOTYPES DES PARTICULES DE FER AUTOCHTONES

A très haute résolution, la microscopie électronique à transmission révèle que certains globules riches en fer du lac de Bret sont constitués de sous-unités de tailles proches de 2 à 3nm, fortement liées et entourées d'un nuage diffus de ces sous-unités, identiques aux granules individuels de 2.5nm. Il est difficile de conclure si les globules proviennent de la croissance des granules ou de l'agglomération de ceux-ci; néanmoins, ces granules suggèrent que l'unité ultime de l'ultrastructure des particules de fer est dans l'échelle des dimensions moléculaires.

LE MODELE DE SCHNEIDER

Une forte similitude existe entre les granules riches en fer du lac et les hydroxydes de fer synthétiques décrits et modélisés par **Schneider et Schwyn (1987)** et **Schneider (1988)**. Ces auteurs ont constaté que des

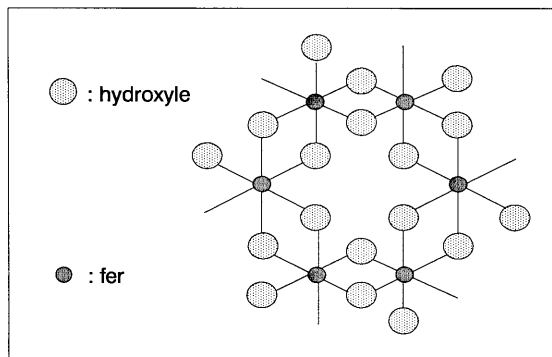


Figure 3.38 : Structure idéalisée de l'hexamère cyclique $[Fe_6(OH)_{12}(OH)_6]$ (c'est-à-dire $[Fe(OH)_3]_6$) représentant le produit initial d'hydrolyse de l'espèce mononucléaire $Fe(OH)_2^{(3-)}$ formée lors de l'oxydation de Fe^{+2} par l'oxygène (**Schneider et Schwyn, 1987**).

précipités amorphes et cristallins de Fe(III) différents étaient obtenus selon le milieu initial (hydrolyse du Fe^{+3} en solution acide ou basique, oxydation du Fe^{+2} en solution neutre), et les conditions de synthèse (variation du pH en fonction du temps et de l'espace, composés présents en solution). En milieu aquatique ($[\text{Fe}] \approx 1\text{-}10\mu\text{M}$, $[\text{C}_{\text{org}}] \approx 10\text{mM}$, $\text{pH} = 5\text{-}9$, $I \approx 5\text{-}10\text{mM}$), il est suggéré que l'oxydation du Fe^{+2} produirait initialement des hexamères $[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}](\text{OH})_6$ (Figure 3.38) de diamètre inférieur à 2nm, s'arrangeant en chaînes polynucléaires ouvertes et cycliques $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$, et conduisant ensuite à la formation de ferrihydrites; expérimentalement ($[\text{Fe}^{+2}] = 10\text{mM}$, $\text{pH} = 7.5$, $I = 0.5\text{M}$), les polynucléaires observés ont des tailles comprises entre 3 et 4nm, et seraient par conséquent formés de moins d'une dizaine d'hexamères, ($[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{<50}$).

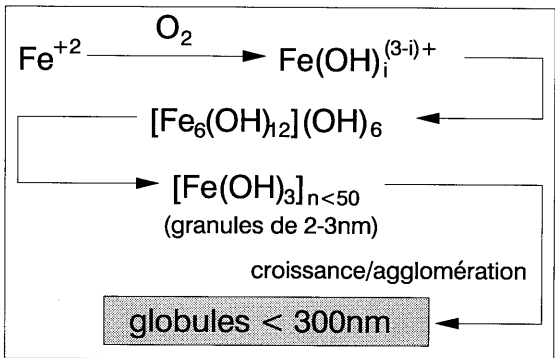


Figure 3.39 : Modèle de formation et de croissance des particules riches en fer isolées dans le lac de Bret, en rapport avec nos observations et celles du groupe de Schneider.

La concordance entre les tailles des plus petits granules riches en fer du lac de Bret et leurs homologues observés par le groupe de Schneider suggère que ces derniers sont effectivement le prototype de l'espèce isolée dans

le lac; le modèle hypothétique de formation et de croissance des particules de fer autochtones est donné en Figure 3.39.

ARGUMENT VOLTAMMETRIQUE

Nous avons obtenus par voltammétrie des résultats qui renforcent les conclusions du groupe de Schneider sur les intermédiaires de formation du fer particulaire en milieu aquatique. Le Fe(III) dans les eaux naturelles existe généralement sous forme de colloïdes non électroactifs d'oxyhydroxydes de fer; il peut toutefois être présent sous forme d'espèce hydrolysée polynucléaire, et il est parfois possible de distinguer sur des polarogrammes une vague due à la réduction en Fe(II) de ce polymère de Fe(III) (Buffle *et al.*, 1976, Buffle et Nembrini, 1977; Nembrini *et al.*, 1976). A pH neutre, le polymère de Fe(III) est stabilisé par les complexants synthétiques (Zali, 1983), et il pourrait également être stabilisé par des complexants organiques naturels dans les eaux lacustres.

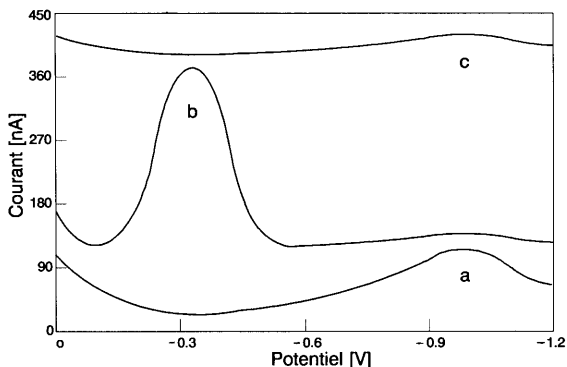


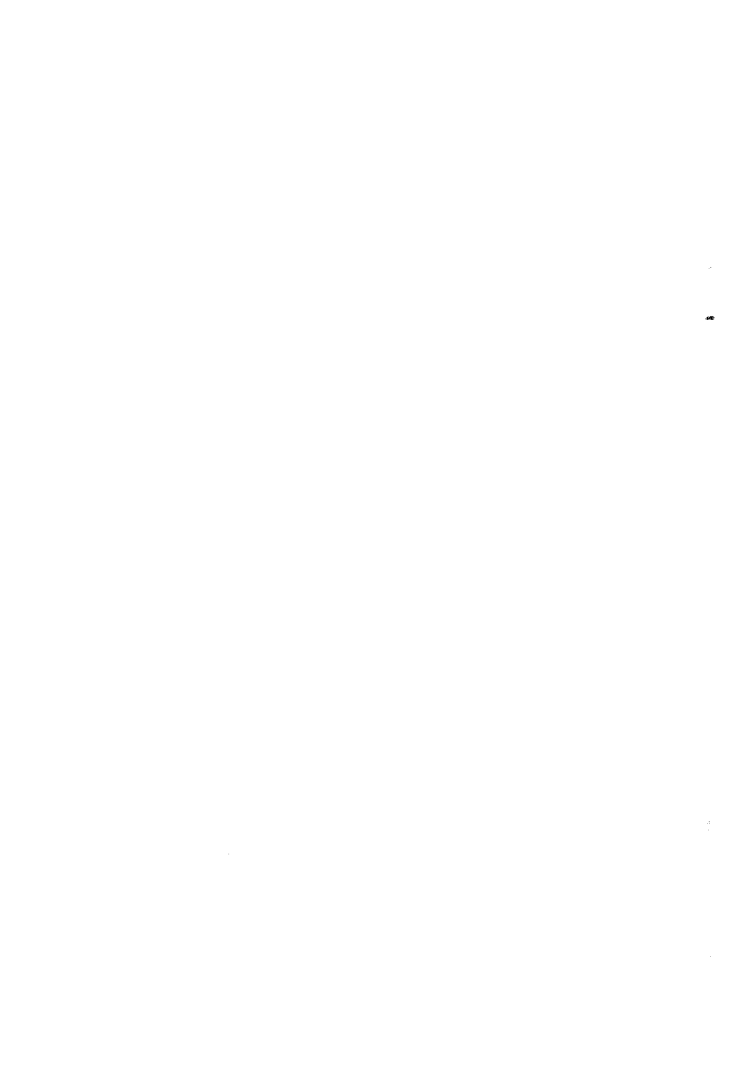
Figure 3.40 : Voltammogrammes obtenus 1min avant (a), 1min après (b), et 15min après (c) l'adjonction de Fe^{2+} (concentration initiale = $50\mu M$) à une solution de $Ca(HCO_3)_2$ 1.5mM désaérée; pour plus de clarté, les voltammogrammes sont décalés verticalement.

La voltammétrie d'échantillons naturels ne nous a jamais permis d'enregistrer un pic provenant de la présence de polymère de Fe(II); de même, cette espèce n'a pas été détectée lors de la réduction de colloïdes de Fe(III) par les sulfures (voir la Section 4.3 pour le principe et la méthodologie de travail). Cependant, une solution de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 1.5mM désaérée, mais contaminée par des traces d'oxygène ayant diffusé dans la cellule, a montré la présence de ce polymère de Fe(III) durant une courte période (< 15min), après l'injection d'une solution de Fe^{+2} dans la cellule; la Figure 3.40 résume cette évolution. L'espèce polynucléaire n'a été observée que lorsque Fe^{+2} et O_2 dissous, en concentration faible, étaient présents dans la solution.

Le pic du Fe^{+2} n'apparaît pas sur ces voltammogrammes, mais, conjointement à l'apparition du pic de Fe(III) polynucléaire à -0.3V , le pic étalé de l'oxygène diminue. Lorsque le pic de Fe(III) disparaît, celui de l'oxygène ne diminue pas subséquent, alors que la solution devient trouble et brunâtre; on note rapidement l'adsorption de colloïdes de fer sur les parois de la cellule et les électrodes.

Afin de pouvoir exhiber un comportement électroactif, le polymère doit être inférieur à 50nm environ (Davison *et al.*, 1988); selon Buffle et Nembrini (1977), la masse moléculaire du polymère détecté par voltammétrie est comprise entre 5000 et 10000uma, ce qui signifie que ce polymère serait, en accord avec les observations du groupe de Schneider, formé de près d'une quinzaine d'hexamères ($[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{50-100}$).

Par conséquent, la formation de polymère de fer $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_p$ semble être une étape nécessaire pour la formation et la croissance des colloïdes de fer, et dont les granules de 2.5nm sont l'expression morphologique.



4 DYNAMIQUE DE TRANSPORT DES PARTICULES DE FER AUTOCHTONES

Ce Chapitre traitera de certains des flux associés à la dynamique de transport des particules de fer caractérisées au Chapitre précédent, et des problèmes inhérents à leur détermination. Les flux hypothétiques du fer ont été présentés dans le premier Chapitre, à la Figure 1.2; parmi ceux-ci, les phénomènes de diffusion verticale, de sédimentation, et de réduction seront envisagés ici.

La première Section discutera la méthode utilisée pour déterminer les coefficients de diffusion turbulente dans le lac; ces coefficients permettront d'estimer l'importance des mécanismes de transport verticaux des espèces du fer dans la colonne d'eau, et leur implication dans le cycle physico-chimique du fer.

La seconde Section sera consacrée aux problèmes de la détermination des vitesses de sédimentation des particules de fer dans le lac. Il sera mentionné que les trappes à sédiment, qui intègrent les résultats sur le

temps et sur l'espace, ne permettent pas de caractériser la sédimentation des particules de fer autochtones; en revanche, une nouvelle méthodologie, basée sur l'isolation d'une fraction de colonne d'eau, et couplée à des analyses chimiques, permet d'estimer les temps de sédimentation de ces particules. Les résultats de cette étude physico-chimique seront comparés aux résultats d'une réinterprétation des profils issus des analyses chimiques sur la colonne d'eau.

Dans la troisième Section, les vitesses de disparition des particules de fer autochtones, par réduction par les sulfures, seront estimées au moyen de deux méthodes voltammétriques, dont les résultats seront comparés à ceux d'une approche limnologique.

4.1 DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION TURBULENTE VERTICALE DANS LE LAC DE BRET

4.1.1 INTRODUCTION

Parmi les nombreux mécanismes qui affectent le cycle biogéophysicochimique du fer dans les milieux aquatiques, les phénomènes de transport prennent une place importante. Ils représentent en effet l'étape nécessaire entre la production de fer ferreux dans le sédiment ou à l'interface sédiment-eau anoxique, et son oxydation dans les strates d'eau suffisamment oxygénées.

4.1.1.1 CONSIDERATIONS SUR LE TRANSPORT DE SOLUTES

Les processus de transport de solutés dans un lac résultent de nombreux mécanismes, diffusifs, dispersifs, et advectifs, qui prennent place sur différentes échelles de temps et de distance (**Lerman, 1979**). De manière générale, toutefois, on peut dire que l'état d'un lac (profils de température,

changements de concentrations de phytoplancton, de bactéries, d'agents nutritifs et autres composés en solution; **Powell et Jassby, 1974**) est largement contrôlé par les transports verticaux (**Imboden et al., 1983**), car les transports horizontaux peuvent être plus de 10000 fois plus rapides (**Imboden et Schwarzenbach, 1985**).

Selon les intensités respectives des énergies cinétique (mécanique; vents et cours d'eau) et potentielle (thermique; flux de chaleur) impliquées dans le mouvement des masses d'eau, une thermocline sera formée, maintenue ou érodée, modifiant d'autant les cinétiques de transports verticaux des solutés (**Imboden et al., 1983**).

4.1.1.2 FLUX VERTICAUX DE SOLUTES

Le flux vertical d'une espèce chimique à la profondeur z , provoqué par les fluctuations du fluide dans lequel elle est présente est donné par (**Powell et Jassby, 1974**) :

$$J_z = v_z \cdot c \quad [\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}] \quad (4.1)$$

J_z = flux vertical de l'espèce

v_z = vitesse verticale instantanée du fluide [cm/sec]

c = concentration instantanée de l'espèce [mol/cm^3]

Etant donné que $v_z = V_z + v_z'$, et $c = C + c'$:

$$J_z = V_z \cdot C + V_z \cdot c' + C \cdot v_z' + v_z' \cdot c' \quad (4.2)$$

V_z, C = vitesse et concentration moyennes

v_z', c' = fluctuations de vitesse et de concentration

En moyennant sur le temps, le flux moyen devient :

$$\langle J_z \rangle = V_z \cdot C + V_z \cdot \langle c' \rangle + C \cdot \langle v_z' \rangle + \langle v_z' \cdot c' \rangle \quad (4.3)$$

Comme V_z est généralement très faible, on trouve alors :

$$\langle J_z \rangle = \langle v_z' \cdot c' \rangle \quad (4.4)$$

Ainsi, dans un système turbulent, le flux J_z fluctue dans le temps et dans l'espace, principalement à cause des fluctuations dans la vitesse verticale du fluide, v_z' .

Pratiquement, il n'existe pas d'équation mathématique rigoureuse décrivant le transport turbulent; par conséquent, on l'exprime au moyen de la première loi de diffusion de Fick, bien que le transport turbulent soit différent du processus de diffusion moléculaire :

$$J_z = - K_z \cdot \frac{\delta C}{\delta z} \quad [cm^2/sec] \quad (4.5)$$

K_z = coefficient caractéristique des processus de turbulence à la profondeur z , et indépendant des solutés; K_z est appelé coefficient de diffusion turbulente verticale

$\delta c/\delta z$ = gradient de concentration du soluté selon l'axe z (profondeur)

Le K_z , décrivant l'intensité des mélanges verticaux, est variable dans le temps et dans l'espace, mais indépendant des solutés.

L'estimation de sa valeur permet donc de déterminer le flux de n'importe quelle espèce en solution, pour autant que son gradient de concentration soit connu. Inversement, il peut aussi être déterminé à partir du gradient de concentration de n'importe quelle espèce non réactive (traceur; voir ci-dessous).

La loi de Fick est, *a priori*, destinée à décrire les transports diffusifs purs, ne faisant intervenir que les mouvements moléculaires; cependant, elle peut être utilisée pour décrire les transports turbulents, plus rapides, qui prédominent dans les eaux naturelles, sous certaines réserves (**Colman et Armstrong, 1987**).

En l'occurrence, la détermination des valeurs de K_z dans un lac thermiquement stratifié devrait être limitée à l'hypolimnion, où les énergies thermiques impliquées et les courants horizontaux sont faibles, en comparaison à l'épilimnion; la diffusion turbulente reste donc un phénomène diffusif, fickien, ne faisant intervenir ni processus convectifs ni courants advectifs dans son essence.

4.1.2 DETERMINATION DES COEFFICIENTS K_z

4.1.2.1 THEORIE

De nombreux traceurs, conservatifs ou non, sont utilisables pour déterminer les coefficients de diffusion turbulente dans les eaux; les plus couramment employés sont le radon 222, la température, le méthane, l'ammoniac, le tritium, l'hélium, voire le phosphore total (Imboden *et al.*, 1983; Joller, 1985; Colman et Armstrong, 1987). La mesure des distributions spatio-temporelles de traceurs chimiques en solution présente cependant un handicap lors-

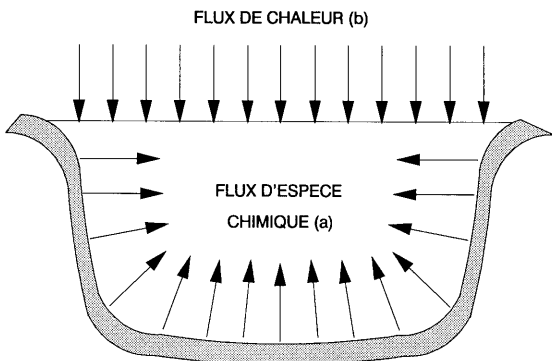


Figure 4.1 : Flux multidimensionnel (a) et unidimensionnel (b) de traceurs dans un lac.

que seule la composante verticale de la turbulence est à déterminer : En effet, les flux de ces espèces chimiques présentent des composantes verticale et horizontale, alors que les flux de chaleur sont unidimensionnels, puisqu'ils sont homogènement distribués horizontalement (Figure 4.1). D'autre part, les traceurs non conservatifs amènent à des flux trop faibles, car ils sont sujets à des réactions de transformation/précipitation au sein de la colonne d'eau.

Dans le cadre de cette étude, seuls les transports verticaux ont été déterminés, car ce sont les flux physiques limitatifs pour la circulation des particules de fer, puisque les transports turbulents horizontaux sont beaucoup plus rapides. Les valeurs de K_z ont été déterminées au moyen de l'évolution des gradients de température dans l'hypolimnion. Dans ce cas, les coefficients de diffusion turbulente verticale peuvent être calculés au moyen de l'expression (Jassby et Powell, 1975) :

$$K_z = - \frac{\int_z^{z^{\max}} A_z \cdot \frac{\delta T}{\delta t} \cdot dz + J_{\text{séd}}}{A_z \cdot \frac{\delta T}{\delta z}} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (4.6)$$

A_z = surface du lac à la profondeur z

$J_{\text{séd}}$ = flux d'échange de chaleur avec le sédiment

$\delta T/\delta t$, $\delta T/\delta z$ = gradients de température en fonction du temps, de la profondeur

Pendant, dans le cas du lac de Bret, il est possible de supposer que l'échange de chaleur avec le sédiment est nul (voir la Section 4.1.4); par conséquent, l'équation suivante est valable (Imboden *et al.*, 1983) :

$$K_z = - \frac{\int_z^{z^{\max}} A_z \cdot \frac{\delta T}{\delta t} \cdot dz}{A_z \cdot \frac{\delta T}{\delta z}} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (4.7)$$

Cette intégrale du gradient de flux est calculée numériquement par la méthode des différences finies (Joller, 1985) :

$$K_z = - \frac{\sum_{i=1}^n \frac{T_T^{i+\Delta t} - T_T^i}{\Delta t} \cdot \Delta V^i}{A^i \cdot \frac{T_T^{i+1} - T_T^i}{\Delta h}} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (4.8)$$

Les paramètres permettant de déterminer cette expression sont présentés à la Figure 4.3.

4.1.2.2 PARTIE EXPERIMENTALE

Un système Aanderaa, prêté par le groupe de Imboden (EAWAG, Dübendorf), composé d'une chaîne de thermistances connectée à un enregistreur magnétique de données, a été immergé dans le lac de Bret durant les étés 1987 et 1988, selon le schéma de la Figure 4.2.

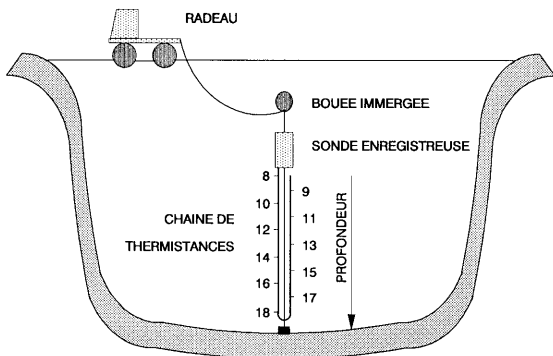


Figure 4.2 : Positionnement du système Aanderaa d'acquisition des températures dans le lac de Bret.

Les thermistances de la chaîne sont espacées de 2m; cependant, selon la configuration coudée de la Figure 4.2, les températures ont été enregistrées tous les mètres; les intervalles de temps entre deux mesures étaient de 10min.

Après acquisition des données, durant environ un mois, toutes les 10min et tous les mètres de -8 à -18m, la bande est interprétée : Le fichier de résistances est converti en un fichier de températures, qui est alors classé, filtré, et concaténé aux autres fichiers mensuels, pour former un fichier saisonnier. Les courbes température = $f(\text{temps})$ de ce fichier saisonnier sont alors lissées selon une procédure d'amortissement des variations de températures sur des fenêtres de temps flottantes.

A partir de ce fichier lissé, les coefficients de diffusion turbulente verticale sont calculés, puis lissés; les calculs d'après la méthode des différences finies ont lieu selon la Figure 4.3. Par cette méthode, on obtient une valeur de K_z pour chaque temps (de t_0 à t_{n-1}) et chaque profondeur (de z_0 à $z_{\max-1}$).

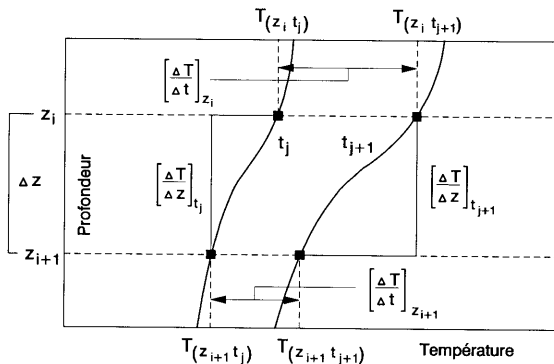


Figure 4.3 : Schématisation de la procédure de calcul des K_z à partir des profils temporels de température.

4.1.2.3 RESULTATS

La séquence complète des profils de température, des coefficients de diffusion, et des données météorologiques relatives à l'atmosphère, pour l'été 1988, est donnée en Figure 4.4. Pour la saison estivale 1987, les différents profils sont reproduits sur la Figure 4.5; les valeurs s'étendent sur une période plus courte, à cause d'une disfonction du système Aanderaa dans la dernière partie de l'étude.

Les données météorologiques atmosphériques ont été obtenues auprès de la station de Pully, à quelques kilomètres du lac de Bret; ces valeurs sont représentatives de celles qui pourraient être mesurées sur le lac de Bret (Zumstein, communication personnelle); la fréquence entre deux mesures est de 6h.

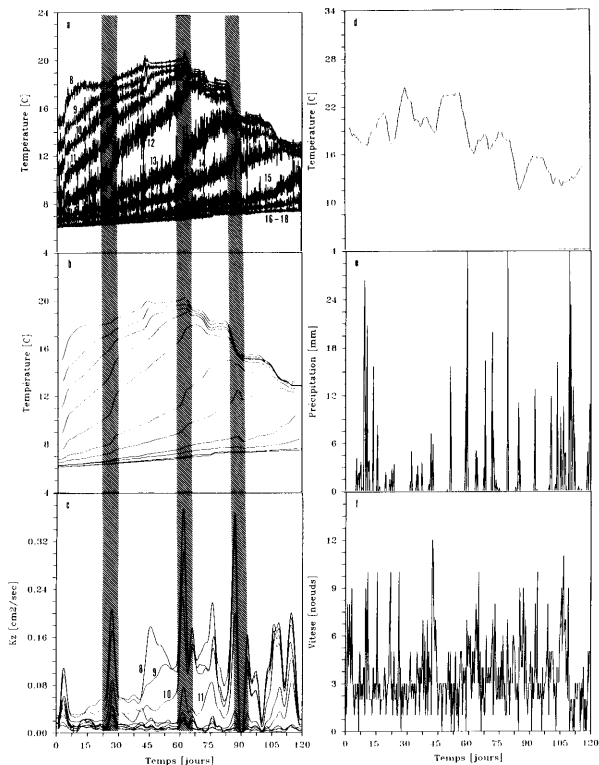


Figure 4.4 : Profils bruts des températures (a), du 22 juin au 20 octobre 1988, de -8 à -18m; profils lissés des températures (b), pour les mêmes dates et profondeurs; profils lissés des coefficients de diffusion turbulente verticale (c), de -8 à -17m pour les mêmes dates; profils lissés des températures de l'air (d), profils bruts des précipitations (e), et profils bruts des vitesses des vents (f), pour les mêmes dates.

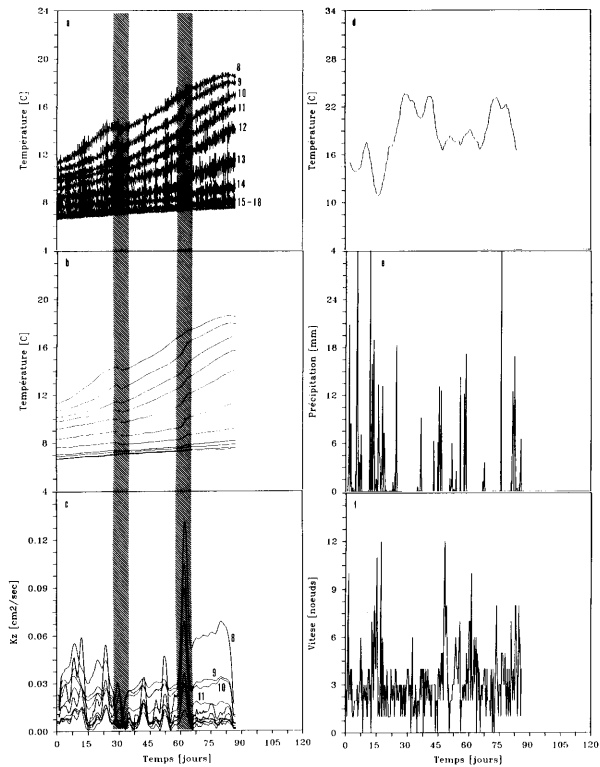


Figure 4.5 : Séquence identique à la Figure 4.4, mais du 28 juin au 28 août 1987.

4.1.3 INTERPRETATION DES OBSERVATIONS

Pour la saison 1987, on note, après 30 jours et 62 jours de mesures respectivement, une brusque chute et une brusque élévation des températures enregistrées dans la colonne d'eau (Figure 4.5b). Ces phénomènes, loin d'être naturels, sont en fait un artefact provoqué par la difficulté de repositionnement du système Aanderaa à la bonne profondeur lors du changement de bande magnétique. D'après la Figure 4.5b, il est possible d'estimer par interpolation linéaire à 25cm l'erreur sur le repositionnement du système au début du mois de juillet, et à 50cm au début du mois d'août. Les changements de bande magnétique en 1988 ont eu lieu après 27 jours, 62 jours, et 90 jours. Ici, l'erreur sur le repositionnement est de 45cm après 27 jours, de 30cm après 62 jours, et de 25cm après 90 jours.

Ces erreurs de repositionnement se répercutent sur les K_z calculés, et les valeurs de 1987 à 30 et 62 jours, et 1988 à 27, 62, et 90 jours sont de fait erronées. Cependant, bien plus que les valeurs précises des K_z , c'est plutôt la tendance dans l'évolution de ceux-ci qu'il est nécessaire de considérer. En effet, les autres pics obtenus aux Figures 4c et 5c sont représentatifs d'événements ponctuels, individuels, qui ne peuvent être pris en compte dans le principe de la diffusion turbulente verticale; ces événements ponctuels reflètent plutôt des phénomènes advectifs ou convectifs momentanés.

Les Figures 4.4d-f, ainsi que 4.5d-f, indiquent les températures de l'air, les précipitations, et les vitesses des vents pour les périodes de mesure en 1987 et 1988. Il existe une certaine corrélation entre ces trois paramètres atmosphériques (la température de l'air diminuant lors de fortes précipitations et/ou des vents rapides), particulièrement en 1987. En revanche, on constate que ces facteurs n'affectent pas les températures enregistrées dans la colonne d'eau, et par conséquent les K_z qui en découlent.

Les pics dans les valeurs de K_z ne peuvent donc qu'être reliés à des phénomènes advectifs inconnus, mais dont la rivière Grenet est peut-être à l'origine. Dans tous les cas d'événements ponctuels conduisant à la formation d'un pic dans le spectre des K_z , on note l'effet d'amortissement croissant de ces événements avec la profondeur, l'augmentation des K_z devenant négligeable à l'approche de -18m. Ces observations montrent que les événements ponctuels qui accélèrent le transport par turbulence

apparaissent au niveau de la thermocline du lac, mais que cet apport d'énergie cinétique est rapidement amorti dans les couches sous-jacentes sur une profondeur de 4 à 5 mètres.

La contribution purement diffusive ne peut être extraite des valeurs de K_z calculées aux Figures 4.4c et 4.5c, puisque les apports d'énergie thermique à la surface du lac, et les flux, températures, et densités de la rivière Grenet n'ont pas été enregistrés. Il n'est d'autre part pas exclu que la topographie du bassin du lac soit responsable de phénomènes diffusifs inhomogènes, intervenant dans une part non négligeable dans les valeurs des K_z . Seule une approche duale (détermination des gradients de température et des gradients de concentration en radon 222, par exemple) permettrait de différencier les diffusions turbulentes verticale et horizontale (Nyffeler *et al.*, 1983).

L'ensemble de ces résultats montre que les valeurs de K_z déterminées en 1987 sont comprises entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2/\text{sec}$, alors qu'en 1988, elles s'étendent de $5 \cdot 10^{-3}$ à $10^{-1} \text{cm}^2/\text{sec}$. Les valeurs spatialement les plus faibles sont obtenues à l'approche du sédiment, alors que temporellement, on les observe, pour 1988, au début de la période de mesure; en 1987, aucune tendance temporelle particulière n'est à relever.

La Table 4.1 permet de comparer globalement les valeurs obtenues sur le lac de Bret à celles obtenues par d'autres auteurs sur des lacs différents.

Table 4.1 : Valeurs caractéristiques de K_z obtenues sur différents systèmes lacustres.

lac	remarques	méthode	K_z [cm^2/sec]	référence
Esthwaite	mesures en hiver près du sédiment	NH_3	$5 \cdot 10^{-3}$	Mortimer (1941)
Esthwaite	hypolimnion	T	10^{-2} - $5 \cdot 10^{-2}$	Davison <i>et al.</i> (1980)
Schleinsee	mesures en hiver près du sédiment	NH_3	$2 \cdot 10^{-2}$	Mortimer (1942)
lacs expérimentaux canadiens	petits lacs, abrités des vents	T; ^{222}Rn ; colorants	$2 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-3}$	Hesslein et Quay (1973)
lacs expérimentaux canadiens	idem; mesures à la thermocline et à l'hypolimnion	^3H T	$5 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ $2 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$	Quay <i>et al.</i> (1980)
Castle	stratification faible; mesures hypolimnion et thermocline	T	$6 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-1}$	Jassby et Powell (1975)

Shagawa	métalimnion	T	$6 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$	Stauffer et Armstrong (1984, 1986)
lacs dans le Wisconsin dont Mendota	lacs gelés; mesures hypolimnion profond	^{222}Rn	$3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-1}$	Colman et Armstrong (1987)
Mendota Cayuga Lindsey Pond	thermocline hypolimnion/épilimnion thermocline	T	$3 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$ $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-1}$ $3 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$	Powell et Jassby (1974)
Baldegg	hypolimnion	^{222}Rn	$10^{-1} - 1$	Imboden et Joller (1984)
Lövösundet	lac gelé; mesure à l'hypolimnion	$d(\text{Fe}^{+2})$ et en absence de O_2 et de S(-II)	$3 \cdot 10^{-4}$	Lidén (1983)
Bienne	hypolimnion et thermocline	T	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$	Nyffeler <i>et al.</i> (1983)
Lucerne Rotsee	sous le métalimnion	?	$10^{-1} - 6 \cdot 10^{-1}$ $5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$	Bloesch <i>et al.</i> (1977)
Bret	hypolimnion et thermocline	T	$5 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$	cette étude

On note sur cette Table que les valeurs déterminées sur le lac de Bret sont comparables à celles des autres auteurs; elles sont plus denses, spatialement et temporellement, que les autres données de la Table 4.1.

4.1.4 IMPLICATIONS POUR LA FORMATION ET LA CIRCULATION DES PARTICULES DE FER

Les Figures 4.6 et 4.7 représentent les profils des K_z en 1988 et 1987. On observe une augmentation du K_z sur une profondeur de 3 à 4m, à la thermocline. Les profils de températures à -17m et -18m sont presque égaux (Figures 4.4b et 4.5b), indiquant qu'il est justifié de ne pas tenir compte, dans le modèle du gradient de flux, de l'apport de chaleur provenant du sédiment ($J_{\text{séd}} = 0$ dans l'équation 4.6). Ainsi, les valeurs de K_z à l'approche du sédiment ne sont pas sous-estimées. Les valeurs calculées à la thermocline et de part et d'autre de celle-ci (environ -8m à -12m) sont moins reproductibles, à cause de la réponse dynamique du lac aux forces extérieures, et de l'influence des seiches internes qui dominent habituellement le transfert d'énergie cinétique vers l'hypolimnion durant la période

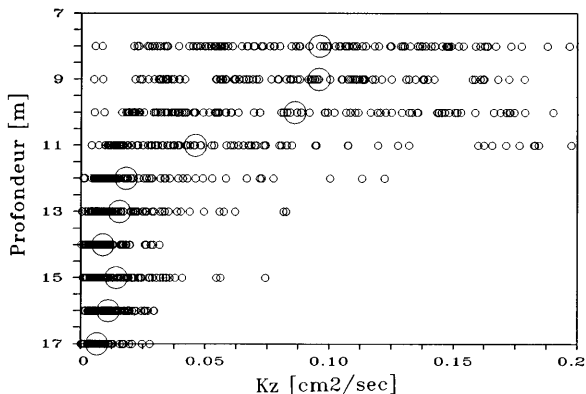


Figure 4.6 : Profils des K_z déterminés en 1988 (voir la Figure 4.4c); petits cercles : moyennes journalières, grands cercles : moyennes saisonnières.

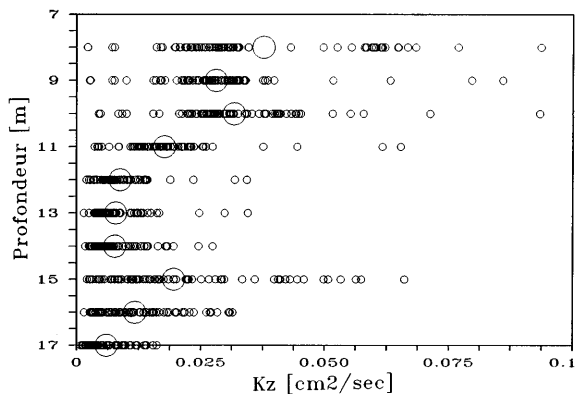


Figure 4.7 : Profils des K_z déterminés en 1987 (voir la Figure 4.5c); petits cercles : moyennes journalières, grands cercles : moyennes saisonnières.

de stratification (Imboden *et al.*, 1983). Néanmoins, l'augmentation des valeurs de K_z à l'approche de la thermocline a également été remarquée par les auteurs cités dans la Table 4.1.

Les faibles valeurs de K_z près du fond du lac (environ $5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$) indiquent que les strates profondes d'eau représentent une barrière au transport vertical des solutés vers les couches supérieures. En revanche, à l'approche des couches supérieures, le transport des solutés sera facilité par les valeurs plus élevées de K_z ($5 \cdot 10^{-2}$ à $10^{-1} \text{cm}^2/\text{sec}$). Ceci a une influence importante sur :

- La formation des particules de fer : La diffusion de Fe^{+2} depuis le fond du sédiment sera lente, ce qui est qualitativement en faveur du modèle des couronnes (voir le Chapitre 5), prédisant que les particules sont formées à partir de Fe^{+2} provenant non du fond, mais des bords du lac.
- La circulation des particules de fer : Leur diffusion verticale vers le haut ou le bas sera relativement rapide proche de la thermocline, mais pas plus profondément.

En effet, en posant :

$$t_{\text{transport}} = \frac{\delta h^2}{K_z} \text{ [sec]} \quad (4.9)$$

On peut déterminer le temps requis par un soluté pour passer d'une profondeur donnée à une couche supérieure, séparée de δh .

La Figure 4.8 illustre cette application, pour les valeurs de K_z déterminées dans le lac de Bret, et simulant le transport vertical de Fe^{+2} , ou d'un autre soluté, formé à l'interface sédiment-eau ou au sein du sédiment, des strates profondes, vers la thermocline.

On constate que plus de 3 mois seraient nécessaires à un soluté proche du sédiment pour être transporté jusqu'à -8m; effectivement, dès que le soluté aura franchi la barrière énergétique ralentissant son transport dans les couches profondes du lac, son passage vers les couches d'eau supérieures

sera constamment accéléré; dès -12m, il lui faudra alors une douzaine de jours pour atteindre -8m.

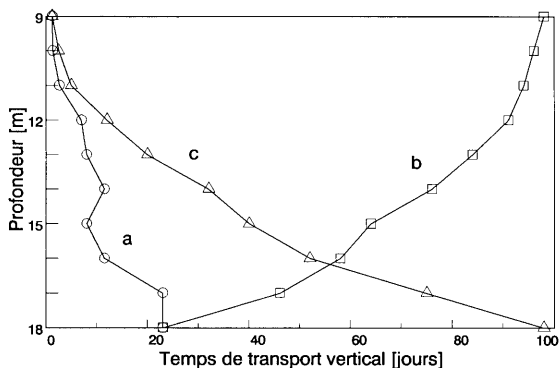


Figure 4.8 : Temps de transport vertical pour un soluté dont le K_z varie selon les valeurs moyennes saisonnières de la Figure 4.6; (a) temps nécessaire pour transporter un soluté d'une strate, à la strate supérieure ($\delta h = 100\text{cm}$); (b) temps cumulé nécessaire pour transporter un soluté d'une strate, aux strates supérieures (incréments cumulatifs de 100cm); (c) temps nécessaire pour transporter un soluté d'une strate donnée, à -8m.

Il est clair que ces calculs ne sont que des estimations; cependant, elles sont utiles pour discuter les facteurs importants régissant la circulation des particules de fer, ainsi que l'hypothèse des couronnes mobiles (voir le Chapitre 5).

En particulier, ces estimations suggèrent que seuls les solutés formés dans l'environnement de la thermocline (en l'occurrence le Fe^{+2}), où les turbulences sont élevées, peuvent être rapidement transportés dans des strates oxygénées proches, pour y subir des transformations chimiques (en l'occurrence l'oxydation en fer particulaire). Cette constatation sera reprise plus largement dans le Chapitre 5.

4.2 VITESSES DE SEDIMENTATION DANS L'HYPOLIMNION DU LAC DE BRET

4.2.1 INTRODUCTION

Les phénomènes de sédimentation et coagulation peuvent jouer un rôle crucial sur les flux de particules, leurs distributions verticales de tailles, de masses, et de surfaces spécifiques, et leurs temps de résidence dans la colonne d'eau (O'Melia, 1985; Weilenmann *et al.*, 1989). Généralement, les phénomènes de coagulation sont gouvernés par la stabilité des colloïdes (forces d'attraction et de répulsion électrostatiques gérées par la chimie de surface), mais également par la charge hydraulique du lac et la concentration en particules (Lerman, 1979). La vitesse de sédimentation gravitationnelle d'une particule de diamètre d , et de densité ρ , dans un fluide de densité ρ_s et de viscosité cinématique η , est donnée par l'équation de Stokes (1851) :

$$V_{séd} = \frac{g \cdot (\rho - \rho_s) \cdot d^2}{18\eta} \quad [cm/sec] \quad (4.10)$$

Cette équation s'applique aux particules sphériques, et Lerman (1979) a résumé les corrections à y apporter dans le cas de particules de morphologies différentes. L'équation de Stokes indique que la vitesse de sédimentation dépend de la densité et de la taille de la particule étudiée. En milieu lacustre, cette équation s'applique aux particules plus grandes que 10 μ m; pour les particules de tailles inférieures à 10 μ m environ, la vitesse de sédimentation des particules individuelles est très faible à cause du terme en d^2 . Ces particules peuvent toutefois sédimenter après coagulation entre elles ou avec d'autres particules; l'effet de coagulation a déjà été mis en évidence au Chapitre 3. Ces phénomènes de coagulation peuvent devenir prépondérants pour la sédimentation des particules inférieures à 1 μ m, et contribuer ainsi à diminuer les concentrations en particules dans la colonne d'eau.

La Figure 4.9 montre les vitesses de sédimentation minimales pour des particules de fer en milieu lacustre. D'après la distribution de tailles obtenue

au Chapitre 3, on peut prévoir un domaine de vitesses de sédimentation minimales inférieur à 1cm/jour pour les particules de fer autochtones du lac de Bret.

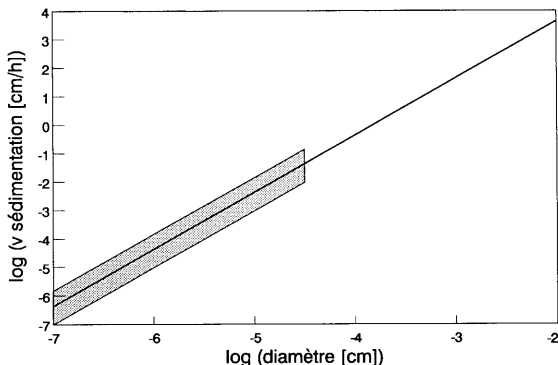


Figure 4.9 : Vitesses de sédimentation minimales de particules de fer ($\rho = 2.8\text{g/cm}^3$; **Schwertmann et Fischer, 1973**), en fonction de leurs tailles; la droite a été calculée d'après l'équation de Stokes; la zone hachurée correspond aux vitesses attendues pour les particules de fer autochtones du lac de Bret, dont la distribution de tailles est discutée au Chapitre 3.

Généralement, les phénomènes de sédimentation lacustre sont étudiés au moyen de trappes à sédiment; le dessin et la comparaison des caractéristiques des trappes à sédiment, ainsi que leur utilisation à de nombreuses applications ont été largement couverts par **Bloesch et Burns (1980)**, et **Reynolds et al. (1980)**.

Les trappes sont le plus utilisées pour étudier les flux de sédimentation lacustre (**Giovanoli et al., 1980; Davison et al., 1982a; Weilenmann, 1986; Sigg, 1987**). En particulier, elles ont été utilisées pour étudier des phénomènes de redissolution de particules dans l'hypolimnion des lacs anoxiques (**Davison et al., 1982a**) et de régulation des métaux traces dans la colonne d'eau (**Santschi, 1984; Sigg et al., 1987**), ainsi que pour mettre en évidence

les associations élémentaires existant au sein de matériel sédimentant (Giovanolli *et al.*, 1980; Wright *et al.*, 1980; Sigg, 1987; Sigg *et al.*, 1987).

Les vitesses de sédimentation de matières dans la colonne d'eau, obtenues de cette manière, ne sont que des ordres de grandeur (Bloesch et Sturm, 1986). En effet, même en utilisant des trappes cylindriques de dimensions optimales (diamètre = 5-20cm, rapport hauteur/diamètre = 5-10) pour éviter les pertes par turbulences dans la trappe, et accroître l'efficacité d'accumulation (Bloesch et Burns, 1980; Reynolds *et al.*, 1980), de nombreux auteurs constatent que les matières récupérées ne sont pas toujours représentatives des quantités réellement sédimentées (Wright *et al.*, 1980; Bloesch et Uehlinger, 1986; Lee *et al.*, 1987). Les phénomènes de bioturbation, biotransformation, et modifications chimiques au sein des trappes (Lee *et al.*, 1987), ou de focalisation et redistribution de sédiment (Hilton, 1985; Verdouw *et al.*, 1987) (provoqués par les turbulences fortes existant dans les zones littorales peu profondes et par des différences horizontales de vitesses de sédimentation (Bloesch et Uehlinger, 1986) ou des inhomogénéités horizontales et verticales locales (Santschi, 1986)), peuvent être à l'origine de pertes dans les trappes, ainsi que de surestimation des flux de sédimentation.

Les trappes sont donc passablement controversées, et elles ne permettent actuellement pas de calculer les vitesses de sédimentation réelles *in situ* des particules. Un inconvénient supplémentaire des trappes à sédiment réside dans le fait qu'elles doivent être laissées dans la colonne d'eau pendant plusieurs jours pour accumuler une quantité de matière suffisante; elles ne peuvent donc déterminer que des flux moyens. En plus de ces problèmes, il faut tenir compte du fait que, dans notre cas, les particules étudiées ne représentent qu'une petite fraction du fer sédimentable; en effet, le fer des argiles est environ 5 fois plus concentré que le fer des particules autochtones; la détermination de ce dernier par différence conduit donc à des erreurs importantes.

Compte tenu de ces difficultés associées à l'utilisation des trappes à sédiments, nous avons estimé les vitesses de sédimentation des particules de fer de trois manières différentes, afin de tirer des informations sur les flux de sédimentation des colloïdes autochtones de fer dans le lac de Bret. Ces trois approches sont les suivantes :

- Utilisation de trappes à sédiment modifiées comme indiqué ci-dessous, et détermination des flux de matières sédimentables.
- Utilisation d'une cellule de sédimentation multi-ports développée dans nos laboratoires, permettant d'isoler un tronçon vertical de colonne d'eau, et de mesurer les vitesses de sédimentation des particules en temps réel.
- Réinterprétation des données de **Zali (1983)** obtenues sur le lac de Bret.

4.2.2 TRAPPES A SEDIMENT

4.2.2.1 DESSIN DES TRAPPES ET MODE D'UTILISATION

Deux trappes à sédiment (Figure 4.10) ont été construites dans nos laboratoires; le rapport hauteur/diamètre intérieur (66/8) était supérieur à 8, selon

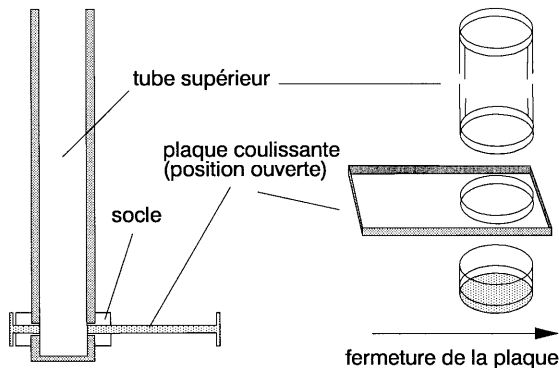


Figure 4.10 : *Trappe à sédiment en plexiglas (diamètre intérieur = 8cm, hauteur totale = 66cm), avec dispositif d'isolement de la partie inférieure.*

les recommandations de **Bloesch et Burns (1980)** et **Reynolds et al. (1980)**. Chaque trappe est constituée de deux unités (un tube supérieur de 60cm de haut, et un récipient inférieur de 6cm de haut) reliées entre elles par un socle à pas-de-vis muni d'une plaque coulissante.

Les trappes sont positionnées dans le lac avec la plaque coulissante ouverte, permettant de récupérer la matière sédimentant au fond du récipient. Après la période d'accumulation des matières sédimentables, les trappes sont rapidement remontées (en moins de 1 minute), et la plaque est manuellement coulissée en position fermée. Cette opération est effectuée alors que la trappe est encore sous le plan d'eau. Cette procédure permet de minimiser les contaminations en oxygène dans le récipient lors de la récupération de la trappe; d'autre part, la partie inférieure (récipient et socle à plaque coulissante) est ensuite désolidarisée du tube supérieur et introduite, directement sur le terrain, dans une boîte à gants souple purgée à l'azote, pour y récupérer les particules sédimentées, après élimination de la phase surnageante par pipetage. Celles-ci sont placées dans des flacons qui sont congelés sur place à l'azote liquide avant d'être lyophilisés au retour en laboratoire. De cette manière, toutes les précautions sont prises pour minimiser l'oxydation du fer ferreux inclus dans les particules riches en fer d'origine autochtone.

Les trappes à sédiment ont été positionnées 4 fois à -8m et -12m durant des périodes de 1 à 2 semaines en 1987, et 7 fois à -8m et -15m durant des périodes de 1 à 2 semaines (exceptionnellement, les trappes furent positionnées 36 jours en août) en 1988. La durée de positionnement des trappes a été choisie aussi courte que possible pour minimiser l'effet des dégradations pouvant intervenir dans la matière récupérée. Les profondeurs ont été choisies pour les raisons suivantes :

- -12m ou -15m correspond à l'hypolimnion anoxique où se trouvent le fer particulaire autochtone et les argiles et oxydes allochtones, mais où S(-II) n'est pas présent.
- -8m correspond à la partie inférieure de l'épilimnion oxique, ne contenant, pour les espèces de fer, que des argiles et des oxydes allochtones, mais pas de particules de fer autochtones.

De cette manière, les flux de particules de fer autochtones peuvent en principe être estimés par différences entre les flux mesurés à -8m et à -12m ou -15m, sous réserve des considérations exposées ci-dessus.

4.2.2.2 RESULTATS

Les quantités de matière sèche récupérées en 1987 et 1988 sont données dans la Table 4.2.

Table 4.2 : Matière sèche récupérée en 1987 et 1988 dans les trappes à sédiment, flux de matière sèche, et rapports des flux dans les trappes supérieure et inférieure.

date	profondeur [m]	matières sèches [mg]	flux [mg/cm ² -jour]	flux (trappe bas) flux(trappe haut)
27-07/03-08-87	-8	368	1.04	1.34
	-12	491	1.39	
03-08/10-08-87	-8	377	1.06	1.29
	-12	484	1.37	
17-08/24-08-87	-8	541	1.53	1.41
	-12	763	2.15	
07-09/21-09-87	-8	1125	1.59	1.47
	-12	1654	2.34	
12-07/19-07-88	-8	452	1.29	1.24
	-15	559	1.60	
19-07/26-07-88	-8	442	1.26	1.44
	-15	633	1.82	
26-07/09-08-88	-8	916	1.31	2.32
	-15	2128	3.04	
09-08/14-09-88	-8	1503	0.84	3.14
	-15	4755	2.64	
14-09/20-09-88	-8	355	1.18	2.89
	-15	1023	3.41	
20-09/27-09-88	-8	227	0.65	2.45
	-15	558	1.59	
27-09/04-10-88	-8	310	0.89	2.64
	-15	824	2.35	

Afin de minimiser les erreurs dues au fait que le fer particulaire résulte de la différence de deux grands nombres, les échantillons de 1987 ont été

acidifiés de 3 manières pour tenter de dissoudre sélectivement les oxydes de fer et non les argiles; dans ces solutions, on a procédé aux dosages du fer, du silicium et de l'aluminium.

Les mises en solution acide étaient les suivantes : 1ml HCl 1M pour environ 20mg de matière sèche, 1ml HNO₃ concentré pour environ 10mg de matière, 1ml HF concentré pour environ 5mg de matière; pour les dosages du Fe(II) et des phosphates, seule l'acidification dans HCl a été pratiquée.

Les échantillons étaient traités 30min aux ultra-sons, agités 12h, puis dilués avant dosages (étalonnages effectués avec les mêmes concentrations finales en acides). Les résultats de ces dosages sont exprimés dans la Table 4.3.

Table 4.3 : Fractions de fer total, fer ferreux, phosphates, silicium, et aluminium, dans les échantillons de 1987, en fonction des différents modes d'acidification, et exprimées en pourcentage de la masse totale de matière sèche.

date	prof. [m]	Fe			Fe(II)	P-PO ₄		Si			Al		
		HCl [%]	HNO ₃ [%]	HF [%]	HCl [%]	HCl [%]	HCl [%]	HNO ₃ [%]	HF [%]	HCl [%]	HNO ₃ [%]	HF [%]	
27-07/03-08	-8	0.27	-	0.89	0.15	0.024	0.36	-	8.72	0.32	-	0.75	
	-12	0.37	0.59	1.39	0.14	0.032	0.33	0.52	9.21	0.33	0.54	1.09	
03-08/10-08	-8	0.26	0.44	0.72	0.10	0.028	0.22	0.40	8.85	0.42	0.43	0.56	
	-12	0.53	0.67	1.41	0.18	0.047	0.43	0.53	11.35	0.41	0.59	1.39	
17-08/24-08	-8	0.40	0.55	1.25	0.15	0.036	0.32	0.50	8.31	0.33	0.58	1.24	
	-12	0.53	0.83	1.70	0.21	0.045	0.38	0.66	10.48	0.37	0.68	1.63	
07-09/21-09	-8	0.51	0.70	1.73	0.28	0.050	0.41	0.60	11.35	0.45	0.70	1.92	
	-12	0.49	0.77	1.98	0.28	0.038	0.40	0.65	12.48	0.42	0.73	2.21	

Quelques études par spectroscopie Mössbauer ont été effectuées par **Moreau (1989)** sur les échantillons de 1987, à différentes températures (ambiante, 77°K, 4°K) afin de tenter de distinguer le fer provenant des argiles, du fer présent sous forme amorphe, non cristalline.

Les résultats importants obtenus sur deux échantillons sont présents en Table 4.4. Les fondements théoriques de la méthode, ainsi que les détails expérimentaux, sont décrits par **Moreau (1989)**.

Les spectres de l'échantillon de -12m sont présents sur la Figure 4.11.

Table 4.4 : Déplacement isomérique (δ), dédoublement quadrupolaire (δE), et champ magnétique interne (H_i) obtenus par spectroscopie Mössbauer sur les échantillons de -8m et -12m du 27/7 au 3/8/1987.

profondeur [m]	T [°K]	δ [mm/sec]		δE [mm/sec]		H_i [Tesla]
-8	ambiante	0.34	1.15	0.66	2.63	-
	77	0.34	1.10	0.62	2.70	-
	4	0.27	1.13	0.64	2.84	49.5
-12	ambiante	0.36	1.14	0.66	2.63	-
	77	0.33	1.13	0.61	2.79	-
	4	0.28	1.12	0.66	2.86	49.4

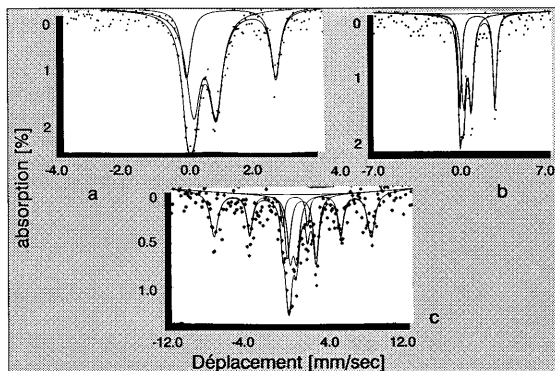


Figure 4.11 : Spectres Mössbauer obtenus à température ambiante (a), 77°K (b), et 4°K (c) sur l'échantillon de la trappe posée à -12m du 27 juillet au 3 août 1987.

4.2.2.3 DISCUSSION

Les quantités de matière sédimentée sont systématiquement supérieures dans l'hypolimnion par rapport à l'épilimnion, et les valeurs obtenues ne s'inscrivent pas dans une tendance saisonnière particulière. L'augmentation des quantités dans la trappe inférieure est beaucoup plus grande que la seule contribution des colloïdes autochtones de fer formés à l'interface oxygène-anoxique du lac.

Les échantillons solubilisés dans HCl révèlent la présence de Fe(II), à -12m comme à -8m, alors qu'à -8m, Fe(II) n'est jamais observé dans les analyses effectuées directement sur la colonne d'eau. Par conséquent, le Fe(II) présent dans les trappes provient des argiles, ce qui signifie que la mise en solution des échantillons dans HCl permet la solubilisation d'une partie non négligeable d'argiles, contrairement à ce qui était espéré. Le rapport $[Fe(II)]/[Fe]$ ($0.44 \pm 24\%$) varie passablement et sans tendance spatio-temporelle.

Les argiles sont progressivement solubilisées dans HNO_3 , puis HF (croissance des valeurs de fer total et d'aluminium), alors que la silice n'est réellement solubilisée qu'en milieu HF. On peut estimer que le silicium dosé dans les échantillons acidifiés par HF provient de la silice et non des argiles; en effet, $([Si]/[Al])_{argiles} = 0.4$, alors que le rapport des dosages $[Si]/[Al]$ est supérieur à 8.

La spectroscopie Mössbauer indique que les échantillons à -8m et -12m contiennent ferrihydrites et chlorite, la première espèce étant une phase amorphe alors que la chlorite est un silicate $[(Mg,Al)_{12}(Si,Al)_8O_{20}](OH)_{16}$ avec Al occasionnellement remplacé par Fe); à 4°K, on distingue le dédoublement quadropolaire de la chlorite, alors que le sextet provoqué par le dédoublement magnétique des ferrihydrites apparaît également. Il n'est cependant pas possible de distinguer entre le fer ferreux provenant des particules amorphes, et celui provenant de la chlorite; de même, il n'est pas possible, à partir des spectres Mössbauer, de quantifier le rapport particules amorphes/argiles. Les rapports molaires $[P]/[Fe]$ (pour les mises en solution dans HCl) sont identiques à -12m ($0.15 \pm 6\%$) et à -8m ($0.18 \pm 9\%$). Ces valeurs sont inférieures aux rapports $[P]/[Fe]$ obtenus sur les particules par microscopie électronique avec sonde à fluorescence X (0.25 à 0.31), et par analyses chimiques sur la colonne d'eau (0.27) (voir la Section 3.3).

En conclusion, l'utilisation de trappes à sédiment ne permet pas de discriminer les flux de sédimentation des colloïdes autochtones et des argiles de provenance allochtone. En effet, on voit que les informations concernant les particules autochtones de fer, obtenues par analyses et par spectroscopie Mössbauer, sont noyées par l'hétérogénéité de la composition des échantillons; les trappes à sédiment s'avèrent par conséquent inutiles pour cette étude.

4.2.3 CELLULE DE SEDIMENTATION MULTI-PORTS

4.2.3.1 DESSIN DE LA CELLULE ET UTILISATION SUR LE TERRAIN

Une cellule (Figure 4.12), construite dans nos laboratoires sur la base d'un instrument nettement moins sophistiqué (Faisst, 1980), a été utilisée afin de

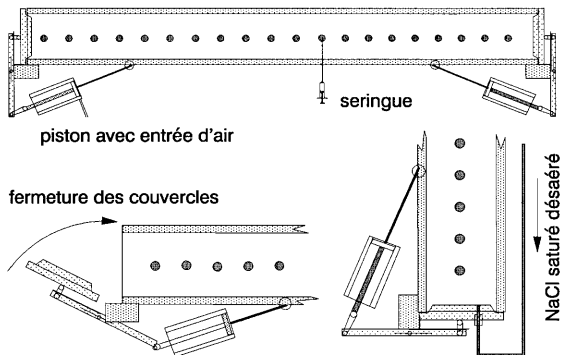


Figure 4.12 : Cellule de sédimentation multi-ports, munie de ses couvercles et septa, ainsi que du système de compensation de volume (voir ci-dessous); dans la colonne d'eau, la cellule est positionnée verticalement.

tenter de déterminer la vitesse de sédimentation spécifique et en temps réel (sans accumulation) du fer colloïdal formé dans le lac.

Cette cellule consiste en un tube à sédimentation cylindrique en plexiglas de 120cm de hauteur par 13cm de diamètre intérieur, muni de septa sur toute sa hauteur, et d'un couvercle à chaque extrémité. Sur les 20cm supérieures, les septa sont espacés de 1cm, puis de 5cm sur les 40cm suivants, et finalement de 10cm sur les 60cm inférieurs. Les couvercles peuvent être fermés par un système hydraulique commandé depuis la surface du lac au moyen d'une pompe à pied. L'espacement entre les septa, et la hauteur du tube, ont été dictés par les vitesses de sédimentations attendues pour les particules autochtones de fer et les argiles (voir la Figure 4.9) : Alors que ces dernières sédimentent rapidement, nécessitant un tube suffisamment long pour suivre leur évolution, les particules autochtones de petites tailles nécessitent des septa peu espacés pour enregistrer leur transport vertical lent.

La cellule est lentement immergée à la profondeur choisie, couvercles en position ouverte, puis y est laissée durant environ 1h pour stabilisation. Les couvercles sont alors refermés et la cellule est remontée en moins de 2min. Sur le radeau, les couvercles sont assurés par vis, et les prélèvements s'effectuent sur toute la hauteur de la colonne au moyen de seringues dont les aiguilles sont positionnées au centre de chaque strate prélevée. Les échantillons prélevés sont acidifiés. Afin de compenser le volume prélevé lors d'une série d'échantillonnage, un sac à perfusion, rempli d'une solution désaérée de NaCl saturé, positionné au-dessus de la cellule, est connecté à celle-ci au moyen d'un tuyau pénétrant dans le couvercle inférieur. La solution lacustre et la solution saturée de NaCl, de par leur forte différence de densité, sont immiscibles. A l'issue d'une série d'échantillonnage (environ 10min), la cellule est redescendue à la profondeur initiale pour thermostatation et afin d'éviter l'influence des photons; cette procédure est répétée pendant le temps désiré pour suivre la sédimentation. Il a été vérifié au moyen de colorants que les manipulations du tube ne provoquent pas de mélange et que l'échauffement thermique des parois pendant les prélèvements est négligeable.

Cette procédure permet d'obtenir, après dosage, l'allure des profils de concentration du fer en fonction du temps; l'avantage de cette méthode est qu'elle n'intègre pas la sédimentation des particules sur l'espace et le

temps comme c'est le cas pour les trappes classiques, qui recueillent toutes les particules susceptibles d'y pénétrer; dans la cellule de sédimentation, seules les particules présentes initialement à la profondeur d'intérêt sont prélevées, et y sédimentent. De plus, les analyses, si elles sont suffisamment spécifiques, permettent de suivre sélectivement la sédimentation d'un type précis de particules. D'autre part, les conditions d'utilisation sont telles que les contaminations en oxygène et les turbulences à l'intérieur de la cellule sont minimisées (compensation des volumes prélevés par la solution de NaCl désaérée, et thermostatisation de la cellule).

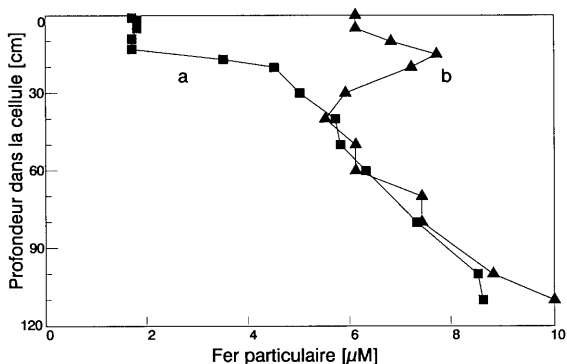


Figure 4.13 : Profils de fer total obtenus dans la cellule de sédimentation les 20 (a) et 27 (b) septembre 1988, lors de la première série d'échantillonnage; le 30 septembre, la concentration en fer particulaire était inférieure à 2mM.

La cellule a été immergée 3 fois dans le lac de Bret, les 20, 27 et 30 septembre 1988, à -12.4m, -12.8m, et -13m respectivement, ces profondeurs correspondant à l'extrémité supérieure de la cellule. Les profils de concentrations de fer obtenus dans la cellule lors de la première série de prélèvements (10min après la fermeture *in situ* de la cellule) sont donnés dans la Figure 4.13.

On constate d'emblée que la cellule est utilisable pour effectuer des prélèvements fins avec une résolution pouvant approcher le centimètre; cette cellule est donc particulièrement adaptée aux mesures de gradients de concentrations très marqués, tels que : Profondeur d'apparition du fer particulaire, ou également profondeurs d'apparition du Fe^{+2} ou des sulfures.

Les profils de concentration du fer particulaire dans la cellule, en fonction du temps, sont en Figure 4.14.

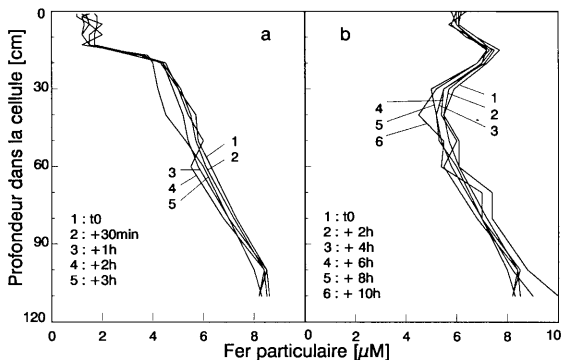


Figure 4.14: Profils de fer particulaire en fonction du temps, obtenus dans la cellule les 20 (a) et 27 (b) septembre 1988; les temps auxquels les séries de prélèvements ont été effectuées sont indiqués sur les profils.

Les expériences effectuées avec cette cellule sur le terrain n'ont permis d'obtenir que des résultats préliminaires; en effet, la cellule n'a pu être utilisée que tard dans la saison, lorsque les conditions d'étude du fer particulaire sont défavorables. Malgré cela, les profils de la Figure 4.14 indiquent que, en dehors de l'erreur analytique (variabilités lors des prélèvements par seringue et lors des analyses), la sédimentation du fer particulaire autochtone est négligeable dans l'intervalle de temps de l'expérience (10 heures).

En raison des conditions défavorables d'utilisation de la cellule, exposées ci-dessus, l'étude de la sédimentation des particules de fer a été poursuivie en laboratoire.

4.2.3.2 UTILISATION DE LA CELLULE EN LABORATOIRE

La cellule a été utilisée en laboratoire en introduisant au moyen d'une pompe péristaltique une solution de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 1.5mM (électrolyte lacustre obtenu par bullage de CO_2 dans H_2O bidistillée contenant CaCO_3 solide, puis filtration) par le couvercle supérieur (Figure 4.15), pour compenser le volume prélevé par les seringues, et éviter les turbulences créées par l'existence d'un vide dans le tube. De plus, un croisillon anti-turbulences était placé à 10cm du haut de la cellule; les plaques dont ce croisillon était formé constituent des canaux de section carrée de 1x1cm, et de 10cm de haut. Cette procédure permet de compenser le volume prélevé par une solution identique (en concentration et température, mais ne contenant pas de particules), afin d'éviter la formation de gradients indésirables au

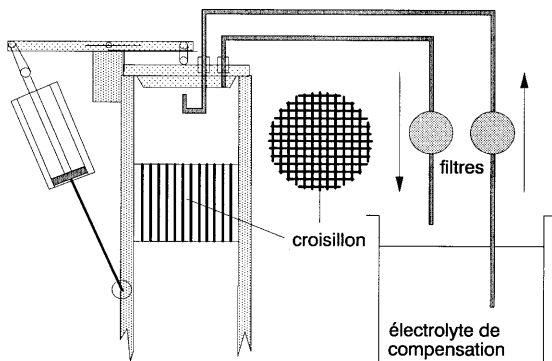


Figure 4.15 : Introduction de solution de compensation par le couvercle supérieur de la cellule, et croisillon anti-turbulences, pour l'utilisation de la cellule en laboratoire.

sein de la cellule. Il a été vérifié par des colorants que le flux de la pompe péristaltique ne se répercute pas sous forme de turbulences dans la partie de la cellule inférieure au croisillon.

Les particules utilisées pour les expériences de sédimentation en laboratoire ont été synthétisées et utilisées comme suit :

- Solution $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 1.5mM/ PO_4 25 μM désaérée par N_2/CO_2 jusqu'à l'obtention de $[\text{O}_2] < 0.3\mu\text{M}$ et $\text{pH} = 7.6$.
- Injection de Fe^{+2} (concentration initiale dans le réacteur = 100 μM), arrêt de la désaération, agitation lente et oxygénation naturelle.
- Transfert, à la fin de la synthèse, de la solution dans la cellule de sédimentation, complétée avec $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 1.5mM, homogénéisation rapide, et début de l'expérience de sédimentation; les prélèvements sont effectués comme sur le terrain, par des seringues à travers les septa.

Les profils de concentrations de fer obtenus dans la cellule sont présents en Figure 4.16.

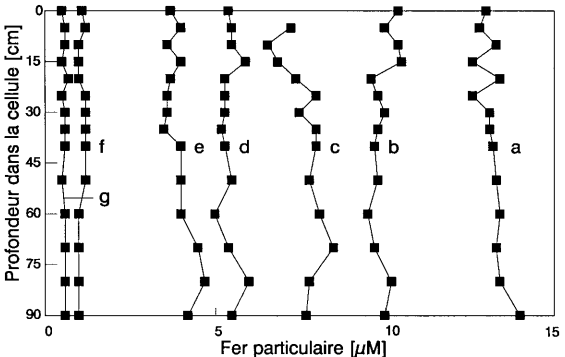


Figure 4.18 : Profils de fer total obtenus à t_0 (a), et après 1.5h (b), 15.5h (c), 24h (d), 48h (e), 72h (f), et 114.5h (g), à température ambiante.

Pour l'expérience de la Figure 4.16, effectuée à température ambiante, et une seconde expérience, effectuée à 4°C, les profils ont été considérés constants sur la hauteur de la colonne, et la décroissance moyenne du fer particulaire dans la cellule a été reportée sur la Figure 4.17.

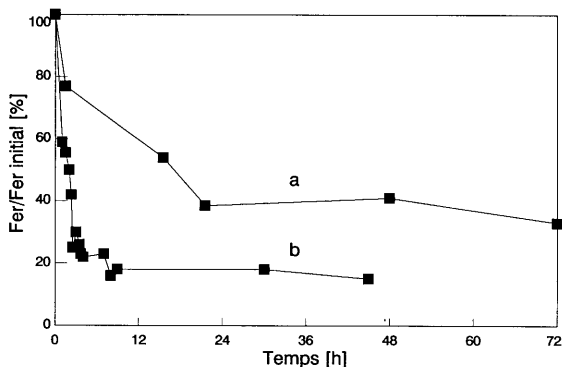


Figure 4.17 : Evolution du fer particulaire dans la cellule, en fonction du temps, pour l'expérience à température ambiante (a), et l'expérience à 4°C (b).

Le bilan du fer particulaire pour l'expérience effectuée à 4°C est donné ci-après :

- Fer particulaire introduit dans la cellule : 140µmole
- Fer prélevé durant les séries d'échantillonnage : 15µmole
- Fer dans la cellule à l'issue de l'expérience : 18µmole
- Fer sédimenté au fond de la cellule : 80µmole
- Fer recueilli sur la membrane de filtration de la solution de compensation : 17µmole
- Fer adsorbé sur les parois de la cellule et du croisillon : 10µmole

Les conclusions concernant les études effectuées en laboratoire sont les suivantes :

- Les artefacts provoqués par l'adsorption du fer particulaire sur les parois de la cellule sont peu importants.
- Les profils de la Figure 4.16 montrent qu'il n'y a pas de sédimentation des particules individuelles, comme on pourrait s'y attendre (la sédimentation d'une particule de $1\mu\text{m}$ de diamètre, et de densité proche de 3g/cm^3 est beaucoup trop lente (environ 0.4cm/h) pour expliquer la disparition quasi complète des particules en moins d'une journée), mais qu'il y a coagulation des particules, sur l'ensemble de la colonne, suivie de sédimentation rapide.
- La Figure 4.17 indique que la coagulation ne dépend pas fortement de la température; en effet, la coagulation péricinétique dépend de la température absolue, et la différence entre 277K (4°C) et 293K (20°C) est faible. Au contraire, la différence existant entre les deux courbes de la Figure 4.17 pourrait être due à ce que les particules de la courbe (b) sont précoagulées; en effet, la synthèse des particules utilisées à 4°C a duré 19h, contre 3h pour la synthèse des particules utilisées à 20°C .

Ces constatations sont effectivement vérifiées par microscopie électronique à transmission d'échantillons préparés selon la procédure de microcentrifugation décrite au Chapitre 3; un rapide examen a montré les tendances qualitatives suivantes : Au début des expériences de sédimentation, les particules synthétisées en 19h sont globalement de plus grandes tailles que celles synthétisées en 3h, et à l'issue des expériences, les particules récupérées au fond de la cellule sont globalement plus grosses qu'au début, et présentent de l'aggrégation.

4.2.3.3 ESTIMATION DE LA STABILITE DES PARTICULES

A partir des résultats obtenus avec la cellule multi-ports sur le terrain et en laboratoire, et au moyen de la théorie de la coagulation des particules (Stumm et Morgan, 1981; Weilenmann, 1986; O'Melia et Weilenmann, 1989), il est possible d'estimer la stabilité des particules autochtones de fer.

La vitesse de décroissance de la concentration en particules monodisperses dans une solution est donnée par (Stumm et Morgan, 1981) :

$$-\frac{dN}{dt} = \alpha_p \frac{4\kappa T}{3\eta} \cdot N^2 + \alpha_o \frac{4\Phi g}{\pi} \cdot N \quad [\text{part}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}] \quad (4.11)$$

Le premier terme à droite de l'égalité décrit la disparition des particules par coagulation péricinétique, et le second terme décrit leur disparition par coagulation orthocinétique. La coagulation orthocinétique devient moins importante que la coagulation péricinétique pour les particules de taille inférieure à 1 μm ; dans le cas des particules de fer autochtones du lac de Bret (tailles comprises entre 2.5 et 300nm; voir la Section 3.3), on peut par conséquent estimer que la vitesse de décroissance est contrôlée par la coagulation péricinétique :

$$-\frac{dN}{dt} \approx -\left(\frac{dN}{dt}\right)_p = \alpha_p \frac{4\kappa T}{3\eta} \cdot N^2 \quad [\text{part}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}] \quad (4.12)$$

En introduisant dans cette expression les valeurs de température (T, 283 et 293°K) et de viscosité absolue (η , $1.307 \cdot 10^{-2}$ et $1.002 \cdot 10^{-2}$ g/cm·sec) pour les expériences de sédimentation effectuées dans la cellule multi-ports sur le terrain (10°C) et en laboratoire (20°C), ainsi que la valeur de la constante de Boltzmann (κ , $1.3805 \cdot 10^{-16}$ g·cm²/sec²·°K), on trouve :

$$-\left(\frac{dN}{dt}\right)_{10^\circ\text{C}, \text{lac}} = 4 \cdot 10^{-12} \cdot \alpha \cdot N^2 \quad (4.13)$$

$$-\left(\frac{dN}{dt}\right)_{20^\circ\text{C}, \text{labo}} = 5.4 \cdot 10^{-12} \cdot \alpha \cdot N^2 \quad (4.14)$$

De plus, en considérant que lorsque deux particules de fer coagulent, elles disparaissent de la solution par sédimentation, on peut approximer que, dans la cellule multi-ports, la vitesse de décroissance du nombre de particules est assimilable à la vitesse de décroissance de la concentration en fer particulaire :

$$\frac{dN}{dt} \approx \frac{d[\text{Fe}]_{\text{part}}}{dt} \quad (4.15)$$

D'autre part, en posant $\rho(\text{Fe}_{\text{part}}) = 3\text{g}/\text{cm}^3$ (**Schwertmann et Fischer, 1973**), $\text{MM}(\text{Fe}_{\text{part}}) = 107\text{g}/\text{mol}$ ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), $d_{\text{moyen}}(\text{Fe}_{\text{part}}) = 100\text{nm}$ (voir la Section 3.3), et $[\text{Fe}_{\text{part}}](t_0) = 7\mu\text{M}$ (conditions lacustres; Figure 4.14a) ou $13\mu\text{M}$ (conditions de laboratoire; Figure 4.17a), on obtient :

$$N_{10^\circ\text{C},\text{lac}} = 4.75 \cdot 10^{+8} \text{ [part}/\text{cm}^3\text{]}$$

$$N_{20^\circ\text{C},\text{labo}} = 8.85 \cdot 10^{+8} \text{ [part}/\text{cm}^3\text{]}$$

A partir de ces valeurs, et en considérant l'hypothèse (4.15), ainsi que la Figure 4.14a (expérience menée sur le terrain; au maximum 5% du fer particulaire disparaît de la cellule en 10h) et la Figure 4.17a (expérience menée en laboratoire; $(d[\text{Fe}_{\text{part}}]/dt)_{20^\circ\text{C}} = 50\%$ en 20h), on obtient :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{10^\circ\text{C},\text{lac}} < 0.66 \cdot 10^3 \text{ [part}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}]$$

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{20^\circ\text{C},\text{labo}} = 6.2 \cdot 10^3 \text{ [part}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}]$$

En introduisant ces valeurs, ainsi que les valeurs de N dans (4.13) et (4.14), on obtient une estimation du facteur de stabilité péricinétique :

$$\alpha_{10^\circ\text{C},\text{lac}} < 7.5 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha_{20^\circ\text{C},\text{labo}} = 1.5 \cdot 10^{-3}$$

Le facteur de stabilité α représente la probabilité de coagulation des particules entre elles. La valeur maximale obtenue pour l'expérience effectuée sur le terrain indique que les particules de fer autochtones seraient plus stables que les particules synthétisées en laboratoire, et que leur tendance à la coagulation serait plus faible; la différence de comportement pourrait être imputée à la présence de matières organiques dans le lac de Bret (carbone organique dissous $\approx 2\text{mg}/\text{l}$), qui tendraient à stabiliser les particules de fer. D'autre part, les particules de fer autochtones du lac de Bret semblent nettement plus stables que l'ensemble des particules dans les hypolimnions du lac de Zürich ($\alpha = 0.1$; $[\text{Ca}^{+2}] = 1.2\text{mM}$, carbone organique dissous $\approx 1\text{mg}/\text{l}$) et du lac de Sempach ($\alpha = 0.01$; $[\text{Ca}^{+2}] = 1.2\text{mM}$, carbone organique dissous $\approx 4\text{mg}/\text{l}$) (**Weilenmann, 1986**); l'hypothèse de la stabilisation des particules par la matière organique est corroborée par

les observations de **Tipping et Cooke (1982)**, **Tipping et al. (1982)**, **Weilenmann et al. (1989)**, et **O'Melia et Weilenmann (1989)**.

A partir de la valeur de α obtenue pour les particules de fer autochtones, il est possible d'estimer le temps de demi-vie de ces particules dans des conditions lacustres typiques; en effet (**Stumm et Morgan, 1981**) :

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{1}{k \cdot N_0} \text{ [sec]} \\ k &= \alpha \cdot \frac{4\pi T}{3\eta} \text{ [cm}^3\text{/sec]} \end{aligned} \quad (4.16)$$

En considérant $[\text{Fe}_{\text{part}}] = 10\mu\text{M}$ (conditions typiques du lac de Bret), alors, $N_{10^\circ\text{C},\text{lac}} = 6.8 \cdot 10^8 \text{ part/cm}^3$; de plus, pour $\alpha_{10^\circ\text{C},\text{lac}} < 7.5 \cdot 10^{-4}$, on obtient $k = 3.10^{-15} \text{ cm}^3\text{/sec}$. Par conséquent, l'estimation du temps de demi-vie des particules de fer dans les conditions rencontrées dans le lac de Bret est :

$$t_{1/2} > 5.7 \text{ jours}$$

Cette valeur est en accord avec les observations de **Davison et al. (1980)**; selon ces auteurs, le temps de résidence des particules de fer autochtones dans le lac Esthwaite est de l'ordre d'une dizaine de jours; ceci suggère que la coagulation de ces particules jusqu'à des tailles leur permettant de sédimenter est un phénomène relativement lent.

4.2.4 APPROCHE LIMNOLOGIQUE : REINTERPRETATION DES PROFILS DE FER PARTICULAIRE LORS DE LA DESTRATIFICATION DU LAC

4.2.4.1 PRINCIPES

L'ordre de grandeur de la vitesse de sédimentation des particules de fer autochtones dans la colonne d'eau peut être estimé, par des calculs de différences de bilans du Fe(III) particulaire au cours du temps, lorsque la destratification thermique et chimique du lac intervient en automne. La

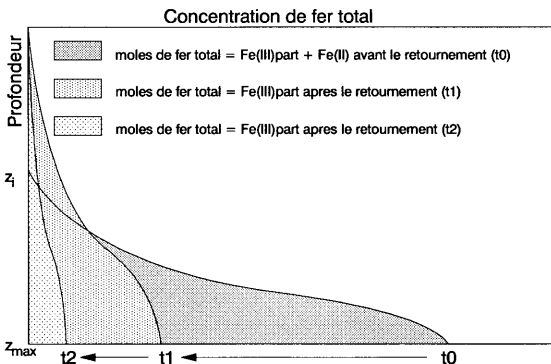


Figure 4.18 : Schématisation des profils typiques de fer total (Fe(III) particulaire autochtone + Fe⁺² dissous + FeS) rencontrés dans le lac de Bret avant la destratification (t₀), et lorsque le lac est homogénéisé (t₁ et t₂).

Figure 4.18 illustrera le principe de détermination de la vitesse de sédimentation. Lorsque le lac est encore stratifié, juste avant le retournement des eaux (Figure 4.18, t₀), la quantité totale de fer présente en dessous de l'oxycline est représentée par la somme du fer particulaire autochtone, du Fe⁺² en solution, et des espèces du sulfure de fer (FeS, Fe₂S₂; voir la Section 4.3); cette quantité totale de fer est calculée selon l'expression :

$$n_{t_0} = \sum_{z=z_1}^{z_{\max}} V_z \cdot [Fe_{tot}]_z \quad [mol] \quad (4.17)$$

Lorsque le lac se destratifie thermiquement et chimiquement, c'est-à-dire lorsque les eaux profondes s'oxygènent, les espèces dissoute et particulaire du Fe(II) s'oxydent en Fe(III) particulaire; cette espèce, avec le Fe(III) particulaire initialement présent, se répartit alors dans toute la colonne d'eau homogénéisée, par dilution (Figure 4.18, t₁ et t₂). Si le fer particulaire ne sédimente pas, la quantité totale de fer dans toute la colonne d'eau lorsque le lac est homogénéisé (t₁ et t₂) est égale à la quantité totale de fer en dessous de l'oxycline (t₀); en revanche, si le fer particulaire sédi-

mente, l'estimation de la vitesse de sédimentation est obtenue par la différence entre les quantités de fer total avant et après déstratification, selon l'expression :

$$v_{séd} = \frac{n_{t_0} - n_t}{t - t_0} \quad [mol/sec] \quad (4.18)$$

Les quantités de fer total à chaque temps sont déterminées à partir des profils de concentration en fer total, obtenus par analyses chimiques dans la colonne d'eau, et des volumes de chaque strate d'eau (Table 1.2), alors que le dénominateur à droite de cette égalité représente le temps séparant chaque profil.

4.2.4.2 APPLICATION

Seuls les profils obtenus par **Zali (1983)** ont été réinterprétés pour estimer la vitesse de sédimentation des particules de fer autochtones; en effet, les

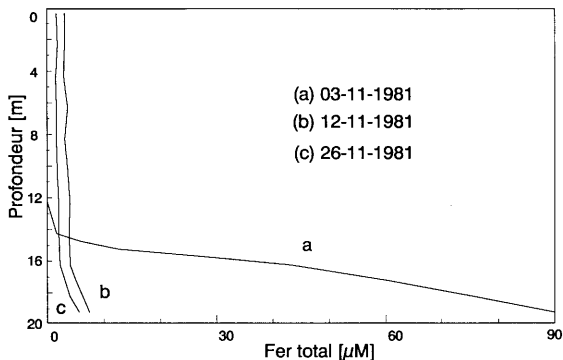


Figure 4.19 : Profils de fer total, obtenus par **Zali (1983)** : (a) avant le retournement, (b) et (c) après le retournement.

prélèvements effectués par **De Vitre (1986)**, ainsi que dans cette étude, se sont systématiquement terminés avant le retournement des eaux du lac.

La quantité de fer totale présente dans le lac aux trois dates est la suivante :

- 3 novembre : $Fe_{\text{tot}} = 19234 \text{ mol}$ (en dessous de l'oxyclyne).
- 12 novembre : $Fe_{\text{tot}} = 14819 \text{ mol}$ (dans toute la colonne d'eau).
- 26 novembre : $Fe_{\text{tot}} = 7965 \text{ mol}$ (dans toute la colonne d'eau).

A partir de ces valeurs, les vitesses estimées de sédimentation du fer particulaire autochtone sont les suivantes :

- Pour la période du 3 au 12 novembre (9 jours) : $v_{\text{séd}} = 20.44 \text{ mol/h}$.
- Pour la période du 12 au 26 novembre (14 jours) : $v_{\text{séd}} = 20.40 \text{ mol/h}$.
- Pour la période du 3 au 26 novembre (23 jours) : $v_{\text{séd}} = 20.42 \text{ mol/h}$.

4.2.4.3 DISCUSSION

En supposant que le processus de sédimentation ne soit pas fonction de la concentration de fer (voir l'expression 4.18), et qu'il débute juste après le 3 novembre 1981, la disparition du fer présent sous l'oxyclyne avant le retournement du lac (3 novembre 1981; environ 20 kmol) nécessite 40 jours, à raison de 20 mol/h ; cette estimation est valable pour les périodes du 3 au 12 novembre, et du 12 au 26 novembre, ce qui suggère que les tailles des particules de fer sédimentant durant ces deux périodes ne sont pas fondamentalement modifiées.

La situation présentée à la Figure 4.19a est extrême, en ce sens qu'à cette période de l'année la concentration moyenne en fer particulaire potentiel ($Fe(III)_{\text{part}} + Fe^{+2} + FeS$) sous l'oxyclyne est proche de $40 \mu\text{M}$ (20 kmol dans environ $5 \cdot 10^5 \text{ m}^3$). Si la vitesse de sédimentation estimée ci-dessus est valable également dans la saison estivale, lorsque la concentration en fer particulaire d'origine autochtone est typiquement de $10 \mu\text{M}$, alors le temps de sédimentation peut être estimé à une dizaine de jours.

4.2.5 CONCLUSION DES ETUDES DE SEDIMENTATION

Bien que l'utilisation de trappes à sédiment, combinée à des analyses chimiques et par spectrométrie Mössbauer, ne permet pas d'estimer les vitesses de sédimentation des particules de fer autochtones, les résultats obtenus par cette méthodologie sont cohérents avec les résultats de nombreux auteurs : Les flux de matière sèche (**Bloesch et Sturm, 1986; Bloesch et Uehlinger, 1986; Lee et al., 1987**) sont compris entre 0.5 et 4.5mg/cm²-jour (0.9-3mg/cm²-jour sur le lac de Bret); les flux de phosphore (**Bloesch et al., 1977; Bloesch et Sturm, 1986; Bloesch et Uehlinger, 1986; Lee et al., 1987; Sigg et al., 1987**) sont généralement 1000 fois moins élevés (0.5-2µg/cm²-jour sur le lac de Bret), et les flux de fer (**Davison et al., 1980, 1982a; Sigg et al., 1987**) s'étendent de 2 à 60µg/cm²-jour (5-20µg/cm²-jour sur le lac de Bret). **Davison et al. (1984a)** ont également mis en évidence la présence de chlorite et de ferrihydrites dans la matière sédimentée, l'espèce argileuse limitant par trop l'interprétation des résultats concernant spécifiquement le fer particulaire d'origine autochtone.

La combinaison d'expériences effectuées sur le terrain au moyen de la cellule multi-ports, et de la réinterprétation limnologique des profils obtenus par **Zali (1983)** dans la colonne d'eau du lac de Bret permet d'indiquer que la coagulation et la sédimentation des particules de fer autochtones sont des processus particulièrement lents.

Dans le lac, la coagulation est caractérisée par un temps de demi-vie de l'ordre de la semaine, et la sédimentation est reliée à une constante de temps de l'ordre de 10 jours; au laboratoire, la sédimentation est plus rapide (de l'ordre de la journée), car les particules synthétiques, non associées aux matières organiques naturelles, sont certainement moins stables que leurs homologues lacustres.

Diverses observations corroborent ces résultats :

- La distribution des tailles des particules de fer autochtones (Figure 3.31), semble suivre la loi de Pareto (**Lerman, 1979; log(dN/d(d)) = cte - β·log(d)**), avec β = 3.4, ce qui indique que la coagulation péricinétique est un processus clé pour l'élimination des particules (**Buffle et al., 1989**).

- Les profils de concentration de fer particulaire obtenus avec la cellule multi-ports montrent que les particules ne peuvent pas sédimenter individuellement, suggérant que leur élimination est contrôlée par la coagulation.
- L'absence de corrélation entre les particules autochtones riches en fer et les argiles, la silice, et la calcite (Sections 3.1 et 3.3), ainsi que l'observation des agrégats et particules les composant sur les membranes de filtration (Section 3.1), tendent à montrer que la coagulation des particules de fer peut être associée à la présence de matières organiques.
- La très faible valeur du facteur de stabilité α , déterminée pour les expériences sur le terrain, est une indication que les particules autochtones de fer coagulent lentement, ce qui peut suggérer encore la possibilité d'associations entre les matières organiques naturelles et ces particules.

Ces observations sont en accord avec **Tipping (1981)**, **Tipping et Cooke (1982)**, et **Tipping et al. (1982)**, qui ont montré qu'une proportion élevée de particules de fer autochtones n'est pas sujette à la sédimentation rapide, et que les associations avec les acides humiques présents dans la colonne d'eau confèrent une charge négative aux particules de fer, et les protègent de la coagulation.

4.3 CINÉTIQUES DE RÉDUCTION DES COLLOÏDES DE FER AUTOCHTONES PAR S(-II)

4.3.1 BIBLIOGRAPHIE

Cette bibliographie introduira d'une part les phénomènes de la dissolution, sous forme réductrice ou non, des espèces particulières du Fe(III); les études citées portent principalement sur des phases particulières synthétisées, et

les réactions ont généralement été effectuées en laboratoire, dans des conditions souvent éloignées des conditions lacustres.

D'autre part, les développements des méthodes voltammétriques permettant de mesurer Fe(II), Fe₂S₂, et S(-II), en milieu naturel seront cités; la voltammétrie sera effectivement utilisée ici pour étudier la réduction des particules de fer autochtones par les sulfures.

4.3.1.1 REACTIONS DE DISSOLUTION DES OXYDES DE FER

C'est surtout depuis une décennie que plusieurs chercheurs se sont attachés à déterminer les mécanismes de dissolution non réductrice et réductrice des (hydr)oxydes de fer, afin d'appliquer leurs observations au contexte général du cycle du fer dans les milieux aquatiques anoxiques.

DISSOLUTION NON REDUCTRICE

La dissolution non réductrice des (hydr)oxydes de fer (goethite, hématite, magnétite, ferrihydrites) par les protons ou complexants organiques est contrôlée par des processus de surface. Les mécanismes de dissolution font intervenir les modèles classiques de la complexation de surface (**Schindler et al., 1976; Stumm et al., 1976; Schindler et Stumm, 1987**), basés sur le fait que les hydroxyles de surface forment avec les protons et complexants présents en solution des complexes de sphère interne. Les mécanismes plausibles de dissolution non réductrice des (hydr)oxydes de fer par les protons et par l'oxalate (complexant organique modèle) sont donnés sur la Figure 4.20 (**Suter et al., 1988; Sulzberger et al., 1989**).

Les cinétiques de dissolution sont proportionnelles aux concentrations de surface des réactifs, et ne sont pas limitées par les processus de transport des réactifs et produits de réaction (**Wieland et al., 1988**).

Les cinétiques de dissolution avec les protons sont lentes, mais elles sont fortement accélérées par l'oxalate, et dans tous les cas, les réactions sont beaucoup plus rapides à pH bas (**Zinder et al., 1986**). L'ordre de réactivité des (hydr)oxydes de fer est le suivant, pour la dissolution par les protons (**Tippling et al., 1982; Zinder et al., 1986**) : Polymères naturels de Fe(III) >

hydroxydes amorphes synthétiques > hydroxydes amorphes naturels (protégés par des acides humiques) > goethite.

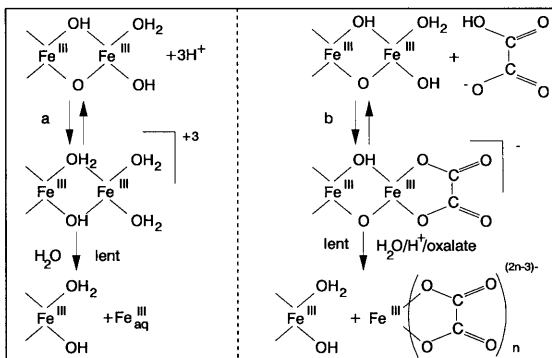


Figure 4.20 : Dissolution non réductrice du Fe(III)_{port} par le proton (a), et par l'oxalate (b).

DISSOLUTION REDUCTRICE

Les mécanismes de dissolution réductrice sont, comme précédemment, gouvernés par des processus de surface plutôt que par des processus de transport. D'après les modèles de la complexation de surface, les mécanismes réactionnels de dissolution réductrice font intervenir la formation de complexes de surface précédant le transfert d'électrons (**Zinder et al., 1986**); le Fe⁺² généré peut procéder au flux de transfert d'électrons à la surface de l'(hydr)oxyde par autocatalyse, alors que la dissolution photoréductrice catalyse la réaction par excitation du complexe de sphère interne avant transfert de charge. Les mécanismes présumés de dissolution réductrice, de dissolution réductrice autocatalytique, et de dissolution photoréductrice, sont donnés sur la Figure 4.21 pour des réactifs modèles (**Zinder et al., 1986; Sulzberger et al., 1988; Suter et al., 1988; Sulzberger et al., 1989**).

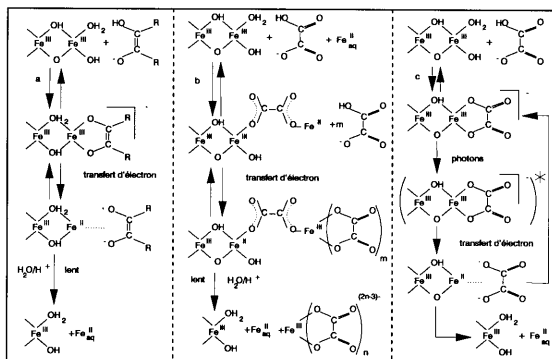


Figure 4.21 : Dissolution réductrice (a), réductrice autocatalytique (b), et photoréductrice (c), du Fe(III) particulaire.

Les études mécanistiques montrent que l'étape limitante dans les cinétiques de réduction est généralement le détachement du Fe(II) produit à la surface de l'(hydr)oxyde de fer (**Sulzberger et al., 1989**).

Différents réactifs modèles ont été utilisés pour étudier la réduction des espèces de Fe(III) :

- Acide ascorbique, pour la dissolution réductrice de polymères d'hydrolyse de Fe(III) (**Emi et al., 1984**), de goéthite et d'hématite (**Zinder et al., 1986; Banwart et al., 1989**). Les vitesses de réduction sont fonction de la concentration de réducteur adsorbé à la surface de l'(hydr)oxyde, et de la surface spécifique de l'espèce de Fe(III) (ordre de réactivité : Fe(III) amorphe > hématite > goéthite); de plus, ces cinétiques, plus rapides à pH bas, dépendent de la concentration de Fe⁺² produit.
- Dithionite et thiols, pour la réduction de ferritine (**Funk et al., 1985**). Ici encore, les cinétiques sont fortement accélérées à pH bas (le détachement du Fe(II) formé à la surface de la

ferritine requiert la protonation des hydroxyles de surface), et la réaction est contrôlée par la formation de complexes de surface entre le Fe(III) et le réducteur.

- Oxalate en présence de Fe^{+2} , pour la réduction autocatalytique de magnétite (Baumgartner *et al.*, 1983; Blesa *et al.*, 1987), de goethite et d'hématite (Suter *et al.*, 1988). Dans le cas de la magnétite, l'étape limitante est le transfert d'électron, qui a lieu après formation d'un complexe de sphère externe entre Fe(II)(oxalate)_2 et l'oxyde. Ces cinétiques de dissolution réductrice autocatalytique sont fonction de la concentration d'oxalate en solution, et requièrent l'adsorption de protons à la surface de l'(hydr)oxyde; elles sont par conséquent ralenties lorsque le pH augmente.
- Matières organiques naturelles et bactéries présentes dans les sédiments, pour la réduction de Fe(III) amorphe naturel (Sorensen, 1982), et de Fe(III) amorphe synthétique, akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$), goethite, et hématite (Lovley et Phillips, 1986). Les réactions sont étudiées dans des conditions proches de celles rencontrées dans le milieu environnemental; elles font apparaître que le transfert d'électrons de la matière organique vers le Fe(III) est une voie majeure pour la décomposition de celle-ci, et que la réduction du Fe(III) est reliée à l'activité des bactéries dénitrifiantes lorsque les concentrations de NO_3^- sont faibles dans le sédiment. L'ordre de réactivité des espèces de fer (Fe(III) amorphe > akaganéite > goethite > hématite) indique que les caractéristiques physico-chimiques des (hydr)oxydes de fer contrôlent l'intensité de la réduction.
- Sulfures, pour la réduction de goethite (Pyzik et Sommer, 1981; étude colorimétrique) dans des conditions de laboratoire proches de celles rencontrées dans les estuaires (pH, I, $[\text{S(-II)}]_{\text{total}}$). La réduction met en évidence la formation de soufre élémentaire et de polysulfures (environ 85% des produits soufrés), ainsi que de thiosulfate (environ 15%). Les cinétiques de réduction sont fonction de la concentration en sulfures et en protons, mais également de la surface spécifique de la goethite. Le mécanisme réactionnel fait intervenir la complexation de surface du Fe(III) par S(-II) précédant le transfert d'électron puis

le détachement du Fe^{+2} produit, qui peut précipiter sous forme de FeS si le produit de solubilité est atteint (**Davison et Heaney, 1978; Pankow et Morgan, 1979; Davison et Heaney, 1980**).

- Photons, pour la dissolution photoréductrice de Fe(III) en présence de composés complexants ou réducteurs : Oxalate (réduction de goethite et lépidocrocite, **Cornell et Schindler, 1987**; réduction d'hématite, **Sulzberger et al., 1988**), éthylène glycol (réduction de goethite, **Cunningham et al., 1985**), bisulfite (réduction d'hématite, **Faust et Hoffmann, 1986**), matières organiques naturelles (réduction de lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), **Waite et Morel, 1984**; réduction d'hydroxydes amorphes synthétiques, **Waite et Morel, 1984**; réduction d'hydroxydes amorphes naturels, **Collienne, 1983, McKnight et al., 1988**). Ces réactions, dans les milieux naturels, sont limitées à l'épilimnion, et peuvent y modifier de manière non négligeable la spéciation du fer. Les cinétiques de photoréduction sont fonction de la concentration en photons, et sont accélérées à pH bas, et lorsque les complexants et réducteurs cités sont présents en solution; les mécanismes réactionnels proposés impliquent l'attachement du réducteur ou du complexant à la surface de l'(hydr)oxyde, puis l'excitation par les photons du complexe de sphère interne formé et le transfert d'électron, et finalement le détachement du Fe(II) produit.

REMARQUES GENERALES

Les mécanismes de dissolution, réductrice ou non, photoassistée ou non, ont été profondément caractérisés, pour une large palette d'(hydr)oxydes et de réactifs différents. Les études de laboratoire montrent que les dissolutions sont fortement ralenties aux pH proches des valeurs environnementales (pH = 7.5-8.5 pour le lac de Bret) rencontrées dans les lacs non acides; les dissolutions sont plus lentes en présence de réactifs naturels (acides humiques et fulviques, sulfures) que de réactifs modèles (oxalate, ascorbate), alors que les phases cristallines synthétiques (goethite, hématite, magnétite, lépidocrocite, akaganéite) sont moins réactives que les hydroxydes amorphes synthétiques ou naturels; d'autre part, l'action des photons ne peut s'exercer que dans les eaux de surface, où le fer particulière

autochtone n'est généralement pas attendu en concentrations importantes.

La combinaison de ces facteurs ne permet pas de tirer de conclusion *a priori*, sur le comportement des hydroxydes amorphes naturels en présence de sulfures, en milieu proche de la neutralité; la structure amorphe sous-entendrait une réactivité plus forte que pour les oxydes cristallins, mais le pH élevé des solutions lacustres et l'adsorption de matières organiques à la surface des particules (sauf si celles-ci servent de réducteurs) tendraient à ralentir la réduction.

4.3.1.2 APPLICATION DE LA VOLTAMMETRIE A LA MESURE DE Fe(II), S(-II), ET Fe₂S₂

Plusieurs études traitant de l'utilisation des méthodes polarographiques pour la détermination des espèces du fer ferreux et des sulfures dans les milieux aquatiques sont parues. Le premier article sur le sujet (**Davison, 1976**) est relativement récent, et posait les bases de la détermination des concentrations en Fe⁺² et Mn⁺² dans les eaux naturelles; depuis, les techniques voltammétriques se sont raffinées, et les études se sont élargies au dosage de l'oxygène et des diverses espèces du soufre.

PRINCIPE

L'application de la polarographie directe dans les eaux anoxiques permet, en conjonction avec d'autres méthodes de mesure, de distinguer entre les espèces électroactives (ions hydratés, petits complexes, espèces colloïdales) et particulaires. En particulier, les espèces colloïdales de taille supérieure à environ 50nm sont non électroactives (coefficient de diffusion faible et cinétique de dissociation lente produisant des courants beaucoup plus bas que pour les solutés ioniques) : Cette propriété permet d'étudier l'évolution temporelle des espèces dissoutes réelles (Fe⁺², S⁻², HS⁻, H₂S) et des complexes labiles (Fe₂S₂), sans avoir à effectuer de filtration pour séparer, ce qui est particulièrement important pour éviter les artefacts.

A quelques exceptions près, ce sont principalement Davison, et Buffle, qui ont exploité les capacités de la polarographie dans la détermination des

espèces de Fe^{+2} , Mn^{+2} , S^{-2} , O_2 dans les eaux lacustres (Davison, 1977; Davison et Heaney, 1978, 1980; Cunningham et Davison, 1980; Davison *et al.*, 1982b; Lidén, 1983; Zali, 1983; Davison et Woof, 1984; De Vitre, 1986; Buffle *et al.*, 1987; De Vitre *et al.*, 1988), mais également marines (Knox et Turner, 1980; Davison *et al.*, 1980; Luther *et al.*, 1985; Luther *et al.*, 1986).

Davison *et al.* (1988) ont rassemblé les développements rencontrés depuis une quinzaine d'années sur les méthodologies de spéciation des espèces précitées dans les eaux anoxiques, sous forme de consignes de travail, qui sont résumées ci-dessous. La Figure 4.22 est un exemple de polarogrammes montrant les pics de Fe^{+2} , Fe_2S_2 , et S^{-2} (De Vitre, 1986).

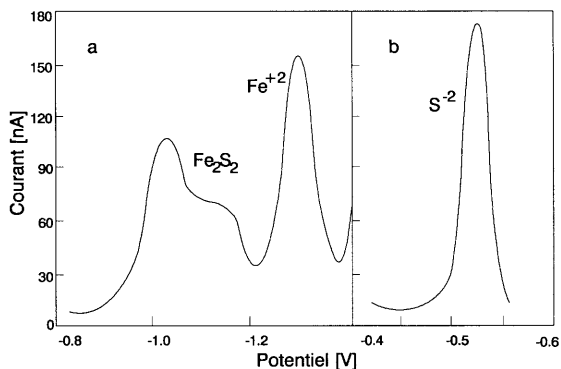


Figure 4.22 : Polarogrammes obtenus en mode pulsé différentiel, montrant les pics de Fe^{+2} et Fe_2S_2 (a; balayage cathodique), ainsi que de S^{-2} (b; balayage anodique); échantillon du lac de Bret (pH = 7.2, T = 11°C, $[\text{Fe(II)}] = 54.4\mu\text{M}$, $[\text{S(-II)}] = 10.1\mu\text{M}$).

ECHANTILLONNAGE ET MANIPULATIONS

Il est nécessaire de ne pas modifier la spéciation des espèces dont l'état redox est fragile; notamment, il est impératif d'éviter les contaminations en oxygène, et les pertes de gaz dissous (CO_2 , H_2S). Usuellement, les manipu-

lations doivent être effectuées aussi rapidement que possible; elles incluent, pour le prélèvement, l'utilisation d'une pompe péristaltique ou de seringues purgées à l'azote, et le transfert instantané de la solution dans la cellule polarographique, également désaérée à l'azote; idéalement, la cellule sera totalement remplie, et agitée au minimum afin d'éviter les pertes en H_2S . La mesure polarographique doit être effectuée aussitôt, car les pertes en sulfures par départ de H_2S sont importantes lorsque l'eau à étudier est proche de la neutralité, même dans une cellule totalement fermée; ceci est dû à la variation de pression entre la profondeur d'échantillonnage et la surface, qui tend à produire un dégazage même si la solution est thermostatisée. Pour notre étude, le dégazage de H_2S a pu être minimisé en utilisant une cellule polarographique sous pression.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le pH doit être maintenu constant et égal à sa valeur dans le milieu échantillonné, même à la surface de l'électrode de travail, afin de ne pas affecter les réactions chimiques qui influencent les valeurs de potentiel et de courant des vagues polarographiques; pour cela, la concentration en HCO_3^- ne doit pas être inférieure au millimolaire (HCO_3^- en concentrations lacustres) afin de permettre une capacité tampon suffisante. L'électrode de travail usuellement recommandée est à goutte de mercure tombante, et le pont électrolytique de l'électrode de référence (Ag/AgCl ou calomel) doit être soigneusement désaéré.

MESURE DE L'OXYGENE

L'oxygène présent dans les échantillons est généralement dosé par rapport à sa première vague de réduction ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$), la seconde vague ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$) étant particulièrement large, irréversible, et fortement dépendante du pH et d'autres espèces en solution.

MESURE DE Fe^{+2} ET Fe_2S_2

La vague de réduction du Fe^{+2} ($\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$) est irréversible et de faible intensité, mais est utilisée pour doser cette espèce. Dans les solutions contenant à la fois Fe^{+2} et sulfures, et si le produit ionique $[\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{S}^{-2}]$ est

peu supérieur au produit de solubilité de FeS, on observe une prévalence de fer, et dont l'origine est une espèce labile de sulfure de fer, probablement un dimère Fe_2S_2 (De Vitre, 1986) capable de s'adsorber sur l'électrode; cependant, avec des temps de goutte courts, l'atténuation des problèmes d'adsorption de cette espèce sur le mercure permet de calibrer cette vague en concentration de Fe_2S_2 .

MESURE DES SULFURES

Les sulfures, en l'occurrence l'espèce électroactive S^{2-} , sont mesurables en modes de balayages cathodique ou anodique du potentiel, ce dernier mode étant particulièrement recommandé en présence de fortes concentrations en $\text{S}(-\text{II})$, afin d'éviter la formation d'un film plurimoléculaire de HgS à la surface du mercure; en effet, en présence de fortes concentrations de sulfures, ce film est peu reproductible, et des vagues multiples inadaptées au dosage sont observées. D'autres espèces de soufre (polysulfures inorganiques et organiques, sulfite, thiosulfate, soufre élémentaire, polythionates) sont dosables anodiquement, par polarographie pulsée différentielle ou voltammétrie à balayage linéaire, mais uniquement après traitement chimique de la solution.

4.3.2 APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE : ETUDE DE LA REDUCTION DES HYDROXYDES DE FER PAR LES SULFURES

4.3.2.1 PRINCIPES

Les constatations énumérées dans la Section 4.3.1 (élucidation des mécanismes de dissolution et dissolution réductrice des (hydr)oxydes de fer, et élaboration de méthodes polarographiques pour la détermination des espèces électroactives du fer et du soufre dans les milieux anoxiques) nous ont incité à tenter de poser une stratégie de travail pour l'étude de la cinétique de réduction, par les sulfures, des colloïdes de fer formés à l'oxycline du lac de Bret.

Afin de déterminer les effets de l'adjonction de sulfures sur des solutions naturelles contenant des colloïdes de fer autochtones, nous avons opté pour la méthode de voltammétrie à balayage cathodique et à impulsions différentielles sur goutte de mercure stationnaire; les échantillons étaient prélevés dans l'hypolimnion du lac, à des profondeurs où Fe^{+2} et $\text{S}(-\text{II})$ étaient absents, et les voltammétries étaient effectuées directement sur le terrain, dans une cellule sous pression.

D'autre part, De Vitre (communication personnelle) a étudié les cinétiques de réduction des particules de fer autochtones dans le lac de Bret, par les sulfures, au moyen de la polarographie à impulsions différentielles sur goutte de mercure tombante; les échantillons étaient également prélevés dans l'hypolimnion, en absence de Fe^{+2} et $\text{S}(-\text{II})$, mais les polarographies étaient effectuées sur le terrain dans une cellule conventionnelle, à pression ordinaire. Cette étude non publiée sera décrite ci-après.

L'utilisation d'une goutte de mercure tombante est un avantage en comparaison de la goutte de mercure stationnaire, puisque les problèmes d'adsorption de Fe_2S_2 et $\text{S}(-\text{II})$ sur le mercure sont minimisés. D'autre part, l'utilisation d'une cellule pressurisée, en comparaison de la cellule conventionnelle, permet de minimiser les pertes par dégazage de CO_2 et H_2S dissous. Etant donné que les deux méthodologies comportent des désavantages, elles ont été testées, et seront comparées à une approche limnologique (Section 4.3.4).

4.3.2.2 PRELEVEMENTS ET MANIPULATIONS

METHODE AVEC LA CELLULE CONVENTIONNELLE

Les prélèvements ont été effectués à fin août 1987, à 14m (absence d'oxygène, de Fe^{+2} , et de sulfures), par pompe péristaltique connectée à un réservoir de plexiglas purgé à l'azote. Après prélèvement, la cellule conventionnelle en verre, purgée avec un mélange N_2/CO_2 , était immédiatement remplie (volume introduit = 20ml), l'atmosphère de N_2/CO_2 au-dessus de la solution permettant de maintenir le pH de cette dernière constant.

METHODE AVEC LA CELLULE PRESSURISEE

Les prélèvements ont été effectués durant le mois d'août 1988, à des profondeurs variant de 13 à 16m, au moyen d'une pompe péristaltique directement connectée à un réservoir purgé à l'azote. Les profils typiques d'espèces chimiques rencontrées dans le lac durant cette période apparaissent en Figure 4.23.

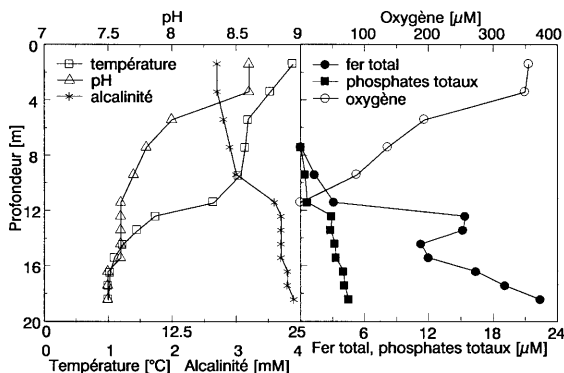


Figure 4.23 : Profils de l'oxygène, de la température, du pH, de l'alcalinité, du fer total, et des phosphates totaux, obtenus sur le lac de Bret le 9 août 1988.

La concentration en fer particulaire dans les strates étudiées était systématiquement proche de $10\mu\text{M}$. D'autre part, l'oxygène était toujours en dessous de la limite de détection (environ $0.3\mu\text{M}$), et Fe^{+2} était toujours inférieur à $0.5\mu\text{M}$; ces conditions garantissent l'absence d'artefacts provoqués par l'oxydation de Fe^{+2} .

Immédiatement après prélèvement, 200 à 400ml de solution étaient transférés par pression d'azote dans une cellule polarographique en plexiglas (décrite à la Figure 2.1), par le bas, l'excédent s'échappant par l'orifice supérieur de la cellule. La cellule était ainsi purgée par 10 à 20 fois son

volume, et totalement exempte de gaz; de plus, elle était maintenue à la pression de la profondeur de prélèvement.

4.3.2.3 CONDITIONS POLAROGRAPHIQUES

METHODE AVEC LA CELLULE CONVENTIONNELLE

Avant chaque expérience de réduction, la ligne de base est enregistrée. Après que le réducteur soit ajouté dans la cellule (solution de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 7\text{-}9\text{H}_2\text{O}$ désaérée et standardisée par iodométrie), et entre chaque mesure voltammétrique, la solution est lentement agitée au moyen d'un agitateur magnétique.

Les conditions polarographiques sont données dans la Table 4.5, et le mode de balayage du potentiel est schématisé sur la Figure 4.24.

Table 4.5 : Conditions expérimentales utilisées sur les unités impulsives Metrohm E506 (polarographie pulsée différentielle avec goutte de mercure tombante), ainsi que Tacussel PRG5 et Princeton Applied Research 384 (voltammétrie pulsée différentielle avec goutte de mercure suspendue), lors des études de la réactivité des colloïdes de fer.

	polarographie pulsée différentielle	voltammétrie pulsée différentielle
électrode de travail électrode de référence	goutte de mercure tombante Ag/AgCl/KCl 3M/KNO ₃ 0.1M	goutte de mercure stationnaire Ag/AgCl/KCl 3M/KNO ₃ 0.1M
plages de potentiel	0 → -1.5V (balayage complet) -1 → -1.5V (balayage pour Fe ⁺²) -0.8 → -0.4V (balayage pour S(-II))	0 → -1.5V (balayage complet) -1 → -1.5V (balayage pour Fe ⁺²) -0.8 → -0.4V (balayage pour S(-II))
temps de goutte	1sec	-
temps entre 2 impulsions	1sec	1sec
durée des impulsions	0.1sec	0.1sec
hauteur des impulsions	±50mV	±100mV
vitesse linéaire de balayage	5mV/sec	10mV/sec

METHODE AVEC LA CELLULE PRESSURISEE

La cellule était thermostatée par immersion dans un bain d'eau prélevée à la profondeur d'intérêt au moyen d'un flacon Van Dorn; cette eau, recouverte d'une fine couche de glaçons, assurait une thermostatation à $4^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$. Le moteur d'agitation magnétique, inséré dans un caisson étanche placé au fond du bain de thermostatation faisait office de socle pour la cellule.

Avant chaque expérience de réduction, un balayage voltammétrique est effectué sur la solution, afin d'enregistrer la ligne de base. Le réducteur est ensuite injecté au fond de la cellule (25-250 μl de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 7\text{-}9\text{H}_2\text{O}$ = 30mM) au moyen d'une seringue étanche aux gaz (purgée à l'azote), au travers du septum, puis la solution est homogénéisée 30sec.

Les conditions voltammétriques sont données dans la Table 4.5, et le mode de balayage du potentiel est schématisé sur la Figure 4.24.

La voltammétrie à balayage cathodique à impulsions différentielles est particulièrement adaptée aux études sur le terrain, puisqu'elle ne nécessite pas l'équipement nécessaire pour l'obtention d'un temps de goutte reproductible (marteau monté sur un stand).

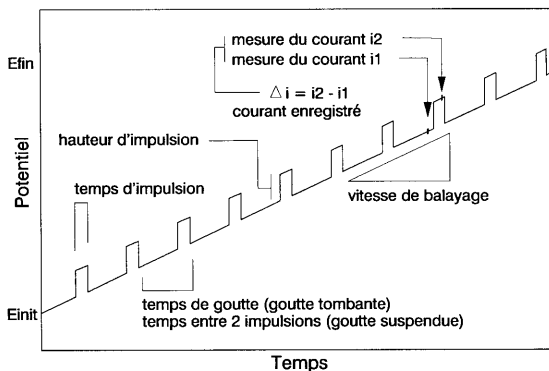


Figure 4.24 : Schématisation du balayage de potentiel en polarographie et voltammétrie pulsées différentielles.

Durant toute la période d'utilisation, il s'est avéré que, malgré de nombreuses précautions, l'oxygène contaminait lentement, mais de manière non négligeable, la solution de la cellule de plexiglas; cette contamination provenait de la diffusion de l'oxygène dans le pont de l'électrode de référence (Kunz, communication personnelle). La contamination en oxy-

gène a pour effet de consommer continuellement les sulfures ajoutés; afin de contrebalancer cette perte en sulfures, il était procédé de deux manières : Ajout d'un grand excès de sulfures au début de l'expérience, ou réajustement de la concentration en sulfures au cours de l'expérience, par ajouts successifs. Les problèmes de contamination des échantillons en oxygène apparaissent sur les voltammogrammes de la Figure 4.25. Dès l'adjonction des sulfures en concentrations supérieures à $50\mu\text{M}$, le pic étalé de la Figure 4.25 disparaît.

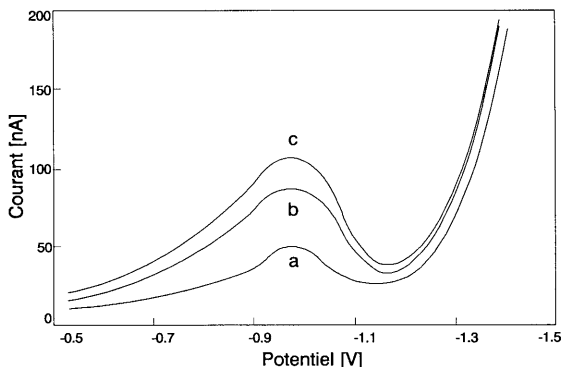


Figure 4.25 : Voltammogrammes enregistrés sur une solution lacustre exempte d'oxygène, 10min (a), 20min (b), et 40min (c) après introduction de l'échantillon dans la cellule de plexiglas.

4.3.3 APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE : RESULTATS

4.3.3.1 RESULTATS OBTENUS AVEC LA CELLULE CONVENTIONNELLE

Les expériences de réduction par polarographie pulsée différentielle ont été effectuées avec $[\text{S}^{2-}]_{\text{initial}} = 10\mu\text{M}$, c'est-à-dire avec une concentration de sulfures représentative des valeurs lacustres.

L'évolution du pic polarographique du Fe^{+2} a été enregistrée avec succès lors de deux expériences; elle apparaît sur les Figures 4.26 et 4.27. Les pentes des droites des Figures 4.26 et 4.27 sont de $2.80 \cdot 10^{-2} \text{ nA/min}$, et $2.08 \cdot 10^{-2} \text{ nA/min}$ respectivement.

En convertissant les courants de pics de Fe^{+2} en concentrations de Fe^{+2} , par étalonnage interne à l'issue des expériences ($1 \mu\text{M Fe}^{+2}$ correspondant à un courant de 7.2 nA), les pentes des droites permettent d'obtenir la

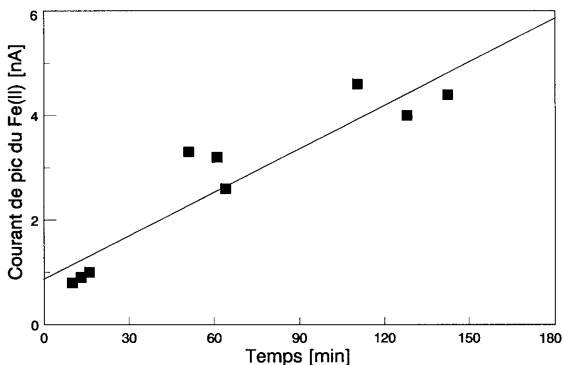


Figure 4.26 : Evolution du pic du Fe^{+2} lors de la réduction de particules de Fe(III) par les sulfures, dans la cellule conventionnelle (atmosphère N_2/CO_2 au-dessus de la solution); conditions de l'expérience : $[\text{Fe(III)}]_{\text{initial}} = 11.2 \mu\text{M}$, $[\text{S(-II)}]_{\text{initial}} = 10 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 7.8$, $T = 16^\circ\text{C}$.

vitesse de réduction du Fe(III) particulaire par les sulfures; en l'occurrence, on obtient :

- $d[\text{Fe(III)}]/dt = -2.3 \cdot 10^{-7} \text{ M/h}$ pour la Figure 4.26.
- $d[\text{Fe(III)}]/dt = -1.7 \cdot 10^{-7} \text{ M/h}$ pour la Figure 4.27.

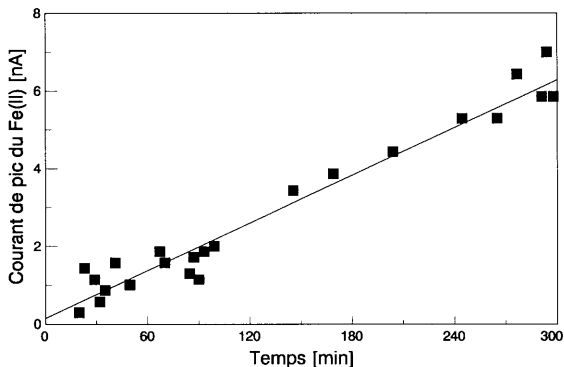


Figure 4.27 : Evolution du pic du Fe^{+2} lors de la réduction de particules de Fe(III) par les sulfures, dans la cellule conventionnelle (atmosphère N_2/CO_2 au-dessus de la solution); conditions de l'expérience : $[\text{Fe(III)}]_{\text{initial}} = 13.6\mu\text{M}$, $[\text{S(-II)}]_{\text{initial}} = 10\mu\text{M}$, $\text{pH} = 7.9$, $T = 18^\circ\text{C}$.

4.3.3.2 RESULTATS OBTENUS AVEC LA CELLULE PRESURISEE

La Figure 4.28 montre le prépic de fer à environ -1.15V , identifié par **De Vitre (1986)** comme étant probablement un dimère Fe_2S_2 , et apparaissant lorsque des sulfures sont ajoutés à une solution lacustre contenant du fer particulaire.

Le pic apparaissant à -1.4V correspond à la réduction du Mn^{+2} sur la goutte de mercure (la concentration en Mn^{+2} dans cet échantillon est de $4\mu\text{M}$). On remarque que le pic de Fe^{+2} produit par réduction des colloïdes de fer, et attendu aux alentours de -1.3V , n'est pas présent sur le voltammogramme.

Environ 1h après l'adjonction des sulfures, le pic de Fe_2S_2 qui a crû de manière constante commence à décroître; il disparaît presque totalement après 5h d'expérience. La Figure 4.29 montre l'évolution temporelle du pic de Fe_2S_2 lors de cette expérience.

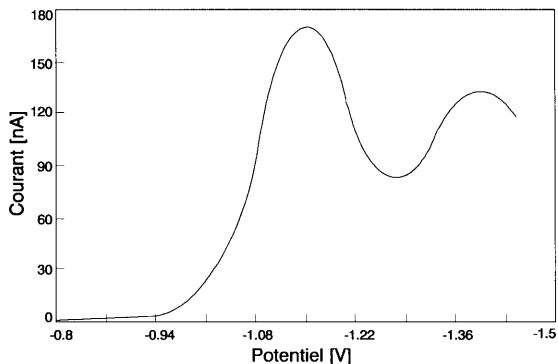


Figure 4.28 : Pic de Fe_2S_2 sur un voltammogramme obtenu le 9 août 1988, à partir d'un ajout de $\text{S}(-\text{II})$ ($[\text{S}(-\text{II})]_{\text{init}} = 0.3\text{mM}$) sur un échantillon prélevé à 13m et contenant $7\mu\text{M}$ de fer particulaire.

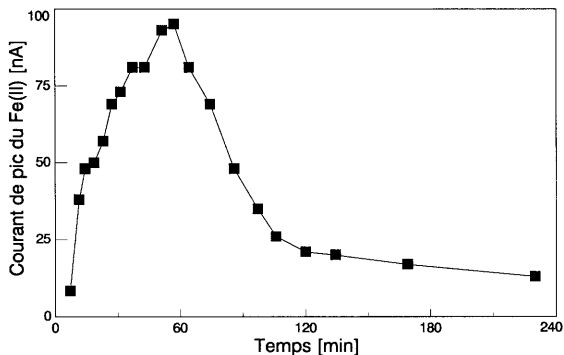


Figure 4.29 : Evolution du pic d'au Fe_2S_2 en fonction du temps, pour un échantillon lacustre prélevé le 16 août à 15m (fer particulaire initial = $13\mu\text{M}$, sulfures initiaux = 0.1mM).

L'expérience a été répétée au laboratoire à partir du même échantillon lacustre, conservé sous atmosphère d'azote à 4°C durant 6 jours avant adjonction des sulfures. Le pic de Fe_2S_2 apparaît plus lentement, et son maximum est atteint après environ 150min, puis il commence à décroître.

A nouveau, aucun voltammogramme enregistré durant cette expérience ne présente de pic dû au Fe^{+2} libre.

Une expérience a été menée en laboratoire sur une solution d'hématite en milieu $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, à laquelle ont été ajoutés des sulfures; après 24h on

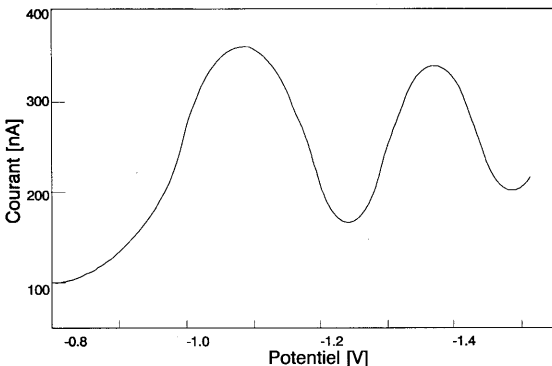


Figure 4.30 : Voltammogramme obtenu après un ajout de Fe^{+2} (concentration initiale = $3\mu\text{M}$) à une solution contenant $10\mu\text{M}$ d'hématite dans $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 1.5mM , et 0.2mM de $\text{S}(-\text{I})$.

ne note aucune réduction, à température ambiante; cependant, après ajout de Fe^{+2} dans la solution apparaissent 2 pics, présents sur la Figure 4.30.

En plus du pic de Fe_2S_2 formé par la présence simultanée de Fe^{+2} et S^{2-} en solution, apparaît à -1.35V un pic, qui est assigné au Fe^{+2} libre, et qui n'a jamais été enregistré sur les échantillons naturels.

4.3.3.3 DISCUSSION DES RESULTATS

Dans le cas des réductions de Fe(III) particulaire par les sulfures en concentration lacustre, effectuées par polarographie pulsée différentielle dans la cellule conventionnelle, la vitesse d'apparition du Fe^{+2} électroactif a pu être estimée à environ $0.2\mu\text{M/h} \pm 0.03\mu\text{M/h}$, la formation de Fe_2S_2 n'étant pas détectée. Cela signifie que, dans des conditions lacustres, plus de 2 jours environ seraient nécessaires pour réduire la totalité du Fe(III) particulaire présent à environ $10\mu\text{M}$, dans une strate d'eau contenant des sulfures en concentration identique.

Dans le cas des réductions de Fe(III) dans la cellule pressurisée, les concentrations en sulfures utilisées ($0.1\text{-}0.3\text{mM}$) sont largement supérieures aux concentrations rencontrées dans le lac par **Zali (1983)** ($10\text{-}15\mu\text{M}$) et **De Vitre (1986)** ($1\text{-}5\mu\text{M}$) aux profondeurs ($13\text{-}16\text{m}$) expérimentées durant cette étude (en 1988, des concentrations en S(-II) comprises entre 1 et $5\mu\text{M}$ ont été enregistrées dès la fin du mois de septembre seulement, et ceci uniquement pour les profondeurs inférieures à 15m). De cette manière, les concentrations élevées de sulfures ajoutés dans la cellule voltammétrique conduisent à des réductions de pseudo premier ordre.

La vitesse de formation de l'espèce labile Fe_2S_2 est rapide, bien qu'elle soit plus lente pour un échantillon conservé 6 jours : La quantité maximale de Fe_2S_2 est atteinte en 1h à partir de Fe(III) fraîchement prélevé, et en 2.5 fois plus de temps 6 jours plus tard. Le vieillissement des colloïdes de Fe(III) produit par conséquent une espèce moins réactive vis-à-vis de la réduction.

La labilité de l'espèce Fe_2S_2 a déjà été démontrée (**De Vitre, 1986**) sur une échelle de temps s'étendant de quelques minutes à l'heure, et elle est confirmée ici d'une autre manière : Lorsque la réduction est effectuée sur le terrain, l'espèce disparaît de la solution en moins de 4h. Cependant, l'absence de pic de Fe^{+2} sur les voltammogrammes n'est pas expliquée; en effet, d'après la constante de stabilité du dimère Fe_2S_2 calculée par **De Vitre (1986)** ($2\text{Fe}^{+2} + 2\text{S}^{-2} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_2$, $K = [\text{Fe}_2\text{S}_2]/[\text{Fe}^{+2}]^2 \cdot [\text{S}^{-2}]^2$, $\text{p}K = 0.48$), Fe^{+2} libre doit être mesurable en solution.

L'absence de Fe^{+2} est probablement reliée au fait que les concentrations en sulfures injectés sont nettement plus élevées ($0.1\text{-}0.3\text{mM}$) que dans

l'étude avec la cellule conventionnelle (10 μ M). D'ailleurs, au fur et à mesure que l'espèce Fe₂S₂ disparaît, apparaît dans la cellule une turbidité croissante, initialement grise, et devenant plus tard noire, caractéristique du FeS; le FeS forme un film à la surface des électrodes, et gêne l'enregistrement des voltammogrammes.

En conclusion, la réduction des particules de fer autochtones par les sulfures est un phénomène modérément rapide, s'étendant sur l'échelle des jours, alors que la précipitation du Fe₂S₂ formé, sous forme de FeS, est beaucoup plus rapide, de l'ordre des heures.

Le mécanisme global proposé pour la réduction du colloïde de Fe(III), la formation de Fe₂S₂, et la précipitation de FeS est présent sur la Figure 4.31.

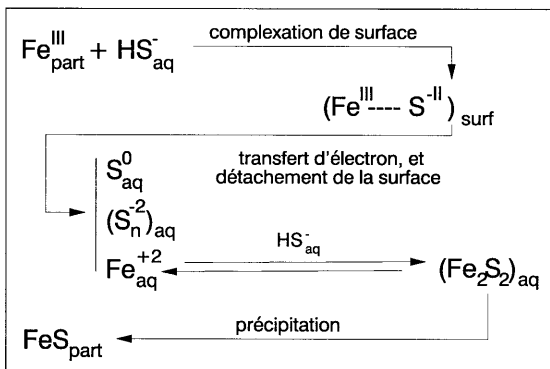


Figure 4.31 : Schéma réactionnel hypothétique de la réduction de Fe(III) particulaire par S(-II).

Ce schéma réactionnel est en accord avec les observations de **Davison (1980)**, **Pyzik et Sommer (1981)**, **De Vitre (1986)**, et **Sulzberger *et al.* (1989)**. En effet, il implique que le transfert d'électron procède via un complexe de surface entre Fe(III) particulaire et le réducteur (Sulzberger *et al.*), que l'espèce Fe₂S₂ formée est un intermédiaire labile (De Vitre) à la formation

de sulfure de fer, cette dernière espèce pouvant précipiter à pH naturel (Pyzik *et al.*; Davison).

4.3.4 APPROCHE LIMNOLOGIQUE : REINTERPRETATION DES PROFILS DE FER PARTICULAIRE ET DE SULFURES

4.3.4.1 PRINCIPES

Il est possible d'estimer l'ordre de grandeur de la vitesse de dissolution réductrice des particules de fer autochtones par les sulfures, selon une procédure faisant intervenir des calculs de vitesse de diffusion et de disparition du Fe(III) particulaire, à partir des profils obtenus dans la colonne d'eau. La Figure 4.32 illustrera le principe de détermination de la constante de vitesse de réduction.

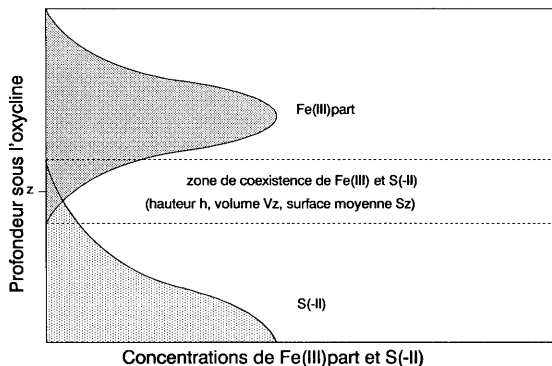


Figure 4.32 : Schématisation des profils typiques de Fe(III) particulaire autochtone, et de sulfures dissous, rencontrés dans le lac de Bret en 1981 (Zali, 1983) et 1986 (De Vitre, 1986).

Dans la zone de coexistence des sulfures dissous et du fer particulaire autochtone, ce dernier est soumis à un transport diffusif vertical selon :

$$\frac{dFe(III)}{dt} = S_z K_z \frac{d[Fe(III)]}{dz} \quad [mol/sec] \quad (4.19)$$

D'autre part, dans cette zone, le fer particulaire autochtone est réduit par les sulfures dissous selon :

$$-\frac{dFe(III)}{dt} = V_z k_{red} [Fe(III)] \cdot [S(-II)] \quad [mol/sec] \quad (4.20)$$

En combinant les équations (4.19) et (4.20), et en supposant un état stationnaire, on obtient une estimation de la constante de vitesse de réduction du fer particulaire par les sulfures :

$$k_{red} = K_z \frac{d[Fe(III)]}{dz} \cdot \frac{1}{[Fe(III)] \cdot [S(-II)]} \cdot \frac{1}{h} \quad [cm^3/mol \cdot sec] \quad (4.21)$$

Le premier terme à droite de cette égalité a été déterminé dans la Section 4.1, pour différentes profondeurs durant la saison estivale. Tous les termes qui suivent peuvent aisément être déterminés graphiquement ou numériquement à partir des profils de concentrations en Fe(III) particulaire et sulfures dissous, obtenus par analyses chimiques dans la colonne d'eau.

4.3.4.2 APPLICATION

Pour l'estimation de la constante de vitesse de réduction des particules de fer autochtones par les sulfures, les profils obtenus par **Zali (1983)** et **De Vitre (1986)** ont été réinterprétés selon le principe décrit ci-dessus (l'apparition tardive des sulfures dans la colonne d'eau durant la période 1986-1988 ne permettant pas d'inclure les profils de cette période dans l'estimation de la constante de vitesse).

Les profils partiels de Fe(III) particulaire et de sulfures dissous obtenus en 1981 et 1985 sont présents sur la Figure 4.33.

On constate sur cette Figure que la profondeur moyenne de la zone de coexistence des deux espèces d'intérêt se situe systématiquement en

dessous de 13m; à ces profondeurs, le coefficient de diffusion turbulente verticale (K_z) est proche de $5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$ (voir la Section 4.1).

La constante moyenne de vitesse de réduction a été estimée à partir des paramètres déterminés graphiquement (Figure 4.33; concentrations en sulfures dissous et en fer particulaire dans la zone de coexistence de ces deux espèces, gradient de concentration du fer particulaire dans cette zone, et épaisseur de la zone), et de la valeur du coefficient de diffusion turbulente verticale, introduits dans l'expression (4.21). La constante $k_{\text{réd}}$ obtenue de cette manière est comprise entre 80 et $700 \text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$ ($k_{\text{réd}} \text{moyen} = 260 \text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$).

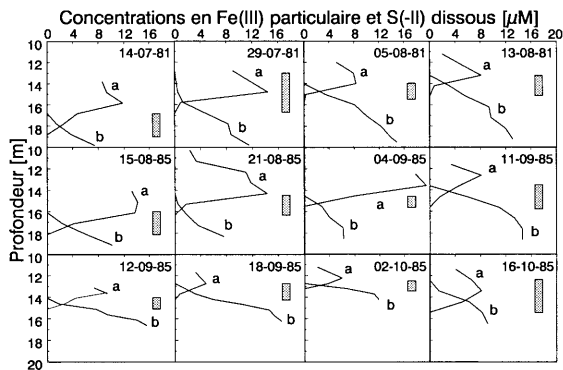


Figure 4.33 : Profils de fer particulaire (a) et de sulfures dissous (b) dans la zone de coexistence de ces deux espèces, obtenus par Zali (1983) et De Vitre (1986); la barre indique l'épaisseur de la zone.

4.3.4.3 DISCUSSION

La valeur approximée de la constante de réduction des particules de fer autochtones par les sulfures permet d'estimer l'ordre de grandeur de la vitesse de dissolution réductrice; en effet :

$$-\frac{d[\text{Fe(III)}]}{dt} = k_{\text{réd}} [\text{Fe(III)}] \cdot [\text{S(-II)}] \quad [\text{M/sec}] \quad (4.22)$$

Pour des concentrations moyennes typiques de fer particulaire et de sulfures dissous proches de $10\mu\text{M}$, et en considérant que 50% seulement du fer particulaire est constitué de Fe(III) (voir la Section 3.3.5), on obtient une vitesse de réduction comprise entre 0.015 et $0.125\mu\text{M/h}$ (vitesse moyenne = $0.05\mu\text{M/h}$); par conséquent, la réduction complète de particules de fer autochtones nécessiterait 1 à 5 jours (réduction moyenne = 2 jours).

4.3.5 CONCLUSION DES ETUDES DE REDUCTION

Les résultats de l'étude de réduction des particules de fer autochtones par les sulfures, au moyen de la polarographie pulsée différentielle, sont en accord avec l'estimation de la cinétique de réduction telle qu'elle a été décrite dans l'approche limnologique; dans les deux cas, la constante caractéristique du temps de réduction est de l'ordre de quelques jours (1 à 5 jours (2 jours en moyenne) selon l'approche limnologique, 2 jours selon l'approche physico-chimique).

Les approches limnologique et physico-chimique sont complémentaires; cependant, les mesures voltammétriques de la réduction fournissent également des informations sur les mécanismes réactionnels de la réduction. On a vu en effet que, lorsque des concentrations élevées de sulfures (proches de 0.1mM) étaient ajoutées aux solutions contenant des particules de Fe(III) , une espèce labile de Fe_2S_2 pouvait être formée; cette espèce disparaît de la solution en quelques heures, et semble être un intermédiaire dans la précipitation de FeS .

5 COROLLAIRE

Tout au long de ce travail, nous avons montré que l'interprétation limnologique des phénomènes étudiés dépend en grande partie de l'approche analytique utilisée, et que la confrontation de plusieurs méthodes appliquées à des échantillons naturels permet d'élucider, pour le moins semi-quantitativement, certains des flux d'une espèce, qui apparaissent dans un système aquatique complexe.

La première Section résumera brièvement les conclusions principales de cette étude, du point de vue analytique et limnologique, et présentera des observations limnologiques supplémentaires.

L'ensemble de ces résultats permettra, dans la seconde Section, de proposer un modèle d'évolution des espèces du fer dans le lac. Les expériences à effectuer pour valider ce modèle seront suggérées dans la troisième Section.

5.1 DISCUSSION GENERALE DES RESULTATS

5.1.1 ABREGE ANALYTIQUE

FILTRATION

Les procédures de filtration du fer particulaire requièrent l'optimisation et le contrôle de tous les paramètres expérimentaux, afin de minimiser les artefacts causés par la déposition des particules sur les membranes.

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

La microscopie électronique à transmission permet, en jonction avec une procédure rapide et non perturbatrice de préparation des échantillons sous forme de films, d'obtenir des informations à très haute résolution sur les caractéristiques des particules, contrairement à la microscopie électronique à balayage.

DETERMINATION DES FLUX DE CHALEUR

L'utilisation d'une chaîne de thermistances permet de déterminer l'évolution spatiale et temporelle des coefficients de diffusion turbulente dans le lac, et ses implications sur le transport vertical des espèces du fer.

ETUDE DE LA SEDIMENTATION

La cellule de sédimentation multi-ports et les approches limnologiques permettent, au contraire des trappes à sédiment, d'estimer les flux de sédimentation des particules de fer autochtones et leur stabilité vis-à-vis de la coagulation.

VOLTAMMETRIE

Des méthodes voltammétriques spécifiques appliquées aux échantillons lacustres permettent de déterminer la vitesse de réduction du Fe(III) parti-

culaire par les sulfures dans des conditions naturelles, en accord avec une approche limnologique, et d'obtenir des informations sur les mécanismes de la réduction.

5.1.2 ABREGÉ LIMNOLOGIQUE

CARACTERISTIQUES DES PARTICULES DE FER AUTOCHTONES

Les particules de fer autochtones sont des entités sphériques, amorphes, poreuses, de tailles comprises entre 2.5 et 300nm. Leur composition est bien définie ($[P]/[Fe] = 0.3$, $[Ca]/[Fe] = 0.2$, $[Fe(II)]/[Fe] = 0.5$) et spatialement et temporellement constante. L'unité de base des particules de fer autochtones est probablement un hexamère de Fe(III), en accord avec le modèle de **Schneider et Schwyn (1987)**.

DYNAMIQUE DE TRANSPORT/TRANSFORMATION DU FER

Les résultats principaux sont résumés dans la Table 5.1 dans laquelle des constantes de temps caractéristiques identifient les différents phénomènes.

Table 5.1 : *Synoptique des différents processus étudiés, exprimés selon leur constante de temps caractéristique.*

processus	temps caractéristique	remarques
diffusion verticale	$t > 3$ mois $t < 2$ jours	du sédiment à la thermocline dans la thermocline voir la Section 4.1.4
coagulation	$t = 6$ jours	$\alpha = 7.5 \cdot 10^{-4}$; temps avant disparition par sédimentation voir la Section 4.2.3.3
sédimentation	$t = 10$ jours	voir la Section 4.2.4.3
réduction	$t = 2$ jours	voir la Section 4.3.5

L'échelle de temps des dynamiques de transport (diffusion, sédimentation) et de transformation (coagulation, réduction) du fer s'étend de la journée

à plusieurs mois; cependant, l'étroite relation existant entre chacun de ces phénomènes ne permet pas de déterminer directement lequel, parmi ceux-ci, est limitant et contrôle le cycle du fer dans la colonne d'eau du lac de Bret. A ces fins, des informations supplémentaires, nécessaires pour l'élucidation du cycle du fer, sont données dans la Section suivante.

5.1.3 CORRELATIONS SPATIO-TEMPORELLES DE LA TEMPERATURE, DE L'OXYGENE, ET DU FER DANS LA COLONNE D'EAU

L'évolution des profondeurs de l'oxycline et de la thermocline est donnée sur la Figure 5.2, pour les années 1981 (Zali, 1983), 1985 (De Vitre, 1986), et 1986 à 1988 (cette étude). Les points relatifs à l'oxycline sont les profondeurs à partir desquelles la concentration en oxygène dissous est inférieure à $3\mu\text{M}$ (environ 1% de saturation en oxygène); les points relatifs à la thermocline sont les profondeurs z telles que la différence de température δT soit

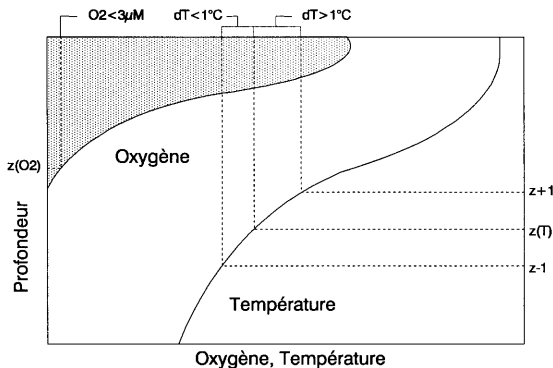


Figure 5.1 : Schématisation des profondeurs de l'oxycline et de la thermocline.

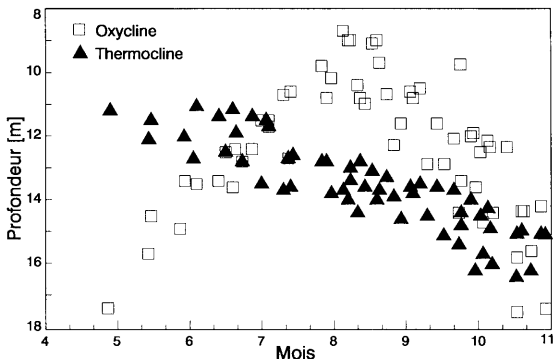


Figure 5.2 : Evolution des profondeurs de l'oxycline et de la thermocline en fonction du temps, sur plusieurs années (1981, et 1985 à 1988).

supérieure à 1°C entre z et $z + 1\text{m}$, et qu'elle soit inférieure à 1°C entre z et $z - 1\text{m}$. (Figure 5.1).

On note sur la Figure 5.2 que la stratification redox est globalement reproductible, d'année en année, et qu'elle s'accomplit approximativement de mi-mai à mi-octobre, culminant au plus haut vers le début du mois d'août.

Cependant, la caractéristique la plus intéressante de cette Figure est la combinaison des faisceaux de points formant deux courbes : L'une, traçant la frontière entre les eaux oxiques et anoxiques, qui croît puis décroît, et l'autre, délimitant le métalimnion et l'hypolimnion, qui globalement décroît durant l'été. Pour plus de clarté, la Figure 5.2 a été schématisée sur la Figure 5.3.

Les strates d'eau au-dessus de la courbe thermoclinique sont animées de mouvements rapides, provoqués par le fort gradient thermique qui persiste dans le métalimnion, alors que les strates d'eau en dessous de cette courbe sont caractérisées par des turbulences de plus faible ampleur. D'autre part, les strates d'eau au-dessus de la courbe oxyclinique sont oxygénées, alors

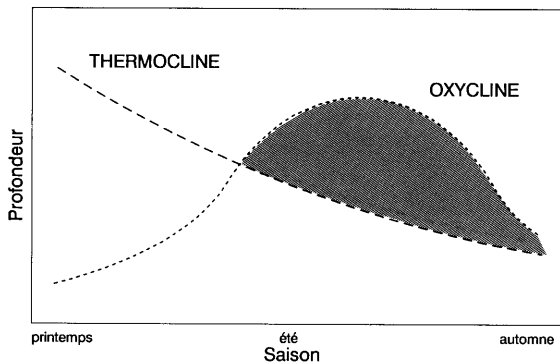


Figure 5.3 : Evolution schématisée des profondeurs de l'oxycline et de la thermocline, à partir des points de la Figure 5.2.

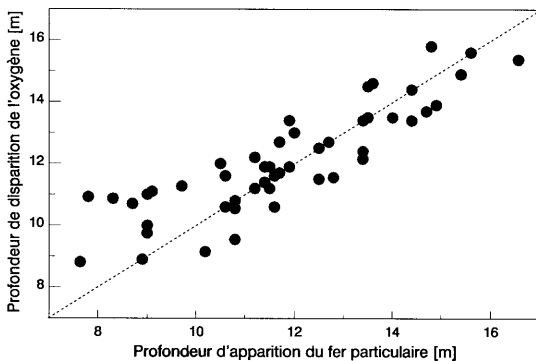


Figure 5.4 : Corrélation entre l'oxycline et la ferricline, obtenue à partir des données de 1981 (Zali, 1983), 1985 (De Vitre, 1986), et 1986, 1987, 1988 (cette étude).

que l'anoxie devient de plus en plus forte en-dessous de celle-ci. La zone hachurée de la Figure 5.3, enfermée dans l'intersection des deux courbes représente donc des couches d'eau agitées, où l'anoxie prend naissance.

La Figure 5.4 montre la relation existant entre la profondeur à laquelle l'oxygène disparaît (oxycline; $[O_2] < 3\mu M$), et la profondeur à laquelle le fer particulaire autochtone apparaît (ferricline; $\delta[Fe]/\delta z > 0.5\mu M$).

On remarque, compte tenu des incertitudes engendrées par les mesures effectuées sur des échantillons environnementaux, que la corrélation de la Figure 5.4 est forte, et que le fer particulaire d'origine autochtone se forme dans des strates d'eau où la concentration en oxygène est basse, quelles que soient la profondeur ou la date de prélèvement.

5.2 MODELE DES COURONNES MOBILES

5.2.1 PREAMBULE

Alors que **Zali (1983)**, puis **De Vitre (1986)**, avaient noté la présence de Fe^{+2} dans les filtrats d'échantillons prélevés dans les couches profondes dès le mois de juin (1981) ou juillet (1985), cette tendance s'est grandement retardée dans les années qui ont suivi, sans pour autant que cela empêche la présence de $Fe(III)$ particulaire autochtone dans la colonne d'eau (Figures 5.6 et 5.7). La Figure 5.5 schématise cette tendance temporelle qui n'est actuellement pas expliquée.

La présence de $Fe(III)$ particulaire, combinée à l'absence de Fe^{+2} dans les strates profondes du lac durant les dernières saisons nous a fait nous interroger sur l'origine du fer particulaire :

En 1981 et 1985 il était légitime de considérer, comme cela est généralement proposé dans la littérature (**Davison, 1985**), que le fer ferreux formé au fond du lac, dans le sédiment anoxique, diffuse verticalement vers des strates d'eau oxygénées pour être oxydé en fer particulaire lorsque la concentration en oxygène est suffisante.

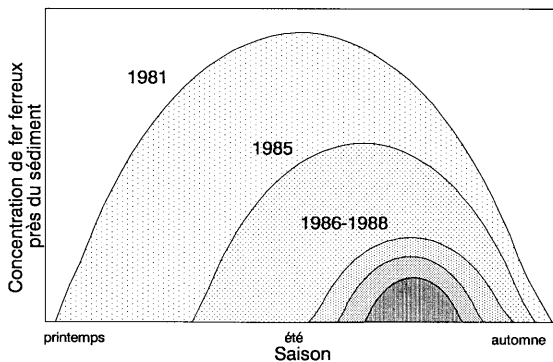


Figure 5.5 : Schématisation de l'apparition du Fe^{+2} dans l'hypolimnion profond, en 1981 (Zail, 1983), 1985 (De Vitre, 1986), et 1986, 1987, 1988 (cette étude).

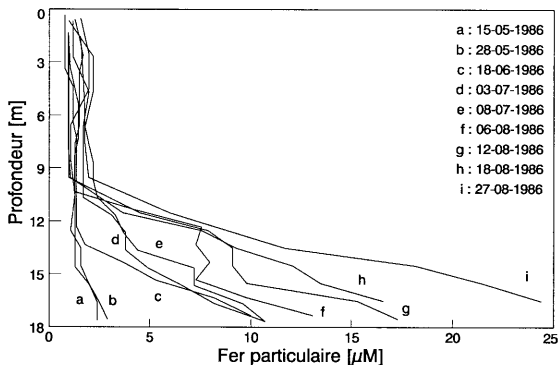


Figure 5.6 : Evolution des profils de fer particulaire en 1986, lorsque le Fe^{+2} n'est pas mesurable ($< 0.2\mu\text{M}$).

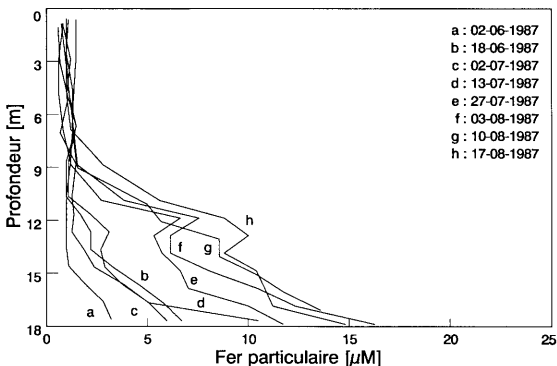


Figure 5.7 : Evolution des profils de fer particulaire en 1987, lorsque le Fe^{+2} n'est pas mesurable ($< 0.2\mu M$).

Cette hypothèse n'est plus vraisemblable à la vue des Figures 5.6 et 5.7. En effet, dans les conditions lacustres, la vitesse d'oxydation du Fe^{+2} dans la couche du lac où $[O_2] < 3\mu M$ est lente ($t_{1/2} = 3$ jours, à $pH = 7.5$, $I = 10mM$, $T = 10^\circ C$; Davison, 1989), et $Fe(II)$ devrait donc être mesurable. Malgré cela, le Fe^{+2} n'est pas détecté dans la colonne d'eau, alors que le fer particulaire continue de se former.

Par conséquent, force est d'admettre que, dans le cas des Figures 5.6 et 5.7, le fer ferreux ne provient pas du sédiment profond, et qu'une interprétation différente doit être donnée.

5.2.2 PRESENTATION QUALITATIVE DU MODELE

Un modèle a été envisagé, qui tient compte de toutes les observations précédentes, pour expliquer l'apparition du fer particulaire, dans la colonne d'eau du lac de Bret, avant celle de Fe^{+2} puis des sulfures, qui

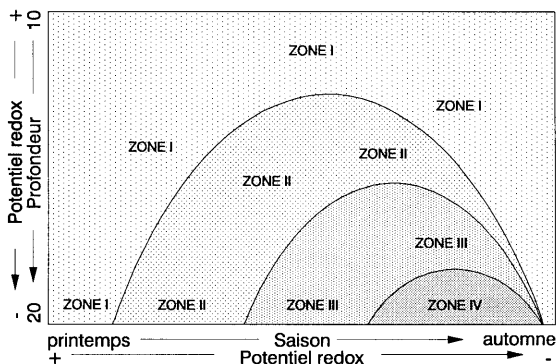


Figure 5.8 : Schématisation de l'évolution des zones d'anoxie dans la colonne d'eau, en fonction du temps; la numérotation des zones est décrite dans la Table 5.2 et dans le texte qui suit.

apparaissent généralement à la fin de la saison estivale, peu de temps avant le retournement du lac.

Ce modèle est développé ci-dessous, principalement sous forme graphique pour plus de clarté, et s'appuiera sur la Figure 5.8 et la Table 5.2.

Au début de l'été (Figure 5.9), lorsque la stratification thermique apparaît près du fond du lac, les matières organiques sédimentées agissent comme donneurs d'électrons pour la réduction du fer particulaire présent à la surface du sédiment; les conditions sont suffisamment réductrices pour que Fe^{+2} soit formé puis relargué du sédiment ($[\text{O}_2]$ compris entre 0.3 et $3\mu\text{M}$; zone II de la Figure 5.9).

Dès sa remobilisation, le Fe^{+2} peut se combiner avec les phosphates également relargués lors de la réduction, pour former de la vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{pK}_{\text{sp}} \approx 35$, Emerson, 1976), mais il peut d'autre part s'oxyder rapidement, puisque la concentration en oxygène n'est pas nulle, pour former une espèce particulaire de $\text{Fe}(\text{III})$; la combinaison de l'hydroxyde amorphe et des phosphates (coprécipitation avec la vivianite,

adsorption de phosphates sur l'hydroxyde amorphe, formation de l'hydroxyde amorphe à la surface de la vivianite ? aucune de ces hypothèses n'est actuellement vérifiée) conduit à la formation d'une espèce colloïdale de petite taille contenant Fe(II), Fe(III), et PO_4 (voir la Section 3.3). Le mécanisme réactionnel proposé est donné dans la Figure 5.10.

Table 5.2 : Description des espèces présentes dans la colonne d'eau et à la surface du sédiment selon le degré d'anoxie; (-) : absence de l'espèce, (+) : présence de l'espèce.

zones	espèces chimiques					
	dans la colonne d'eau				à l'interface du sédiment	
	O_2	Fe(III)	Fe(II)	S(-I)	Fe(II)	S(-I)
I	$> 3\mu\text{M}$	-	-	-	-	-
II	$3-0.3\mu\text{M}$	+	-	-	+	-
III	$< 0.3\mu\text{M}$	+	-	-	+	+
IV	$\ll 0.3\mu\text{M}$	-	+	+	+	+

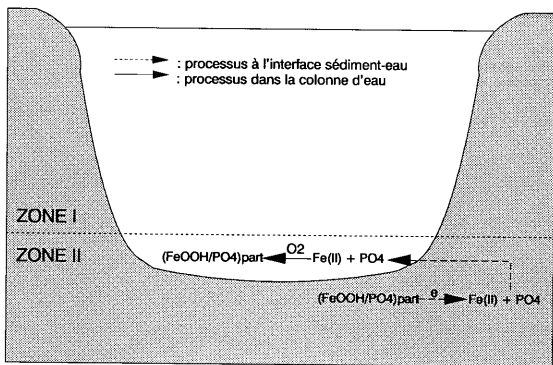


Figure 5.9 : Espèces chimiques impliquées dans la formation de fer particulaire, au début de la saison estivale (juin).

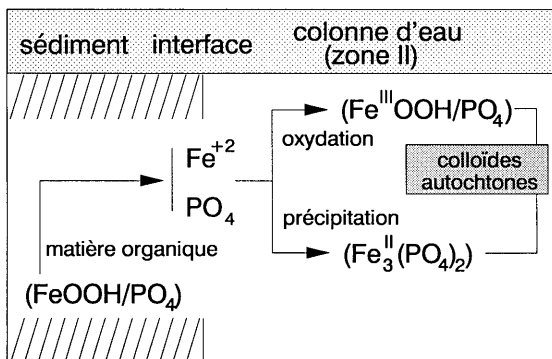


Figure 5.10 : Mécanisme hypothétique de formation des particules de fer autochtones dans la zone II, en début d'été.

Cette espèce, formée dans des strates d'eau turbulentes, proches du métalimnion (voir la Section 4.1), peut ainsi diffuser d'autant plus rapidement que sa taille est petite; la diffusion turbulente du Fe^{+2} est d'ailleurs un moyen de transport efficace pour que cette espèce rencontre des eaux plus oxygénées que celles où elle a pris naissance.

Durant la saison (Figure 5.11), l'oxygène présent au fond du lac est consommé par l'oxydation de la matière organique provenant de la zone photique par sédimentation; en conséquence, l'oxycline monte.

En juillet et août, la zone II se retrouve par conséquent plus haut dans le lac (Figure 5.11); en-dessus de celle-ci, la zone I est toujours oxygénée ($[\text{O}_2] > 3\mu\text{M}$), alors qu'en-dessous, l'anoxie s'est développée ($[\text{O}_2] < 0.3\mu\text{M}$; zone III). Cette nouvelle situation se caractérise par des mécanismes différents dans les zones II et III.

Alors que dans la zone II la réduction de $\text{Fe}(\text{III})$ a toujours lieu dans le sédiment et conduit à la formation de Fe^{+2} puis à la précipitation des colloïdes de $\text{Fe}(\text{II})$, dans la zone III, le potentiel est à présent suffisamment

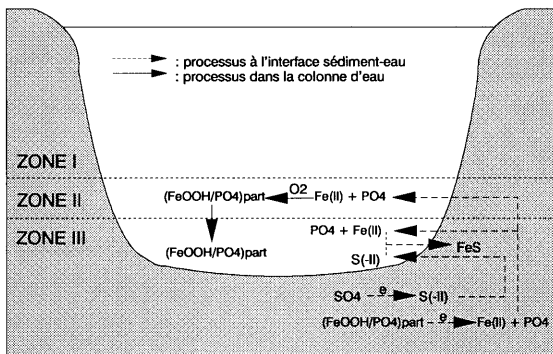


Figure 5.11 : Stratification chimique du lac durant la saison estivale (juillet-août).

réducteur pour que les sulfates soient aussi réduits à la surface du sédiment sous forme de sulfures; la formation de S^{2-} et Fe^{+2} à l'interface sédiment-eau conduit à la reprécipitation du fer sous forme FeS ($\text{pK}_{\text{sp}} \approx 3$, Davison, 1980; voir la Section 4.3); les phosphates sont, quant à eux, toujours relargués du sédiment. Pour caractériser la zone III, le mécanisme réactionnel proposé est donné dans la Figure 5.12.

La formation de Fe^{+2} dans les sédiments, puis de colloïdes de $\text{Fe}(\text{III})$ à l'interface sédiment-eau, ainsi que leur transport dans la colonne d'eau, sont restreints à la zone II. Le transport horizontal du fer particulaire est très rapide (Imboden et Schwarzenbach, 1985), et celui-ci n'est pas réduit dans la colonne d'eau (Figures 5.6 et 5.7). Finalement, la zone II monte avec le temps (Figures 5.8, 5.9 et 5.11). Cet ensemble de processus aboutit à l'accumulation de fer particulaire autochtone dans la zone III.

Ces colloïdes de fer autochtones peuvent être soit stabilisés dans les zones II et III (coagulation lente; voir la Section 4.2), soit éliminés peu à peu par sédimentation. En effet, ils ont tendance à former des unités plus larges, par croissance et par coagulation (voir la Section 3.3); les tailles de ces

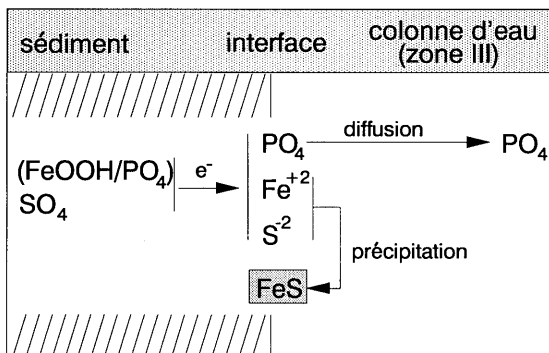


Figure 5.12 : Mécanisme hypothétique de formation du FeS dans la zone III, durant l'été.

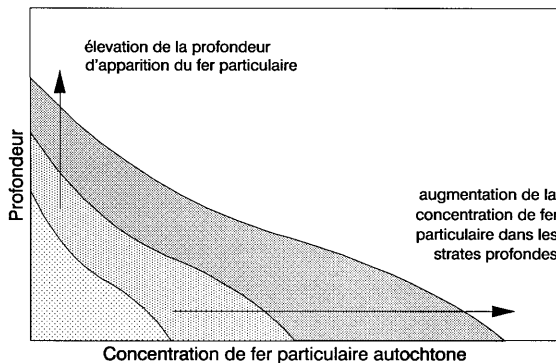


Figure 5.13 : Schématisation de l'augmentation de la concentration de Fe(III) particulaire en fonction du temps et de la profondeur.

colloïdes sont telles (2.5 à 300nm) que leur vitesse de sédimentation peut être considérée comme négligeable à court terme (jour), mais non nulle à moyen terme (semaines; voir la Section 4.2). Ce processus de transport contribue à l'augmentation de la concentration en fer particulaire autochtone dans les strates inférieures de la zone III.

Cette hypothèse est corroborée par l'allure des gradients de concentration en Fe(III) particulaire des Figures 5.6 et 5.7. En effet, non seulement la profondeur de formation des particules (ferricline) monte dans le temps, mais, d'autre part, la concentration en particules croît toujours avec la profondeur (Figure 5.13).

Le fait que le fer particulaire autochtone soit formé à l'oxycline est étayé par la Figure 5.4, où l'on voit la forte concordance entre les profondeurs de disparition de l'oxygène et d'apparition du fer particulaire, quelle que soit la date de mesure.

Finalement, à l'issue de la saison estivale (Figure 5.14), la situation est encore modifiée par l'apparition d'une nouvelle zone au fond du lac. En effet, lorsque les conditions ont été fortement anoxiques durant une période suffisamment longue au fond du lac, et que, de manière concomitante à la réduction du Fe(III) particulaire dans le sédiment, les sulfates ont continué de se réduire, alors la concentration en sulfures est suffisamment élevée pour que ceux-ci ne soient pas totalement immobilisés sous forme de FeS, mais qu'une partie puisse également diffuser dans la colonne d'eau.

Il se forme ainsi au fond de l'hypolimnion une zone contenant des sulfures, qui, en diffusant lentement vers le haut (voir la Section 4.1), réduisent les particules de Fe(III) autochtones (voir la Section 4.3); il peut se produire ainsi du Fe^{+2} en concentration suffisamment élevée pour qu'on assiste à la précipitation de FeS dans la zone IV de la colonne d'eau.

Pour caractériser la zone IV, le mécanisme réactionnel proposé est donné dans la Figure 5.15.

L'hypothèse de la Figure 5.15 est en accord avec le fait que Fe^{+2} n'apparaît dans la colonne d'eau que tard durant la saison. En effet, et si le Fe^{+2} produit dans le sédiment est directement immobilisé par les sulfures sous forme de FeS (zone III, Figures 5.11 et 5.14), il n'est pas de raison cohérente qui puisse expliquer pourquoi le Fe^{+2} rencontré dans la colonne d'eau

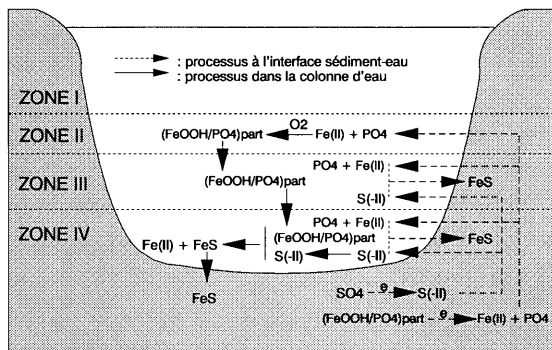


Figure 5.14 : Situation du lac à la fin de la saison estivale (septembre-octobre).

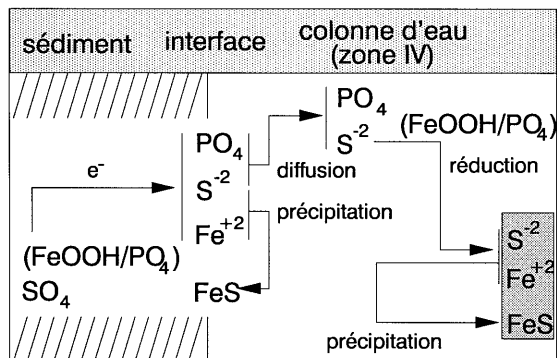


Figure 5.15 : Mécanisme hypothétique de réduction des particules de fer autochtones par les sulfures dans la zone IV, à la fin de l'été.

proviendrait du sédiment en fin de saison (zone IV, Figure 5.14); inversement, si le Fe^{+2} n'est pas immobilisé sous forme de FeS en début de saison, on doit le trouver en concentration importante dans la zone III.

Les différentes étapes de l'évolution estivale du lac de Bret qui ont été présentées ici peuvent être décrites en fonction des mécanismes prenant place au sein du sédiment. Le discours se réfèrera à la Figure 5.16.

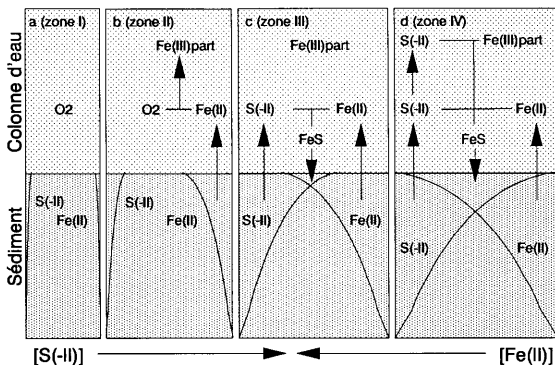


Figure 5.16 : Décomposition de l'évolution du sédiment en quatre phases : (a) hiver-printemps, (b) juin, (c) juillet-août, (d) septembre-octobre; les trois dernières phases correspondent aux trois étapes schématisées aux Figures 5.9, 5.11, et 5.14.

Dans la première phase (a), qui précède la stratification et la disparition de l'oxygène (hiver-printemps), l'interface sédiment-eau est totalement oxygène; aucune diffusion de Fe^{+2} ou HS^- n'est à enregistrer à partir du sédiment vers la colonne d'eau.

Dans la seconde phase (b), le sédiment du fond du lac est en zone II (Figure 5.9); le Fe^{+2} produit par réduction des espèces particulières de Fe(III) à l'interface sédiment-eau diffuse en solution, et s'oxyde selon les réactions déjà décrites (Figure 5.10).

Dans la troisième phase (c), le sédiment du fond est en zone III (Figure 5.11); les sulfures apparaissent à l'interface sédiment-eau, et précipitent le FeS (Figure 5.13); la diffusion du Fe^{+2} n'a pas lieu.

Dans la quatrième phase (d), le sédiment du fond est en zone IV (Figure 5.14); sulfures et Fe^{+2} continuent d'être produits et de former FeS qui sédimente, mais il se forme un excès de HS^- , qui diffuse en solution et réduit dans la colonne d'eau le fer particulaire autochtone formé dans la zone II et accumulé en dessous (zones III et IV).

5.2.3 DISCUSSION ET APPRECIATION QUANTITATIVE DU MODELE DES COURONNES MOBILES

Le potentiel redox dans le sédiment, à l'interface sédiment-eau, et dans la colonne d'eau, est le paramètre qui régit le modèle des couronnes mobiles. Dans la Figure 5.8, il est important de remarquer que le potentiel redox varie avec la profondeur et avec le temps, et que, par conséquent, les zones, telles qu'elles ont été décrites, sont assimilables à des "espaces-temps". A profondeur constante, sur un plan horizontal, le potentiel dans le sédiment n'a donc pas la même valeur que dans la colonne d'eau, et les Figures 5.9, 5.11, et 5.14 devraient être présentées en trois dimensions pour ne pas occulter cet aspect.

Dans le modèle proposé, les couronnes mobiles sont les parties du lac correspondant respectivement aux interfaces sédiment-eau dans la zone II (où le Fe(III) particulaire est formé), dans la zone III (où le Fe^{+2} est immobilisé sous forme de FeS), et dans la zone IV (où les sulfures diffusent et réduisent le Fe(III) particulaire). Le modèle des couronnes mobiles est justifié par les profils de fer particulaire obtenus durant cette étude; il est cependant également valable pour les observations de **Zali (1983)** et **De Vitre (1986)**, et peut être assimilé à une version dynamique du modèle proposé par **Davison (1985)**.

L'ensemble des constatations de cette étude nous permet de proposer une approche quantitative du cycle du fer dans les eaux du lac de Bret. Sur la Figure 5.17, les constantes caractéristiques des processus de transport

et de transformation des espèces du fer, déterminées dans cette étude (voir la Figure 1.2), ont été exprimées selon leur importance, et le lac a été représenté pour la période de septembre à octobre (voir les Figures 5.11 et 5.16), lorsque toutes les espèces discutées ci-dessus peuvent être détectées dans la colonne d'eau.

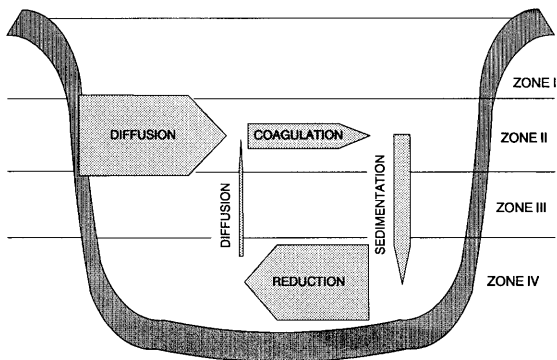


Figure 5.17 : Comparaison des ordres de grandeur des constantes de temps caractéristiques des processus de diffusion turbulente, de coagulation, de sédimentation, et de réduction; l'épaisseur de chaque flèche est proportionnelle à $1/t_{\text{caractéristique}}$.

On constate sur cette Figure que la réduction du Fe(III) particulaire par les sulfures est un processus rapide; cependant, sur la base de la discussion de la Section 5.2.2, la réduction ne prendra place dans le lac qu'à la fin de la saison estivale, lorsque le potentiel réducteur sera suffisamment négatif dans le sédiment pour permettre aux sulfures de diffuser vers la colonne d'eau.

D'autre part, il est peu probable que le Fe^{+2} produit dans l'hypolimnion profond soit réintroduit dans le cycle d'oxydation/réduction (en zones II et IV respectivement), puisque le temps nécessaire pour qu'il diffuse vers la

zone II est beaucoup trop long. En revanche, le Fe^{+2} produit à l'interface sédiment-eau de la zone II est rapidement transporté vers les strates d'eau plus oxygénées, peu éloignées (voir la Figure 5.2), pour y être oxydé (voir la Figure 5.4).

Pour compléter le cycle, les particules de fer autochtones, produites par l'oxydation du Fe^{+2} à l'oxycline, vont coaguler, puis sédimenter vers l'hypolimnion profond. Les observations par microscopie électronique ont montré que les associations entre particules autochtones de fer et argiles sont occasionnelles; par conséquent, la sédimentation rapide des particules de fer autochtones par entraînement avec les argiles est peu probable (phénomène de sédimentation différentielle, voir la Figure 1.2). D'autre part, les colloïdes de fer doivent coaguler entre eux pour atteindre des tailles leur permettant de sédimenter. Par conséquent, il apparaît que les processus de coagulation/sédimentation représentent l'étape limitante dans la dynamique du Fe(III) représentée sur la Figure 5.17, puisqu'ils apparaissent en série, la somme de leurs constantes de temps caractéristiques étant de l'ordre de 2 à 3 semaines.

5.3 VALIDATION DE CETTE ETUDE

Dans la discussion qui précède, nous avons été en mesure de justifier le modèle des couronnes mobile et les différents flux qui régissent le cycle physico-chimique du fer dans le lac de Bret, mais non de les valider. En effet, nous ne disposons d'aucune information concernant le sédiment, alors même que celui-ci constitue le réservoir de fer particulaire. De plus, les paramètres caractérisant l'oxydation du Fe^{+2} dans la colonne d'eau, et la coagulation subséquente des particules de fer autochtones ont respectivement été estimés à partir des données de la littérature (cinétiques d'oxydation du Fe^{+2} en solution saturée en oxygène; **Davison, 1989**), et d'une interprétation limnologique (détermination mathématique du facteur de stabilité des colloïdes; Section 4.2).

Par conséquent, nous proposons d'étudier les points suivants afin d'apporter des informations supplémentaires permettant de valider nos observations :

- Caractérisation des espèces présentes dans l'eau interstitielle et le sédiment, particulièrement les espèces du fer, du soufre, du phosphore, et accessoirement de l'azote.
- Mesure des flux d'entrée et de sortie de ces espèces à l'interface sédiment-eau.
- Détermination de l'évolution spatiale et temporelle des profils de concentration de ces espèces à l'interface sédiment-eau des zones I à IV du modèle proposé, afin de relier ces observations au potentiel réducteur dans le sédiment.
- Vérification de la validité des cinétiques d'oxydation du Fe^{+2} présentées dans la littérature, par des expériences effectuées dans des conditions lacustres (pH, T, I, mais surtout $[\text{Fe(II)}]$ et $[\text{O}_2]$).
- Etude expérimentale de la stabilité des colloïdes de fer autochtones, et en particulier détermination de l'importance des matières organiques naturelles sur les processus de coagulation du fer particulaire.

APPENDICE I ANALYSES CHIMIQUES

Dans les pages qui suivent apparaissent les résultats des dosages effectués sur les échantillons prélevés dans la colonne d'eau du lac de Bret lors des saisons 1986, 1987, et 1988. Les abréviations utilisées dans les tables sont les suivantes :

- z = profondeur
- T = température
- O₂ = oxygène
- alc = alcalinité (HCO₃)
- Ca = calcium
- PO₄NF = ortho-phosphates dans les échantillons non filtrés
- PO₄F = ortho-phosphates dans les échantillons filtrés
- FeNF = fer total dans les échantillons non filtrés
- FeF = fer total dans les échantillons filtrés
- Fe(II)NF = fer ferreux dans les échantillons non filtrés
- Fe(II)F = fer ferreux dans les échantillons filtrés

15 mai 1986 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
0.4	16.5	315	8.4	3.5	1.5
1.4	16.4	331	8.4	3.3	-
2.4	16.5	334	8.4	3.4	1.4
3.4	14.8	359	8.3	3.4	-
4.4	12.7	371	8.2	3.5	1.5
5.4	10.2	368	8.2	3.5	-
6.4	8.7	290	8.0	3.3	1.3
7.4	7.7	253	7.8	3.3	-
8.4	7.8	228	7.8	3.3	1.3
9.4	7.6	215	7.8	3.3	-
10.4	7.3	221	7.8	3.4	1.3
11.4	7.0	209	7.7	3.4	-
12.4	6.7	190	7.7	3.3	1.3
13.4	6.4	181	7.7	3.3	-
14.4	6.2	162	7.7	3.3	1.3
15.4	6.0	146	7.6	3.3	-
16.4	5.9	140	7.6	3.3	1.3
17.4	5.8	134	7.6	3.4	1.3

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
0.7	0.5	1.3	<0.3	0.5	<0.3
0.6	0.3	1.5	*	0.3	*
0.5	0.4	1.7	*	<0.3	*
1.4	0.3	1.5	*	<0.3	*
1.1	0.8	1.5	*	0.3	*
0.7	0.5	<0.5	*	<0.3	*
1.0	0.5	<0.5	*	0.3	*
1.3	0.6	1.3	*	0.5	*
1.1	0.9	1.3	*	0.5	*
1.4	0.7	1.3	*	0.5	*
1.6	0.5	1.3	*	0.7	*
1.5	0.9	1.3	*	0.5	*
1.7	0.7	1.3	*	1.1	*
1.4	0.7	1.3	*	0.8	*
1.4	0.7	1.3	*	0.8	*
1.7	0.7	2.4	*	0.8	*
2.0	0.7	2.0	*	1.2	*
1.7	0.7	2.4	*	1.0	*

28 mai 1986 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	Ca [mM]	PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]
0.4	19.8	303	8.4	1.2	0.3	0.2	1.6	<0.3
2.4	19.9	303	8.4	1.2	0.3	0.2	2.0	*
4.4	17.0	309	8.2	1.2	0.3	0.2	2.0	*
6.4	10.3	315	8.1	1.2	0.5	0.3	1.1	*
8.4	8.5	206	7.8	1.2	1.0	0.8	1.1	*
10.4	7.7	165	7.7	1.1	1.1	1.0	0.6	*
12.4	7.0	118	7.7	1.2	1.4	1.2	1.1	*
13.4	6.6	100	7.6	1.1	1.6	1.3	1.6	*
14.4	6.4	78	7.6	1.2	1.6	1.3	1.1	*
15.4	6.2	50	7.6	1.2	1.8	1.6	2.0	*
16.4	6.1	25	7.5	1.0	2.1	1.6	2.5	*
17.4	6.0	15	7.5	1.2	2.3	1.6	2.9	*

18 juin 1986 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
0.6	19.8	313	8.5	-	1.5
1.6	19.3	316	8.5	3.2	1.5
2.6	18.3	328	8.5	3.2	1.5
3.6	16.5	328	8.4	3.2	1.3
4.6	15.6	319	8.5	3.2	1.5
5.6	15.0	284	8.3	-	1.5
6.6	14.8	266	8.2	3.2	1.5
7.6	14.4	247	8.1	3.2	1.5
8.6	12.7	194	7.9	3.2	1.1
9.6	8.8	88	7.6	3.2	1.4
10.6	7.8	69	7.6	3.2	1.5
11.6	7.4	50	7.6	3.2	1.5
12.6	6.9	19	7.6	3.3	1.5
13.6	6.6	3	7.5	3.2	1.5
14.6	6.4	<1	7.6	3.2	1.5
15.6	6.3	<1	7.6	3.2	1.5
16.6	6.2	<1	7.5	3.2	1.5
17.6	6.1	<1	7.5	3.2	1.5

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
1.1	0.6	0.8	<0.3	-	-
-	-	0.8	*		
1.0	0.7	0.8	*		
-	-	0.8	*		
1.2	0.8	1.2	*		
-	-	1.2	*		
1.2	0.7	1.2	*		
-	-	1.4	*		
1.3	0.8	1.0	*		
-	-	1.4	*		
1.3	0.8	1.4	*		
-	-	1.4	*		
2.1	1.7	1.4	*		
-	-	1.8	*		
3.7	2.2	3.7	*		
-	-	5.3	*		
5.4	2.3	8.2	*		
6.1	2.2	10.0	*		

3 juillet 1986 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]	FeNF [μM]	FeF [μM]
0.7	24.6	363	8.1	3.1	1.3	<0.5	<0.3
2.7	24.5	369	8.1	3.1	1.4	2.2	*
4.7	19.7	478	7.9	3.4	1.4	2.2	*
6.7	15.9	278	7.8	3.4	1.5	1.8	*
7.7	14.5	203	7.5	3.1	-	2.0	*
8.7	13.2	138	7.4	3.2	1.5	2.2	*
9.7	11.5	75	7.3	3.3	1.5	2.2	*
10.7	9.5	38	7.3	3.3	1.5	2.4	*
11.7	7.9	3	7.2	3.2	-	3.3	*
12.7	7.0	2	7.2	3.3	1.4	3.7	*
13.7	6.7	<1	7.2	3.2	-	4.4	*
14.7	6.5	<1	7.2	3.2	1.4	7.2	*
15.7	6.4	<1	7.2	3.2	-	7.0	*
16.7	6.4	<1	7.2	3.2	1.4	9.6	*
17.7	6.3	<1	7.2	3.2	1.4	10.7	*

8 juillet 1986 :

z [m]	pH	PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]
0.7	8.3	1.0	<0.3	1.2	<0.3
2.7	8.3	1.0	<0.3	1.2	*
4.7	8.0	1.1	<0.3	2.0	*
6.7	8.0	1.1	<0.3	1.7	*
8.7	7.7	1.1	<0.3	1.7	*
10.7	7.5	1.4	<0.3	1.5	*
11.7	7.4	-	-	3.1	*
12.7	7.4	2.4	0.8	3.8	*
13.7	7.4	-	-	3.8	*
14.7	7.4	3.2	1.3	4.9	*
15.7	7.4	-	-	6.6	*
16.7	7.4	4.3	1.3	8.2	*
17.7	7.3	5.5	1.5	10.7	*

6 août 1986 :

z [m]	T [°C]	pH	PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
1.4	23.7	8.4	0.8	<0.3	0.9	<0.3	0.6	<0.3
3.4	23.2	8.4	0.8	<0.3	1.1	*	0.8	*
5.4	22.2	8.2	1.1	<0.3	1.5	*	1.2	*
7.4	19.6	7.9	1.4	<0.3	1.5	*	0.6	*
8.4	18.8	7.7	-	-	1.3	*	0.6	*
9.4	17.7	7.7	<0.5	<0.3	1.0	*	0.5	*
10.4	16.8	7.5	-	-	1.3	*	0.5	*
11.4	12.6	7.5	1.7	<0.3	4.2	*	1.3	*
12.4	9.3	7.4	-	-	7.6	*	3.0	*
13.4	8.1	7.5	3.4	0.5	7.3	*	2.4	*
14.4	7.4	7.5	-	-	8.0	*	4.0	*
15.4	7.1	7.4	3.4	0.8	7.3	*	4.0	*
16.4	6.8	7.3	-	-	9.8	*	4.1	*
17.4	6.6	7.4	5.5	0.8	13.1	*	5.6	*
18.4	6.4	7.4	-	-	29.8	*	9.5	*

12 août 1986 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	aic [mM]	Ca [mM]
1.6	22.7	363	8.4	-	1.0
3.6	22.8	359	8.6		1.0
5.6	22.9	359	8.6		1.0
7.6	19.8	84	7.7		1.3
9.6	18.2	30	7.6		1.3
11.6	12.8	1	7.5		1.3
12.6	9.1	<1	7.4		1.3
13.6	7.7	<1	7.4		1.5
14.6	7.4	<1	7.4		1.6
15.6	7.1	<1	7.4		1.7
16.6	6.8	<1	7.4		1.6
17.6	6.8	<1	7.3		1.6

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
0.5	<0.3	1.0	<0.3	<0.3	<0.3
0.5	<0.3	1.1	<0.3	<0.3	<0.3
0.5	<0.3	1.0	<0.3	<0.3	<0.3
0.4	<0.3	1.0	<0.3	<0.3	<0.3
0.3	<0.3	1.0	<0.3	<0.3	<0.3
1.1	<0.3	4.5	<0.3	3.9	<0.3
2.1	0.4	7.9	<0.3	5.5	<0.3
2.7	0.8	9.1	<0.3	4.3	<0.3
2.8	0.8	9.1	<0.3	4.3	<0.3
2.9	0.8	9.8	<0.3	5.5	<0.3
4.4	2.0	15.3	6.2	5.7	2.0
4.7	2.9	17.3	8.6	6.7	3.2

18 août 1986 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	Ca	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
1.7	23.3	398	8.6	1.0	0.8	<0.3	0.8	<0.3
3.7	22.9	413	8.7	1.0	0.8	*	0.8	*
5.7	21.7	318	8.4	1.1	0.8	*	0.6	*
7.7	20.6	142	7.8	1.4	0.8	*	0.5	*
9.7	17.9	3	7.7	1.5	1.1	*	0.5	*
11.7	14.8	2	7.6	1.5	3.7	*	3.0	*
12.7	9.9	<1	7.5	1.6	7.6	*	3.6	*
13.7	8.6	<1	7.5	1.6	9.3	*	5.1	*
14.7	7.7	<1	7.4	1.6	12.1	*	5.1	*
15.7	7.0	<1	7.4	1.6	13.5	*	5.5	*
16.7	6.8	<1	7.4	1.6	16.6	*	7.9	*

27 août 1986 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
1.6	19.6	277	8.0	3.0	1.2
3.6	19.6	273	7.9	3.0	1.0
5.6	19.6	269	7.9	3.0	1.0
7.6	19.6	264	7.8	3.1	1.0
9.6	18.9	66	7.4	3.0	1.4
11.6	15.2	<1	7.3	3.1	1.5
12.6	10.5	<1	7.3	3.1	1.6
13.6	8.3	<1	7.2	3.1	1.7
14.6	7.2	<1	7.2	3.1	1.6
15.6	7.0	<1	7.2	3.2	1.7
16.6	6.8	<1	7.1	3.2	1.7
17.6	6.7	<1	7.1	3.2	1.6

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
0.6	<0.3	1.7	<0.3	0.5	<0.3
0.5	<0.3	1.7	<0.3	0.5	<0.3
0.5	<0.3	1.9	<0.3	0.8	<0.3
0.4	<0.3	1.9	<0.3	1.3	<0.3
0.6	<0.3	2.0	<0.3	0.8	<0.3
1.7	0.4	6.0	<0.3	2.5	<0.3
2.9	0.4	10.0	1.0	4.8	<0.3
3.1	0.7	11.7	0.5	5.7	<0.3
4.8	0.7	18.2	0.8	9.5	<0.3
5.5	0.8	21.5	0.8	10.7	<0.3
5.7	0.8	24.4	0.9	12.8	<0.3
6.2	0.8	26.0	1.0	15.6	0.6

2 juin 1987 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]
0.6	17.0	347	8.6	<0.3	<0.3	0.8	<0.3
2.6	15.8	381	8.6	<0.3	<0.3	0.8	*
4.6	14.5	381	8.5	0.7	<0.3	1.3	*
6.6	11.5	303	8.0	0.9	<0.3	1.3	*
8.6	10.3	231	7.7	0.4	<0.3	1.2	*
10.6	9.3	209	7.6	0.7	0.5	0.8	*
11.6	8.7	191	7.5	0.8	<0.3	0.8	*
12.6	8.2	169	7.5	0.6	<0.3	0.8	*
13.6	7.4	144	7.4	0.9	0.9	0.6	*
14.6	7.2	128	7.4	1.1	0.9	1.1	*
15.6	6.6	101	7.3	1.6	1.0	1.9	*
16.6	6.5	100	7.3	1.7	1.1	2.8	*
17.6	6.5	100	7.3	2.2	1.2	3.2	*
18.6	6.5	100	7.3	2.2	1.3	3.2	*

18 juin 1987 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]
0.3	16.2	306	8.0	<0.3	<0.3	1.5	<0.3
2.3	16.1	300	8.3	<0.3	<0.3	1.8	*
4.3	16.1	297	8.4	<0.3	<0.3	1.8	*
6.3	14.6	241	8.4	<0.3	<0.3	1.2	*
8.3	11.3	153	8.3	0.5	<0.3	1.9	*
10.3	9.9	100	8.1	1.1	0.7	1.8	*
11.3	9.2	78	7.8	1.0	0.9	2.2	*
12.3	8.3	50	7.7	1.0	0.9	1.3	*
13.3	8.3	50	7.6	1.2	0.9	1.9	*
14.3	8.2	40	7.5	1.9	1.4	3.4	*
15.3	8.0	30	7.5	2.2	1.4	4.9	*
16.3	7.8	10	7.5	2.5	1.2	6.1	*
17.3	7.7	<1	7.4	2.6	1.2	7.0	*

2 juillet 1987 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
0.5	22.8	291	8.3	-	-
2.5	22.0	303	8.4		
4.5	17.4	338	8.4		
6.5	15.0	188	7.9		
8.5	12.6	97	7.7		
10.5	10.3	41	7.6		
11.5	9.2	24	7.5		
12.5	8.3	12	7.5		
13.5	7.8	<1	7.5		
14.5	7.5	<1	7.4		
15.5	7.2	<1	7.4		
16.5	7.0	<1	7.4		
17.5	7.0	<1	7.4		
18.5	7.0	<1	7.4		

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
0.5	<0.3	0.8	<0.3	0.6	<0.3
0.6	<0.3	1.0	<0.3	0.6	<0.3
0.7	<0.3	1.0	<0.3	0.5	<0.3
0.8	<0.3	1.5	<0.3	0.9	<0.3
0.8	<0.3	0.8	<0.3	0.6	<0.3
1.3	<0.3	0.8	<0.3	0.5	<0.3
1.7	0.8	1.7	<0.3	1.0	<0.3
2.1	1.1	2.2	<0.3	1.4	<0.3
2.5	1.1	2.2	<0.3	1.7	<0.3
2.7	1.1	3.3	<0.3	2.7	<0.3
3.1	1.0	4.6	<0.3	3.1	<0.3
3.3	0.7	5.8	<0.3	3.3	<0.3
3.3	0.7	6.7	<0.3	3.3	<0.3
3.4	0.8	6.5	<0.3	3.4	<0.3

13 juillet 1987 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
0.5	24.4	319	8.4	-	-
2.5	23.9	322	8.5		
4.5	20.5	328	8.4		
6.5	16.1	175	7.9		
8.5	13.4	53	7.6		
10.5	11.3	13	7.5		
11.5	9.9	10	7.4		
12.5	8.7	5	7.4		
13.5	7.8	<1	7.4		
14.5	7.5	<1	7.3		
15.5	7.3	<1	7.1		
16.5	7.2	<1	7.1		
17.5	7.1	<1	7.1		
18.5	7.0	<1	7.1		

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
0.6	0.5	1.1	<0.3	9.7	<0.3
0.6	0.5	0.7	<0.3	0.3	<0.3
0.6	0.4	1.1	<0.3	1.0	<0.3
0.7	0.5	1.5	<0.3	1.6	<0.3
0.9	0.4	1.1	<0.3	1.2	<0.3
0.8	0.4	1.1	<0.3	1.2	<0.3
2.1	1.1	2.2	<0.3	2.5	<0.3
2.5	1.5	3.1	<0.3	2.9	<0.3
2.4	1.5	2.7	<0.3	2.2	<0.3
2.4	1.5	2.9	<0.3	2.0	<0.3
2.8	1.5	3.8	<0.3	2.9	<0.3
2.9	1.3	5.1	<0.3	3.1	<0.3
4.4	1.6	12.1	1.6	8.1	1.5
6.2	1.4	21.3	3.8	14.8	3.5

27 juillet 1987 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
0.8	20.2	347	8.3	-	-
2.8	20.1	350	8.3	-	-
4.8	20.0	334	8.3	-	-
6.8	17.4	138	7.7	-	-
8.8	14.4	13	7.5	-	-
10.8	12.3	<1	7.5	-	-
11.8	10.7	<1	7.5	-	-
12.8	8.9	<1	7.5	-	-
13.8	8.1	<1	7.5	-	-
14.8	7.6	<1	7.5	-	-
15.8	7.4	<1	7.5	-	-
16.8	7.2	<1	7.5	-	-
17.8	7.0	<1	7.5	-	-

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
0.5	<0.3	0.8	<0.3	<0.3	<0.3
0.5	<0.3	0.6	<0.3	0.5	<0.3
0.6	<0.3	0.6	<0.3	<0.3	<0.3
0.5	<0.3	0.8	<0.3	0.5	<0.3
0.5	<0.3	1.2	<0.3	<0.3	<0.3
1.3	0.7	2.7	<0.3	0.6	<0.3
3.1	0.9	6.6	<0.3	1.6	<0.3
3.2	1.2	5.3	<0.3	1.8	<0.3
3.4	1.3	5.7	<0.3	1.9	<0.3
3.5	1.3	6.6	<0.3	2.6	<0.3
3.5	1.3	7.0	<0.3	2.6	<0.3
4.3	1.2	10.0	<0.3	2.2	<0.3
4.5	1.1	11.7	0.6	2.7	<0.3

3 août 1987 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
0.7	21.0	384	8.6	-	-
2.7	20.7	394	8.6		
4.7	20.1	381	8.6		
6.7	18.3	150	7.8		
8.7	15.0	1	7.5		
10.7	12.9	<1	7.5		
11.7	11.0	<1	7.5		
12.7	8.9	<1	7.5		
13.7	7.9	<1	7.5		
14.7	7.5	<1	7.4		
15.7	7.3	<1	7.5		
16.7	7.2	<1	7.4		
17.7	7.2	<1	7.4		

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
0.9	<0.3	0.7	<0.3	0.5	<0.3
0.7	<0.3	0.9	<0.3	0.6	<0.3
0.9	<0.3	1.1	<0.3	0.6	<0.3
0.5	<0.3	1.3	<0.3	0.8	<0.3
0.6	<0.3	1.5	<0.3	1.1	<0.3
1.1	<0.3	3.8	<0.3	3.5	<0.3
2.6	0.6	7.5	<0.3	6.5	<0.3
2.8	0.9	6.1	<0.3	5.1	<0.3
3.0	1.1	6.1	<0.3	5.2	<0.3
3.8	1.1	8.0	<0.3	7.4	<0.3
4.3	1.1	10.4	<0.3	7.7	<0.3
4.6	1.0	12.3	<0.3	9.2	<0.3
5.5	1.0	16.2	<0.3	11.1	<0.3

10 août 1987 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
0.8	20.3	372	8.6	-	-
2.8	19.5	375	8.6		
4.8	19.3	375	8.6		
6.8	18.2	141	7.7		
8.8	16.0	13	7.5		
10.8	13.2	4	7.5		
11.8	11.5	<1	7.5		
12.8	9.0	<1	7.5		
13.8	8.1	<1	7.5		
14.8	7.7	<1	7.5		
15.8	7.5	<1	7.4		
16.8	7.4	<1	7.4		
17.8	7.3	<1	7.4		

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
0.6	<0.3	0.8	<0.3	0.5	<0.3
1.1	<0.3	1.2	<0.3	0.8	<0.3
0.8	<0.3	1.0	<0.3	0.8	<0.3
0.6	<0.3	1.2	<0.3	0.9	<0.3
1.2	<0.3	2.8	<0.3	1.9	<0.3
1.5	<0.3	5.6	<0.3	4.8	<0.3
2.3	0.6	8.8	<0.3	7.5	<0.3
2.3	0.9	10.0	<0.3	8.8	<0.3
4.0	1.2	8.8	<0.3	7.8	<0.3
3.7	1.2	10.4	<0.3	7.1	<0.3
4.0	1.3	10.8	<0.3	6.9	<0.3
3.9	1.2	11.2	<0.3	7.9	<0.3
4.6	1.3	14.8	<0.3	7.5	<0.3

17 août 1987 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	aic [mM]	Ca [mM]
1.0	23.4	381	8.6	-	-
3.0	22.3	403	8.7		
5.0	20.2	391	8.5		
7.0	18.4	91	7.6		
9.0	16.9	1	7.5		
11.0	13.7	<1	7.5		
12.0	12.5	<1	7.5		
13.0	10.2	<1	7.5		
14.0	8.6	<1	7.5		
15.0	7.7	<1	7.5		
16.0	7.5	<1	7.5		
17.0	7.3	<1	7.5		
18.0	7.3	<1	7.5		

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
<0.3	<0.3	0.5	<0.3	0.4	<0.3
<0.3	<0.3	0.7	<0.3	0.4	<0.3
<0.3	<0.3	1.1	<0.3	0.8	<0.3
<0.3	<0.3	0.7	<0.3	0.6	<0.3
<0.3	<0.3	1.6	<0.3	1.2	<0.3
0.6	<0.3	5.0	<0.3	2.9	<0.3
0.8	<0.3	5.7	<0.3	4.4	<0.3
1.4	<0.3	8.6	<0.3	6.6	<0.3
2.1	0.7	8.6	<0.3	6.8	<0.3
3.1	0.5	10.4	<0.3	6.9	<0.3
3.7	0.5	11.8	<0.3	8.8	<0.3
4.2	0.6	13.6	<0.3	9.1	<0.3
4.7	0.8	15.3	<0.3	11.7	<0.3

24 août 1987 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
0.9	22.1	359	8.4	-	-
2.9	22.0	359	8.4		
4.9	21.4	334	8.1		
6.9	19.4	138	7.6		
8.9	17.2	4	7.4		
10.9	14.5	<1	7.4		
11.9	12.8	<1	7.4		
12.9	9.9	<1	7.5		
13.9	9.0	<1	7.5		
14.9	8.1	<1	7.5		
15.9	7.7	<1	7.5		
16.9	7.4	<1	7.5		
17.9	7.3	<1	7.5		

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
<0.3	<0.3	1.0	<0.3	0.4	<0.3
<0.3	<0.3	1.0	<0.3	0.6	<0.3
<0.3	<0.3	1.0	<0.3	0.8	<0.3
<0.3	<0.3	1.0	<0.3	0.6	<0.3
<0.3	<0.3	1.9	<0.3	1.2	<0.3
0.6	<0.3	4.1	<0.3	3.0	<0.3
0.8	<0.3	5.4	<0.3	4.2	<0.3
1.9	0.5	8.1	<0.3	6.2	<0.3
1.9	0.5	8.5	<0.3	6.3	<0.3
2.7	1.0	9.9	<0.3	6.8	<0.3
3.2	1.0	9.9	<0.3	6.4	<0.3
4.0	1.0	12.7	<0.3	9.0	<0.3
-	-	-	-	-	-

31 août 1987 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	aic [mM]	Ca [mM]
0.6	21.5	372	8.7	-	-
2.6	20.3	375	8.7	-	-
4.6	19.6	275	8.2	-	-
6.6	18.8	166	7.7	-	-
8.6	17.8	141	7.6	-	-
10.6	15.2	<1	7.3	-	-
11.6	14.1	<1	7.3	-	-
12.6	11.4	<1	7.3	-	-
13.6	9.2	<1	7.3	-	-
14.6	8.3	<1	7.3	-	-
15.6	7.7	<1	7.2	-	-
16.6	7.5	<1	7.2	-	-
17.6	7.4	<1	7.2	-	-

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	1.9	<0.3	0.8	<0.3
<0.3	<0.3	1.0	<0.3	0.7	<0.3
0.6	0.5	1.6	<0.3	1.2	<0.3
0.7	0.5	2.2	<0.3	1.8	<0.3
0.8	0.5	2.2	<0.3	1.7	<0.3
2.2	0.6	9.0	<0.3	6.2	<0.3
2.9	0.7	9.8	<0.3	6.2	<0.3
4.4	0.7	13.6	<0.3	8.4	<0.3
5.6	1.3	17.7	<0.3	12.2	<0.3
5.7	1.0	21.2	<0.3	11.5	<0.3
6.1	0.7	24.2	<0.3	12.8	<0.3

21 septembre 1987 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
0.8	20.9	281	8.5	-	-
2.8	20.7	275	8.4		
4.8	20.6	275	8.4		
6.8	19.5	5	7.4		
8.8	18.0	<1	7.4		
10.8	16.2	<1	7.4		
11.8	15.4	<1	7.4		
12.8	11.8	<1	7.4		
13.8	9.9	<1	7.4		
14.8	8.4	<1	7.3		
15.8	7.9	<1	7.3		
16.8	7.7	<1	7.2		
17.8	7.5	<1	7.2		

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
0.8	<0.3	2.0	<0.3	1.2	<0.3
0.9	0.7	3.3	<0.3	2.8	<0.3
1.0	0.6	3.8	<0.3	3.0	<0.3
1.0	0.6	3.8	<0.3	3.2	<0.3
2.0	0.7	7.3	<0.3	4.9	<0.3
3.4	0.8	11.2	<0.3	6.7	<0.3
3.7	0.7	15.2	1.6	9.1	0.9
6.0	2.0	23.1	5.5	13.2	5.1
8.7	5.3	31.5	18.3	22.1	15.2

29 septembre 1987 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
0.5	16.9	166	7.9	-	-
2.5	17.0	159	7.9	-	-
4.5	17.0	159	7.9	-	-
6.5	17.0	159	7.9	-	-
8.5	17.0	150	7.8	-	-
10.5	16.8	141	7.8	-	-
11.5	16.1	34	7.6	-	-
12.5	13.1	1	7.5	-	-
13.5	10.4	<1	7.4	-	-
14.5	8.7	<1	7.4	-	-
15.5	8.2	<1	7.4	-	-
16.5	7.8	<1	7.4	-	-
17.5	7.6	<1	7.4	-	-

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
0.8	0.5	2.1	<0.3	1.4	<0.3
1.5	0.6	2.3	<0.3	1.1	<0.3
0.8	0.6	1.0	<0.3	0.5	<0.3
0.7	0.5	1.7	<0.3	0.7	<0.3
1.0	0.6	1.0	<0.3	1.1	<0.3
1.0	0.5	1.4	<0.3	1.4	<0.3
1.6	0.8	2.1	<0.3	2.0	<0.3
2.1	0.5	3.6	<0.3	3.1	<0.3
2.9	0.6	7.3	0.8	6.4	0.5
4.1	0.7	14.6	0.8	9.7	0.5
4.7	0.8	16.7	0.8	10.7	0.7
6.9	1.5	22.9	2.8	15.0	2.5
12.3	7.9	36.0	21.3	35.9	20.7

22 juin 1988 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
0.8	20.9	288	8.5	3.5	1.7
2.8	19.8	290	8.5	3.5	1.6
4.8	19.4	283	8.5	3.5	1.6
6.8	18.2	223	8.3	3.6	1.6
8.8	14.3	114	7.9	3.7	1.7
10.8	9.8	52	7.7	3.7	1.8
11.8	7.7	9	7.7	3.7	1.7
12.8	6.6	1	7.7	3.8	1.7
13.8	6.2	<1	7.7	3.8	1.7
14.8	6.0	<1	7.7	3.9	1.7
15.8	6.0	<1	7.7	3.9	1.8
16.8	5.9	<1	7.7	3.9	1.8
17.8	5.9	<1	7.7	3.9	1.8
18.8	5.9	<1	7.7	3.9	1.8
19.8	5.9	<1	7.7	3.8	1.8

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
<0.3	<0.3	0.6	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	0.4	<0.3	<0.3	<0.3
0.5	<0.3	0.5	<0.3	<0.3	<0.3
0.5	<0.3	0.7	<0.3	<0.3	<0.3
0.6	<0.3	0.9	<0.3	0.5	<0.3
1.5	0.8	1.8	<0.3	1.0	<0.3
1.8	1.0	2.5	<0.3	1.0	<0.3
2.3	1.2	2.3	<0.3	1.3	<0.3
2.7	1.3	4.0	<0.3	1.9	<0.3
3.4	2.1	7.4	<0.3	2.8	<0.3
4.1	1.3	8.3	<0.3	3.5	<0.3
4.5	1.2	11.2	<0.3	3.7	<0.3
4.5	1.3	12.4	<0.3	4.0	<0.3
4.6	1.1	11.0	<0.3	4.1	<0.3
5.9	1.4	16.6	1.0	5.8	0.7

12 juillet 1988 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
0.6	22.5	350	8.5	3.3	1.3
2.6	22.3	359	8.5	3.1	1.3
4.6	20.4	288	8.4	3.4	1.5
6.6	19.0	167	7.9	3.4	1.5
8.6	17.3	98	7.8	3.6	1.6
10.6	15.2	2	7.6	3.6	1.6
11.6	11.4	1	7.6	3.6	1.6
12.6	9.0	<1	7.6	3.6	1.6
13.6	7.3	<1	7.6	3.7	1.6
14.6	6.7	<1	7.6	3.7	1.6
15.6	6.4	<1	7.6	3.7	1.6
16.6	6.3	<1	7.6	3.7	1.6
17.6	6.2	<1	7.6	3.7	1.7
18.6	6.1	<1	7.6	3.8	1.6

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	<0.3	*	<0.3	*
<0.3	<0.3	0.4	*	<0.3	*
<0.3	<0.3	0.7	*	0.5	*
<0.3	<0.3	1.1	*	0.6	*
0.3	<0.3	1.3	*	0.8	*
1.0	0.5	2.7	*	1.6	*
1.9	0.9	3.1	*	1.5	*
1.9	1.0	4.1	*	2.1	*
2.0	1.2	4.3	*	2.5	*
2.2	1.1	5.4	*	2.5	*
2.6	1.0	6.5	*	2.9	*
2.6	1.0	6.9	*	2.8	*
2.9	1.0	8.2	*	3.3	*

9 août 1988 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
1.4	24.3	356	8.6	2.7	1.2
3.4	22.0	350	8.6	2.7	1.2
5.4	19.9	194	8.0	2.8	1.3
7.4	19.6	137	7.7	2.9	1.3
9.4	19.2	88	7.6	3.0	1.5
11.4	16.5	1	7.6	3.6	1.7
12.4	10.9	<1	7.6	3.7	1.7
13.4	9.1	<1	7.6	3.7	1.8
14.4	7.8	<1	7.6	3.7	1.7
15.4	6.9	<1	7.6	3.7	1.7
16.4	6.5	<1	7.5	3.8	1.7
17.4	6.4	<1	7.5	3.8	1.7
18.4	6.3	<1	7.5	3.9	1.7

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
0.4	0.3	1.3	<0.3	0.8	<0.3
0.6	0.4	3.1	<0.3	1.9	<0.3
2.9	0.3	15.4	<0.3	6.5	<0.3
2.8	0.5	15.2	<0.3	5.5	<0.3
3.2	0.9	11.3	<0.3	5.1	<0.3
3.3	1.1	12.0	1.0	5.6	1.0
4.0	0.9	16.4	0.5	6.9	0.5
4.1	0.5	19.1	<0.3	8.0	<0.3
4.5	0.4	22.4	<0.3	9.7	<0.3

7 septembre 1988 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	ac [mM]	Ca [mM]
1.5	18.0	320	8.4	2.6	1.2
3.5	17.9	303	8.4	2.6	1.1
5.5	17.3	200	7.9	2.6	1.1
7.5	17.1	183	7.8	2.8	1.1
9.5	16.7	173	7.7	2.8	1.2
11.5	16.3	140	7.7	3.0	1.2
12.5	14.7	1	7.5	3.1	1.3
13.5	9.1	<1	7.4	3.8	1.6
14.5	7.6	<1	7.5	3.7	1.6
15.5	7.2	<1	7.4	3.7	1.6
16.5	6.9	<1	7.4	3.8	1.6
17.5	6.9	<1	7.4	3.8	1.6
18.5	6.8	<1	7.4	3.9	1.6

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
0.6	<0.3	0.5	<0.3	0.3	<0.3
0.5	<0.3	0.5	<0.3	0.3	<0.3
0.4	<0.3	0.4	<0.3	0.3	<0.3
0.4	<0.3	0.5	<0.3	0.4	<0.3
0.4	<0.3	0.9	<0.3	0.6	<0.3
0.6	0.5	1.6	<0.3	0.8	<0.3
0.8	0.4	1.6	<0.3	0.8	<0.3
1.6	0.4	6.8	<0.3	3.5	<0.3
2.6	0.6	8.8	<0.3	4.4	<0.3
6.0	0.8	13.5	<0.3	9.0	<0.3
4.8	1.4	19.5	3.6	9.7	2.4
9.2	5.4	35.0	20.2	25.7	16.7
11.7	9.3	43.5	36.6	31.4	30.2

14 septembre 1988 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)F [μM]
1.5	17.0	238	-	-	-	-	-	-
3.5	17.0	238	-	-	-	-	-	-
5.5	17.0	241	-	-	-	-	-	-
7.5	17.0	243	-	-	-	-	-	-
9.5	16.9	206	-	-	-	-	-	-
11.5	16.5	138	-	-	-	-	-	-
12.5	14.6	4	-	-	-	-	-	-
13.5	10.8	1	3.4	0.8	8.3	<0.3	5.8	<0.3
14.5	8.6	<1	3.5	0.6	9.9	0.3	6.4	0.3
15.5	7.2	<1	3.4	0.4	11.3	0.5	6.7	0.5
16.5	7.0	<1	10.7	7.2	35.4	30.5	24.5	23.9
17.5	6.8	<1	11.1	9.6	41.0	39.1	33.4	32.5
18.5	6.7	<1	13.3	8.7	49.5	37.9	39.2	32.9

20 septembre 1988 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)F [μM]
1.4	15.8	275	0.9	<0.3	0.4	<0.3	0.4	<0.3
6.4	15.6	255	0.5	<0.3	1.3	<0.3	0.6	<0.3
11.4	15.3	221	0.7	<0.3	1.3	<0.3	0.8	<0.3
12.4	15.1	209	0.8	<0.3	1.5	<0.3	0.8	<0.3
13.4	13.7	25	1.4	<0.3	1.5	<0.3	0.9	<0.3
14.4	10.3	1	1.7	<0.3	4.0	<0.3	2.7	<0.3
15.4	8.4	<1	2.6	<0.3	8.9	<0.3	4.6	<0.3
16.4	7.7	<1	5.0	3.5	13.4	10.4	9.4	9.4
17.4	7.4	<1	9.1	8.5	33.0	29.7	29.2	28.5
18.4	7.3	<1	13.5	13.4	58.8	55.7	48.8	48.5

27 septembre 1988 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
1.6	16.8	385	8.7	-	1.4
6.6	15.7	321	8.5		1.4
11.6	15.2	167	7.9		1.4
12.6	14.9	123	7.8		1.5
13.6	13.1	1	7.5		1.5
14.6	10.7	<1	7.4		1.5
15.6	8.9	<1	7.4		1.7
16.6	7.8	<1	7.4		1.8
17.6	7.5	<1	7.4		1.8
18.6	7.6	<1	7.4		1.8

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	0.4	<0.3	<0.3	<0.3
0.3	<0.3	0.5	<0.3	0.3	<0.3
0.3	<0.3	0.7	<0.3	0.4	<0.3
1.1	<0.3	1.3	<0.3	0.6	<0.3
3.8	3.1	5.6	4.3	5.4	4.3
7.5	6.8	13.9	12.8	13.9	12.8
10.1	9.4	16.4	15.7	16.3	15.0
13.8	12.5	17.2	15.1	17.1	15.1

30 septembre 1988 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
1.7	15.5	305	8.9	-	1.4
3.7	15.6	304	8.9		1.4
5.7	15.6	297	8.8		1.3
7.7	15.5	280	8.7		1.3
9.7	15.3	215	8.5		1.4
11.7	15.0	132	8.1		1.4
12.7	14.9	125	8.0		1.4
13.7	13.7	13	7.8		1.5
14.7	10.2	1	7.6		1.7
15.7	8.6	<1	7.6		1.8
16.7	7.9	<1	7.6		1.8
17.7	7.8	<1	7.6		1.8
18.7	7.6	<1	7.6		1.8

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
<0.3	<0.3	1.1	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	1.1	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	1.4	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	1.4	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	1.6	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	1.4	<0.3	0.4	<0.3
<0.3	<0.3	1.6	<0.3	0.7	<0.3
0.3	<0.3	2.3	<0.3	0.9	<0.3
0.9	0.4	4.6	<0.3	1.7	<0.3
3.7	2.0	10.0	3.3	3.7	<0.3
6.4	5.6	22.9	17.6	16.7	16.2
10.7	10.4	44.2	41.7	39.3	38.3
14.0	14.0	56.9	55.2	51.5	50.0

4 octobre 1988 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
1.4	15.0	302	8.5	3.0	1.3
3.4	15.0	300	8.5	-	1.3
5.4	14.9	297	8.5	3.0	1.3
7.4	15.0	294	8.5	-	1.3
9.4	14.9	270	8.4	-	1.3
11.4	14.8	211	8.2	3.1	1.4
12.4	14.5	201	8.1	3.3	1.4
13.4	13.7	24	7.6	3.4	1.4
14.4	11.4	1	7.5	3.8	1.5
15.4	9.5	<1	7.4	3.9	1.5
16.4	7.9	<1	7.4	4.0	1.6
17.4	7.7	<1	7.4	4.0	1.6
18.4	7.5	<1	7.4	4.0	1.6

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
<0.3	<0.3	1.1	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	1.1	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	1.1	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	1.1	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	1.1	<0.3	<0.3	<0.3
<0.3	<0.3	1.6	<0.3	0.7	<0.3
<0.3	<0.3	1.6	<0.3	0.8	<0.3
0.4	<0.3	2.1	<0.3	1.0	<0.3
0.6	0.2	2.3	<0.3	1.3	<0.3
1.1	0.6	5.6	2.3	2.6	2.0
6.0	5.6	18.1	16.2	16.5	15.3
11.3	9.5	46.8	38.3	41.4	33.2
13.9	12.6	56.1	50.2	49.4	44.0

14 octobre 1988 :

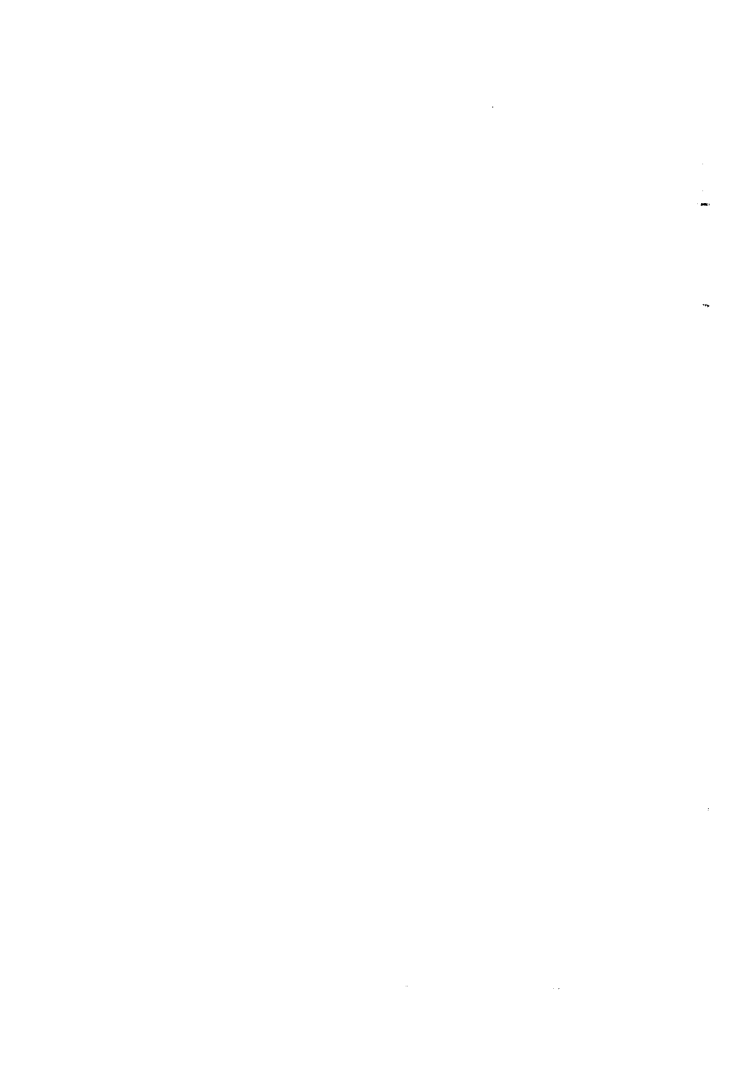
z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
0.8	13.5	307	8.4	3.0	1.3
2.8	13.4	303	8.4	3.0	1.3
4.8	13.4	286	8.3	2.9	1.3
6.8	13.3	283	8.3	3.0	1.3
8.8	13.3	270	8.2	2.9	1.4
10.8	13.1	238	8.0	3.0	1.4
11.8	12.9	227	8.0	3.0	1.4
12.8	12.8	22	7.9	3.1	1.4
13.8	12.7	22	7.9	3.1	1.4
14.8	11.4	7	7.6	3.1	1.5
15.8	10.0	1	7.4	-	1.5
16.8	7.9	<1	7.4	-	1.6
17.8	7.5	<1	7.4	-	1.7
18.8	7.4	<1	7.4	-	1.8

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
1.0	0.9	2.0	1.6	1.0	0.9
0.9	0.7	1.8	1.4	1.1	0.8
0.9	0.5	2.0	1.4	1.1	0.8
1.0	0.6	2.2	1.6	1.2	0.8
1.1	0.7	2.4	0.9	1.3	0.8
1.4	0.9	3.0	1.8	2.2	1.4
1.5	0.6	3.0	1.6	2.4	1.5
1.6	1.3	3.0	2.0	2.6	1.8
1.7	1.4	3.2	2.8	2.6	1.8
1.3	0.6	2.2	1.4	2.2	1.3
3.6	2.3	2.8	1.6	2.7	1.5
12.7	10.7	46.3	37.8	42.1	33.2
18.6	17.4	68.3	68.3	63.7	60.1
23.0	19.9	83.5	80.6	77.1	70.3

20 octobre 1988 :

z [m]	T [°C]	O ₂ [μM]	pH	alc [mM]	Ca [mM]
0.6	13.7	334	8.5	-	1.3
5.6	13.7	331	8.5		1.3
10.6	13.0	198	7.9		1.5
13.8	12.2	48	7.6		1.4
14.6	11.6	18	7.5		1.5
15.6	10.4	2	7.5		1.5
16.6	8.6	2	7.4		1.6
17.6	7.8	2	7.4		1.6
18.6	7.6	2	7.4		1.8

PO ₄ NF [μM]	PO ₄ F [μM]	FeNF [μM]	FeF [μM]	Fe(II)NF [μM]	Fe(II)F [μM]
<0.3	<0.3	0.5	<0.3	<0.3	<0.3
0.4	<0.3	1.1	<0.3	0.8	<0.3
0.4	<0.3	2.0	<0.3	1.0	<0.3
0.5	0.4	1.6	<0.3	1.1	<0.3
0.5	0.3	1.8	<0.3	1.4	<0.3
0.9	0.4	3.5	<0.3	2.6	<0.3
6.6	5.4	23.5	15.9	4.4	2.8
14.8	14.4	62.5	61.6	10.7	10.7
19.2	18.3	80.6	70.7	12.7	12.7



APPENDICE II REFERENCES

- ANDERSON, M. A., TEJEDOR-TEJEDOR, M. I., STANFORTH, R. R. (1985). *Influence of Aggregation on the Uptake Kinetics of Phosphate by Goethite*. Environ. Sci. Technol., **19**, 632-637.
- APHA, AWWA, WPCF (1976). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, USA: American Public Health Association.
- BACHHUBER, K., FROSCH, D. (1983). *Melamine Resins, a New Class of Water-Soluble Embedding Media for Electron Microscopy*. J. Microsc., **130**, 1-9.
- BANWART, S., DAVIES, S., STUMM, W. (1989). *The Reductive Dissolution of Hematite by Ascorbate*. Colloids Surf., In press.
- BAUMGARTNER, E., BLESÄ, M. A., MARINOVICH, H. A., MAROTO, A. J. G. (1983). *Heterogeneous Electron Transfer as a Pathway in the Dissolution of Magnetite in Oxalic Acid Solutions*. Inorg. Chem., **22**, 2224-2226.
- BELZILE, N., DE VITRE, R., TESSIER, A. (1989). *In Situ Collection of Diagenetic Iron and Manganese Oxyhydroxides from Natural Sediments*. Nature, **340**, 356-377.
- BENES, P., GJESSING, E. T., STEINNES, E. (1976). *Interactions Between Humus and Trace Elements in Fresh Water*. Water Res., **10**, 711-716.
- BENES, P., STEINNES, E. (1975). *Migration Forms of Trace Elements in Natural Fresh Waters and the Effect of Water Storage*. Water Res., **9**, 741-749.
- BLESÄ, M. A., MARINOVICH, H. A., BAUMGARTNER, E. C., MAROTO A.J. G. (1987). *Mechanism of Dissolution of Magnetite by Oxalic Acid-Ferrous Ion Solutions*. Inorg. Chem., **26**, 3713-3717.
- BLOESCH, J., BURNS, N. M. (1980). *A Critical Review of Sedimentation Trap Technique*. Schweiz. Z. Hydrol., **42**, 15-55.
- BLOESCH, J., STADELMANN, P., BUHRER, H. (1977). *Primary Production, Mineralization, and Sedimentation in the Euphotic Zone of two Swiss Lakes*. Limnol. Oceanogr., **22**, 511-526.
- BLOESCH, J., STURM, M. (1986). *Settling Flux and Sinking Velocities of Particulate Phosphorus (PP) and Particulate Organic Carbon (POC) in Lake Zug, Switzerland*. P. G. Sly (Editor), *Sediments and Water Interactions*. (pp. 481-490). New York, USA: Springer-Verlag.
- BLOESCH, J., UEHLINGER, U. (1986). *Horizontal Sedimentation Differences in a Eutrophic Swiss Lake*. Limnol. Oceanogr., **31**, 1094-1109.
- BROCK, T. D. (1983). *Membrane Filtration*. New York, USA: Springer-Verlag.
- BROECKER, W. S., PENG, T.-H. (1982). *Tracers in the Sea*. New York, USA: Eldigio Press.
- BRUIN, S., KIKKERT, A., WELDRING, J. A. G., HIDDINK, J. (1980). *Overview of Concentration Polarization in Ultrafiltration*. Desalination, **35**, 223-242.
- BUFFLE, J. (1988). *Complexation Reactions in Aquatic Systems : An Analytical Approach*. (R. A. Chalmers, M. R. Masson, Editors) (Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry). Chichester, England: Ellis Horwood.
- BUFFLE, J., DELADOEY, P., ZUMSTEIN, J., HAERDI, W. (1982). *Analysis and Characterization of Natural Organic Matters in Freshwaters. 1: Study of Analytical Techniques*. Schweiz. Z. Hydrol., **44**, 325-362.

- BUFFLE, J., DE VITRE, R., PERRET, D., LEPPARD, G. G. (1988).** *Combining Field Measurements for Speciation in Non Perturbable Water Samples.* J. R. Kramer, H. E. Allen (Editors), *Metal Speciation: Theory, Analysis and Application.* (pp. 99-124). Michigan, USA: Lewis Publishers.
- BUFFLE, J., DE VITRE, R., PERRET, D., LEPPARD, G. G. (1989).** *Physico-Chemical Characteristics of a Colloidal Iron Phosphate Species Formed at the Oxidic-Anoxic Interface of a Eutrophic Lake.* *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 399-408.
- BUFFLE, J., GRETER, F. L., MEMBRINI, G., PAUL, J., HAERDI, W. (1976).** *Capabilities of Voltammetric Techniques for Water Quality Control Problems.* *Z. Anal. Chem.*, **282**, 339-350.
- BUFFLE, J., MEMBRINI, G. (1977).** *Study of the Mechanism of the Electrochemical Reduction of Hydrolysed Iron(III) Species, in Connection with their Colloidal Properties.* *J. Electroanal. Chem.*, **76**, 101-119.
- BUFFLE, J., ZALI, O., ZUMSTEIN, J., DE VITRE, R. (1987).** *Analytical Methods for the Direct Determination of Inorganic and Organic Species: Seasonal Changes of Iron, Sulfur, and Pedogenic and Aquogenic Organic Constituents in the Eutrophic Lake Bret, Switzerland.* *Sci. Tot. Environ.*, **64**, 41-59.
- BURNISON, B. K., LEPPARD, G. G. (1983).** *Isolation of Colloidal Fibrils from Lake Water by Physical Separation Techniques.* *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **40**, 373-381.
- CAMPBELL, P., TORGERSEN, T. (1980).** *Maintenance of Iron Meromixis by Iron Redeposition in a Rapidly Flushed Monimolimnion.* *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **37**, 1303-1313.
- CARLSON, L., SCHWERTMANN, U. (1981).** *Natural Ferrihydrites in Surface Deposits from Finland and their Association with Silica.* *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 421-429.
- CARLSON, L., SCHWERTMANN, U. (1987).** *Iron and Manganese Oxides in Finnish Ground Water Treatment Plants.* *Water Res.*, **21**, 165-170.
- CAUSTON, B. E. (1985).** *Does the Embedding Chemistry Interact with Tissues ?* M. Müller (Editor), *Sci. Biol. Specimen Prep. Microsc. Microanal. Pfefferkorn Symposium.* (pp. 209-214). Chicago, USA: SEM Inc./AMF O'Hare.
- CHANDLER, J. A. (1977).** *X-Ray Microanalysis in the Electron Microscope.* **5** (A. M. Glauert, Editor) (Practical Methods in Electron Microscopy). Amsterdam, Holland: North-Holland Publishing Company.
- COEY, J. M. D., READMAN, P. W. (1973).** *Characterisation and Magnetic Properties of Natural Ferric Gel.* *Earth Planet. Sci. Lett.*, **21**, 45-51.
- COLLIENNE, R. H. (1983).** *Photoreduction of Iron in the Epilimnion of Acidic Lakes.* *Limnol. Oceanogr.*, **28**, 83-100.
- COLMAN, J. A., ARMSTRONG, D. E. (1987).** *Vertical Eddy Diffusivity Determined with ²²²Rn in the Benthic Boundary Layer of Ice-Covered Lakes.* *Limnol. Oceanogr.*, **32**, 577-590.
- COOK, R. B. (1984).** *Distributions of Ferrous Iron and Sulfide in an Anoxic Hypolimnion.* *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **41**, 286-293.
- COONEY, D. O. (1980).** *Interference of Contaminants from Membrane Filters in Ultraviolet Spectrophotometry.* *Anal. Chem.*, **52**, 1068-1071.
- CORNELL, R. M., SCHINDLER, P. W. (1987).** *Photochemical Dissolution of Goethite in Acid/Oxalate Solution.* *Clays Clay Miner.*, **35**, 347-352.
- CROSBY, S. A., GLASSON, D. R., CUTTLER, A. H., BUTLER, I., TURNER, D. R., WHITFIELD, M., MILLWARD, G. E. (1983).** *Surface Areas and Parosities of Fe(III)- and Fe(II)-Derived Oxyhydroxides.* *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 709-713.
- CUNNINGHAM, C. R., DAVIDSON, W. (1980).** *An Opto-Electronic Sediment Detector and Its Use in the Chemical Micro-Profiling of Lakes.* *Freshwat. Biol.*, **10**, 413-418.
- CUNNINGHAM, K. M., GOLDBERG, M. C., WEINER, E. R. (1985).** *The Aqueous Photolysis of Ethylene Glycol Adsorbed on Goethite.* *Photochem. Photobiol.*, **41**, 409-416.

- DANIELSSON, L. G. (1982).** *On the Use of Filters for Distinguishing Between Dissolved and Particulate Fractions in Natural Waters.* Water Res., **16**, 179-182.
- DAVIDSON, D. L. (1984).** *The Analysis of Particles by Electron Microscopy and Spectroscopy.* J. K. Beddow (Editor), *Application and Microanalysis. 1 (Particle Characterization in Technology)*. (pp. 59-65). Boca Raton, USA: CRC Press Inc.
- DAVISON, W. (1976).** *Comparison of Differential Pulse and D.C. Sampled Polarography for the Determination of Ferrous and Manganous Ions in Lake Water.* J. Electroanal. Chem., **72**, 229-237.
- DAVISON, W. (1977).** *The Polarographic Measurement of O_2 , Fe^{+2} , Mn^{+2} and S^{2-} in Hypolimnetic Waters.* Limnol. Oceanogr., **22**, 746-753.
- DAVISON, W. (1980).** *A Critical Comparison of the Measured Solubilities of Ferrous Sulphide in Natural Waters.* Geochim. Cosmochim. Acta, **44**, 803-808.
- DAVISON, W. (1981).** *Supply of Iron and Manganese to an Anoxic Lake Basin.* Nature, **290**, 241-243.
- DAVISON, W. (1985).** *Conceptual Models for Transport at a Redox Boundary.* W. Stumm (Editor), *Chemical Processes in Lakes.* (R. L. Metcalf, W. Stumm, Editors) (Environmental Science and Technology). (pp. 31-53). New York, USA: Wiley-Interscience.
- DAVISON, W. (1989).** *Oxidative and Reducing Environments in Lakes : Iron and Manganese.* A. Lerman (Editor), *Lakes.* In preparation.
- DAVISON, W., BUFFLE, J., DE VITRE, R. (1988).** *Direct Polarographic Determination of O_2 , $Fe(II)$, $Mn(II)$, $S(-II)$ and Related Species in Anoxic Waters.* Pure Appl. Chem., **60**, 1535-1548.
- DAVISON, W., DICKSON, D. P. E. (1984).** *Mössbauer Spectroscopic and Chemical Studies of Particulate Iron Material from a Seasonally Anoxic Lake.* Chem. Geol., **42**, 177-187.
- DAVISON, W., HEANEY, S. I. (1978).** *Ferrous Iron-Sulfide Interactions in Anoxic Hypolimnetic Waters.* Limnol. Oceanogr., **23**, 1194-1200.
- DAVISON, W., HEANEY, S. I. (1980).** *Determination of the Solubility of Ferrous Sulfide in a Seasonally Anoxic Marine Basin.* Limnol. Oceanogr., **25**, 153-156.
- DAVISON, W., HEANEY, S. I., TALLING, J. F., RIGG, E. (1980).** *Seasonal Transformations and Movements of Iron in a Productive English Lake with Deep-Water Anoxia.* Schweiz. Z. Hydrol., **42**, 196-224.
- DAVISON, W., SEED, G. (1983).** *The Kinetics of the Oxidation of Ferrous Iron in Synthetic and Natural Waters.* Geochim. Cosmochim. Acta, **47**, 67-79.
- DAVISON, W., WOOF, C. (1984).** *A Study of the Cycling of Manganese and other Elements in a Seasonally Anoxic Lake, Rostherne Mere, U.K.* Water Res., **18**, 727-734.
- DAVISON, W., WOOF, C., RIGG, E. (1982a).** *The Dynamics of Iron and Manganese in a Seasonally Anoxic Lake; Direct Measurement of Fluxes Using Sediment Traps.* Limnol. Oceanogr., **27**, 987-1003.
- DAVISON, W., WOOF, C., TURNER, D. R. (1982b).** *Handling and Measurement Techniques for Anoxic Interstitial Waters.* Nature, **295**, 582-583.
- DE MORA, S. J., HARRISON, R. M. (1983).** *The Use of Physical Separation Techniques in Trace Metal Speciation Studies.* Water Res., **17**, 723-733.
- DE VITRE, R. (1986).** *Multimethod Characterization of the Forms of Iron, Manganese and Sulfur in a Eutrophic Lake (Bret, Vaud).* Doctoral dissertation, University of Geneva, Geneva, Switzerland.
- DE VITRE, R., BUFFLE, J., PERRET, D., BAUDAT, R. (1988).** *A Study of Iron and Manganese Transformations at the $O_2/S(-II)$ Transition Layer in a Eutrophic Lake (Lake Bret, Switzerland) : A Multimethod Approach.* Geochim. Cosmochim. Acta, **52**, 1601-1613.
- DE VITRE, R., BUJARD, F., BERNARD, C., BUFFLE, J. (1987).** *A Novel In Situ Cascade Ultrafiltration Unit Specifically Designed for Field Studies of Anoxic Waters.* Int. J. Environ. Anal. Chem., **31**, 145-163.

- DUINKER, J. C., NOLTING, R. F., VAN DER SLOOT, H. A. (1979).** *The determination of Suspended Metals in Coastal Waters by Different Sampling and Processing Techniques (Filtration and Centrifugation).* *Neth. J. Sea Res.*, **13**, 282-297.
- DUPERTUIS, V., MIRABEL, L., NEYROUD, O. (1980).** *Contribution à l'Etude de l'Eutrophisation du Lac de Bret. Lausanne, Switzerland: IGE-EPFL.*
- EBERLE, S. H., PALMER, W. (1986).** *Über die Partikelgrößenverteilung und die Löslichkeit des Eisens(III) im Rheinwasser.* *Z. Wasser- Abwasser-Forsch.*, **19**, 213-218.
- EMERSON, S. (1978).** *Early Diagenesis in Anaerobic Lake Sediments : Chemical Equilibria in Interstitial Waters.* *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 925-934.
- ERNI, I., OSWALD, N., RICH, H. W., SCHNEIDER, W. (1984).** *Chemical Characterization of Iron(III)-Hydroxide-Dextrin Complexes.* *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, **34**, 1555-1559.
- FADRUS, H., MALY, J. (1975).** *Suppression on Iron(III) Interference in the Determination of Iron(II) in Water by the 1,10-Phenanthroline Method.* *Analyst*, **100**, 549-554.
- FAISST, W. K. (1980).** *Characterization of Particles in Digested Sewage Sludge.* M. C. Kavanaugh, J. O. Leckie (Editors), *Particulates in Water.* (Advances in Chemistry Series **189**). (pp. 259-282). Washington, USA: American Chemical Society.
- FAN, K.-C., GENTRY, J. W. (1978).** *Clogging in Nuclepore Filters.* *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 1289-1294.
- FANE, A. G. (1984).** *Ultrafiltration of Suspensions.* *J. Membr. Sci.*, **20**, 249-259.
- FANE, A. G., FELL, C. J. D., WATERS, A. G. (1983).** *Ultrafiltration of Protein Solutions Through Partially Permeable Membranes : The Effect of Adsorption and Solution Environment.* *J. Membr. Sci.*, **16**, 211-224.
- FAUST, B. C., HOFFMANN, M. R. (1986).** *Photoinduced Reductive Dissolution of α -Fe₂O₃ by Bisulfite.* *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 943-948.
- FRIEDLANDER, S. K. (1977).** *Smoke, Dust and Haze.* New York, USA: Wiley-Interscience.
- FROSCH, D., WESTPHAL, C. (1985).** *Choosing the Appropriate Section Thickness in the Melamine Embedding Technique.* *J. Microsc.*, **137**, 177-183.
- FROSCH, D., WESTPHAL, C., BACHHUBER, K. (1985).** *A Determination of Thickness and Surface Relief in Reembedded Sections of an Epoxy- and a Melamine-Resin Containing Ferritin as Size Standard.* *Ultramicrosc.*, **17**, 141-146.
- FUNK, F., LENDERS, J.-P., CRICHTON, R. R., SCHNEIDER, W. (1985).** *Reductive Mobilisation of Ferritin Iron.* *Eur. J. Biochem.*, **152**, 167-172.
- GIOVANOLI, R., BRUTSCH, R., DIEM, D., OSMAN-SIGG, G., SIGG, L. (1980).** *The Composition of Settling Particles in Lake Zürich.* *Schweiz. Z. Hydrol.*, **42**, 89-100.
- GREEN, G., BELFORT, G. (1980).** *Fouling of Ultrafiltration Membranes : Lateral Migration and the Particle Trajectory Model.* *Desalination*, **35**, 129-147.
- HEANEY, S. I., SMYLY, W. J. P., TALLING, J. F. (1986).** *Interactions of Physical, Chemical and Biological Processes in Depth and Time within a Productive English Lake during Summer Stratification.* *Int. Revue ges. Hydrobiol.*, **71**, 441-494.
- HESSLEIN, R. H., QUAY, P. D. (1973).** *Vertical Eddy Diffusion Studies in the Thermocline of a Small Stratified Lake.* *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **30**, 1491-1500.
- HILTON, J. (1985).** *A Conceptual Framework for Predicting the Occurrence of Sediment Focusing and Sediment Redistribution in Small Lakes.* *Limnol. Oceanogr.*, **30**, 1131-1143.
- HILTON, J., DAVISON, W., OCHSENBEIN, U. (1985).** *A Mathematical Model for Analysis of Sediment Core Data : Implications for Enrichment Factor Calculations and Trace-Metal Transport Mechanisms.* *Chem. Geol.*, **48**, 281-291.

- HILTON, J., LONG, G. J., CHAPMAN, J. S., USHMAN, J. P. (1986). Iron Mineralogy in Sediments. A Mössbauer Study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2147-2151.
- HOFFMANN, M. R., YOST, E. C., EISENREICH, S. J., MAIER, W. J. (1981). Characterization of Soluble and Colloidal-Phase Metal Complexes in River Water by Ultrafiltration. A Mass-Balance Approach. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 655-661.
- HWANG, C. P., LACKIE, T. H., MUNCH, R. R. (1979). Correction for Total Organic Carbon, Nitrate, and Chemical Oxygen Demand When Using the MF-Millipore Filter. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 871-872.
- IMBODEN, D. M., JOLLER, T. (1984). Turbulent Mixing in the Hypolimnion of Baldeggersee (Switzerland) Traced by Natural Radon-222. *Limnol. Oceanogr.*, **29**, 831-844.
- IMBODEN, D. M., LEMMIN, U., JOLLER, T., SCHURTER, M. (1983). Mixing Processes in Lakes: Mechanisms and Ecological Relevance. *Schweiz. Z. Hydrol.*, **45**, 11-44.
- IMBODEN, D. M., SCHWARZENBACH, R. P. (1985). Spatial and Temporal Distribution of Chemical Substances in Lakes: Modeling Concepts. W. Stumm (Editor), *Chemical Processes in Lakes*. (R. L. Metcalfe, W. Stumm, Editors) (Environmental Science and Technology). (pp. 1-30). New York, USA: Wiley-Interscience.
- JASSBY, A., POWELL, T. (1975). Vertical Patterns of Eddy Diffusion During Stratification in Castle Lake, California. *Limnol. Oceanogr.*, **20**, 530-543.
- JOLLER, T. (1985). Untersuchung Vertikaler Mischungsprozesse mit Chemisch Physikalischen Tracern im Hypolimnion des Eutrophen Baldeggersees. Doctoral dissertation, ETH Zürich, Zürich, Switzerland.
- KAVANAUGH, M. C., ZIMMERMANN, U., VAGENKNECHT, A. (1977). Determinations of Particle Size Distributions in Natural Waters Use of Zeiss Micro-Videomat Image Analyzer. *Schweiz. Z. Hydrol.*, **39**, 86-98.
- KENNEDY, V. C., ZELLWEGER, G. W., JONES, B. F. (1974). Filter Pore-Size Effects on the Analysis of Al, Fe, Mn, and Ti in Water. *Water Resour. Res.*, **10**, 785-790.
- KNOX, S., TURNER, D. R. (1980). Polarographic Measurement of Manganese(II) in Estuarine Waters. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, **10**, 317-324.
- KOENINGS, J. P. (1976). *In Situ Experiments on the Dissolved and Colloidal State of Iron in an Acid Bog Lake*. *Limnol. Oceanogr.*, **21**, 674-683.
- KOENINGS, J. P., HOOPER, F. F. (1976). The Influence of Colloidal Organic Matter on Iron and Iron-Phosphorus Cycling in an Acid Bog Lake. *Limnol. Oceanogr.*, **21**, 684-696.
- KOZINSKI, A. A., LIGHTFOOT, E. N. (1972). Protein Ultrafiltration: A General Example of Boundary Layer Filtration. *AIChE J.*, **18**, 1030-1040.
- LANDING, W. M., WESTERLUND, S. (1988). The Solution Chemistry of Iron(II) in Framvaren Fjord. *Mar. Chem.*, **23**, 329-343.
- LAXEN, D. P. H., CHANDLER, I. M. (1982). Comparison of Filtration Techniques for Size Distribution in Freshwaters. *Anal. Chem.*, **54**, 1350-1355.
- LAXEN, D. P. H., CHANDLER, I. M. (1983). Size Distribution of Iron and Manganese Species in Freshwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 731-741.
- LEE, C., MCKENZIE, J. A., STURM, M. (1987). Carbon Isotope Fractionation and Changes in the Flux and Composition of Particulate Matter Resulting from Biological Activity during a Sediment Trap Experiment in Lake Greifen, Switzerland. *Limnol. Oceanogr.*, **32**, 83-96.
- LEPPARD, G. G. (1985). Transmission Electron Microscopy Applied to Water Fractionation Studies. A New Look at DOC. *Water Poll. Res. J. Can.*, **20**, 100-110.
- LEPPARD, G. G., BUFFLE, J., BAUDAT, R. (1986). A Description of the Aggregation Properties of Aquatic Pedogenic Fulvic Acids. *Water Res.*, **20**, 185-196.

- LEPPARD, G. G., BUFFLE, J., DE VITRE, R., PERRET, D. (1988). *The Ultrastructure and Physical Characteristics of a Distinctive Colloidal Iron Particulate Isolated from a Small Eutrophic Lake*. Arch. Hydrobiol., **113**, 405-424.
- LEPPARD, G. G., MASSALSKI, A., LEAN, D. R. S. (1977). *Electron-Opaque Microscopic Fibrils in Lakes : Their Demonstration, their Biological Derivation and their Potential Significance in the Redistribution of Cations*. Protoplasma, **92**, 289-308.
- LERMAN, A. (1979). *Geochemical Processes*. New York, USA: Wiley-Interscience.
- LIDEN, J. (1983). *Equilibrium Approaches to Natural Water Systems : Part 3. A Study of Equilibrium Reactions of Fe⁺² During its Diffusional Transport through the Anoxic Hypolimnion of an Ice-Covered Lake*. Schweiz. Z. Hydrol., **45**, 411-429.
- LIJKLEMA, L. (1977). *The Role of Iron in the Exchange of Phosphate between Water and Sediment*. H. L. Golterman (Editor), *Interactions between Sediments and Fresh Water*. The Hague, The Netherlands: Junk.
- LIJKLEMA, L. (1980). *Interaction of Orthophosphate with Iron(III) and Aluminium Hydroxides*. Environ. Sci. Technol., **14**, 537-541.
- LOVLEY, D. R., PHILLIPS, E. J. P. (1986). *Organic Matter Mineralization with Reduction of Ferric Iron in Anaerobic Sediments*. Appl. Environ. Microbiol., **51**, 683-689.
- LUTHER, G. W., CHURCH, T. M., GIBLIN, A. E., HOWARTH, R. W. (1986). *Speciation of Dissolved Sulfur in Salt Marshes by Polarographic Methods*. M. L. Sohn (Editor), *Organic Marine Geochemistry*. (ACS Symposium Series **305**). (pp. 340-355). Washington, USA: American Chemical Society.
- LUTHER, G. W., GIBLIN, A. E., VARSOLONA, R. (1985). *Polarographic Analysis of Sulfur Species in Marine Porewaters*. Limnol. Oceanogr., **30**, 727-736.
- MACALADY, D. L., GRANLUND, C. P., GRANLUND, J. G., VERVACKE, S. L. (1982). *On the Presence of Iron(II) in Oxygenated Surface Waters : Analytical Implications*. Water Res., **16**, 1277-1283.
- MANNING, P. G. (1977). *Mössbauer Spectral Studies of Ferric Phosphate Interaction in Sediments Underlying Oxidic Lake Waters*. Can. Miner., **15**, 422-426.
- MANNING, P. G., JONES, W., BIRCHALL, T. (1980). *Mössbauer Spectral Studies of Iron-Enriched Sediments from Hamilton Harbor, Ontario*. Can. Miner., **18**, 291-299.
- MATTHIASSEN, E. (1983). *The Role of Macromolecular Adsorption in Fouling of Ultrafiltration Membranes*. J. Membr. Sci., **16**, 23-36.
- MATTHIASSEN, E., SIVIK, B. (1980). *Concentration Polarization and Fouling*. Desalination, **35**, 59-103.
- MAYER, L. M., LUOTTA, F. P., NORTON, S. A. (1982). *Hypolimnetic Redox and Phosphorus Cycling in Hypereutrophic Lake Sebasticook, Maine*. Water Res., **16**, 1189-1196.
- McKNIGHT, D. M., KIMBALL, B. A., BENCALA, K. E. (1988). *Iron Photoreduction and Oxidation in an Acidic Mountain Stream*. Science, **240**, 637-640.
- McQUEEN, D. J., LEAN, D. R. S., CHARLTON, M. N. (1986). *The Effects of Hypolimnetic Aeration on Iron-Phosphorus Interactions*. Water Res., **20**, 1129-1135.
- MEARES, P. (1976). *The Physical Chemistry of Transport and Separation by Membranes*. P. Meares (Editor), *Membrane Separation Processes*. (pp. 1-38). Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
- MICHAELS, A. S. (1968). *New Separation Technique for the CPI*. Chem. Eng. Prog., **64**, 31-43.
- MILLERO, F. J., SOTOLONGO, S., IZAGUIRRE, M. (1987). *The Oxidation Kinetics of Fe(II) in Seawater*. Geochim. Cosmochim. Acta, **51**, 793-801.
- MOLDNER, K. (1980). *Preparation Techniques for Transmission Electron Microscopy*. Oberkochen, West Germany: Carl Zeiss.
- MOREAU, C. (1989). *Applications of ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy in Environmental Chemistry and Coordination Chemistry*. Doctoral dissertation, University of Geneva, Geneva, Switzerland.

- MORGAN, J. J. (1989).** *Coagulation of Submicron Iron Oxide Particles in Water; Oxide Surface Chemistry in Relation to Particle Kinetics.* EAWAG News, **26/27**, 1-2.
- MORTIMER, C. H. (1941).** *The Exchange of Dissolved Substances Between Mud and Water in Lakes. Parts 1 & 2.* J. Ecol., **29**, 280-329.
- MORTIMER, C. H. (1942).** *The Exchange of Dissolved Substances Between Mud and Water in Lakes. Parts 3 & 4.* J. Ecol., **30**, 147-201.
- MOSS, B. (1980).** *Ecology of Fresh Waters.* Oxford, England: Blackwell Scientific Publications.
- MULLER, E. (1982).** *Puidoux au Coeur de Lavaux.* Puidoux, Switzerland: Commune de Puidoux.
- NEMBRINI, G., BUFFLE, J., HAERDI, W. (1976).** *Voltametric Behavior of Iron(III) Hydrolyzed Solutions and Characterization of the Reducible Species.* J. Colloid Interface Sci., **57**, 327-338.
- NEMBRINI, G., CAPOBIANCO, J. A., GARCIA, J., JACQUET, J.-M. (1982).** *Interaction Between Interstitial Water and Sediment in Two Cores of Lac Léman, Switzerland.* Hydrobiologia, **92**, 363-375.
- NOMIZU, T., GOTO, K., MIZUIKE, A. (1988).** *Electron Microscopy of Nanometer Particles in Freshwater.* Anal. Chem., **60**, 2653-2656.
- NOMIZU, T., MIZUIKE, A. (1986).** *Electron Microscopy of Submicron Particles in Natural Waters : Specimen Preparation by Centrifugation.* Mikrochim. Acta, **1**, 65-72.
- NOMIZU, T., NOZUE, T., MIZUIKE, A. (1987).** *Electron Microscopy of Submicron Particles in Natural Waters : Morphology and Elemental Analysis of Particles in Fresh Waters.* Mikrochim. Acta, **2**, 99-106.
- NYFFELER, U. P., SCHINDLER, P. W., WIRZ, U. E., IMBODEN, D. M. (1983).** *Chemical and Geochemical Studies of Lake Biel : II. A Chemical Approach to Lake Mixing.* Schweiz. Z. Hydrol., **45**, 45-61.
- O'MELIA, C. R. (1985).** *The Influence of Coagulation and Sedimentation on the Fate of Particles, Associated Pollutants, and Nutrients in Lakes.* W. Stumm (Editor), *Chemical Processes in Lakes.* (R. L. Metcalf, W. Stumm, Editors) (Environmental Science and Technology). (pp. 207-224). New York, USA: Wiley-Interscience.
- O'MELIA, C. R. (1987).** *Particle-Particle Interactions.* W. Stumm (Editor), *Aquatic Surface Chemistry.* (R. L. Metcalf, W. Stumm, Editors) (Environmental Science and Technology). (pp. 385-403). New York, USA: Wiley-Interscience.
- O'MELIA, C. R., WEILENMANN, U. (1989).** *Colloidal Stability and Eutrophication.* EAWAG News, **26/27**, 10-12.
- OSAKI, S., KUROKI, Y., MANNEN, N., TAKASHIMA, Y. (1986).** *Determination of Reactive and Total Iron in Fresh Waters Filtered with Various Membranes.* Anal. Sci., **2**, 57-60.
- PANKOW, J. F., MORGAN, J. J. (1979).** *Dissolution of Tetragonal Ferrous Sulfide (Mackinawite) in Anoxic Aqueous Systems. 1 : Dissolution Rate as a Function of pH, Temperature, and Ionic Strength.* Environ. Sci. Technol., **13**, 1248-1255.
- PENNERS, N. H. G. (1985).** *The Preparation and Stability of Homodisperse Colloidal Hematite.* Doctoral dissertation, University of Wageningen, Wageningen, The Netherlands.
- PERRET, D., DE VITRE, R., LEPPARD, G. G., BUFFLE, J. (1989).** *Autochthonous Iron Particles and Colloids in Lakes, or the Need to Develop Particle Analysis Methods.* M. M. Tilzer, C. Serruya (Editors), *Ecological Structure and Function in Large Lakes.* Heidelberg, West Germany: Science Tech. In press
- PESSON, P. (1976).** *La Pollution des Eaux Continentales; Incidence sur les Biocénoses Aquatiques.* Paris, France: Gauthier-Villars.
- POWELL, T., JASSBY, A. (1974).** *The Estimation of Vertical Eddy Diffusivities below the Thermocline in Lakes.* Water Resour. Res., **10**, 191-198.
- PUSCH, W., WALCH, A. (1982).** *Synthetic Membranes; Preparation, Structure, and Application.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **21**, 660-685.

- PYZIK, A. J., SOMMER, S. E. (1981).** *Sedimentary Iron Monosulfides : Kinetics and Mechanism of Formation.* *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 687-698.
- QUAY, P. D., BROECKER, W. S., HESSLEIN, R. H., SCHINDLER, D. W. (1980).** *Vertical Diffusion Rates Determined by Tritium Tracer Experiments in the Thermocline and Hypolimnion of Two Lakes.* *Limnol. Oceanogr.*, **25**, 201-218.
- REPETTO, R. (1985).** *Overview.* R. Repetto (Editor), *The Global Possible.* (pp. 1-30). New Haven, USA: Yale University Press.
- REYNOLDS, C. S., WISEMAN, S. W., GARDNER, W. D. (1980).** *An Annotated Bibliography of Aquatic Sediment Traps and Trapping Methods.* (Occasional Publication **11**). Ambleside, England: Freshwater Biological Association.
- SALBU, B., BJORNSTAD, H. E., LUNDSTROM, N. S., LYDERSEN, E., BREVIK, E. M., RAMBAEK, J. P., PAUS, P. E. (1985).** *Size Fractionation Techniques in the Determination of Elements Associated With Particulate or Colloidal Material in Natural Fresh Waters.* *Talanta*, **32**, 907-913.
- SALIM, R., COOKSEY, B. G. (1981).** *The Effect of Centrifugation on the Suspended Particles of River Waters.* *Water Res.*, **15**, 835-839.
- SALOMONS, W., FORSTNER, U. (1984).** *Metals in the Hydrocycle.* Berlin, West Germany: Springer-Verlag.
- SANTSCHI, P. (1984).** *Particle Flux and Trace Metal Residence Time in Natural Waters.* *Limnol. Oceanogr.*, **29**, 1100-1108.
- SANTSCHI, P. (1986).** *Radionuclides as Tracers for Sedimentation and Remobilization Processes in the Ocean and in Lakes.* P. G. Sly (Editor), *Sediments and Water Interactions.* (pp. 437-449). New York, USA: Springer-Verlag.
- SCHINDLER, P. W. (1981).** *Surface Complexes at Oxide-Water Interfaces.* M. A. Anderson, A. J. Rubin (Editor), *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces.* (pp. 1-50). Michigan, USA: Ann Arbor Science.
- SCHINDLER, P. W., STUMM, W. (1987).** *The Surface Chemistry of Oxides, Hydroxides, and Oxide Minerals.* W. Stumm (Editor), *Aquatic Surface Chemistry.* (R. L. Metcalf, W. Stumm, Editors) (Environmental Science and Technology). (pp. 83-110). New York, USA: Wiley-Interscience.
- SCHINDLER, P. W., WALTI, E., FURST, B. (1976).** *The Role of Surface Hydroxyl Groups in the Surface Chemistry of Metal Oxides.* *Chimia*, **30**, 107-109.
- SCHNEIDER, W. (1988).** *Iron Hydrolysis and the Biochemistry of Iron. The Interplay of Hydroxide and Biogenic Ligands.* *Chimia*, **42**, 9-20.
- SCHNEIDER, W., SCHWYN, B. (1987).** *The Hydrolysis of Iron in Synthetic, Biological, and Aquatic Media.* W. Stumm (Editor), *Aquatic Surface Chemistry.* (R. L. Metcalf, W. Stumm, Editors) (Environmental Science and Technology). (pp. 167-196). New York, USA: Wiley-Interscience.
- SCHWERTMANN, U., FISCHER, W. R. (1973).** *Natural "Amorphous" Ferric Hydroxide.* *Geoderma*, **10**, 237-247.
- SHOLKOVITZ, E. R., COPLAND, D. (1982a).** *The Chemistry of Suspended Matter in Esthwaite Water, a Biologically Productive Lake With Seasonally Anoxic Hypolimnion.* *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 393-410.
- SHOLKOVITZ, E. R., COPLAND, D. (1982b).** *The Major-Element Chemistry of Suspended Particles in the North Basin of Windermere.* *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1921-1930.
- SIGG, L. (1987).** *Surface Chemical Aspects of the Distribution and Fate of Metal Ions in Lakes.* W. Stumm (Editor), *Aquatic Surface Chemistry.* (R. L. Metcalf, W. Stumm, Editors) (Environmental Science and Technology). (pp. 319-349). New York, USA: Wiley-Interscience.
- SIGG, L., STURM, M., KISTLER, D. (1987).** *Vertical Transport of Heavy Metals by Settling Particles in Lake Zurich.* *Limnol. Oceanogr.*, **32**, 112-130.

- SIMPSON, W. R. (1982).** *Particulate Matter in the Oceans; Sampling Methods, Concentration, Size Distribution and Particle Dynamics.* Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev., **20**, 119-172.
- SIMPSON, W. R., GWILLIAM, T. J. P., LAWFORDE, V. A., FASHAM, M. J. R., LEWIS, A. R. (1987).** *In Situ Deep Water Particle Sampler and Real-Time Sensor Package with Data from the Madeira Abyssal Plain.* Deep-Sea Res., **34**, 1477-1497.
- SORENSEN, J. (1982).** *Reduction of Ferric Iron in Anaerobic, Marine Sediment and Interaction with Reduction of Nitrate and Sulfate.* Appl. Environ. Microbiol., **43**, 319-324.
- SOURIRAJAN S., MATSUURA T. (Editors) (1985).** *Reverse Osmosis and Ultrafiltration.* (ACS Symposium Series **281**). Washington, USA: American Chemical Society.
- SPURR, A. R. (1969).** *A Low-Viscosity Epoxy Resin Embedding Medium for Electron Microscopy.* J. Ultrastruct. Res., **26**, 31-43.
- STANTON, M. P., CAPEL, M. J., ARMSTRONG, F. A. J. (1977).** *The Chemical Analysis of Fresh Water.* Can. Fish. Mar. Serv. Misc. Spec. Publ.(2nd ed.). (**25**).
- STAUFFER, R. E., ARMSTRONG, D. E. (1984).** *Lake Mixing and its Relationship to Epilimnetic Phosphorus in Shogawa Lake, Minnesota.* Can. J. Fish. Aquat. Sci., **41**, 57-69.
- STAUFFER, R. E., ARMSTRONG, D. E. (1986).** *Cycling of Iron, Manganese, Silica, Phosphorus, Calcium and Potassium in Two Stratified Basins of Shogawa Lake, Minnesota.* Geochim. Cosmochim. Acta, **50**, 215-229.
- STOKES, G. G. (1851).** *On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums.* Trans. Camb. Philos. Soc., **9**, 8-106.
- STONE, A. T., MORGAN, J. J. (1987).** *Reductive Dissolution of Metal Oxides.* W. Stumm (Editor), *Aquatic Surface Chemistry.* (R. L. Metcalf, W. Stumm, Editors) (Environmental Science and Technology). (pp. 221-254). New York, USA: Wiley-Interscience.
- STOCKEY, L. L. (1970).** *Ferrozine : A New Spectrophotometric Reagent for Iron.* Anal. Chem., **42**, 779-781.
- STUMM, W., FURRER, G. (1987).** *The Dissolution of Oxides and Aluminium Silicates; Examples of Surface-Coordination-Controlled Kinetics.* W. Stumm (Editor), *Aquatic Surface Chemistry.* (R. L. Metcalf, W. Stumm, Editors) (Environmental Science and Technology). (pp. 197-219). New York, USA: Wiley-Interscience.
- STUMM, W., HOHL, H., DALANG, F. (1976).** *Interaction of Metal Ions with Hydrous Oxide Surfaces.* Croatica Chem. Acta, **48**, 491-504.
- STUMM, W., MORGAN, J. J. (1981).** *Aquatic Chemistry.* New York, USA: Wiley-Interscience.
- STUMM, W., O'MELIA, C. R. (1971).** *Chemische und Physikalische Vorgänge bei der Filtration.* (Separatum **423**). Dübendorf, Switzerland: EAWAG/ETH Zürich.
- SUKI, A., FANE, A. G., FELL, C. J. D. (1984).** *Flux Decline in Protein Ultrafiltration.* J. Membr. Sci., **21**, 269-283.
- SULZBERGER, B., SIFFERT, C., STUMM, W. (1988).** *Oberflächen-Koordinationschemie und Redox-Prozesse. Zur Auflösung von Eisen(III)-Oxiden unter Lichteinfluss.* Chimia, **42**, 257-261.
- SULZBERGER, B., SUTER, D., SIFFERT, C., BANWART, S., STUMM, W. (1989).** *Kinetics of Dissolution of Fe(II)(Hydr)Oxides in Natural Waters.* EAWAG News, **26/27**, 18-22.
- SUNDBY, B., ANDERSON, L. G., HALL, P. O. J., IVERFELDT, A., RUTGERS VAN DER LOEFF, M. M., WESTERLUND, S. F. G. (1986).** *The Effect of Oxygen on Release and Uptake of Cobalt, Manganese, Iron and Phosphate at the Sediment-Water Interface.* Geochim. Cosmochim. Acta, **50**, 1281-1288.
- SUNG, W., MORGAN, J. J. (1980).** *Kinetics and Product of Ferrous Iron Oxygenation in Aqueous Systems.* Environ. Sci. Technol., **14**, 561-567.

- SUTER, D., SIFFERT, C., SULZBERGER, B., STUMM, W. (1988). *Catalytic Dissolution of Iron(III)(Hydr)Oxides by Oxalic Acid in the Presence of Fe(II)*. *Naturwissenschaften*, **75**, 571-573.
- TAMURA, H., GOTO, K. Y., T., NAGAYAMA, M. (1974). *Spectrophotometric Determination of Iron(II) with 1,10-Phenanthroline in the Presence of Large Amounts of Iron(III)*. *Talanta*, **21**, 314-318.
- TESSENOW, U. (1974). *Lösungs-, Diffusions- und Sorptionsprozesse in der Oberschicht von Seesedimenten. IV: Reaktionsmechanismen und Gleichgewichte im System Eisen-Mangan-Phosphat im Hinblick auf die Vivianitakkumulation im Ursee*. *Arch. Hydrobiol.*, **47**, 1-79.
- TINGHUI, L., CHAN, K., MATSUURA, T., SOURIRAJAN, S. (1984). *Determination of Interaction Forces and Average Pore Size and Pore Size Distribution and Their Effects on Fouling of Ultrafiltration Membranes*. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 116-124.
- TIPPING, E. (1981). *The Adsorption of Aquatic Humic Substances by Iron Oxides*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 191-199.
- TIPPING, E., COOKE, D. (1982). *The Effects of Adsorbed Humic Substances on the Surface Charge of Goethite (α -FeOOH) in Freshwaters*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 75-80.
- TIPPING, E., WOOF, C., COOKE, D. (1981). *Iron Oxide from a Seasonally Anoxic Lake*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1411-1419.
- TIPPING, E., WOOF, C., OHNSTAD, M. (1982). *Forms of Iron in the Oxygenated Waters of Esthwaite Water, U.K.*. *Hydrobiologia*, **92**, 383-393.
- TIPPING, E., WOOF, C. (1983). *Seasonal Variations in the Concentrations of Humic Substances in a Soft-Water Lake*. *Limnol. Oceanogr.*, **28**, 168-172.
- TRETTIN, D. R., DOSHI, M. R. (1980). *Limiting Flux in Ultrafiltration of Macromolecular Solutions*. *Chem. Eng. Commun.*, **4**, 507-522.
- TRUITT, R. E., WEBER, J. H. (1979). *Trace Metal Ion Filtration Losses at pH 5 and 7*. *Anal. Chem.*, **51**, 2057-2059.
- VERDOUW, H., GONS, H. J., STEENBERGEN, C. L. M. (1987). *Distribution of Particulate Matter in Relation to the Thermal Cycle in Lake Vechten (The Netherlands) : The Significance of Transportation along the Bottom*. *Water Res.*, **21**, 345-351.
- VOLD, R. D., VOLD, M. J. (1983). *Colloid and Interface Chemistry*. Massachusetts, USA: Addison-Wesley.
- VOLLENWEIDER, R. A. (1968). *Recherches sur l'Aménagement de l'Eau. Les Bases Scientifiques de l'Eutrophisation des lacs et des Eaux Courantes, sous l'Aspect Particulier du Phosphore et de l'Azote Comme Facteurs d'Eutrophisation*. Paris, France: OCDE.
- WAGEMANN, R., BRUNSKILL, G. J. (1975). *The Effect of Filter Pore-Size on Analytical Concentrations of Some Trace Elements in Filtrates of Natural Waters*. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **4**, 75-84.
- WAITE, T. D., MOREL, F. M. M. (1984). *Photoreductive Dissolution of Colloidal Iron Oxides in Natural Waters*. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 860-868.
- WEILENMANN, U. (1986). *The Role of Coagulation for the Removal of Particles by Sedimentation in Lakes*. Doctoral dissertation, ETH Zürich, Zürich, Switzerland.
- WEILENMANN, U., O'MELIA, C. R., STUMM, W. (1989). *Particle Transport in Lakes : Models and Measurements*. *Limnol. Oceanogr.*, **34**, 1-18.
- WESTALL, J. C. (1987). *Adsorption Mechanisms in Aquatic Surface Chemistry*. W. Stumm (Editor), *Aquatic Surface Chemistry*. (R. L. Metcalf, W. Stumm, Editors) (Environmental Science and Technology). (pp. 3-32). New York, USA: Wiley-Interscience.
- WIELAND, E., WEHRLI, B., STUMM, W. (1988). *The Coordination Chemistry of Weathering : III. A Generalization on the Dissolution Rates of Minerals*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1969-1981.

WRIGHT, R. F., MATTER, A., SCHWEINGRUBER, M., SIEGENTHALER, U. (1980). *Sedimentation in Lake Biel, an Eutrophic, Hard-Water Lake in Northwestern Switzerland.* Schweiz. Z. Hydrol., **42**, 101-126.

ZALI, O. (1983). *Cycles Chimiques dans un Lac Eutrophe. En Particulier : Espèces du Fe, Mn, S et P dans le Lac de Bret.* Doctoral dissertation, University of Geneva, Geneva, Switzerland.

ZINDER, B., FURRER, G., STUMM, W. (1986). *The Coordination Chemistry of Weathering : II. Dissolution of Fe(III) Oxides.* Geochim. Cosmochim. Acta, **50**, 1861-1869.

ZUMSTEIN, J. (1989). *Circulation des Matières Organiques Pédogènes et Aquogènes dans un Lac Eutrophe.* Doctoral dissertation, University of Geneva, Geneva, Switzerland.

