

Interactions entre fer et matière organique en zone tourbeuse

COUTURE-MONDI Christine (1), MAVROCORDATOS Denis, PERRET Didier & ATTEIA Olivier

*(1) Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne, CH-1015 Lausanne
Centre d'Hydrogéologie, Université de Neuchâtel, CH-2007 Neuchâtel
(Christine.Couture@icma.unil.ch)*

RESUME

L'analyse statistique par TEM-EDS des particules colloïdales observables dans la rivière drainant les tourbières de la Vallée des Ponts (Jura suisse) fait ressortir la présence de particules sphériques (env. 500 nm) composées majoritairement de fer et de calcium. Ces observations ont conduit à l'étude de la zone de transition oxiqve/anoxiqve de la tourbe vers le système de drainage artificiel. Des échantillons aqueux ont été prélevés dans la tourbe, dans le drain et dans la rivière. Les analyses chimiques en solution du pH, de l'oxygène, de la concentration en Fe^{2+} et en Fe_{total} montrent la diminution du rapport Fe^{2+} / Fe_{total} entre la tourbe et le drain, l'oxydation du Fe^{2+} étant liée essentiellement aux conditions d'oxygénation très différentes entre les deux milieux. Parallèlement, les analyses par TEM-EDS montrent la similitude des particules de fer/calcium dans le drain et dans la rivière et mettent en évidence dans la tourbe la présence de particules de taille similaire, sphériques, composées presque exclusivement de carbone. Il semble donc que la matière organique (essentiellement d'origine humique) se trouvant dans la tourbe joue le rôle de site de nucléation privilégiant la précipitation du fer lorsque le milieu se trouve oxygéné, avec adsorption du calcium en surface. Cette hypothèse est fortifiée par une étude plus fine des colloïdes de fer/calcium par STEM-EDS en mode d'imagerie où il apparaît nettement un déficit en fer et en calcium au centre de ces particules. D'autre part, des synthèses de laboratoire menées dans les conditions du milieu naturel, montrent la formation de fer particulaire sur des agglomérats d'acide humique.

INTRODUCTION

Une couleur marron est la caractéristique marquante des eaux provenant de la plupart des zones tourbeuses, indiquant généralement une forte teneur en matière organique ou en fer sous forme dissoute ou colloïdale (Moore, 1988). Le fer et la matière organique sont tous deux reconnus comme jouant un rôle dans la mobilisation et le transport de métaux (Honeyman et Santschi, 1992). Ainsi les zones tourbeuses sont des systèmes potentiellement sensibles aux problèmes de pollution. L'interaction entre le fer et la matière organique en zones tourbeuses a été étudiée notamment par Moore (1988), Heikkinen (1990, 1994) et Pettersson et Bishop (1996). Ces études montrent la forte proportion de fer complexé ou associé sous forme colloïdale, à la matière organique d'origine humique. Toutefois, de par la forte hétérogénéité des échantillons naturels, les analyses globales de la solution rendent difficilement compte des interactions au niveau de la particule individuelle. La microscopie électronique se présente alors comme un précieux outil de travail (Perret *et al.*, 1995).

L'objectif de cette étude est de montrer comment la matière organique d'origine humique intervient dans le processus de formation des particules riches en fer. L'utilisation de la microscopie électronique analytique couplée à des analyses chimiques en solution sur des échantillons du milieu naturel, a permis de montrer la formation de particules riches en fer (100 à 500 nm) entre la tourbe, milieu anoxique, et le système de drainage artificiel, milieu oxygéné. Des synthèses réalisées en laboratoire, reproduisant l'oxydation du Fe^{2+} en Fe (III) en présence d'acide humique dans les conditions du milieu naturel, ont montré que l'acide humique peut jouer le rôle de site de nucléation pour la précipitation du fer.

SITE, MATERIEL ET METHODES

Le site étudié se situe dans le Jura suisse (Vallée des Ponts, Neuchâtel) à une altitude moyenne de 1 000 m. La rivière (Bied) drainant la zone tourbeuse est fortement colorée, indiquant une forte concentration en matière organique (40 mg C/l). Le fer y est aussi présent de façon importante (environ 1 mg/l) par rapport à la valeur moyenne (0,67 mg/l) rencontrée dans les eaux des rivières (Riley et Chester, 1971). Des échantillons d'eau ont été prélevés dans la tourbe (installation d'un piézomètre), dans le système de drainage artificiel circulant au milieu de la tourbe et dans la rivière récoltant ces eaux.

Les mesures de pH (Metrohm 704), d'oxygène dissous (Orbisphere 27141) et de conductivité (WTW-LF 323) ont été effectuées directement sur le terrain, ainsi que la filtration (nitrate de cellulose, 0,2 μ m) des échantillons bruts. Les échantillons ont ensuite été

acidifiés (HCl 10^{-2} M) sauf pour l'analyse UV et pour la préparation des spécimens pour la microscopie.

L'analyse du fer et du calcium a été effectuée par ICP-AES (Perkin-Elmer 1000, Ca = 315,887 nm, Fe = 259,940 nm). Le Fe^{2+} a été déterminé par colorimétrie (Hach DR 2000 ; mesure à 562nm avec la ferrozine; Stookey, 1970; soustraction de l'absorbance causée par la coloration des échantillons). La mesure de l'absorbance UV à 285 nm (Perkin-Elmer Lambda 7) couplée à la mesure du carbone organique total (Shimadzu TOC) permet la mise en évidence du caractère humique de la matière organique (Edwards et Cresser, 1987).

Afin de reproduire les conditions prévalant entre la tourbe et le système de drainage, des synthèses mettant en présence un acide humique (50 mg C/l), des ions Fe^{2+} (1 mg/l), Ca^{2+} (30 mg/l) et Si^{4+} (1 mg/l), ont été effectuées au laboratoire. L'acide humique utilisé pour les synthèses est un standard IHSS (Peat Humic Acid Standard). Avant utilisation, l'acide humique a été remis en solution à pH proche de la neutralité. La source de Fe^{2+} est une solution de sel de Mohr ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$) en milieu acide. Le calcium a été ajouté sous la forme $Ca(HCO_3)_2$ permettant un meilleur contrôle du pH pendant la durée de la synthèse par ajout de CO_2 . Le silicium a été introduit sous la forme $(NH_4)_2F_6Si$. La solution a été désoxygénée ($[O_2] < 0,1$ ppm) par bullage à l'azote avant l'introduction du Fe^{2+} . Durant la synthèse, le pH a été maintenu entre 6,40 et 6,50.

Les spécimens pour la microscopie ont été préparés sur des grilles pour la microscopie électronique à transmission (Cu 200 mesh; recouverte par un film de collodion et un film de carbone) par une méthode d'ultracentrifugation non perturbante (Perret *et al.*, 1991). Les solutions ont ainsi été directement centrifugées sur les grilles dans un rotor à bras inclinables (135 000 g, 1 h). Les analyses élémentaires ont été effectuées par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) en mode spectre (TEM, microscope électronique à transmission; Philips CM 12, source au tungstène, 80 keV, spectromètre EDAX) et en mode imagerie (STEM, microscope électronique à transmission / balayage; Jeol 2010 F, source à canon à émission de champ ; 200 keV, spectromètre Link).

RESULTATS - DISCUSSION

Observations sur le milieu naturel

Afin de montrer la nature de la matière organique aquatique présente dans les eaux de la Vallée des Ponts, des mesures de carbone organique total (COT) et d'absorbance UV ont été effectuées sur des échantillons bruts prélevés en différents points de la vallée. La bonne

corrélation ($r = 0,924$) obtenue sur un nombre élevé de points ($N = 30$) entre COT et UV montre la prédominance de la matière organique d'origine humique. Ce résultat confirme l'impact des tourbières sur la qualité des eaux.

L'étude des interactions entre le fer et la matière organique a été réalisée sur des prélèvements effectués dans la zone de la vallée où les concentrations en matières organiques sont les plus élevées. Des mesures de pH, d'oxygène dissous et de conductivité ont été effectuées entre la tourbe et la rivière (Fig. 1a,b,c respectivement). Ces mesures montrent une forte oxygénation du milieu entre la tourbe et le système de drainage alors que le pH et la conductivité n'évoluent que très peu. Parallèlement, le pourcentage de fer particulaire augmente nettement (Fig. 1d), indiquant une formation de fer particulaire lors de l'oxygénation du milieu.

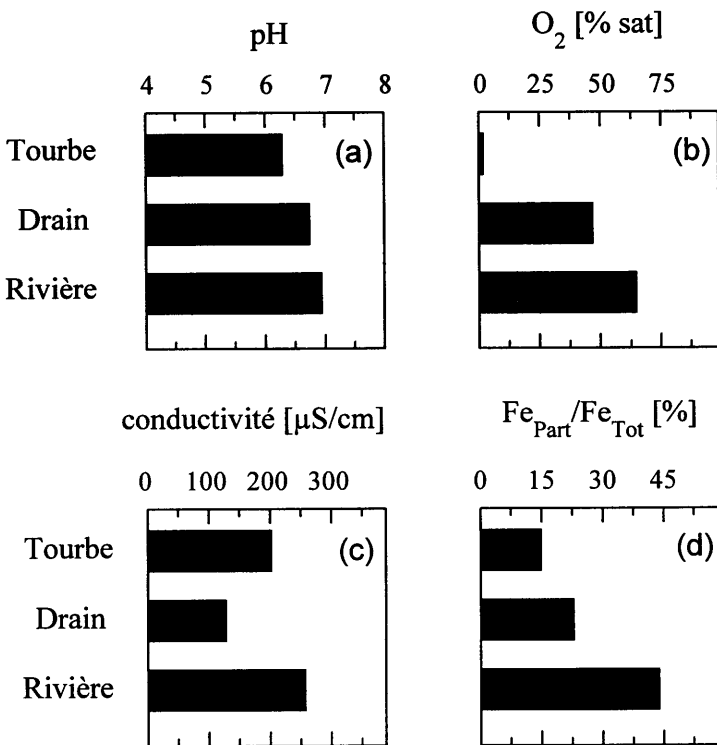
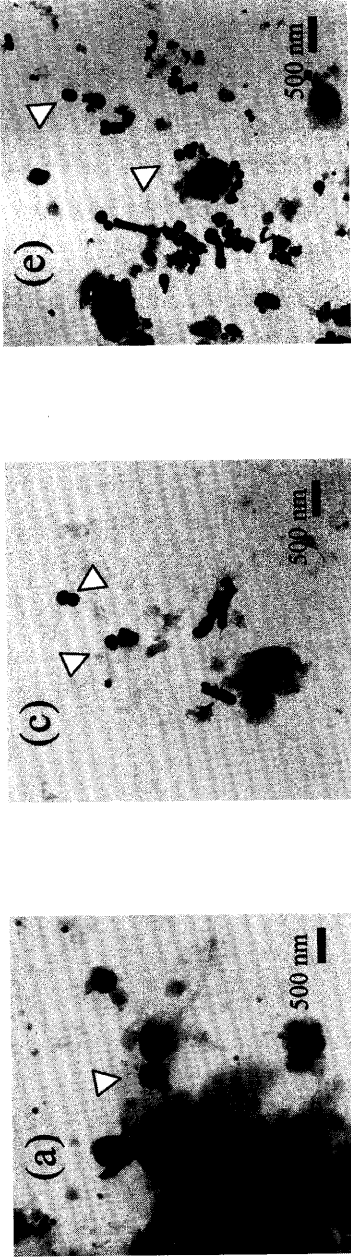


Figure 1 : Evolution du pH (a), du pourcentage de saturation en oxygène (b), de la conductivité (c) et du pourcentage de fer particulaire ($> 0,2 \mu\text{m}$) (d) entre la tourbe, le système de drainage et la rivière.



Rivière

Drain

Tourbe

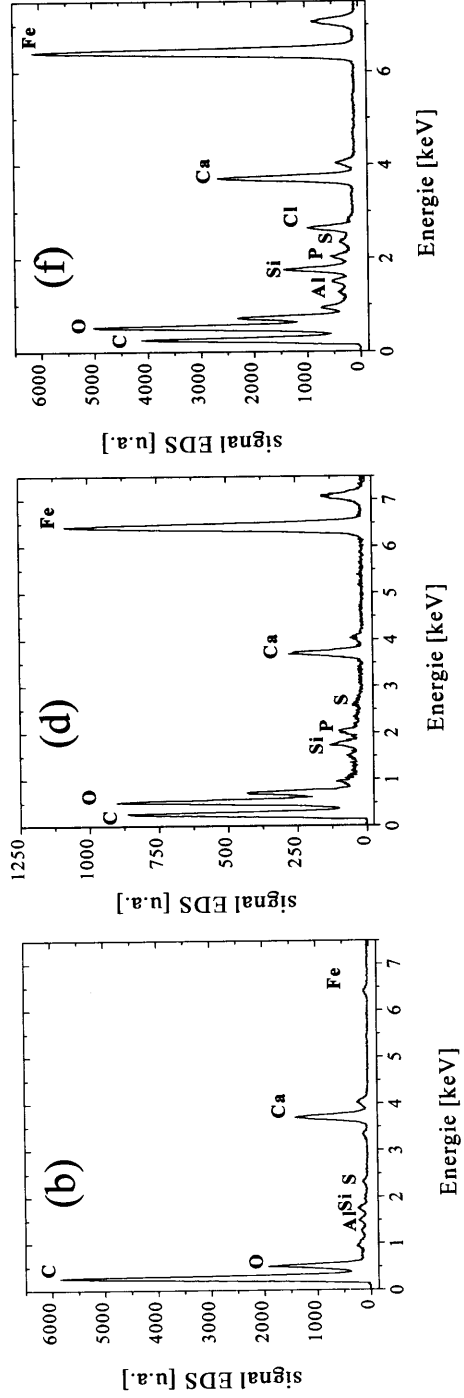


Figure 2. Micrographie de particules typiques dans la tourbe (a), dans le drain (c) et dans la rivière (e). Spectres obtenus par TEM-EDS (b, d, f) correspondant sur les micrographies aux particules sphériques et denses aux électrons. Seules les raies d'émission K_{α} des éléments sont indiquées.

En comparaison avec les analyses chimiques en solution, les échantillons bruts ont été observés par microscopie électronique à transmission. Dans la tourbe, des particules globulaires (de 0,4 à 1 μm) se détachent d'amas plus informes (Fig. 2a). La composition de ces globules a été déterminée par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS). Les spectres obtenus montrent clairement la nature organique de ces entités (Fig. 2b). Dans le drain et dans la rivière (Fig. 2c,e), des particules sphériques riches en fer et en calcium mais aussi en carbone et en oxygène (Fig. 2d,f) sont observées. Ces particules sont très semblables en forme, en taille et en composition dans le drain et dans la rivière.

Une étude statistique de la nature des particules colloïdales rencontrées dans le drain et dans la rivière a été réalisée afin de montrer la représentativité quantitative des particules observées précédemment. La distribution a été effectuée sur un total de 200 particules. Ces dernières ont été classées en fonction de leur taille et de leur composition en éléments majeurs. La figure 3 montre la très grande prédominance des particules Fe-Ca dans le drain et dans la rivière (> 50% du nombre total de particules). Il apparaît également que ces particules représentent la forme principale du fer particulaire dans le milieu.

L'utilisation d'un STEM-EDS a permis d'effectuer une cartographie élémentaire des particules Fe-Ca de la rivière. Par cette méthode, le fer et le calcium ont pu être localisés dans la particule ; le carbone n'a pas pu l'être, car l'analyse par EDS ne permet pas la détermination

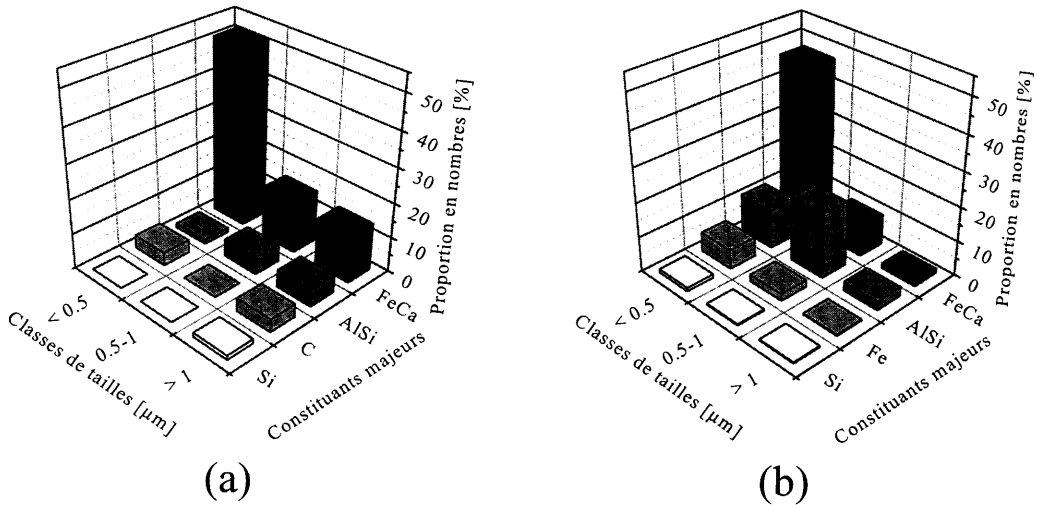


Figure 3 : Caractérisation des particules colloïdales dans le drain (a) et dans la rivière (b). Analyse statistique réalisée sur un total de 200 particules par TEM-EDS.

des éléments légers ($Z < 13$). Le résultat se présente sous la forme d'une image électronique localisant l'élément dans la particule, avec une intensité de signal proportionnelle à sa concentration (Reed, 1993). L'analyse révèle que les cartes du fer et du calcium se confondent et que ces deux éléments sont concentrés à l'extérieur de la particule alors que le cœur de la particule présente un déficit (Fig. 4).

L'ensemble des observations, tant au niveau de la solution qu'au niveau microscopique, conduit à l'hypothèse que la formation du fer particulaire a lieu dans le système de drainage lors de l'oxygénation du milieu. Le fer précipite alors sous la forme d'entités globulaires riches également en calcium et en carbone. De plus, la répartition spatiale du fer et du calcium sur ces particules tend à montrer que cette précipitation s'effectue sur un "support" certainement d'origine organique. La présence dans la tourbe d'entités globulaires

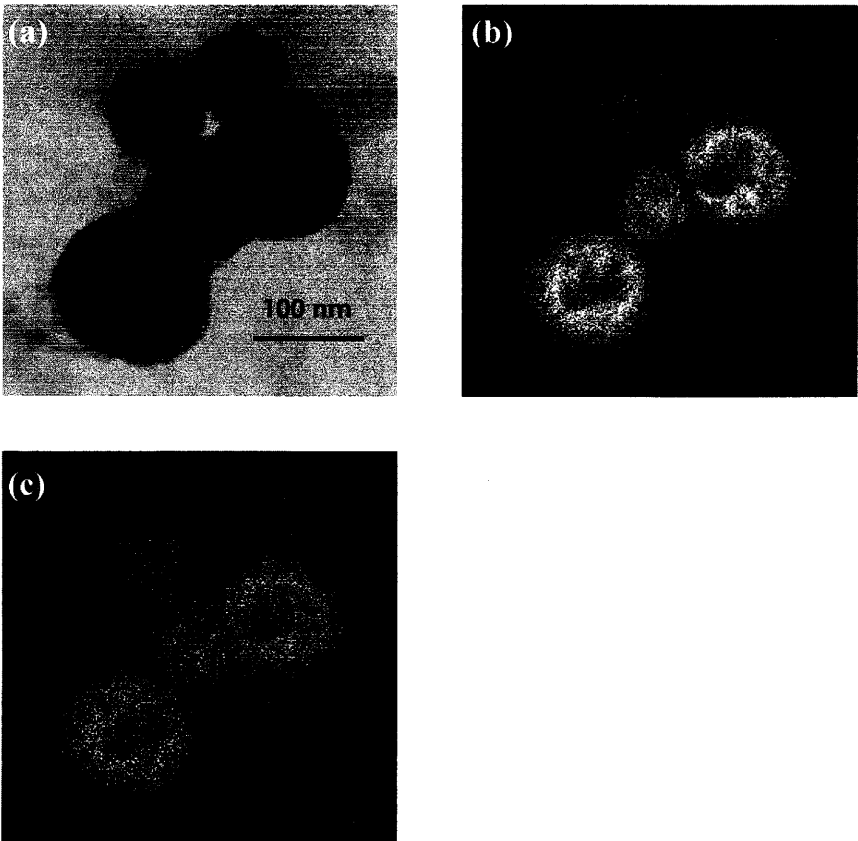


Figure 4 : Cartographie élémentaire par STEM-EDS des particules sphériques électron-denses échantillonnées dans la rivière; image TEM (a), carte du fer (b), carte du calcium (c).

organiques de taille similaire fait supposer que ces dernières pourraient agir comme sites de nucléation.

Simulation des conditions naturelles en laboratoire

Afin de déterminer le rôle de la matière organique d'origine humique dans la précipitation du fer, des synthèses ont été menées en laboratoire, mettant en présence un acide humique, du fer, du calcium et du silicium et simulant l'oxygénation du milieu à pH constant. La formation de fer particulaire se fait parallèlement à l'oxydation du Fe(II). On notera cependant qu'en début de synthèse, 65% du fer se trouve déjà sous forme particulaire. L'analyse par TEM-EDS a été faite sur un prélèvement effectué au bout de 5 jours d'oxygénation. La matière organique se présente alors sous la forme de fines fibrilles entremêlées sur lesquelles se distinguent localement des amas plus compacts et de densité électronique plus élevée (Fig. 5a). L'analyse par EDS montre clairement la présence en fer dans la partie fortement électron-dense (Fig. 5c), indiquant vraisemblablement la formation d'hydroxyde de fer. De plus, le faible signal de fer sur la partie faiblement électron-dense (Fig. 5b) indique que le fer peut également se trouver sous la forme complexée à l'acide humique, expliquant ainsi la forte proportion de fer particulaire en début de synthèse alors que le milieu est non oxygéné.

CONCLUSION – PERSPECTIVES

Cette étude a montré que les acides humiques placés dans les conditions du milieu naturel peuvent non seulement complexer le fer mais également agir comme sites de nucléation lors de la formation de fer particulaire. En outre dans le milieu naturel, la matière organique des tourbières (vraisemblablement d'origine humique) semblent également agir comme site de nucléation. Des travaux sont en cours afin de déterminer la nature du cœur des particules riches en fer qui se forment en abondance dans le milieu étudié. L'utilisation de la spectrométrie à perte d'énergie électronique (EELS), adaptée à l'analyse d'éléments légers comme le carbone, devrait permettre d'affiner cette étude. Des synthèses en laboratoires à partir d'échantillons d'eau de la tourbe sont également envisagées.

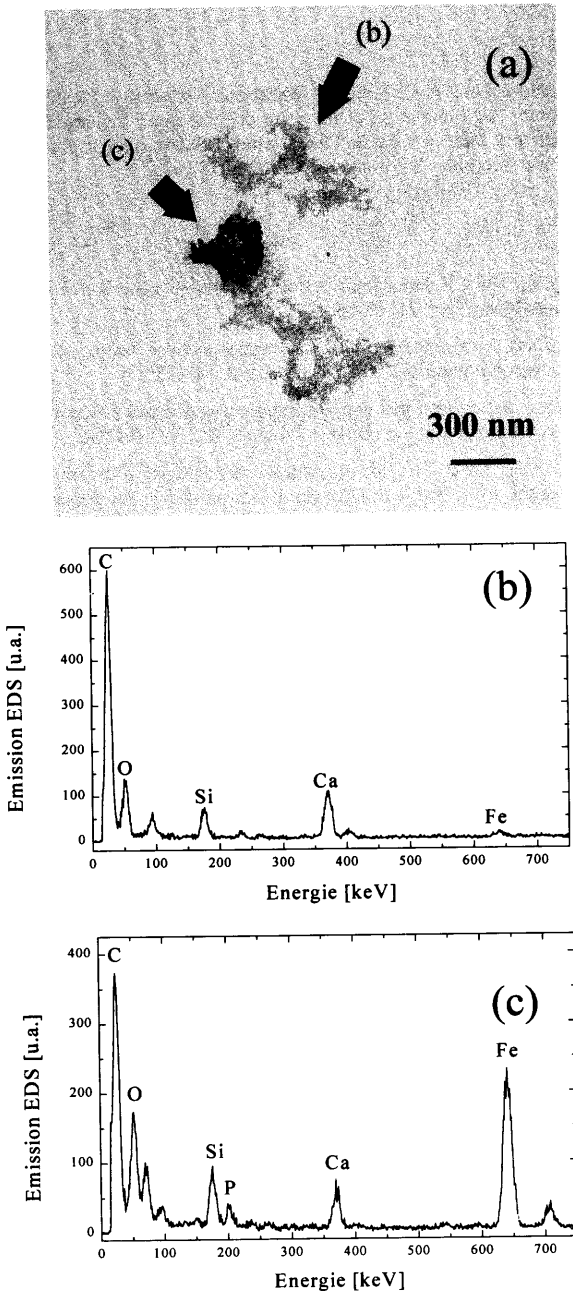


Figure 5 : Micrographie (a) d'un amas fibrillaire d'acides humiques 5 jours après l'oxygénation totale de la solution synthétique; (b) spectre TEM-EDS effectué dans la partie faiblement électron-dense de l'amas, (c) spectre effectué dans la partie fortement électron-dense de l'amas.

REMERCIEMENTS

Nous sommes reconnaissants au Prof. G.G. Leppard (McMaster University, Hamilton, Canada) et au Dr S. Fakan (Centre de Microscopie Electronique de l'Université de Lausanne, Lausanne; Suisse) pour l'accès aux microscopes. Ces recherches sont financées par le Fond National Suisse pour la Recherche Scientifique (#20-42250.94) et par le Programme Prioritaire Environnement (#50-39142.93).

REFERENCES

- EDWARDS A.C., CRESSER M.S., 1987. Relationships between ultraviolet absorbance and total organic carbon in two upland catchments, *Water Res.*, 21, 49-56.
- HEIKKINEN K., 1990. Transport of organic and inorganic matter in river, brook and peat mining water in the drainage basin of the river Kiiminkijoki. *Aqua Fennica*, 20, 143-155.
- HEIKKINEN K., 1994. Organic matter, iron and nutrient transport and nature of dissolved organic matter in the drainage basin of a boreal humic river in northern Finland. *Sci. Tot. Environ.*, 152, 81-89.
- HONEYMAN B.D., SANTSCHI P.H., 1992. The role of particles and colloids in the transport of radionuclides and trace metals in the oceans, In: J. Buffle & H.P. van Leeuwen (Eds): *Environmental particles*. Volume 1, Lewis Publisher, 379-423.
- MOORE T.R., 1988. Dissolved iron and organic matter in northern peatlands. *Soil Sci.*, 145, 70-76.
- PERRET D., LEPPARD G.G., MÜLLER M., BELZILE N., DE VITRE R., BUFFLE J., 1991. Electron microscopy of aquatic colloids: non perturbing preparation of specimens in the field. *Water Res.*, 25, 1333-1343.
- PERRET D., LIENEMANN C.P., MAVROCORDATOS D., 1995. EELS-ESI identification of heterogeneous suspensions of aquatic microparticles. *Microsc. Microanal. Microstruct.*, 6, 41-51.
- PETTERSSON C., BISHOP K., 1996. Seasonal variations of total organic carbon, iron and aluminium on the svartberget catchment in northern Sweden. *Environ. Int.*, 22, 541-549.
- REED S.J.B., 1993. *Electron microprobe analysis*. 2nd Edition, Cambridge.
- RILEY J.P., CHESTER R., 1971. *Introduction to marine chemistry*. Academic Press.
- STOOKEY L.L., 1970. Ferrozine: A new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.*, 42, 779-781.