UNIVERSITE DE LAUSANNE

FACULTE DES SCIENCES

# FORMATION ET DEVENIR DE COLLOIDES ASSOCIANT MATIERE ORGANIQUE ET FER DANS LES EAUX DRAINANT LES TOURBIERES D'UN BASSIN KARSTIQUE : ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET MICROSCOPIQUE

Thèse de doctorat

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne par

Christine Mondi

Titulaire d'un DEA en Sciences de l'Eau et Aménagement
École des Mines de Paris (France)

Jury :

Prof. Rose-Marie Hofer, Président
Prof. Jean-Claude Bünzli, Rapporteur
Prof. François Zwahlen, Directeur de thèse
Dr. Didier Perret, Expert
Prof. Olivier Atteia, Expert
Prof. Jacques Buffle, Expert
Prof. Jean-Yves Bottero, Expert

LAUSANNE
1999

UNIVERSITE DE LAUSANNE

FACULTE DES SCIENCES

FACULTE DES SCIENCES

# FORMATION ET DEVENIR DE COLLOIDES ASSOCIANT MATIERE ORGANIQUE ET FER DANS LES EAUX DRAINANT LES TOURBIERES D'UN BASSIN KARSTIQUE : ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET MICROSCOPIQUE

Thèse de doctorat

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne par

Christine Mondi

Titulaire d'un DEA en Sciences de l'Eau et Aménagement
École des Mines de Paris (France)

Bibliothèque commune
de chimie UNIL-EPFL
Bâtiment de chimie UNIL
CH-1015 Lausanne

Jury :

Prof. Rose-Marie Hofer, Président
Prof. Jean-Claude Bünzli, Rapporteur
Prof. François Zwahlen, Directeur de thèse
Dr. Didier Perret, Expert
Prof. Olivier Atteia, Expert
Prof. Jacques Buffle, Expert
Prof. Jean-Yves Bottero, Expert

GR-52
328

LAUSANNE
1999

UNIVERSITE DE LAUSANNE

**Faculté des sciences**

# Imprimatur

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de

| | | |
|---|---|---|
| Président | Madame Prof. | Rose-Marie **Hofer** |
| Directeur de thèse | Monsieur Prof. | François **Zwahlen** |
| Rapporteur | Monsieur Prof. | Jean-Claude **Bünzli** |
| Experts | Monsieur Prof. | Olivier **Atteia** |
| | Monsieur Prof. | Jacques **Buffle** |
| | Monsieur Prof. | Jean-Yves **Bottero** |
| | Monsieur Dr | Didier **Perret** |

le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de

**Madame Christine Mondi**

Titulaire d'un DEA en Sciences de l'Eau de l'Ecole des Mines de Paris, France

intitulée

**Formation et devenir des colloïdes associant matière organique et fer dans les eaux drainant les tourbières d'un bassin karstique: Etude physico-chimique et microscopique**

Lausanne, le 8 octobre 1999

pour Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. Hofer

Prof. Rose-Marie Hofer

Ce travail a été effectué à l'Institut de Chimie Minérale et Analytique (ICMA) de l'Université de Lausanne, en étroite collaboration avec le Centre d'Hydrogéologie de l'Université de Neuchâtel (CHYN). Cette collaboration est issue du Programme PACT (Physico-chemical Aspect of Colloïdal Transport in a karst aquifer), financé par le Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique (FNRS). Je tiens par ces quelques lignes à remercier les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Ma profonde reconnaissance va tout d'abord au Docteur Didier Perret, responsable du Groupe de Chimie Analytique et Environnementale de l'ICMA, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Le non renouvellement possible de son contrat à l'Université de Lausanne l'a contraint à changer sa thématique de recherche personnelle dès la deuxième année de ce travail et à stopper le développement du groupe. Il m'a cependant été possible de rester dans le laboratoire. Un grand merci pour sa ténacité.

Je tiens à remercier également le Professeur Olivier Atteia, au début de ce projet maître assistant au CHYN et nouvellement professeur à l'Institut de Géo-Ingénierie-Développement (EGID) de l'Université de Bordeaux III, pour avoir accepté la co-direction de ce travail afin d'associer l'Hydrogéologie à la chimie et vice versa! Son aide a notamment été précieuse pour la mise au point de techniques de prélèvements.

Un grand merci également au Professeur François Zwhalen, Directeur du CHYN, pour s'être lancé dans ce programme vaste et ambitieux qu'est le programme PACT.

Ma gratitude va également au Professeur Jean-Yves Bottero, directeur du Groupe de l'Eau et des Solides Divisés au sein du Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement (CEREGE) de l'Université d'Aix-Marseille III, ainsi qu'au Professeur Jacques Buffle, directeur du Groupe de Biophysico-Chimie et Chimie Analytique de l'Environnement (CABE) de la section de Chimie de l'Université de Genève, pour m'avoir fait l'honneur d'expertiser ce travail.

Je tiens à remercier également le Professeur Jean-Claude Bünzli, directeur du Groupe de Chimie de Coordination des Eléments f au sein de l'ICMA, pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse pour l'Université de Lausanne, ainsi que la Professeur Rose-marie Hofer, responsable du Groupe de Biologie Structurale au sein de l'Institut de Biologie et de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne, pour avoir, en tant que représentante du doyen de la faculté des sciences, accepté de présider ce Jury.

Mes plus sincères remerciements vont également à tous ceux et celles qui

ont contribué à l'avancement de ces travaux par leur amitié, leurs connaissances et/ou leur savoir faire :

En premier lieu Franco Ardisonni, du Centre de Microscopie électronique de l'Université de Lausanne, qui m'a permis de devenir "autonome". Je salue sa patience, sa gentillesse et sa disponibilité. Egalement les Docteurs Klaus Leifer et Laurent Sagalowicz de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. pour leur précieuse collaboration lors des analyses par EELS sur un microscope à haute résolution.

Mes "prédécesseurs" dans le groupe, les Docteurs Charles-Philippe Lienemann et Denis Mavrocordatos, pour m'avoir initiée à la caractérisation des colloïdes par microscopie électronique. Avec les différents stagiaires. je pense notamment à Sébastien, André, Vincent, Christian et Elena. ils ont contribué à une bonne ambiance dans le "labo" et en dehors (le restaurant "chez Rochat" restera un moment fort). Je remercie également plus particulièrement Erwin Ilegems pour avoir brillamment travailler sur les synthèses du fer colloïdal lors de son travail d'approfondissement.

Le Professeur Jean-Michel Gobat de l'Université de Neuchâtel. grand spécialiste des tourbières, pour le temps qu'il a pris pour nous faciliter la compréhension de ces écosytèmes si particuliers.

Annette Hofmann (Université de Cardiff), Claire Chenu (INRA versailles), Philipp Steinmann (Université de Neuchâtel) et Hugh Powell (Université de Lausanne) pour leur aide à la compréhension des mécanismes liés au fer, aux argiles et à leurs interactions avec la matière organique.

Je ne saurais oublier mes collègues proches de l'ICMA et du CHYN pour les bons moments passés ensemble.

Je n'oublierai pas non plus la personne qui m'a encadrée durant mon travail de DEA et qui m'a mise sur le chemin des colloïdes, merci à Jan van der lee (Ecole des Mines de Paris).

Finalement (mais en premier dans mon coeur), mon mari, Luigi, qui m'a secondé durant ces longues années d'études et de séparation. Par son soutien et son amour, il a largement contribué à la réalisation de cette thèse, que je lui dédie.

## Résumé

L'étude des colloïdes en milieu aquatique est nécessaire à l'appréhension de nombreuses problématiques environnementales, particulièrement celles concernant les cycles d'éléments chimiques vitaux ou d'éléments toxiques à l'état de traces. Les colloïdes se définissent en fonction de leur taille, dans le but de distinguer leur mode de transport dans l'eau par rapport à celui de la phase dissoute (inférieure au nanomètre) et à celui de particules plus larges (supérieures au micromètre). Cette définition ne tient cependant pas compte des compositions et des réactivités chimiques très différentes qui peuvent exister entre les colloïdes. Ce terme recouvre en effet de nombreuses entités telles que la matière organique, les bactéries, les oxydes de fer ou d'aluminium, les argiles, etc. . L'utilisation de la microscopie électronique analytique (TEM-EDS, TEM-EELS) associée à des analyses chimiques en solution, nous a permis d'étudier le comportement sélectif d'un type de colloïdes en milieu naturel.

Le site étudié est le bassin versant de la source de la Noiraigue (Jura suisse). La source est alimentée par les eaux provenant de la Vallée-des-Ponts, fortement chargées en matières organiques de type humique provenant de sols tourbeux. L'impact de ces sols sur la qualité physico-chimique des eaux superficielles de la vallée est accentué par un important réseau de drainage. La distribution des espèces particulaires, établie par TEM-EDS en différents points du bassin de la Noiraigue (Drain, Petit Bied, Grand Bied, Source) a fait apparaître une forte prédominance de colloïdes associant matière organique et fer de taille inférieure à 500 nm dans les eaux provenant des tourbières les moins altérées par l'activité agricole. L'utilisation de la spectrométrie à perte d'énergie couplée à un microscope électronique à transmission (TEM-EELS) a permis de montrer la forte proportion de carbone dans ces particules par rapport au fer (rapport 1 à 20 en pourcentages atomiques) et une composition non homogène à l'intérieur de la particule avec des zones de 5 à 30 nm plus riches en fer. Ces observations, couplées à celles obtenues par microscopie à balayage, montrant une surface présentant des nanogranules de taille semblable, indiquent que le fer occupe des zones privilégiées sur un "noyau" organique. La présence de colloïdes organiques de taille et de morphologie similaires dans les eaux interstitielles de la tourbe, indique qu'ils pourraient jouer le rôle de support lors de la précipitation du Fe(III). Afin de vérifier cette hypothèse, les conditions du milieu naturel ont été simulées en oxygénant une solution synthétique mettant en présence acides humiques et $Fe^{2+}$. Elles montrent que la matière organique peut effectivement agir comme site de nucléation mais que cela nécessite une complexation du

$Fe^{2+}$ à la matière organique. Cela renforce le rôle joué par les entités globulaires observées dans la tourbe.

Dans un second temps, cette étude a eu pour but de déterminer le devenir du fer associé à la matière organique, au sein du réseau karstique. Ces entités forment en effet l'espèce colloïdale prédominante dans les eaux du Bied. Nous avons montré par une estimation du bilan entre les entrées dans l'aquifère et la résurgence de la Noiraigue , que le fer est retenu fortement dans le karst en période de basses eaux. Le suivi de plusieurs crues à la résurgence de la Noiraigue a toutefois mis en évidence une remobilisation du fer avec une augmentation du débit. Ce comportement du fer a pu être relié à sa capacité d'agrégation par des expériences menées en laboratoire (échantillons du Bied), ainsi que par des observations microscopiques (échantillons prélevés à la source lors d'une crue). Ces dernières ont fait apparaître en parallèle aux analyses chimiques en solution, une étroite corrélation entre le fer et les argiles au moment des crues. La description des associations entre le fer et les argiles par microscopie électronique, entre les eaux du Bied et celles de la Noiraigue, indique également que des processus de transformation du fer colloïdal (dissolution/précipitation) ont vraisemblablement eu lieu.

# Table des matières


**1 Introduction** **1**

1.1 Contexte de l'étude . . . . . 1

1.1.1 Les colloïdes . . . . . 1

1.1.2 Site étudié . . . . . 2

1.2 Interactions entre le fer colloïdal et la matière organique . . . 3

1.3 Buts et structure de l'étude . . . . . 8

**2 Site étudié** **9**

2.1 Descriptif . . . . . 9

2.1.1 Situation géographique . . . . . 9

2.1.2 Géologie du site . . . . . 9

2.1.3 Les tourbières de la Vallée-des-Ponts . . . . . 10

2.1.4 Hydrologie du site . . . . . 11

2.1.5 Hydrogéologie du site . . . . . 12

2.2 Points de prélèvement . . . . . 13

2.2.1 Distribution des formes du fer dans les eaux superficielles du Bied (Vallée-des-Ponts) . . . . . 13

2.2.2 Étude du mode de formation du fer colloïdal au niveau des tourbières secondaires . . . . . 15

2.2.3 Devenir du fer au travers du système karstique . . . . . 16

**3 Matériel et méthodes** **19**

3.1 Méthodologie . . . . . 19

3.1.1 Étude du fer dans les eaux superficielles du Bied . . . . 20

3.1.2 Tourbières de la Vallée-des-Ponts . . . . . 21

3.1.3 Échantillonnage des crues à la source de la Noiraigue . 22

3.2 Mesures des débits . . . . . 22

3.2.1 Mesures des débits à la source de la Noiraigue . . . . . 23

3.2.2 Mesures des débits à la station Bied Bois du Petit Bied 23

3.2.3 Mesures des débits à la station Bied Agricole du Grand Bied . . . . . 24

3.2.4 Préparation des spécimens pour la microscopie à transmission . . . . . 25
3.2.5 Préparation des spécimens pour la microscopie à balayage 27
3.3 Analyses chimiques par voie humide . . . . . 27
3.3.1 Préparation de solutions standards . . . . . 28
3.3.2 Analyses élémentaires . . . . . 29
3.3.3 Matière organique . . . . . 30
3.3.4 Carbone inorganique . . . . . 30
3.3.5 Fe(II) par colorimétrie . . . . . 30
3.4 Microscopie électronique . . . . . 35
3.4.1 Principe de l'imagerie en microscopie électronique . . . 35
3.4.2 Appareillage . . . . . 37
3.4.3 Analyse élémentaire . . . . . 38
3.4.4 Microscopes utilisés et analyses élémentaires . . . . . 44

**4 Distribution des formes chimiques du fer dans la Vallée-des-Ponts** 49 57
4.1 Analyses physico-chimiques . . . . . 49
4.1.1 Caractéristiques générales . . . . . 49
4.1.2 La matière organique . . . . . 52
4.1.3 Spéciation du fer dans les eaux du Bied . . . . . 55
4.2 Description des espèces colloïdales du fer dans les eaux du Bied 59
4.2.1 Prédominance numérique de colloïdes contenant du fer 59
4.2.2 Description des espèces colloïdales de fer . . . . . 62
4.3 Conclusions . . . . . 68
4.3.1 Analyses physico-chimiques en solution . . . . . 68
4.3.2 Analyses par microscopie électronique . . . . . 68

**5 Formation de fer particulaire en zone tourbeuse** 73 89
5.1 Evolution des paramètres physico-chimiques entre le sol tourbeux et la rivière du Petit Bied . . . . . 73
5.1.1 Tourbières secondaires . . . . . 73
5.1.2 Résultats Drain et Petit Bied . . . . . 79
5.1.3 Conclusions . . . . . 81
5.2 Étude de la phase particulaire par microscopie électronique, entre le sol tourbeux et la rivière du Petit Bied . . . . . 82
5.2.1 Tourbe . . . . . 82
5.2.2 Système de drainage . . . . . 88
5.2.3 Description des espèces globulaires MO-FeCa . . . . . 89
5.2.4 De la tourbe à la rivière . . . . . 99
5.3 Synthèses . . . . . 102

5.3.1 Conditions expérimentales . . . . . 102
5.3.2 Résultats des analyses chimiques par voie humide . . . 105
5.3.3 Résultats des analyses par microscopie électronique . . 109
5.3.4 Conclusions des synthèses . . . . . 111
5.4 Hypothèses de formation . . . . . 113

**6 Devenir du fer au travers du réseau karstique 115**
6.1 Bilan des entrées du fer par le Bied . . . . . 115
6.1.1 Spéciation du fer . . . . . 115
6.1.2 Flux minimal de fer pénétrant le réseau karstique par la doline du Voisinage . . . . . 117
6.2 Transport du fer colloïdal au sein du réseau karstique . . . . . 120
6.2.1 Écoulement des eaux dans le karst . . . . . 120
6.2.2 Transport de colloïdes dans un réseau karstique . . . . 121
6.2.3 Capacité d'agrégation du fer colloïdal . . . . . 123
6.3 Bilan des sorties du fer par la source de la Noiraigue . . . . . 125
6.3.1 Analyses physico-chimiques des eaux . . . . . 125
6.3.2 Bilan quantitatif du fer en période d'étiage . . . . . 128
6.3.3 Comportement particulier du fer en période de crues . 129
6.4 Analyses par microscopie électronique . . . . . 131
6.4.1 Étude statistique des colloïdes à la source de la Noiraigue 131
6.4.2 Description des particules de type Argile-FeCa . . . . . 134
6.5 Conclusions . . . . . 138

**7 Conclusions générales 141**
7.1 Modélisation du transport des colloïdes . . . . . 141
7.2 Devenir du fer colloïdal en réseau karstique . . . . . 142
7.2.1 Aspect quantitatif . . . . . 142
7.2.2 Transformation du fer colloïdal . . . . . 143
7.2.3 Perspectives . . . . . 143
7.3 Formation d'entités mixtes associant matière organique et fer . 144
7.3.1 Distribution statistique . . . . . 144
7.3.2 Description des espèces globulaires MO-FeCa . . . . . 144
7.3.3 Mode de formation . . . . . 145
7.3.4 Interactions entre le fer et la matière organique . . . . 145
7.3.5 Perspectives . . . . . 146

**A Analyses physico-chimiques des échantillons en solution 155**
A.1 Petit Bied . . . . . 155
A.2 Grand Bied . . . . . 155
A.3 Source de la Noiraigue . . . . . 155

**B Analyses des colloïdes par TEM-EDS** **157**
B.1 Codification des entités analysées . . . . . 157
B.2 Entités globulaires de la tourbe (échantillons des piezomètres P2, P3, P4 et P5): . . . . . 157
B.3 Echantillons du système de drainage (Drain1) . . . . . 157
B.4 Echantillons du Petit Bied (PB2) . . . . . 157
B.5 Echantillons du Grand Bied (GB3) . . . . . 157
B.6 Echantillons à la source de la Noiraigue (étiage) . . . . . 157
B.7 Echantillons à la source de la Noiraigue (crue) . . . . . 157

**C Influence du film support en collodion/carbone sur la mesure des pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS** **161**
C.1 Influence du film support sur l'intensité du signal de carbone mesuré dans le spécimen . . . . . 161
C.2 Influence du film support sur la valeur du rapport Ca/C ou Fe/C . . . . . 162

**D Calcul du flux de fer à la source de la Noiraigue (épisode de crue du 10 au 23 septembre 1998)** **163**

**E Données en continue sur le bassin de la Noiraigue** **165**
E.1 Période du 1.01.96 au 1.07.96 . . . . . 165
E.2 Période du 1.07.96 au 1.01.97 . . . . . 165
E.3 Période du 1.01.97 au 1.07.97 . . . . . 165
E.4 Période du 1.07.97 au 1.01.98 . . . . . 165
E.5 Période du 1.01.98 au 1.07.98 . . . . . 165

# Chapitre 1

# Introduction

## 1.1 Contexte de l'étude

### 1.1.1 Les colloïdes

Il est reconnu que de larges proportions de composés vitaux ou toxiques dans les systèmes aquatiques (eaux superficielles, sédiments, sols, eaux souterraines, océans), sont associés avec la matière colloïdale ou particulaire (McCarthy et Zachara [90]), Sigg *et al.* [116]). La circulation de ces composés, et par conséquent leur impact sur la biosphère, ne peuvent être compris que si les caractéristiques physico-chimiques de la matière qui les transporte sont connues. C'est pourquoi, depuis plusieurs années, l'intérêt porté aux phases colloïdales et particulaires va croissant.

Les termes colloïdes et particules rassemblent sous le même mot générique une multitude d'entités de nature très différente (micro-organismes, débris biologiques, oxydes de fer, d'aluminium, de manganèse, carbonates, argiles, matières organiques, ...), ayant pour point commun leur domaine de tailles. Les colloïdes sont généralement définis entre 1 nm et 1 $\mu$m, et les particules correspondent à des entités de tailles supérieures.

Cette distinction permet de différencier leur mode de transport dans les eaux de surface ou en milieux poreux. Les colloïdes, de par leur petite taille, sont, en première approximation, moins soumis à la sédimentation (eaux de surface) et à la filtration (milieux souterrains poreux "modèle"[1]) que les particules. Cette nomenclature ne permet cependant pas de distinguer, dans chaque catégorie de tailles, les différences de réactivités chimiques vis-

1. On peut également distinguer le cas où, en présence de canaux à écoulement préférentiel, les particules de plus grandes dimensions circulent plus rapidement que les plus petites qui s'accumulent dans les micro-porosités.

à-vis des éléments en solution. Dans le but de caractériser les colloïdes et leurs modes d'interaction avec leur milieu environnant, il est donc important d'avoir accès à des méthodes apportant des informations tant sur leur taille que sur leurs propriétés bio-physico-chimiques.

Cette opération peut cependant être rendue très délicate en milieu naturel, en raison de la forte hétérogénéité des échantillons. L'application de méthodes d'analyses chimiques sur des solutions filtrées ou ultrafiltrées ne peut malheureusement apporter que des informations globales sur des entités de même taille. Elles ne permettent pas de distinguer des comportements spécifiques à un type de particules.

Une solution à ce problème est l'utilisation de la microscopie électronique et des techniques analytiques qui lui sont associées. On obtient alors des informations sur la taille, la morphologie, la structure, la composition et les interactions entre les éléments, *à l'échelle de la particule individuelle.*

### 1.1.2 Site étudié

Le site étudié est le bassin de la Noiraigue (Vallée-des-Ponts, Jura neuchâtelois, Suisse). Il a été choisi dans le cadre du Programme Prioritaire Environnement (PPE, module 2), puis du projet PACT (Physico-chemical Aspect of Colloïdal Transport in a karst aquifer), financés tous les deux par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (FNRS), en raison :

- de précédentes connaissances sur l'hydrologie et l'hydrogéologie du site,
- de la présence dans la vallée de tourbières susceptibles d'entraîner des colloïdes, notamment organiques, en grande quantité, dans les eaux superficielles,
- de manque de données sur le mode de transport des colloïdes en milieu karstique.

Les travaux réalisés par Mavrocordatos [87] au cours du Programme Prioritaire Environnement (antérieur à notre étude), ont permis de mettre en évidence la prédominance d'un type de colloïdes dans les eaux drainant les tourbières. De par leur composition (déterminée par microscopie électronique analytique), il a été démontré que ces colloïdes impliquent des interactions entre espèces minérales (fer, calcium) et organiques. Des résultats préliminaires montrent également une possible rétention de ces colloïdes dans le réseau karstique.

En parallèle à ces études sur la caractérisation chimique des colloïdes, Atteia et Kosel [5] ont montré que le transport des colloïdes et des particules

dans le karst s'apparente à des processus hydrogéologiques connus, à savoir une dépendance des entités de petites tailles (<5 $\mu$m) envers les conditions physico-chimiques du milieu (pH), et une dépendance des plus grandes entités envers les conditions hydrodynamiques (lesquelles influencent notamment leur faculté à sédimenter).

Faisant suite à ce projet, le programme PACT (cadre de cette étude) se propose d'expliciter ces deux phénomènes. Deux travaux de thèse ont été mis en place dans ce but. Le premier, mené par M. Hauns [62] (Centre d'Hydrogéologie de l'Université de Neuchâtel; CHYN), porte spécifiquement sur les écoulements des eaux dans les conduits karstiques et sur le transport des colloïdes dans ces conduits. Il se base sur l'utilisation de modèles hydrodynamiques.

Le deuxième, correspondant à cette étude, traite plus spécifiquement des entités organo-minérales (Fe, Ca) et de leur caractérisation physico-chimique. Une attention particulière sera donnée aux interactions entre le fer et la matière organique. Cette étude se base conjointement sur des analyses globales en solution et sur des analyses par microscopie électronique.

## 1.2 Interactions entre le fer colloïdal et la matière organique

Les interactions entre le fer colloïdal et la matière organique sont le plus souvent décrites comme une adsorption de la matière organique à la surface des hydroxydes de Fe(III). Ces études se basent sur des observations en laboratoire (Liang et Morgan [72], Gu *et al.* [60, 58]) mais également en milieu naturel. Perret *et al.* [101] montrent dans le Rhin (à proximité de Bâle), que des entités de Fe(III) colloïdal peuvent être reliées par des réseaux de fines fibrilles (probablement) organiques. Compte tenu de la complexité du milieu naturel, ce type d'interactions n'est vraisemblablement pas unique. Les résultats précédents sur les eaux drainant les tourbières de la Vallée-des-Ponts (Mavrocordatos [87]) montrent une composition mixte de colloïdes de fer et de matières organiques. Ces observations sont confortés par les travaux de Tipping *et al.* [135, 134] en milieu lacustre.

La diversité du milieu naturel conduit donc à la nécessité d'étudier les mécanismes propres à chaque environnement. Pour cela, nous avons précisé précédemment que les techniques de microscopie électronique analytique étaient bien adaptées. Elles permettent dans un milieu hétérogène de caractériser spécifiquement un type de particules. Néanmoins des connaissances plus

globales sur les conditions physico-chimiques régnant dans le milieu sont nécessaires pour comprendre leur mode de formation et de transport.

Dans ce but, nous allons faire un rappel de la spéciation du fer en présence de matières organiques. Une attention particulière est donnée aux substances humiques[2], présentant une forte réactivité chimique vis-à-vis du fer.

Les réactions pouvant conduire à la présence des différentes formes chimiques du fer sont les suivantes :

1. l'hydrolyse du $Fe^{3+}$ et la formation d'hydroxydes de Fe(III),
2. la complexation du $Fe^{3+}$ par les ligands organiques,
3. la réduction du Fe(III), dissous ou particulaire,
4. l'oxydation du $Fe^{2+}$,
5. la formation de Fe(II) particulaire et la complexation du $Fe^{2+}$ par les ligands organiques.

1) L'hydrolyse du $Fe^{3+}$ conduit à la formation de fer colloïdal et particulaire. Cette réaction est favorisée par l'augmentation du pH et l'absence de ligands organiques et inorganiques. Seules des solutions extrêmement diluées ($[Fe]_{total} < 10^{-10}$ M) permettent de maintenir le $Fe^{3+}$ en solution (Stumm et Morgan [124]).

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+ \tag{1.1}$$

2) En présence de ligands organiques tels que les substances humiques, l'hydrolyse du $Fe^{3+}$ peut être inhibée. Shaw [113] a montré l'inhibition de la précipitation du Fe(III) par des substances humiques dissoutes, pour des pH inférieurs à 8. La stabilité des complexes de $Fe^{3+}$ avec les humiques a été montrée par de nombreuses autres études en milieu oxygéné (Perdue et Beck [99]; Ephraim et Marinsky [42]), ou non oxygéné (Luther *et al.* [81]; Steinmann et Shotyk [121]). Compte tenu de l'hétérogénéité des macro-molécules humiques[3], le mode de complexation n'est pas clairement défini. On notera

2. Le système étudié se caractérise par des teneurs élevées en matières organiques de type humique, comme en témoigne la couleur jaune-brune des eaux superficielles, ainsi que plus temporairement celle de la résurgence karstique (étymologiquement, Noiraigue signifie eau noire).

3. Les substances humiques sont des macro-molécules organiques réfractaires issues de la dégradation des débris végétaux et animaux. La multitude de précurseurs et la variabilité des conditions physico-chimiques et biologiques ayant amené à leur formation, font qu'une composition et une structure unique ne peuvent leur être attachées. Elles possèdent cependant des caractéristiques communes, dont la capacité à complexer les ions métalliques par l'intermédiaire principalement de groupements carboxyliques et phénoliques.

en conséquence dans la suite de cette étude les complexes liant les ions métalliques à la matière organique de type humique, par la forme simplifiée suivante: HS-$M^{n+}$, quel que soit le type de complexes pouvant se former.

$$HS + Fe^{3+} \rightleftharpoons HS - Fe^{3+}. \tag{1.2}$$

3) La réduction du $Fe^{3+}$ dissous par les substances humiques a été détaillée par Deiana *et al.* [31]. Elle est active en milieu acide et devient négligeable pour des valeurs de pH supérieures à 4,5 en raison de la formation de complexes stables entre le $Fe^{3+}$ et les humiques. L'étude de Skogerboe et Wilson [118] contredit toutefois celle de Deiana *et al.*, au niveau des limites de pH pour lesquelles on a une augmentation de la teneur en Fe(II). La gamme de pH se situe pour ces auteurs entre 3 et 6. L'hétérogénéité des substances humiques peut être à l'origine de ces différences.

La capacité de certains ligands organiques (molécules simples, type oxalate, ou plus complexes, type substances humiques) à dissoudre les oxydes de Fe(III) a été montrée par plusieurs études menées en laboratoire. Des mécanismes de dissolution réductrice et non-réductrice peuvent intervenir (Davison et De Vitre [27]). La *dissolution non-réductrice* a lieu en présence de ligands qui accroissent la solubilité du Fe(III) en formant des complexes de $Fe^{3+}$ dissous (Zinder *et al.* [151]). La *dissolution réductrice* conduit à la solubilisation du fer sous la forme de $Fe^{2+}$. La réduction se produit :

- soit par adsorption d'un réducteur (type ascorbate) à la surface de l'oxyde. La présence d'un ligand complexant le fer a alors pour effet de catalyser la réaction (Banwart *et al.* [7]);
- soit par la formation d'un complexe de surface par un ligand complexant le fer et un transfert de charge induit, par l'énergie lumineuse (photo-réduction (Voelker *et al.* [143])), ou par la présence de $Fe^{2+}$ en solution (Suter *et al.*[127, 126]).

Les conditions favorisant la réduction des oxydes de fer par les ligands organiques sont donc : des conditions réductrices, la présence de lumière et un pH faible (accroît la solubilité du Fe(III)). Elle peut être inhibée par l'adsorption en surface d'anions tels que phosphates, borates, sulphates, qui changent la charge de surface des oxydes et diminuent la capacité de complexation des ligands à la surface des oxydes (Bondietti *et al.* [11] et Biber *et al.* [10]).

4) La réaction d'oxydation du $Fe^{2+}$ par l'oxygène est très courante dans les systèmes naturels. Elle conduit à la formation d'hydroxyde de Fe(III).

Elle suit, en l'absence de ligands organiques et pour des pH compris entre 5 et 8, une cinétique d'ordre 1 par rapport à la concentration en ions $Fe^{2+}$ et en oxygène dissous, et d'ordre 2 par rapport à la concentration en ions $OH^-$, la rendant très sensible à la variation de pH (Stumm et Morgan [124]).

$$Fe(II) + \frac{1}{4}O_2 + 2OH^- + \frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_{3,s} \tag{1.3}$$

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k[Fe^{2+}]P_{O_2}[OH^-]^2 \tag{1.4}$$

Paradoxalement, l'effet des substances humiques (capables de réduire le Fe(III) particulaire) sur l'augmentation de la vitesse d'oxydation du $Fe^{2+}$ a été montré (Liang *et al.* [71]) pour des basses teneurs en oxygène dissous et un pH proche de la neutralité.

Tout aussi paradoxalement, la lumière (qui intervient dans la photo-réduction du Fe(III) particulaire) peut avoir pour effet d'augmenter également la vitesse d'oxydation du $Fe^{2+}$ en milieu acide, en générant en présence de matières organiques des peroxydes, oxydant rapidement le $Fe^{2+}$ complexé (Voelker et Sulzberger [144]).

$$Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow Fe(III) + HO^{\cdot} + OH^- \tag{1.5}$$

5) En milieu anoxique, diverses formes précipitées de Fe(II) peuvent être rencontrées en fonction des conditions physico-chimiques du milieu, sous la forme principalement de $FeS_{(s)}$, $FeCO_{3(s)}$, (sidérite) voire $Fe(OH)_{2(s)}$.

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons FeS_{(s)} \tag{1.6}$$

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons FeCO_{3(s)} \tag{1.7}$$

$$Fe^{2+} + 2(OH)^- \rightleftharpoons Fe(OH)_{2(s)} \tag{1.8}$$

La complexation du $Fe^{2+}$ avec les substances humiques doit être également envisagée, bien que moins décrite dans la littérature.

$$HS + Fe^{2+} \rightleftharpoons HS - Fe^{2+} \tag{1.9}$$

L'activité bactérienne peut également jouer un rôle important dans le cycle bio-géochimique du fer (Gounot [55, 56]). En milieu oxygéné, certaines bactéries catalysent l'oxydation du $Fe^{2+}$ en Fe(III) et provoquent la formation d'oxydes de fer (Kamenski et Nenov [65] et Warren et Ferris [145]). En conditions réductrices, elles provoquent leur dissolution (Lovley [79]). Néanmoins, leur action ne devient prépondérante que lorsque les conditions physico-chimiques ($O_2$, pH) ralentissent la cinétique chimique d'oxydation ou

de réduction du fer.

Pour illustrer le cycle géochimique du fer, prenons l'exemple de deux études, l'une menée par Sulzberger *et al.* [125] en milieu lacustre, et l'autre menée par Luther *et al.* [80] dans des sédiments marins. Ces systèmes ont fait l'objet d'une attention particulière du fait de l'existence d'une zone de transition oxique/anoxique favorable à la précipitation du fer et à sa redissolution (Davison et De Vitre [27]).

Dans le premier cas (lac acide oligotrophe peu profond), les apports en fer dans le lac se font par les eaux souterraines sous la forme de $Fe^{2+}$ dissous. Une partie du $Fe^{2+}$ est oxydée par l'oxygène puis sédimente au fond du lac sous la forme d'hydroxyde de Fe(III) amorphe. Cette oxydation est vraisemblablement catalysée par l'action bactérienne. Une réaction concurrente intervient le jour, en libérant du $Fe^{2+}$ par dissolution photo-réductrice du Fe(III) particulaire sédimenté. D'autres auteurs ont également noté des variations diurnes dans la concentration de $Fe^{2+}$ en milieu naturel acide (Collienne [23], McKnight *et al.* [91] et McMahon [92]).

Dans le cas des sédiments marins étudiés par Luther *et al.*, les réactions principales du fer envisagées ont été les suivantes :

- la solubilisation du Fe(III) par les ligands organiques,
- la réduction du Fe(III) en Fe(II), soit par les ligands organiques, soit par la forme réduite, soluble ou particulaire du soufre,
- l'oxydation du $Fe^{2+}$ résultant (complexé aux ligands organiques) par le Fe(III) particulaire,
- la formation de sulfure de fer particulaire en présence d'un excès de sulfures dissous.

Le cycle est catalysé par les bactéries ou le plancton qui produisent les ligands organiques. Le cycle s'arrête lorsque la production de ligands organiques diminue et la vitesse de réduction des sulfates augmente. On a alors précipitation de sulfure de fer.

Ces deux exemples illustrent l'influence des ligands organiques et de la lumière sur le cycle bio-géochimique du fer. Les nombreux mécanismes, parfois liés entre eux, susceptibles de gouverner la spéciation du fer, illustrent d'autre part la complexité des réactions qui se déroulent effectivement dans le milieu

naturel. Les variations de pH, d'oxygène dissous, de luminosité, les concentrations en différents ligands organiques ou inorganiques, réducteurs ou non, ne permettent pas de définir à priori lequel des mécanismes prédomine.

## 1.3 Buts et structure de l'étude

Le site étudié est particulièrement favorable à l'étude des mécanismes mettant en jeu la formation de Fe(III) particulaire en présence de matières organiques. Les eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts drainent en effet des sols tourbeux riches en matières organiques de type humique. L'impact des tourbières sur la qualité physico-chimique des eaux de surface est accentué par la présence d'un système de drainage dense. On peut également s'attendre à une précipitation importante du Fe(III) compte tenu de la différence d'oxygénation entre les tourbières (milieu non oxygéné) et les réseaux de drainage. Les buts de cette étude sont donc :

- de mettre en évidence les conditions physcio-chimiques nécessaires à la formation d'entités colloïdales associant matière organique et fer,
- et d'étudier le devenir de ces entités dans le réseau karstique.

Pour cela, des techniques de microscopie électronique analytique (TEM-EDS, TEM-EELS, SEM) ont été couplées à des analyses chimiques en solution (ICP-AES, colorimétrie, TOC). Les chapitres 2 et 3 de cette étude décrivent respectivement le site étudié et les méthodes analytiques utilisées. Les résultats sont ensuite discutés dans les chapitres suivants :

1. Chapitre 4 : caractérisation des formes chimiques du fer dans les eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts,
2. Chapitre 5 : étude de la formation du Fe(III) particulaire dans le système de drainage des tourbières secondaires,
3. Chapitre 6 : devenir du Fe(III) particulaire au sein du réseau karstique (source de la Noiraigue).

# Chapitre 2

# Site étudié

## 2.1 Descriptif

### 2.1.1 Situation géographique

Le site étudié est localisé dans le Jura suisse à une vingtaine de kilomètres au Nord-Ouest de Neuchâtel. Il correspond au bassin de la source de la Noiraigue située à une altitude de 745 mètres. La source est alimentée par les eaux provenant de la Vallée-des-Ponts située à une altitude moyenne de 1065 mètres et délimitée par 2 anticlinaux dont les crêtes avoisinent les 1400 mètres. Les eaux circulent de la Vallée-des-Ponts jusqu'à la source de la Noiraigue au travers d'un réseau karstique. La Vallée-des-Ponts s'étend sur une surface de 68 $km^2$, dont environ un tiers est formé par la vallée centrale et les deux autres tiers par les crêtes environnantes.

### 2.1.2 Géologie du site

La formation des Alpes a engendré à la fin de l'ère tertiaire des plissements à l'origine du relief structural du Jura. De nombreuses vallées, dont les hauteurs correspondent à des anticlinaux[1] et les creux à des synclinaux[2], ont ainsi été formées. La stratigraphie de la Vallée-des-Ponts (Morel [94]), qui se situe entre la deuxième et la troisième chaîne du Jura plissé, peut être résumée par :

– dépôts de l'ère secondaire : alternance de formations calcaires et de

1. Anticlinal : Pli où les éléments situés à l'intérieur de la courbure étaient, avant la déformation, les plus bas (Foucault et Raoult [44]).

2. Synclinal : Pli où les éléments situés à l'intérieur de la courbure étaient, avant la déformation, les plus hauts (Foucault et Raoult [44]).

niveaux marneux[3],

- dépôts de l'ère tertiaire : molasse[4] et marne,
- dépôts de l'ère quaternaire : dépôts morainiques et fluvio-glaciaires (principalement composés d'argile (Foucault et Raoult [44])), sur lesquels se sont développées les tourbières.

La figure 2.1a représente les formations géologiques affleurantes et la figure 2.1b, la coupe géologique du bassin. La tectonique, associée au travail de l'érosion, a fait apparaître au niveau des sommets les couches les plus anciennes, c'est à dire les formations calcaires et marneuses de l'ère secondaire. Le fond de la vallée quant à lui repose sur une épaisse couche de molasse et sur les dépôts argileux de l'ère quaternaire. Les dépôts du tertiaire n'affleurent qu'à l'extrême Nord de la vallée. Cette structure géologique a eu des conséquences sur le développement dans la Vallée-des-Ponts d'un vaste ensemble de tourbières et commande les écoulements des eaux dans le bassin.

### 2.1.3 Les tourbières de la Vallée-des-Ponts

L'épaisse couverture argileuse, laissée par les derniers glaciers, a permis le développement dans la Vallée-des-Ponts du plus vaste ensemble de tourbières[5] de Suisse. Les tourbières ont occupé tout le fond de la vallée jusqu'à la fin du XIX siècle. L'exploitation de la tourbe comme matériau de chauffage au début du siècle, puis l'intensification de l'activité agricole, ont conduit à une modification de la couverture pédologique du site. En effet, ces activités ont nécessité l'implantation d'un réseau de drainage très dense sur l'ensemble du fond de la vallée. L'assèchement des tourbières provoquant leur minéralisation, il ne subsiste aujourd'hui, sur les 1500 ha de tourbières originelles, qu'approximativement 130 ha; soit moins de 10 % de la superficie originelle (Gallandat et Gobat [46]).

La figure 2.1 indique l'extension actuelle des tourbières sur le site. Il y figure les surfaces de tourbières primaires, quasi-intactes (tourbières de hauts-marais) et les surfaces de tourbières de type secondaire, altérées. De vastes surfaces de tourbes, mises à nu par les exploitations horticoles, sont également présentes. Toutes les autres surfaces ont été, pour la plupart, transformées en herbage intensif après avoir subi un assèchement.

3. Marne : roche sédimentaire constituée d'un mélange de calcaire et d'argile (Foucault et Raoult [44]).

4. Molasse : formation sédimentaire détritique

5. Une tourbière est une biogéocénose marécageuse dont le sol est constitué de tourbes, comprenant des communautés végétales et animales spécialisées (Gobat *et al.* [51]).

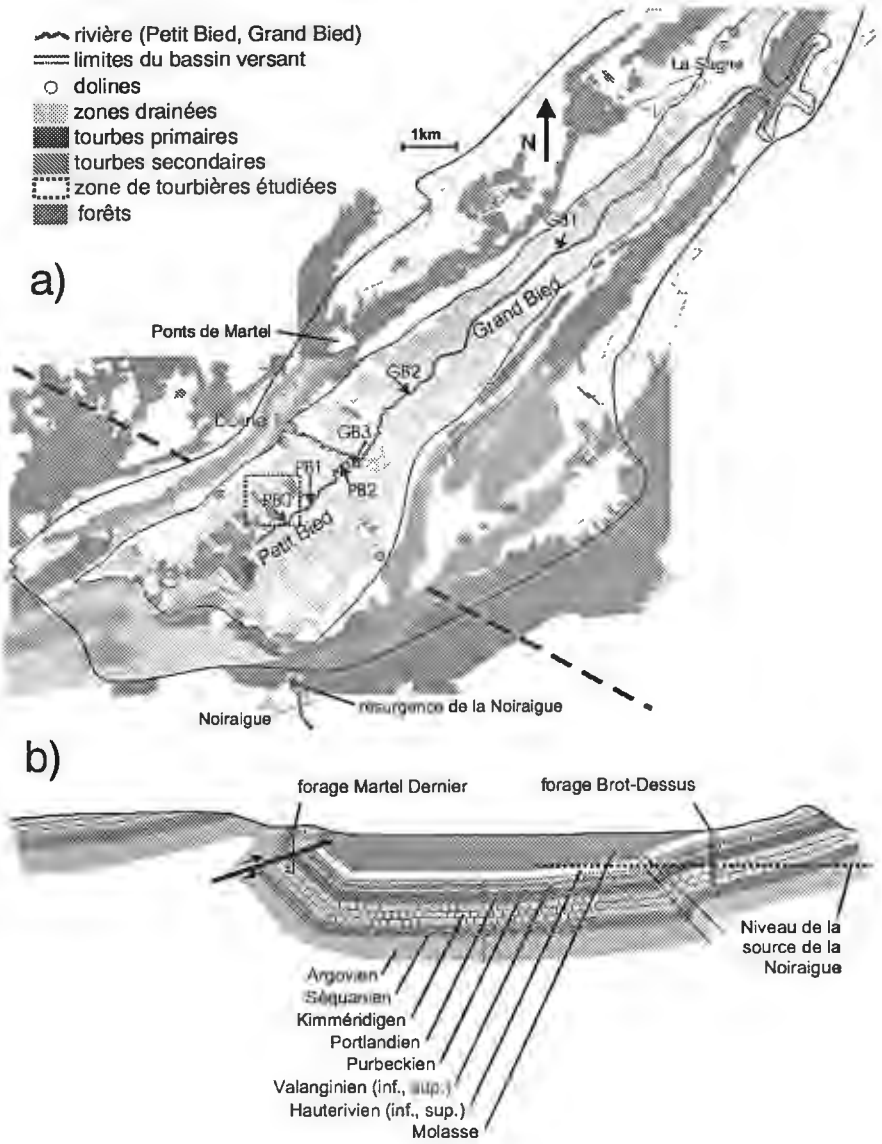



FIG. 2.1 – *Schéma du bassin de la Noiraigue : a) Localisation des tourbières primaires et secondaires subsistant dans la Vallée-des-Ponts (Gallandat et Gobat [46]). Localisation des points de prélèvement dans la vallée : Petit Bied ($PB_0$, $PB_1$ et $PB_2$); Grand Bied ($GB_1$, $GB_2$ et $GB_3$); doline du Voisinage (Doline 1); Résurgence de la Noiraigue (Source). Encadré : zone d'étude des tourbières secondaires. b) coupe géologique du bassin.*

En conséquence de l'exploitation des tourbières, la présence de tourbe[6] est irrégulière dans les sols de la vallée. Dans la zone agricole du Sud-Ouest de la vallée, des sondages ont montré que l'épaisseur de la tourbe varie entre 80-100 cm et 200-250 cm, alors que dans la zone centrale du Bois-des-Lattes (tourbière intacte), l'épaisseur de la tourbe peut atteindre 7 m (Laboratoires d'écologie végétale [66]). Dans la zone Nord-Est de la vallée, l'activité agricole est plus intense. De ce fait, les horizons de matières organiques peuvent être d'épaisseur très faible, de 10 à 60 cm (Gobat *et al.* [52]).

### 2.1.4 Hydrologie du site

La vallée centrale est drainée principalement par le "Grand Bied" au Nord-Est et le "Petit Bied" au Sud-Ouest. Les deux Bied se rejoignent au Sud du village des Ponts-de-Martel, pour former le "Bied du Voisinage" qui se perd ensuite dans la doline principale de la vallée, au lieu-dit "Le Voisinage". D'autres pertes karstiques, situées au contact des calcaires du Crétacé et du Malm (figure 2.1), servent d'exutoire aux petits cours d'eau de surface et aux réseaux de drainage de la vallée. Ces écoulements superficiels sont induits par l'épaisse couverture argileuse (marne), qui recouvre le fond de la vallée centrale.

Le régime hydrique du Bied est étroitement lié au régime des précipitations avec des crues brèves et intenses, entrecoupées par des périodes de faibles débits. En période de hautes eaux, les précipitations sont rapidement évacuées par les systèmes de drainage dans les zones agricoles ainsi que dans les tourbières primaires, par un système de régulation naturelle mettant en jeu les zones de surface (Laboratoires d'écologie végétale [66]). En période sèche, l'abaissement du niveau phréatique réduit rapidement l'intensité des écoulements horizontaux dans les tourbières naturelles. L'étude sur les sols agricoles de la zone Sud-Ouest a montré une capacité modérée de stockage de l'eau dans les sols. Ainsi, une fois les eaux de crues évacuées, le débit résiduel est faible. Une très faible conductivité hydraulique accentue cet effet par des écoulements très lents.

D'après l'étude menée par Atteia *et al.* [4], le débit en basses eaux de chaque Bied est donc essentiellement constitué par les écoulements lents depuis les zones non drainées. Au niveau du Voisinage, le débit total du Bied a été estimé à 0,03 $m^3/s$ pour le débit de base, 0,18 $m^3/s$ pour le débit moyen et 4,5 $m^3/s$ pour le débit de crue annuelle.

6. La tourbe est un matériau formé par l'accumulation en conditions hydromorphes anoxiques, de matières organiques plus ou moins décomposées (Gobat *et al.* [51]).

Sur les flancs de la vallée, les écoulements superficiels sont très limités, l'eau des précipitations s'infiltrant directement dans le réseau karstique des calcaires.

### 2.1.5 Hydrogéologie du site

On distingue dans le bassin de la Noiraigue, trois nappes aquifères qui correspondent à trois formations calcaires du secondaire (nappe du Malm, nappe du Crétacé et nappe du Dogger), séparées les unes des autres par des niveaux marneux imperméables. Les surfaces d'affleurement des calcaires se situent, d'après la géologie du site, sur les flancs de la vallée. Dans chacune de ces nappes s'est développé un réseau karstique.

La plus importante est celle des calcaires du Malm. Outre une grande surface d'alimentation directe par affleurement des calcaires (60,5 % de la superficie totale du bassin versant), la nappe recueille les eaux des étages supérieurs (crétacé et quaternaire). Ces apports se font ponctuellement, soit par les pertes (dolines), soit par des accidents tectoniques, vraisemblablement en relation avec de gros conduits karstiques. L'unique exutoire de cette nappe est la résurgence de la Noiraigue.

La nappe des calcaires du Dogger présente un faible développement du réseau karstique et une zone d'affleurement très peu étendue (au sommet des anticlinaux). Les exutoires de cette nappe sont localisés le long des Gorges de l'Areuse (affluent de la source de la Noiraigue) en dehors du bassin étudié. Aucune communication avec la nappe des calcaires du Malm n'a pu être mise en évidence.

Les calcaires du Crétacé affleurent aux creux des synclinaux lorsqu'ils n'ont pas été recouverts de dépôts fluvioglaciaires comme c'est généralement la règle dans la région. Les réserves de la nappe du Crétacé sont environ 10 fois moins importantes que celles des calcaires du Malm (Morel [94]).

L'aquifère karstique de la Noiraigue est donc principalement constitué par la nappe des calcaires du Malm, alimentée d'une part par ses surfaces directes d'affleurement (60,5 % de la superficie totale du bassin d'alimentation de la Noiraigue) et d'autre part, par les apports indirects venant des formations du quaternaire et du Crétacé (respectivement 31,0 % et 4,1 % de la superficie totale).

On schématisera, dans la suite de cette étude, l'alimentation de la source de la Noiraigue par un tiers des eaux provenant des eaux s'écoulant sur la formation quaternaire (formant le fond de la Vallée-des-Ponts et recouverte de sols tourbeux), et par les deux tiers des eaux provenant d'une infiltration directe dans les calcaires du Malm, situés sur les flancs de la vallée.

## 2.2 Points de prélèvement

La localisation des points de prélèvement a varié en fonction du type d'études menées :

- l'étude de la distribution des formes du fer dans les eaux superficielles du Bied (Vallée-des-Ponts),
- l'étude de la formation de fer colloïdal au niveau des tourbières secondaires,
- l'étude du devenir du fer colloïdal du Bied, au travers du réseau karstique.

Chacune des zones étudiées est décrite ci-après .

### 2.2.1 Distribution des formes du fer dans les eaux superficielles du Bied (Vallée-des-Ponts)

Des campagnes régulières, du mois de mars 1996 au mois de décembre 1998, ont été menées au niveau du Grand Bied, du Petit Bied et de la perte principale (doline du Voisinage[7] ). La localisation des points de prélèvements est décrite sur la figure 2.1.

#### Le Bied

Le Bied est divisé en deux bras, le Petit et le Grand Bied. Au niveau de chaque bras, deux à trois points de prélèvement ont été choisis afin de suivre l'évolution des caractéristiques chimiques du fer dans le cours d'eau et l'influence des différentes surfaces drainées.

**Le Petit Bied** Le Petit Bied draine la partie Sud-Ouest de la vallée. Cette zone se caractérise par la présence de tourbières primaires et secondaires ainsi que par la présence de terrains agricoles ayant gardé une couche importante

7. Les dolines sont des dépressions circulaires dont le fond est en contact avec les calcaires. Situées en périphérie de la vallée, elles servent d'exutoire aux eaux superficielles provenant des ruisseaux et du système de drainage artificiel. Les eaux pénètrent ainsi directement dans les nappes aquifères des calcaires.

de tourbe moyennement décomposée. Les prélèvements sur le Petit Bied (PB) ont été effectués de l'amont vers l'aval :

- $PB_1$, au niveau de l'emplacement de la station de mesures en continu mise en place par le CHYN[8] (mesures du débit, de la conductivité, de la turbidité et de la température; paragraphe 3.2),

- $PB_2$, juste avant la jonction des deux Bieds.

**Le Grand Bied** Le Grand Bied draine la partie Nord-Est de la vallée. Dans cette zone ne subsistent plus de tourbières originelles. L'activité agricole y est intense et le réseau de drainage très développé. Les sols tourbeux y ont subi une forte minéralisation. Les prélèvements sur le Grand Bied (GB) ont été effectués de l'amont vers l'aval :

- $GB_1$, après le pont de la route qui mène à Marmoud,

- $GB_2$, en amont du pont du chemin qui mène à la gare, au niveau de l'emplacement de la station de mesures en continu mise en place par le CHYN,

- $GB_3$, juste avant la jonction des deux Bieds.

### Doline

Les prélèvements ont été effectués dans la doline principale du Voisinage, qui récolte les eaux des Bieds après leur jonction. Des essais de traçage (Gogniat [53] et Atteia *et al.* [4]) ont permis de constater sa connexion avec la source de la Noiraigue.

La doline du Voisinage (Doline 1) a été échantillonnée au niveau de la cuvette, c'est-à-dire après la zone de rejet de la station d'épuration des Ponts-de-Martel. Gogniat [53] a également reporté d'autres apports plus épisodiques, provenant vraisemblablement des Combes argoviennes.

Les symboles $PB_i$, $GB_i$ et Doline 1 seront utilisés dans ce travail pour décrire les points de prélèvements et les résultats des analyses s'y rapportant.

8. CHYN : Centre d'Hydrogéologie de Neuchâtel, Université de Neuchâtel.

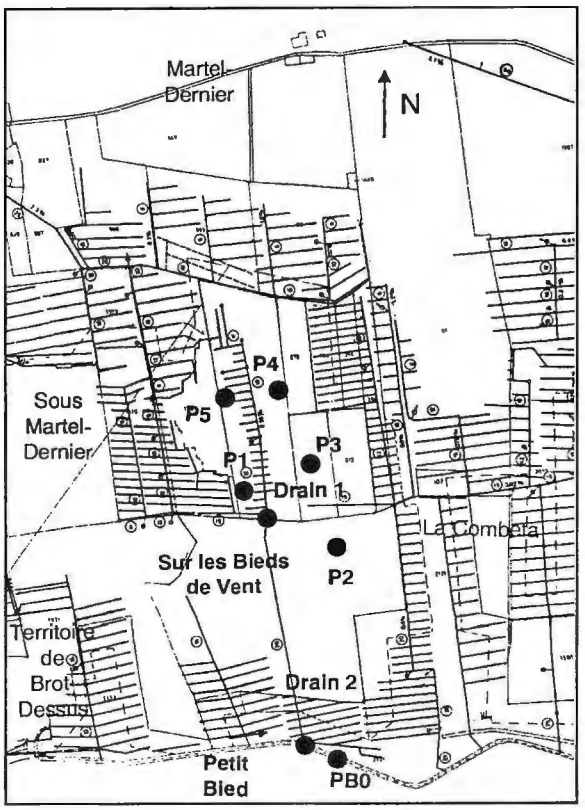



FIG. 2.2 – *Localisation des points de prélèvements dans la zone de tourbières "Sur les Bieds de Vent".*

### 2.2.2 Étude du mode de formation du fer colloïdal au niveau des tourbières secondaires

Dans le cas de l'étude du mode de formation du fer particulaire en zone tourbeuse, les prélèvements ont été effectués dans la zone Sud-Ouest de la vallée au niveau du bois de "Sur les Bieds de Vent". On y trouve des tourbières dites secondaires car elles ont subi une exploitation partielle. Elles sont encore localement drainées mais une végétation typique est réapparue localement. Cette zone a acquis le statut de réserve naturelle depuis les années 1930. Nous avons effectué des prélèvements dans la nappe superficielle de la tourbe, au niveau d'un collecteur de drains et dans le Petit Bied en aval de la zone de rejet du collecteur. La figure 2.2 schématise la localisation des points de prélèvements par rapport au système de drainage.

### Tourbe

Des piézomètres ont été déposés à cinq endroits différents afin de tenir compte de la forte hétérogénéité de la zone due à l'ancienne exploitation. Le tableau 2.1 indique les différents types de sols tourbeux rencontrés. Les prélèvements ont été effectués de façon à minimiser tout contact avec l'oxygène de l'air (figure 3.2).

| Piézomètres | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Minéralisation | ND | 50 cm | 20 cm | 20 cm | <20 cm |
| Hauteur de la tourbe | <1 m | >1 m | >1 m | >1 m | <1 m |
| pH | ND | 4,5 | 4,5 - 5 | 5,0 | 5,0 |
| Anciennes exploitations | extraction et mise en culture | raclage de surface | raclage de surface | extraction | extraction et mise en culture |
| Végétation actuelle | prairie | fausses bruyères bouleaux | sphaignes pins | sphaignes bouleaux pins | prairie |

TAB. 2.1 – *Description des points de prélèvement dans la tourbe. ND = non déterminé.*

La profondeur de la zone minéralisée a été estimée par le changement net de couleur et de texture de la tourbe. Le pH a été déterminé en faisant réagir un peu de tourbe encore humide, avec des réactifs colorés (Hellige). L'échelle de pH de cette méthode est comprise entre 4 et 9. La valeur du pH est attribuée en fonction de la coloration prise par les réactifs (rouge à pH = 4 à vert à pH = 9). La végétation actuelle est caractéristique des modifications subies par les tourbières suite à leur exploitation. La présence de sphaignes témoigne d'une perturbation modérée du système (P2, P3, P4). Au contraire les piézomètres P1 et P5 sont situés dans des zones fortement perturbées où une végétation typique a du mal à s'implanter.

### Système de drainage

Les prélèvements dans la tourbe ont été effectués de part et d'autre d'un collecteur de drains en béton posé au début du siècle au niveau de la couche d'argile sur laquelle se sont développées les tourbières. Le schéma de drainage de cette zone est représenté sur la figure 2.2 avec les différents points de prélèvement pour cette étude. Les prélèvements ont été effectués au niveau du regard de drain dans l'entrée Nord, ainsi qu'au niveau de la sortie du

collecteur de drain dans le Petit Bied. Ce point de prélèvement recouvre une surface plus diversifiée comprenant des tourbières secondaires et des sols agricoles encore riches en tourbe. Ces deux points de prélèvement seront notés respectivement Drain 1 et Drain 2.

**Petit Bied**

Des prélèvements ont également été effectués dans le Petit Bied à quelques mètres de la sortie du collecteur de drain. Ce point de prélèvement sera noté $PB_0$.

### 2.2.3 Devenir du fer au travers du système karstique

Afin d'étudier le comportement du fer au travers de l'aquifère karstique, des prélèvements ont été effectués au niveau de la source de la Noiraigue. Les périodes de crue ont fait l'objet d'une attention particulière. Pour cela un échantillonneur automatique a été installé en mars 1998. Il est relié à la mesure de débits effectuée par une station de mesures en continu installée par le CHYN. Il a permis le suivi de quatre crues d'intensité différente. L'échantillonnage à la source de la Noiraigue, hors échantillonnage en continu de crue, s'est effectué directement au niveau de la sortie de l'eau des calcaires dans le village de la Noiraigue.

Nous nous référerons, pour la caractérisation des eaux du système karstique, à des séries de prélèvements effectués lors d'études précédentes (Bouyer et Kubler [14]). Ces études se sont basées sur des séries de prélèvements effectués dans des piézomètres installés dans la Vallée-des-Ponts, au niveau de Brot Dessus, Martel Dernier et Petit Martel (figure 2.1), Les prélèvements s'y effectuent dans les calcaires du Malm.

Au niveau du réseau karstique, peu d'informations sont disponibles. Sa structure interne ne permet pas une exploration spéléologique. L'inaccessibilité du réseau karstique représente donc une difficulté supplémentaire qu'il nous faudra résoudre, pour l'étude du transport des colloïdes au sein de ce réseau.

# Chapitre 3

# Matériel et méthodes

Deux approches analytiques complémentaires ont été utilisées afin d'étudier la formation et le devenir du fer particulaire dans le bassin versant de la Noiraigue :

- d'une part, une approche analytique au niveau de la solution globale, par des techniques d'analyses chimiques en solution,
- d'autre part, une approche analytique au niveau de la particule individuelle, par des techniques de microscopie électronique.

## 3.1 Méthodologie

Le pH, la conductivité et la teneur en oxygène dissous ont été mesurés directement sur le terrain à l'aide respectivement d'un pH-mètre (Metrohm 704), d'un conductimètre (WTW-LF323) et d'un oxygènemètre (Orbisphere 27 141). Les échantillons ont été filtrés directement après le prélèvement, sur des filtres en nitrate de cellulose (Schleicher & Schüll; 0,2 et 5 $\mu$m). Généralement (exception faite de l'eau interstitielle de la tourbe), un litre d'eau est prélevé puis réparti sur le site dans différents tubes et acidifié en fonction de l'analyse à effectuer. Les échantillons ont été ensuite analysés le plus rapidement possible au laboratoire car plusieurs paramètres peuvent s'altérer dans le temps. On peut en effet craindre pour :

- le Fe(II); une oxydation en Fe(III). On diminue ce risque en effectuant la mesure directement sur le terrain (l'acidification des échantillons ralentit fortement la cinétique d'oxydation du Fe(III) mais modifie sa spéciation lorsque des substances humiques sont présentes, voir paragraphe 3.3.5),

- le carbone organique total (TOC), une dégradation de la matière organique ou un développement de l'activité bactérienne entraînant une diminution ou une augmentation du TOC. On diminue ces risques en acidifiant l'échantillon par HCl $10^{-2}$ M,

- le carbone inorganique total (TIC), un changement de l'équilibre calco-carbonique pouvant entraîner un départ du $CO_{2(g)}$ et donc une diminution du TIC. Pour diminuer ce risque, le flacon est rempli totalement et bouché hermétiquement.

- la préparation des spécimens de microscopie, susceptible d'induire principalement une agrégation des particules ou une oxygénation du milieu dans le cas des échantillons de la tourbe. Les échantillons ont été centrifugés (paragraphe 3.2.4) le plus rapidement possible pour éviter l'agrégation. Dans le cas de la tourbe, les flacons ont été au préalable purgés avec de l'azote ($N_{2,g}$) et remplis dans leur totalité pour éviter toute contamination avec l'oxygène de l'air ( le mode de prélèvement des échantillons de la tourbe est détaillé sur la figure 3.2).

- la mesure de l'absorption UV; une dégradation de la matière organique. Les échantillons ont été mesurés le plus rapidement possible; le jour même ou le lendemain au plus tard.

Les échantillons acidifiés ou non ont été conservés au frigo. Le choix de la matière, constituant les flacons de stockage, est également important même si le temps de résidence des échantillons est court, principalement pour le TOC (flaconnage en verre, pour éviter toute contamination de matières organiques venant d'un récipient en plastique) et l'analyse des métaux (flaconnage en plastique, pour éviter le relargage des métaux adsorbés sur le verre). Les échantillons pour l'analyse ICP ont été acidifiés par $HNO_3$ à 2 %.

### 3.1.1 Étude du fer dans les eaux superficielles du Bied

La figure 3.1 indique le traitement et les analyses effectués sur ces échantillons. Les analyses de Fe(II) ont été effectuées sur le terrain. Les analyses de carbone organique (TOC) et inorganique (TIC) total ont été effectuées le soir même. Les spécimens pour la microscopie électronique ont été préparés, au plus tard, le lendemain matin. L'analyse de l'absorption UV a été effectuée en général le lendemain. L'analyse élémentaire par ICP-AES, n'étant pas aussi sensible que les autres paramètres à la durée de conservation, a été effectuée en règle générale dans la semaine suivant le prélèvement.

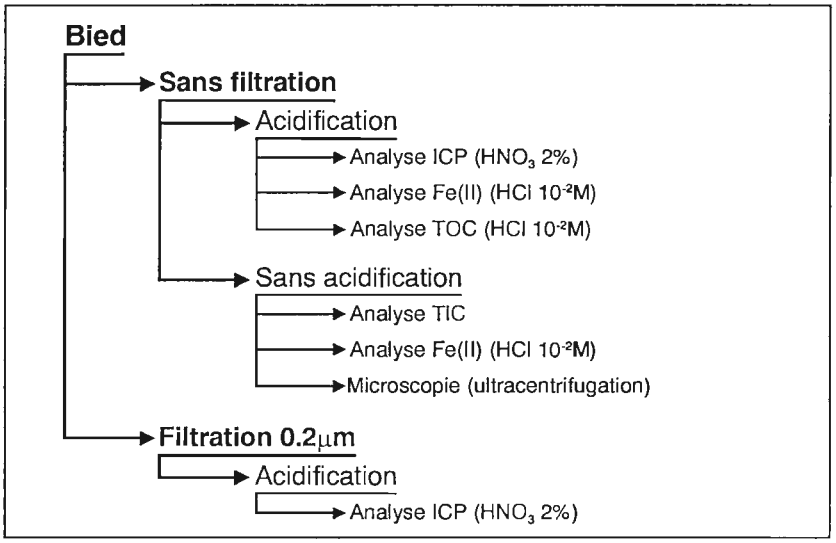



FIG. 3.1 – *Traitements et analyses des échantillons prélevés dans le cadre de l'étude du fer dans les eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts.*

### 3.1.2 Tourbières de la Vallée-des-Ponts

L'étude de la formation du fer particulaire en zone tourbeuse a nécessité l'installation de piézomètres dans la tourbe. Ils correspondent à des tubes de 2 m de longueur, de 4 cm de diamètre, crépinés sur une hauteur de 1 m depuis le fond du tube. Les prélèvements ont été effectués de façon à minimiser tout contact avec l'oxygène de l'air (figure 3.2). La figure 3.3 indique le traitement et les analyses effectués sur ces échantillons. L'eau brute de la tourbe, pouvant contenir des fragments de sols, a été filtrée au préalable à 5 $\mu$m, afin d'obtenir une référence "homogène" sur la qualité des eaux interstitielles.

Le Fe(II) a été mesuré sur le terrain. Le carbone organique (TOC) et inorganique (IC) total a été déterminé le jour même. Les spécimens pour la microscopie électronique ont été préparés le jour même également. L'analyse de l'absorption UV a été effectuée au plus tard le lendemain. Les analyses des cations métalliques par ICP-AES ont été effectuées durant la semaine suivant le prélèvement.

#### Composition de la tourbe

La composition de la tourbe a été déterminée sur un profil de 120 cm à proximité du piézomètre 1 (paragraphe 2.2.2). Une carotte de tourbe a été

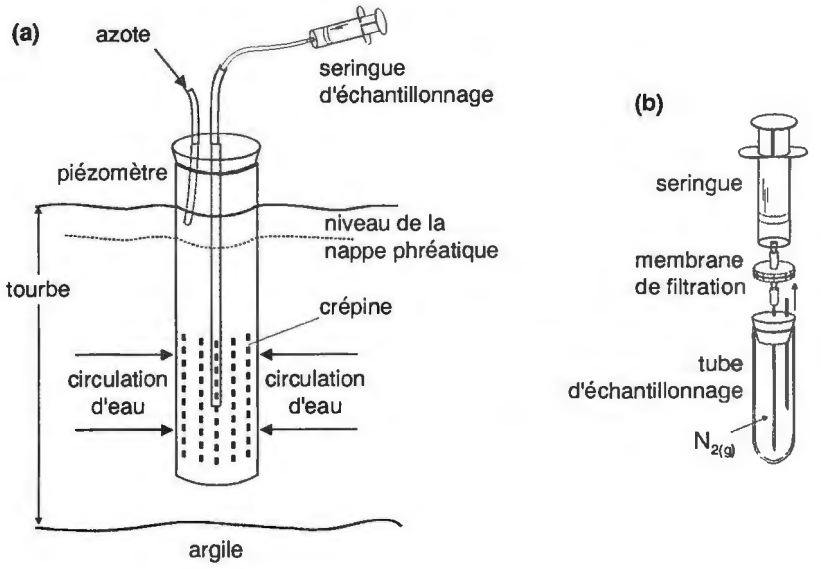



FIG. 3.2 – *Mode de prélèvement des échantillons dans le sol tourbeux.*

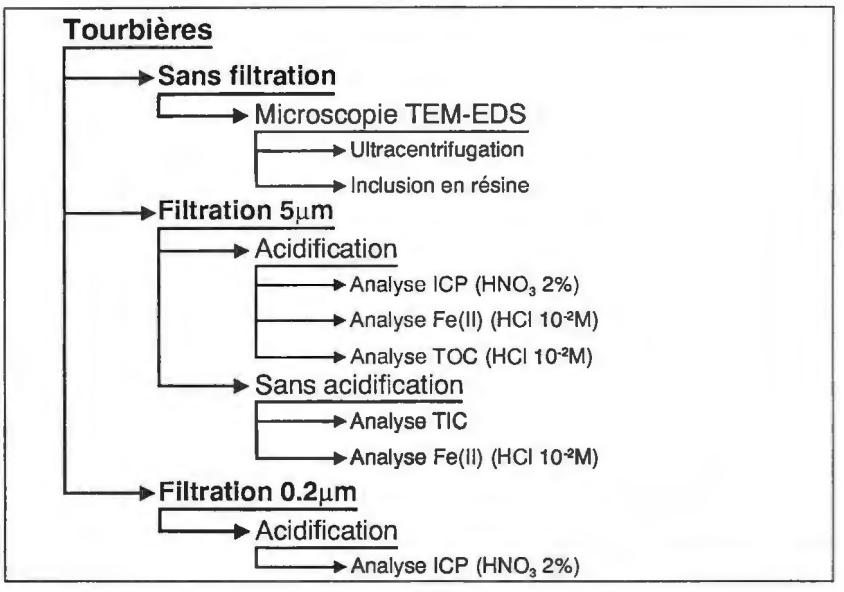



FIG. 3.3 – *Traitements et analyses des échantillons d'eau interstitielle de la tourbe.*

extraite et découpée en six tronçons de 20 cm d'épaisseur. Les échantillons ont été séchés puis broyés finement avant de subir les préparations suivantes :

- d'une part, minéralisation dans un four à 900°C pendant une nuit, puis mise en solution par fusion (ajout d'un fondant, $LiBO_2$ et chauffage pendant 10 min à 1040°C) afin d'analyser les éléments minéraux présents, par ICP-AES (Si, Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Sr, Na et Ba). Les résidus de la calcination ont permis de déterminer le pourcentage de cendre.
- et d'autre part, une calcination dans un appareil CHNS-O afin de déterminer la quantité de carbone présent.

Les résultats de cette expérience sont décrits au chapitre 5.

### 3.1.3 Échantillonnage des crues à la source de la Noiraigue

Dans le cadre de l'échantillonnage des crues à la source de la Noiraigue, un préleveur automatique (conçu au CHYN) a été installé afin de suivre principalement l'évolution des teneurs en fer dans l'eau. Un programme informatique, développé par Atteia (CHYN), gère l'enclenchement d'une pompe péristaltique en fonction de la variation de la hauteur d'eau de la rivière ou du temps entre deux prélèvements si celui-ci dépasse une certaine valeur. Un échantillon (400 ml) est recueilli dans une poche en plastique pour chaque variation de hauteur d'eau correspondant à 1 mA (paragraphe 3.2). La durée d'une crue s'est étalée de 1 à 3 semaines lors de nos échantillonnages. Les poches ont été relevées tous les 3 jours au maximum. Des prélèvements directs en rivière ont également été effectués parallèlement aux prélèvements automatiques. La figure 3.4 illustre le traitement et les analyses effectués sur ces échantillons. Compte tenu de la durée de stockage des échantillons dans les poches (agrégation probable et non contrôlée des particules) aucune filtration n'a été effectuée.

## 3.2 Mesures des débits

Trois sites ont fait l'objet de mesures en continu de la hauteur d'eau, de la conductivité, de la turbidité et de la température sur différentes périodes :

- à la source de la Noiraigue, d'août 1994 à décembre 1998,
- à la station Bied Bois sur le Petit Bied, d'octobre 1994 à décembre 1998,

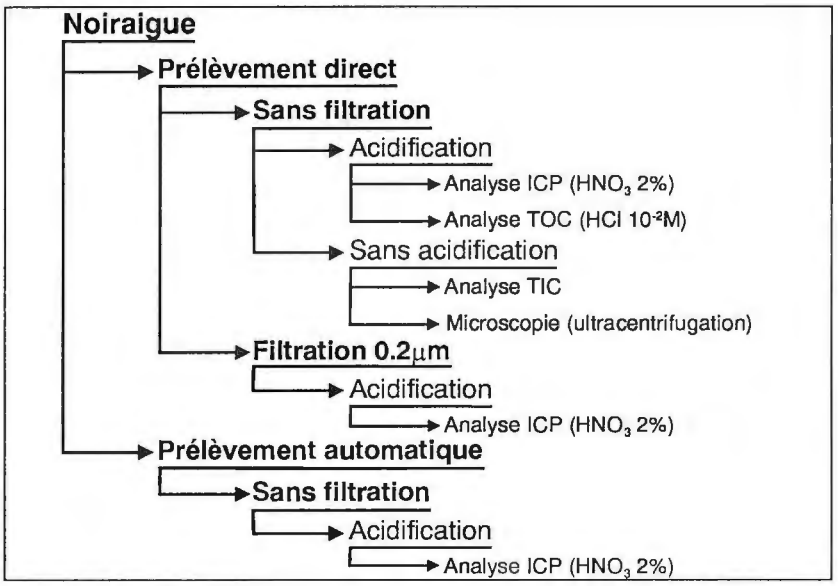



FIG. 3.4 – *Traitements et analyses des échantillons prélevés lors des crues à la source de la Noiraigue.*

- à la station du Bois Agricole sur le Grand Bied d'avril 1996 à décembre 1998.

Les variations de hauteur d'eau sont mesurées par une sonde à pression, puis converties en débits par l'utilisation de courbes de tarage.

### 3.2.1 Mesures des débits à la source de la Noiraigue

La station se situe en aval, à environ 100 m de la résurgence. Elle a été installée après le pont de la route du centre du village.

Des mesures de hauteur d'eau y ont été effectuées depuis le mois d'août 1994, par une sonde à pression. Une relation permet de convertir les données de la sonde (en mA), en mètres. Dans le cas de la sonde à pression installée à la source de la Noiraigue, la relation est la suivante :

$$H0(m) = (-261 + 30 \cdot sin(t/250 - \pi/2) + 62,5 \cdot I)/1000 \qquad (3.1)$$

avec :

- t = temps en jours depuis le 01.01.1904,
- I = mesure indiquée par la sonde à pression en milliampère.

Pour obtenir les valeurs de débits, on utilise la courbe de tarage (relation débits = f(hauteur d'eau)) établie pour la source de la Noiraigue par le Service Hydrologique et Géologique National (SHGN; Berne, Suisse) dans les années 1970 :

$$Q(m^3/s) = 5,787 \cdot H0(m) + 10,01 \cdot H0(m)^2 \tag{3.2}$$

### 3.2.2 Mesures des débits à la station Bied Bois du Petit Bied

La station se situe au point de prélèvement $PB_1$ dans cette étude. Les mesures de hauteurs d'eau ont été effectuées selon différentes techniques, ce qui induit des courbes de calibration différentes en fonction des périodes de temps :

- du 4.10.94 au 1.1.96 (mesures avec Ultra-sons) :

$$H0(mm) = 1209,4 + 84,4 \cdot I, \tag{3.3}$$

- après le 1.1.96 (mesures avec une sonde à pression) :

$$H0(mm) = -255 + 25 \cdot sin(t/120 - 3) + 63 \cdot I. \tag{3.4}$$

Pour obtenir les valeurs de débits, on utilise la courbe de tarage (relation débits = f(hauteur d'eau)) établie par Thoni et Jaton [130] :

$$Q(l/s) = 3,4919 - 0,07168 \cdot H0(mm) + 0,0006936 \cdot H0(mm)^2 \tag{3.5}$$

### 3.2.3 Mesures des débits à la station Bied Agricole du Grand Bied

La station se situe au point de prélèvement $GB_2$ dans cette étude. Les mesures de hauteurs d'eau ont été effectuées par une sonde à pression depuis le mois d'avril 1996. La relation qui permet de convertir les mesures en hauteurs d'eau est la suivante :

$$H0(mm) = 133,6 - 58,92 \cdot I \tag{3.6}$$

Au contraire de la source de la Noiraigue et du Petit Bied, aucune courbe de tarage ne préexistait avant cette étude pour le Grand Bied. Afin de l'établir, deux jaugeages ont été réalisés :

1. Jaugeage au sel en période d'étiage (le 10.06.97, Q = 20 l/s et on relève à la sonde de pression 5,524 mA),

2. Jaugeage au moulinet en période de fortes eaux (le 14.12.98, Q = 696 l/s et on relève à la sonde de pression 14,18 mA).

Pour compléter ces données, nous avons extrapolé les débits du Petit Bied à ceux du Grand Bied par la relation :

$$Q_{GB} = 3,06 \cdot Q_{PB} + 10,73 \tag{3.7}$$

Les débits sont exprimés en l/s. Cette relation se base sur des jaugeages antérieurs effectués par Atteia *et al.* [4] simultanément sur les deux bras du Bied, au niveau des stations de mesures. Cette relation nous permet d'obtenir un nombre de points plus élevés pour la courbe de tarage. Le débit du Grand Bied obtenu par le calcul est associé à la mesure de la sonde à pression. La courbe de tarage finale est représentée sur la figure 3.5. L'équation correspondante est :

$$Q(l/s) = 11,55 - 0,4078 \cdot H0(mm) + 0,0019 \cdot H0(mm)^2 \tag{3.8}$$

L'ensemble des données collectées est consultable à l'adresse internet du CHYN(http://www-chyn.unine.ch).

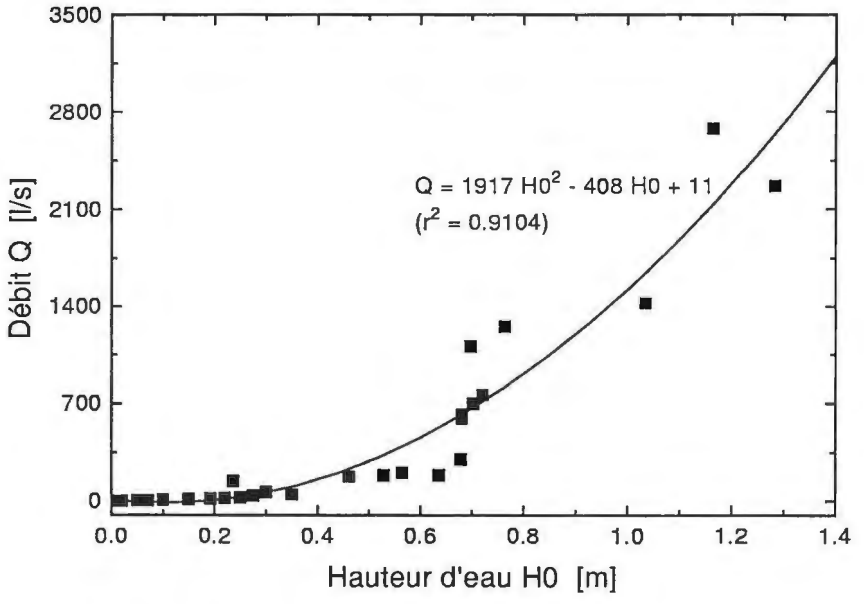



FIG. 3.5 – *Courbe de tarage du Grand Bied établie au cours de cette étude.*

### 3.2.4 Préparation des spécimens pour la microscopie à transmission

#### Préparation des porte-spécimens

Le spécimen doit être déposé sur un porte-spécimens avant son introduction dans le microscope. Le porte-spécimens se compose d'une grille de microscopie (Cu, Au, Ni, nylon, Be), recouverte d'un ou plusieurs films supports. La qualité des films supports est fonction, à la fois de leurs caractéristiques plastiques, de leur transparence au faisceau d'électrons et de leur capacité à disperser l'énergie thermique et électrique du faisceau sur l'ensemble du support. Nous avons utilisé deux types de porte-spécimens :

- grilles Cu (3 mm de diamètre, 200 mesh, alphanumériques, SPI), recouvertes d'un film support plastique (collodion) et d'un film support thermique et électrique (carbone). La méthode de préparation (Perret *et al.* [100]) conduit à une épaisseur totale des films supports de l'ordre de 10-20 nm assurant un bon compromis entre la résolution de l'image formée et la stabilité du spécimen sous le faisceau,

- grilles Cu (3 mm de diamètre, 300 mesh, Ted Pella Inc.), recouvertes d'un film de monoxyde de silicium. (épaisseur de 5 à 15 nm, d'après le fournisseur).

Le film support en SiO a été utilisé spécifiquement pour l'analyse élémentaire par EELS du carbone dans les particules étudiées. On a pu observer une plus grande fragilité de ce film sous le faisceau.

#### Ultracentrifugation

Les spécimens pour la microscopie ont été couramment préparés par ultracentrifugation. Les particules contenues dans un volume d'eau brute d'un échantillon sont déposées par ultracentrifugation sur les porte-spécimens. Le montage requis est illustré dans la figure 3.6. Les grilles de microscopie sont légèrement collées à l'aide d'un adhésif sec (Lettraset$^R$) sur un culot en résine époxy (Weicon$^R$) qui s'adapte parfaitement au fond du tube de centrifugation. La loi de Stokes régit le temps de centrifugation nécessaire $t$ [sec] pour qu'une particule sphérique de densité $\rho$ [g/cm$^3$] et de diamètre $d$ [cm], accélérée dans un champ gravitationnel de vitesse angulaire $\omega$ [rad/s] passe d'un point $x_1$ à un point $x_2$ [cm] dans un liquide de densité $\rho_o$ [g/cm$^3$] et de viscosité $\eta$ [poise] :

$$t = \frac{18\eta \, ln(x_1/x_2)}{(\rho - \rho_o)d^2\omega^2} \tag{3.9}$$

Ainsi, il est possible de calculer le temps et la vitesse de centrifugation nécessaires à la déposition des particules colloïdales étudiées sur les grilles supports. Dans le cas de particules non-sphériques, un facteur de correction peut être introduit dans l'équation ci-dessus afin de pallier aux phénomènes de disparités morphologiques (Lerman [70]). Le choix du volume à centrifuger est fonction de la charge en particules de l'échantillon, une grille trop chargée ne permettant pas une bonne visualisation au microscope. Cette charge peut être estimée par la mesure de la turbidité de l'échantillon (Lienemann *et al.* [74]). Nos paramètres d'ultracentrifugation ont été les suivants :

- Rotor Kontron TST-28.38 (type swing-out)
- vitesse 28 000 tr/mn,
- volume centrifugé 4 ml[1],
- durée de centrifugation 1 heure,
- échantillon refroidi à 10°C.

Une fois la centrifugation terminée, la solution surnageante est délicatement retirée à l'aide d'une pipette et les grilles de microscopie sont récupérées. Les paramètres d'ultracentrifugation choisis permettent de recueillir, d'après la loi de Stokes, des entités (supposées sphériques) de densité égale au minimum à 1,1 g/cm$^3$ et de diamètre supérieur à 30 nm.

### Inclusion en résine

La technique d'ultracentrifugation permet une répartition homogène des particules sur l'ensemble de la grille. Cependant, il est possible qu'elle puisse modifier l'arrangement tridimensionnel de certaines macromolécules organiques particulièrement flexibles. Afin de s'assurer de la morphologie des composés organiques, certains échantillons ont été directement inclus, après

1. Le volume centrifugé a été adapté en fonction de la charge en particules (de 2 à 5 ml), afin d'obtenir des spécimens pas trop chargés ou au contraire trop . Dans le cadre de l'étude sur la distribution statistique des colloïdes dans le drain, le petit Bied, le grand Bied ainsi qu'à la source de la Noiraigue en étiage et en crue, le volume centrifugé a été identique (4 ml) pour tous les échantillons afin d'obtenir des micrographies TEM comparatives.

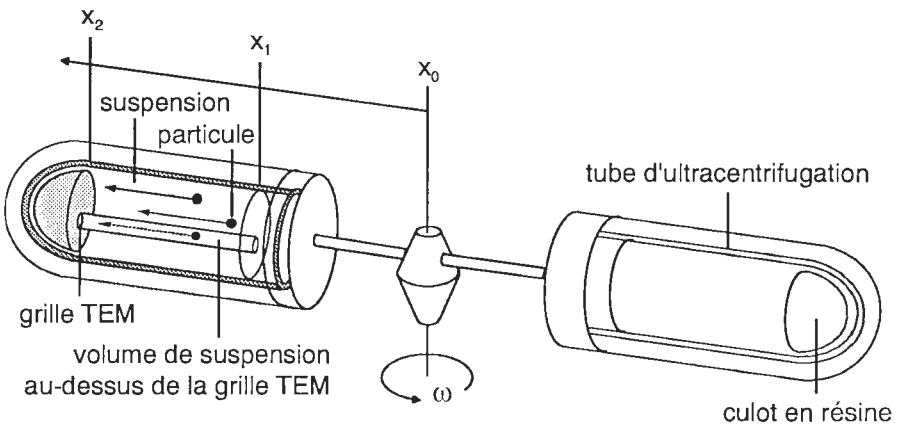



FIG. 3.6 – *Principe d'ultracentrifugation pour la préparation de spécimens de microscopie.*

leur prélèvement, dans une résine hydrophile (Nanoplast$^{TM}$ FB101 [2]). La procédure décrite par Perret *et al.* [100] permet de déposer le spécimen, en couche ultrafine, sur une grille support, à l'aide d'une micro-centrifugeuse à disque horizontal (7000 tours/min). La polymérisation de la résine s'effectue en deux étapes : séchage à 40°C dans un dessicateur pendant 12 heures, puis à 60°C à l'air libre pendant le même laps de temps. Le spécimen peut alors être directement visualisé par TEM, après refroidissement.

Cette technique a été opérée sur le terrain, directement après l'échantillonnage d'eau dans les sols tourbeux. Afin d'éviter tout risque d'oxygénation de la solution, le spécimen a été préparé sous atmosphère d'azote (Glove Bag). On mélange la résine, fraîchement préparée, et l'échantillon aqueux respectivement dans des proportions 1/10 en volume.

2. Le Nanoplast$^{TM}$ FB101 est une résine hydrophile composée d'un monomère de mélamine soluble dans l'eau, qui se polymérise après ajout d'un catalyseur (B-52; acide p-toluène sulfonique) en libérant des molécules d'eau (Bachhuber et Frösch [6]).

### 3.2.5 Préparation des spécimens pour la microscopie à balayage

Dans le cas d'échantillons naturels, généralement peu conducteurs, le spécimen est recouvert d'une fine couche conductrice constituée d'éléments lourds (Au, Pt). Cette couche a pour effet de diminuer la profondeur de pénétration des électrons primaires et donc d'augmenter la quantité d'électrons secondaires et rétrodiffusés émis (paragraphe 3.4.1). Elle doit être suffisamment fine afin de conserver les aspérités des spécimens. Dans notre cas, les échantillons centrifugés sur grille TEM ont été recouverts d'une couche de platine d'épaisseur variant entre 2 et 3 nm (Goldstein *et al.*[54]). Par comparaison des échantillons ont également été déposés par filtration sur des filtres Nuclepore (polycarbonate) de porosité 0,1 $\mu$m.

## 3.3 Analyses chimiques par voie humide

Les réactifs utilisés lors des analyses ont été de qualité Suprapur$^R$. L'eau de référence est une eau ayant subi plusieurs traitements de purification (osmose, échange ionique, adsorption de la matière organique, ultrafiltration, dégradation de la matière organique résiduelle) par un système Elga (Elgastat UHQ-II). Un moniteur permet de vérifier la résistivité de l'eau (18 M$\Omega$/cm à 25°C). Un analyseur TOC en ligne (Anatel 10; Millipore) indique les teneurs en carbone résiduel (TOC <70 $\mu$g C/l).

### 3.3.1 Préparation de solutions standards

Les solutions standards pour les analyses élémentaires par ICP-AES, ont été préparées à partir de solutions mères à 1000 mg/l, commercialisées par Fluka. La solution de référence pour l'analyse du carbone organique total est une solution de phtalate de potassium ($KC_8H_5O_4$) à 400 mgC/l (Hach; standard pour la demande chimique en oxygène). La solution de référence pour l'analyse de carbone inorganique total a été préparée par mélange de $Na_2CO_3$ et $NaHCO_3$ (rapport molaire 1/1).

Des solutions de référence ont également été préparées pour :

- l'identification de la matière organique (chapitre 4),
- la préparation de milieux de synthèses représentatifs du milieu naturel (chapitre 5).

Dans le but d'identifier la matière organique présente dans notre milieu, nous avons utilisé deux solutions de référence : une solution d'acides humiques et une solution de polysaccharides.

Les acides humiques (Peat Humic Standard) proviennent de l'International Humic Substances Society (IHSS). Ils ont été extraits de tourbières, purifiés et lyophilisés pour leur conservation. Ils sont vendus avec un pourcentage massique en cendres inférieur à 1,12 %. La solution mère d'acide humique a été préparée de la manière suivante : l'acide humique est tout d'abord mis en solution dans un faible volume de soude (NaOH $10^{-2}$M). La solution est ensuite amenée à une concentration finale de 1000 mg C/l et un pH proche de la neutralité par l'ajout d'eau ultrapure. Elle est maintenue sous agitation pendant 24 heures avant son utilisation. Les polysaccharides ont été préparés à partir d'alginate de sodium (Manucol$^{TM}$, Kelco) conservé sous forme lyophilisée et dissous dans de l'eau ultrapure. La solution est maintenue sous agitation pendant 24 heures avant son utilisation.

Dans les milieux de synthèse ont été introduits du fer (sous la forme Fe(II)), du calcium (sous la forme $Ca(HCO_3)_2$), du silicium (sous forme dissoute) et de la matière organique (acide humique).

Le sel de Mohr ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$) a été utilisé comme source de fer ferreux. La solution mère est $10^{-2}$ M en Fe(II) dans l'acide chlorhydrique $10^{-2}$ M.

Le calcium a été introduit sous la forme $Ca(HCO_3)_2$. La préparation de cette solution a été effectuée par bullage, pendant une nuit, de $CO_{2(g)}$ dans une solution saturée de $CaCO_{3(s)}$. L'excédent de $CaCO_{3(s)}$ est ensuite éliminée par filtration. L'utilisation de cet électrolyte permet de contrôler le pH pendant l'expérience, simplement par ajout de $CO_{2(g)}$ (tampon $H_2CO_3/HCO_3^-$), tout en évitant d'ajouter des ions indésirables en concentrations élevées dans le milieu de synthèse.

Le silicium a été introduit sous la forme de silicium dissous dans l'eau (solution standard Merck $(NH_4)_2SiF_6$).

La matière organique prise comme référence est l'acide humique IHSS décrit précédemment. Dans le cadre de cette étude, nous avons comparé cet acide avec un autre acide humique, commercialisé par la maison Roth (sel de sodium d'acide humique, d'origine non précisée), avec un degré de pureté nettement inférieur (15-25 % de cendre). La solution mère à 1000 mgC/l a été préparée par dissolution de l'acide humique dans de l'eau ultrapure. Le pH de cette solution est voisin de la neutralité sans la nécessité d'acidifier ou de basifier.

### 3.3.2 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires du Ca, Mg, Al, Si, Fe, Na, Mn, Ba et Sr ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à émission atomique, à plasma, à couplage inductif (ICP-AES (Perkin Elmer Plasma 1000)), sur des échantillons acidifiés par $HNO_3$ à 2 %. Les paramètres de l'analyse sont résumés dans le tableau 3.1.

| | Ca | Mg | Si | Al | Fe | Mn | Na | Ba | Sr |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ (nm) | 315,887 | 279,553 | 251,611 | 396,152 | 259,940 | 257,610 | 589,592 | 455,403 | 407,7 |
| $[C]_{tot}$ | 10-120 | 0,5- 5 | 0,5- 5 | 50-500 | 50-2000 | 20-200 | 0,5- 5 | 10-100 | 50-10 |
| PMT [V] | 500 | 400 | 800 | 800 | 800 | 800 | 700 | 800 | 600 |

TAB. 3.1 – *Longueurs d'onde d'émission, sélectionnées pour l'analyse des cations métalliques par ICP-AES. Domaines de concentrations étudiés (Ca, Mg, Si, Na exprimés en mg/l; Al, Fe, Mn, Ba et Sr exprimés en µg/l). PMT: gain du photomultiplicateur.*

Le bruit de fond a été systématiquement soustrait pour tous les éléments. Ces choix tiennent compte de la concentration respective des divers éléments présents et des éventuelles interférences entre éléments. Les concentrations sur 5 mesures sont généralement obtenues avec des variations maximales de 5 %. Pour Fe et Al, elles peuvent cependant être plus élevées pour des concentrations inférieures à 50 ppb (jusqu'à 20 %) pour les échantillons du milieu naturel. Cela correspond surtout aux eaux de la Noiraigue en période d'étiage.

### 3.3.3 Matière organique

Les analyses de Carbone Organique Total (TOC) ont été effectuées avec un analyseur de carbone Shimadzu TOC-5000 (oxydation catalytique à haute température) équipé d'un passeur d'échantillons ASI-5000. Les résultats sont indiqués en mg C/l. La matière organique a été identifiée par la mesure de son absorption UV à 285 nm, à l'aide d'un spectromètre UV-visible (Perkin Elmer Lambda 7), dans des cuves de 1 cm de longueur en quartz suprasil (Hellma; modèle 111-QS).

### 3.3.4 Carbone inorganique

L'analyseur de carbone Shimadzu TOC-5000 permet également la mesure du carbone inorganique total (acidification et entraînement du $CO_{2(g)}$ par bullage). Le carbone inorganique total (TIC) représente la somme des

carbonates ($\Sigma(H_2CO_3 + HCO_3^- + CO_3^{2-})$) dans les eaux. Les résultats sont indiqués en mg C/l.

### 3.3.5 Fe(II) par colorimétrie

Le Fe(II) est mesuré par colorimétrie, à l'aide d'un spectrophotomètre de terrain (Hach; modèle DR/2000), par la méthode utilisant la ferrozine $10^{-2}$ M (Stookey, [122]). Après ajout d'un tampon pH = 5,5 ($CH_3COOH$/ $CH_3COONa$, 5M), l'absorption du complexe Fe(II)-(Ferrozine)$_3$ est mesurée à 562 nm après cinq minutes de réaction ($\varepsilon_{562nm}$: 2,5-3 $\cdot$ $10^4$ l $\cdot$ mol$^{-1}$ $\cdot$ cm$^{-1}$).

Afin de tenir compte de l'interférence due à la coloration naturelle des eaux, l'absorption des échantillons, avant ajout des réactifs, est soustraite de l'absorption obtenue après 5 minutes de réaction avec les réactifs. La solution standard de Fe(II) a été préparée à partir de sel de Mohr ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$) et conservée dans l'acide chlorhydrique $10^{-2}$ M.

Bien que cette méthode soit couramment utilisée en laboratoire (Gibbs [49]; Voelker et Sulzberger [144]) et dans des études du milieu naturel (Okumura *et al.* [95]; Luther *et al.* [80]; Sulzberger *et al.* [125]), nous avons pu constater au cours de cette étude la très forte interférence de la matière organique de type humique sur la mesure du fer(II). Elle se manifeste de 2 manières :

- diminution du signal émis par la complexation des ions $Fe^{2+}$ avec la matière organique,
- augmentation du signal émis par la réduction du Fe(III) en $Fe^{2+}$.

Ces phénomènes évoluent en fonction des conditions opératoires. En absence de matière organique, l'acidification des échantillons permet de diminuer la cinétique d'oxydation du Fe(II) en Fe(III) (Stumm et Morgan [124]) et donc de conserver les échantillons avant analyse. Les deux expériences suivantes décrivent l'influence de l'acidification et de la conservation des échantillons acidifiés sur la mesure du Fe(II) en présence de substances humiques.

#### Première expérience

Son objectif est de suivre l'effet de la complexation du $Fe^{2+}$ par les acides humiques sur la mesure du Fe(II) par colorimétrie.

Une solution contenant 30 mg C/l d'acides humiques IHSS est maintenue désoxygénée par apport de $N_2$(g). Le Fe(II) est introduit sous la forme d'ions $Fe^{2+}$ (solution de sel de Mohr à pH = 2). La solution (pH = 6) est agitée

rapidement pour homogénéisation pendant quelques minutes. La mesure du Fe(II) par colorimétrie est effectuée aussitôt après, puis par pas de temps successifs. La mesure se fait avec et sans ajout d'acide chlorhydrique $10^{-2}$M avant les réactifs. Après plusieurs heures, la solution est acidifiée à pH = 2, puis la mesure du Fe(II) est à nouveau effectuée par pas de temps successifs. Parallèlement, une expérience, effectuée dans les mêmes conditions opératoires, est menée sur une solution ne contenant pas d'acides humiques. La quantité de Fe(II) mesuré est stable pendant toute la durée de l'expérience. L'ajout d'acide ne modifie pas le résultat.

Les résultats en présence d'acides humiques sont reportés en fonction du temps (figure 3.7). Cette expérience indique :

- d'une part, une rapide et importante diminution de la quantité de Fe(II) mesurée en présence d'acides humiques,
- et d'autre part, une augmentation notable de la quantité de Fe(II) mesurée suite à l'acidification.

La diminution du Fe(II) mesuré après sa mise en contact avec les acides humiques montre le rapide effet de la complexation des ions $Fe^{2+}$ avec les HA. Après 8 heures de contact, seulement 30 % du Fe(II) initial est mesuré.

L'augmentation de la quantité de Fe(II) mesuré après acidification confirme ce processus de complexation. Les équilibres de complexation du $Fe^{2+}$ avec les acides humiques sont en effet fortement dépendants du pH. A pH égal à 2, les équilibres chimiques favorisent la protonation des sites carboxyliques plutôt que la complexation du $Fe^{2+}$. La diminution de la charge négative globale des HA affaiblit également les capacités d'adsorption de surface.

L'acidification ne suffit toutefois pas à déplacer totalement ces équilibres de complexation, quel que soit le temps de contact avec l'acide avant la mesure (0 à 6 heures; seulement 70 % du $Fe^{2+}$ introduit est mesuré).

### Deuxième expérience

Une seconde expérience a été menée, afin de s'approcher des conditions du milieu naturel étudié, où le fer peut se trouver à la fois sous la forme de $Fe^{2+}$ libre, de $Fe^{2+}$ ou $Fe^{3+}$ complexé à la matière organique de type humique, ou sous la forme de Fe(III) particulaire plus ou moins cristallin.

L'expérience a été réalisée en mettant en présence différentes formes de fer, indépendamment les unes des autres, avec des acides humiques. Le Fe(II) a été ensuite mesuré :

- sans ajout d'acide avant les réactifs,

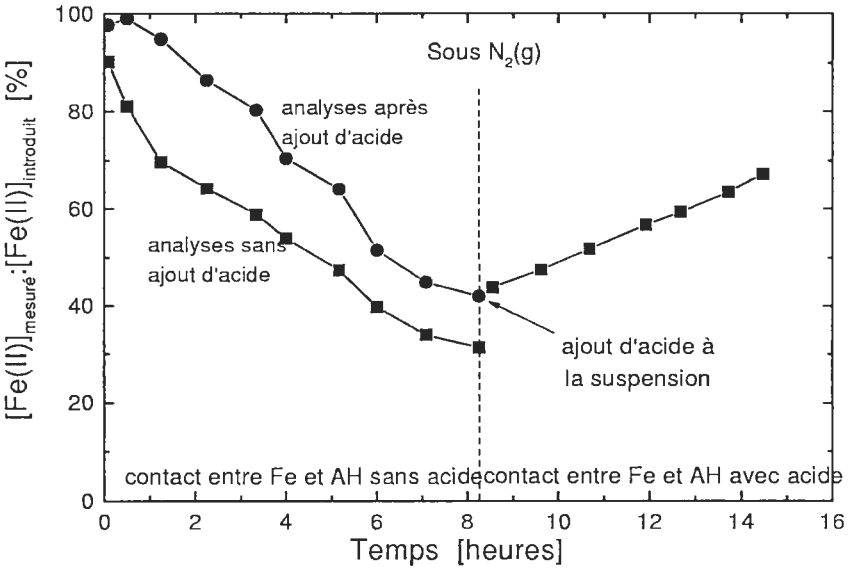



FIG. 3.7 – *Influence des substances humiques et de l'acidification sur la mesure du Fe(II) par colorimétrie. Expérience 1 : Sous atmosphère inerte ($N_{2,(g)}$), 1 mg/l de $Fe^{2+}$ est introduit à $t_0$ = 0 h dans une solution de 30 mg C/l d'acides humiques IHSS (pH = 6). La mesure du Fe(II) s'effectue avec et sans ajout d'acide ($10^{-2}$ M). A t = 8,2 h, la solution est acidifiée à pH = 2. Aucun autre ajout supplémentaire d'acide n'est effectué avant les mesures.*

- directement après acidification à pH = 2,
- après acidification à pH = 2 et un temps d'attente de 4 heures,
- après acidification à pH = 2 et un temps d'attente de 24 heures.

Le mode de préparation de ces différentes solutions[3] est résumé dans le tableau 3.2. Les formes $Fe^{2+}$éq et $Fe^{3+}$éq correspondent respectivement, à une mise en équilibre des ions $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ avec les substances humiques à pH = 4 durant 4,5 heures. Les résultats sont exprimés sous la forme de la proportion de $Fe^{2+}$ mesurée par rapport au fer total ajouté ($Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, Fe(III) goethite, Fe(III) amorphe) (figure 3.8). On constate *en présence de*

3. La goethite a été mise en solution dans de l'eau ultrapure et le pH amené à 7 par ajout de soude. Le Fe(III) amorphe a été obtenu par hydrolyse du $Fe^{3+}$ dissous à pH = 7. Le temps d'équilibrage de ces deux solutions a été de 24 h avant le mélange avec les substances humiques. Les ions $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ ont pour origine les solutions de références décrites précédemment (paragraphe 3.3.1).

| | | pH | Équilibrage | Nomenclature |
|---|---|---|---|---|
| $Fe^{2+}$ libre | $Fe^{2+}$/HA | 4 | 0 | A5 et A6 |
| $Fe^{2+}$éq | $Fe^{2+}$/HA | 4 | 4,5 h | A1 à A4 |
| $Fe^{3+}$ libre | $Fe^{3+}$/HA | 4 | 0 | B5 et B6 |
| $Fe^{3+}$éq | $Fe^{3+}$/HA | 4 | 4,5 h | B1 à B4 |
| Goethite | FeOOH/HA | 7 | 4,5 h | C1 à C4 |
| Fe(III)amorphe | Fe(III),am/HA | 7 | 4,5 h | D1 à D4 |

TAB. 3.2 – *Etude de l'influence des substances humiques et de la forme du fer sur la mesure par colorimétrie du Fe(II). Expérience 2 : solutions de références (HA = 30 mgC/l et Fe = 1 mg/l). L'indice "éq" indique que le fer a été équilibré en présence d'acides humiques durant 4,5 heures.*

*substances humiques* que :

- le Fe(III) particulaire, qu'il soit amorphe ou cristallin, intervient peu dans la mesure du Fe(II) (échantillons C et D). Il est lentement réduit en milieu acide par les substances humiques (échantillons C2 à C4 et D2 à D4), mais une mesure rapide par colorimétrie suffit pour qu'il n'y ait pas d'interférences (échantillons C1 et D1); notons que, comme l'on peut s'y attendre, le Fe(III) amorphe est plus réactif que Fe(III) cristallin,

- le $Fe^{3+}$ dissous (conservé à pH = 4) intervient fortement dans la mesure du Fe(II) (échantillons B). Cette contribution intervient d'autant plus, que le temps de contact avec l'acide humique se prolonge (échantillons B5, B6 et B1), et que le milieu a été longtemps acidifié à pH = 2 (échantillons B2 à B4),

- le $Fe^{2+}$ dissous (échantillons A) n'est mesuré que partiellement lorsque le temps de contact avec l'acide humique se prolonge (échantillons A5, A6 et A1). Tout comme dans l'expérience précédente, la quantité de Fe(II) mesurée augmente avec l'acidification (pH = 2) et le temps de contact avec $H_3O^+$ (échantillons A2 à A4).

Un contrôle a été de plus effectué pour chaque solution *sans acide humique* (résultats non montrés). Le $Fe^{2+}$ dissous, en absence de substances humiques, est totalement mesuré, même après avoir été conservé à pH = 4 pendant quatre heures. Le $Fe^{3+}$, en solution à pH 2 ou 4, n'interfère pas sur la mesure du Fe(II), qu'il soit dissous ou colloïdal.

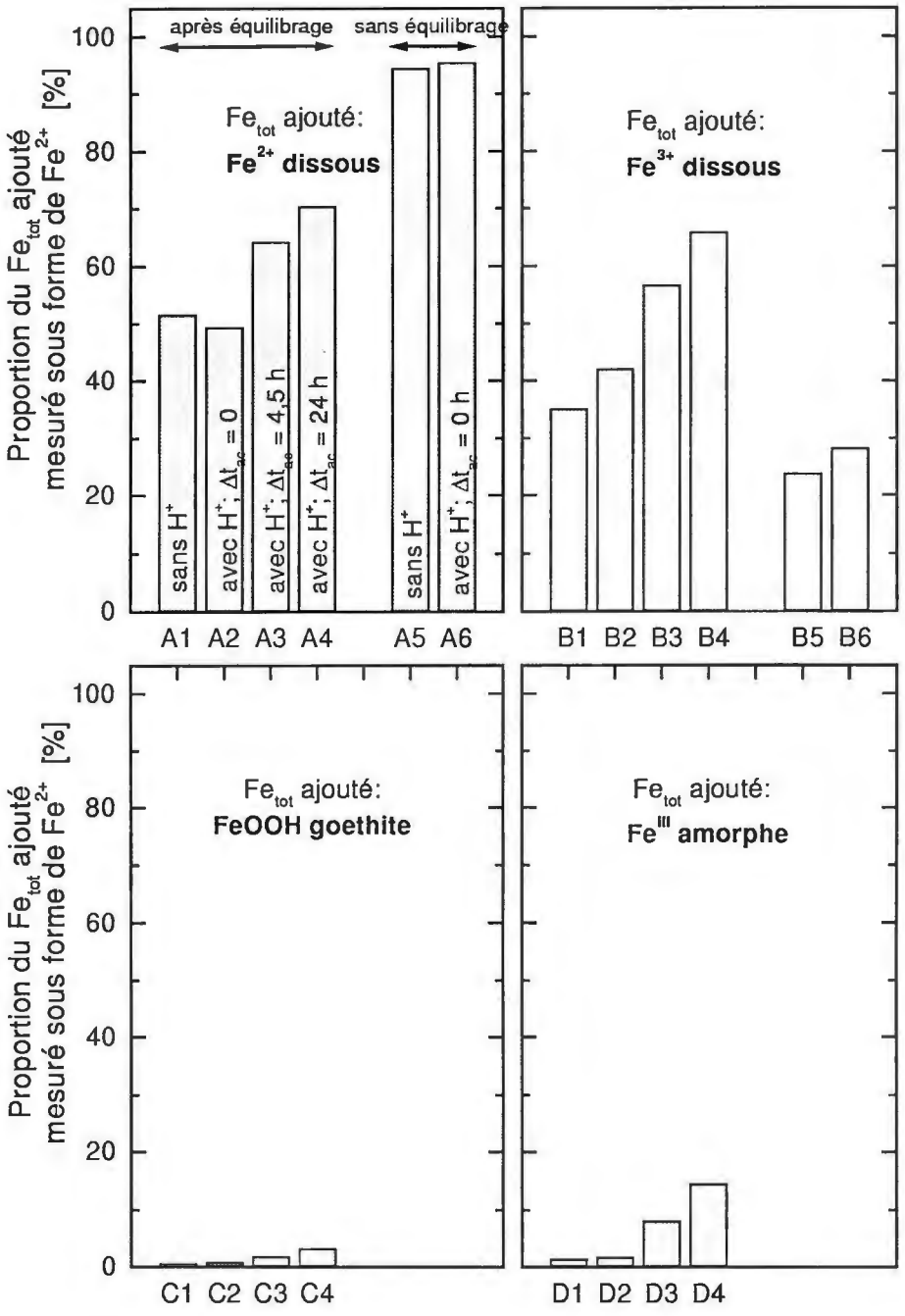



FIG. 3.8 – *Influence des substances humiques et de la forme initiale du fer sur la mesure du Fe(II) par colorimétrie. Expérience 2 : le Fe(II) a été mesuré dans différentes solutions de références décrites dans le tableau 3.2. Notation : X1 et X5, mesure sans ajout d'acide; X2 et X6, mesure après ajout d'acide (pH = 2); X3, mesure après acidification (pH = 2) pendant 4,5 heures; X4, mesure après acidification (pH = 2) pendant 24 heures.*

Cette expérience confirme l'influence de la complexation du $Fe^{2+}$ par les substances humiques, et met d'autre part en évidence la réduction du $Fe^{3+}$ dissous par les humiques à pH $\leq 4$[4].Seul le Fe(III) particulaire n'interfère pas sur la méthode de mesure.

La littérature et les expériences présentées ici, montrent donc que la présence de substances humiques rend difficile l'interprétation des mesures de Fe(II) par colorimétrie dans des échantillons du milieu naturel où peuvent coexister le Fe(II) et le Fe(III). Les interférence dues à la présence de Fe(III) complexé ou particulaire, peuvent être réduites en mesurant le Fe(II) directement après le prélèvement, sans acidification, sur des échantillons du milieu naturel proches de la neutralité. Cette mesure *rend compte alors essentiellement de la forme $Fe^{2+}$ libre ou faiblement complexée à la matière organique de type humique.* La mesure du Fe(II) sur des échantillons conservés dans l'acide permet de mettre en évidence une forme de Fe(II) plus fortement liée à la matière organique. La mesure est néanmoins fortement influencée par la présence de Fe(III) complexé à la matière organique de type humique, ou par du Fe(III) particulaire (forme amorphe), si le temps de contact avec l'acide est prolongé.

En conclusion, il apparaît évident que la mesure du Fe(II) par colorimétrie dans des échantillons naturels contenant des substances humiques et du Fe(III) (dissous, colloïdal) ne peut être qu'opérationnellement définie et ne saurait refléter la concentration réelle du $Fe^{2+}$ effectivement présent.

Au cours de ce travail, les mesures de Fe(II) ont été effectuées :

- directement sur le terrain sans acidification,
- directement sur le terrain après acidification par HCl $10^{-2}$ M,
- au laboratoire sur des échantillons conservés dans l'acide HCl $10^{-2}$ M,

dans le but de suivre l'influence de la matière organique sur la chimie du fer dans le milieu.

4. La réduction du Fe(III) par les substances humiques a été détaillée par plusieurs auteurs dont Deiana *et al.* [31] et Skogerboe et Wilson [118] dont nous avons déjà décrit les travaux au chapitre 1. Ils observent une limite de pH pour laquelle la réduction a lieu, limite comprise entre pH = 4,5 et 6 selon ces auteurs.

## 3.4 Microscopie électronique

Nous avons utilisé deux types de microscopie électronique : la microscopie électronique à transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy) et la microscopie électronique à balayage (SEM : Scanning Electron Microscopy). Ces deux techniques apportent des informations structurales et chimiques. Elles se distinguent néanmoins par le type d'électrons observés. En microscopie électronique à transmission, le spécimen doit être suffisamment fin (de quelques nm jusqu'à quelques centaines de nm), pour que l'on puisse observer les électrons transmis au travers du spécimen. En microscopie électronique à balayage, l'objet d'étude est plus couramment un échantillon massif, et les observations portent sur une zone proche de la surface (quelques angströms à quelques microns). Des techniques spectrométriques permettant l'analyse élémentaire de l'échantillon peuvent être associées aux deux techniques.

### 3.4.1 Principe de l'imagerie en microscopie électronique

#### Microscopie électronique à transmission

Pour comprendre la formation d'une image en microscopie électronique à transmission, prenons l'exemple d'un électron de haute énergie passant au voisinage d'un atome isolé. La figure 3.9 illustre les différents types d'événements qui peuvent alors se produire. Les électrons qui s'approchent le plus du noyau subissent une attraction de type électrostatique et sont par conséquent déviés d'une façon significative. Il est convenu d'appeler ce type d'interaction une diffusion élastique (sans changement d'énergie de l'électron incident).

Les électrons du faisceau, qui traversent le spécimen, peuvent également interagir avec les électrons des atomes du spécimen en perdant une partie de leur énergie. Ce type d'interaction est appelé diffusion inélastique. La déviation angulaire est en général sensiblement plus faible que dans le cas de la diffusion élastique. Ainsi, après la traversée du spécimen, le faisceau d'électrons incident peut être décomposé en trois types d'électrons :

- les électrons qui n'ont pas interagit avec les atomes composant le spécimen et qui ne sont par conséquent pas déviés de leur trajectoire,
- les électrons à diffusion élastique ayant subi une interaction sans perte d'énergie et dont la trajectoire a fortement dévié,
- les électrons à diffusion inélastique ayant subi une interaction avec perte d'énergie et une faible déviation de trajectoire.

L'appareillage permet ensuite de sélectionner les électrons en fonction de l'angle de diffusion. En travaillant en champ clair, on sélectionne les électrons qui n'ont pas ou peu été déviés. Plus le spécimen est épais, ou composé d'éléments à forte densité électronique, plus le nombre d'électrons transmis diminue. On obtient ainsi, sur l'image finale, des zones plus ou moins assombries en fonction de l'épaisseur et de la composition du spécimen.

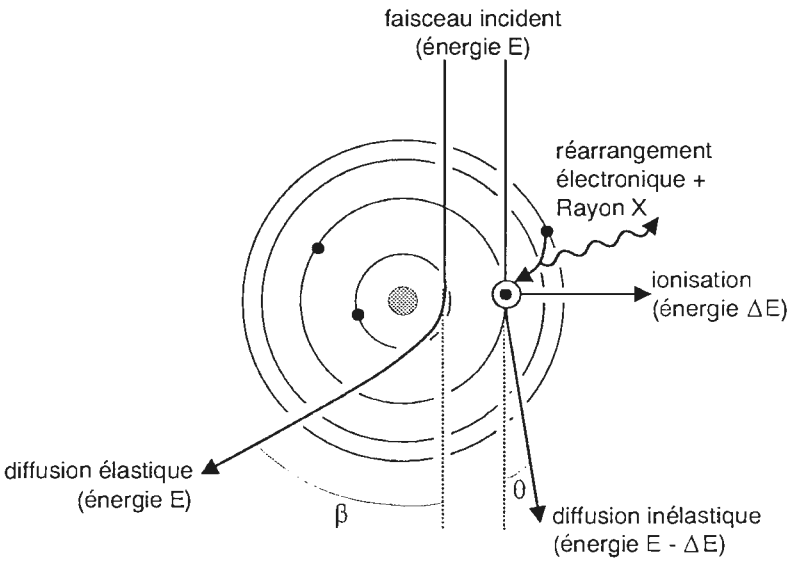



FIG. 3.9 – *Diffusions élastiques et inélastiques entre un électron incident de haute énergie et un atome.*

### Microscopie électronique à balayage

Pour comprendre la formation des images en microscopie électronique à balayage (SEM), plaçons nous dans le cas d'un échantillon massif. Lorsque le faisceau d'électrons primaires pénètre dans un échantillon massif, il subit une succession de chocs inélastiques et élastiques qui contribuent à son ralentissement. L'ensemble des trajectoires suivies par ces électrons s'inscrit dans un volume d'excitation en forme de "poire", telle que représentée sur la figure 3.10. La largeur et la profondeur de cette poire dépendent de l'énergie des électrons primaires et du numéro atomique moyen des atomes constitutifs de la cible (exemples : 1 $\mu m^3$ pour le cuivre et 0,4 $\mu m^3$ pour l'or à 20 keV; d'après Maurice *et al.* [86]).

Le ralentissement s'accompagne de réémissions diverses à partir de la surface irradiée. On y distingue, en fonction de leur énergie cinétique, deux modes principaux d'imagerie SEM :

- les électrons *rétrodiffusés* (R), qui ont une énergie proche de l'énergie des électrons primaires. Ce sont des électrons du faisceau incident qui ont subi des chocs avec déviation angulaire supérieure à $\pi/2$ et qui ressortent de la surface en ayant subi peu de pertes d'énergie. Ce type de signal contient une information significative sur la composition du matériau, puisque la rétrodiffusion croît considérablement avec le numéro atomique (Z) des éléments rencontrés. L'origine de ce signal recouvre le volume de pénétration des électrons primaires. La résolution spatiale obtenue dépend donc de ce volume.

- les électrons *secondaires* (S), qui sont des électrons appartenant essentiellement à la population des électrons du solide. Ils ont été mis en mouvement par les diffusions inélastiques accompagnant la pénétration du faisceau d'électrons primaires. Comme leur énergie cinétique est faible, ils ne peuvent provenir que d'une couche de faible épaisseur sous la surface. L'information transportée par ces électrons est donc relativement limitée en terme de composition, mais reflète bien la topographie, puisque leur taux de production dépend de la courbure de la surface. La résolution spatiale peut descendre alors à quelques nanomètres (la limite provenant de la taille du faisceau incident et non plus du volume d'excitation).

Les microscopes électroniques à balayage sont équipés de détecteurs pour électrons secondaires et rétrodiffusés. Une double information peut donc être obtenue, à la fois structurale (par les électrons secondaires) et élémentaire (par les électrons rétrodiffusés).

### 3.4.2 Appareillage

Un faisceau d'électrons est produit par une source (ou cathode) qui peut être soit un filament (généralement en tungstène ou en $LaB_6$) porté à haute température, soit une pointe métallique (en tungstène) soumise à un champ électrique intense (Field Emission Gun). Cette dernière requiert des conditions de fonctionnement extrêmes en terme de qualité du vide pour leur assurer un régime d'émission stable, mais a pour avantage de permettre une focalisation ultérieure du faisceau en une sonde très fine, tout en y maintenant un courant important. Le faisceau d'électrons est ensuite accéléré et collimaté par des électrodes positives (anodes). La différence de potentiel

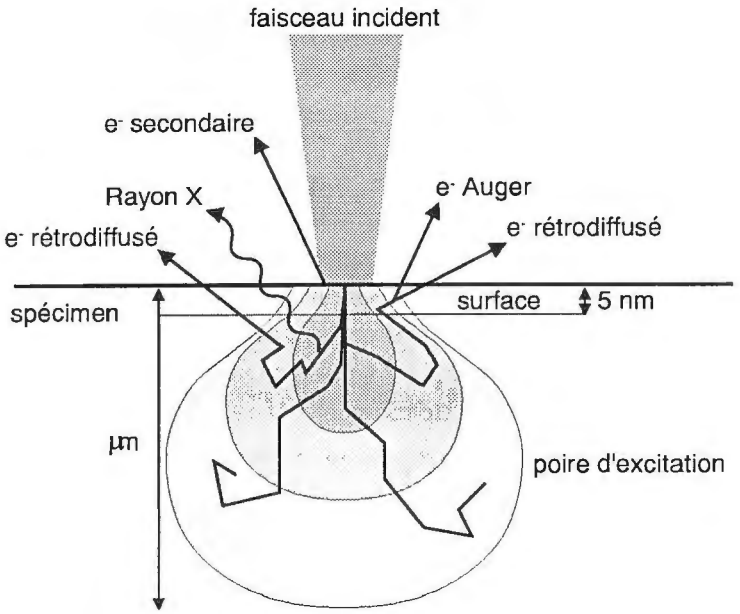



FIG. 3.10 – *Interactions entre un faisceau d'électrons de haute énergie et une cible massive. Définition des volumes d'origine des électrons secondaires (S), des électrons rétrodiffusés (R), des électrons Auger (A) et des rayonnements X, d'après Rossiter et Hamilton [108].*

entre la dernière électrode et la cathode électrique définit la tension d'accélération des électrons (de l'ordre de plusieurs centaines de keV pour un TEM et de 1 à 30 de keV pour un SEM). En entrée de la colonne, tous les électrons sont quasiment monochromatiques[5]. A l'aide du système de condenseur, le point de focalisation de la source est projeté sur l'échantillon. La taille de la sonde et son intensité dépendent de la taille du diaphragme condenseur. Un haut vide ($10^{-4}$ à $10^{-6}$-$10^{-7}$ Pa) est maintenu dans la colonne afin d'éviter toute déviation dans la trajectoire des électrons.

Dans un microscope électronique à transmission (figure 3.11a), le spécimen est inséré en milieu de colonne. Il doit être suffisamment mince pour que les électrons transmis y subissent un nombre réduit d'interactions. En bas de colonne, un écran luminescent réémet une lumière dans la gamme de couleur jaune-verte sous l'impact des électrons. Le contraste entre les zones où les électrons sont transmis et celles où ils sont déviés, forme une image du spécimen en "transparence". Ce contraste est obtenu par l'ensemble objec-

5. La largeur énergétique varie de 0,3 à 2 eV suivant le type de source utilisée, les meilleures performances étant obtenues pour les sources à effet de champ (FEG).

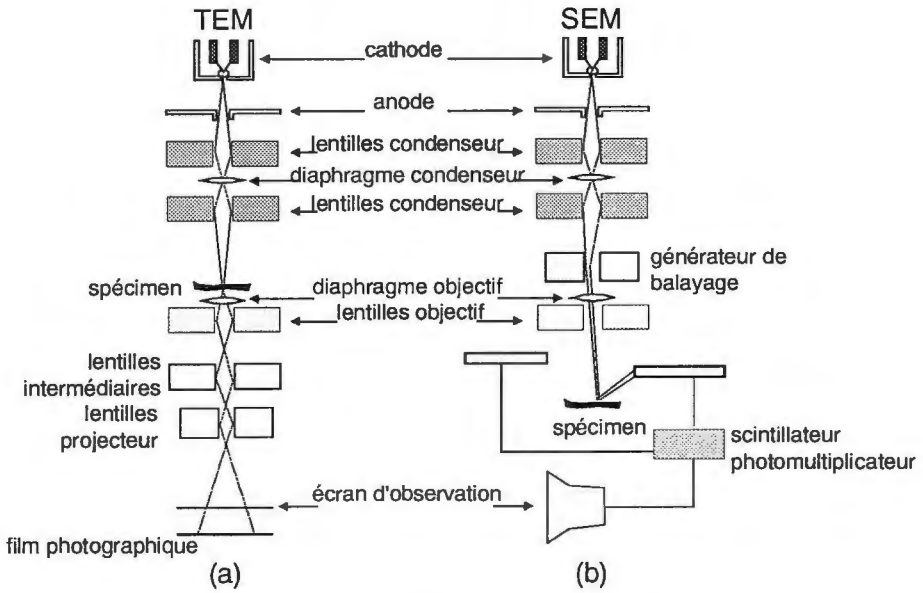



FIG. 3.11 – *Microscope électronique : a) à transmission (TEM) b) à balayage (SEM).*

tif (lentilles et diaphragme). Les électrons, transmis au travers du spécimen, sont focalisés sur l'écran d'observation par l'intermédiaire de la lentille objectif. L'introduction du diaphragme objectif (au dessus du plan focal = plan de diffraction) permet de sélectionner les électrons qui n'ont pas ou peu subi de diffusions élastiques (mode champ clair). L'acquisition des images se fait couramment sur des plaques photographiques dont l'émulsion réagit sous l'impact des électrons. L'image photographique résultante est également une image en transparence du spécimen comme il apparaît sur l'écran fluorescent.

Dans un microscope à balayage (figure 3.11b), le spécimen est introduit en bas de colonne. Un système de bobines à balayage, absent sur un TEM classique, permet de déplacer la sonde d'électrons fortement concentrés, sur la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont collectés par deux détecteurs différents. Les images finales sont restituées sur des moniteurs extérieurs. Il est également possible de conserver les images sur des plaques photographiques.

### 3.4.3 Analyse élémentaire

Les nombreuses interactions entre les électrons de la source du microscope et le spécimen génèrent des informations sur la composition de ce dernier. Cette source de renseignements peut être exploitée en couplant un ou plusieurs spectromètres au microscope. On distingue la spectrométrie à perte d'énergie (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) qui peut être associée au TEM et la spectrométrie de fluorescence X (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy et WDS : Wavelength Dispersive Spectroscopy) qui peut être associée au TEM et au SEM. Dans notre étude, ces deux spectromètres ont été utilisés dans le but d'une analyse élémentaire des colloïdes.

#### Spectrométrie de type EELS

**Principe** Dans la spectrométrie à perte d'énergie on s'intéresse aux interactions de types inélastiques (figure 3.9), bien que le spectre de perte d'énergie contienne également des informations sur des électrons n'ayant pas perdu d'énergie. Un spectre typique, obtenu par spectrométrie à perte d'énergie, est présenté sur la figure 3.12. Il représente l'intensité des électrons transmis, en fonction de la perte d'énergie que ces électrons ont subi. On y distingue plusieurs contributions en fonction du domaine énergétique concerné :

- la perte nulle (zero loss), pic de forme gaussienne centré en zéro, représentant l'ensemble des électrons ayant traversé le spécimen sans perte d'énergie,
- les plasmons, correspondant à l'excitation collective des électrons faiblement liés aux atomes,
- la région des couches internes, correspondant aux interactions inélastiques avec les électrons des couches internes. Dans cette région apparaissent les seuils d'ionisation caractéristiques des éléments présents.

La perte d'énergie provoquée par le départ d'un électron d'une couche interne (K, L, M ou N) est caractéristique des éléments. La nomenclature correspond aux couches et sous-couches électroniques d'où l'électron est éjecté, de sorte qu'un électron arraché de la deuxième sous-couche d'une couche L sera désigné par $L_2$. Un électron arraché de la couche K, sera désigné uniquement par K.

**Appareillage** Il existe deux manières d'acquérir un spectre de perte d'énergie; soit une acquisition en série des pertes d'énergie (Serial-EELS; SEELS),

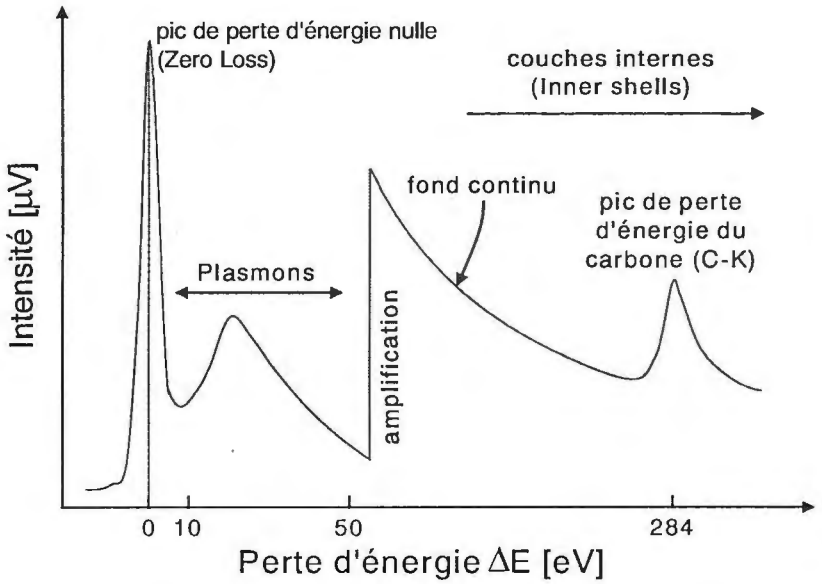



FIG. 3.12 – *Spectre "typique" de perte d'énergie.*

soit une acquisition simultanée des pertes d'énergie (Parallel-EELS; PEELS). Les systèmes PEELS présentent, comme principal avantage, de permettre l'acquisition d'un spectre sur une gamme complète de perte d'énergie, dans un temps de l'ordre de la seconde. Le détecteur se compose d'un secteur magnétique placé en dessous de la colonne (figure 3.13a). Avant l'entrée dans le spectromètre, le diaphragme de collection limite l'angle de diffusion maximale ($\beta$), des électrons entrant dans le détecteur. Les électrons ayant traversé le spécimen et contenant toutes les informations spectrales sont dispersés dans le secteur en fonction de leur énergie (à l'image d'un prisme optique dispersant la lumière en fonction des longueurs d'onde).

**Analyse élémentaire** L'identification des éléments présents dans un spécimen s'effectue en se plaçant dans la zone à hautes pertes en énergie. On y observe, superposée à un fond continu[6], décroissant de façon régulière, une succession de discontinuités. Ces discontinuités correspondent aux seuils d'ionisation des éléments, se présentant sous la forme de sauts d'intensité nets et situés à des énergies caractéristiques. On parle de seuils, car ils correspondent à la possibilité, au delà d'une énergie critique, d'exciter les électrons

6. Le fond continu sous chaque seuil d'ionisation, provient à la fois de l'excitation des électrons faiblement liés aux atomes et de la fin de la décroissance du seuil d'ionisation précédent (Rossiter et Hamilton [108]).

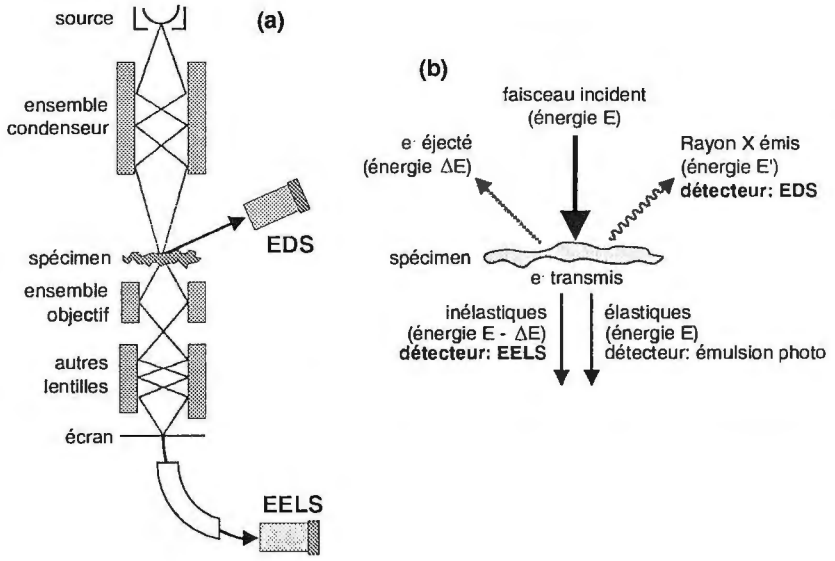



FIG. 3.13 – *a)Position d'un spectromètre EELS à détection Parallèle (PEELS) et d'un spectromètre EDS sur une colonne de microscope électronique. b)Interactions électrons-matière.*

d'un niveau de coeur atomique vers tous les états vacants qui lui sont offerts, au-dessus du niveau de Fermi.

La quantification en EELS se base sur l'intégration des seuils d'ionisation caractéristiques des éléments (figure 3.14). *L'intensité du seuil I* de l'élément est déterminée tout d'abord par soustraction du fond continu, puis par intégration du seuil.

La soustraction du fond continu s'opère couramment par la méthode dite de la loi de puissance (power-law model). La procédure, qui est également celle utilisée lors de notre étude, est décrite par la figure 3.14. On sélectionne une fenêtre $\delta$E avant le seuil. On ajuste cette partie du spectre avec une courbe représentative d'une fonction de puissance: $I = A \cdot E^{-r}$, et on extrapole la courbe obtenue sur une fenêtre $\Delta$E (généralement entre 20 et 100 eV) sous le seuil. L'intégration du seuil s'effectue sur la fenêtre d'énergie $\Delta$E, dont la taille doit être la plus large possible afin d'augmenter l'intensité du signal, sans toutefois dépasser les limites de la modélisation du fond continu. Les tailles des fenêtres $\delta$E et $\Delta$E doivent également tenir compte de la présence éventuelle d'autres seuils d'ionisation.

Afin de déterminer la concentration d'un élément dans le spécimen, l'intensité du seuil doit être pondérée en fonction de la *section efficace* $\sigma$ de cet élément[7]. Elle peut être soit déterminée par un modèle théorique, soit mesurée expérimentalement. La deuxième méthode est peu utilisée en EELS compte tenu de la nécessité d'obtenir des échantillons et des standards avec des caractéristiques très similaires (notamment en épaisseur et en types de liaisons atomiques) (Williams et Carter [148]) surtout pour les éléments légers). L'approche théorique est par conséquent très répandue. L'approche la plus commune est celle développée par Egerton [39]. Ses modèles de calcul pour la section efficace des seuils K et L (respectivement SIGMAK et SIGMAL) sont inclus dans les logiciels de traitement de spectres EELS du commerce.

La détermination de l'intensité du seuil et de la section efficace, permet de calculer la concentration des éléments. La concentration *relative* d'un élément i, par rapport à l'ensemble des éléments j présents dans le spécimen, peut être obtenue par les relations suivantes :

$$C_i = \frac{I_i/\sigma_i}{\sum_j I_j/\sigma_j} \cdot 100 \tag{3.10}$$

$$\sigma_i = \sigma_i(\beta^{coll}, E) \tag{3.11}$$

$$\sigma_i(\beta^{coll}, E) = \int_0^{\beta^{coll}} \int_{E1}^{E2} \frac{\delta\sigma(\beta, E)}{\delta\beta\,\delta E}\, d\beta\, dE \tag{3.12}$$

avec :

- $C_i$ = Concentration relative de l'élément i (%),
- $I_i$ = Intensité du seuil de l'élément i,
- $\sigma_i$ = Section efficace de l'élément i ($cm^2$),
- $\beta$ = angle de collection à l'entrée du spectromètre EELS (mrad)
- $\Delta$E = fenêtre en perte d'énergie, choisie pour l'intégration du seuil de l'élément i (eV).

7. Section efficace : paramètre décrivant la probabilité de créer un événement bien déterminé (ionisation) sous l'impact d'un électron primaire.

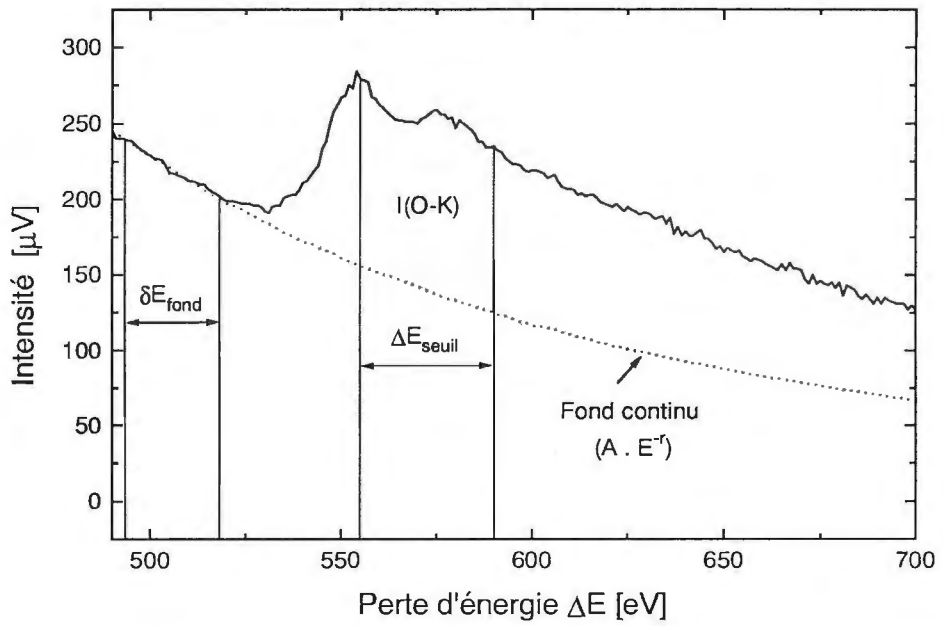



FIG. 3.14 – *Exemple de soustraction du fond continu sous le pic d'ionisation K de l'oxygène.*

La principale limitation de cette méthode est l'épaisseur de l'échantillon. Si la particule est trop épaisse (épaisseur critique entre $\sim$ 50 et 200 nm), la probabilité d'obtenir plusieurs diffusions inélastiques (ou diffusions multiples) pour un même électron la traversant, devient élevée. On obtient alors des seuils d'ionisation d'intensité plus grande. L'épaisseur limite est fonction des caractéristiques du microscope (tension d'accélération) et du spécimen (électron-densité). Plus la tension d'accélération est élevée et le spécimen peu électron-dense, moins l'épaisseur n'a d'incidence sur les résultats de quantification. L'acquisition du pic à perte d'énergie nulle ($I_0$) et de celui des plasmons ($I_p$) permet de déterminer l'effet de diffusions multiples sur le signal obtenu. Si le rapport $I_p/I_0 > 0{,}1$, alors il faut tenir compte de la diffusion multiple et procéder à des corrections pour déterminer les intensités (Williams et Carter [148]).

Une première possibilité consiste à déconvoluer le spectre EELS sous les seuils d'ionisation, afin d'en retirer l'information portant sur une diffusion simple (interaction de l'électron incident avec un seul électron du spécimen). Cette technique se base sur les travaux d'Egerton *et al.* [148]. Les deux méthodes qui existent (Fourier-Log et Fourier-ratio) sont incorporées dans les logiciels de traitement de spectres.

Une autre possibilité, dans le cas d'une quantification *relative* des éléments, est d'intégrer l'ensemble des seuils sur la même fenêtre $\Delta$E en énergie. Si les seuils d'ionisation sont de même type (K, L, M ...) alors la diffusion multiple modifie l'intensité de chaque pic en même proportion (Egerton [40]).

### Spectrométrie de type EDS

**Principe** Revenons une nouvelle fois au schéma des interactions entre les électrons du faisceau incident et les atomes constituant le spécimen (figure 3.9). Une fois un trou créé par un électron primaire de forte énergie sur une orbitale électronique de coeur, l'atome se trouve dans un état excité. Il a alors tendance à revenir dans un état de plus basse énergie, par transition d'un électron occupant initialement l'un des niveaux d'énergie supérieure vers l'état inoccupé d'énergie inférieure. Afin que le bilan énergétique global soit conservé, une autre particule (photon ou électron) est émise simultanément au processus de désexcitation, en emportant l'énergie gagnée. On parle alors d'émissions secondaires qui sont de deux types :

- photoniques dans le domaine X. Elles sont à l'origine de l'analyse par émission X secondaire.

- électroniques Auger. Elles sont à l'origine de l'analyse par émission électronique secondaire Auger.

Les deux signaux correspondent à des différences d'énergie bien définies entre deux ou plusieurs niveaux électroniques sur un atome et contiennent par conséquent une signature atomique caractéristique. La spectrométrie Auger mettant en jeu des électrons faiblement énergétiques (de l'ordre de la centaine d'électron-volts) est peu adaptée aux conditions de la microscopie électronique. La spectrométrie d'émission X est quant à elle fortement employée.

La nomenclature des raies d'émission de photon X correspond pour le premier terme aux couches K, L, M, ... et pour le deuxième terme à l'écart entre les deux couches où s'opère la transition électronique ($\alpha, \beta, \gamma$). De sorte qu'une emission X issue de l'éjection d'un électron d'une couche K, remplacé par un électron de la première sous-couche de la couche L sera noté $K_{\alpha 1}$ (figure 3.15a).

**Appareillage** Il existe deux types de spectromètres permettant de mesurer les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons

primaires :

- la spectrométrie par dispersion de longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy),
- la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy).

La spectrométrie par dispersion d'énergie est de loin la plus répandue. Elle présente l'avantage d'une détection simultanée des rayonnements et d'une grande facilité d'utilisation. Le spectromètre est placé le plus près possible de l'échantillon afin d'optimaliser la détection des rayons X (figure 3.13a). Le détecteur est une diode semi-conductrice (généralement un cristal de silicium dopé au lithium ou au germanium), dans laquelle s'opèrent des transferts d'énergie du photon absorbé en un certain nombre de paires électrons-trous, dont on mesure la tension résultante. La surface du détecteur est protégée par une fenêtre qui se distingue par sa composition et sa finesse. Ces deux critères interviennent dans la détection des éléments légers dont les rayonnements émis, faiblement énergétiques, sont susceptibles d'être absorbés par la fenêtre. Le développement de diodes dites à fenêtre "ultra-mince" (UTW; UltraThin Window) permet désormais la détection d'une gamme élargie d'éléments, de Z = 5 (B) à Z = 92 (U).

**Analyse élémentaire** Un spectre typique obtenu par spectrométrie à dispersion d'énergie est présenté sur la figure 3.15b. Il représente l'intensité du signal en fonction de l'énergie d'émission X. On y distingue des lignes fines superposées à un fond continu de relativement faible intensité. Les raies proviennent de l'émission de photons X caractéristiques des éléments présents. Pour un même élément peuvent apparaître différentes raies d'émission en fonction de sa concentration et de sa sensibilité. Le fond est dû au rayonnement de lumière accompagnant tout ralentissement d'une charge électrique dans un champ coulombien (appelé aussi rayonnement de Bremsstrahlung).

L'analyse quantitative élémentaire s'effectue tout d'abord en soustrayant le fond continu des raies d'émission. La détermination des concentrations relatives fait ensuite appel à l'équation de Cliff-Lorimer :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB}\frac{I_A}{I_B} \tag{3.13}$$

avec :

- $C_A$ = Concentration de l'élément A,

- $I_A$ = Intensité de la raie d'émission $K_\alpha$ de l'élément A,

- $k_{AB}$ = Coefficient de pondération appelé facteur k (k-factor).

Le fond continu est modélisable dans son ensemble par une équation. Cette équation (ou loi de Kramer; Williams et Carter [148]) est intégrée dans les logiciels de quantification. L'intensité des pics est calculée par intégration de leur surface totale.

Le facteur $k$ a pour rôle de tenir compte de tous les facteurs qui peuvent gouverner la probabilité de mesurer un photon A en provenance de l'atome A et un photon B en provenance d'un atome B pour un électron incident, dans les conditions de fonctionnement du microscope et du détecteur. Il peut être calculé à partir de notre connaissance des différents effets physiques mis en jeu ou mesuré expérimentalement à partir d'échantillons témoins de composition connue. Dans les deux cas sa valeur dépend des conditions d'analyse. La première approche permet une détermination rapide du facteur $k$ (calcul intégré dans les programmes de quantification des logiciels d'acquisition de spectres). Elle se justifie dans le cas d'une absence de standards appropriés (standards correctement caractérisés, stables sous le faisceau, suffisamment fins pour diminuer les risques d'absorption et de fluorescence) ou dans le cas d'une approche plus statistique, c'est-à dire où la comparaison entre échantillons de même type est plus importante que la valeur exacte du rapport de concentration entre deux éléments. L'incertitude par l'approche sans standard est estimée à 15 %. Cette incertitude croît avec les phénomènes d'absorption et de fluorescence. Plus le spécimen est épais et électron-dense, plus l'absorption peut être élevée. Les rayons X émis par les éléments légers ($R_X$ <1 keV), moins énergétique, sont soumis de façon plus importante à ce phénomène d'absorption.

### 3.4.4 Microscopes utilisés et analyses élémentaires

Le tableau 3.3 regroupe les microscopes utilisés ainsi que les détecteurs qui leur sont associés avec leurs caractéristiques techniques.

**Le TEM Philips CM12**, couplé à un spectromètre EDS, a été utilisé de manière "routinière" tout au long de cette étude. La fenêtre SUTW (Super Ultra-Thin Window) du détecteur améliore la détection des éléments légers jusqu'au bore (Z=5). Le pourcentage de restitution des rayons X, avancé par le constructeur (manuel EDAX [37]), est de 85% pour le carbone et de 60% pour l'oxygène. Une analyse quantitative des éléments présents a été effectuée en utilisant le programme intégré au logiciel d'acquisition des spectres (EDAX DX-4). Les conditions d'acquisition des spectres ont été

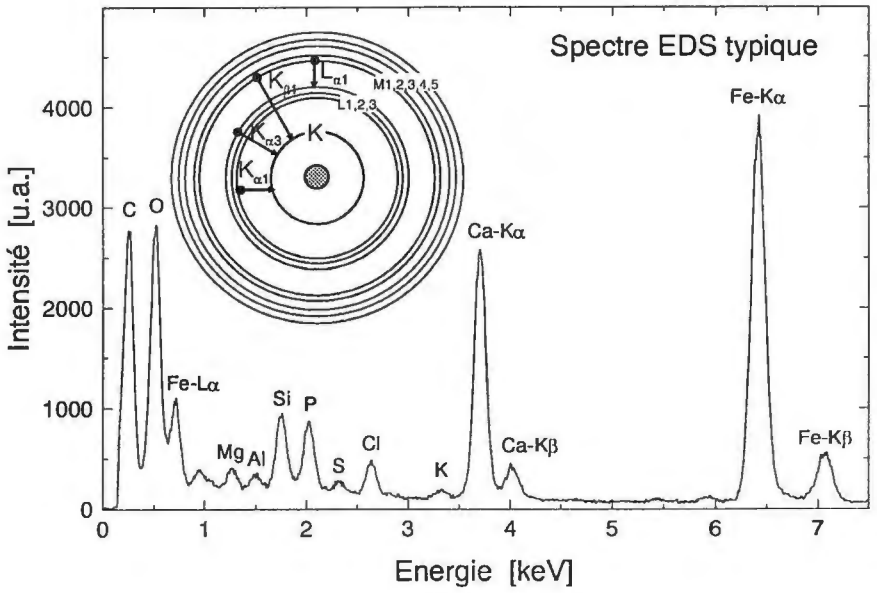



FIG. 3.15 – *Spectrométrie à dispersion en énergie : a) Nomenclature des différentes raies d'émission X. b) Spectre typique de dispersion en énergie.*

maintenues constantes afin de permettre l'étude comparative des particules. Elles ont été les suivantes :

- Taille de la sonde de mesure : 400 nm,
- Temps d'acquisition des spectres : 100 secondes (Live Time),
- Tilt du specimen : 20°,
- Facteur de grossissement : x 15 000,
- Ouverture du diaphragme condenseur : 100 $\mu$m,

Les résultats sont exprimés en pourcentages atomiques par rapport à l'ensemble des éléments quantifiés, qui ont été identiques lors de chaque analyse. Ces éléments sont : C, O, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe.

**Le TEM Hitachi HF-2000 FEG** (Field Emission Gun) a été utilisé pour l'étude, à l'échelle nanométrique, de la composition des colloïdes. La source à canon à effet de champ permet de focaliser le faisceau en une sonde à la fois très fine et intense. La tension d'accélération élevée de ce microscope

| Microscopes | TEM Philips CM12 | TEM Hitachi HF-2000 FEG | SEM Jeol JSM-6300F |
|---|---|---|---|
| Localisation | CME | CIME | CME |
| Source | Filament tungstène | Canon à effet de champs | Canon à effet de champs |
| Tension d'accélération | 80 keV | 200 keV | 25 keV |
| Détecteur | EDS : EDAX - [Si(Li)] SUTW | EELS : Gatan 666 - PEELS | |

TAB. 3.3 – *Microscopes électroniques utilisés appartenant au Centre de microscopie électronique de l'Université de Lausanne (CME) et au Centre interdépartemental de microscopie électronique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (CIME).*

(200 keV) permet de réduire l'effet de diffusion multiple. On obtient ainsi une meilleure quantification des échantillons épais. Le microscope est équipé d'un porte échantillon cryogénique à azote liquide permettant de refroidir et de maintenir l'échantillon à -179°C. Ceci a pour but d'éviter la contamination de l'échantillon et d'assurer sa stabilité durant l'analyse. Le spectromètre couplé au microscope est un PEELS (Gatan PEELS 666). Il permet une acquisition très rapide des spectres (de l'ordre de la seconde), avec pour principal avantage d'éviter tout endommagement des échantillons organiques durant l'analyse et leur contamination avec le carbone. Les conditions de l'analyse EELS ont été les suivantes :

- taille de la sonde de 1,5 nm,
- échantillon réfrigéré à -179°C par azote liquide,
- Tension d'accélération de 200 keV,
- temps d'acquisition des spectres d'une seconde.

La sonde a été déplacée de façon automatique tous les 0,8 nanomètres, de façon à effectuer un tracé en ligne sur les colloïdes. A chaque position, un spectre de perte d'énergie est acquis de 200 eV à 2000 eV (zone correspondant au seuil d'ionisation des éléments). Une deuxième mesure permet d'acquérir le spectre de basses pertes en énergie. L'acquisition a été effectuée en deux étapes afin d'optimaliser les réglages du détecteur (signal du zéro-loss près de $10^4$ × plus intense que les pics d'ionisation caractéristiques des éléments).

| Élément | seuil | fenêtre d'intégration |
|---|---|---|
| seuil C K | 284 eV | 305 à 340 eV |
| seuil O K | 540 eV | 555 à 590 eV |
| seuil Fe $L_{2,3}$ | 708 eV | 728 à 763 eV |
| seuil Ca $L_{2,3}$ | 340 eV | 348 à 365 eV |

TAB. 3.4 – *Seuils en énergie utilisés pour l'analyse quantitative en EELS.*

Les concentrations relatives ont été déterminés par intégration des seuils d'ionisation, après soustraction du fond continu (paragraphe 3.4.3). Les seuils d'ionisation, choisis pour l'analyse, ainsi que les fenêtres en énergie pour la soustraction du fond continu sont résumés dans le tableau 3.4. Ces paramètres sont les mêmes pour l'ensemble des spectres traités. Les sections efficaces ont été obtenues à partir des modèles SIGMA-K et SIGMA-L (angle de collection $\beta = 50$ mrad).

L'effet de diffusions multiples n'est pas négligeable dans nos échantillons (100 à 150 nm d'épaisseur). Le rapport $I_p/I_0$ moyen dans nos échantillons est de 0,5 à 0,6 (0,1 étant la limite acceptable). Afin de tenir compte de cet effet, nous avons intégré les seuils d'ionisation sur une fenêtre en énergie $\Delta$E de même largeur pour les éléments (à l'exception du calcium; voir discussion ci-après). Cette démarche permet d'obtenir des résultats avec une assez bonne précision, dans le cas de la quantification relative.

Mavrocordatos et Perret [88] ont mesuré, par EELS (à 80 keV), le rapport atomique Fe/O sur des sections de goethite (FeOOH) de différentes épaisseurs (30 à 200 nm)[8]. Ils obtiennent un écart relatif de 14 % avec la valeur théorique. La méthode utilisée se base sur l'intégration des seuils Fe-$L_{2,3}$ et O-K, sur la même largeur de fenêtre $\Delta$E. Les sections efficaces ont été calculées à partir des modèles théoriques, respectivement SIGMA-L et SIGMA-K.

Craven *et al* [26], ont montré que le rapport atomique N/Ti dans le système TiN, peut être quantifié avec une précision relative de 10 %, sur des échantillons présentant un rapport $I_p/I_0 \sim 0{,}5$ (à 100 keV). Le traitement des résultats se base également sur une soustraction du fond continu par la loi de puissance et la détermination des sections efficaces à partir des modèles théoriques SIGMA-L et SIGMA-K.

La mesure du calcium (minoritaire dans la particule : entre 1 et 2 % atomique) a posé quelques difficultés. Le seuil d'ionisation $L_{2,3}$ du calcium est

8. La goethite a été inclue dans une résine Nanoplast. Des sections ont été ensuite obtenues par ultramicrotomie.

en effet placé peu après le seuil K du carbone (majoritaire dans la particule : entre 60 et 70 %). Nous avons donc choisi d'extrapoler la courbe, avant le seuil, sur une fenêtre en énergie réduite, afin de tenir compte de la proximité du seuil du carbone. Ce choix repose sur une étude comparative entre différentes méthodes de soustraction du fond continu sous le seuil du calcium (figure 3.16). Le fond continu a été soustrait :

1. par soustraction du seuil théorique du carbone, sous le seuil du calcium[9],
2. de la même manière que précédemment mais avec au préalable une déconvolution du spectre,
3. par une extrapolation du fond continu, lissé directement avant le seuil ($\delta$E = 10 eV).

On constate que l'on obtient des résultats similaires par extrapolation simple avec $\delta$E = 10 eV, que par traitement du signal après déconvolution. Le choix 1 conduit à une surestimation du résultat. Nous avons donc retenu le choix 3, pour le traitement des spectres. On estime l'erreur relative sur le calcium à 50 %.

Le **SEM-Jeol JSM-6300F** a été utilisé pour l'étude morphologique des particules. Il dispose également d'une source à canon à effet de champ. La résolution spatiale du microscope en est d'autant plus améliorée. Nous avons obtenu des images en électrons secondaires et rétrodiffusés.

9. On ajuste la section efficace théorique du carbone dans la région du "pré-seuil" du calcium. On l'extrapole sous le seuil du calcium et on déduit l'intensité par soustraction.

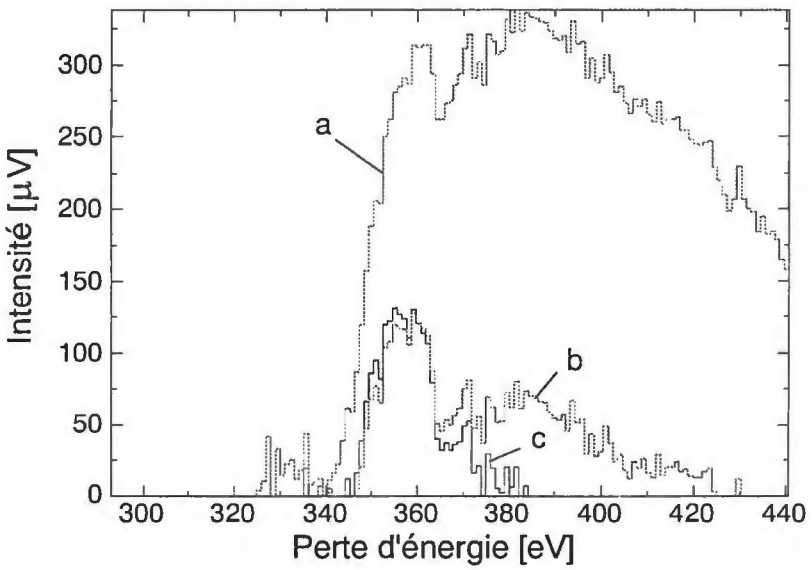



FIG. 3.16 – *Seuil d'ionisation $L_{2,3}$ du calcium après différentes méthodes de soustraction du fond continu (interférence due à la proximité du seuil d'ionisation du carbone majoritaire dans l'entité analysée) : a) par soustraction du seuil théorique du carbone, b) de la même manière que a, mais avec au préalable une déconvolution du spectre, c) par une extrapolation du fond continu, lissé directement avant le seuil ($\delta E$ = 10 eV).*

# Chapitre 4

# Distribution des formes chimiques du fer dans la Vallée-des-Ponts

L'objectif de ce chapitre est de caractériser les différentes formes chimiques du fer rencontrées dans les eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts. Nous avons vu, au chapitre 2, que ces eaux provenaient essentiellement du système de drainage de sols tourbeux plus ou moins soumis à une exploitation agricole intense. Ainsi, on distingue la zone Nord-Est de la vallée, où le cours d'eau Grand Bied récolte les eaux des sols où la tourbe a subi une forte minéralisation, de la zone Sud-Ouest, où le cours d'eau Petit Bied draine des tourbières dites "secondaires" [1] et des sols laissés en prairie, encore riches en tourbe moyennement décomposée. Les eaux des deux Bieds se rejoignent avant de pénétrer dans le réseau karstique au niveau de la doline du Voisinage. Plusieurs dolines secondaires, aux débits moins importants, toutes situées dans la zone Sud-Ouest de la vallée, ont été également échantillonnées. Pour mémoire, la figure 2.3 rappelle la localisation de ces différents points de prélèvement (chapitre 2).

## 4.1 Analyses physico-chimiques

### 4.1.1 Caractéristiques générales

Les prélèvements ont été effectués de mars 1996 à décembre 1998. Les tableaux 4.1 et 4.2 donnent les caractéristiques physico-chimiques moyennes de ces eaux en période d'étiage et de moyennes eaux. La distinction entre ces deux régimes hydriques a été opérée sur la base des relevés de mesures de

1. Tourbières secondaires : tourbières en régénération après avoir subi une exploitation agricole partielle.

| | pH | Cond | $O_2$ | TIC | TOC | Ca | Mg | Si | Al | Fe | $Fe_{part}$ /$Fe_{tot}$ | N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\mu$S/cm | %sat | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | $\mu$g/l | $\mu$g/l | % | |
| $GB_1$ | 7,6 | 550 | 75 | ND | 7 | 100 | 3,7 | 1,8 | 20 | 485 | 91 | 2 |
| $GB_2$ | 7,8 | 600 | 86 | 80 | 8 | 110 | 4,4 | 1,8 | 37 | 430 | 77 | 4 |
| $GB_3$ | 7,9 | 450 | 75 | 74 | 13 | 110 | 5,8 | 1,8 | 62 | 510 | 70 | 4 |
| $PB_1$ | 7,2 | 300 | 75 | 53 | 21 | 68 | 4,3 | 2,0 | 137 | 960 | 41 | 5 |
| $PB_2$ | 7,6 | 450 | 76 | 52 | 29 | 72 | 5,2 | 2,3 | 123 | 915 | 32 | 4 |
| Doline1 | 7,9 | 560 | 72 | 67 | 12 | 100 | 5,8 | 2,1 | 78 | 825 | 65 | 4 |

TAB. 4.1 – *Caractéristiques physico-chimiques des eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts. Prélèvements en période d'étiage; N = nombre d'échantillons.*

| | pH | Cond | $O_2$ | TIC | TOC | Ca | Mg | Si | Al | Fe | $Fe_{part}$ /$Fe_{tot}$ | N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\mu$S/cm | %sat | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | $\mu$g/l | $\mu$g/l | % | |
| $GB_1$ | 7,5 | 530 | 83 | 76 | 5 | 101 | 3,0 | 1,6 | 58 | 404 | 70 | 3 |
| $GB_2$ | 7,4 | 510 | 70 | 74 | 10 | 110 | 3,8 | 1,5 | 67 | 303 | 62 | 5 |
| $GB_3$ | 7,4 | 500 | 82 | 69 | 10 | 105 | 4,2 | 1,4 | 110 | 482 | 67 | 5 |
| $PB_1$ | 7,1 | 325 | 65 | 49 | 21 | 69 | 4,0 | 1,9 | 190 | 795 | 48 | 4 |
| $PB_2$ | 7,2 | 291 | 70 | 48 | 19 | 69 | 4,8 | 2,1 | 172 | 833 | 49 | 6 |
| Doline1 | 7,5 | 490 | 69 | 63 | 12 | 93 | 3,9 | 1,8 | 153 | 722 | 68 | 5 |

TAB. 4.2 – *Caractéristiques physico-chimiques des eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts. Prélèvements en période de moyennes eaux; N = nombre d'échantillons.*

débits en continu effectués au niveau des points de prélèvement $PB_1$ et $GB_2$. La période d'étiage correspond à une période éloignée de tout événement hydrologique (pluie, fonte des neiges) et celle de moyennes eaux aux montées et descentes de crues, excluant les événements exceptionnels (pics de crues). L'ensemble des données est récapitulé en annexes (A1-A2).

L'examen des données du tableau 4.1 en période d'étiage, indique clairement une distinction entre les eaux du Grand Bied et du Petit Bied au niveau de la minéralisation des eaux (calcium) et de leur teneur en matière organique (TOC). Les eaux du Grand Bied sont plus riches en calcium et plus pauvres en matières organiques (respectivement de 100 à 110 mg/l et de 7 à 13 mg/l), comparativement aux eaux du Petit Bied (respectivement de 68 à 72 mg/l et de 21 à 29 mg/l). Parallèlement à la concentration en

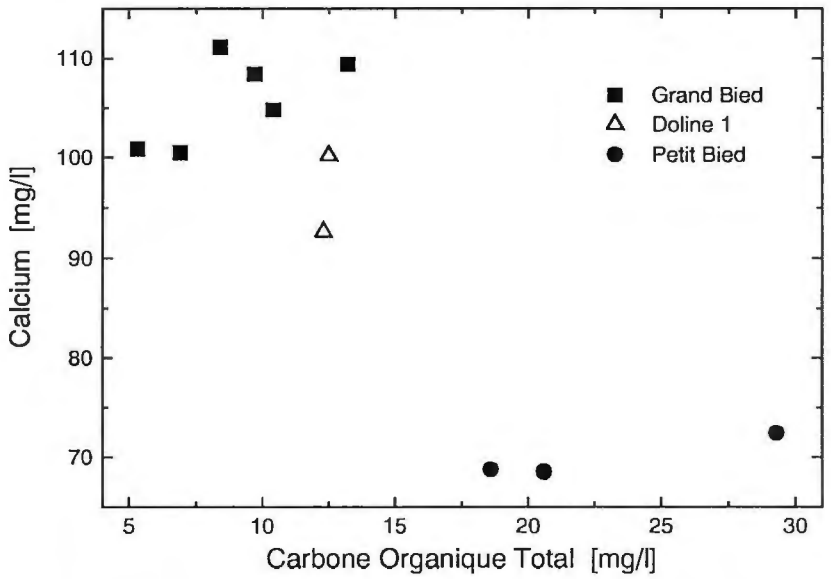



FIG. 4.1 – *Relation entre la teneur en calcium et la teneur en matières organiques dans les eaux du Bied. Valeurs moyennes pour chaque point de prélèvement en étiage et en moyennes eaux.*

calcium, la teneur en carbone inorganique (TIC) et le pH sont plus élevés dans le Grand Bied que dans le Petit Bied.

Ces données illustrent bien les variations de types de sols drainés entre la zone Nord-Est et la zone Sud-Ouest de la vallée. L'exploitation agricole a entraîné l'évolution des sols tourbeux, vers des sols bruns calciques ou bruns à pseudo-gley (Atteia *et al.* [4]). La proportion de matières organiques dans ces types de sols est plus faible que dans les sols tourbeux. Outre l'implantation d'un réseau de drainage, la minéralisation a été accentuée par le chaulage des sols, qui neutralise l'acidité de la tourbe et l'enrichit en calcium. Ainsi, il n'est pas surprenant de constater que les eaux riches en calcium sont "pauvres" en matières organiques et inversement. La figure 4.1 reflète clairement la distinction entre le Petit Bied et le Grand Bied.

La doline principale du Voisinage, qui récolte les eaux des deux Bieds, a une composition proche de celle du Grand Bied en ce qui concerne les paramètres de pH, de TOC, de TIC et de calcium, et plus proche de celle du Petit Bied pour les teneurs en fer. D'un point de vue hydrique, le Grand Bied a une influence prépondérante sur l'alimentation de la doline du Voisinage[2].

2. Le débit du Grand Bied, en période d'étiage est approximativement 7 fois supérieur

Néanmoins, d'autres apports peuvent s'ajouter à ceux des deux Bieds, notamment les eaux de rejet de la station d'épuration. Des teneurs plus élevées en fer peuvent provenir de l'utilisation d'hydroxydes de fer dans le système de traitement des eaux usées.

En période de moyennes eaux, on observe peu de différences dans les concentrations totales par rapport aux périodes d'étiage. Les variations autour des valeurs moyennes sont également du même ordre de grandeur pour certains éléments comme le fer (les résultats des campagnes individuelles sont donnés dans les annexes A1 et A2). Cela pourrait donc indiquer un effet important de lixiviation du sol par les précipitations. Un plus grand nombre de données seraient cependant nécessaires pour distinguer les différents phénomènes pluvieux : montées de crues, descentes de crues, pluies sur sol sec ou mouillé et fonte des neiges. Idéalement, le suivi complet de plusieurs crues, avec des prélèvements réguliers et des mesures de débits, serait nécessaire pour connaître l'impact réel des phénomènes hydriques sur la composition chimique des eaux. Cependant, cette approche serait techniquement lourde à mettre en oeuvre et devrait faire l'objet d'une étude spécifique.

### 4.1.2 La matière organique

Différents types de matières organiques peuvent être présents dans les eaux de rivières naturelles :

- Matière Organique Pédogénique (POM),
- Matière Organique d'origine Aquatique, formée *in situ* (AOM).

La matière organique pédogénique (POM) est constituée principalement de substances humiques (acides humiques et acides fulviques), macromolécules organiques réfractaires provenant de la dégradation des végétaux et animaux des sols. Elle prédomine dans les cours d'eaux de faibles dimensions et de faibles débits, aux contacts étroits avec le bassin d'alimentation (Buffle [17]).

La matière organique d'origine aquatique, formée *in situ* (AOM), est constituée essentiellement de polysaccharides et d'acides aminés combinés (protéines, peptides) ou libres, matière organique non réfractaire provenant du métabolisme et de la dégradation de bactéries aquatiques et de planctons.

---

à celui du Petit Bied, au niveau de leur jonction (points de prélèvement $GB_3$ et $PB_2$) (Gogniat [53].

Compte tenu des différences de réactivités chimiques entre la matière organique d'origine pédogène et la matière organique d'origine aquatique, il est important de distinguer si l'un de ces types prédomine dans notre système. Cette distinction peut s'effectuer sur la base de mesures d'absorption UV. En effet, grâce à leur proportion élevée en noyaux aromatiques, les substances humiques absorbent les radiations UV, alors que les polysaccharides et les protéines, qui en sont dépourvus (figure 4.2), ne les absorbent que faiblement (figure 4.3). Les spectres d'absorption UV de deux solutions, contenant respectivement des acides humiques (Peat Humic Standard; IHSS) et des polysaccharides (Na-Alginate) aux mêmes concentrations, ont été mesurés afin d'illustrer ce phénomène (figure 4.3).

Le spectre d'absorption UV des acides humiques se présente sous la forme d'une courbe monotone décroissant de l'ultraviolet aux grandes longueurs d'onde. Aucune bande particulière n'apparaît si ce n'est un léger épaulement aux environs de 260-290 nm, qui correspond à l'absorption moléculaire des groupements phénoliques et benzoïques (Parikh [98]). L'allure de ce spectre est représentatif de ceux rencontrés dans la littérature sur des substances humiques extraites de sols (Swift [129]) ou de milieux aquatiques (Thurman [131]). La régularité de la courbe montre le nombre important de groupements chromophores[3] et auxochromes[4] dans les molécules d'acides humiques rendant toute identification structurale impossible. Ziechman [150] a notamment relevé que les substances humiques extraites de sols de diverses origines présentent des spectres UV semblables et cela malgré les différences observées quant à leur composition.

Les mesures d'absorption UV de la solution de polysaccharide montrent clairement la faible sensibilité de cette mesure pour ce composé, due à une présence limitée de groupements chromophores (liaisons C = 0; absorption vers 280 nm) et à des coefficients d'extinction molaire plus faibles pour ces groupements que pour ceux des substances humiques.

Les protéines contiennent des liaisons peptidiques capables d'absorber autour de 250 nm. Néanmoins, il est possible de s'affranchir de cette interférence en se plaçant à une longueur d'onde caractéristique des groupements phénoliques et benzoïques, propres aux substances humiques (Buffle [17]). Nous avons donc opté pour des mesures à 285 nm.

---

3. Groupement chromophore : groupement fonctionnel isolé capable d'absorber les radiations UV et/ou visibles (200-800 nm).

4. Groupement auxochrome : groupement fonctionnel qui n'absorbe pas les radiations supérieures à 200 nm, mais qui est capable, attaché à un groupement chromophore, de causer une élévation de la longueur d'onde d'absorption de ce composé et d'augmenter le coefficient d'extinction molaire.

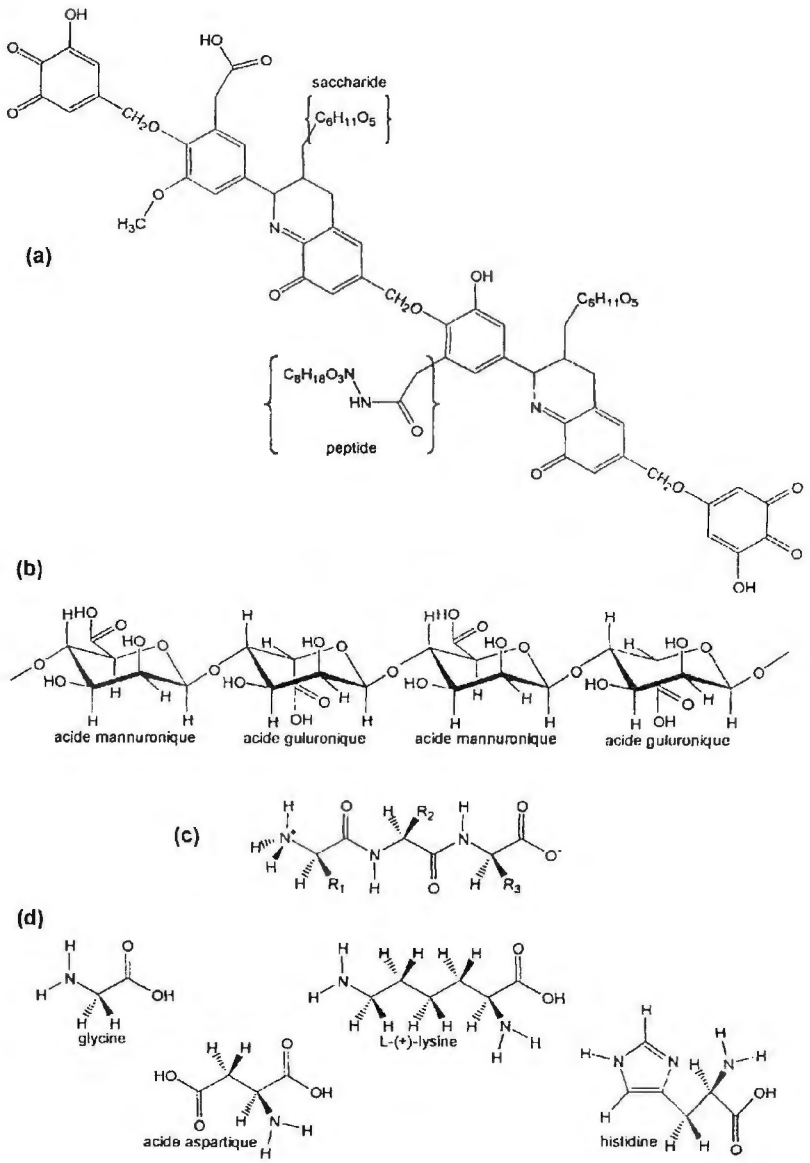



FIG. 4.2 – *Structures de molécules organiques rencontrées dans les eaux de rivières. a) Modèle de structure d'un acide humique proposé par Dragunov (d'après Buffle [17]). b) Unités de base de la structure d'un polysaccharide (Alginate). c) Structure d'une chaîne polypeptidique; les groupements R dépendent des acides aminés à l'origine de la chaîne. d) Exemples d'acides aminés (Stryer [123]).*

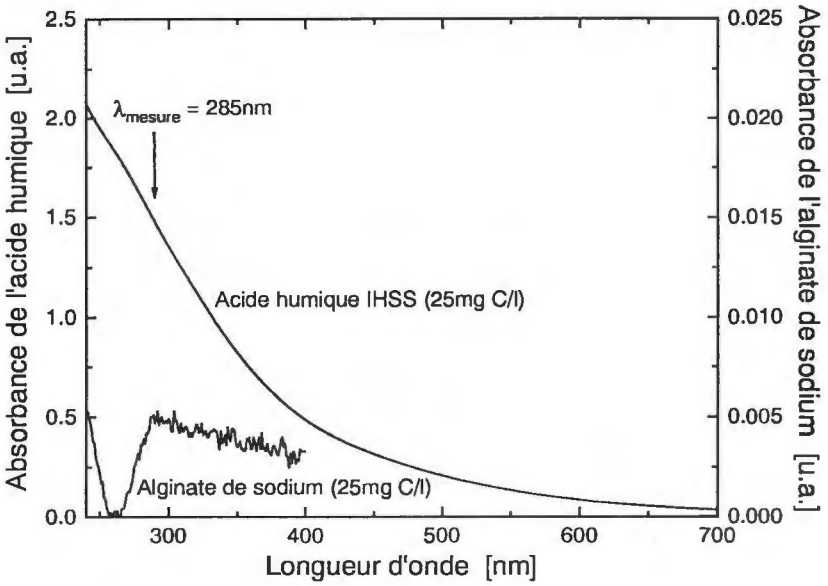



FIG. 4.3 – *Spectre d'absorption UV d'une solution à 25 mg C/l d'acides humiques IHSS (Peat Humic Standard) et d'une solution de polysaccharides (Na-Alginate). Les solutions ont été diluées dans de l'eau ultrapure et ont un pH voisin de la neutralité.*

Cette particularité de la matière organique pédogène de type humique peut être appliquée à la caractérisation de la matière organique dans les eaux du milieu naturel. Dans son travail de thèse, Zumstein [152] a pu mettre en évidence, par des mesures de DOC (carbone organique dissous), de fluorescence et d'absorption UV (285 nm) la part majoritaire de matières organiques réfractaires pédogènes dans un système lacustre, par rapport à la matière organique aquogène (d'origine aquatique) (lac de Bret, Suisse). La forte corrélation entre la concentration en substances humiques et l'absorption UV a permis également à de nombreux auteurs d'utiliser la mesure d'absorption UV dans le but de suivre la variation en TOC dans différents systèmes aquatiques : rivières polluées (Dobbs *et al.* [33]) et non polluées (Reid *et al.* [104, 57]), océans (Bricaud *et al.* [16]).

Néanmoins, des différences dans la relation absorbance = f(TOC) existent en fonction de la provenance des échantillons aquatiques. Cela a été montré à la longueur d'onde de 285 nm sur des échantillons de nombreuses origines (Buffle *et al.* [18]). La valeur de la pente de la droite absorbance = f(TOC) a été mesurée entre 9,4 et 23,8 l/g (pour des cellules de mesure de 1 cm), la valeur maximale ayant été obtenue dans l'eau interstitielle de tourbières

primaires (Bois des Lattes, Vallée-des-Ponts, Suisse) et la valeur minimale dans de l'eau extraite d'un sol sablonneux pauvre en matières organiques. Dans cette même étude, l'influence du pH, de la concentration en fer et du TOC sur la mesure de l'absorption a également été discutée. Il a été montré que pour des valeurs de TOC <100 mg/l, 5 <pH <9 et un rapport molaire Fe(III)/DOC inférieur à 10 %, la mesure du rapport Absorbance/DOC donne donc une bonne indication de la teneur en substances humiques.

Dans le cadre de notre recherche, nous avons appliqué la mesure d'absorption UV à 285 nm dans le but de déterminer la part de la matière organique pédogène (substances humiques) dans les eaux drainant le bassin, en l'occurrence sur des échantillons provenant:

- du Grand Bied ($GB_1$, $GB_2$, $GB_3$),
- du Petit Bied ($PB_0$, $PB_1$, $PB_2$),
- de la doline du Voisinage (Doline 1),
- de tourbières secondaires (Piézo1),
- du système de drainage des tourbières secondaires (Drain1, Drain2),
- de la source de la Noiraigue (Source).

La mesure de l'absorption des eaux interstitielles des tourbières secondaires a nécessité leur dilution (facteur 2) par ajout d'eau ultra-pure. Le fer présent dans les échantillons n'a pas perturbé la mesure de l'absorption, en accord avec les remarques ci-dessus (rapport molaire $[Fe_{tot}]$/TOC <10%). Compte tenu des conditions de pH dans les échantillons (5 <pH <8), l'absorption a été mesurée sans autre traitement au préalable. Les échantillons ont été prélevés sous différents régimes hydriques (étiage, moyennes eaux, crues).

La figure 4.4 indique les résultats obtenus. La très bonne corrélation entre les mesures de carbone organique total et d'absorption UV à 285 nm fait ressortir :

- d'une part, la présence importante de matières organiques pédogènes de type humique dans les échantillons,
- et d'autre part, une proportion relative en substances humiques similaire, quelque soit le point de prélèvement.

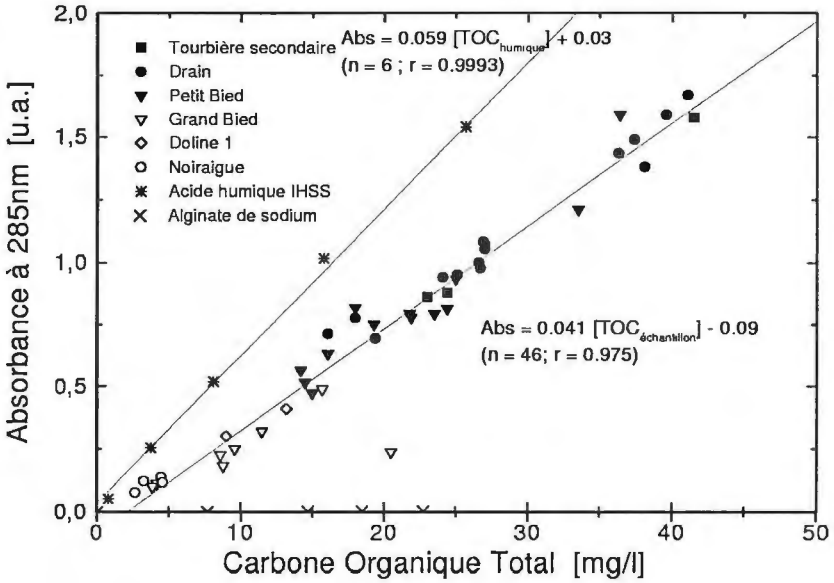



FIG. 4.4 – *Relation entre l'absorbance UV à 285 nm des échantillons bruts et leur concentration en carbone organique total.*

On observe en effet l'alignement des échantillons prélevés dans les eaux interstitielles des tourbières secondaires avec ceux des différentes eaux de surface (Grand Bied, Petit Bied, Doline, système de drainage des tourbières secondaires). Ainsi, malgré des degrés de minéralisation différents des tourbières de la Vallée-des-Ponts, la nature des substances humiques ou leur proportion par rapport à la matière organique totale, diffèrent peu dans les eaux drainées.

Le rapport Absorption/TOC obtenu est élevé par rapport aux données de la littérature citées plus haut. On obtient 41 l/g (cellules de mesure de 1 cm), alors qu'il était de 23,8 l/g dans l'eau interstitielle de tourbières primaires. Cette différence peut s'expliquer par un degré d'humification plus faible dans les tourbières primaires (Gobat *et al.* [51]). Par analogie, le rapport Absorption/TOC de solutions d'acides humiques purs, est encore plus élevé. Nous avons mesuré un rapport de 59 l/g pour une solution d'acides humiques commercialisés par IHSS (Peat Humic Standard).

Aussi, le rapport obtenu pour nos échantillons, 41 l/g, indique donc *une large prépondérance de la matière organique pédogène de type humique dans les eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts.* Ce résultat est peu surprenant, compte tenu de la nature des sols (tourbières secondaires, sols tourbeux plus

ou moins minéralisés) et du système d'alimentation des cours d'eau (réseau de drainage dense).

### 4.1.3 Spéciation du fer dans les eaux du Bied

Tout comme pour leur teneur en matières organiques et en calcium, les eaux du Petit Bied et du Grand Bied diffèrent par leur teneur en fer total, les eaux du Petit Bied étant plus riches que les eaux du Grand Bied (figure 4.5).

Là encore, ce phénomène peut être mis en relation avec la différence de sols drainés. Le fer est susceptible d'être mobilisé dans les sols par sa complexation avec les substances humiques (Viers *et al.* [142]). En première approximation, plus le pourcentage de matières organiques dans les sols est grand, plus la quantité de fer mobilisable est élevée. Cette hypothèse se confirme dans notre milieu. On observe une teneur en fer plus élevée dans le Petit Bied, qui draine des sols tourbeux riches en matières organiques, par rapport au Grand Bied, qui draine des sols cultivés fortement appauvris en matières organiques.

#### Mesures du fer particulaire

Les eaux du Bied ont un pH et des teneurs en oxygène favorables à la présence du fer sous une forme précipitée (tableaux 4.1 et 4.2). Malgré cela, la présence de fer particulaire (>0,2 $\mu$m) diminue dans le Grand Bied (de 90 à 70 % du fer total) entre $GB_1$ et $GB_3$ en étiage. la proportion de fer particulaire n'est également que de $\sim$ 30 à 50 % dans le Petit Bied. Une proportion importante de *fer, jusqu'à 70 %, existe donc dans le Bied sous la forme dissoute ou colloïdale fine* (<0,2 $\mu$m).

L'inhibition de la précipitation du Fe(III) en milieu oxygéné, mais pour des valeurs de pH inférieures à 5,5, a déjà été observée dans le réseau de drainage d'un sol brun forestier (Vaughan et Ord [140, 139]). Les auteurs expliquent ce fait par une complexation du $Fe^{3+}$ avec les substances humiques. A cette interprétation s'ajoute, dans notre cas, la complexation du $Fe^{2+}$ pour la matière organique. Le Bied est en effet alimenté par certains sols tourbeux encore anoxiques (dans le cas principalement des tourbières secondaires alimentant le Petit Bied[5]).

5. Des mesures de concentrations en oxygène dissous ont été effectuées dans les tourbières secondaires (chapitre 5) et ont montré des teneurs très faibles (<0,10 mg $O_2$/l) dans les eaux interstitielles des tourbières. Dans les champs agricoles alimentant le Grand Bied, aucune mesure n'a été effectuée. Néanmoins, compte tenu de la faible épaisseur de sols restante (<1 m au dessus de la couche d'argiles) et de la forte activité agricole, le milieu

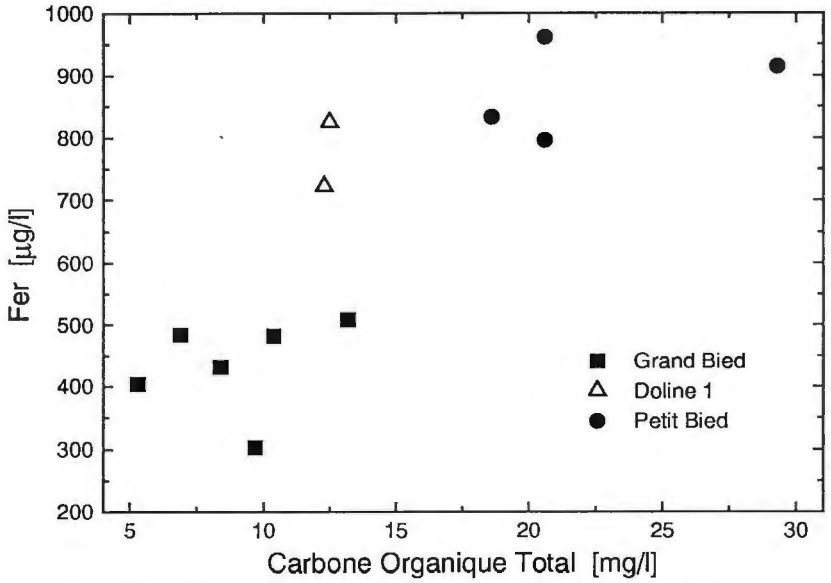



FIG. 4.5 – *Relation entre la teneur en fer et la teneur en matières organiques dans les eaux du Bied. Valeurs moyennes pour chaque point de prélèvement en étiage et en moyennes eaux.*

Aucune étude ne montre néanmoins le maintien du $Fe^{2+}$ en milieu oxygéné et à pH proche de la neutralité, par la matière organique. Au contraire, Liang *et al.* [71], montrent l'augmentation de la vitesse d'oxydation du $Fe^{2+}$, en présence de substances humiques, pour un pH proche de la neutralité. De nombreuses études en laboratoire (Gerard *et al.* [47], Ephraim et Marinsky [42] et Ephraim [41]), ainsi qu'en milieu naturel oxygéné (Perdue et Beck [99], Cameron et Liss [19] et Moore [93]) et non oxygéné (Luther *et al.* [81] et Steinmann et Shotyk [121]) mettent de plus en évidence la formation de complexes stables entre le $Fe^{3+}$ et les substances humiques.

Le maintien d'une proportion importante de fer non particulaire est donc vraisemblablement lié dans notre milieu à la formation de complexes stables, $Fe^{3+}$-HS. Néanmoins le Fe(II) n'est pas exclu de notre système, comme vont nous le montrer les mesures par colorimétrie.

---

est vraisemblablement aéré.

### Mesures du Fe(II)

Compte tenu des observations faites au chapitre 3 sur la mesure du Fe(II) en présence d'acides humiques, le mode opératoire suivant a été retenu :

- mesures directement après le prélèvement des échantillons non filtrés,
- mesures directement après le prélèvement des échantillons acidifiés à pH = 2,
- mesures régulières pendant plusieurs jours des échantillons acidifiés à pH = 2.

La mesure sans ajout d'acide, directement après le prélèvement, indique la quantité de $Fe^{2+}$ libre dans le milieu ou faiblement complexé à la matière organique de type humique. Les mesures sur des échantillons acidifiés indiquent la part de Fe(III) réductible par les substances humiques (les ions $Fe^{3+}$ sont négligeables dans ce système mais les ions $Fe^{3+}$ stabilisés par complexation avec les substances humiques, peuvent être réduits par ces mêmes substances en milieu acide) et de $Fe^{2+}$ fortement complexé à la matière organique de type humique. La figure 4.6 indique les résultats obtenus pour les différents points de prélèvements au niveau du Bied et de la doline du Voisinage.

On observe, pour l'ensemble des points de prélèvements, la présence de $Fe^{2+}$ libre ou faiblement complexé à la matière organique (Fe(II) mesurable directement sur le terrain sans acidification). Il représente 4 à 20 % du fer total. Les pourcentages sont, en moyenne, plus élevés dans le Petit Bied (14 %) que dans le Grand Bied (8 %). L'augmentation nette de la quantité de Fe(II) mesuré dans le temps après acidification, indique la présence de $Fe^{2+}$ et/ou de $Fe^{3+}$ complexé à la matière organique. Cette augmentation se prolonge dans le temps jusqu'à atteindre, au bout de 7 jours, 80 % à 84 % du fer total pour tous les échantillons. Pendant cette période de conservation des échantillons en milieu acide, une partie du fer particulaire a pu être réduite par la matière organique et mesurée sous la forme de Fe(II).

### Conclusions

Plusieurs formes chimiques du fer co-existent dans les eaux du Bied, malgré des conditions de pH et d'oxygène favorables à la précipitation totale du Fe(III). A la présence de fer particulaire, s'ajoutent les formes :

- de $Fe^{2+}$ libre ou faiblement complexé à la matière organique ($Fe_d^{2+}$),

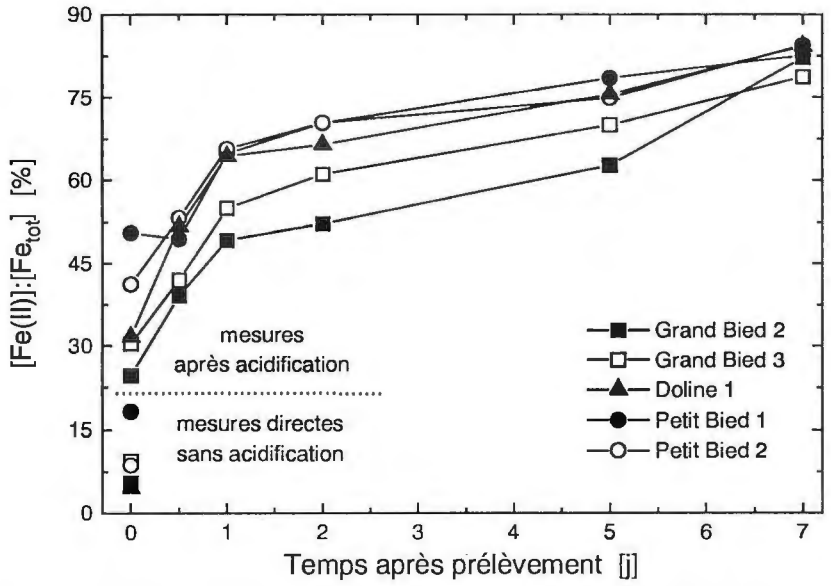



FIG. 4.6 – *Evolution du pourcentage de Fe(II) mesuré par colorimétrie, par rapport au fer total en solution mesuré par ICP, en fonction du temps de conservation des échantillons en milieu acide (HCl $10^{-2}$ M). Échantillons bruts prélevés le 28 janvier 1998.*

– et de $Fe^{3+}$ complexé à la matière organique ($Fe_d^{3+}$).

Les proportions de chacune de ces formes sont difficiles à déterminer exactement, compte tenu de l'influence des substances humiques sur notre méthode de mesure. Néanmoins, nous les avons estimées sur la base des hypothèses suivantes :

1. % $Fe_d^{2+}$ = % Fe(II) mesuré à t= 0 sans ajout d'acide,
2. % $Fe_d^{3+}$ = 100 - % $Fe_{particulaire}$ - % $Fe_d^{2+}$,
3. % $Fe_{particulaire} = (Fe_{total} - Fe_{Filtré})/Fe_{total} \cdot 100$

La figure 4.7 indique les résultats obtenus pour la campagne du 28 janvier 1998. Le fer particulaire est majoritaire dans le Grand Bied, alors que dans le Petit Bied, la forme $Fe_d^{3+}$ prédomine.

Ces observations montrent l'influence de la nature des sols drainés, non seulement sur les teneurs en fer total, mais également sur la spéciation chimique du fer dans les deux Bieds. Dans le Petit Bied, le fer a pour origine

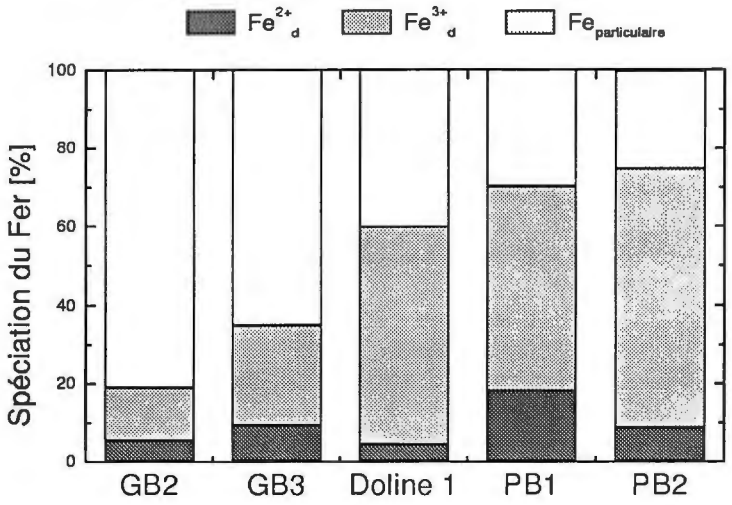



FIG. 4.7 – *Spéciation du fer dans les eaux du Bied. Influence de la matière organique de type humique. Les différentes formes du fer ont été définies dans le texte.*

des sols tourbeux encore anoxiques et riches en matières organiques. Dans le Grand Bied, l'exploitation agricole a conduit à une minéralisation de la tourbe et à un milieu oxygéné. Les sources en fer sont donc différentes; en première approximation, on a du fer sous la forme $Fe^{2+}$ (complexé ou non à la matière organique) dans les eaux interstitielles des sols alimentant le Petit Bied et du fer sous la forme $Fe^{3+}$-HS ou Fe(III) particulaire dans le cas des sols alimentant le Grand Bied (le cas des tourbières secondaires alimentant le Petit Bied sera traité plus en détails au chapitre 5).

Malgré ces origines différentes, les conditions d'oxygénation et de pH dans les eaux du Bied devraient conduire dans les deux cas à une précipitation totale du Fe(III). Seules les teneurs élevées en matières organiques dans le milieu peuvent expliquer la co-existence du $Fe^{2+}$ et du $Fe^{3+}$.

La formation de complexes de $Fe^{3+}$ par les substances humiques a été montrée par de nombreuses études déjà citées ([19], [41], [42], [47], [81], [99], [121]). Pour un pH proche de la neutralité, on observe une forte compétition entre la complexation du $Fe^{3+}$ et l'hydrolyse de $Fe^{3+}$ amenant à la formation du fer particulaire. Ceci peut expliquer la présence des deux espèces dans le Bied.

La présence de $Fe^{2+}$ dans le drain et dans le Bied peut se justifier par la complexation du fer par les substances humiques et, dans le cas du Bied, également par la dissolution photo-réductrice des hydroxydes de Fe(III) par les ligands organiques. Voelker *et al.* [143] ont montré en effet que cette dissolution était effective même en milieu oxygéné (expériences réalisées à pH 3 et 5). Les teneurs élevées en substances humiques et les faibles dimensions du Bied favorisent également cette réaction.

Le $Fe^{2+}$ formé est cependant instable en présence d'oxygène et en milieu non acide (Stumm et Morgan [124]). Son oxydation peut de surcroît être catalysée par la lumière et la présence de ligands organiques (Voelker et Sulzberger [144], Liang *et al.* [71]). Aucune étude ne montre également sa stabilisation par complexation avec la matière organique à pH proche de la neutralité. La présence d'une quantité mesurable de $Fe^{2+}$ (jusqu'à 18 % du fer total dans le Petit Bied; figure 4.6) suppose néanmoins que la forme $Fe^{2+}$ stabilisée par la matière organique existe.

L'ensemble de ces observations a été schématisé sur la figure 4.12 à la fin de ce chapitre en incluant également les résultats obtenus par microscopie électronique.

L'intervention des bactéries n'a pas été discutée dans ce travail. Elles peuvent être à l'origine d'une libération importante de fer total dans les eaux drainant des sols tourbeux non acides (Bouyer, [13]). Le mécanisme impliqué est vraisemblablement une réduction du Fe(III) particulaire en $Fe^{2+}$ par les bactéries, en milieu anoxique. Ce phénomène est lié à la température qui favorise l'activité bactérienne.

## 4.2 Description des espèces colloïdales du fer dans les eaux du Bied

Les analyses physico-chimiques en solution ont fait apparaître une inhibition partielle de la précipitation du fer, par la matière organique. Néanmoins, 30 % du fer dans le Petit Bied (point de prélèvement $PB_2$) et 70 % du fer dans le Grand Bied (point de prélèvement $GB_3$), existent sous la forme colloïdale ($>0{,}2\ \mu m$). Pour obtenir des informations sélectives sur les différents colloïdes de fer pouvant exister dans le milieu, nous avons eu recours à la microscopie électronique à transmission (TEM), couplée à des analyses élémentaires par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS).

### 4.2.1 Prédominance numérique de colloïdes contenant du fer

Des échantillons du Petit Bied (point de prélèvement $PB_2$) et du Grand Bied (point de prélèvement $GB_3$), ont été centrifugés sur des grilles TEM, afin de déterminer une répartition statistique des particules présentes.

#### Mode opératoire

Les particules ont été classées en fonction de leur taille et de leur composition élémentaire. Ce classement a pu être effectué sur la base de micrographies TEM et d'analyses élémentaires par EDS. Une démarche statistique a été suivie.

Des micrographies TEM (facteur d'agrandissement x10000), ont été prises de manière aléatoire sur les grilles TEM et l'ensemble des particules s'y trouvant a été analysé (figure 4.8 et tableau 4.3). Nous avons toutefois rencontré des problèmes avec les espèces fibrillaires recouvrant une large superficie de manière discontinue, qui n'ont pu être prises en compte que partiellement. Les particules ont été tout d'abord classées en fonction de leur domaine de tailles (<0,5 $\mu$m, entre 0,5 et 1 $\mu$m et >1 $\mu$m), puis en fonction de leur composition élémentaire. Les pourcentages atomiques de chaque élément ont été déterminés selon la méthode décrite au chapitre 3. On distingue, en fonction des pourcentages atomiques, les particules :

- de matière organique : **MO** (somme des pourcentages atomiques du carbone et de l'oxygène supérieure à 97 % de la composition totale),

- de matière organique à fort pourcentage en fer et calcium : **MO-FeCa** (somme des pourcentages atomiques du carbone, de l'oxygène, du fer et du calcium supérieure à 97-98 % de la composition totale; le silicium (1 à 2 %) et le phosphore (<1 %) sont les éléments secondaires principaux),

- d'argiles : **Argiles** (somme des pourcentages atomiques du silicium et de l'aluminium supérieure à 4 % de la composition totale, rapport atomique Si/Al inférieur à 3 et somme des pourcentages atomiques du carbone et de l'oxygène inférieure à 90 %),

- d'argiles à fort pourcentage en fer et calcium : **Arg-FeCa** (somme des pourcentages atomiques du silicium et de l'aluminium supérieure à 4 % de la composition totale, rapport atomique Si/Al inférieur à 3 et somme des pourcentages atomiques du fer et du calcium supérieure à 2 %).

| | %C | %O | %Al | %Si | %P | %Cl | %Ca | %Fe | Type | taille |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| P1 | 65 | 25 | 0 | 2 | 0,5 | 0,5 | 2 | 5 | MO-FeCa | >1 $\mu$m |
| P2 | 55 | 34 | 0 | 1 | 0,5 | 1 | 3 | 6 | MO-FeCa | <0,5 $\mu$m |
| P3 | 52 | 35 | 0 | 1,5 | 0,5 | 1 | 3 | 7 | MO-FeCa | <0,5 $\mu$m |
| P4 | 59 | 29 | 1,5 | 4 | 0,5 | 0,5 | 2 | 3 | Arg-FeCa | 0,5-1 $\mu$m |
| P5 | 58 | 32 | 0 | 1 | 1 | 1 | 3 | 5 | MO-FeCa | <0,5 $\mu$m |

TAB. 4.3 – *Exemple d'analyse de particules sur une micrographie TEM du Petit Bied. Les particules sont classées en fonction de leur taille et de leur composition élémentaire.*

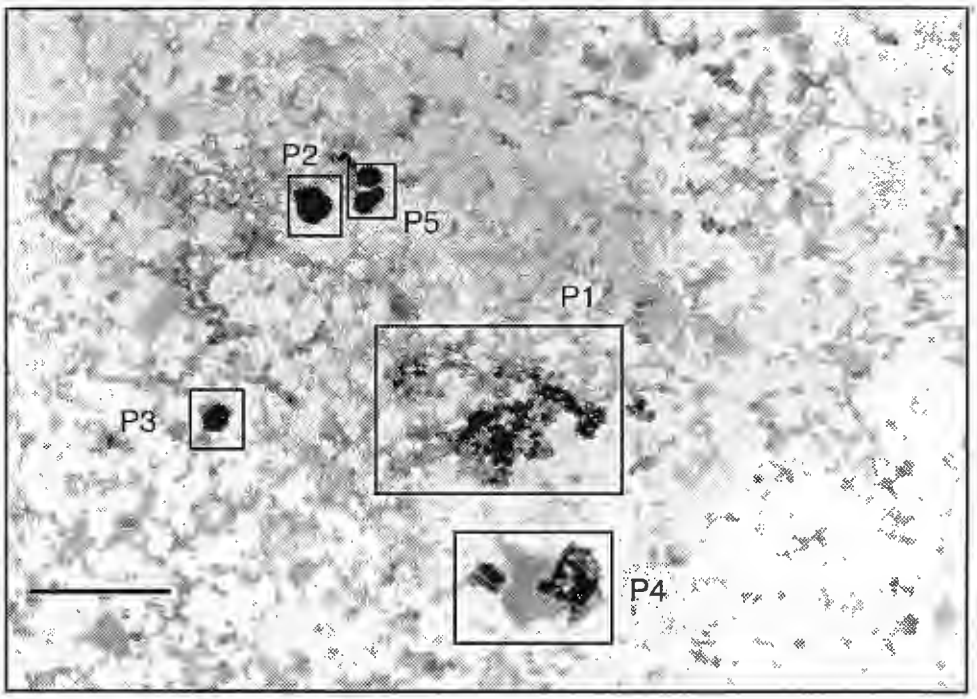



FIG. 4.8 – *Exemple d'analyse de particules sur une micrographie TEM du Petit Bied. Les particules sont classées en fonction de leur taille et de leur composition élémentaire. Barre d'échelle = 1 $\mu$m.*

- particules siliceuse : **SiOx** (pourcentage atomique du silicium supérieur à 20 %)

Hormis les argiles, et en absence de mesures systématiques de diffraction électronique, aucune structure cristalline n'est apparue, ce qui suggère la prédominance de particules amorphes et/ou l'agrégation de plusieurs types de particules. Cela a également pour conséquence une terminologie non précise pour les particules étudiées. Le nombre important de particules analysés (~ 400 particules pour l'ensemble de l'étude; Bied, système de drainage, source de la Noiraigue) a permis de faire ressortir différentes classes. Le tableau 4.4 résume les différents paramètres choisis pour ce classement et les moyennes obtenues pour chaque type de particules dans les eaux du Bied.

### Résultats

La répartition statistique des particules, pour les points de prélèvement $GB_3$ et $PB_2$, est représentée sur la figure 4.9. Elle a été calculée en nombre de particules par rapport à l'ensemble des particules analysées (80 particules pour chaque point de prélèvement) sur des échantillons prélevés en période de moyennes eaux. L'ensemble des résultats de la quantification élémentaire des particules analysées par EDS est indiqué en annexe B3.

Dans cette répartition ressort nettement la présence de particules de type *MO-FeCa*, parmi l'ensemble des particules analysées dans les échantillons du Petit Bied et du Grand Bied. Cette classe de particules regroupe à elle seule environ 80 % des particules du Bied (proportions similaires dans le Petit et le Grand Bied) pour l'ensemble des tailles, les tailles inférieures à 500 nm prédominant néanmoins. Bien souvent, les colloïdes de taille supérieure à 500 nm résultent de l'agrégation de plus petites particules.

Une deuxième forme remarquable est la forme *Arg-FeCa*, prédominante dans le domaine de tailles supérieures à 500 nm, représentée de manière plus importante dans le Grand Bied que dans le Petit Bied : respectivement 19 et 10 % pour l'ensemble des tailles.

Des résultats semblables ont été obtenus précédemment par Mavrocordatos [87], durant son travail de thèse, sur un échantillon du Petit Bied avec une approche expérimentale légèrement différente. Un spécimen était préparé par ultracentrifugation, et les particules (~ 300) analysées par EDS. Les particules étaient ensuite classées en fonction de leur taille[6] (<0,5 $\mu$m, entre 0,5 et 1 $\mu$m et >1 $\mu$m) et de l'intensité des pics EDS et non pas des pourcentages atomiques. Le carbone (mal détecté par le spectromètre utilisé) était exclu

6. La taille correspond au diamètre moyen de la particule.

| | | Petit Bied | | | Grand Bied | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Critères | Moy | sd | N | Moy | sd | N |
| **MO** | | | | 2 | | | 0 |
| C + O) | ≥ 97 % | 97,10 | 0,01 | | - | - | |
| C % | | 91 | 2 | | - | - | |
| **MO-FeCa** | | | | 64 | | | 58 |
| (C + O + Fe + Ca) | ≥ 97 % | 97,3 | 0,4 | | 97,1 | 0,6 | |
| (C + O) % | | 91 | 2 | | 92 | 2 | |
| C % | | 67 | 7 | | 72 | 5 | |
| **Argiles** | | | | 3 | | | 2 |
| (Si + Al) | ≥ 4 % | 13 | 5 | | 17 | 2 | |
| (Si/Al) | <3 | 2,1 | 0,4 | | 1,7 | 0,3 | |
| (C + O) | <90 % | 84 | 5 | | 80 | 3 | |
| C % | | 52 | 14 | | 38 | 8 | |
| **Arg-FeCa** | | | | 9 | | | 14 |
| (Si + Al) | ≥ 4 % | 11 | 4 | | 8 | 2 | |
| Si/Al | <3 | 2,6 | 0,6 | | 2,1 | 0,3 | |
| (Fe + Ca) | ≥ 2 % | 4 | 1 | | 4 | 1 | |
| (C + O) % | | 83 | 4 | | 87 | 2 | |
| C % | | 50 | 10 | | 56 | 7 | |
| **SiOx** | | | | 1 | | | 0 |
| Si | ≥ 20% | 30 | - | | - | - | |
| (C + O) % | | 68 | - | | - | - | |
| C % | | 19 | - | | - | - | |

TAB. 4.4 – *Critères de sélection pour la classification des particules du Petit Bied et du Grand Bied. Importance des pourcentages atomiques du carbone et de l'oxygène dans les colloïdes du Bied. Les chiffres indiqués correspondent aux résultats de la détermination des pourcentages atomiques par EDS (Moy = moyenne; sd = écart-type sur la moyenne; N = nombre de particules analysées).*

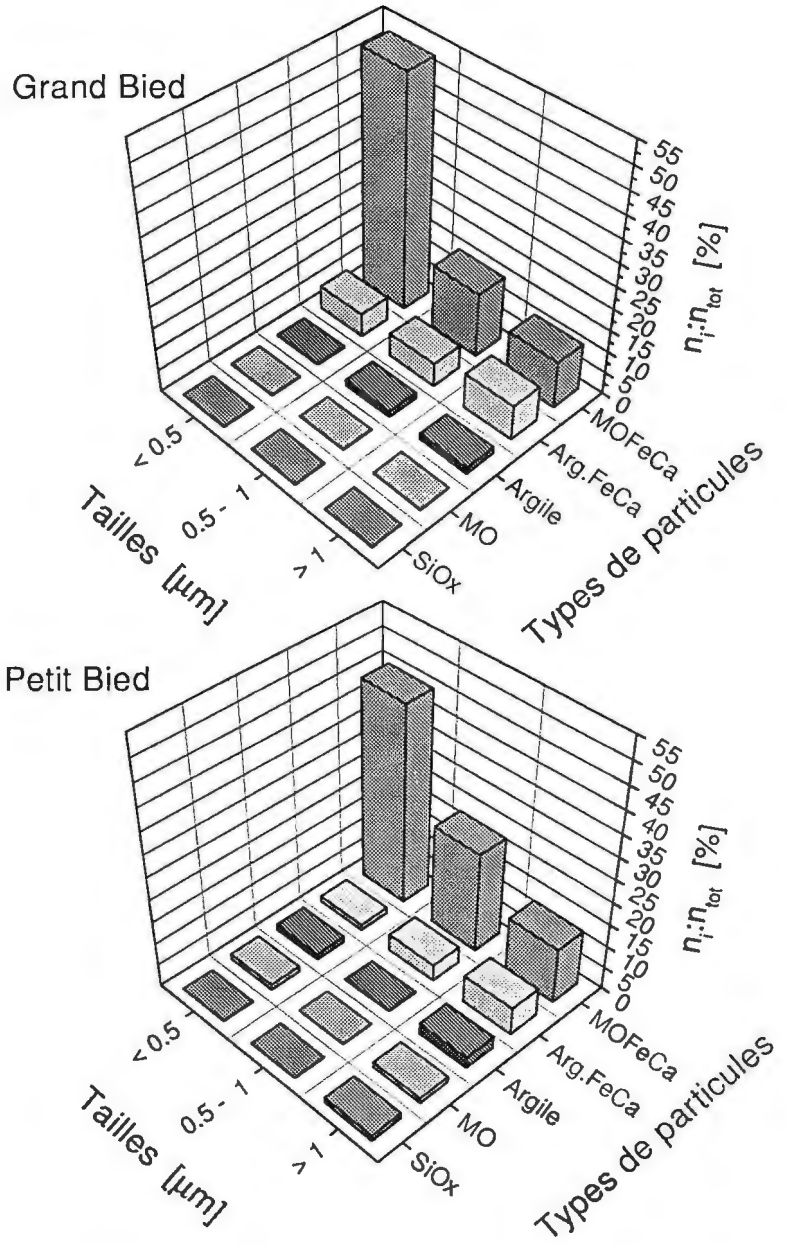



FIG. 4.9 – *Répartition numérique des particules en fonction de leur taille et de leur composition élémentaire déterminée par TEM-EDS dans : 1) le Petit Bied (point de prélèvement $PB_2$) et 2) le Grand Bied (point de prélèvement $GB_3$). Échantillons prélevés le 9.10.97. Analyses de 80 particules pour chaque point de prélèvement.*

de la classification. Il ressort, cependant, de cette étude, la même prédominance de particules de type FeCa (pics de fer et de calcium prédominants sur le spectre EDS) dans le domaine de taille inférieur à 500 nm. De même, les particules classées sous le nom d'argiles (pics d'aluminium et de silicium prédominant sur le spectre EDS), contenaient également du fer et du calcium (Couture *et al.* [25]).

Ce que met en avant notre étude par la détection du carbone, c'est l'importance de la matière organique dans la phase colloïdale et particulaire (tableau 4.4). L'ensemble des analyses indique, en effet, des pourcentages élevés de carbone; on relève en moyenne, de 40 à 90 % atomique de carbone dans les entités de MO, MO-FeCa, Argiles et Arg-FeCa.

Certains facteurs liés à la méthode d'analyse peuvent influencer la détection du carbone. La présence du film support en collodion/carbone tend à augmenter le pourcentage en carbone d'un facteur qui a été évalué à 20 % (annexe B5a). Parallèlement, les phénomènes de réabsorption de rayons X (chapitre 3), importants pour les éléments légers, tels que le carbone, tendent à diminuer sa proportion d'un même ordre de grandeur[7]. Ces erreurs restent néanmoins comparables à la variation des mesures sur un grand nombre de particules (de 10 à 30 % pour les entités MO-FeCa, Argiles et Arg-FeCa, du Petit et du Grand Bied).

Ainsi, *la matière organique, associée à différents éléments, représente la forme particulaire majeure dans les eaux du Bied, et le fer, l'espèce majoritairement associée à la matière organique. De plus, les particules de type MO-FeCa prédominent largement la répartition numérique de l'ensemble des particules identifiées dans le Bied.*

### 4.2.2 Description des espèces colloïdales de fer

#### Colloïdes MO-FeCa

Les analyses par TEM-EDS indiquent une composition similaire (compte tenu des variations sur les valeurs moyennes), à majorité organique, des colloïdes MO-FeCa dans le Grand Bied et le Petit Bied (tableau 4.5). Le fer et le calcium représentent des éléments secondaires, respectivement $\sim$ 2-4 % et

7. Nous avons estimé l'impact du phénomène de réabsorption, en introduisant une valeur fictive de la densité de la particule (supposée être entre 1 et 1,5 g/cm$^3$ pour les particules de type MO-FeCa; densité de l'hématite $Fe_2O_3$ = 5,26 g/cm$^3$) dans les modèles théoriques de quantification de spectre EDS. On obtient pour une taille variant de 100 à 400 nm (et une densité maximale de 4 g/cm$^3$), une variation de 15 % du pourcentage de carbone.

| | %C | %O | %Al | %Si | %P | %Ca | %Fe | Fe/C | Ca/C | Si/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Petit Bied | | | | | | | | | | |
| Moyenne | 66 | 25 | 0,1 | 1,5 | 0,5 | 2,1 | 4 | 0,07 | 0,03 | 0,023 |
| Ecart-Type | 7 | 5 | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 0,4 | 1 | 0,03 | 0,01 | 0,005 |
| Grand Bied | | | | | | | | | | |
| Moyenne | 72 | 21 | 0,1 | 1,4 | 0,3 | 2,5 | 2 | 0,03 | 0,04 | 0,019 |
| Ecart-Type | 5 | 4 | 0,05 | 0,2 | 0,1 | 0,7 | 1 | 0,02 | 0,01 | 0,005 |

TAB. 4.5 – *Pourcentages des éléments présents dans les colloïdes de type MO-FeCa du Petit Bied et du Grand Bied. Détermination par TEM-EDS des colloïdes inférieurs à 500 nm (analyse d'une quarantaine de colloïdes dans les deux Bieds). Échantillons du 9.10.97.*

$\sim$ 2,1-2,5 % par rapport au carbone et à l'oxygène (C $\sim$ 66-72 % et O $\sim$ 21-25 %).

L'observation des micrographies TEM associées à ces analyses montre cependant de grandes différences dans leur morphologie, notamment entre le Petit Bied et le Grand Bied (figure 4.10) :

- une morphologie de type **fibrillaire**, dans le Petit Bied et le Grand Bied,
- une morphologie de type **globulaire**, exclusivement dans le Petit Bied.

**Les espèces fibrillaires**, d'épaisseur variant entre 10 et 200 nm, se présentent sous une forme amorphe dans laquelle on distingue des " granules " ainsi que des " renflements " de fibrilles plus épaisses. Aucune forme géométrique nette ne peut être définie.

Bien que peu épaisses et composées en majorité de matières organiques, la présence de fer et de calcium les rend suffisamment électron-denses pour être visualisables par TEM. Aucun traitement chimique de marquage (Robards et Wilson [105]) n'a donc été nécessaire pour distinguer leur structure, comme c'est généralement le cas dans l'étude d'entités organiques pauvres en éléments contrastants (Leppard [68] et Lienemann *et al.* [75]).

Les espèces de matières organiques fibrillaires ont été observées par microscopie électronique dans plusieurs systèmes naturels : milieux marins (Santschi *et al.* [109]), milieux lacustres (Leppard *et al.* [69], Filella [43] et Lienemann [73]), rivières (Perret *et al.* [101]). Leurs interactions avec les (oxy-hydr)oxydes de fer ont été détaillées par Filella *et al.* [43], Perret *et al.* [101] et par Lienemann [73].

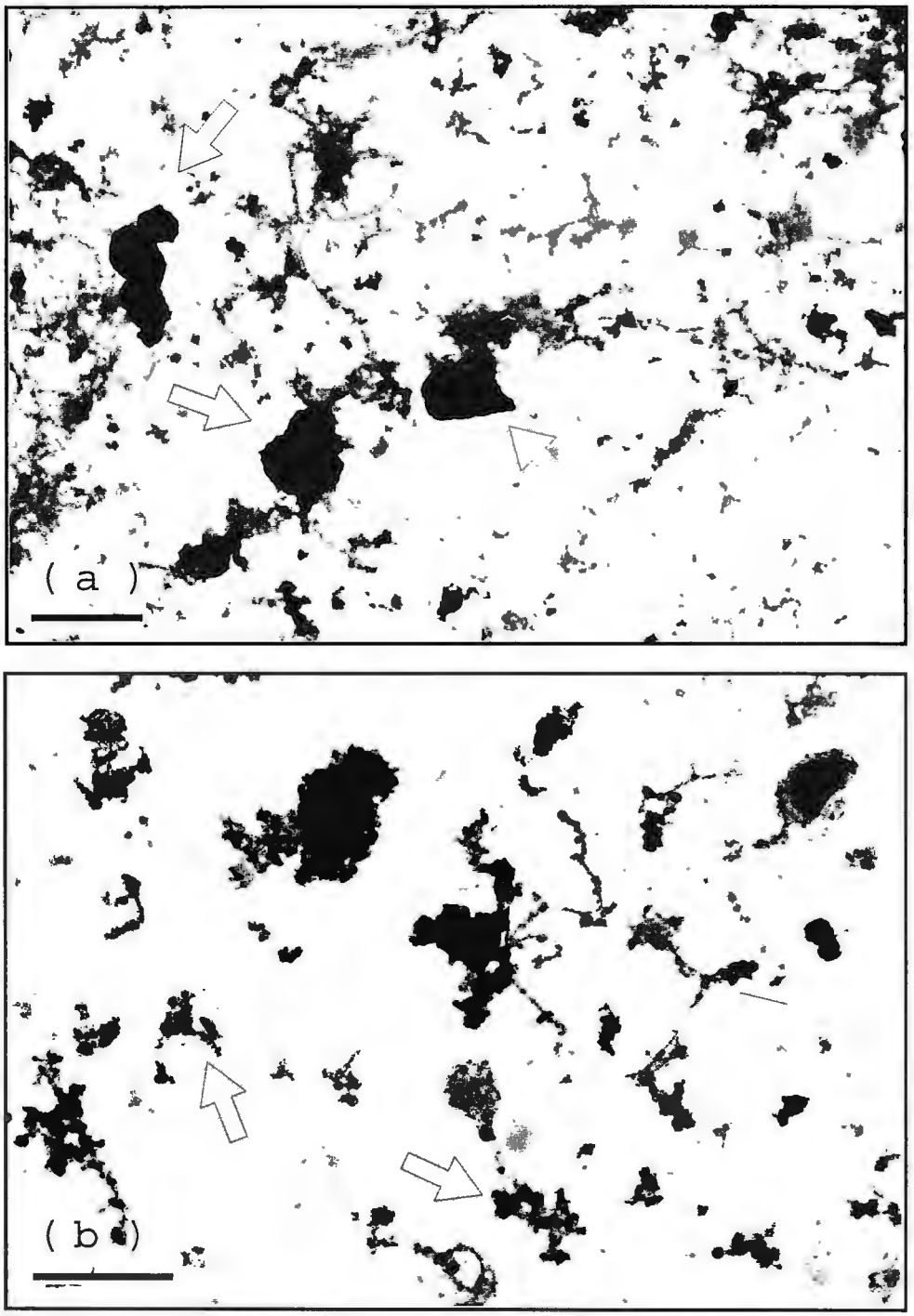



FIG. 4.10 – *Micrographies TEM de particules de type MO-FeCa globulaire dans le Petit Bicd (a) et de type MO-FeCa fibrillaire dans le Grand Bicd (b). Echantillons du 9.10.97. Barre d'échelle = 500 nm.*

Perret *et al.* [101] ont étudié des échantillons prélevés dans le Rhin à proximité de Bâle. Ils ont mis en évidence le piégeage des particules de fer dans un réseau de fines fibrilles probablement organiques. L'analyse par EDS des entités de fer n'a pu intégrer la détection du carbone. Il n'est donc pas possible de savoir si ces interactions se limitent à des processus de surface (adsorption de matières organiques à la surface des hydroxydes de fer comme le prévoient les modèles théoriques (Tipping [132], Gu *et al.* [58, 59]), ou à des interactions plus intimes, au niveau de la particule de fer elle-même (matière organique incluse également dans la particule de fer).

L'association intime fer-matières organiques, sous une forme fibrillaire, a été décrite par Lienemann [73] en milieu lacustre, en présence de polysaccharides exsudées par des bactéries. Il a pu distinguer deux morphologies différentes en fonction des caractéristiques physico-chimiques du milieu :

- lorsque le rapport molaire Fe/TOC est élevé (0,3; Lac Paul, USA), il y a formation d'une gaine de fer autour d'une fibrille de polysaccharides, qui peut augmenter jusqu'à 50 fois l'épaisseur de la fibrille originelle.

- lorsque le rapport molaire Fe/TOC est bas (0,005; Lac de Lugano, Suisse), on observe la formation de microgranules ($\sim$ 50 nm) incorporant du fer, du phosphore, du silicium, du calcium et de la matière organique, reliées entre elles par un réseau de fibrilles. Cette morphologie varie cependant en fonction de la profondeur dans la colonne d'eau. Par effet de la réduction lors de la sédimentation dans les eaux anoxiques, le réseau de fibrilles se désagrège avec la profondeur, au profit d'entités amorphes au chaînage plus court.

Dans les deux cas, il semble que la présence des fibrilles de polysaccharides favorise la précipitation du fer. Tout comme les substances humiques, la structure moléculaire des polysaccharides incorpore des groupements carboxyles et hydroxyles, leur conférant des propriétés complexantes vis-à-vis des métaux et du fer en particulier. Il est donc probable que l'oxygène de ces groupements serve dans la structure de formation du premier monomère de fer, comme l'ont postulé Manns [84] et Degens et Ittekkot [29].

Dans les eaux du Bied, l'association polysaccharides-fer est peu probable. Nous avons montré précédemment, par la mesure de l'absorption UV, que la matière organique pédogène (substances humiques provenant des sols tourbeux) prédominait sur la matière organique d'origine aquogène (polysaccharides, protéines provenant de l'activité bactérienne). L'abondance des fibrilles de type MO-FeCa dans le Bied ne peut donc pas se justifier par une associa-

tion à des polysaccharides.

Ces observations apportent néanmoins un éclairage important sur les interactions qui pourraient avoir lieu dans notre système. Deux raisons à cela :

- la capacité des substances humiques à former des complexes stables avec les ions métalliques,
- la capacité des substances humiques à former des agrégats fibrillaires (Leppard *et al.* [69], Chen et Schnitzer [21] et Lobartini *et al.* [78]).

Soulignons néanmoins que peu d'études par microscopie électronique ont caractérisé les substances humiques en milieu naturel aquatique. Leppard *et al.* [69] ont observé dans une étendue d'eau peu profonde, riche en matières organiques pédogènes (Mare aux Evées, France; rapport Absorbance $UV_{285nm}$/TOC compris entre 20 et 34 l/g), des granules agrégés de 13-35 nm de diamètre, formant un continuum d'aspect spongieux. Néanmoins, les conditions de préparation du spécimen (échantillon aqueux, séché à froid puis plongé dans de l'acétone avant son inclusion en résine hydrophobe) n'excluent pas de possibles interférences dans l'agrégation des particules.

Chen et Schnitzer [21] ont résumé l'ensemble des données obtenues dans la littérature par microscopie électronique, sur la structure de substances humiques extraites de sols. Les substances humiques apparaissent généralement sous la forme de polymères linéaires et flexibles dont la conformation peut changer avec les conditions physico-chimiques du milieu (pH, force ionique, concentration). La morphologie observée sur les micrographies TEM et SEM des substances humiques extraites de sols n'est bien sûr pas directement comparable à celle des fibrilles de type MO-FeCa du Bied. En plus de la nature différente des substances humiques entre le milieu aquatique et pédogénique, l'extraction des substances humiques des sols a nécessité différentes étapes de traitements chimiques ayant pu conduire à des changements de structure. Ces résultats indiquent toutefois la capacité des substances humiques à former des réseaux de fibrilles sous certaines conditions chimiques.

D'après ces observations et celles de Leppard *et al.* [69], il est donc possible d'observer des substances humiques sous la forme d'amas fibrillaires. Par conséquent, il est probable que les espèces fibrillaires MO-FeCa décrites dans le Bied soient le résultat d'une adsorption, puis d'une précipitation du fer au niveau de fibrilles humiques, comme envisagé dans le cas des polysaccharides.

**Les espèces globulaires** prises individuellement ont un diamètre variant de 100 à 500 nm. On peut également les trouver sous une forme plus

allongée en forme de gouttelettes, indiquant peut être l'influence des forces hydrodynamiques du milieu sur la morphologie finale des globules.

Ces entités présentent, par rapport aux espèces fibrillaires, une structure mieux définie. Malgré cela, aucun signe de cristallinité (diffraction sous le faisceau d'électrons du microscope) n'a pu être détecté. Leur épaisseur et leur électron-densité ne permettent pas une analyse structurale fine par TEM. Il est donc difficile de déterminer la relation entre la matière organique et le fer dans ces particules, par simple observation morphologique.

La composition de ces particules, semblable à celle des espèces fibrillaires, suggère des interactions de même type entre la matière organique et le fer. Il n'en demeure pas moins que leur morphologie, bien distincte, laisse subsister des interrogations :

- sur l'origine de ces particules : pourquoi les retrouve-t-on uniquement dans le Petit Bied ?
- sur leur morphologie : quelles sont les conditions influençant leur morphologie ?
- sur leur composition : la composition est-elle homogène dans la particule ou s'agit-il d'une précipitation de surface ?
- sur l'origine de la matière organique : quel type de matière organique est impliqué dans le processus de formation de ces particules ?

Une partie de ces interrogations a été levée par les travaux de Mavrocordatos [87], qui a étudié durant son travail de thèse, préalablement à notre étude, la structure intime de ces particules (prélèvement au point $PB_1$). Il a notamment obtenu la cartographie élémentaire du fer, du calcium et du silicium par STEM-EDS (microscope électronique à transmission en mode balayage, couplé à un détecteur EDS[8]).

Cette cartographie élémentaire indique une distribution hétérogène du fer et du calcium dans les particules, ces deux éléments étant plutôt localisés sur l'extérieur des particules. La présence du silicium est limitée quant à elle, aux pourtours des particules, agissant probablement comme un ciment entre les différentes entités.

Il apparaît ainsi un appauvrissement en éléments détectés (Fe, Ca et Si) au coeur des particules. Cet appauvrissement a été interprété comme dû à la présence quasi-exclusive de carbone et d'oxygène (non-quantifiables dans les conditions d'analyses EDS) au coeur de la particule. La présence de carbone

8. Appareillage STEM : Jeol 2010F; source d'électrons = canon à émission de champ; tension d'accélération = 200 keV; équipé d'un détecteur EDS (Link).

a été confirmée par des analyses quantitatives par TEM-EELS. Il a été relevé une plus grande quantité d'atomes de carbone par unité de surface, dans la particule par rapport au film support. Selon les résultats de cette étude, la formation des entités globulaires du Bied résulterait donc d'une accumulation de substances inorganiques autour d'un noyau organique.

Cette hypothèse est renforcée par les observations de Tipping *et al.* [134, 135, 136] sur des particules d'hydroxyde de fer amorphes, de morphologie similaire (présence de globules et de gouttelettes de mêmes dimensions), collectées dans un lac eutrophe aux faibles dimensions (Easthwaite Water, Grande-Bretagne; superficie 1 $km^2$, profondeur maximale 16 m) dans une zone favorable à l'oxydation du $Fe^{2+}$ et à la formation d'hydroxydes de fer. Ces particules contiennent également du Ca, Si, P, S et vraisemblablement des substances humiques. Silicium, phosphore et soufre sont des éléments mineurs que l'on retrouve dans la composition des particules du Bied.

Tipping *et al.* [134] montrent que la morphologie de ces particules dépend de la présence de matière particulaire dans le milieu. Si cette matière particulaire est absente, le fer précipite sous la forme d'amas fibrillaires d'hydroxyde de fer faiblement cristallins (ferrihydrite). L'origine de cette matière particulaire n'a pu être déterminée. Cependant, des organismes vivants ne semblent pas être impliqués dans le processus de formation. Bien que ces particules aient été collectées dans un lac, elles présentent des caractéristiques semblables à celles du Bied dans leur morphologie et leur composition.

*Les observations sur des particules identiques (Mavrocordatos [87]) et similaires (Tipping [134]) mettent conjointement en exergue la présence d'un "noyau" influençant la morphologie de ces particules de fer.* La différence de morphologie entre les colloïdes de type MO-FeCa pourrait ainsi provenir d'une différence dans la morphologie du noyau support, lequel serait vraisemblablement de nature organique.

Ces observations ne répondent qu'en partie aux questions posées ci-dessus. Elles ne permettent pas de définir les interactions entre le fer et la matière organique dans ces particules, ni de comprendre leur présence dans les eaux du Petit Bied exclusivement. Ces questions seront reprises au chapitre 5.

### Colloïdes Argiles-FeCa

Les particules Arg-FeCa se distinguent par leur morphologie anguleuse. Néanmoins, elles apparaissent souvent regroupées en amas, formant des agrégats de grandes tailles (supérieurs au micromètre) et/ou recouvertes de ma-

tières organiques fibrillaires de type MO-FeCa (figure 4.11).

La présence de particules argileuses dans les eaux du Bied n'est pas surprenante, ces particules provenant vraisemblablement des sols drainés[9]. L'association argile/matière organique/minéraux est un phénomène connu en pédologie sous le nom de complexes argilo-humiques (Bonneau et Souchier [12], Gobat *et al.* [51]).

De nombreux modèles théoriques (Edwards et Bremner [38] et Tisdall et Oades [137]) attribuent l'agrégation des particules argileuses dans les sols à la formation de ces complexes argilo-humiques par l'intermédiaire d'un ion (Ca, Fe majoritairement) jouant le rôle de "pont" entre les charges négatives de surface des argiles et les groupements anioniques de la matière organique. Peu d'études expérimentales existent cependant pour expliquer ce phénomène.

On peut néanmoins citer les travaux d'Arias *et al.* [3], qui montrent l'augmentation du pourcentage d'acides humiques retenus par les argiles en présence de fer. Une étude, menée par Chenu [22] en collaboration avec Arias *et al.*, est actuellement en cours pour déterminer la répartition du fer et des substances humiques à la surface des argiles[10]. Les premiers résultats indiquent, par microscopie électronique, une répartition homogène du fer à la surface des argiles. La mise en évidence de la matière organique nécessite un traitement supplémentaire (coloration du spécimen).

Si l'association argile/matière organique/fer peut être expliquée par la formation de complexes argilo-humiques, il reste difficile d'affirmer si ces entités mixtes ont été formées dans le sol, ou si elles résultent d'une association ultérieure dans les eaux du Bied.

## 4.3 Conclusions

### 4.3.1 Analyses physico-chimiques en solution

L'alimentation du Bied par les drains agricoles conduit à une forte influence de la nature des sols drainés sur la qualité des eaux. On a ainsi pu distinguer les eaux du Petit Bied des eaux du Grand Bied, par leurs concentrations en TOC, $Ca_{tot}$ et $Fe_{tot}$. On observe toutefois une homogénéité dans le

9. La profondeur du réseau de drainage est fixée en fonction de la hauteur de sol tourbeux subsistant. Dans les terrains agricoles, où l'épaisseur de tourbe est faible, le réseau de drainage est généralement posé au niveau du substratum argileux.

10. Les échantillons ont été préparés par mélange d'acides humiques et de fer (apporté sous la forme de $FeCl_3$) avec de la kaolinite mise en suspension dans l'eau. Le spécimen, observé par TEM, a été obtenu après inclusion en résine de l'échantillon et ultramicrotomie.

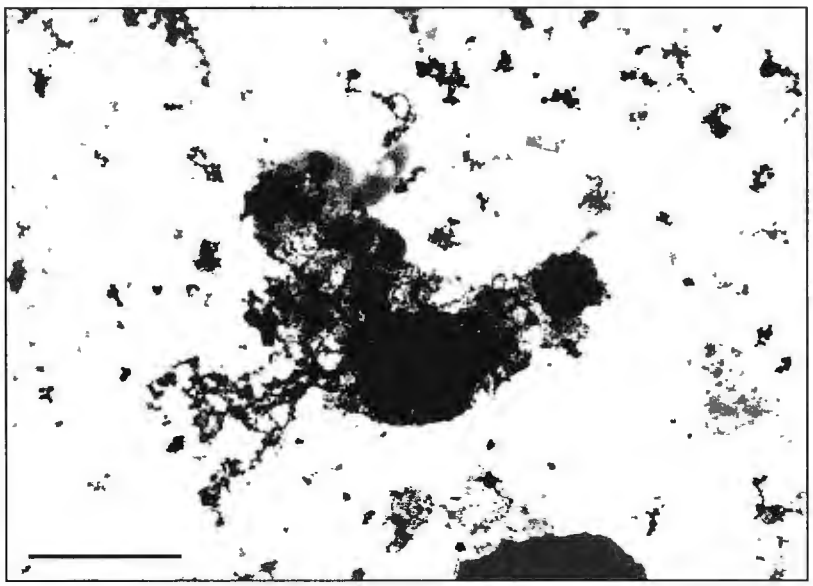


FIG. 4.11 – *Micrographie TEM des particules de type Arg-FeCa dans les eaux du Grand Bied (Point de prélèvement $GB_3$, le 9.10.97). Barre d'échelle 500 nm.*

type de matières organiques circulant dans les eaux du Bied. Il s'agit essentiellement de matières organiques pédogènes de type humique. Le pouvoir complexant et réducteur de ces macromolécules, ainsi que leur concentration élevée, influencent le cycle géochimique du fer. Nous avons pu en effet constater l'inhibition de la précipitation du Fe(III) particulaire dans un milieu parfaitement oxygéné et pour des valeurs de pH proches de la neutralité, ainsi que la co-existence dans ce même milieu, de Fe(II) et de Fe(III).

### 4.3.2 Analyses par microscopie électronique

Les analyses EDS effectuées de manière statistique sur les particules du Bied ont permis de montrer :

- la prédominance en nombre de particules inférieures à 500 nm, associant matière organique et fer, dans les eaux du Bied,
- des différences de morphologie entre ces particules, entre le Petit et le Grand Bied,

  la présence secondaire de fer associé avec la matière organique aux particules argileuses.

On observe donc une forte influence de la matière organique sur les formes colloïdales du fer dans les eaux du Bied. L'association se présente essentiellement sous la forme d'entités de type MO-FeCa, dans lesquelles le fer et le calcium ne représentent que des éléments secondaires par rapport au carbone et à l'oxygène, représentant la matière organique. Pour une même composition, on distingue les particules MO-FeCa de type fibrillaire, présentes dans les deux Bieds et celles de type globulaire, présentes uniquement dans le Petit Bied.

Leur mode de formation n'a pas été mis en évidence par cette approche mais sera discuté en détails au chapitre 5. Compte tenu de la prédominance de la matière organique dans leur composition, il semble cependant que ce soit celle-ci qui gouverne leur morphologie. Dans le cas des espèces globulaires au contour bien délimité, cela peut sembler surprenant. Néanmoins, plusieurs études antérieures sur des particules identiques, ou de même type, semblent indiquer la présence d'un noyau organique nécessaire à leur formation.

La figure 4.12 résume les résultats obtenus au cours de ce chapitre sur le spéciation du fer dans les eaux du Bied. On y notera l'influence de la matière organique tant au niveau de la phase dissoute ($<$0,2 $\mu$m) que colloïdale. Les différences dans la répartition des espèces chimiques du fer entre le Petit Bied et le Grand Bied, et dans la morphologie des entités colloïdales, peuvent être liée à la qualité des sols drainés. Dans le cas du Grand Bied, les sols drainés ont subit une forte minéralisation par l'activité agricole. Les teneurs en matières organiques sont plus faibles et le pH plus élevé. Ceci pourrait expliqué une proportion plus importante de fer particulaire dans le Grand Bied et de plus faibles pourcentages en $Fe^{2+}$ par rapport au Petit Bied.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous attacher à comprendre l'origine des entités globulaires observées uniquement dans le Petit Bied et leur mode de formation. Nous allons pour cela nous situer dans la région d'alimentation du Petit Bied. Celle-ci se caractérise par une zone de transition anoxique/oxique au niveau du système de drainage des tourbières secondaires. Les conditions y sont donc favorables à la précipitation du Fe(III).

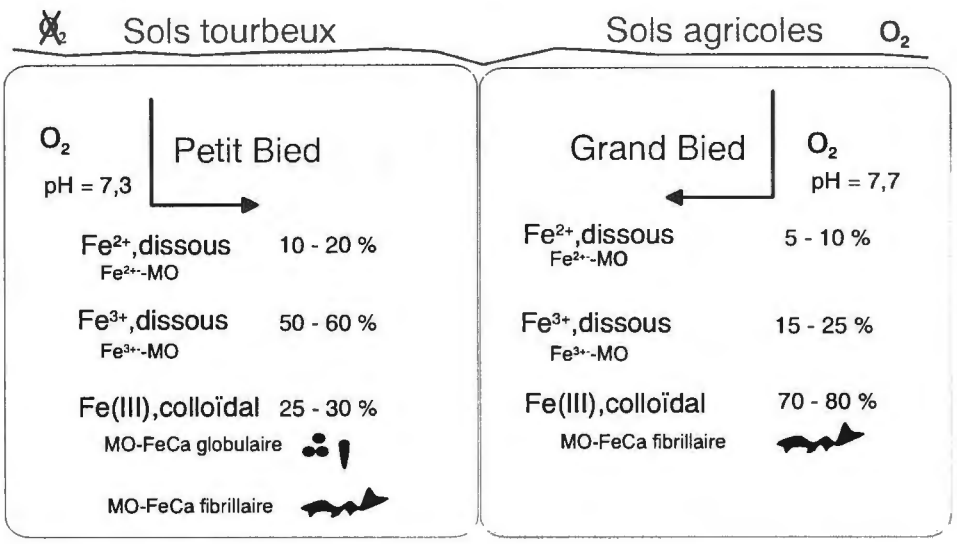



FIG. 4.12 *Dans les eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts, le fer est maintenu dans des proportions importantes sous la forme dissoute (<0,2 µm), en milieu oxygéné et proche de la neutralité, vraisemblablement par la formation de complexes entre les ions $Fe^{3+}$ et $Fe^{2+}$ avec la matière organique (10 à 25 mg C/l), majoritairement de type humique. Les eaux du Petit Bied drainant les sols tourbeux, ont des proportions plus importantes en $Fe^{2+}$ dissous et plus faibles en Fe(III) colloïdal que les eaux du Grand Bied, drainant les sols agricoles. On distingue également ces deux systèmes par la présence exclusive, dans les eaux du Petit Bied, de la forme colloïdale de type MO-FeCa globulaire.*

# Chapitre 5

# Formation de fer particulaire en zone tourbeuse

## 5.1 Evolution des paramètres physico-chimiques entre le sol tourbeux et la rivière du Petit Bied

Les prélèvements dans la tourbe ont été effectués à proximité d'un collecteur de drains dans une zone de tourbières dites secondaires[1]. Les eaux drainées alimentent ensuite la rivière le Petit Bied. Dans la tourbe, cinq piézomètres ont été installés afin de tenir compte de l'hétérogénéité du sol de la zone étudiée, due à une exploitation passée de la tourbe plus ou moins importante. La tourbe étant un milieu anoxique, les prélèvements y ont été effectués de manière à limiter tout contact avec l'oxygène de l'air. La localisation des points de prélèvement ainsi que le mode de prélèvement ont été décrits plus précisément aux chapitres 2 et 3.

### 5.1.1 Tourbières secondaires

#### Caractéristiques de la tourbe

Les tourbières secondaires présentent de fortes irrégularités en fonction du degré de perturbation subi par le passé. Certaines zones sont plus touchées que d'autres, ce qui entraîne des variations, notamment de pH, du degré

1. Tourbières secondaires : tourbières en régénération après avoir subi une exploitation agricole partielle.

d'humification[2] et de minéralisation par rapport aux tourbières primaires[3].

Le taux de fibres[4] et l'indice au pyrophosphate[5] sont couramment utilisés en pédologie pour caractériser les tourbes. Gobat *et al.* [52] montrent qu'à un taux de fibres élevé correspond un indice pyro faible. A un sol peu dégradé physiquement (taux de fibres élevé) correspond donc une matière organique peu décomposée chimiquement (indice pyro faible). Dans la zone Sud-Ouest de la vallée, où se situe notre étude, le taux de fibres est de l'ordre de 15 à 35 % dans les tourbières secondaires et de 30 à 50 % dans les tourbières intactes (Laboratoire d'Ecologie Végétale, Université de Neuchâtel [66]). On a donc une évolution de la tourbe vers un matériau plus humifié dans les sols remaniés.

L'évolution de la matière organique a des conséquences sur la physico-chimie du fer dans ces sols. Une étude menée par Bouyer [13], sur le même site, a fait ressortir des variations dans la capacité complexante de la matière organique, entre des échantillons prélevés dans les eaux interstitielles de tourbières primaires (Bois des Lattes; Vallée-des-Ponts) et dans une zone cultivée à proximité de celle-ci. Les constantes de complexation $\beta = [CuL]/([Cu][L])$ (avec L: ligand organique), mesurées par Bouyer pour le cuivre, sont égales respectivement à $2 \cdot 10^5$ et à $5 \cdot 10^5$ $l.mol^{-1}$. Les tourbières primaires, moins riches en matériau humifié, sont donc moins complexantes vis-à-vis des ions métalliques, qu'un sol tourbeux en partie dégradé.

Les perturbations subies par les tourbières secondaires ont également des conséquences sur le degré de minéralisation de ces sols. Un carottage a été effectué à proximité du piézomètre 1, dans une zone fortement remaniée par le passé, par l'activité agricole, afin de déterminer le taux de minéralisation du sol à cet endroit[6].

La figure 5.1a révèle l'évolution, dans le profil de tourbe, du pourcentage

---

2. Humification : synthèse, par des processus biochimiques, de matières organiques stabilisées.

3. Tourbières primaires : tourbières originelles n'ayant subi aucune perturbation anthropique.

4. Taux de fibres : proportion en pourcentage du poids sec, des fibres par rapport au total de l'échantillon. Fibres : dans une tourbe ou un matériau analogue (litière, compost, etc.), ensemble des débris, généralement végétaux, retenu par un tamis à mailles de 200 $\mu$m (Bascomb *et al.* [9]). Le tamisage se fait par un courant d'eau, sur le matériel frais.

5. Indice au pyrophosphate (ou indice "pyro") : absorbance à 550 nm, multipliée par 100, d'une solution de matière organique extraite au pyrophosphate de sodium $Na_4P_2O_7$ 0,025 M. L'indice pyro ne reflète pas la totalité du matériel humifié puisqu'il n'est corrélé de manière significative qu'avec les acides fulviques et non les acides humiques (Schnitzer [111]).

6. Le traitement des échantillons a été décrit au chapitre 3.

massique des éléments majeurs analysés (Si, Al, Fe, Ca) par ICP; les autres éléments (Ti, Mg, Na, Mn, Sr, Ba) présents à moins de 0,1 % ne sont pas représentés. Les profils en forme de "C" sont similaires pour Si, Al, Ca et Fe, et montrent d'une part l'influence de la couche d'argile sous-jacente et d'autre part l'importance des dépôts atmosphériques dans ces sols (Shotyk [114]).

Logiquement, le carbone évolue de façon opposée aux minéraux (figure 5.1b). Son pourcentage massique varie entre 40 et 50 % et la teneur en cendre entre 4 et 24 %. Ainsi malgré les profonds remaniements subis par la tourbe à proximité de ce piézomètre 1, les teneurs en matières organiques y restent élevées. A titre de comparaison, les tourbières primaires contiennent de 1 à 20 % de minéraux en fonction principalement de leur alimentation hydrique, qui peut provenir uniquement des précipitations (haut-marais) ou des précipitations et d'apports d'eau par le substrat (bas-marais) (Gobat *et al.* [51]).

L'ensemble des piézomètres a été placé à proximité d'un même drain collecteur mais en tenant compte de l'hétérogénéité des sols tourbeux rencontrés. Le choix des emplacements a été opéré avec l'aide de J.-M. Gobat (Centre de Pédologie, Université Neuchâtel) compte tenu de ses connaissances du site. La végétation (sphaignes, bouleaux, pins ...) ainsi que l'aspect des carottes de tourbe (couleurs, présence de fibres...) sont des indicateurs de la perturbation subie et de l'évolution actuelle des tourbières. Le piézomètre 5 a été placé dans une zone similaire à celle du piézomètre 1. Les autres piézomètres ont été placés dans des zones à moindres perturbations.

Le placement des piézomètres à différents endroits a donc eu pour objectif de tenir compte des différences de degré d'humification et de minéralisation pouvant exister entre les sols alimentant le Petit Bied au travers du système de drainage artificiel.

### Evolution des paramètres physico-chimiques

L'oxygène dissous a été mesuré dans le piézomètre 1, unique piézomètre d'un diamètre de 5 cm permettant la pénétration de la sonde de mesure. La valeur mesurée d'oxygène dissous s'est révélée inférieure à 0,10 mg $O_2$/l en basses eaux et en hautes eaux malgré de fortes variations du niveau de l'eau. On estime que dans les endroits où la tourbe a été moins perturbée, les écoulements étant beaucoup plus lents et le niveau de l'eau plus stable, le milieu y est également plus pauvre en oxygène dissous.

Les tableaux 5.1 et 5.2 donnent les résultats obtenus en période de hautes (31.10.98) et moyennes eaux (18.09.98). Les prélèvements ont été effectués dans chaque piézomètre à 50 cm sous la surface du sol. En fonction de l'ex-

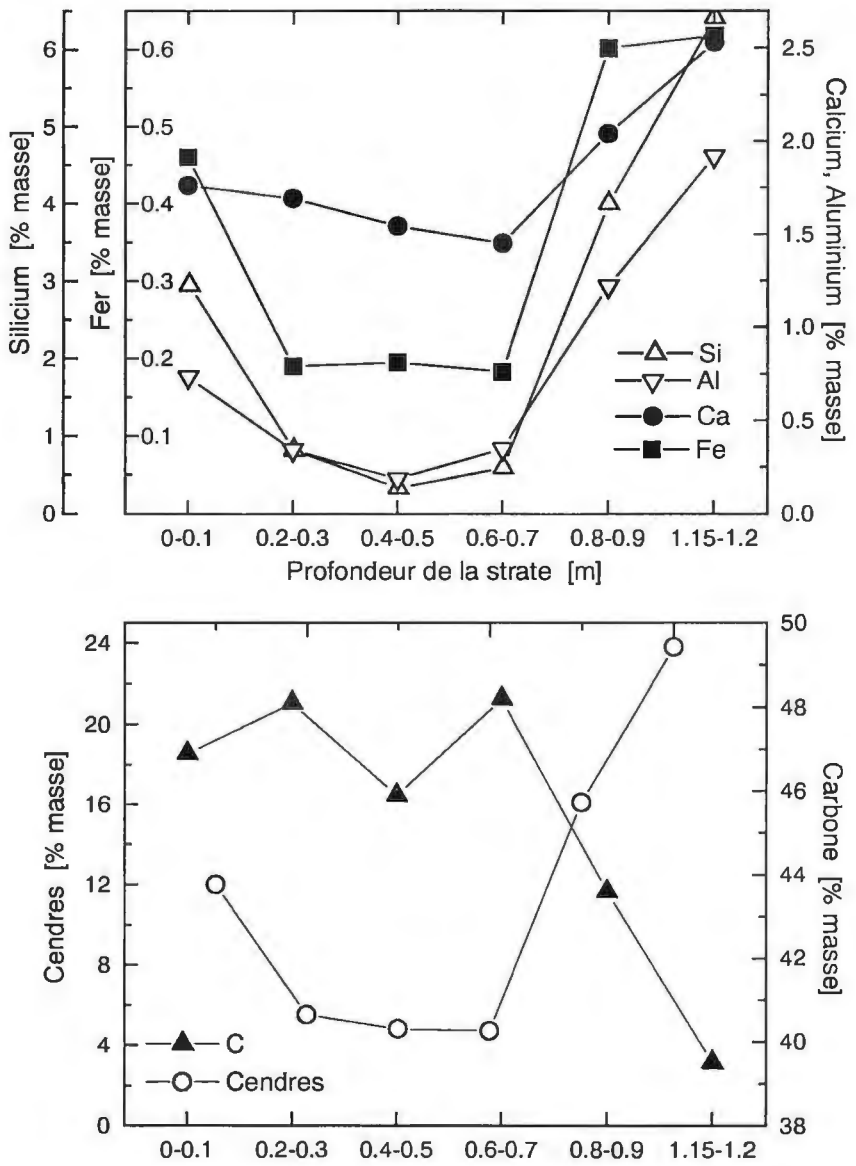



FIG. 5.1 – *Composition d'une carotte de tourbe prélevée à proximité du piézomètre 1, dans une zone de tourbières secondaires : a) Evolution du pourcentage massique des éléments majeurs; b) Evolution du pourcentage massique du carbone par rapport au taux de cendres. Pourcentages ramenés au poids de tourbe sèche.*

| | pH | Cond | TIC | TOC | Ca | Mg | Si | Al | Fe | $Fe_{part}$ /$Fe_{tot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\mu$S/cm | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | $\mu$g/l | $\mu$g/l | % |
| Piézo 1 | 5,9 | 105 | 39,6 | 41,5 | 53,5 | 0,91 | 0,84 | 200 | 160 | 87 |
| Piézo 2 | 5.6 | 65 | 17,2 | 64,6 | 17,0 | 0,36 | 1,32 | 800 | 410 | 58 |
| Piézo 3 | 5.3 | 65 | 17,0 | 77,6 | 14,6 | 0,35 | 0,47 | 540 | 240 | 9 |
| Piézo 4 | 5.5 | 85 | 16,0 | 79,7 | 18,6 | 0,56 | 1,44 | 620 | 320 | 23 |
| Piézo 5 | 5.6 | 95 | 17,3 | 85,3 | 18,2 | 0,30 | 1,24 | 530 | 650 | ND |

TAB. 5.1 – *Caractéristiques physico-chimiques de l'eau interstitielle de la tourbe. Prélèvements en moyennes eaux le 18.09.98 pour les piézomètres 2 à 5 et le 24.07.97 pour le piézomètre 1.*

| | pH | Cond | TIC | TOC | Ca | Mg | Si | Al | Fe | $Fe_{part}$ /$Fe_{tot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\mu$S/cm | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | $\mu$g/l | $\mu$g/l | % |
| Piézo 1 | 5.6 | 70 | 8,2 | 62,9 | 16,8 | 0,19 | 0,47 | 340 | 300 | 12 |
| Piézo 2 | 4.4 | 36 | 12,9 | 52,7 | 6,7 | 0,11 | 0,43 | 440 | 250 | 4 |
| Piézo 3 | 4.2 | 42 | 16,8 | 60,7 | 5,2 | 0,08 | 0,26 | 360 | 170 | 7 |
| Piézo 4 | 4.8 | 50 | 9,7 | 57,4 | 8,7 | 0,07 | 0,54 | 315 | 375 | 23 |
| Piézo 5 | 5.4 | 64 | 15,1 | 50,8 | 13,0 | 0,05 | 0,40 | 265 | 380 | 1 |

TAB. 5.2 – *Caractéristiques physico-chimiques de l'eau interstitielle de la tourbe. Prélèvements en hautes eaux le 31.10.98.*

ploitation de la tourbe et des irrégularités dans la topographie du substratum argileux, cela correspond à différentes hauteurs par rapport à la couche d'argile (tableau 2.1). Les valeurs de concentrations totales indiquées correspondent à des échantillons filtrés à 5 $\mu$m. Nous avons effectué cette filtration afin de retirer des échantillons les fragments de sols, et d'obtenir une référence homogène sur la qualité des eaux interstitielles.

L'ensemble des piézomètres présente des caractéristiques physico-chimiques communes telles-que :

- un milieu acide (pH voisin de 5) et une conductivité électrique très faible (35 à 105 $\mu$S/cm),
- une concentration en Carbone Organique Total (TOC) élevée (40 à 85 mg C/l), et une teneur en Carbone Inorganique Total(TIC) comparativement faible (TIC 10 à 20 mg C/l à l'exception du piézomètre 1 où l'on a mesuré 40 mg/l en moyennes eaux).

Steinmann et Shotyk [121] ont étudié en détail la composition chimique des eaux interstitielles de deux tourbières ombrogènes[7] primaires du Jura suisse. Ils ont montré que le pH de ces eaux était contrôlé principalement par le carbone inorganique dissous et les acides organiques. Lorsque l'apport des eaux provient essentiellement des précipitations, les teneurs en minéraux sont faibles et les protons proviennent surtout de la dissociation des acides organiques (substances humiques); le milieu est alors acide ($\sim$ 4). En profondeur, l'eau interstitielle est neutralisée à pH = 7, par la dissolution des minéraux dans les sédiments par le $CO_2$ dissous.

Dans notre cas, les basses concentrations en carbone inorganique généralement rencontrées montrent que la réaction de dissolution des carbonates ($Ca^{2+}$, ion majoritaire) dans le milieu est limitée. L'effet tampon sur le pH, des équilibres calco-carboniques est donc restreint. La forte présence de matière organique d'origine humique contribue alors à rendre le milieu plus acide. Un exemple probable de l'effet de la dissolution des minéraux sur le pH, est donné par le piézomètre 1, où l'augmentation du pH est suivie d'une hausse de la teneur en carbone inorganique et de la teneur en calcium.

L'apport hydrique provenant des précipitations a pour effet de diminuer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes (TOC, TIC, [Ca], [Mg], [Si], [Al], [Fe]), à l'exception du piézomètre 1 pour le fer. L'apport de fer par les précipitations est donc négligeable par rapport aux concentrations déjà présentes dans le sol tourbeux. Le fer mobilisé est donc principalement celui provenant de la tourbe.

### Spéciation du fer

L'étude de la spéciation du fer a été effectuée sur la base de mesures de Fe(II) par colorimétrie et de fer total par ICP-AES. (sur échantillons filtrés à 0,2 et 5 $\mu$m).

La fraction "particulaire" du fer (entre 0,2 et 5 $\mu$m) est fortement variable d'un piézomètre à l'autre ainsi qu'entre les moyennes et hautes eaux, respectivement de 9 à 60 % et de 1 à 23 % (tableaux 5.1 et 5.2). En milieu tourbeux, les conditions physico-chimiques rencontrées (une faible disponibilité des sulphates, un milieu acide et la pauvreté en phosphate) sont défavorables à la précipitation, respectivement, de sulfure de fer, de sidérite ($FeCO_3$), et de vivianite ($Fe_3(PO_4)_2$)(Steinmann et Shotyck [121]). Ainsi, si l'on exclut ces formes, la présence de fer particulaire ne peut alors être reliée qu'à des agglomérats de matières organiques supérieurs à 0,2 $\mu$m complexant le fer. La

7. Ombrogène : qualifie une tourbière (de Haut-Marais) créée sous l'influence dominante des eaux de précipitations (Gobat *et al.* [51]).

forte variabilité pourrait alors être rattachée à des différences dans la morphologie et dans la taille des agrégats de matières organiques, plutôt qu'à la spéciation du fer.

Les mesures de Fe(II) ont été effectuées selon la même approche que celle utilisée pour l'étude sur le Petit Bied et le Grand Bied (chapitre 4), à savoir :

- directement après le prélèvement des échantillons,
- directement après le prélèvement des échantillons acidifiés à pH = 2,
- après conservation des échantillons acidifiés à pH = 2 pendant 5 à 9 heures en fonction des piézomètres.

Compte tenu des observations faites au chapitre 3, la mesure sans ajout d'acide, directement après le prélèvement, indique la quantité de $Fe^{2+}$ libre ou complexé modérément à la matière organique. Cette forme du fer est présente dans des proportions variables, de 6 à 63 %, entre les différents piézomètres (figure 5.2). De tels écarts peuvent provenir soit d'une complexation plus ou moins forte du $Fe^{2+}$ avec la matière organique, soit de la présence de $Fe^{3+}$ en plus ou moins grandes proportions dans le système.

La présence de fer complexé fortement à la matière organique est vérifiée par les mesures de Fe(II) sur des échantillons acidifiés. Après plusieurs heures, on atteint presque 100 % du fer total. Ceci soutient notre hypothèse sur le fer particulaire complexé à la matière organique, qui sera encore renforcée par les observations par microscopie électronique.

La distinction entre les formes $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ *fortement* complexées à la matière organique n'est malheureusement pas possible à partir de notre méthode de mesure. On peut toutefois noter que plusieurs études ont montré la présence de $Fe^{3+}$ complexé à la matière organique en milieu anoxique.

Steinmann et Shotyk [121], cités précédemment, ont montré que dans les eaux interstitielles de tourbières ombrogènes, le rapport $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ variait entre 1 et 3 dans la fraction dissoute (<0,2 $\mu$m) selon la tourbière étudiée. Ce faible rapport, qui peut être surprenant en milieu purement anoxique, a été mis en relation avec la présence de ligands organiques naturels de type humiques.

Une seconde étude menée dans l'eau interstitielle de sédiments marins par Luther *et al.* [81], a montré la présence simultanée de $Fe^{3+}$ et $Fe^{2+}$ dissous. Le $Fe^{3+}$ a été observé majoritairement dans la fraction de larges poids moléculaires (100-5000) alors que le $Fe^{2+}$ a été observé plutôt dans la fraction de faibles poids moléculaires (<100), indiquant une plus grande affinité du

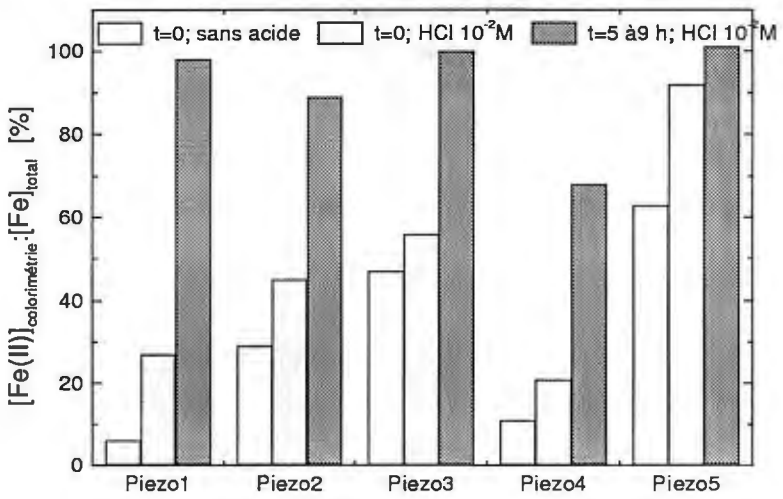



FIG. 5.2 – *Rapport Fe(II) mesuré par colorimétrie / Fer total mesuré par ICP-AES : 1) directement après le prélèvement sans acidification, 2) après le prélèvement et acidification à pH = 2 par HCl $10^{-2}$ M, 3) après conservation des échantillons pendant 5 à 9 heures en milieu acide. Échantillons du 31.10.98, filtrés à 5 µm.*

complexe de $Fe^{3+}$ vis-à-vis de la matière organique.

Ainsi, les deux degrés d'oxydation du fer, Fe(II) et Fe(III), peuvent être présents simultanément en milieu anoxique, les ions $Fe^{3+}$ étant stabilisés par la complexation avec la matière organique.

### 5.1.2 Résultats Drain et Petit Bied

La zone d'alimentation du drain collecteur échantillonné a été décrite au chapitre 2. Elle comprend essentiellement des terrains agricoles faiblement exploités et des tourbières secondaires. Deux points ont été échantillonnés dans ce collecteur :

- au niveau du regard de drain, dans l'arrivée nord, Drain1,
- au niveau de la sortie du drain dans la rivière, Drain2.

Le Petit Bied a été échantillonné quelques mètres après la sortie du collecteur de drains. Ce point $PB_0$ se situe en amont des points $PB_1$ et $PB_2$ étudiés au chapitre 4. La mesure en continu du débit, à la station de mesure

$PB_1$, nous a permis de corréler les données physico-chimiques aux régimes hydrologiques de la rivière (étiage, moyennes eaux et crues). Les tableaux 5.3, 5.4 et 5.5 indiquent les principales caractéristiques des échantillons prélevés, en fonction du régime hydrologique de la rivière.

Dans le drain, l'eau circule en contact avec l'atmosphère, ce qui explique l'augmentation nette du pourcentage de saturation en oxygène dissous, par rapport au sol tourbeux. En parallèle à l'augmentation du carbone inorganique et des minéraux ($Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$) dans l'eau, on observe une augmentation du pH; il atteint la neutralité dès le système de drainage. On peut expliquer ce phénomène par la prédominance des zones plus fortement minéralisées sur l'alimentation du système de drainage[8].

Bien que n'ayant plus grande influence sur le pH, les concentrations en carbone organique total (TOC) restent élevées dans le drain et la rivière (supérieures à 20 mg C/l), attestant de l'influence des sols tourbeux.

En moyenne, la composition des eaux varie peu entre les périodes d'étiage et de moyennes eaux. Il existe une grande variabilité en moyennes eaux entre chaque campagne de prélèvements. Les concentrations en TOC, calcium, magnésium, aluminium et fer chutent en revanche drastiquement en périodes de crues sous l'influence de la dilution par les eaux de pluies.

### Spéciation du fer

Dès le système de drainage, les conditions physico-chimiques du milieu (pH proche de la neutralité, milieu oxygéné) sont favorables à l'oxydation du $Fe^{2+}$ en $Fe^{3+}$ et à la formation d'hydroxyde de Fe(III).

On note cependant de faibles pourcentages en fer particulaire (<22 % en basses et moyennes eaux). Seule une légère augmentation entre le drain et la rivière (plus nette en période d'étiage) semble indiquer un processus de formation de fer particulaire.

Dans la littérature, l'influence des substances humiques sur la non-déposition du fer dans les systèmes de drainage a été montrée par Vaughan et Ord [140, 139], déjà cités pour la description des eaux du Bied, au chapitre 4. Sur le site, une observation visuelle du système de drainage révèle également clairement le peu de précipitation de fer dans le réseau malgré la barrière de transition anoxique/oxique, entre la tourbe et le drain, et la concentration relativement élevée en fer (1 mg Fe/l). Cette observation a été confirmée par Y. Matthey pour l'ensemble du site [85].

8. La minéralisation de la tourbe provient de son assèchement par le système de drainage et d'un apport en oxygène

| | pH | Cond | $O_2$ | TIC | TOC | Ca | Mg | Si | Al | Fe | $Fe_{part}$ /$Fe_{tot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | µS/cm | %sat | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | µg/l | µg/l | % |
| Drain1 | 6,5 | 151 | 53 | 23 | 26 | 29 | 0,4 | 1,0 | 235 | 840 | 8 |
| Drain2 | 6,8 | 192 | 70 | 25 | 27 | 33 | 0,7 | 1,1 | 247 | 722 | 14 |
| $PB_0$ | 7,2 | 330 | 74 | 41 | 23 | 58 | 2,4 | 1,6 | 165 | 940 | 22 |

TAB. 5.3 – *Caractéristiques physico-chimiques des eaux du système de drainage (Drain1 et Drain2) et du Petit Bied ($PB_0$) en période d'étiage. Valeurs moyennes sur respectivement 5, 4 et 4 campagnes de prélèvements.*

| | pH | Cond | $O_2$ | TIC | TOC | Ca | Mg | Si | Al | Fe | $Fe_{part}$ /$Fe_{tot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | µS/cm | %sat | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | µg/l | µg/l | % |
| Drain1 | 6,4 | 124 | 48 | 24 | 31 | 31 | 0,4 | 1,0 | 280 | 902 | 22 |
| Drain2 | 6,4 | 120 | 60 | 21 | 30 | 25 | 0,8 | 1,1 | 221 | 720 | 24 |
| $PB_0$ | 6,8 | 260 | 65 | 33 | 26 | 49 | 1,7 | 1,3 | 235 | 830 | 25 |

TAB. 5.4 – *Caractéristiques physico-chimiques des eaux du système de drainage (Drain1 et Drain2) et du Petit Bied ($PB_0$) en moyennes eaux. Valeurs moyennes sur respectivement 6, 4 et 4 campagnes de prélèvements.*

| | pH | Cond | $O_2$ | TIC | TOC | Ca | Mg | Si | Al | Fe | $Fe_{part}$ /$Fe_{tot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | µS/cm | %sat | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | µg/l | µg/l | % |
| Drain1 | 3,5 | 33 | ND | - | 18 | 6 | 0,3 | 0,3 | 190 | 181 | 33 |
| Drain2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| $PB_0$ | 6,5 | 190 | 47 | 31 | 25 | 37 | 1,1 | 0,7 | 314 | 453 | 42 |

TAB. 5.5 – *Caractéristiques physico-chimiques des eaux du système de drainage (Drain1) et du Petit Bied ($PB_0$) en période de crues. La sortie du collecteur de drain (Drain2) ne peut être prélevée en période de crues. Valeurs moyennes sur respectivement 1 et 2 campagnes de prélèvements.*

### 5.1.3 Conclusions

Dans les eaux interstitielles de la tourbe, les conditions physico-chimiques de pH et d'oxygène dissous favorisent la présence de $Fe^{2+}$. La présence de substances humiques, en concentrations élevées, engendre la formation de complexes de $Fe^{2+}$ et/ou de $Fe^{3+}$ avec la matière organique plutôt que la forme libre $Fe^{2+}$. La présence de fer particulaire, relativement importante dans certains piézomètres (jusqu'à 90 % du fer total en moyennes eaux), n'a pu être expliquée que par la présence de micro-agrégats de matières organiques complexant le fer.

Dans le drain et la rivière, les conditions de pH et d'oxygène dissous sont favorables à la formation d'hydroxyde de Fe(III). Toutefois, la présence de substances humiques en concentrations élevées a pour effet d'inhiber leur formation. La quantité de fer particulaire dans la rivière est en moyenne de 22% en périodes d'étiage et de moyennes eaux. Seule une légère augmentation du pourcentage en fer particulaire entre le drain et la rivière (plus nette en période d'étiage) semble indiquer un processus de formation de fer particulaire. L'ensemble de ces observations conduit à penser que nous sommes dans une situation où coexistent différentes formes chimiques du fer : $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ complexés à la matière organique de type humique et fer particulaire sous la forme d'hydroxyde de Fe(III), tout comme dans le Bied.

## 5.2 Étude de la phase particulaire par microscopie électronique, entre le sol tourbeux et la rivière du Petit Bied

Parallèlement à l'étude de la spéciation du fer par les analyses en solution, différentes techniques de microscopie électronique analytique ont été utilisées afin d'apporter de plus amples renseignements sur les phases particulaires rencontrées dans les milieux étudiés.

### 5.2.1 Tourbe

Des spécimens pour la microscopie électronique à transmission (TEM) ont été préparés à partir d'échantillons prélevés dans les cinq piézomètres étudiés précédemment. On rappelle que ces piézomètres ont été placés en tenant compte de l'hétérogénéité des sols rencontrés, hétérogénéité se concrétisant par une augmentation du taux d'humification dans les zones plus fortement perturbées. Cette évolution pouvant jouer un rôle, notamment sur la nature,

la composition, et la morphologie des particules colloïdales rencontrées, nous présentons ici les résultats obtenus sur l'ensemble des piézomètres.

Compte tenu des conditions particulières de la tourbe, deux modes de préparation des échantillons ont été choisis :

- par ultracentrifugation et déposition directe sur une grille de microscopie,
- par inclusion des échantillons dans une résine hydrophile et dépôt d'une fine couche sur une grille de microscopie.

La deuxième méthode présente comme principal inconvénient de ne pas permettre une répartition homogène et contrôlée des particules sur les grilles de microscopie(Lienemann *et al.* [74]). Elle a été cependant utilisée dans le cas de la tourbe au regard d'une part de la nature vraisemblablement organique des échantillons, et d'autre part des conditions anoxiques du milieu. En effet, il est à craindre pour les composés organiques une déshydratation pouvant entraîner un changement de morphologie. Aussi, l'inclusion des échantillons dans une résine hydrophile permet-elle de les stabiliser sans toutefois les déformer (Perret *et al.* [100]). Les spécimens ont également pu être préparés par cette méthode, directement sur le terrain, ce qui minimise tout risque d'oxygénation de l'échantillon (préparation des spécimens sous atmosphère d'azote). On obtient ainsi un double test comparatif avec la méthode par ultracentrifugation :

- sur la morphologie des entités organiques,
- sur l'oxygénation des échantillons.

La figure 5.3 indique les résultats obtenus par ces deux méthodes sur un échantillon du piézomètre 1. Bien que la répartition des particules soit très différente entre les deux méthodes, les micrographies TEM révèlent, dans les deux cas, la présence d'entités globulaires. Elles se présentent soit de manière très détachée, soit étroitement liées avec de la matière plus diffuse. Leur domaine de taille varie entre 150 et 700 nm.

L'analyse élémentaire de ces particules a été effectuée par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS). Un spectre de référence a été acquis dans les mêmes conditions, d'une part sur les films supports de carbone et de collodion de la grille de microscopie et d'autre part sur le film de Nanoplast, afin de déterminer leur contribution maximale aux signaux détectés. L'identification des raies d'émission permet ainsi de distinguer dans les particules la présence

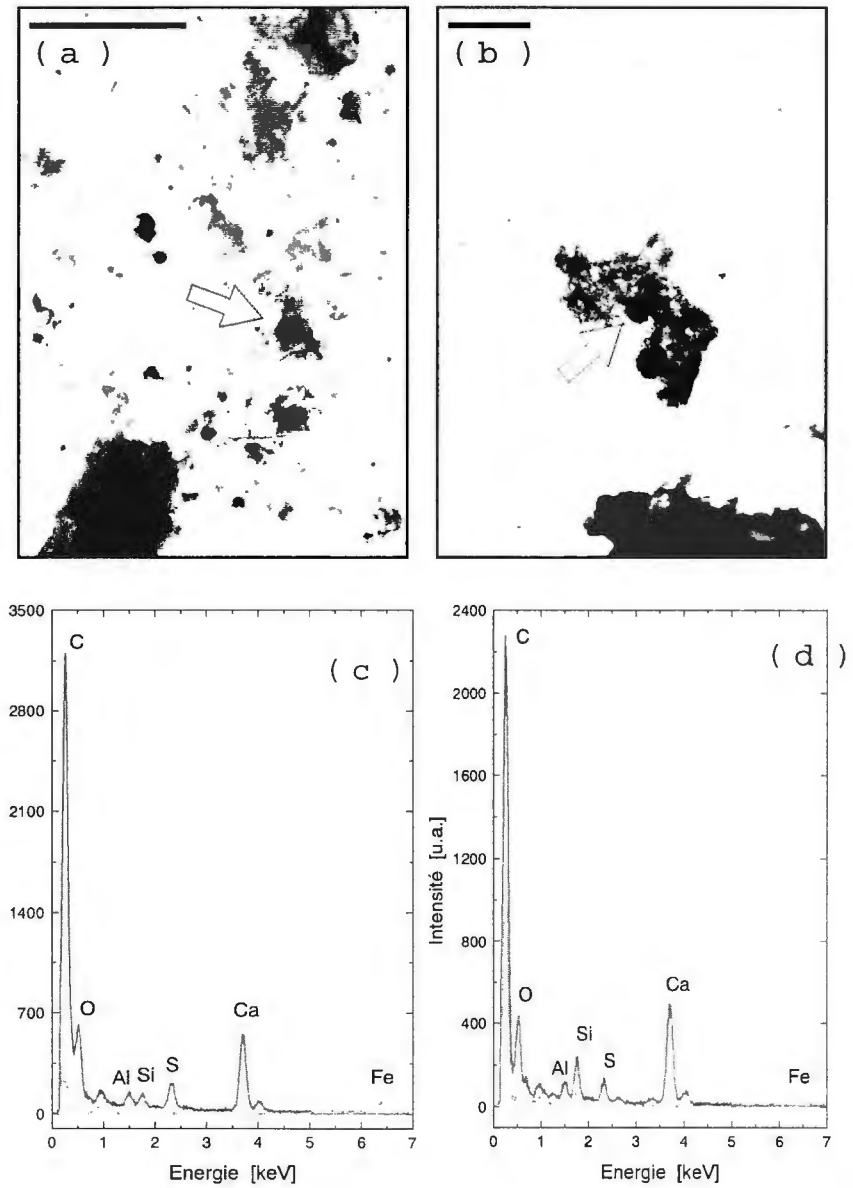



FIG. 5.3 – *Micrographies TEM d'un échantillon prélevé dans le Piézomètre 1. Préparation du spécimen par: a) ultracentrifugation et déposition directe sur une grille de microscopie, b) inclusion dans une résine hydrophile et dépôt d'une fine couche sur une grille de microscopie. Spectres EDS associés aux entités globulaires c) du spécimen préparé par ultracentrifugation et d) du spécimen inclus en résine. Les spectres en trait fin correspondent aux spectres EDS acquis, dans les mêmes conditions, sur le film support de la grille de microscopie. Barre d'échelle = 2 µm.*

de carbone, d'oxygène, de calcium, de fer et de soufre. Les contributions du fer et du soufre y sont cependant très faibles.

N'ayant pas observé de différences en morphologie et en composition élémentaire par l'utilisation de ces deux méthodes, *l'ultracentrifugation a été préférentiellement utilisée pour la préparation des spécimens suivants.*

La figure 5.4 indique les résultats obtenus pour les piézomètres 2, 3, 4 et 5. Dans chacun des cas, *le même type d'entités globulaires est présent.* Malgré l'hétérogénéité des sols, *des caractéristiques communes existent donc dans la phase colloïdale des eaux interstitielles.*

### Origine des entités globulaires de la tourbe

Bien que la nature organique de ces particules ait été montrée par les analyses EDS, l'origine de ces entités reste à démontrer. La prédominance de la matière organique de type humique dans ces sols a été démontrée au chapitre 4.

Les substances humiques présentent des propriétés physico-chimiques susceptibles d'expliquer la morphologie globulaire des entités observées. Ces propriétés sont liées à la présence de nombreux groupements fonctionnels acides localisés préférentiellement en surface des substances humiques. La figure 5.5 représente une configuration simplifiée des substances humiques reportées dans la littérature, et illustrant ces propos (Bonneau et Souchier [12]).

On distingue d'un "noyau" central aromatique, des chaînes plus linéaires comportant les sites acides. La longueur de ces chaînes par rapport au noyau aromatique indique des **degrés de solubilité** différents dans l'eau; les acides fulviques (chaînes longues) sont solubles dans toute la gamme de pH alors que les acides humiques (chaînes courtes) ne sont solubles que pour des pH supérieurs à 2.

Cette représentation montre également une distinction importante entre la partie hydrophile (chaînes linéaires comportant les sites acides déprotonés dans l'eau) et la partie hydrophobe du noyau aromatique. Cette distinction confère aux substances humiques des propriétés de **surfactant**[9] (Thurman [131]). La capacité des substances humiques à former des micelles, à fortes concentrations et à pH élevé, a été démontrée par Guetzloff et Rice [61] en laboratoire, sur un acide humique commercialisé par Aldrich.

La présence de nombreux sites acides induit également des propriétés de

9. Les chaînes linéaires, comportant les sites acides déprotonés, orientent la molécule humique vers la phase aqueuse, alors que le coeur aromatique permet aux macro-molécules humiques d'interagir entre elles.

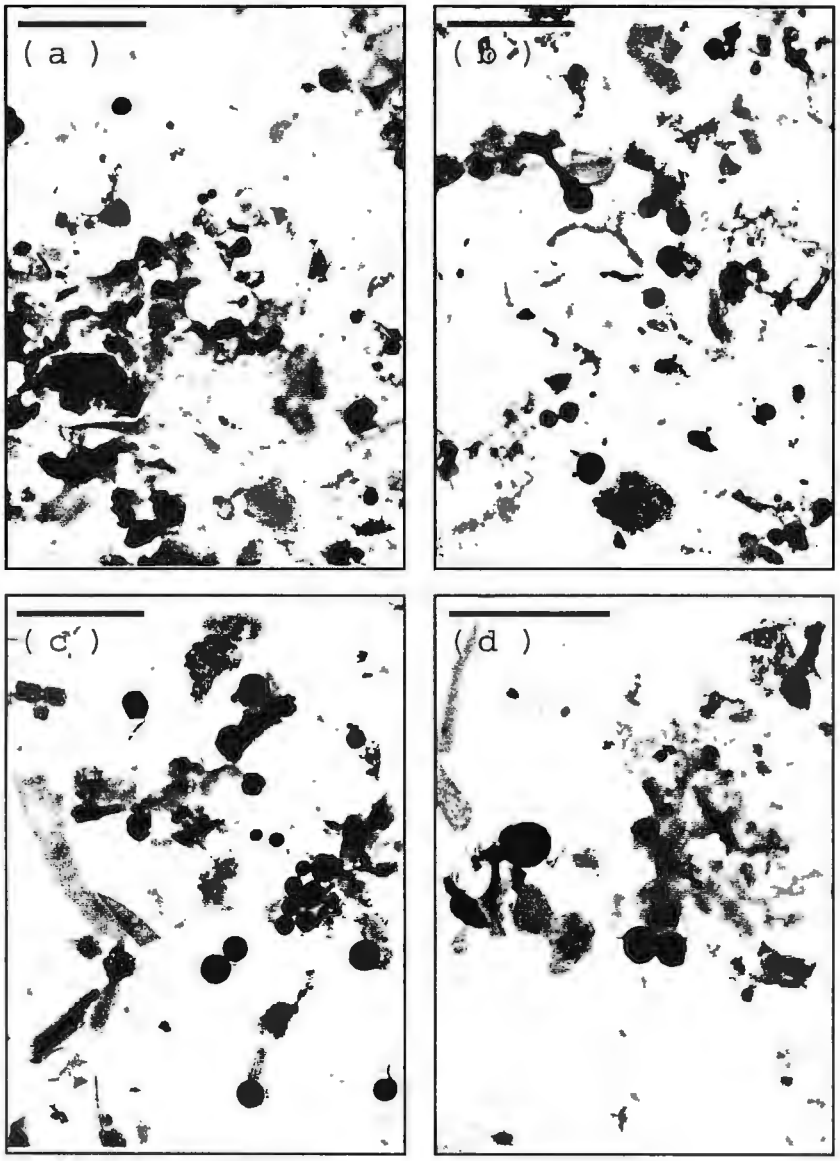



FIG. 5.4 – *Micrographies TEM d'échantillons prélevés dans : a) le Piézomètre 2, b) le Piézomètre 3, c) le Piézomètre 4 et d) le Piézomètre 5. Préparation des spécimens par ultracentrifugation et déposition directe sur une grille de microscopie. Barre d'échelle = 2 µm.*

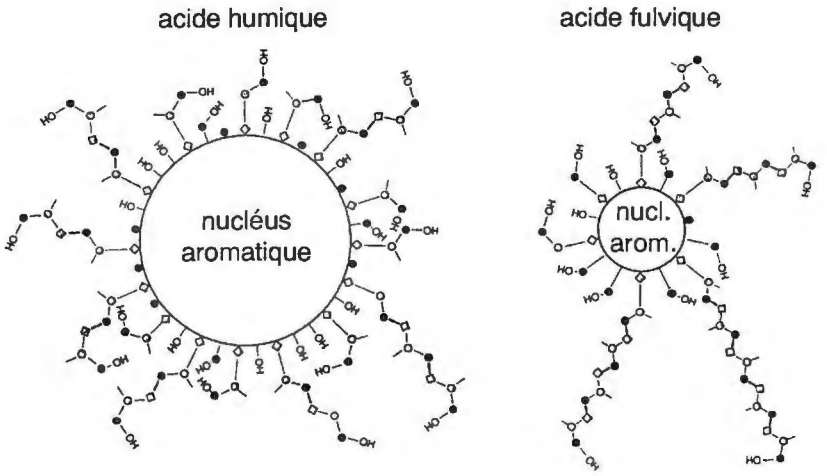



FIG. 5.5 – *Structure générale d'acide fulvique et humique (d'après Andreux et Mounier-Lamy, dans Bonneau et Souchier [12])*

**polyélectrolyte**[10], qui influencent grandement la configuration tri-dimensionnelle de ces macro-molécules organiques en fonction des conditions physico-chimiques du milieu. Ces changements sont alors dus aux répulsions électrostatiques entre les sites chargés et à la variation de la charge avec le pH et la force ionique. Ghosh et Schnitzer [48] ont montré l'influence des conditions physico-chimiques du milieu sur la conformation des acides humiques et fulviques. De fortes concentrations ainsi qu'un bas pH et une force ionique élevée favorisent la formation de "sphéro-colloïdes rigides". Au contraire de basses concentrations, un pH élevé et une faible force ionique favorisent la linéarisation des molécules humiques.

Les domaines de concentrations, de pH et de force ionique favorables au regroupement des macro-molécules humiques sur elles-mêmes, ne peuvent être directement extrapolées aux conditions du milieu naturel. L'ensemble de ces expériences a été en effet mené sur des substances humiques extraites du milieu naturel et purifiées par des méthodes ayant pu conduire à des chan-

10. Le terme de polyélectrolyte décrit les composés possédants plusieurs types de groupements fonctionnels acides. Compte tenu de la proximité et du nombre important de groupements fonctionnels acides dans les macromolécules humiques, de nombreux modèles numériques utilisent la théorie de la double couche électrique pour traduire le caractère de polyélectrolyte, assimilant les substances humiques à une surface chargée (Tipping et Hurley [133], Bartschat *et al.* [8], Warwick *et al.* [146]).

gements, notamment de morphologie. Elles montrent néanmoins *la capacité des substances humiques à s'agréger en milieu acide, fortement minéralisé et pour des concentrations élevées.*

Dans la tourbe, le pH faible ($\sim$ 5,5) et les teneurs "élevées" en matières organiques (TOC = 40 à 85 mg C/l) pour des eaux naturelles favorisent l'agrégation. La faible force ionique du milieu ($I \sim 5 \cdot 10^{-3}$ M au maximum)[11], en augmentant l'épaisseur de la double couche autour des sites chargés, défavorise le regroupement de la molécule sur elle-même. L'influence du pH et de la concentration semble donc prédominer dans le milieu.

A notre connaissance, aucune référence sur des micrographies TEM ou SEM n'existe pour des acides humiques et fulviques, prélevés dans des eaux naturelles, sans traitement de séparation. Les micrographies existantes dans la littérature ont été obtenues sur des acides humiques et fulviques extraits généralement de sols, purifiés et séchés pour être conservés (Lobartini *et al.* [78]; Chen and Schnitzer [21]). Ceci conduit à des résultats malheureusement peu comparables avec notre étude.

### Composition des entités globulaires de la tourbe

Bien qu'à majorité organique (C + O >98 % atomique), les entités globulaires, observées dans l'eau interstitielle de la tourbe, contiennent quelques minéraux, dont le calcium principalement (figure 5.4). Les proportions moyennes des éléments présents dans ces entités ont été calculées à partir des analyses EDS effectuées sur les échantillons prélevés dans les piézomètres P2, P3, P4 et P5 (le 18.09.98 en moyennes eaux). Les résultats de la moyenne sont reportés dans le tableau 5.6. L'ensemble des résultats de la quantification pour chaque entité analysée est indiqué en annexe B4.

Le rapport atomique Ca/C moyen dans ces particules est voisin de 0,009. Cette valeur est à relativiser en fonction de la contribution en carbone provenant des films supports de la grille de microscopie. Cette contribution tend à diminuer le rapport Ca/C d'un facteur qui a été évalué à 20 % (annexe B5b). D'autres facteurs, liés à la méthode de quantification, interviennent sur la précision de ce chiffre que l'on peut estimer de l'ordre de 20 %. Dans tous les cas, ces erreurs sont inférieures à la variabilité des résultats obtenus entre les différentes entités analysées ($\sim$ 40 %).

11. La force ionique se calcule par la relation $I = 1/2\ \Sigma C_i Z_i^2$; avec C, la concentration des espèces chargées (mol/l) et Z leur charge. Nous avons estimé la force ionique à partir des analyses de Ca, Mg et Carbone Inorganique dans les différents piézomètres.

| | %C | %O | %Al | %Si | %S | %Ca | %Fe | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tourbe** | | | | | | | | | |
| Moyenne | 89 | 9 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,8 | 0,07 | 0,001 | 0,009 |
| Ecart-Type | 2 | 2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,04 | 0,001 | 0,004 |

TAB. 5.6 – *Pourcentages moyens des éléments présents dans les entités globulaires de la tourbe. Détermination par TEM-EDS sur 41 particules. Échantillons du 18.09.98 en moyennes eaux; piézomètres P2, P3, P4 et P5.*

A titre de comparaison, en nous basant sur des données de la littérature, nous avons calculé la quantité maximale de calcium complexable par les substances humiques en solution. On obtient un rapport molaire maximal, Ca/C = 0,025[12], en prenant comme hypothèses :

- une capacité de complexation pour le calcium de : $\tilde{C}_c = 2{,}1 \cdot 10^{-3}$ mol/g de carbone (valeur pour un acide fulvique extrait d'un sol; Buffle [17]),
- l'ensemble des sites de complexation est occupé.

Le rapport mesuré est donc inférieur au rapport maximal théorique, ce qui indique, dans l'hypothèse de la complexation du calcium par de la matière organique de type humique :

- soit une concentration insuffisante en calcium disponible en solution,
- soit des conditions physico-chimiques non favorables à la complexation du calcium.

Sur la base du rapport atomique Ca/C mesuré dans les entités de matière organique, nous avons calculé la proportion de calcium liée à la matière organique totale. Si l'on considère que le rapport Ca/C mesuré par TEM-EDS, est valable pour l'ensemble de la matière organique (dissoute et colloïdale), on obtient 14 % de calcium associé à la matière organique[13]. La majorité du calcium est donc libre en solution. La concentration en calcium dans le milieu n'est donc pas un facteur limitant la complexation.

D'une manière générale, la capacité de complexation des substances humiques vis-à-vis des cations métalliques dépend des conditions physico-chimiques du milieu, telles que le pH et la force ionique. Les cations métalliques venant

12. le rapport Ca/C = $\tilde{C}_c$ / M(C); avec M(C) masse molaire du carbone.

13. $[Ca]_{MO}$ = TOC · 0,009/M(C) et % $Ca_{MO}$ = ( $[Ca]_{MO}/[Ca]_{tot}$ )· 100; avec TOC et $[Ca]_{tot}$ concentrations moyennes dans la tourbe (tableau 5.1) et M(C), masse molaire du carbone.

se fixer au niveau des sites acides déprotonés, la complexation est favorisée lorsque le pH augmente. La multiplicité des sites acides (remarque en bas de de la page 104) conduit également à des interactions de type électrostatique entre les cations et la macro-molécule humique. Ces interactions peuvent être interprétées par la théorie de la double couche (Stumm et Morgan [124], Dzombak et Morel [36]). Lorsque la force ionique diminue, l'épaisseur de la double couche augmente, ce qui défavorise le départ des protons et l'arrivée des cations. Dans notre milieu, le large excès de calcium en solution indique des conditions physico-chimiques défavorables à la complexation du calcium. Les conditions acides de la tourbe (pH $\sim$ 5,5) ainsi que la faible force ionique limitent la déprotonation des sites acides des substances humiques et diminuent leur capacité d'adsorption.

Outre la présence du calcium, des traces de fer ont été mesurées dans les entités globulaires de la tourbe. Les traces de fer observables sur les spectres représentent moins de 0,1 % (0,07 +/- 0,04) de la composition totale de ces entités globulaires (soit un rapport atomique Fe/C de 0,001). Bien que les mesures se situent aux limites de la détection par EDS, nous pouvons remarquer que le rapport atomique obtenu est voisin du rapport molaire Fe/C en solution, qui est également de 0,001 [14]. Si l'on considère i) que l'ensemble du fer est lié à la matière organique [15] et ii) que l'ensemble de la matière organique (dissoute et colloïdale) a la même affinité pour le fer, alors le rapport molaire mesuré représente la quantité de fer maximale complexable par la matière organique. Ce faible rapport Fe/C dans les entités globulaires mesurées par TEM-EDS, ne témoigne donc pas d'une faible affinité du fer pour ce type de matière organique, mais des faibles teneurs en fer dans la solution globale. Ces traces de fer confirment de plus la présence de fer lié à la matière organique, sous la forme particulaire (au sens de la filtration à 0,2 $\mu$m).

### 5.2.2 Système de drainage

Après le sol tourbeux, des prélèvements ont été effectués dans le système de drainage récoltant les eaux de ces sols.

Les particules dans le système de drainage (au point de prélèvement Drain 1), ont été classées en fonction de leur taille et de leur composition, de la même manière que celles du Petit et du Grand Bied (points de prélèvement

14. $[Fe]_{moyenne}$ et $TOC_{moyen}$ d'après le tableau 5.1

15. Cette hypothèse n'est pas tout à fait juste. On a vu par les analyses colorimétriques du Fe(II), que 6 à 63 % du fer se partage entre la forme $Fe^{2+}$ libre ou Fe(II) faiblement complexé à la matière organique, en fonction des piézomètres.

$PB_2$ et $GB_3$; description faite au chapitre 4). Les analyses élémentaires ont été effectuées par TEM-EDS. La répartition statistique a été calculée en nombre de particules par rapport à l'ensemble des particules analysées (les résultats de la quantification sont indiqués dans l'annexe B2).

Dans cette répartition (figure 5.6) ressort nettement, tout comme dans le Petit Bied et le Grand Bied, la prédominance des particules MO-FeCa (80 %).

Les micrographies TEM (figure 5.7) ne font cependant pas apparaître, dans cet échantillon, la forme MO-FeCa sur des fibrilles épaisses.

L'ensemble des particules MO-FeCa se trouve sous la forme d'entités sphériques ou en forme de gouttelettes (répertoriées précédemment sous le terme "globulaire"), rencontrées exclusivement dans le Petit Bied. Elles se rencontrent majoritairement dans le domaine de tailles inférieures à 500 nm.

Le fer et le calcium se retrouvent également associés aux argiles, mais dans de faibles proportions (5 %). Dans le système de drainage, le fer particulaire est donc essentiellement associé à de la matière organique, sous la forme d'entités globulaires, que l'on retrouve dans le Petit Bied mais pas dans le Grand Bied. *Les zones tourbeuses jouent donc un rôle important sur la morphologie du fer particulaire.*

### 5.2.3 Description des espèces globulaires MO-FeCa

#### Spectrométrie à dispersion d'énergie

La composition élémentaire moyenne de ces particules typiques a été calculée à partir des analyses par EDS effectuées lors de l'étude statistique. Le tableau 5.7 reprend les résultats obtenus dans la gamme de tailles inférieures à 0,5 $\mu$m, ainsi que ceux pour le Petit Bied en rappel. Par rapport aux particules MO-FeCa du Petit Bied, on retrouve :

1. une composition moyenne semblable,

2. la présence des mêmes éléments secondaires : silicium, phosphore, aluminium,

3. et une proportion identique de fer par rapport au carbone.

L'origine des entités globulaires est donc confirmée par leur composition moyenne, qui est similaire entre le Petit Bied et le système de drainage. *Les tourbières secondaires délivrent donc des colloïdes organo-minéraux (Fe, Ca)*

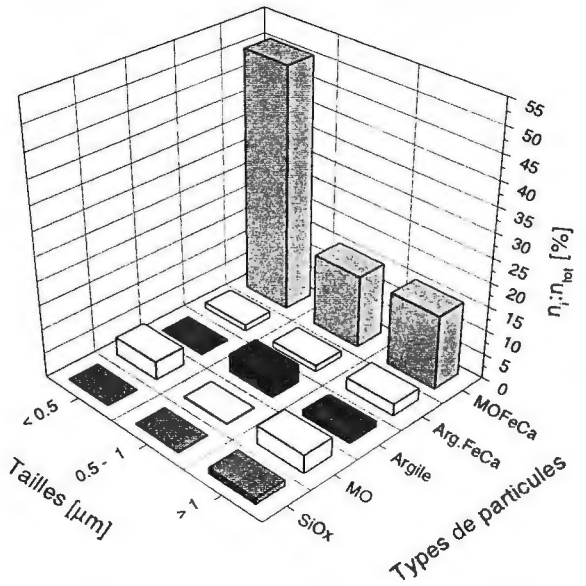



FIG. 5.6 — *Répartition numérique des particules en fonction de leur taille et de leur composition élémentaire déterminée par TEM-EDS dans le système de drainage (point de prélèvement Drain 1). Échantillons prélevés le 9.10.97. Analyses de 80 particules.*



FIG. 5.7 – *Micrographies TEM de particules de type MO-FeCa dans le système de drainage. Échantillons du 9.10.97. Barre d'échelle = 2 µm.*

| | %C | %O | %Al | %Si | %P | %Ca | %Fe | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Drain** | | | | | | | | | |
| Moyenne | 67 | 26 | 0,2 | 0,7 | 0,3 | 1,3 | 4 | 0,07 | 0,020 |
| Ecart-type | 5 | 4 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 1 | 0,02 | 0,005 |
| **Petit Bied** | | | | | | | | | |
| Moyenne | 66 | 25 | 0,1 | 1,5 | 0,5 | 2,1 | 4 | 0,07 | 0,03 |
| Ecart-type | 7 | 5 | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 0,4 | 1 | 0,03 | 0,01 |

TAB. 5.7 – *Composition élémentaire moyenne des particules de type MO-FeCa (<500 nm) du drain et du Petit Bied analysées par TEM-EDS; analyses respectivement de 40 et de 36 colloïdes.*

*en tous points similaires, en morphologie et en composition, à ceux rencontrés dans le Petit Bied.*

Ces entités présentent également des points communs avec les entités globulaires observées dans la tourbe : la morphologie (à l'exception des gouttelettes), le domaine de taille et la prédominance de la matière organique. Seule la proportion d'éléments minéraux secondaires change; principalement le fer et dans une moindre mesure le calcium.

Le système de drainage étant alimenté par les eaux interstitielles des tourbières secondaires, nous pouvons envisager, à ce stade de notre étude, que les colloïdes MO-FeCa aient pour origine les entités globulaires observées dans la tourbe; l'apport supplémentaire en fer et calcium étant lié au changement des conditions physico-chimiques entre les deux milieux. Nous allons nous efforcer dans la suite de cette étude de démontrer ce fait.

**Présence de calcium** Nous avons décrit précédemment la présence de calcium dans les entités globulaires de matière organique de la tourbe. Dans l'hypothèse d'une complexation du calcium par les substances humiques, les conditions physico-chimiques du milieu conduisent à une fixation partielle du calcium sur les entités globulaires.

De la même façon, dans le cas des colloïdes MO-FeCa, les rapports Ca/C de 0,02 (système de drainage) et de 0,03 (Petit Bied) indiquent que l'on est proche de la quantité maximale de calcium complexable, ou qu'elle a été atteinte, en fonction des données de référence de la littérature. Nous pouvons tenir compte, comme précédemment, de la capacité de complexation pour le calcium. Pour des acides fulviques extraits de sols, $\tilde{C}_c = 2{,}1 \cdot 10^{-3}$ mol/g de carbone, soit un rapport molaire atomique Ca/C = 0,025 (Buffle [17]). Si

l'on se base non plus sur la capacité de complexation, mais sur la capacité d'échange cationique[16] (CEC ), on obtient des rapports Ca/C plus élevés[17]. Gobat *et al.* [51] indiquent :

- pour des substances humiques pures, CEC = 485 à 870 $cmol^+/kg$ de matière sèche (ou 2,425 à 4,35 méq/g de carbone, si l'on suppose une teneur de 50% en carbone), soit 1,2 à 2,2 mmol Ca/g de carbone et un rapport molaire *Ca/C variant de 0,014 à 0,026*,
- pour des substances fulviques pures, CEC $\leq$ 1400 $cmol^+/kg$ de matière sèche (ou 7 méq/g de carbone, si l'on suppose une teneur de 50 % en carbone), soit 3,5 mmol Ca/g de carbone et un rapport molaire *Ca/C de 0,042.*

On observe donc une augmentation progressive du rapport Ca/C entre la tourbe (0,009 +/- 0,004), le système de drainage (0,020 +/- 0,005) et le Petit Bied (0,03 +/- 0,01). Nous pouvons décrire ce phénomène par des conditions physico-chimiques (pH, force ionique, concentration totale en calcium) plus favorables à la complexation du calcium, entre la tourbe, le système de drainage et le cours d'eau (tableau 5.8). L'augmentation du pH et de la concentration totale en calcium dans la solution par rapport au TOC, favorisent la compétition entre les protons des sites de complexation (groupements acides carboxyliques et phénoliques) et les ions $Ca^{2+}$, au profit du calcium :

$$\equiv S - COOH \rightleftharpoons \equiv S - COO^- + H^+$$

$$\equiv S - COO^- + Ca^{2+} \rightleftharpoons \equiv S - COOCa^+$$

avec $\equiv S - COOH$ : groupe fonctionnel acide de type carboxylique, des substances humiques[18].

L'augmentation de la force ionique (ou de la même manière la conductivité), diminue l'épaisseur de la double couche et facilite l'accès du calcium au site de complexation.

16. Capacité d'Échange Cationique (CEC) : quantité maximale de charges cationiques qu'une masse déterminée de sol peut fixer et échanger (Gobat *et al.* [51]). Elle est mesurée par échange des ions avec une solution saline, soit à un pH tamponné, soit au pH du sol (CEC effective), et exprimée en $cmol^+/kg$ de sol sec.

17. Le calcium étant le cation prédominant dans le milieu, il est susceptible d'occuper la majorité des sites de fixation (complexation ou adsorption de surface) de la matière organique.

18. Le complexe formé avec le calcium est donné à titre *d'exemple* comme étant de type 1:1. Compte tenu du caractère polyélectrolyte des substances humiques et la complexité de leur structure moléculaire, la stoechiométrie du complexe n'est pas clairement établie.

| | Tourbe | Drain | Petit Bied |
|---|---|---|---|
| Ca/C (EDS) | 0,01 | 0,02 | 0,03 |
| Fe/C (EDS) | 0,001 | 0,07 | 0,07 |
| pH | 5,5 | 6,4 | 6,8 |
| Cond ($\mu$S/cm) | 80 | 124 | 260 |
| $\%O_2$sat | <1 % | 48 | 65 |
| $[Ca]_{tot}/[Corg]_{tot}$ | 0,07 | 0,30 | 0,56 |
| $[Fe]_{tot}/[Corg]_{tot}$ | 0,001 | 0,01 | 0,01 |

TAB. 5.8 – *Evolution des rapports molaires Ca/C et Fe/C entre la tourbe, le système de drainage (Drain 1) et le Petit Bied ($PB_0$), en fonction des conditions physico-chimiques du milieu en moyennes eaux; données reprises des tableaux 5.1, 5.3, 5.4 et 5.7.*

**Présence de fer** Plus que pour le calcium, la proportion de fer par rapport au carbone augmente fortement dans les globules entre la tourbe et le système de drainage. Cette proportion reste ensuite constante jusque dans le Petit Bied (tableau 5.8).

La présence de fer dans ces entités MO-FeCa du drain et du Petit Bied peut s'expliquer, tout comme pour le calcium, par des phénomènes de complexation, le fer étant fortement complexable à la matière organique. Le rapport Fe/C dans ces particules est toutefois trop élevé pour que ce seul phénomène puisse avoir lieu. Si l'on se base sur les capacités d'échanges cationiques totales, citées ci-dessus, et que l'on considère que l'ensemble des sites soit occupé par des cations $Fe^{3+}$ (ce qui n'est pas le cas puisque l'on a vu que le calcium était également fortement complexé), on obtient un rapport Fe/C variant de 0,010 à 0,017 dans le cas d'acides humiques et maximal de 0,028 dans le cas d'acides fulviques. Or il est de 0,07 dans les entités globulaires du drain. Le fer est donc dans ces particules dans des proportions nettement supérieures à la capacité totale de la matière organique de type humiques à fixer les cations. De plus, ce rapport atomique dans les particules est nettement supérieur au rapport molaire total dans le milieu ($[Fe]_{tot}/[Corg]_{tot} \sim$ 0,01; d'après les données reportées dans le tableau 5.8), *montrant un enrichissement en fer dans ces particules par rapport à la solution.*

On explique ce phénomène par une chimie du fer plus complexe que celle du calcium. Outre la complexation avec la matière organique, le fer est soumis aux conditions redox du milieu. En milieu acide et réducteur, la forme $Fe^{2+}$ libre ou complexée à la matière organique prédomine. En milieu neutre et oxygéné, le $Fe^{2+}$ s'oxyde et une compétition a lieu entre la formation d'hydroxydes de Fe(III) et la complexation des ions $Fe^{3+}$ par les ligands or-

ganiques. La présence de fer en plus grandes proportions, sur les particules, que dans la solution, pourrait donc s'expliquer par une précipitation locale du Fe(III) sur la matière organique. Plusieurs éléments vont nous permettre de le mettre en évidence, dans la suite de ce travail.

**Relations entre les éléments** Pour déterminer la présence de relations entre les éléments dans les entités globulaires MO-FeCa, nous avons reporté les résultats des analyses par TEM-EDS en intensités de pics (figures 5.8, 5.9 et 5.10). Seules les analyses pour les entités globulaires MO-FeCa ont été prises en compte pour ces graphiques. La taille réduite du spot (400 nm) a permis de ne sélectionner que ces entités (même morphologie, même composition) ou, à défaut, des agglomérats de celles-ci. Les relations présentées ici correspondent donc à un ensemble de particules de même type. Les spectres ayant été acquis dans les mêmes conditions pour chaque entité (taille de spot, temps d'acquisition), l'intensification du signal EDS indique, soit un accroissement de leur taille, soit l'augmentation de la concentration relative d'un élément, soit une augmentation de leur densité (moins probable).

On obtient de fortes corrélations (R >0,80) pour l'ensemble des résultats présentés (Fe *vs.* C; Ca *vs.* C; Fe *vs.* O; Ca *vs.* O; P *vs.* C; P *vs.* O; Fe *vs.* Ca; Fe *vs.* P). Néanmoins, des différences de coefficients de corrélation apparaissent, mettant là encore en exergue une différence de comportement entre le calcium et le fer.

La relation Ca *vs.* C a été représentée afin de rendre compte de l'influence des sites de complexation de la matière organique sur la présence du calcium. Si on considère les entités comme sphériques, une relation linéaire indique que la relation entre les éléments ne dépend pas du diamètre e la taille

Toute forme cristalline exclue, la bonne corrélation du calcium avec le carbone, appuie l'hypothèse de la complexation du calcium avec les sites acides de la matière organique.

Dans le cas du fer, la tendance générale de la relation Fe *vs.* C, indique un processus similaire au calcium. La bonne corrélation entre le fer et le calcium renforce cette idée. Néanmoins la plus forte variabilité dans la relation Fe *vs.* C, suggère que le fer serait également capable de croître indépendamment de la matière organique.

Une autre relation intéressante est celle qui relie le fer et le phosphore. D'après plusieurs auteurs (Schnitzer [112]), Sinha [117]), le phosphore ne peut pas être lié directement à la matière organique de type humique. Petrovic et Kastelan-Macan [103] suggèrent que le fer complexé aux humiques

joue le rôle de pont, entre la macromolécule humique et les ions phosphates. D'autres études montrent également que les ortho-phosphates peuvent s'associer aux substances humiques dissoutes en présence de fer (Jones *et al.* [64], de Haan *et al.* [28], Francko et Heath [45]). Les mécanismes restent cependant non élucidés. En parallèle à ces interactions DHS-Fe-o-phosphate (DHS, substances humiques dissoutes), les ions phosphates sont également capables d'interagir avec les oxyhydroxydes de fer. Le mécanisme le plus étudié est l'adsorption des o-phosphates à la surface des oxyhydroxydes de fer (Person *et al.* [102], Sigg et Stumm [115], Parfitt *et al.* [97]). Plusieurs auteurs mettent également en avant l'incorporation des phosphates à la structure des oxyhydroxydes de fer lors de leur formation (Lijklema [77], Lienemann *et al.* [76], Rose *et al.* [106]).

Dans notre cas, toutes ces interactions peuvent co-exister. Nous ne pouvons en effet pas montrer l'absence totale de complexes $Fe^{3+}$-HS sur les entités MO-FeCa. Les conditions physico-chimiques du milieu favorisent d'autre part la formation des hydroxydes de fer dans le milieu, et donc l'incorporation du phosphore dans leur structure. L'interprétation de la relation entre le fer et le phosphore est donc difficile. Elle confirme cependant que la présence du phosphore dans ces entités est liée conjointement au fer et à la matière organique. En effet, outre la correlation P *vs.* Fe, la relation P *vs.* C est fortement semblable à celle avec le fer. Il n'y a donc pas une phase indépendante qui se forme entre le fer et le phosphore. Le phosphore lié au fer, l'est de la même manière avec le carbone.

Afin d'affiner les connaissances sur les interactions entre la matière organique et le fer dans ces entités, d'autres techniques microscopiques ont été employées sur des échantillons du drain :

- d'une part, la spectrométrie à perte d'énergie (EELS) couplée à un microscope électronique à transmission à haute résolution,
- d'autre part, la microscopie à balayage.

### Spectrométrie à perte d'énergie

La spectrométrie EELS, couplée à un microscope à haute résolution, a été utilisée principalement dans le but d'étudier, avec une très grande résolution spatiale, la composition des colloïdes globulaires de type MO-FeCa.

La tension d'accélération élevée du microscope utilisé (200 keV) et la source à émission de champ, permettent de focaliser le faisceau d'électrons en une sonde de petite taille ($\sim$ 1,5 nm), tout en gardant une intensité suffisamment élevée pour l'analyse. Nous avons ainsi pu réaliser des tracés en

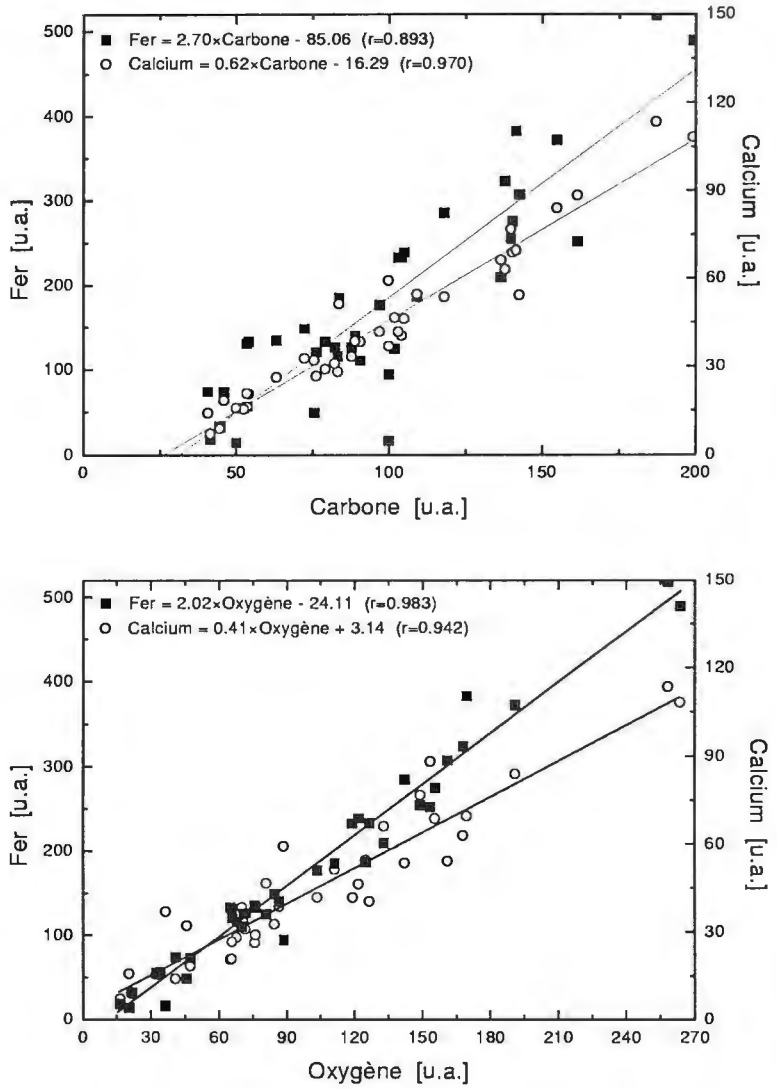



FIG. 5.8 – *Relation entre les éléments composant les entités globulaires MO-FeCa du système de drainage. Analyses par TEM-EDS sur 40 colloïdes inférieurs à 500 nm.*

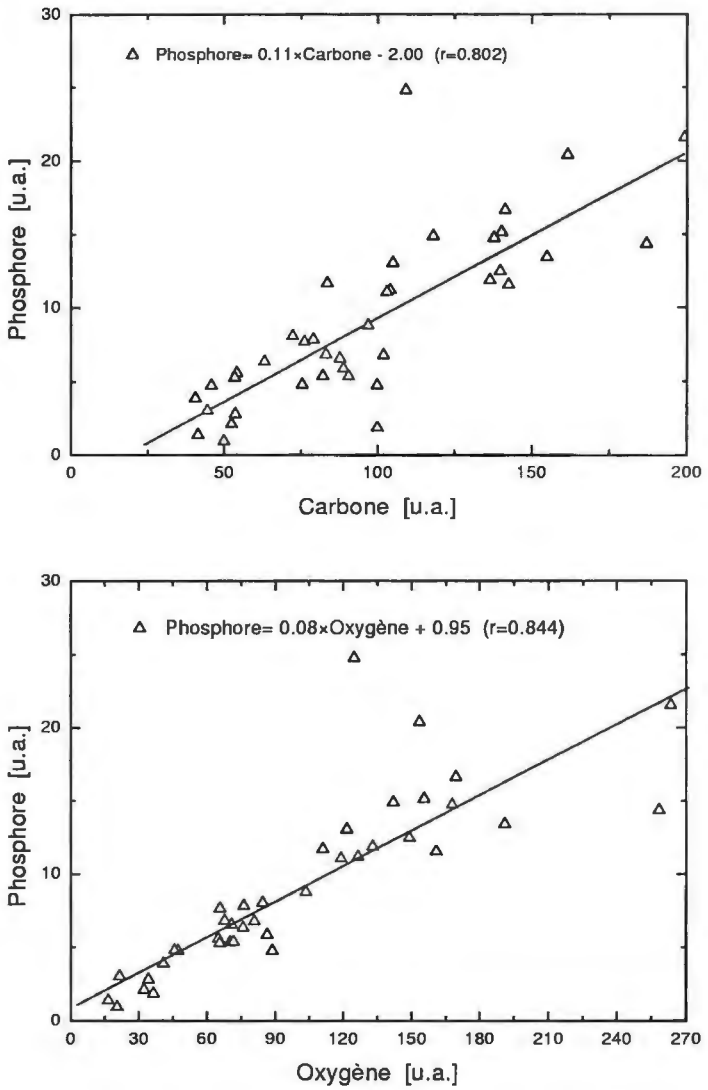



FIG. 5.9 – *Relation entre les éléments composant les entités globulaires MO-FeCa du système de drainage. Analyses par TEM-EDS sur 40 colloïdes inférieurs à 500 nm.*

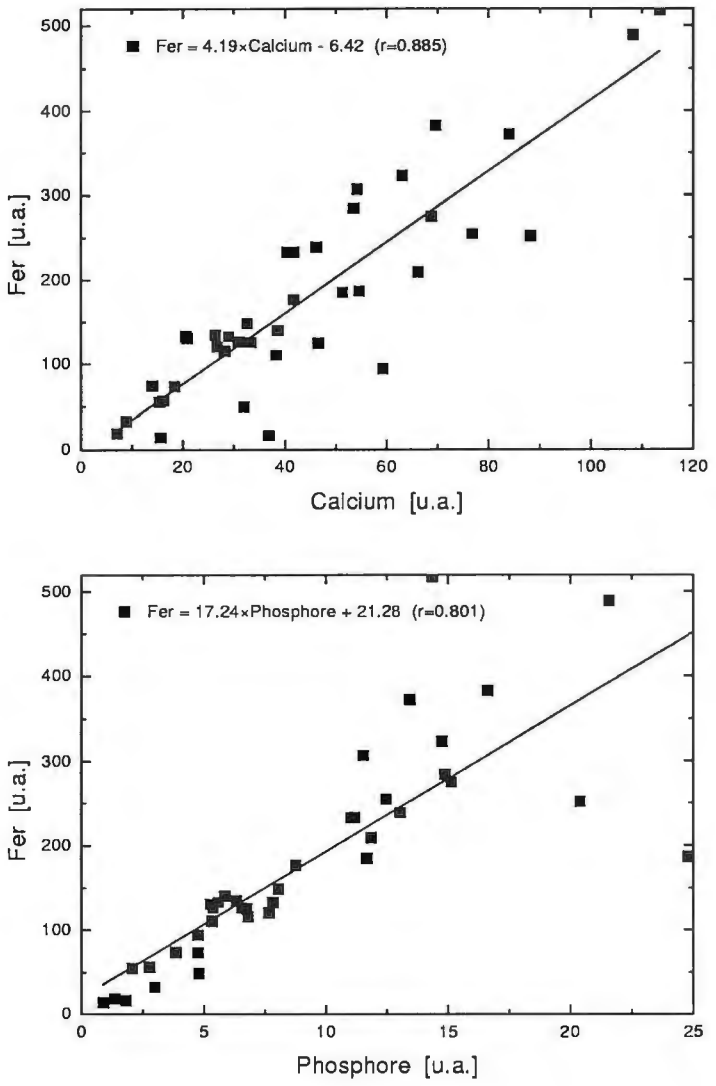



FIG. 5.10 – *Relation entre les éléments composant les entités globulaires MO-FeCa du système de drainage. Analyses par TEM-EDS sur 40 colloïdes inférieurs à 500 nm.*

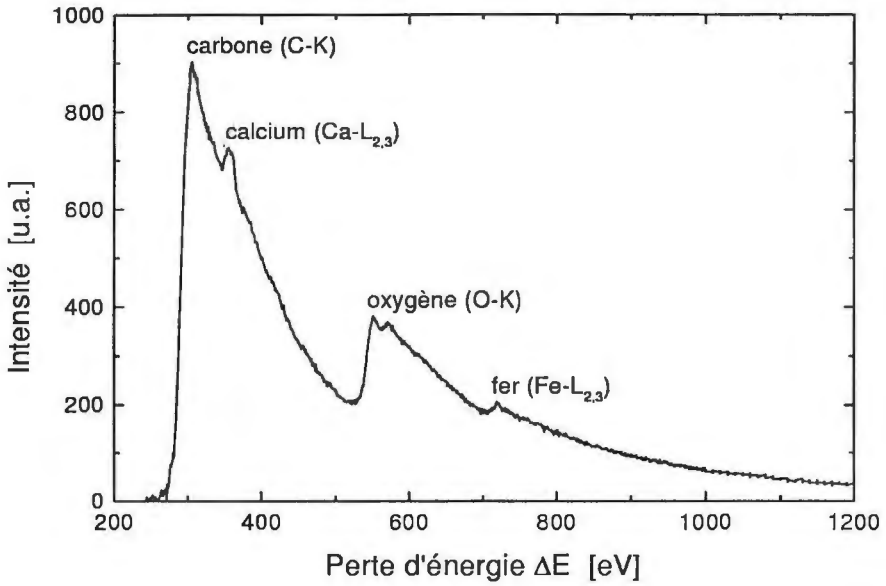



FIG. 5.11 – *Spectre EELS d'un colloïde globulaire de type MO-FeCa (spécimen déposé sur un film support de SiO), après soustraction du fond continu précédant le seuil du carbone.*

ligne sur les entités colloïdales, pour lesquels, à chaque incrément de mesure ($\sim$ 1 nm), un spectre EELS a été acquis. Le spécimen a été déposé sur un film support en SiO, exempt de carbone, àfin de suivre correctement l'évolution du fer en fonction du carbone. Le traitement des spectres ainsi que les conditions d'analyse ont été décrits au chapitre 3.

La figure 5.11 montre un spectre EELS obtenu au coeur d'une entité colloïdale. Les seuils d'ionisation K du carbone et de l'oxygène ainsi que le seuil $L_{2,3}$ du fer apparaissent clairement. Le seuil $L_{2,3}$ du calcium, situé dans la "traîne" du seuil K du carbone très intense, est plus difficilement détectable. Sa quantification a été possible en adaptant la soustraction du bruit de fond (chapitre 3).

Les résultats de deux tracés en ligne sont indiqués sur les figures 5.12, 5.13, 5.14 et 5.15, en fonction du déplacement horizontal de la sonde sur les colloïdes. Afin de comparer les proportions des éléments avec celles obtenues par EDS, nous avons exprimé tout d'abord les résultats en pourcentages

atomiques (figures 5.12 et 5.13)[19]. On constate :

- une nette prédominance du carbone et de l'oxygène sur l'ensemble des deux particules,
- d'importantes variations des pourcentages en fer le long du tracé,
- un pourcentage en fer globalement plus élevé sur la bordure des particules.

Ces résultats confirment donc *la prédominance de la matière organique dans les entités colloïdales*, déjà observée par spectrométrie à dispersion en énergie. Pour déterminer la composition globale des colloïdes, nous avons moyenné les résultats des différents spectres. En soustrayant l'apport en oxygène provenant du film support en SiO, on obtient[20] :

$$\mathbf{C = 64\ \%;\ O = 32\ \%;\ Fe = 3\ \%;\ Ca = 1\ \%}$$

Les pourcentages atomiques moyens obtenus par spectrométrie à dispersion d'énergie, sur une quarantaine de particules dans le drain étaient de :
C = 67 %, O = 26 %, Fe = 4 % et Ca = 1 %; les 2 % manquants provenant de la quantification d'autres éléments mineurs (<1 %) par EDS, tels que le silicium, le phosphore, l'aluminium (voire le chlore, ou le soufre, proches de la limite de détection à $\sim$ 0,1 %). Si l'on redistribue les pourcentages sur la somme uniquement des quatre éléments (C, O, Fe et Ca), on obtient pour l'analyse EDS :

$$\mathbf{C = 68\ \%,\ O = 27\ \%,\ Fe = 4\ \%\ et\ Ca = 1\ \%}$$

L'écart est donc faible entre les résultats de quantification obtenus par EELS et EDS, et s'applique surtout pour les pourcentages d'oxygène et de carbone. Cet écart se justifie par de nombreuses raisons analytiques :

- film support en collodion/carbone pour les analyses par EDS,

19. Les pourcentages atomiques ont été obtenus par l'utilisation de l'équation 3.10, à partir des intensités de seuil $I_i$ et des sections efficaces $\sigma_i$ de chaque élément. Les pourcentages sont basés ici sur la somme des pourcentages atomiques du carbone, du fer, de l'oxygène et du calcium.

20. Pour soustraire l'apport en oxygène du film support, nous nous sommes basés, pour chaque tracé, sur les résultats obtenus lors des premières mesures en dehors du colloïde. L'intensité moyenne en oxygène dans la particule correspond à environ 4 à 5 fois celle du film support (voir figures 5.14 et 5.15).

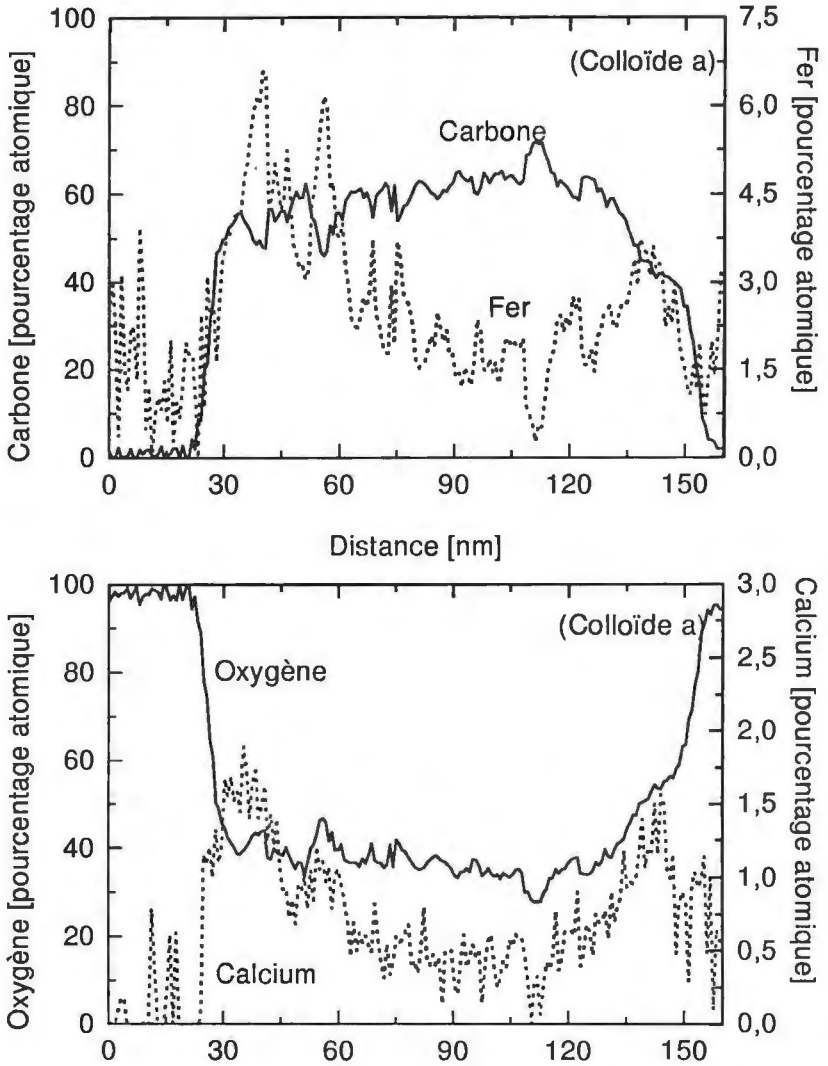



FIG. 5.12 – *Evolution des pourcentages atomiques en carbone, oxygène, fer et calcium dans une entité globulaire de type MO-FeCa (colloïde a, échantillon du drain) : acquisition d'un spectre EELS tous les nanomètres environ, sur la longueur maximale du colloïde. Les pourcentages ont été calculés à partir des éléments mesurés : C, O, Fe, et Ca. Les pourcentages élevés en oxygène (~ 100 %), en début et en fin de tracé, proviennent du film support en SiO.*

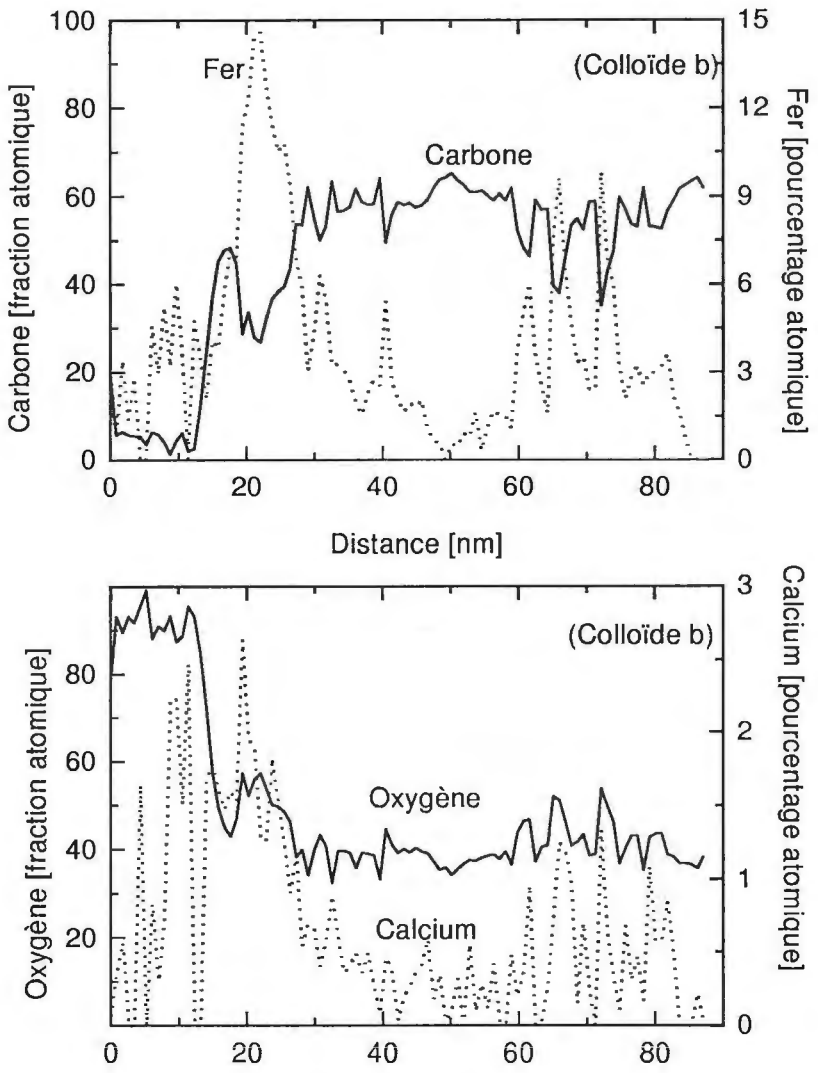



FIG. 5.13 – *Evolution des pourcentages atomiques en carbone, oxygène, fer et calcium dans une entité globulaire de type MO-FeCa (colloïde b, échantillon du drain) : acquisition d'un spectre EELS tous les nanomètres environ, sur la longueur maximale du colloïde. Les pourcentages ont été calculés à partir des éléments mesurés : C, O, Fe, et Ca. Le tracé s'arrête à la moitié de l'entité colloïdale b. Les pourcentages élevés en oxygène (∼ 100 %), en début de tracé, proviennent du film support en SiO.*

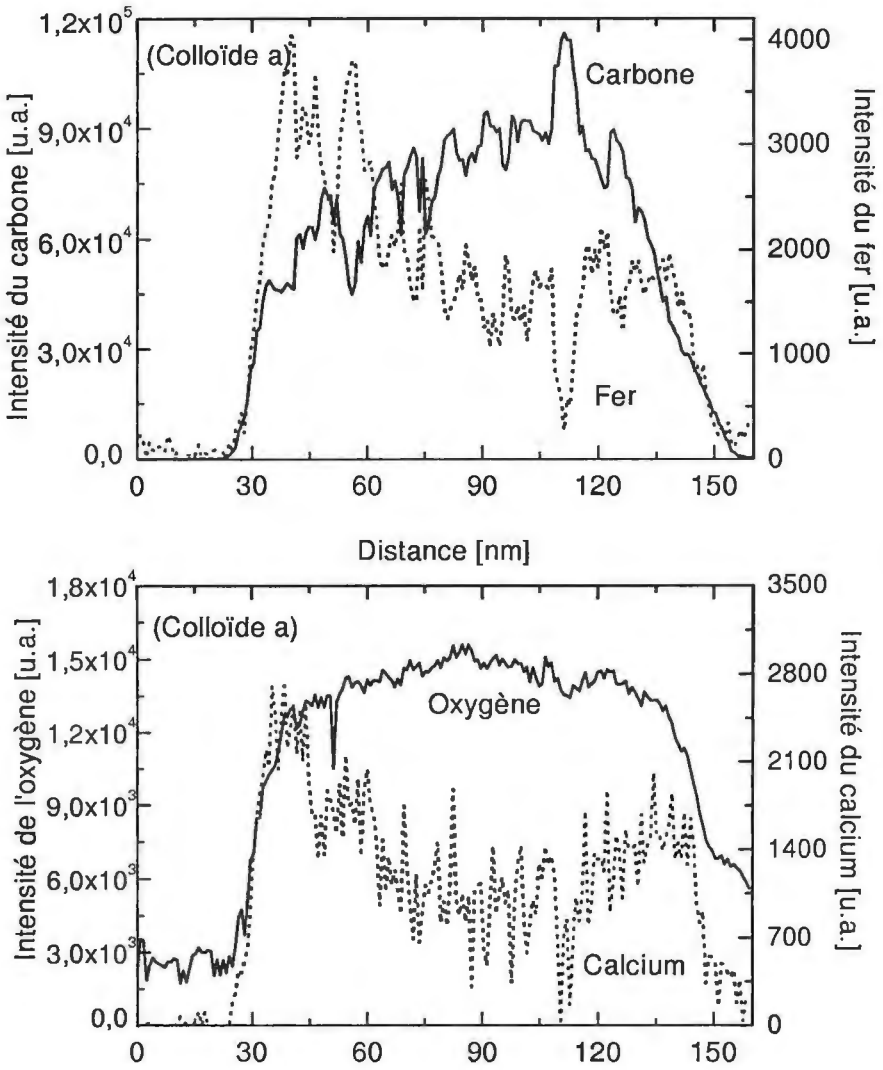



FIG. 5.14 – *Evolution de l'intensité du signal EELS (après soustraction du fond continu) du carbone, de l'oxygène, du fer et du calcium dans une entité globulaire de type MO-FeCa (colloïde a; échantillon du drain) : acquisition d'un spectre EELS tous les nanomètres environ, sur la longueur maximale du colloïde.*

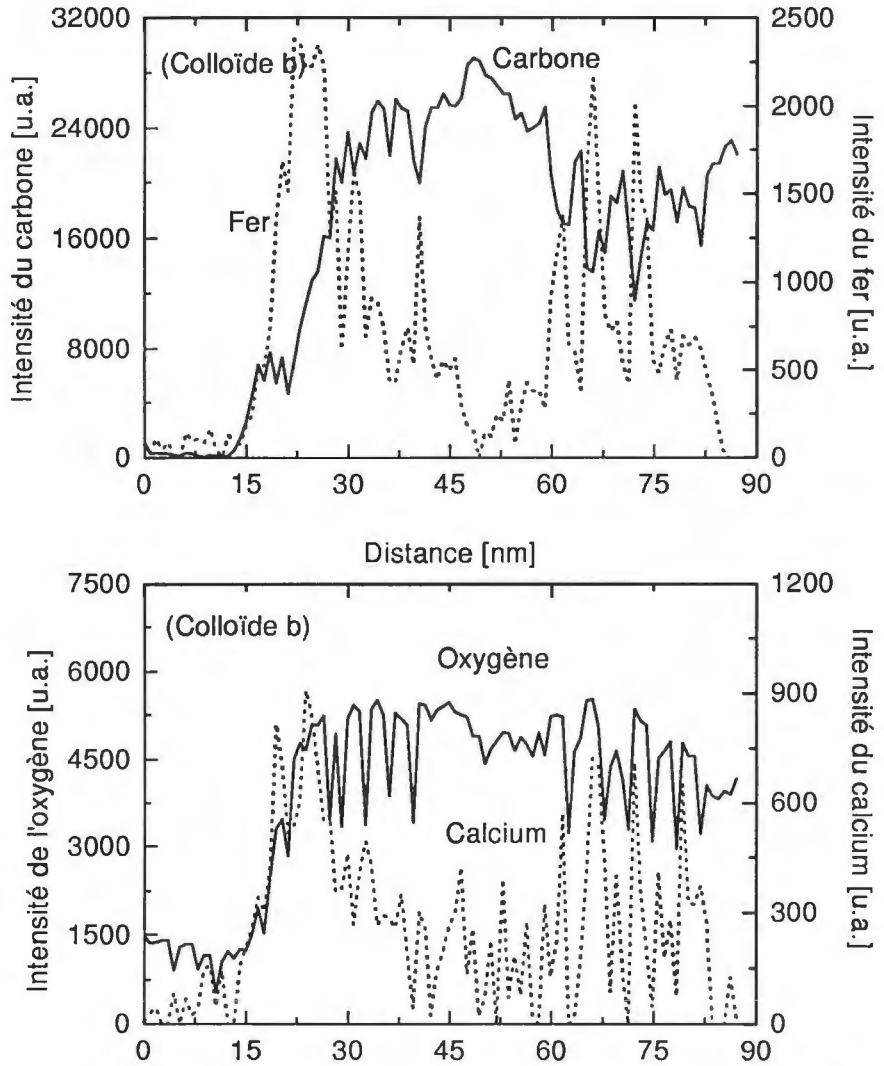



FIG. 5.15 – *Evolution de l'intensité du signal EELS (après soustraction du fond continu) du carbone, de l'oxygène, du fer et du calcium dans deux entités globulaires de type MO-FeCa (colloïde b; échantillon du drain) : acquisition d'un spectre EELS tous les nanomètres environ, sur la longueur maximale des colloïdes. Le tracé s'arrête à la moitié de l'entité colloïdale a.a1*

- phénomène d'absorption des rayons X émis par les éléments légers, diminuant le signal EDS,
- effet de diffusions multiples du à l'épaisseur de l'échantillon en EELS,

mais également statistiques. Les écart-types sur les résultats d'analyse EDS, obtenus sur une quarantaine d'entités de type MO-FeCa globulaires (<500 nm), sont de 5, 4, 1 et 0,2 %At., respectivement pour les pourcentages atomiques du carbone, de l'oxygène, du fer et du calcium. Les écarts entre les résultats EELS (analyse de deux particules) et EDS sont du même ordre que l'écart entre les différentes entités analysées par TEM-EDS.

Afin de mieux suivre les variations des éléments indépendamment les uns des autres, l'évolution des intensités, lors des deux mêmes tracés, a été reportée sur les figures 5.14 et 5.15. On constate alors *une anti-corrélation très nette entre les irrégularités du fer et celles du carbone.* Les variations du calcium tendent à suivre celles du fer mais sont difficiles à interpréter compte tenu de la faible intensité des signaux. L'oxygène ne montre aucun changement notable le long des deux tracés.

Pour comprendre ces données, rappelons que l'intensité du seuil est directement proportionnelle au nombre d'atomes ayant interagit sur *toute l'épaisseur* du spécimen. Le fer est donc plus concentré en nombres d'atomes là où le carbone l'est moins. Il existe par conséquent des zones d'enrichissement en fer. Ces zones s'étendent sur une distance de 7 à 23 nm pour le tracé a (figure 5.14) et de 3 à 11 nm pour le tracé b (figure 5.15). On observe également sur le tracé a, un endroit (aux environs de 110 nm après le départ du tracé) où l'absence de fer est corrélée à une augmentation locale en carbone.

Nous interprétons ces données par l'existence d'agglomérats de fer excluant le carbone. Ces agglomérats pourraient correspondre à des précipités d'hydroxyde de Fe(III). Ils sont *plus épais en bordure du colloïde*, indiquant préférentiellement une *localisation de surface.* Néanmoins leur situation exacte, à l'intérieur ou à l'extérieur du spécimen ne peut être précisée par cette méthode.

### Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (SEM), a été utilisée afin d'obtenir des informations sur la morphologie tri-dimensionnelle des particules de type MO-FeCa rencontrées dans le drain. Les spécimens ont été préparés :

- soit par ultracentrifugation et dépôt sur une grille TEM,

– soit par filtration sur un filtre Nuclepore de 0,1 $\mu$m.

Dans le premier cas, il nous est possible de comparer les observations SEM directement avec celles obtenues par TEM. Le mode de préparation par filtration a été employé afin de s'affranchir de toute perturbation éventuelle de la morphologie des particules lors de la centrifugation.

A faible grossissement (figure 5.16), les particules apparaissent sous une forme globulaire plus ou moins allongée quel que soit le mode de préparation des spécimens. L'aspect tri-dimensionnel de ces particules est donc confirmé. Les particules étudiées apparaissent également intimement reliées à un réseau diffus, peu en relief, composé vraisemblablement de matières organiques et d'argiles d'après les observations et mesures par TEM-EDS.

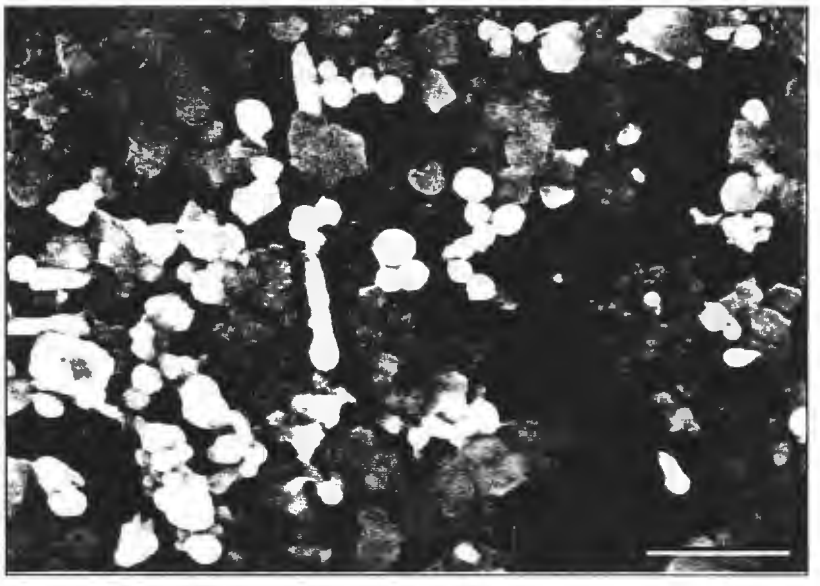


FIG. 5.16 – *Micrographie SEM (électrons secondaires) d'un échantillon du drain. Le spécimen a été préparé de manière similaire au spécimen pour l'observation par TEM (Ultracentrifugation et déposition sur grille TEM). Barre d'échelle = 200 nm.*

A plus fort grossissement (figure 5.17), des détails de structure apparaissent et on constate, sur ces particules, la présence de nanogranules ayant des diamètres variant de 8 à 30 nm. La taille de ces nanogranules est en accord parfait avec la taille des zones plus riches en fer mises en évidence par EELS, de 3 à 23 nm. La distribution de ces nanogranules à la surface des particules suggère une agglomération de fer localisée autour de certains sites de nucléation.

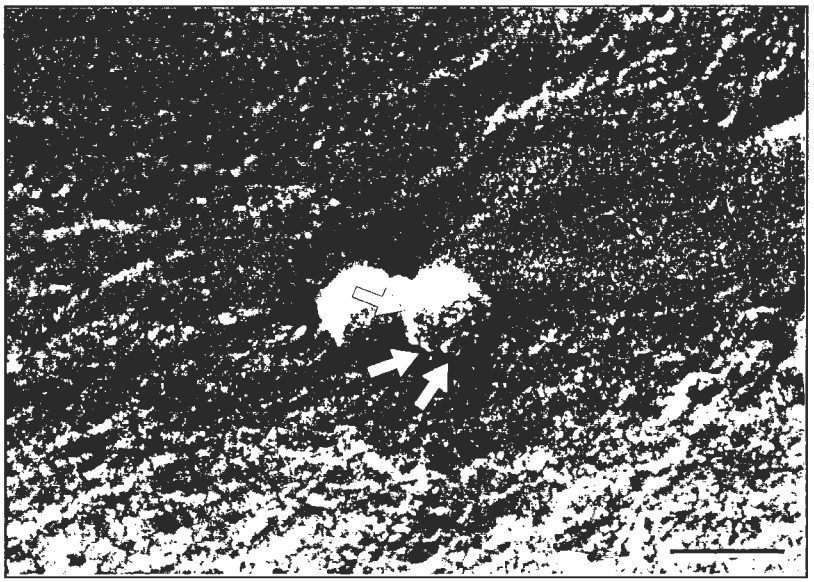


FIG. 5.17 *Micrographie SEM d'un échantillon du drain. Le spécimen a été préparé par filtration sur un filtre Nuclepore 0,1 µm. On note à la surface des entités de type MO-FeCa des nanogranules ayant des diamètres de quelques nanomètres. La barre d'échelle correspond à 120 nm.*

### 5.2.4 De la tourbe à la rivière

Dans les eaux interstitielles des différents sols tourbeux, on a observé par TEM-EDS la présence d'entités globulaires de 100 à 600 nm qui, compte tenu de leur taille, sont susceptibles d'être mobilisées vers le système de drainage. Ces entités, à majorité organiques, n'ont pu être identifiées, mais leur nature humique est fortement probable. Cette hypothèse permet d'expliquer leur teneur relative en fer et en calcium (respectivement Fe/C $\sim$ 0,001 et Ca/C $\sim$ 0,01, en rapport de pourcentages atomiques obtenu par TEM-EDS) par des processus de complexation ou d'adsorption de surface.

Dans le système de drainage, dans des conditions physico-chimiques favorables à l'oxydation et la précipitation du fer, on retrouve des entités globulaires de matière organique, fortement enrichies en fer et plus faiblement en calcium par rapport à celles observées dans la tourbe (d'après les rapports atomiques Fe/C et Ca/C déterminés par TEM-EDS). Dans l'hypothèse là encore, de substances humiques (qui est la matière organique prédominante dans le milieu), la valeur de ces rapports traduit des comportements différents pour le fer et le calcium. Contrairement au calcium, la présence de fer ne

peut se justifier uniquement par un processus de complexation. La quantité de fer associé aux globules est en effet supérieure à la capacité totale de la matière organique de type humique à fixer les cations. On observe également dans ces particules un plus grand rapport Fe/C qu'en solution, montrant un enrichissement en fer par rapport à la solution.

L'étude des relations entre les éléments présents dans ces entités globulaires montre également un comportement différent entre le fer et le calcium vis-à-vis de la matière organique. Une moins bonne corrélation Fe *vs.* C par rapport à Ca *vs.* C indique un accroissement du fer dans les particules indépendamment de la matière organique, alors que pour le calcium la complexation seule explique son comportement. La corrélation qui subsiste entre le fer et le carbone n'exclut pas la complexation du fer sur la matière organique. En fait, cette dernière pourrait agir comme site de nucléation à la précipitation du fer.

Une analyse plus fine de la composition des particules dans le drain, à l'aide d'un TEM à haute résolution et de la spectrométrie à perte d'énergie, a montré que l'on retrouvait un enrichissement en fer, très localement dans la particule, sous la forme d'agglomérats (de 3 à 23 nm), plus épais en bordure de particule, excluant le carbone. L'étude de la morphologie par SEM met également en avant la présence de nanogranules en surface de la particule, et de tailles similaires à celles des agglomérats de fer. Il existe donc, de manière localisée dans les colloïdes, des zones où le fer se concentre. La taille de ces agrégats par SEM ou par EELS indique qu'il ne peut s'agir de fer complexé. Ces nanogranules correspondent plutôt à des arrangements structuraux conduisant à un regroupement des atomes de fer.

Ainsi, l'évolution des entités globulaires de la tourbe vers le système de drainage peut être envisagée de la manière suivante :

- une complexation plus importante des ions calcium, liée à l'augmentation du pH (et dans une moindre mesure à celle de l'élévation de la concentration en calcium dans le milieu),

- une oxydation, liée à l'oxygénation du milieu, du $Fe^{2+}$ complexé à la matière organique. Puis, compte tenu d'un pH proche de la neutralité, une précipitation locale du Fe(III) sur la matière organique.

Les groupements carboxyliques et phénoliques, complexant le $Fe^{2+}$, jouent alors le rôle de sites de nucléation. On peut expliquer ce phénomène par la présence dans ces groupements d'atomes d'oxygène sur lesquels se fixerait

l'unité structurale de base de l'hydroxyde de fer. Dans cet hypothèse, l'enrichissement en fer à la surface des globules résulte probablement d'un double effet:

- d'une part des contraintes stériques moindres et une accessibilité spatiale supérieure en surface,

- et d'autre part une densité de sites de complexation plus faible au sein des entités (voir figure 5.5).

L'hypothèse de la précipitation du Fe(III) sur les entités de matière organique est renforcée par la forte prépondérance de cette forme particulaire du fer dans le drain et la rivière. Néanmoins, la faible proportion de fer particulaire dans le milieu (de 8 à 25 % du fer total, en étiage et moyennes eaux), indique la présence de réactions limitant ce phénomène. Cela peut être:

- la complexation des ions $Fe^{3+}$ avec la matière organique dissoute,

- la dissolution des oxyhydroxydes de Fe(III) par les substances humiques (chapitre 4),

- une trop grande proximité des sites de complexation sur les entités globulaires ou l'adsorption de molécules de matières organiques de plus petite taille venant bloquer la polymérisation du fer.

Cette dernière hypothèse est reliée aux travaux de Rose *et al.* [107]. Ces auteurs ont montré sur des colloïdes du milieu naturel (fraction de 20-300 kD), l'inhibition de la polymérisation du fer par la formation de complexes entre le fer et la matière organique. Cet empêchement a lieu par l'impossibilité de former des liaisons Fe-O-Fe par doubles sommets[21]. Compte tenu de la flexibilité des macro-molécules humiques et de leur large domaine de tailles, ce mécanisme peut donc être envisagé.

Afin de confirmer le rôle des substances humiques dans les processus de précipitation du Fe(III), des expériences ont été menées en laboratoire, en se plaçant dans des conditions proches du milieu naturel.

21. Le fer dans l'unité structurale de base des oxydes de Fe(III) se place généralement au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Les octaèdres peuvent être reliés par leur arête, un sommet ou une face (Cornell et Schwertmann [24]).

## 5.3 Synthèses

L'objectif des synthèses en laboratoire est de reproduire de façon contrôlée les conditions d'oxygénation du milieu tourbeux lors du passage de l'eau vers le drain.

Les synthèses ont été réalisées en mettant en présence un acide humique avec du fer ferreux, du calcium et du silicium sous forme dissoute. Le mélange, d'abord désoxygéné, est ensuite lentement aéré à pH fixe. Tout au long de l'expérience, des prélèvements ont été effectués afin de suivre la concentration en $Fe^{2+}$ et la formation de fer particulaire. Une expérience de référence (synthèse 4) a également été menée en maintenant le milieu désoxygéné. Les conditions des différentes synthèses effectuées sont résumées dans le tableau 5.9.

| | pH | HA mgC/l | Fe $\mu$g/l | Ca mg/l | Si mg/l | $t_{éq}$ | $[O_2]t_0$ mg/l | $[O_2]t_f$ mg/l | $t_f$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| synthèse S1 | 6,5 | - | 950 | 30 | 1 | - | 0,2 | 7,8 | 8,3 h |
| synthèse S2 | 6,5 | 50 | 900 | 30 | 1 | - | 0,2 | 9,0 | 6,8 h |
| synthèse S3 | 6,5 | 50 | 900 | 30 | 1 | 2 h | 0,1 | 8,0 | 5,3 h |
| synthèse S4 | 6,5 | 50 | 900 | 30 | 1 | 2 h | 0,2 | 0,2 | 2 h |

TAB. 5.9 – *Conditions expérimentales des synthèses; $t_{éq}$ = temps d'équilibrage de la solution avant le début de l'oxygénation, $t_0$ = début de l'oxygénation, $t_f$ = durée de la synthèse.*

### 5.3.1 Conditions expérimentales

Les acides humiques ont été utilisés afin de simuler la matière organique complexante de la tourbe. Parmi la matière organique présente dans la tourbe (glucides, lignines, lipides, protéines, substances humiques...), les substances humiques sont très réactives vis-à-vis des cations bivalents ou trivalents. De plus, à pH proche de la neutralité, les acides humiques et fulviques sont solubles dans l'eau, et sont donc, par là même, facilement mobilisables.

Le choix entre les acides humiques et fulviques a été opéré en fonction des observations microscopiques sur le milieu naturel. Nous avons montré précédemment que la précipitation du fer s'opérait sur des amas de grande taille (0,5 à 1 $\mu$m de diamètre) de macro-molécules organiques. Bien que les acides humiques présentent une densité de sites de complexation (groupements acides -COOH et -OH phénoliques) moindre que les acides fulviques, ils ont une masse moléculaire de 2 à 100 fois plus élevée (tableau 5.10).

| Type | Acides Humiques | Acides Fulviques |
|---|---|---|
| Masse moléculaire (dalton) | $2 \cdot 10^3 - 10^5$ | $1 - 2 \cdot 10^3$ |
| Solubilité dans l'eau | pH >2 | tous pH |
| Quantité groupements fonctionnels (méq/g) | | |
| Acidité totale | 5,6 - 8,9 | 6,4 - 14,2 |
| -COOH | 1,5 - 5,7 | 6,1 - 11,2 |
| OH phénolique | 2,1 - 5,7 | 1,2 - 5,7 |
| OH alcoolique | 0,2 - 4,9 | 2,6 - 9,5 |
| C = O quinones | 1,4 - 2,6 | 0,3 - 2,0 |
| C = O cétones | 0-0,8 | 0-1,2 |
| $OCH_3$ | 1 -2 | 1 - 2 |

TAB. 5.10 – *Caractéristiques des macro-molécules humiques de sols (D'après Buffle [17] et Gobat et al. [51])*

Les acides humiques du commerce sont extraits de sols ou de milieux aquatiques, par des techniques se basant sur la différence de solubilité des types de substances humiques (humine, acides humiques, acides fulviques) en fonction du pH. Les fractions humiques et fulviques sont ensuite soumises à différents traitements de purification (résine adsorbante XAD-8 ou dialyses) avant d'être stockées sous forme de poudre par lyophilisation (Sposito [120] et Swift [129]). Le degré de pureté varie en fonction du fournisseur. Dans notre étude, les acides humiques provenant de l'International Humic Substances Society (IHSS) ont été préférés par rapport à ceux distribués par la maison Roth. Plusieurs raisons nous ont conduit à ce choix :

- d'une part, une origine de sol garantie (dans notre cas des tourbières), ainsi qu'un mode d'extraction standard. L'IHSS garantit la reproductibilité d'un échantillon à l'autre,

- d'autre part, le degré de pureté. La teneur en cendres (résidus minéraux) est de 25 % dans le cas des HA Roth alors qu'il n'est que de 1,12 % pour ceux provenant de l'IHSS.

- et enfin, une observation morphologique (et élémentaire) par TEM-EDS a montré une grande hétérogénéité dans les solutions préparées à partir d'HA Roth, contrairement à celles préparées avec les HA IHSS (figure 5.18).

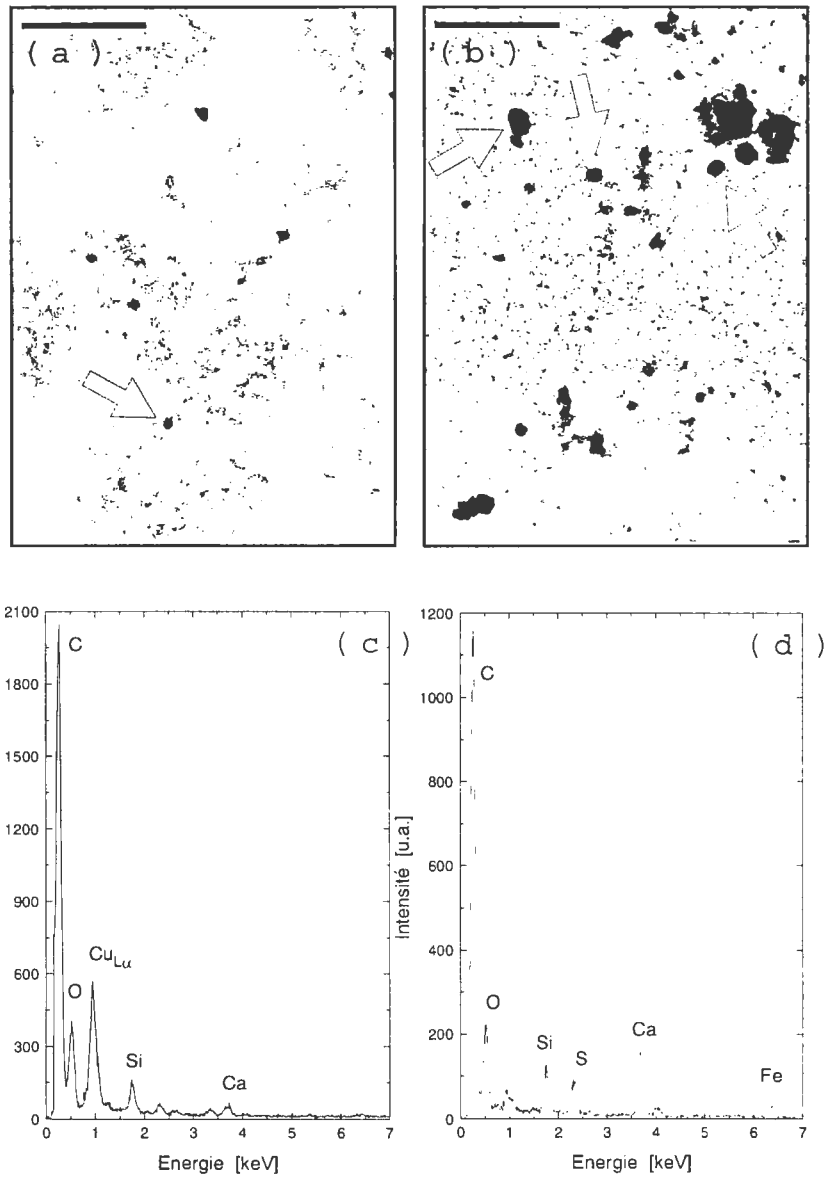



FIG. 5.18 – *Micrographies TEM d'acides humiques solubilisés à pH neutre dans de l'eau ultra-pure : a) HA IHSS (peat standard) ; b) NaHA Roth. La barre indique 500 nm. Spectres EDS associés aux micrographies : c) HA IHSS d) NaHA Roth. De nombreuses impuretés sont identifiables dans les acides humiques Roth (Ca,Fe).*

### Mode opératoire

Les expériences ont été menées dans un réacteur de synthèse (figure 5.19) qui permet le contrôle du pH et de la teneur en oxygène lors des expériences, ainsi que l'ajout de réactifs et le prélèvement d'échantillons. Les formes sous lesquelles les éléments ont été introduits sont décrites au chapitre 3.

- Dans un premier temps, les solutions contenant l'acide humique et l'électrolyte sont désoxygénées jusqu'à une concentration en oxygène dissous inférieure à 0,05 mg/l par bullage de $N_{2(g)}$. Le pH est ajusté par ajout de $CO_{2(g)}$.

- Lorsque le pH et l'oxygène sont stabilisés, le fer ferreux est ajouté à la solution. La solution est agitée rapidement pendant une à deux minutes afin de l'homogénéiser. Le milieu étant tamponé par $Ca(HCO_3)_2$, l'ajout d'un faible aliquot de $Fe^{2+}$ acidifié ne modifie pas le pH.

- Dans le cas de la synthèse 3, le mélange est maintenu désoxygéné (bullage $N_{2(g)}$), à pH constant (bullage $CO_{2(g)}$) et sous agitation lente pendant deux heures avant le début de l'oxygénation. D'après les expériences décrites au chapitre 3 sur la mesure du Fe(II) par colorimétrie, un prolongement du temps de contact entre le $Fe^{2+}$ et les substances humiques favorise une complexation plus forte du $Fe^{2+}$ avec la matière organique.

- L'oxygénation du milieu se produit par diffusion de l'oxygène atmosphérique dans la solution sous agitation lente (arrêt bullage $N_{2(g)}$). Les mêmes conditions d'agitation sont maintenue pour chaque synthèse afin de contrôler la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le milieu. Le pH est maintenu constant, proche de la neutralité, par ajout sporadique de $CO_{2(g)}$. La solution dans le réacteur est réfrigérée à une température de $11°C$.

La concentration totale des éléments Fe, Ca et Si a été suivie tout au long de l'expérience sur des échantillons filtrés (0,2 $\mu$m) et non filtrés. La filtration a été effectuée instantanément après prélèvement avec des blocs filtrant de faible volume mort afin de minimiser le risque d'oxygénation des échantillons. Le Fe(II) a été suivi sur des échantillons non filtrés. L'échantillon prélevé est immédiatement mis en contact avec les réactifs colorimétriques sans ajout d'acide chlorhydrique afin de mesurer le $Fe^{2+}$ libre ou faiblement complexé. La teneur en Carbone Organique Total (TOC) et en Carbone Inorganique (TIC) a été déterminée en début d'expérience.

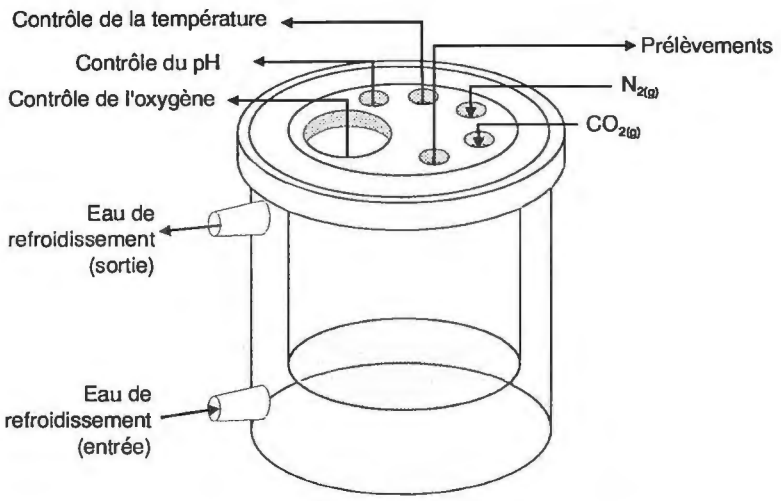



FIG. 5.19 – *Réacteur de synthèse. Les différents accès laissés dans le couvercle (plexiglas) permettent d'y loger d'une part les électrodes mesurant le pH et la teneur en oxygène dissous, et d'autres part d'y faire pénétrer le $N_{2(g)}$ et le $CO_{2(g)}$ (contrôlant respectivement les teneurs en oxygène et le pH). Un accès supplémentaire est laissé pour l'échantillonnage. L'espace compris entre les deux béchers en polycarbonate permet de faire circuler l'eau de refroidissement (11°C).*

Il a été tenu compte, dans les résultats reportés, de la quantité de fer présente dans la solution de synthèse (filtrée et non filtrée) avant l'ajout de Fe(II). Cet apport provient de la faible teneur en minéraux des substances humiques utilisées (1,12 % de cendres). Dans tous les cas, cet apport a représenté moins de 10 % de la quantité de fer introduite (180 ppb dans la solution non filtrée, 100 ppb dans la solution filtrée).

### 5.3.2 Résultats des analyses chimiques par voie humide

#### Synthèse S1

Lors de cette expérience, les ions $Fe^{2+}$ introduits en milieu anoxique sont oxydés en absence de substances humiques par l'apport d'oxygène atmosphérique.

On constate une rapide diminution de la concentration totale en $Fe^{2+}$ et une quasi-superposition des courbes de fer total filtré et du $Fe^{2+}$ (figure 5.20). La diminution du fer total non filtré dans le temps provient de l'adsorption

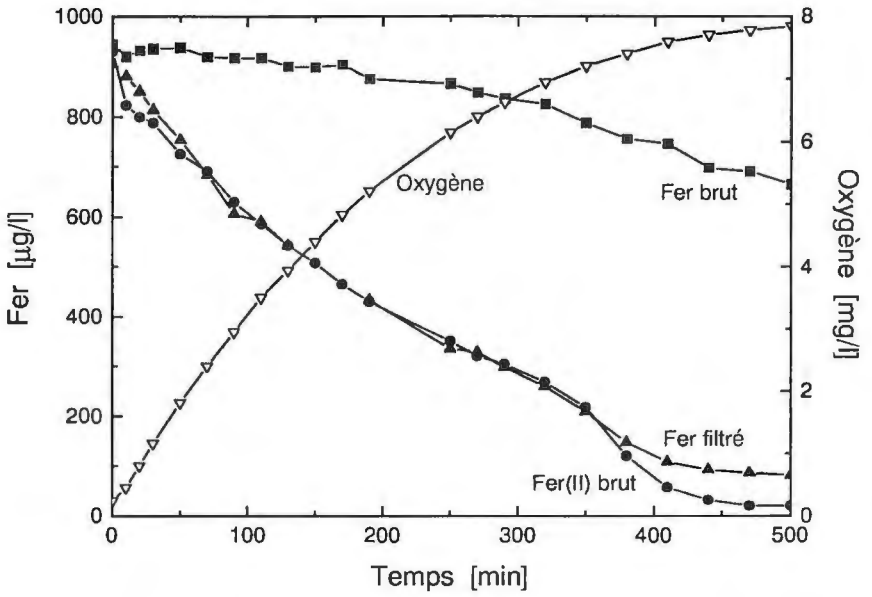



FIG. 5.20 – *Oxydation du Fe(II) dans les conditions du milieu naturel: Synthèse 1; en absence de substances humiques.*

du fer particulaire formé sur les parois du réacteur et des électrodes.

### Synthèse S2

Lors de cette expérience (figure 5.21), les ions $Fe^{2+}$ introduits en milieu anoxique sont oxydés en présence de substances humiques par l'apport d'oxygène atmosphérique. La solution est oxygénée dès l'ajout de $Fe^{2+}$. On suppose que le temps de contact entre les substances humiques et les ions $Fe^{2+}$ est trop court pour qu'il y ait une forte complexation des ions $Fe^{2+}$ (voir expérience de colorimétrie au chapitre 3).

On constate une diminution du $Fe^{2+}$ mesuré, tout d'abord plus rapide que dans le cas de la synthèse 1 (à t =50 min, 50 % du $Fe^{2+}$ a disparu au lieu de 22 % pour S1), puis qui se stabilise lentement (17 % de $Fe^{2+}$ résiduel par rapport à la quantité totale introduite, à 82 % de saturation en oxygène). Au début de la synthèse, 32 % de fer particulaire sont déjà présents alors que le fer est totalement mesurable sous la forme $Fe^{2+}$. Cela ne peut s'expliquer que par la présence de Fe(II) sous la forme particulaire.

Ce Fe(II) est, par contre, facilement mobilisable puisqu'il peut être mesuré par colorimétrie sans acidification à pH = 2 (voir chapitre 3). Il s'agit vraisemblablement d'ions $Fe^{2+}$ complexés à la matière organique particulaire. La forme $Fe^{2+}$ devient ensuite rapidement inférieure au fer filtré (pour t >50

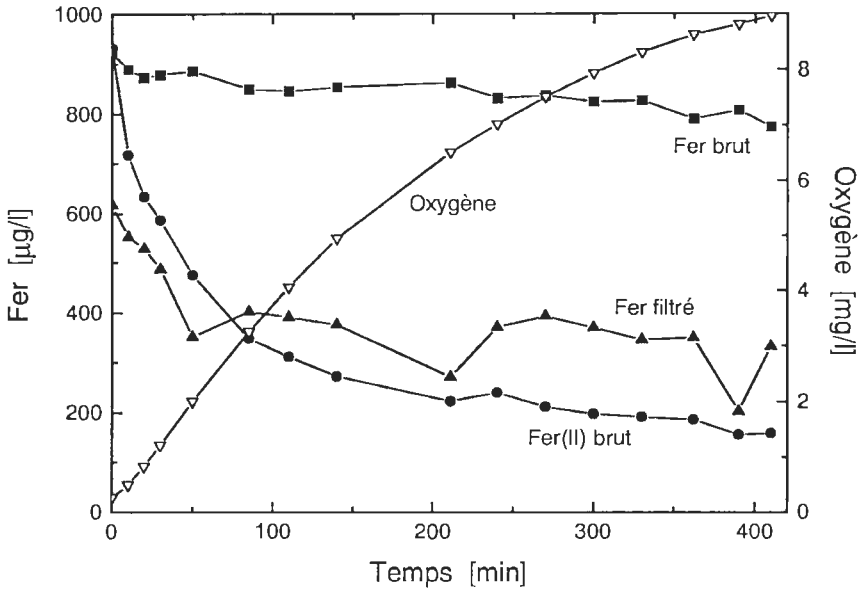



FIG. 5.21 – *Oxydation du Fe(II) dans les conditions du milieu naturel: Synthèse 2; en présence de substances humiques (pas d'équilibrage de la solution avant le début de l'oxygénation).*

min). Deux possibilités se présentent alors :

- soit la formation de complexes $Fe^{3+}$-HA sous la forme dissoute,
- soit la formation de complexes $Fe^{2+}$ plus stables qu'en début de synthèse, dont l'équilibre ne peut être déplacé par l'ajout de Ferrozine uniquement.

La forme particulaire se stabilise autour de 57 % du fer total introduit.

### Synthèse S3

Lors de cette expérience (figure 5.22), les ions $Fe^{2+}$ introduits en milieu anoxique sont oxydés en présence de substances humiques par l'apport d'oxygène atmosphérique. La solution n'est oxygénée qu'après un temps de contact entre les substances humiques et le $Fe^{2+}$ de deux heures, afin de déterminer l'effet de la complexation du $Fe^{2+}$ avec les humiques.

Tout comme dans le cas de la synthèse précédente (S2), on constate une diminution du $Fe^{2+}$, d'abord rapide (à t = 50 min, 55 % du $Fe^{2+}$ a disparu), puis qui se stabilise lentement (23 % de $Fe^{2+}$ résiduel par rapport à la quantité totale introduite à 89 % de saturation en oxygène). On observe là encore.

dès le début de la synthèse, une fraction de $Fe^{2+}$ dans la phase particulaire (concentration en $Fe^{2+}$ supérieure à la concentration en fer filtré). En même temps, la quantité de $Fe^{2+}$ mesurée est inférieure à la quantité de fer total. Cela semble indiquer que le temps de contact de deux heures en milieu désoxygéné a permis une forte complexation du $Fe^{2+}$ avec la matière organique (on exclut en milieu désoxygéné la présence de complexes $Fe^{3+}$-HA).

Lorsque l'oxygénation se produit, au contraire de la synthèse S2, la concentration en $Fe^{2+}$ diminue jusqu'à devenir égale à la concentration en fer filtré. On obtient donc en milieu oxygéné une prédominance de la forme Fe(III) dans la phase particulaire. Ces mesures ne peuvent cependant pas exclure la présence de complexes $Fe^{2+}$-HA très stables et non mesurables.

La forme particulaire se stabilise autour de 81 % du fer total introduit. On forme par conséquent plus de fer particulaire que dans le cas de la synthèse S2.

Au contraire de la synthèse 1, en l'absence de substances humiques, on constate, pour les synthèses 2 et 3, une moindre diminution du fer total non filtré dans le temps. Les substances humiques favorisent la solubilité du fer et limitent en conséquence l'adsorption sur les parois. Aucune augmentation notable du calcium et du silicium particulaire n'a été observée dans les trois synthèses.

### Synthèse S4

Lors de cette expérience, le $Fe^{2+}$ est maintenu pendant deux heures en milieu désoxygéné en présence de substances humiques, dans le but de suivre l'influence du temps de contact entre les réactifs sur la spéciation du fer.

On observe, là encore, un écart important entre le $Fe^{2+}$ non filtré et le fer total filtré. La mesure du $Fe^{2+}$ filtré confirme la forte présence de $Fe^{2+}$ particulaire probablement complexé à de la matière organique formant des micro-agrégats. On observe également une augmentation dans le temps de l'écart entre le $Fe^{2+}$ filtré et le fer total filtré qui ne peut s'expliquer que par la formation de complexes $Fe^{2+}$-HS stables sous forme dissoute.

### Conclusions

La synthèse 1 a permis de constater qu'en absence de substances humiques, la disparition des ions $Fe^{2+}$ était totale (2% résiduel en fin de synthèse) dans les conditions d'oxygénation, de pH et de concentration en ions bicarbonates étudiées. La disparition des ions $Fe^{2+}$ s'accompagne de la formation de Fe(III) particulaire.

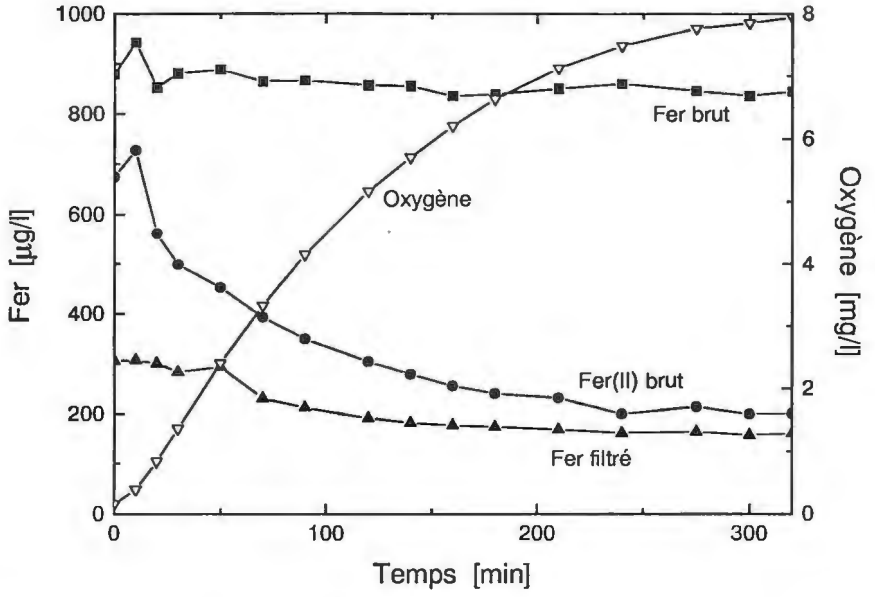



FIG. 5.22 – *Oxydation du Fe(II) dans les conditions du milieu naturel : Synthèse 3; en présence de substances humiques (temps d'équilibrage de la solution avant le début de l'oxygénation de deux heures).*

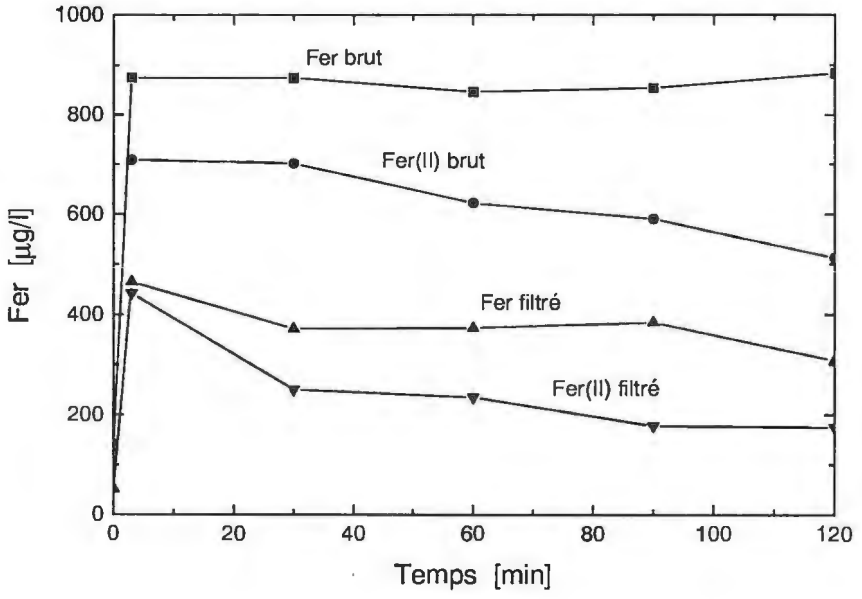



FIG. 5.23 – *Suivi de la spéciation du Fe(II), en milieu désoxygéné, en présence de substances humiques : Synthèse 4.*

En présence de substances humiques (synthèses 2 et 3), le comportement du fer est plus complexe. Compte tenu de l'influence des substances humiques sur la mesure du Fe(II) (chapitre 3), la mesure effectuée sans ajout d'acide avant les réactifs colorimétriques ne décrit que les ions $Fe^{2+}$ libres ou faiblement complexés à la matière organique lorsque l'oxygénation du milieu se produit. Ainsi, il nous a été possible de conclure à la présence de $Fe^{2+}$ fortement lié à la matière organique au début de la synthèse 3 (milieu encore non oxygéné). De même, la présence de fer particulaire en milieu désoxygéné, dans des proportions d'autant plus importantes que le temps de contact entre le $Fe^{2+}$ et les acides humiques a été prolongé (33 % pour la synthèse 2 immédiate et 65 % pour la synthèse 3 après deux heures), renforce cette idée de $Fe^{2+}$ particulaire, complexé par la matière organique. Cette hypothèse suppose la présence de micro-agrégats de matières organiques dans le milieu. De tels amas sont observables par microscopie électronique (figure 5.18). De plus, la synthèse S4, menée uniquement en milieu désoxygéné a montré clairement la présence de la forme $Fe^{2+}$ dans la phase particulaire.

Après oxygénation, on observe une différence importante dans le pourcentage de fer particulaire formé, respectivement de 57 et 81 % du fer introduit entre la synthèse 2 et la synthèse 3. Par ailleurs, le comportement du Fe(II) mesuré est différent dans les deux synthèses. Dans la synthèse 2, à la fin de l'oxygénation, on observe $Fe^{2+}_{mesuré} < Fe_{filtré}$. Dans la synthèse 3, on observe $Fe^{2+}_{mesuré} = Fe_{filtré}$. On interprète ce résultat par une différence du degré d'oxydation du fer dans la phase dissoute. Dans la synthèse 2 ($t_{éq}$ = 0 mn), une fraction de la phase dissoute correspond vraisemblablement à des complexes $Fe^{3+}$-HA, alors que dans la synthèse 3 ($t_{éq}$ = 2 heures), ce sont les ions $Fe^{2+}$ (complexés ou libres) qui prédominent.

Dans la synthèse 2, on obtient donc une complexation plus importante du $Fe^{3+}$ avec la matière organique, qui maintient une proportion élevée du fer à l'état dissous en milieu oxygéné. Dans la synthèse 3, la proportion de fer particulaire est plus importante et parallèlement, nous n'observons pas de complexes $Fe^{3+}$-HA dans la phase dissoute.

Le temps de contact initial entre les ions $Fe^{2+}$ et les substances humiques, et par conséquent *la formation de complexes $Fe^{2+}$-HA stables, interfère donc grandement sur la spéciation du fer après oxygénation.*

### 5.3.3 Résultats des analyses par microscopie électronique

Des spécimens pour la microscopie électronique à transmission ont été préparés sur des échantillons prélevés :

- avant oxygénation du milieu de synthèse en absence de Fe(II); synthèse 2 ($Fe^{2+}$, HA, $O_2$, $t_{éq}= 0$),
- avant oxygénation du milieu de synthèse en présence de Fe(II); synthèse 4 ($Fe^{2+}$, HA, $N_2$),
- après oxygénation du milieu de synthèse en présence de Fe(II); synthèses 2 ($Fe^{2+}$, HA, $O_2$, $t_{éq}= 0$) et 3 ($Fe^{2+}$, HA, $O_2$, $t_{éq}= 2$ heures).

Les specimens ont été préparés par ultracentrifugation sur des grilles de microscopie ayant comme films supports, des films de collodion et de carbone, sans dépôt de couches protectrices superficielles de Nanoplast. Nous avons vu, au début de ce chapitre, dans le cas de la préparation des spécimens de la tourbe en condition anoxique, qu'il n'y avait pas de précipitation apparente du fer sur les grilles après le retrait du surnageant et lors du séchage, même en absence de Nanoplast.

#### Avant oxygénation

La présence de $Fe^{2+}$, en milieu désoxygéné, ne modifie pas la morphologie des acides humiques (figure 5.24). Les acides humiques apparaissent sous la forme d'amas fibrillaires plus ou moins regroupés sur eux-mêmes et pouvant former localement des zones plus électron-denses. L'identification des éléments présents dans ces amas fibrillaires a été effectuée par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS). Les signaux émis par ces particules étant très faibles, nous nous basons, pour leur identification, sur un spectre de référence acquis dans les mêmes conditions opératoires sur le film support de la grille de microscopie. Ainsi, dans le cas de la synthèse 2, avant ajout de $Fe^{2+}$, sont identifiables, le carbone, l'oxygène, et le calcium. Lorsque le $Fe^{2+}$ est présent dans le milieu (synthèse 4), un faible signal de fer est détecté en plus des autres éléments cités ci-dessus. Le signal de silicium est apparemment dû à une contamination du film support. Il n'est cependant pas possible de quantifier correctement les éléments présents, compte tenu de la faible intensité des signaux émis par ces particules, par rapport à ceux émis par les films supports déposés sur la grille de microscopie (composés exclusivement de carbone et d'oxygène).

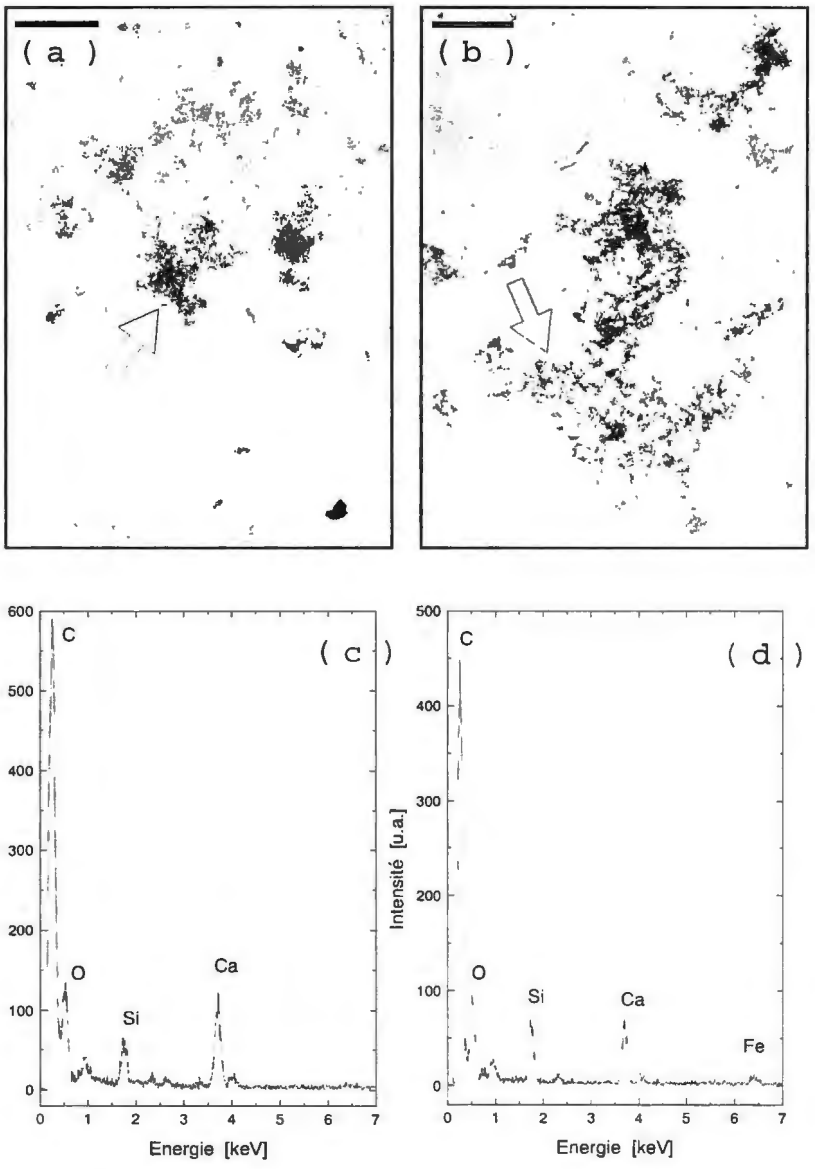



FIG. 5.24 – *Micrographies TEM et spectres EDS associés, d'échantillons prélevés en milieu désoxygéné, a)en absence de Fe(II), synthèse 2 et b)en présence de Fe(II), synthèse 4. Barre d'échelle = 500 nm.*

### Après oxygénation

Après oxygénation, les amas fibrillaires d'acides humiques sont toujours présents dans les milieux de synthèses 2 et 3 (Figure 5.25). La forme de fer particulaire diffère cependant grandement. Dans le résultat de la synthèse 2, le fer particulaire apparaît dissocié des fibrilles. Au contraire, dans le cas de la synthèse 3, le fer y est intimement lié.

On observe au coeur de ces amas fibrillaires (synthèse 3), la présence d'agrégats (composés d'entités de quelques dizaines de nanomètres) dans lesquels la spectrométrie EDS permet de distinguer la présence de fer par rapport au reste de la fibrille organique. Le signal de carbone y reste également proportionnellement important. Le calcium, ainsi que des traces de fer sont détectables, tout comme pour les observations faites précédemment sur les synthèses avant oxygénation, sur les fibrilles non électrons-denses. Les pourcentages atomiques obtenus sont transcrits dans le tableau 5.11. Rappelons qu'un pourcentage de 0,1 % correspond à la limite de détection des éléments par EDS (Xhoffer *et al.* [149]).

Dans la zone électron-dense, le pourcentage atomique du fer est nettement supérieur à celui de la zone non électron-dense. La matière organique reste cependant largement majoritaire (%C + % O = 97 %). Ainsi, tout comme dans le système de drainage, on observe une association intime entre le fer et la matière organique. Celle-ci diffère cependant du système naturel :

- par une morphologie différente,
- et par un rapport atomique Fe/C obtenu par TEM-EDS, plus faible que celui des particules du Drain (respectivement 0,015 contre 0,07).

Si l'on suppose que la formation de ces particules est initiée par la présence de sites de complexation du fer jouant le rôle de sites de nucléation, alors on peut expliquer cette différence :

- soit par une morphologie initiale différente des macromolécules humiques,
- soit par un nombre de sites de complexation plus faible,
- soit un processus incomplet de précipitation du fer, dû à une situation d'équilibres multiples.

La morphologie des macro-molécules humiques intervient dans l'encombrement stérique. Une conformation linéaire facilite l'accès du fer aux sites de complexation, ainsi que la coalescence de polycations, lors de la formation

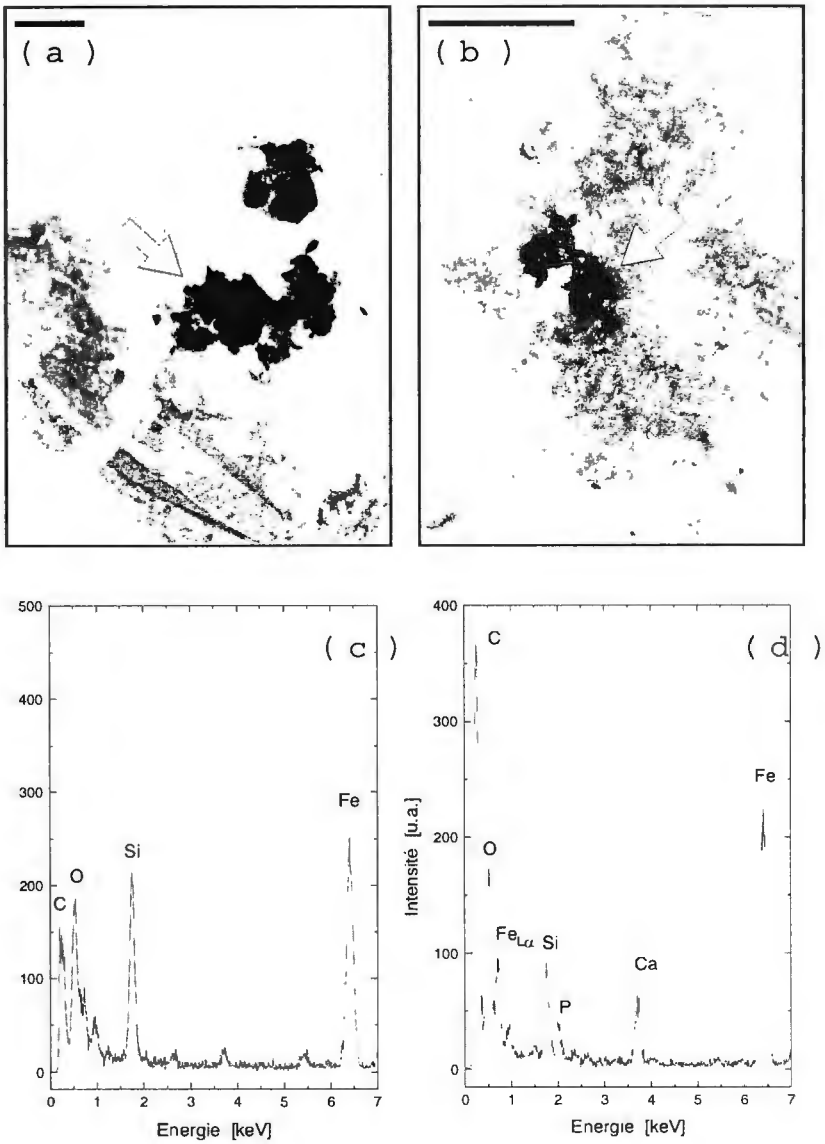



FIG. 5.25 – *Micrographies TEM et spectres EDS associés : a) et c) d'échantillons prélevés après oxygénation du milieu de synthèse 2 (temps d'équilibrage nul entre $Fe^{2+}$ et HA avant l'oxygénation); b) et d) d'échantillons prélevés après oxygénation du milieu de synthèse 3 (temps d'équilibrage de deux heures entre $Fe^{2+}$ et HA avant l'oxygénation). Les zones non électrons-denses correspondent à la matière organique fibrillaire. Barre d'échelle = 500 nm.*

| | % C | % O | % Ca | % Fe | % Si | Fe/C | Ca/C | N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Zone e-dense** | | | | | | | | 5 |
| moyenne | 85,0 | 11,6 | 1,1 | 1,3 | 0,4 | 0,015 | 0,013 | |
| Ecart-type | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,002 | 0,001 | |
| **Zone non e-dense** | | | | | | | | 2 |
| moyenne | 90,5 | 7,0 | 0,63 | 0,43 | 1,0 | 0,005 | 0,007 | |
| Ecart-type | 0,4 | 0,3 | 0,01 | 0,03 | 0,1 | 0,0004 | 0,0001 | |
| **Blanc** | 92,6 | 5,4 | 0,1 | 0,1 | 1,6 | 0,001 | 0,001 | 1 |

TAB. 5.11 – *Pourcentages atomiques dans les espèces fibrillaires agglomérant le fer. Analyses effectuées dans les zones électron-denses et non électron-denses du spécimen préparé à la fin de la synthèse 3 (figure 5.25b). N = nombre d'entités analysées par TEM-EDS. Le rapport molaire Fe/C est 0,004 en solution.*

des hydroxydes de Fe(III). Dans notre cas, il ne semble pas que cela soit une gêne pour la précipitation du fer puisque l'on obtient un rapport Fe/C plus élevé dans les entités compactes du drain et du milieu de synthèse.

Une différence dans le nombre de sites de complexation est fortement probable. Les substances humiques sont très réactives vis-à-vis des cations métalliques. Néanmoins, ce sont des composés très hétérogènes. Leur origine (nature du sol, conditions bio-physico-chimiques lors de leur formation) a une influence sur les proportions de groupements carboxyliques et phénoliques. Les acides fulviques contiennent également des groupements en plus grand nombre que les acides humiques utilisés dans cette étude (tableau 5.10).

Finalement la dernière possibilité est liée à la situation d'équilibres multiples entre la formation d'hydroxyde de fer, la complexation du fer et la réduction des hydroxydes de fer. Néanmoins, ces équilibres existent également dans le milieu naturel, où les temps de séjour dans le système de drainage ne dépassent pas la durée de nos expériences (de l'ordre de la journée ou moins).

### 5.3.4 Conclusions des synthèses

Ces expériences menées en laboratoire, sur des milieux synthétiques, proches des conditions du milieu naturel, confirment l'interférence des substances humiques sur la précipitation du $Fe^{3+}$. Elles montrent que la forme initiale du $Fe^{2+}$ dans le milieu influence non seulement la spéciation du fer en milieu oxygéné (résultats obtenus par les analyses chimiques en solution) mais également les formes du Fe(III) particulaire finales (résultats obtenus par TEM-EDS).

Lorsque l'on oxygène un milieu, où les ions $Fe^{2+}$ n'ont pas été stabilisés

avec les substances humiques (formation de complexes $Fe^{2+}$-HA minimisée par un temps de contact réduit avant le début de l'oxygénation), on obtient une forme de Fe(III) particulaire non intimement liée aux réseaux de fibrilles organiques. La présence de $Fe^{3+}$ dans la phase dissoute indique l'existence de complexes $Fe^{3+}$-HA, qui peuvent expliquer la faible proportion de Fe(III) particulaire formé.

Lorsque l'on oxygène un milieu où les ions $Fe^{2+}$ ont été stabilisés avec les substances humiques (formation de complexes $Fe^{2+}$-HA favorisés par un temps de contact prolongé avant le début de l'oxygénation), on obtient une forme de Fe(III) particulaire intimement liée aux réseaux de fibrilles organiques. La précipitation du Fe(III) n'est pas totale, mais est supérieure au cas précédent (81 % contre 57 %). La phase dissoute est dominée par la présence de $Fe^{2+}$, vraisemblablement complexé à la matière organique.

Ainsi, *l'obtention d'interactions entre les substances humiques et le fer similaires à celles rencontrées dans le milieu naturel, nécessite la complexation initiale des ions $Fe^{2+}$ aux macromolécules humiques.* Ce résultat peut être rapproché de l'étude menée par Liang *et al.* [71] sur l'oxydation du $Fe^{2+}$ en présence de substances humiques. Les auteurs ont montré que, pour des basses teneurs en oxygène, la formation de complexes $Fe^{2+}$-FA (FA : acide fulvique) augmentait la vitesse d'oxydation du $Fe^{2+}$, l'effet des ligands organiques devenant cependant négligeable pour des teneurs élevées en oxygène. Nous pouvons donc interpréter la différence entre les synthèses 2 et 3 :

1. en absence de complexes $Fe^{2+}$-HS (synthèse 2), par une oxydation directe du $Fe^{2+}$ en $Fe^{3+}$, puis une compétition entre la forme complexée $Fe^{3+}$-HS et l'hydrolyse du $Fe^{3+}$ en fonction du pH,

2. en présence de complexes $Fe^{2+}$-HS (synthèse 3), par une oxydation du $Fe^{2+}$ en $Fe^{3+}$ catalysée par les substances humiques, ce qui favorise (par un mécanisme à préciser) la précipitation du Fe(III) sur les agrégats d'humiques. L'hydrolyse du $Fe^{3+}$ est alors favorisée par rapport à la complexation des ions $Fe^{3+}$ par la matière organique dissoute.

## 5.4 Hypothèses de formation

Les expériences menées en laboratoire apportent des renseignements importants sur le processus de formation des entités MO-FeCa globulaires du milieu naturel. Elles confirment en premier lieu la possibilité de former des associations intimes entre le fer et la matière organique au niveau particulaire. Ces associations résultent à la fois de la présence d'agglomérats fibrillaires de

matière organique de plusieurs micromètres, et de la complexation du $Fe^{2+}$ sur ces amas.

En milieu naturel, la présence de $Fe^{2+}$ complexé sur les entités globulaires de la tourbe n'a pas pu être clairement démontrée, compte tenu de notre méthode de mesure, mais elle est fortement probable. On a pu observer dans les eaux interstitielles de la tourbe :

- la présence d'une forme complexée de fer à la matière organique dans la phase particulaire (>0,2 $\mu$m),
- un rapport atomique Fe/C dans les entités similaire au rapport molaire Fe/C en solution.

Le même type d'informations a été obtenu en milieu synthétique, lorsque le temps de contact entre le $Fe^{2+}$ et les substances humiques a été prolongé.

Ainsi, les entités globulaires de la tourbe, tout comme les acides humiques du milieu de synthèse, peuvent agir comme sites de nucléation lors de la formation des entités globulaires MO-FeCa dans le système de drainage.

La figure 5.26 résume les résultats obtenus sur la formation en milieu naturel d'entités colloïdales associant matière organique et fer, ainsi que ceux obtenus à partir des expériences menées en laboratoire.

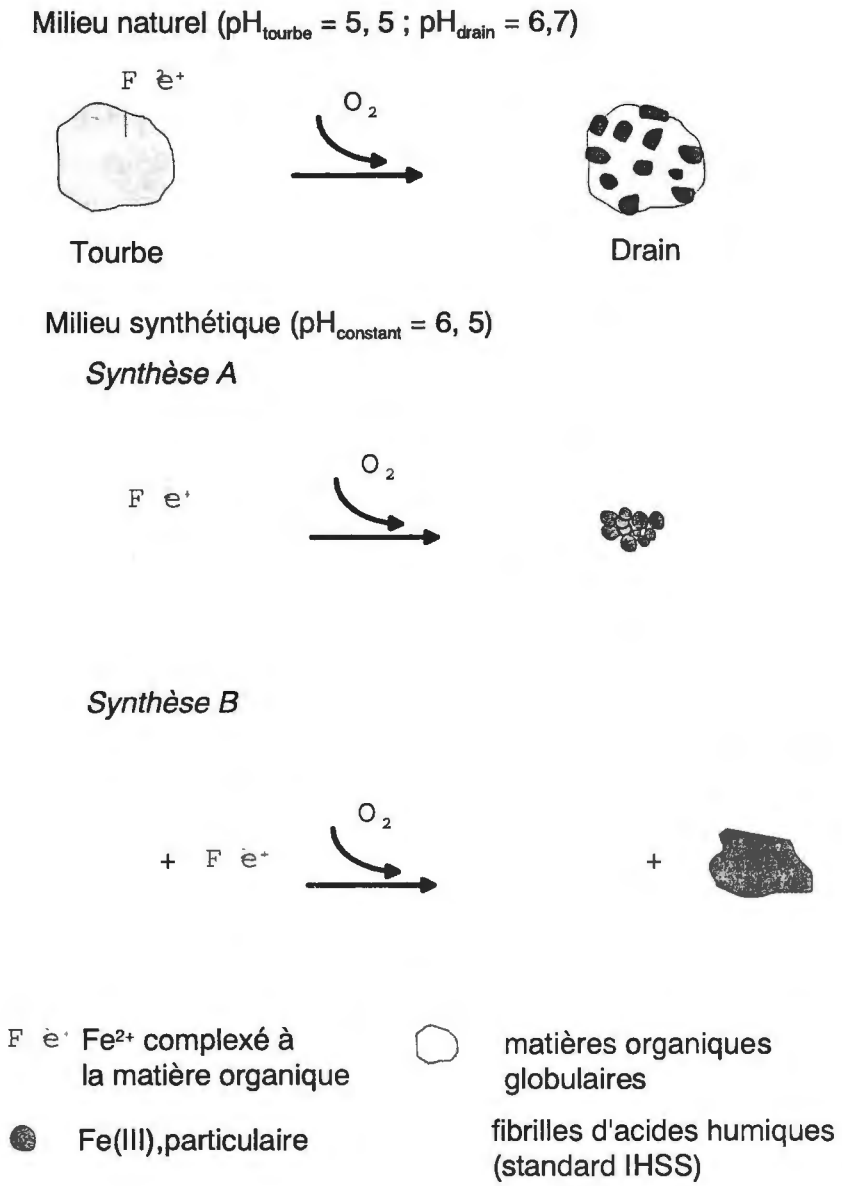



FIG. 5.26 – *Formation d'entités colloïdales associant matière organique et fer. Milieu naturel: des entités globulaires complexant le $Fe^{2+}$ agissent comme sites de nucléation à la précipitation du Fe(III) lorsque le milieu est oxygéné. On observe des nanogranules de fer (3 à 23 nm) sur un noyau organique (100 à 400 nm). Milieu synthétique: la précipitation du Fe(III) se localise au niveau de fibrilles organiques lorsque le $Fe^{2+}$ est initialement complexé à la matière organique (synthèse de type A). On forme des agrégats de nanogranules de fer (10 à 30 nm) localisés au coeur des fibrilles. Lorsque l'on oxygène un milieu où les ions $Fe^{2+}$ ne sont pas complexés à la matière organique, le fer précipite indépendamment de la matière organique pour former des entités de plusieurs microns (synthèse de type B).*

# Chapitre 6

# Devenir du fer au travers du réseau karstique

Dans ce chapitre, nous allons aborder le devenir du fer associé à la matière organique dans le Bied, au travers du réseau karstique.

## 6.1 Bilan des entrées du fer par le Bied

### 6.1.1 Spéciation du fer

Les différentes formes chimiques du fer dans les eaux du Bied ont été décrites en détail au chapitre 4. La matière organique présente en concentrations élevées (10 à 25 mg/l respectivement en GB3 et en PB2) maintient par complexation une partie du fer sous la forme dissoute (fer inférieur à 0,2 $\mu$m). Les espèces particulaires observables par microscopie électronique sont, elles aussi, majoritairement associées à la matière organique. Les entités contenant du fer se présentent soit sous forme de fibrilles ou de globules de matière organique agissant comme site de nucléation à la précipitation du fer (chapitre 5), soit sous une forme mixte argile-fer-matière organique provenant vraisemblablement de la formation de complexes argilo-humiques (chapitre 4). Dans ces deux cas, le fer colloïdal est sous une forme amorphe. Aucune phase cristalline du fer n'a pu être mise en évidence.

Les eaux du Petit Bied et du Grand Bied se rejoignent, peu avant leur pénétration dans le réseau karstique, au niveau de la doline du Voisinage. Cette doline est également alimentée par les effluents de la station d'épuration de la commune des Ponts-de-Martel ainsi que, épisodiquement, par les combes argoviennes du versant Sud et des nappes de graviers extérieures au réseau

de drainage de la partie Nord-Est de la vallée. Ces différents apports ont été mis en évidence par Gogniat [53]. Aucune donnée de jaugeage ne permet de quantifier l'ensemble de ces apports. Leur influence sur la concentration totale en fer dans la doline n'est cependant pas négligeable.

Nous avons estimé ces apports externes, en comparant la concentration moyenne de la doline à ce qu'elle devrait être par le rapport de mélange des eaux des deux bras du Bied. On montre alors que 32 % du fer provient d'apports extérieurs au Bied.

Le calcul se base d'une part, sur les concentrations moyennes en fer total et en fer particulaire mesurées en étiage aux points GB3, PB2 et Doline 1 (tableau 4.1) et d'autre part, sur un rapport de débits ($Q_i$) de 7,3 mesuré en étiage entre le Petit Bied et le Grand Bied, respectivement en PB2 et GB3 (Gogniat [53]). Les apports extérieurs ont été calculés à partir des relations suivantes :

$$Q_{GB3} = 7,3 \cdot Q_{PB2} \tag{6.1}$$

$$Q_{Doline}(théorique) = Q_{GB3} + Q_{PB2} = 8,3 \cdot Q_{PB2} \tag{6.2}$$

$$[Fe_{tot}]_{Doline}(théorique) \cdot Q_{Doline}(théorique) = [Fe_{tot}]_{GB3} \cdot Q_{GB3} + [Fe_{tot}]_{PB2} \cdot Q_{PB2} \tag{6.3}$$

soit

$$[Fe_{tot}]_{Doline}(théorique) = ([Fe_{tot}]_{GB3} \cdot 7,3 + [Fe_{tot}]_{PB2})/8,3 \tag{6.4}$$

et donc :

$$Apport[Fe_{tot}]_{Ext} = 100 - (\frac{[Fe_{tot}]_{Doline}(théorique)}{[Fe_{tot}]_{Doline(mesuré)}} \cdot 100). \tag{6.5}$$

Ce pourcentage a été calculé à partir d'une seule campagne de jaugeages en étiage, dans les Petit et Grand Bied, juste avant leur jonction (PB2 et GB3). Les différentes techniques utilisées et leur imprécision, induisent une incertitude d'autant plus grande dans le rapport de débits. Néanmoins, en tenant compte des erreurs possibles sur la mesure des débits (100 % par la méthode du flotteur dans le cas du Petit Bied et 20 % par la méthode de la canne de Jens dans le cas du Grand Bied), on obtient un apport en fer extérieur qui varie entre 25 et 35 %.

L'apport en fer est donc *non négligeable*. Nous avons en conséquence prélevé des échantillons pour des observations par microscopie électronique, afin

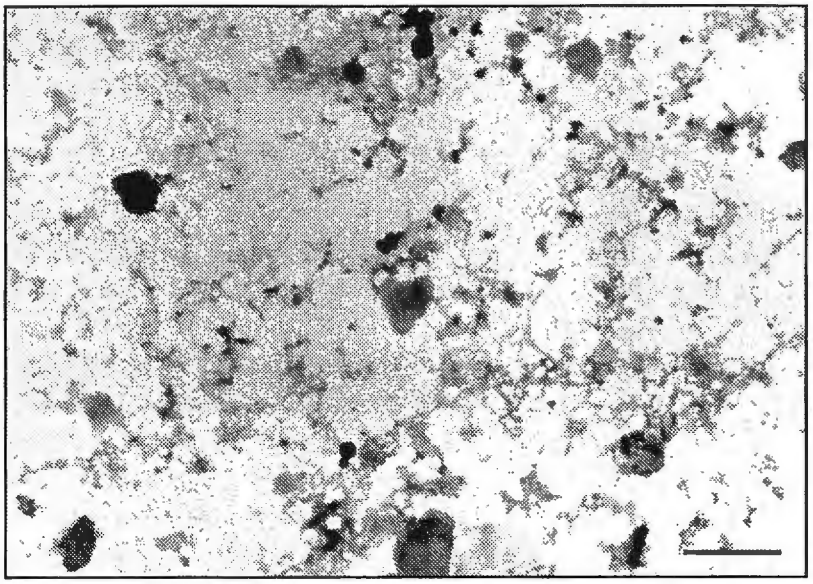


FIG. 6.1 – *Micrographie TEM d'un échantillon de la doline du Voisinage, prélevé en période d'étiage. Barre d'échelle = 2 $\mu m$.*

de déterminer éventuellement des formes nouvelles de fer particulaire apparaissant dans la doline du Voisinage par rapport au Bied.

La figure 6.1 montre une micrographie TEM représentative des eaux de la doline du Voisinage. On y retrouve les espèces décrites dans le Petit et le Grand Bied, à savoir des espèces fibrillaires et globulaires de type MO-FeCa, ainsi que des entités de type Arg-FeCa. Aucune autre forme de fer n'a pu être aperçue. La forme fibrillaire prédomine.

On peut donc conclure que le fer colloïdal pénètre dans le karst sous une forme amorphe, telle que décrite dans les eaux du Bied (voir chapitres 4 et 5), associé à la matière organique et/ou aux particules argileuses.

### 6.1.2 Flux minimal de fer pénétrant le réseau karstique par la doline du Voisinage

Dans le but d'étudier le devenir du fer dans le réseau karstique, il est également nécessaire d'estimer la quantité y pénétrant.

Le calcul du flux de fer se base sur la relation :

$$F = \Sigma Q_i \cdot [Fe_i] \tag{6.6}$$

avec :

- F = Flux de fer [masse/temps],
- $Q_i$ = Débit instantané [volume/temps],
- $[Fe_i]$ = Concentration en fer instantanée [masse/volume].

Cette équation tient compte de la variabilité dans le temps du débit et de la concentration en fer. Ces variations peuvent être élevées notamment en périodes de moyennes eaux et de crues[1](chapitre 4).

Un calcul précis nécessite donc la connaissance des débits du Bied et des concentrations instantanées en fer. Ces données sont disponibles pour le débit, à des pas de temps généralement de 20 min pour le Grand Bied et le Petit Bied, à partir des stations de mesures en continu (chapitre 3). Les données disponibles pour les concentrations en fer sont, par contre, plus épisodiques (en moyenne tous les 3 mois). Aucun suivi en continu en fonction du débit n'a été effectué. Il n'est donc pas possible d'appliquer directement la relation ci-dessus.

Pour estimer le flux de fer entrant via le Bied dans le réseau karstique, nous avons donc dû évaluer une concentration moyenne en fer ainsi qu'un débit moyen. La relation utilisée est alors la suivante :

$$F = \bar{Q} \cdot [\bar{F}e] \tag{6.7}$$

avec :

- F = Flux de fer [masse/temps],
- $\bar{Q}$ = Débit moyen [volume/temps],
- $[\bar{F}e]$ = Concentration moyenne en fer [masse/volume].

Cette approche est beaucoup moins rigoureuse que la relation 6.6. Néanmoins, nous ne prétendons pas, dans cette étude, obtenir le flux exact de fer charrié par le Bied, mais bien une *estimation* de ce flux.

Dans ce calcul, nous avons de plus choisi de ne pas tenir compte du régime hydrique des crues et des moyennes eaux. Nous ne nous basons que sur

1. La distinction entre les régimes d'étiage, de moyennes eaux et de crues hydriques s'est effectuée sur la base des relevés de mesures de débits en continu. La période d'étiage correspond à une période éloignée dans le temps de tout événement hydrologique (pluie, fonte des neiges). La période de moyennes eaux comprend les montées et descentes de crues mais exclut les événements exceptionnels (pics de crues).

les périodes d'étiage afin de calculer un *flux minimal*[2].

Le calcul a été opéré de la manière suivante :

- calcul de la concentration moyenne en fer en période d'étiage aux points de prélèvement GB3 et PB2,
- calcul des débits moyens d'étiage aux points de prélèvement GB3 et PB2.

Les points de prélèvement GB3 et PB2 ont été choisis comme référence car ils se situent juste avant la jonction des deux Bieds. Au delà le Bied s'écoule dans la doline du Voisinage. Malgré des mesures de concentrations en fer effectuées dans la doline, ce point n'a pas été choisi car il est difficile d'y associer une mesure de débit. La doline se présente, en effet, comme une étendue d'eau, où la vitesse d'écoulement est limitée. Là encore le flux calculé sera minimisé car il ne tient pas compte des apports extérieurs aux Bieds dans la doline (paragraphe 6.1.1).

Les concentrations moyennes aux points de prélèvement GB3 et PB2 ont déjà été énoncées au chapitre 4 (tableau 4.1). Pour rappel, elles sont respectivement de 915 et 510 $\mu$g/l au points PB2 et GB3 en étiage. Les débits moyens d'étiage ont été calculés à partir :

- d'une part, des débits instantanés obtenus aux stations de mesures en continu (respectivement en PB1 et en GB2), en parallèle aux prélèvements effectués pour la détermination de la concentration en fer,
- d'autre part, d'une campagne de jaugeages effectués par Gogniat [53] en période d'étiage en différents points de chaque bras du Bied.

Des jaugeages aux points de prélèvements PB1, GB2 et GB3 ainsi que quelques centaines de mètres après la jonction des deux Bieds avant la doline[3] ont été effectués par Gogniat le 18.08.95 en période d'étiage. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 6.1

2. Les concentrations moyennes en fer sont relativement constantes en période d'étiage et de moyennes eaux (tableaux 4.1 et 4.2) dans le Petit Bied et dans le Grand Bied. Il est donc préférable de calculer un flux moyen incluant ces deux périodes. Néanmoins, ce n'est pas le cas à la Source de la Noiraigue (voir tableau paragraphe suivant). Le but étant de comparer le flux entrant (Bied) au flux sortant (Noiraigue), on se limite donc au régime d'étiage.

3. Les mesures ont été effectuées sur le seuil en béton de l'ancienne usine (qui se situe avant la zone de rejets de la station d'épuration et des apports venant des combes argoviennes).

| Débits jaugés | PB1 | PB2 | GB2 | GB3 | Après Jonction |
|---|---|---|---|---|---|
| (l/s) | 7,5 | 7,8* | 33,7 | 57,2 | 65 |

TAB. 6.1 – *Mesures de débits effectuées par jaugeage le 18.08.95 en période d'étiage par Gogniat, en différents points du Bied. La valeur du débit au point PB2, a été estimée par soustraction entre le débit après la Jonction et le débit en GB3.*

Les débits mesurés lors des prélèvements, par les stations de mesures en étiage, ont varié entre 30 et 44 l/s, au point GB2, et entre 10 et 16,4 l/s au point PB1. Ces valeurs sont voisines de celles obtenues pour le Grand Bied par jaugeage et supérieures à celle obtenue pour le Petit Bied.

Compte tenu des sources d'erreurs associées à chaque méthode nous avons choisi de prendre une valeur intermédiaire pour le débit moyen d'étiage[4] soit :

$\bar{Q}_{GB3} = \mathbf{47 l/s}$ et $\bar{Q}_{PB2} = \mathbf{11}$ l/s.

Disposant de la concentration moyenne en fer dans les eaux du Petit Bied et du Grand Bied, ainsi que des débits moyens, nous pouvons donc estimer le flux minimal de fer pénétrant le réseau karstique via le Bied :

$F = [\bar{Q} \cdot [\bar{Fe}]]_{PB2} + [\bar{Q} \cdot [\bar{Fe}]]_{GB3} = (0,915 \cdot 11) + (0,510 \cdot 47) = \mathbf{34\ mg/s}$

Cette valeur a été calculée en négligeant les apports secondaires par les combes argoviennes et la station d'épuration. Les méthodes de mesure des débits du Bied minimisent vraisemblablement aussi cette valeur.

## 6.2 Transport du fer colloïdal au sein du réseau karstique

### 6.2.1 Écoulement des eaux dans le karst

Un aquifère (*acque* = eau; *fera* = je porte) est une formation hydrogéologique perméable permettant l'écoulement significatif d'une nappe d'eau souterraine et le captage de quantités d'eau appréciables, par des moyens économiques (Castany [20]). Les aquifères karstiques se différencient par une dualité entre une matrice rocheuse fissurée à faible perméabilité et la présence

4. Nous avons extrapolé les débits aux stations PB1 et GB2, aux points PB2 et GB3 en utilisant les jaugeages de Gogniat (tableau 6.1; Rapport $\text{Débit}_{PB2}/\text{Débit}_{PB1} = 1,04$ et Rapport $\text{Débit}_{GB3}/\text{Débit}_{GB2} = 1,70$ ), en supposant que la variation des débits était linéaire entre les points PB1 et PB2, respectivement GB2 et GB3. On obtient alors pour valeur moyenne (sur 3 mesures recueillies) pour GB3 : 37 l/s et pour PB2 : 14 l/s.

de larges conduits (de 0,1 à 30 m) entraînant un écoulement rapide des eaux souterraines (White [147]). Ces conduits se développent dans une formation calcaire par l'action du $CO_2$ dissout dans l'eau sur le carbonate de calcium ($CaCO_3 + CO_2(aq) \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$). La figure 6.2 représente un modèle conceptuel du système d'écoulement des eaux dans un aquifère karstique proposé par Doerfliger [34]. Ce modèle a servi de base au développement d'un programme d'évaluation de la vulnérabilité des eaux karstiques (EPIK; Doerfliger et Zwahlen [35]). La vitesse à laquelle les eaux superficielles vont rejoindre l'exutoire de l'aquifère dépend des conditions d'infiltration. Ces conditions d'infiltration sont principalement de deux sortes :

1. infiltration localisée au niveau des pertes karstiques,

2. infiltration diffuse dans les calcaires.

Les eaux infiltrées de manière diffuse dans les calcaires transitent par une zone appelée épikarst[5], avant de rejoindre les conduits de large diamètre. Jeannin et Grasso [63] ont montré l'influence de cette zone dans la répartition des eaux entre les volumes de roche peu perméables, qui retarderont l'écoulement de l'eau vers l'exutoire, et les conduits karstiques[6].

Les pertes amènent directement les eaux dans les conduits karstiques de grand diamètre où l'eau est acheminée très rapidement vers l'exutoire de l'aquifère (Conductivité hydraulique >0,1 m/s).

Dans la Vallée-des-Ponts, le modelé karstique se révèle par la présence de nombreuses pertes (dont la principale est la doline du Voisinage) où l'écoulement des eaux vers la source de la Noiraigue est très rapide (de 3 à 60 m/h d'après Atteia *et al.* [4]). L'absence d'écoulements superficiels sur les anticlinaux témoigne également d'un épikarst bien développé qui, soit achemine les eaux rapidement vers les grands conduits, soit retarde leur écoulement en les retenant dans un volume de roche peu perméable.

---

5. Epikarst : partie supérieure très altérée des massifs calcaires dont l'épaisseur ne dépasse pas généralement quelques mètres (Mangin, [83]).

6. Smart et Friederich [119] proposent le schéma conceptuel suivant pour **l'épikarst** : en hautes eaux, l'épikarst très perméable absorbe immédiatement toutes les infiltrations. Il transfère rapidement une partie vers les conduits majeurs du réseau karstique, le reste étant stocké à sa base. En basses eaux, la partie de l'eau piégée à la base de l'épikarst dans une zone moyennement perméable s'égoutte lentement dans les volumes de roche peu perméable du karst.

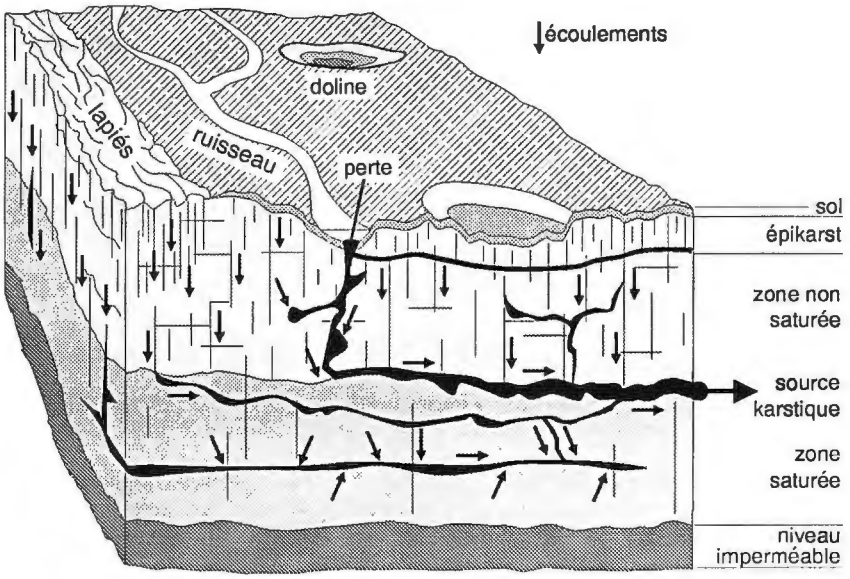



FIG. 6.2 – *Schéma résumant le modèle conceptuel du karst (d'après Doerfliger [34].)*

### 6.2.2 Transport de colloïdes dans un réseau karstique

Pour être transportés par l'eau dans les milieux souterrains, les colloïdes doivent être stables[7] et ne doivent pas subir de processus de filtration[8]. Le devenir des colloïdes dépend donc d'une combinaison complexe entre la composition chimique des eaux, la réactivité chimique de surface des colloïdes et les conditions hydrauliques (McCarthy et Shevenell [89]).

La stabilité des colloïdes et la filtration sont déterminées par une balance entre les forces répulsives et attractives qui interviennent quand les particules s'approchent l'une de l'autre ou s'approchent de la surface immobile de l'aquifère. Ces interactions ont été évaluées quantitativement par la théorie de Derjaguin et Landau [32] et de Verwey et Overbeek [141], connue sous le nom de la théorie DLVO. Elle tient compte de l'énergie potentielle de la double couche électrique à l'interface solide-solution, des forces attractives de van der Waals et de forces répulsives de proximité, mal caractérisées, comme l'empêchement stérique. Les colloïdes sont stabilisés par la diminution de la force ionique, qui entraîne un élargissement de leur double couche électrique (Lyklema [82]). Au contraire, l'augmentation de la concentration en

7. Résistant soit à la dissolution (stabilité chimique), soit à l'agrégation avec d'autres particules (stabilité colloïdale).

8. Physiquement piégés par la phase solide de l'aquifère.

électrolytes provoque la coagulation des particules ou leur adhésion sur la surface immobile de l'aquifère. Le pH (Stumm et Morgan [124]) et la matière organique (O´Melia et Tiller [96]), en contrôlant la charge de surface des colloïdes, interviennent également grandement dans leur stabilité.

Les théories qui décrivent la mobilisation des colloïdes par des perturbations hydrodynamiques sont basées sur le calcul de la résultante des forces agissant sur une particule sphérique adhérant à une surface plate. Ces forces sont :

1. $F_A$ : force adhésive (Adhesive force), liée aux forces de van der Waals et aux forces électrostatiques entre la surface des colloïdes et la surface immobile,

2. $F_D$ : force d'entraînement (Drag force), reliée à la taille des particules et à la vitesse de l'eau, appliquée au centre de la particule. Une particule de grande taille sera plus facilement transportée.

3. $F_L$ : force de soulèvement (Lift force), dépendant en plus de la vitesse de l'eau au niveau de la surface du support de la particule.

Le détachement d'un colloïde par des perturbations physiques se produit lorsque les forces hydrodynamiques, telle que l'augmentation du débit, sont supérieures aux forces adhésives qui lient les particules à la surface. Les particules de large diamètre étant soumises à des forces de frottement supérieures à celles appliquées aux petites particules, vont être mobilisées plus facilement.

En milieu fracturé, l'écoulement des eaux conduit à des vitesses susceptibles de causer la mobilisation des colloïdes. Degueldre *et al.* [30] par exemple, expliquent l'abondance de larges colloïdes dans un aquifère fracturé (formation granitique, Alpes suisses) par de fortes variations hydrodynamiques. En milieu karstique, McCarthy et Shevenell [89] ont montré l'influence des mécanismes chimiques et hydrauliques sur l'abondance des colloïdes. Les teneurs en colloïdes sont généralement plus élevées dans les forages à faible force ionique (diminution de l'agrégation des particules entre elles ou de leur adsorption sur les parois), à l'exception des conduits à écoulement rapide; où malgré de fortes forces ioniques, les auteurs observent des turbidités élevées. Des résultats préliminaires indiquent la présence de colloïdes de grande taille, suggérant un transport lié aux conditions hydrodynamiques.

L'effet combiné des conditions chimiques et hydrologiques sur le transport des colloïdes a été observé également par Atteia et Kozel [5] sur le site étudié. Par des analyses de distribution de tailles des particules (de 0,5 à 100 $\mu$m), les

auteurs distinguent le comportement des particules en fonction de leur taille. Les facteurs chimiques interviennent principalement sur la concentration des particules de taille inférieure à 5 $\mu$m, alors que la concentration des particules de taille supérieure varie en fonction des conditions hydrodynamiques.

La connaissance de la taille des colloïdes apparaît donc comme une donnée importante dans l'étude de leur transport dans le karst. Comme il n'est pas possible, par des prélèvements, de suivre l'évolution de la taille du fer colloïdal, au cours de son trajet dans le réseau karstique, des expériences ont été menées en laboratoire afin d'étudier sa capacité d'agrégation.

### 6.2.3 Capacité d'agrégation du fer colloïdal

Des expériences, de suivi d'agrégation des particules, ont été menées dans le but de déterminer le devenir du fer colloïdal au travers du réseau karstique. Ces expériences ont été réalisées par Atteia (publication en cours) sur des échantillons bruts prélevés dans la doline du Voisinage. Le protocole a été le suivant : 1 l d'eau brute est échantillonné puis amené rapidement au laboratoire. La solution est ensuite maintenue sous agitation constante pendant plusieurs jours. A différents pas de temps, des échantillons sont prélevés pour :

- l'analyse de la distribution de taille des particules (PSD : Particle Size Distribution) de 0,5 à 10 $\mu$m, à l'aide d'un compteur de particules individuelles (Galai CIS-I[9]),
- l'analyse de la concentration en fer par ICP-AES, après filtration en cascade (10 et 0,5 $\mu$m).

Les volumes échantillonnés sont minimisés (mesure en continu pour PSD, 20 ml pour chaque fraction échantillonnée) afin de maintenir un volume relativement constant dans le réacteur; exception faite pour le dernier prélèvement, pour lequel 100 ml ont été filtrés.

La figure 6.3 indique l'évolution dans le temps de la distribution de tailles des particules d'un échantillon brut prélevé le 2.02.98. On constate une stabilité dans la distribution de tailles des particules inférieures à environ 6 $\mu$m. Au delà, le volume ou le nombre de particules augmente dans le temps. Des entités supérieures à 10 $\mu$m apparaissent, alors qu'elles étaient absentes de la solution initiale.

9. Le Galai CIS-I fonctionne en flux continu (50 ml/mn). L'appareil détecte l'interaction d'un faisceau laser avec les particules individuelles. La durée de ces interactions est reliée à la taille des particules.

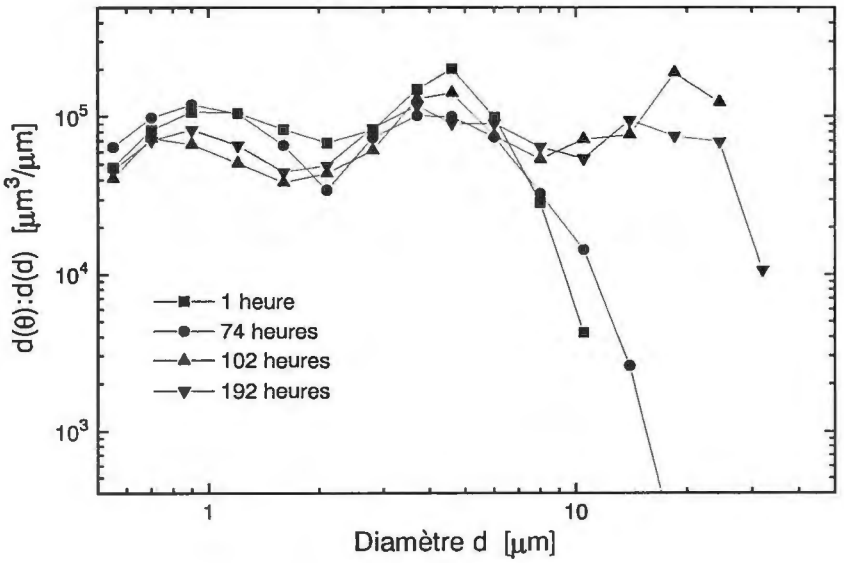



FIG. 6.3 – *Evolution dans le temps de la distribution de tailles des particules prélevées à la doline du Voisinage ($\theta$ = volume de particules comprises dans un intervalle de tailles d).*

L'apparition de ces particules ne peut s'expliquer que par agrégation d'entités de taille inférieure à 10 $\mu$m. Or, nous avons constaté une stabilité dans le volume occupé par des particules de tailles comprises entre 0,5 et 10 $\mu$m. Il s'agit donc vraisemblablement d'agrégation de particules de taille inférieure à la limite de détection du Galai, soit 0,5 $\mu$m. Les mesures de la concentration en fer dans les filtrats de 0,5 et 10 $\mu$m confirment cette hypothèse, ainsi que l'intervention des particules contenant du fer dans la formation de ces agrégats (figure 6.4). On observe en effet une diminution de la concentration en fer dans la fraction inférieure à 0,5 $\mu$m, compensée par une augmentation dans la fraction supérieure à 10 $\mu$m. La concentration en fer dans la fraction intermédiaire reste stable. La diminution du fer total peut s'expliquer par une adsorption sur les parois du réacteur. Il ne peut y avoir de sédimentation car la solution est maintenue agitée.

La vitesse d'agrégation a été estimée à partir de la mesure de la masse de particules déposées sur le filtre de 10 $\mu$m (figure 6.5). Ces données ne sont pas très précises compte tenu du faible volume filtré (20 ml, sauf le dernier point 100 ml) mais montrent une progression relativement linéaire de la masse de particules déposées sur les filtres dans le temps. Les paramètres de la droite de régression linéaire nous ont permis de calculer une vitesse d'agrégation

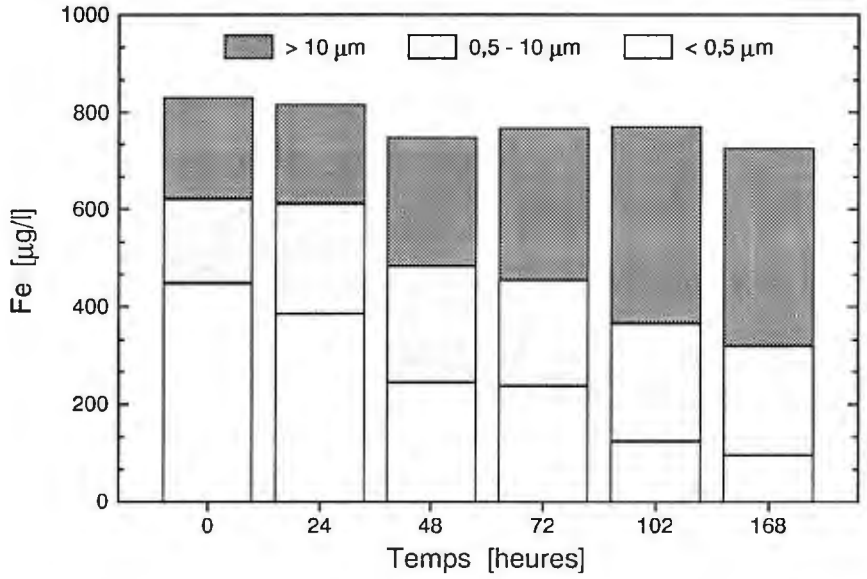



FIG. 6.4 – *Evolution de la concentration totale en fer dans les fractions <0,5 µm, de 0,5 à 10 µm et >10 µm.*

approximative de 2 mg/l/jour.

Il y a donc un transfert de masse rapide entre les entités inférieures à 0,5 $\mu$m et celles supérieures à 10 $\mu$m. En un jour, 2 mg/l de particules supérieures à 10 $\mu$m sont formées.

La présence de colloïdes, de taille inférieure à 0,5 $\mu$m, a de plus été montrée dans cette étude. Ils se présentent soit sous la forme d'entités globulaires soit sous la forme d'entités fibrillaires. Ces formes du fer représentent le plus grand nombre de colloïdes dans les eaux du Bied (chapitre 4).

Cette expérience montre la capacité des colloïdes de fer échantillonnés dans la doline du Voisinage à s'agréger rapidement pour former des amas de taille supérieure à 10 $\mu$m. L'augmentation de taille des colloïdes de fer les rend alors plus sensibles aux conditions hydrodynamiques dans le réseau karstique (sédimentation).

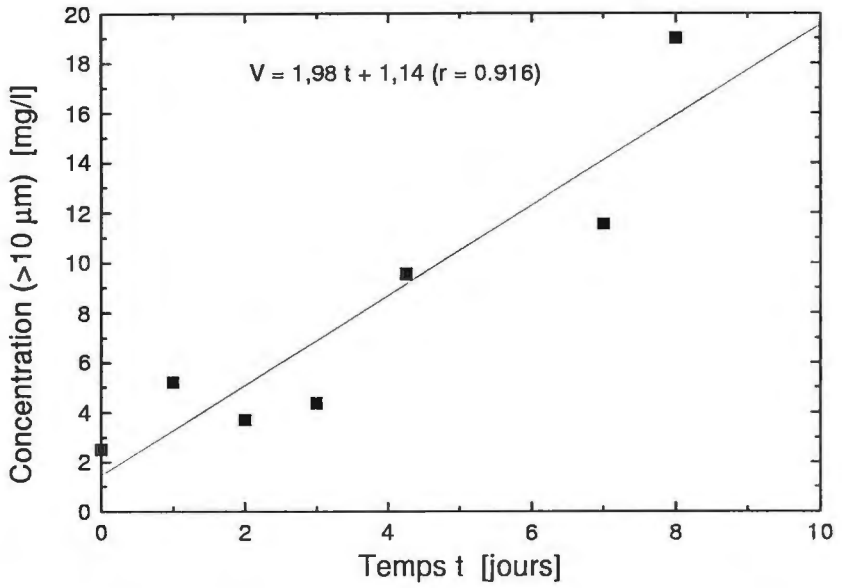



FIG. 6.5 – *Evolution sur 1 semaine de la masse de particules déposées sur un filtre de 10 µm.*

## 6.3 Bilan des sorties du fer par la source de la Noiraigue

### 6.3.1 Analyses physico-chimiques des eaux

Les résurgences karstiques se caractérisent par un débit d'étiage relativement bas et par des variations rapides et élevées du débit en périodes de pluies et de fonte des neiges. Les hydrogrammes de la source de la Noiraigue, donnés en annexe D pour la période 1995-1998, en sont un exemple.

Ces brusques changements sont dus, comme nous l'avons vu précédemment, à la présence de conduits de large diamètre dans lesquels l'eau circule rapidement. En période de crues, les eaux pénétrant le karst par les dolines sont rapidement évacuées vers l'exutoire, alors que les débits d'étiage sont plutôt assurés par les eaux stockées dans la matrice fracturée à faible perméabilité (infiltration par les anticlinaux). Ainsi, bien qu'il ait été établi un rapport 1:2 dans l'alimentation des eaux de la Noiraigue, entre les eaux provenant de la vallée centrale (bassin du Bied) et les anticlinaux (par rapport aux superficies de chaque sous-bassin; voir chapitre 2, Site étudié), il est fort probable que ces proportions évoluent en fonction des conditions hydrologiques. On peut donc s'attendre à des conditions chimiques des eaux de la

Noiraigue différentes dans le temps et à une plus forte influence des eaux du Bied en période de crues.

Parmi les paramètres physico-chimiques analysés lors des prélèvements ponctuels à la source de la Noiraigue (de Mars 1996 à Décembre 1998), ce sont les concentrations en matières organiques (TOC), fer et aluminium qui marquent une plus grande variation en fonction du débit[10] (voir tableau 6.2).

En période de crues à la source de la Noiraigue, l'augmentation du TOC avec le débit semble confirmer l'hypothèse de l'influence plus nette des eaux du Bied, drainant les tourbières de la Vallée-des-Ponts. L'interprétation de ces valeurs doit être néanmoins menée prudemment, compte tenu de l'absence de trois données principales :

1. le pourcentage exact du volume d'eau du Bied par rapport aux autres apports,
2. la qualité physico-chimique des eaux circulant au travers des réseaux karstiques de faible perméabilité,
3. ainsi que les mécanismes d'adsorption, de sédimentation ou de remise en suspension de la matière particulaire pouvant se produire lors du trajet des eaux dans le karst.

La qualité physico-chimique des eaux circulant dans le karst, ainsi que leur relation avec les autres compartiments géochimiques du bassin d'alimentation de la Noiraigue (sols tourbeux, résurgence de la Noiraigue) ont été étudiés par Bouyer et Kubler [14].

Des prélèvements mensuels ont été effectués sur une période de deux ans, de 1974 à 1975 dans quatre forages situés sur les anticlinaux de la Vallée-des-Ponts. En parallèle, des prélèvements ont été effectués à la source de la Noiraigue, dans les eaux du Petit Bied ainsi que dans le réseau de drainage de sols tourbeux dans la zone Sud-Ouest de la vallée. Un traitement statistique des données (par Analyse Factorielle des Correspondances), sans différencier les différents régimes hydrologiques, a montré :

– l'individualité des eaux de chaque piézomètre,

10. Les concentrations moyennes des crues représentent des prélèvements ponctuels effectués manuellement à la résurgence de la Noiraigue au moment de pics de crues. Une étude détaillée de plusieurs crues sera décrite au paragraphe suivant. L'ensemble des données en étiage, moyennes eaux et crues est récapitulé en annexe A3.

| | pH | Cond $\mu$S/cm | $O_2$ %sat | TIC mg/l | TOC mg/l | Ca mg/l | Mg mg/l | Si mg/l | Al $\mu$g/l | Fe $\mu$g/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Etiage | 7,3 | 424 | 60 | 59 | 2 | 84 | 5 | 1,5 | 25 | 30 |
| Moyennes Eaux | 7,2 | 410 | 72 | 58 | 6 | 84 | 4 | 1,4 | 76 | 86 |
| Crues | 7,1 | 400 | 70 | 54 | 9 | 81 | 3 | 1,4 | 300 | 286 |

TAB. 6.2 – *Caractéristiques physico-chimiques des eaux à la source de la Noiraigue : distinction entre les régimes de basses eaux, de moyennes eaux et de crues. Valeurs moyennes sur respectivement 4, 7 et 5 campagnes de prélèvements.*

- la mauvaise corrélation entre les eaux de chaque piézomètre et la source de la Noiraigue,

- le rapprochement des eaux de la Noiraigue avec celles du Bied.

Les auteurs font intervenir la notion de *blocs capacitifs* pour expliquer l'indépendance des eaux de chaque piézomètre. Ils concluent, que les forages d'exploration n'ont pas rencontré de conduits à écoulements rapides, et que le karst étudié doit être en partie colmaté, expliquant la mauvaise correlation avec la source de la Noiraigue. Bouyer *et al.* [15] mentionnent des exemples de colmatage des fissures dans le karst jurassien (vallée de La Brévine, Suisse), par des pâtes de calcite ou d'argiles, largement imprégnées de fer. Ses observations ont été faites sur des carottages ou dans une galerie de captage accessible.

Le transport de la matière particulaire dépend simultanément des conditions physico-chimiques du milieu (pH, force ionique), de la taille des particules et des conditions hydrologiques. Nous avons cité précédemment les travaux d'Atteia et Kosel [5] qui indiquent à la source de la Noiraigue une plus grande mobilisation des particules de petite taille (<0,5 $\mu$m) avec un pH décroissant, alors que les plus grandes particules sont mobilisées pour les débits élevés.

Ces données supplémentaires ne permettent pas une interprétation plus aisée des données du tableau 6.2 mais soulignent néanmoins la possibilité d'adsorption du fer dans le réseau karstique peu perméable et d'autre part, une remise en suspension de la matière particulaire de "grande taille" (>0,5 $\mu$m) pour des débits élevés.

Pour appréhender le devenir du fer contenu dans les eaux du Bied jusqu'à la résurgence de la Noiraigue, l'approche suivante a été retenue :

- bilan quantitatif du fer en période d'étiage,
- suivi du comportement du fer lors d'épisodes de crues

### 6.3.2 Bilan quantitatif du fer en période d'étiage

Les apports minimaux en fer par les eaux du Bied ont été estimés à 34 mg/s en période d'étiage (section 6.1.2). De la même façon, nous allons déterminer le flux de fer à la source de la Noiraigue en période d'étiage. Si le fer transporté par le Bied a un comportement conservatif, le flux de fer à la résurgence devrait être *au moins égal* au flux de fer entrant par le Bied. Le flux de fer à la Noiraigue peut être supérieur, si on tient compte des apports provenant notamment des dolines secondaires et des flancs de la vallée.

Le calcul du flux de fer a été effectué à la source de la Noiraigue sur la base de la détermination de la concentration moyenne en fer et d'un débit moyen en période d'étiage (équation 6.7).

La concentration moyenne en fer en période d'étiage est basse ($[\bar{Fe}] = 30$ $\mu$g/l) et proche de la limite de détection par la méthode d'analyse utilisée (ICP-AES). L'erreur analytique est de l'ordre de 15-20 % mais la variabilité des mesures d'une campagne à l'autre est supérieure (environ 50 % = moyenne 30 +/- 13 sur 4 valeurs).

Le débit moyen correspond à la moyenne des débits instantanés mesurés à la station de mesures de la Noiraigue, parallèlement aux prélèvements pour la mesure des concentrations. On obtient : $\bar{Q} = 0{,}4$ +/- 0,1 m$^3$/s. Le flux de fer en période d'étiage à la source de la Noiraigue est donc de :

$F = \bar{Q} \cdot [\bar{Fe}] = \mathbf{12\ mg/s}$.

L'incertitude sur cette donnée, compte tenu uniquement de la variabilité des mesures, est de :

$\Delta F = F \cdot (\frac{\Delta \bar{Q}}{\bar{Q}} + \frac{\Delta[\bar{Fe}]}{[\bar{Fe}]}) = F \cdot (\frac{0{,}1}{0{,}4} + \frac{13}{30}) = \mathbf{8\ mg/s}$

Ainsi, malgré une minimisation des apports provenant du Bied et en négligeant l'ensemble des apports extérieurs, le flux de fer à la source de la Noiraigue est inférieur à celui du Bied. Le fer a donc un comportement **non conservatif** lors de son trajet dans le réseau karstique en période d'étiage.

Ce comportement non conservatif du fer peut s'expliquer :

- soit, par adsorption du fer sur les parois de la matrice rocheuse,

– soit, par sédimentation du fer particulaire dans les conduits karstiques.

L'adsorption du fer sur les parois est liée aux conditions physico-chimiques du milieu. Le pH et la force ionique influencent la charge et l'épaisseur de la double couche électrique des colloïdes ou du support rocheux dont les surfaces contiennent des groupements fonctionnels susceptibles de se charger (généralement groupements fonctionnels acides des oxydes de fer, des silicates ...). De plus, la matrice rocheuse de l'aquifère est peu réactive; le carbonate de calcium ($CaCO_3$) ne présente pas de charge de surface.

La sédimentation du fer particulaire est quant à elle favorisée par la capacité du fer à former des amas de grande taille (>10 $\mu$m), ainsi que par la morphologie du réseau karstique. Ces conduits karstiques[11] présentent en effet de nombreuses aspérités (trous creusés par une cascade, effondrement local ...), favorables au "piégeage" de la phase particulaire (figure 6.8).

### 6.3.3 Comportement particulier du fer en période de crues

La mise en place d'un échantillonneur automatique à la source de la Noiraigue nous a permis de suivre en continu l'évolution des concentrations en fer lors de quatre crues. Ces crues sont d'intensité et de durée variables en fonction des conditions hydrologiques :

– crue 1 : 3 semaines; $Q_{max} = 5{,}0$ m$^3$/s,

– crue 2 : >3 semaines; $Q_{max} = 5{,}3$ m$^3$/s,

– crue 3 : 3 jours; $Q_{max} = 3{,}2$ m$^3$/s,

– crue 4 : 1 semaine; $Q_{max} = 5{,}8$ m$^3$/s

Le débit et la concentration en aluminium ont également été suivis. Les figures 6.6 et 6.7 présentent l'évolution de ces trois paramètres lors des différentes crues.

L'observation des différents graphiques fait apparaître clairement :

– l'augmentation nette de la concentration en fer et en aluminium avec le débit,

11. Plusieurs types de morphologie de conduits karstiques et leur influence sur l'écoulement des eaux ont été décrits par Hauns [62] dans son travail de thèse, sur la base d'observations spéléologiques (grotte de la Milandrine; Jura suisse) et de modélisation.

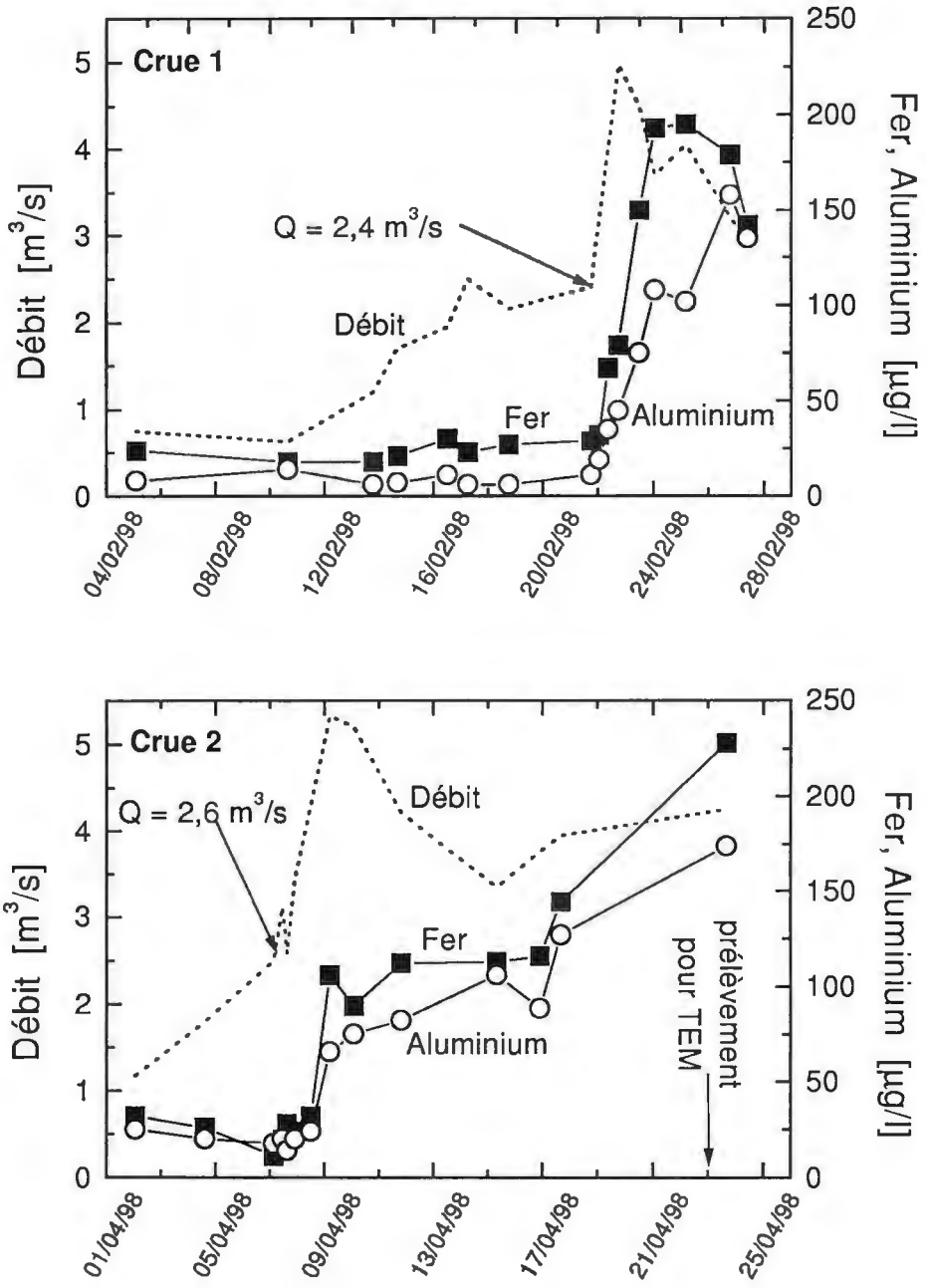



FIG. 6.6 – *Evolution à la source de la Noiraigue, en régime de crue, du débit, de la concentration totale en fer et aluminium; suivi par échantillonnage automatique. Échantillon du 23.04.98 (crue 2) prélevé manuellement directement à la sortie du karst, pour l'observation par TEM.*

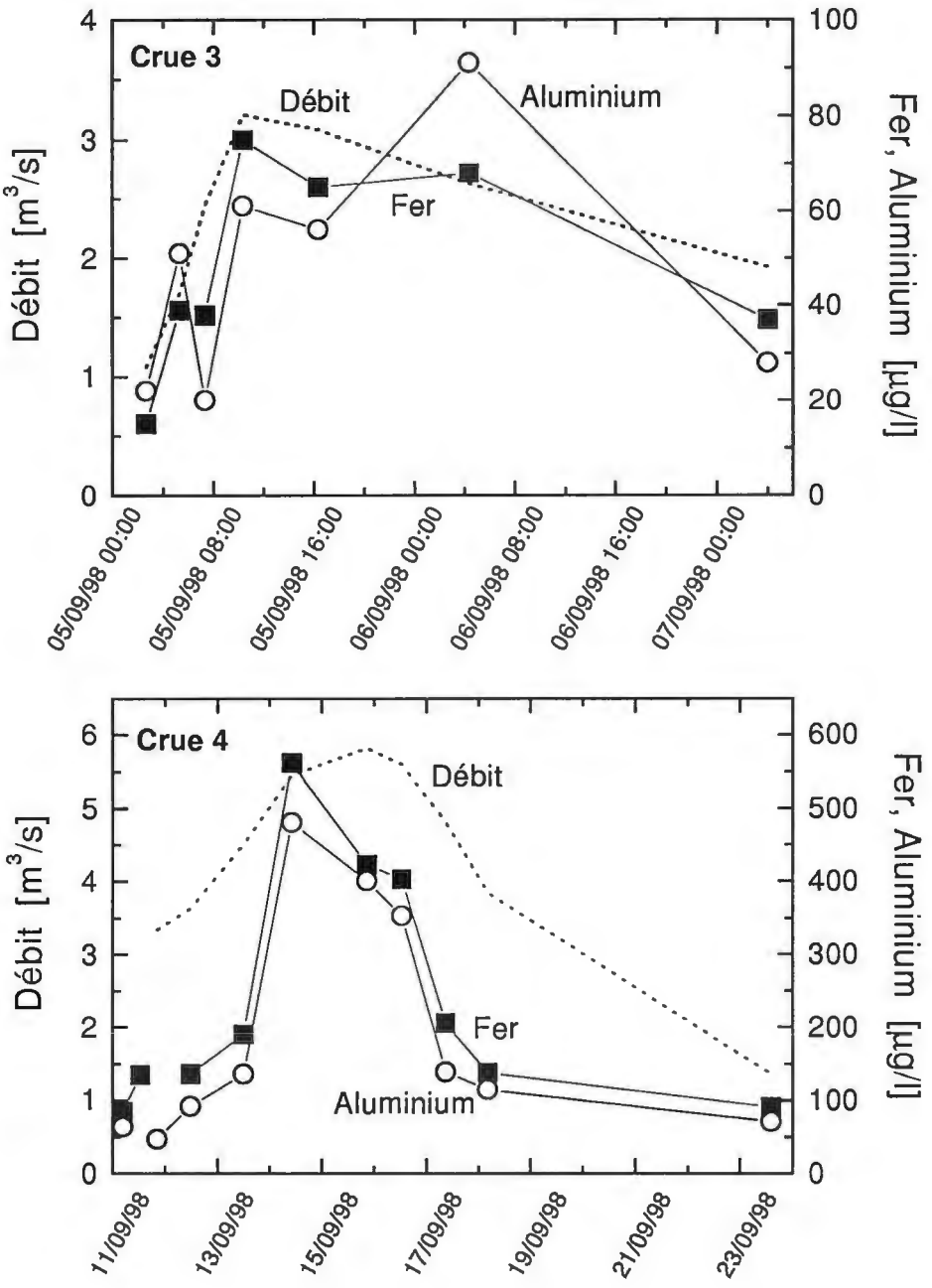



FIG. 6.7 – *Evolution à la source de la Noiraigue, en régime de crue, du débit, de la concentration totale en fer et aluminium; suivi par échantillonnage automatique.*

- la similitude dans le comportement du fer et de l'aluminium (malgré des concentrations basses, proches de la limite de détection de la méthode analytique dans le cas de la crue 3).

L'augmentation des concentrations en fer et en aluminium se produit de manière brutale en début de crue pour des débits supérieurs à environ 2,5 $m^3/s$. Tant que cette valeur de débit n'est pas atteinte, les concentrations en fer et en aluminium restent sensiblement constantes (crues 1 et 2). Les concentrations en fer diminuent ensuite avec le débit (crues 1, 3 et 4). On montre ainsi la capacité de mobilisation du fer avec le débit.

L'origine de ce fer mobilisé peut être due, soit à un apport massif en eaux très concentrées et qui serait minoritaire en étiage, soit par une remise en suspension du fer et de l'aluminum particulaire du fait de l'augmentation du débit. L'apparition simultanée des pics de fer, d'aluminium et du débit (crues 2, 3 et 4) indique préférentiellement la deuxième hypothèse alors que le décalage d'environ 1 jour (crue 1) indique plutôt la première. En effet, lors de la mise en charge de l'aquifère, l'eau présente dans les conduits à forte perméabilité est évacuée en premier. Cela a été très bien montré par Gibert *et al.* [50], qui ont suivi la dérive d'invertébrés aquatiques en période de crues, à l'exutoire principal du massif de Dorvan (système karstique, Jura). Le maximum de sortie des animaux souterrains se fait au cours de la montée de crue, et précède celui des débits.

Un calcul de la quantité de fer exporté lors d'une crue a été effectué afin de la comparer à la quantité "stockée" en période d'étiage. La crue 4 a été choisie à titre d'exemple car elle a pu être échantillonnée totalement lors de la montée et de la descente de crue. De plus, les concentrations et les débits mesurés sont les plus élevés parmi les quatre crues. Le calcul a été effectué en multipliant point par point les courbes de débit et de concentration en fer en fonction du temps afin d'obtenir une courbe du Flux de fer en fonction du temps (équation 6.6). L'intégration de la surface sous la courbe (détails en annexe C) indique la quantité de fer transportée par la crue. On obtient pour la crue 4, sur une période de 12 jours, **1,034 tonnes** de fer. Comparativement, en étiage on obtiendrait pour la même période de temps seulement 13 kg de fer (en étiage, flux de fer $= 12 \cdot 10^{-9}$ tonne/s; section 6.1.2), ou la même quantité en étiage sur une période de 2 à 3 ans.

Le scénario suivant peut donc être envisagé (figure 6.8) :

- agrégation des particules du Bied dans les conduits karstiques,

- sédimentation dans les points bas des conduits à forte perméabilité,

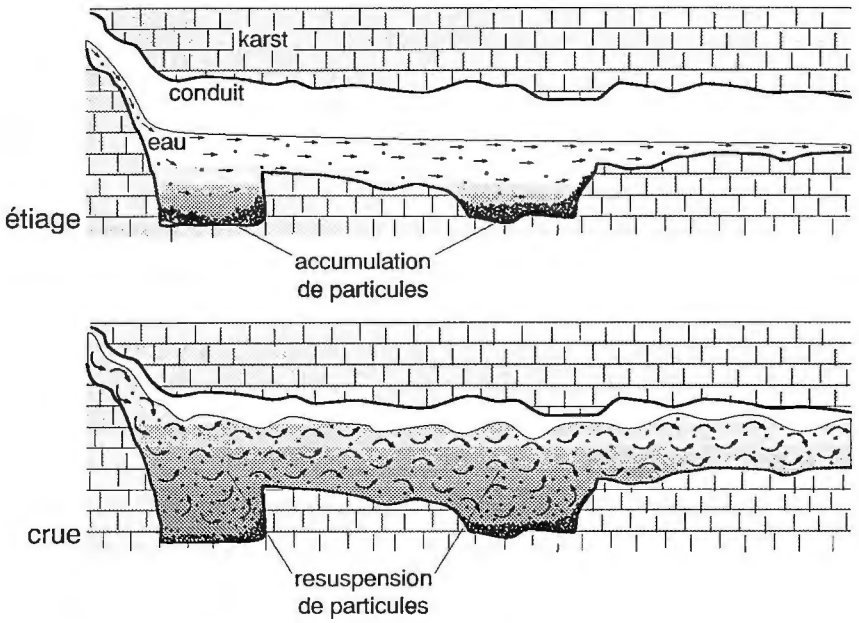



FIG. 6.8 – *Description du comportement du fer dans les conduits karstiques.*

– remise en suspension lors de phénomènes de crues.

Des interrogations subsistent, notamment au niveau de la transformation éventuelle du fer colloïdal au cours de son trajet dans le karst. Dans le paragraphe suivant, nous allons détailler cette question en nous basant sur des observations par microscopie électronique.

## 6.4 Analyses par microscopie électronique

Parallèlement aux analyses chimiques en solution, des échantillons ont été prélevés pour l'étude des colloïdes par microscopie électronique. Nous avons, là encore, distingué les régimes hydriques de basses et moyennes eaux de ceux de crues.

L'étude des colloïdes s'est effectuée par microscopie électronique à transmission (TEM), couplée à des analyses élémentaires par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS). Les spécimens ont été préparés à partir d'échantillons prélevés :

– le 9 octobre 1997, en moyennes eaux (même jour de prélèvements que pour l'étude statistique des colloïdes dans le Petit Bied et le Grand Bied menée au chapitre 4),

– le 23 avril 1998, lors de la crue 2 (voir figure 6.6).

Les échantillons ont été centrifugés et déposés sur une grille TEM recouverte d'un film de collodion/carbone selon la procédure habituelle.

### 6.4.1 Étude statistique des colloïdes à la source de la Noiraigue

Une étude statistique des colloïdes a été conduite selon le même mode opératoire que celui décrit au chapitre 4 sur les spécimens du Bied.

Les particules ont été classées en fonction de leur taille (<0,5 $\mu$m, entre 0,5 et 1 $\mu$m et >1 $\mu$m) et de leur composition élémentaire. Par comparaison aux spécimens du Bied, des espèces supplémentaires sont apparues ou, au contraire, certaines ont disparu. Nous avons distingué les particules :

- de matière organique : **MO** (somme des pourcentages atomiques du carbone et de l'oxygène supérieure à 97 % de la composition totale),
- de matière organique à fort pourcentage en fer et calcium : **MO-FeCa** (somme des pourcentages atomiques du carbone et de l'oxygène supérieure à 80 % de la composition totale et somme des pourcentages atomiques du fer et du calcium supérieure à 2 %),
- de matière organique à fort pourcentage de silicium : **MO-Si** (somme des pourcentages atomiques du carbone et de l'oxygène supérieure à 90 % de la composition totale et pourcentage atomique du silicium supérieur à 3 %),
- de matière organique à fort pourcentage de calcium : **MO-Ca** (somme des pourcentages atomiques du carbone et de l'oxygène supérieure à 90 % de la composition totale et pourcentage atomique du calcium supérieur à 3 %),
- d'argiles : **Argiles** (somme des pourcentages atomiques du silicium et de l'aluminium supérieure à 4 % de la composition totale, rapport atomique Si/Al inférieur à 3 et somme des pourcentages atomiques du carbone et de l'oxygène inférieure à 90 %),
- d'argiles à fort pourcentage en fer et calcium : **Arg-FeCa** (somme des pourcentages atomiques du silicium et de l'aluminium supérieure à 4 % de la composition totale, rapport atomique Si/Al inférieur à 3 et somme des pourcentages atomiques du fer et du calcium supérieure à 2 %).

- d'argiles à fort pourcentage de matière organique: **Arg-MO** (somme des pourcentages atomiques du silicium et de l'aluminium supérieure à 4 % de la composition totale, rapport atomique Si/Al inférieur à 3 et somme des pourcentages atomiques du carbone et de l'oxygène supérieure à 90 %),
- particules siliceuses: **SiOx** (pourcentage atomique du silicium supérieur à 20 %)
- particules d'oxydes de titane: **TiOx** (pourcentage atomique du titane supérieur à 10 % et pourcentage atomique du carbone inférieur à 50 %).

Tout comme pour l'analyse des colloïdes du Bied, aucune forme cristalline n'est apparue (hormis les particules d'argiles) montrant le caractère amorphe des particules analysées et/ou l'agrégation de plusieurs types de particules.

La répartition statistique des particules à la source de la Noiraigue est représentée sur la figure 6.9. Elle a été calculée en nombre de particules par rapport à l'ensemble des particules analysées ($\sim$ 60 particules par événement). L'ensemble des résultats de la quantification élémentaire des particules analysées par EDS est précisé en annexe B4a.

La distribution des tailles et de la composition des particules varie fortement entre les deux régimes hydriques. Le régime de crue se différencie principalement du régime d'étiage par:

- un nombre restreint de types de particules,
- la prédominance de particules de taille supérieure à 1 $\mu$m,
- un pourcentage plus élevé de particules contenant du fer (38 % contre 5 %).

Deux espèces particulaires (>1 $\mu$m) se distinguent nettement: les argiles et les argiles classées Arg-FeCa, c'est-à-dire, contenant une proportion plus élevée de fer et de calcium. La majorité des argiles contiennent en effet du fer, mais le pourcentage ne dépasse généralement pas 1 % dans le cas des argiles classées sous le nom d'Argiles.

La présence systématique de fer dans les argiles est liée à leur structure[12]. Les principales argiles contenues dans le Bied et à la source de la Noiraigue

12. La structure d'un minéral argileux se caractérise par une superposition de feuillets composés de couches tétraédriques ($[Si_4O_{10}(OH)_2]^{6-}$) et de couches octaédriques (couche

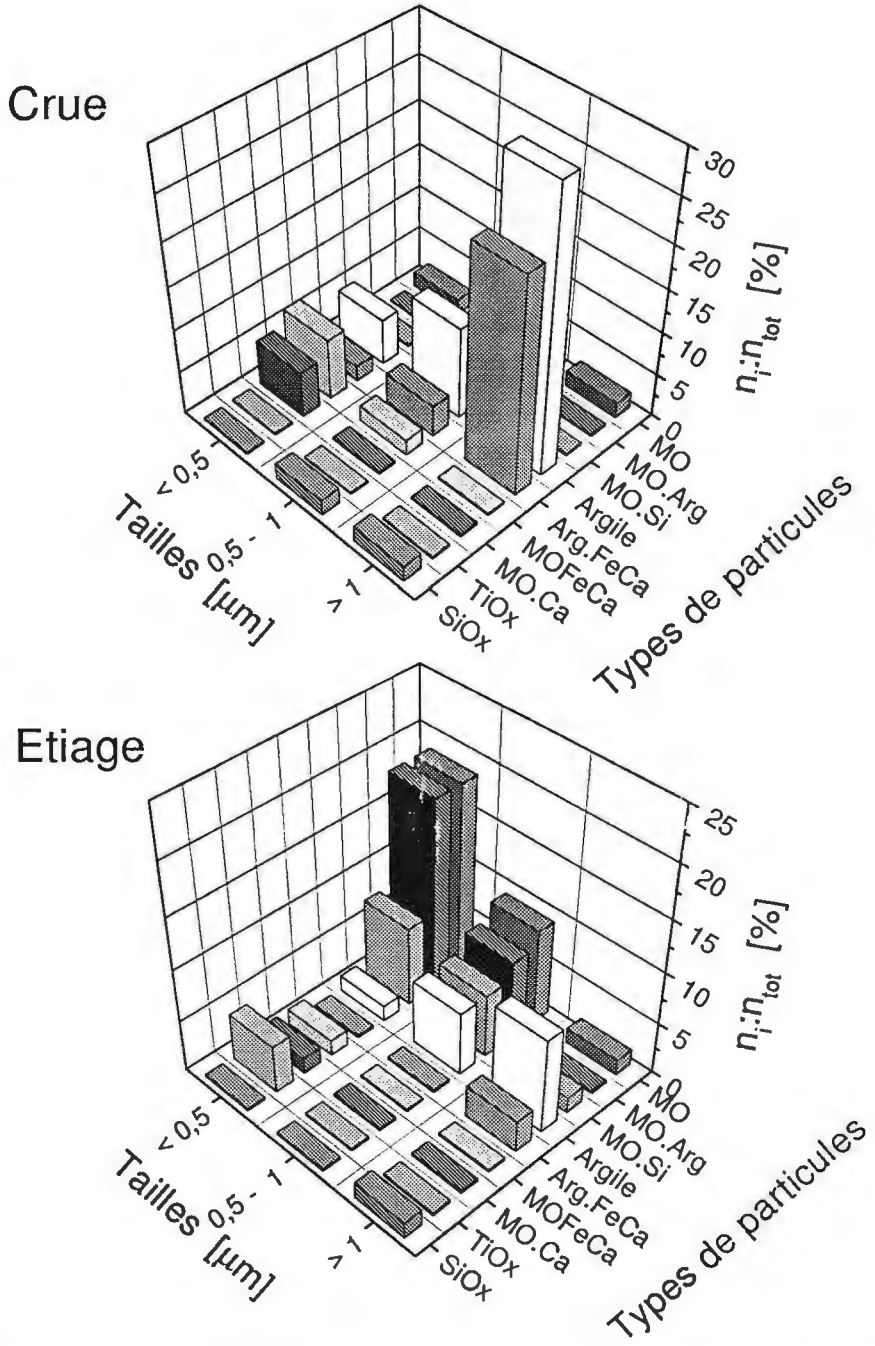



FIG. 6.9 – *Répartition numérique des particules en fonction de leur taille et de leur composition élémentaire déterminée par TEM-EDS à la source de la Noiraigue : a) en période de crue (le 23.04.98) et b) en période d'étiage (le 9.10.97). Analyses respectivement de 65 et 61 particules.*

ont été déterminées par des analyses de diffraction X (Atteia *et al.* [5]). Les micas représentent environ 60 % du total des argiles, la kaolinite et les chlorites environ 20 % chacune.

L'ensemble de ces argiles peut contenir du fer. Le pourcentage massique de fer dans une kaolinite amorphe de référence (KGa-2), caractérisée par la Clays Minerals Society (van Olphen et Fripiat [138]), est par exemple de 0,80 % massique et le rapport atomique Fe/Al est de 0,02.

La quantité de fer dans ces argiles dépend des conditions physico-chimiques du milieu lors de leur formation (substitution isomorphe de Al(III) par Fe(II)) ainsi que de celles prévalant dans le milieu actuel (cations ferriques ou ferreux occupant l'espace interfoliaire). Les proportions de fer associées à la structure même des argiles sont donc difficilement quantifiables. La différenciation entre les particules d'argiles et les particules Arg-FeCa se justifie néanmoins dans notre étude, par l'écart des rapports atomiques Fe/Al entre ces deux groupes. On distingue nettement un groupe dont le rapport atomique Fe/Al est inférieur à 0,2-0,3 (Argiles), d'un autre groupe où le rapport Fe/Al est supérieur à 0,5 (annexe B4b).

### 6.4.2 Description des particules de type Argile-FeCa

La figure 6.10 présente deux *agrégats* de colloïdes, classés chacun dans la catégorie Arg-FeCa (>1$\mu$m). Les résultats des analyses EDS effectuées sur les entités composant ces amas sont reportés dans le tableau 6.3. Ces entités ont été classées individuellement, selon les mêmes critères que ceux utilisés lors de l'étude statistique. On distingue donc *dans les amas* (d'après la morphologie et la composition des entités colloïdales) :

- le fer vraisemblablement lié à la structure des argiles (A2, A4, A6, B2 et B3),
- le fer particulaire agrégé (A1, A3 et A5) ou adsorbé localement à la surface des argiles (B1).

---

à base d'octaèdres de brucite $Mg(OH)_2$ ou de gibbsite $Al(OH)_3$); définition d'après Foucault et Raoult [44]. La diversité des argiles provient de déviations par rapport à cette structure idéale. Certains cations, généralement divalent comme Mg(II), Fe(II), Zn(II), Ni(II), peuvent se substituer à l'aluminium dans la couche octaédrique. De même, l'aluminium peut se substituer au silicium dans la couche tétraédrique, jusqu'à un maximum de 15 %. Le remplacement du silicium tétravalent par $Al^{3+}$ ou de l'aluminium trivalent par des cations divalents, conduit à un déficit en charges positives. L'électroneutralité de l'ensemble est assurée par l'arrivée de cations "échangeables" dans l'espace interfoliaire. En milieu naturel, ces cations sont typiquement $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ et d'autres ions similaires (Laszlo [67])

| | %C | %O | %Al | %Si | %P | %K | %Ca | %Fe | Fe/Al | Classement |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A1 | 59 | 31 | 0,4 | 1,0 | 0,1 | 0,04 | 2,0 | 5,7 | 14 | MO-FeCa |
| A2 | 25 | 48 | 7,0 | 15,8 | 0,1 | 1,3 | 0,7 | 1,9 | 0,3 | Arg-FeCa |
| A3 | 76 | 18 | 0,1 | 1,0 | 0,3 | 0,1 | 1,3 | 3,2 | 32 | MO-FeCa |
| A4 | 50 | 34 | 4,5 | 8,7 | 0,1 | 0,4 | 0,5 | 1,3 | 0,3 | Argile |
| A5 | 59 | 30 | 0,1 | 0,8 | 0,7 | 0,05 | 2,3 | 6,8 | 68 | MO-FeCa |
| A6 | 42 | 39 | 6,4 | 10,8 | 0,1 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,1 | Argile |
| B1 | 36 | 40 | 5 | 10,8 | 0,2 | 1,2 | 0,6 | 4,9 | 1,0 | Arg-FeCa |
| B2 | 30 | 45 | 7,1 | 14,0 | 0,1 | 1,9 | 0,3 | 0,9 | 0,1 | Argile |
| B3 | 46 | 36 | 6,3 | 10,0 | 0,1 | 0,6 | 0,4 | 0,5 | 0,1 | Argile |

TAB. 6.3 – *Analyses par TEM-EDS des entités composant deux agrégats de type Arg-FeCa observés à la source de la Noiraigue lors d'une crue. A1 à A6 relatif aux particules désignées sur la figure 6.10A; B1 à B3 relatif aux particules désignées sur la figure 6.10B.*

Nous distinguons les formes agrégées et adsorbées du fer particulaire, car elles ont vraisemblablement des origines différentes.

Le fer particulaire agrégé se présente sous une forme similaire à celle rencontrée dans les eaux du Bied, à savoir la forme globulaire MO-FeCa. Le fer s'agrège aux particules argileuses par des interactions électrostatiques. Les substitutions isomorphes de l'aluminium trivalent par des cations divalents entraînent une charge négative à la surface des argiles, tandis que les bordures ont une charge dépendante du pH, liée à la présence de groupements hydroxyles. En se référant au oxydes d'aluminium, on peut admettre qu'en milieu neutre, la charge des bordures des argiles soit positive[13]. Ainsi des interactions avec des éléments chargés négativement peuvent avoir lieu (Swartz *et al.* [128]).

Bien que nous ne connaissions pas la charge de surface des entités MO-FeCa, il est probable qu'elle soit globalement négative, malgré la présence d'hydroxyde de fer, compte tenu des fortes proportions de matières organiques (% At. C + O >90). Leur attachement sur le côté des argiles plutôt que sur leur face, indique effectivement une attraction vis-à-vis d'une charge positive. La présence de colloïdes MO-FeCa agrégés aux argiles ne nécessite aucune transformation au cours de leur trajet. Elle dépend du pH (plus le pH est élevé, plus la charge négative de la matière organique augmente; on assiste à une déprotonation des sites acides) et de la force ionique (plus le

13. Le pH de charge nulle ($pH_{ZPC}$) pour un oxyde d'aluminium ($Al_2O_3$) ou un hydroxyde d'aluminium (am-$Al(OH)_3$) se situe entre 8 et 9 (Buffle [17]). Pour des pH inférieurs, la charge est globalement positive, pour des pH supérieurs, elle est globalement négative.

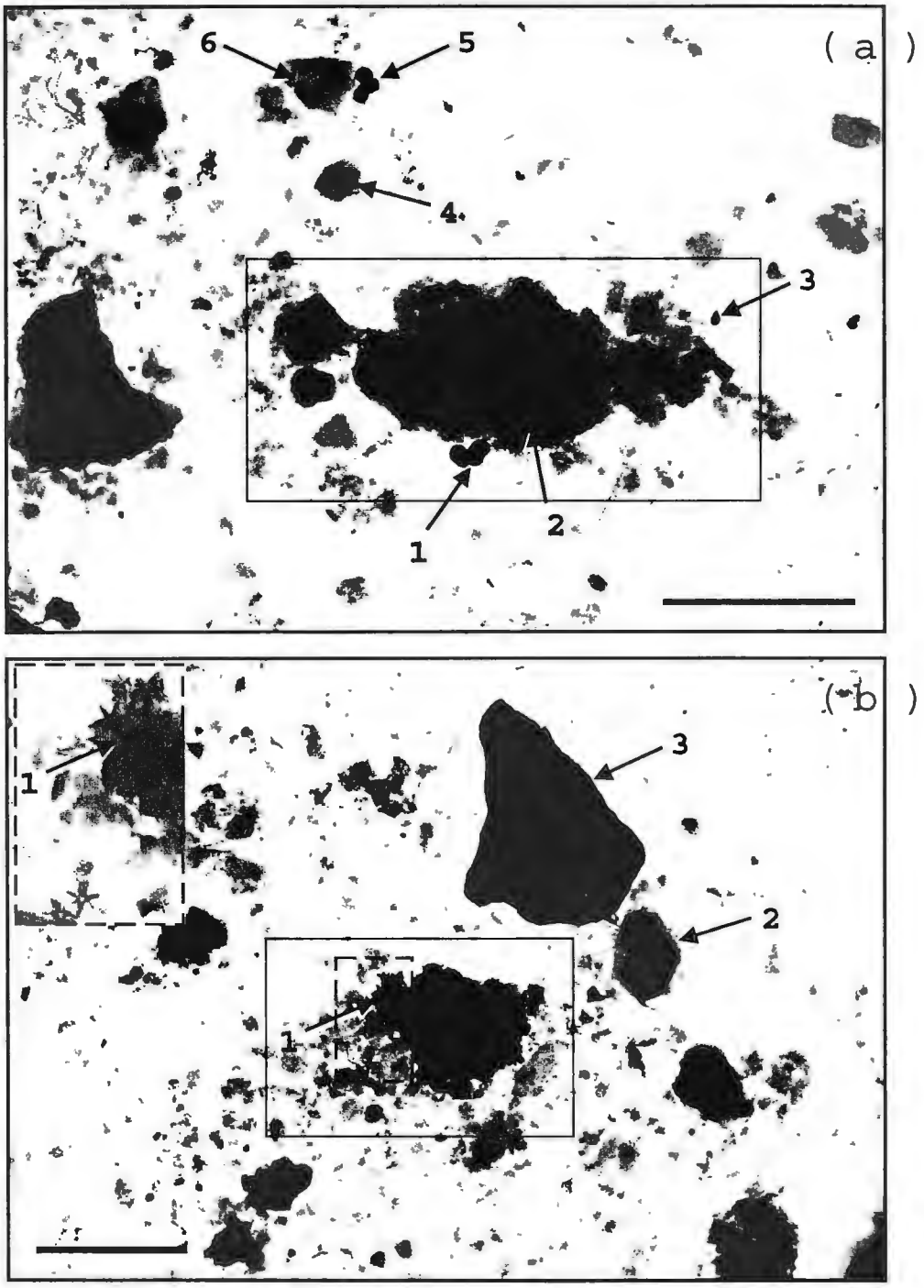



FIG. 6.10 – *Micrographies TEM de deux agrégats de type Argile-FeCa observés à la source de la Noiraigue en périodes de crues. Les entités composants ces agrégats ont été analysés par EDS (tableau 6.3). Barre d'échelle = 2 µm.*

milieu est minéralisé, plus la double couche diminue, ce qui favorise l'agrégation).

La forme adsorbée du fer présente une morphologie très différente des entités du Bied. La configuration en étoile (figure 6.10, b1) témoigne également d'une plus grande cristallinité (forme reliée à une structure organisée). On note également *l'absence totale de l'espèces fibrillaires MO-FeCa.* Ces deux phénomènes peuvent témoigner :

- soit d'un apport extérieur aux eaux du Bied,
- soit de temps de séjours plus longs dans le karst, conduisant à une évolution du fer amorphe vers une phase cristalline,
- soit d'un processus plus complexe de dissolution du fer et d'une reprécipitation du fer dans le karst.

Les apports extérieurs au Bied, même minoritaires (Bouyer *et al.* [15]), ne peuvent être exclus. Néanmoins, la présence du fer dans des amas de grande taille (plusieurs microns), et leur mobilisation rapide par les crues, suggèrent un transport dans des conduits larges à forte perméabilité. Ceci correspondrait plutôt à des infiltrations par les pertes karstiques.

L'évolution du fer amorphe vers une phase plus cristalline est un processus mal défini en milieu naturel et très lent. Des études en laboratoire montrent que la goethite et l'hématite sont généralement les étapes finales de la transformation de la ferrhydrite (Cornell et Schwertmann [24]).

Dans notre cas d'étude, le fer colloïdal pénétrant le karst se présente majoritairement associé à de la matière organique. Rose *et al.* [107] montrent le blocage de la polymérisation du fer par sa complexation avec la matière organique. L'évolution de ce fer colloïdal vers un degré de cristallinité supérieur peut également être inhibée par des conditions physico-chimiques peu favorables lors de son trajet dans le réseau karstique. Si l'on admet une agrégation des particules, suivie d'une sédimentation dans les creux des conduits, alors il est probable que le fer rencontre des conditions anoxiques, entraînant sa dissolution. Le fer peut être d'autre part libéré par la dégradation de la matière organique. Albéric et Lepiller [1] ont étudié l'impact de la dégradation de la matière organique fluviatile (Loire, France) sur la dissolution des calcaires dans un système hydrologique karstique. Ils ont montré la concomitance entre ces deux facteurs dans un système "modèle", où l'eau pénétrant

le karst ne subit aucun mélange. Les mécanismes mis en jeu pour la dégradation de la matière organique sont l'aérobiose ($CH_2O + O_2 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$) et la dénitrification ($\frac{5}{4}CH_2O + NO_3^- \rightarrow \frac{1}{4}H^+ + \frac{1}{2}H_2O + \frac{5}{4}HCO_3^- + \frac{1}{2}N_2$).

Les auteurs supposent la présence d'une faune bactérienne, résidant dans le milieu souterrain et catalysant les réactions. Ils montrent une vitesse de dégradation de la matière organique de l'ordre de 65 $\mu$g/l/h. La concentration moyenne en TOC dans la doline du Voisinage est de 10 mg/l. Si l'on extrapole la vitesse de dégradation de ces auteurs, à notre milieu, l'ensemble de la matière organique serait oxydée en 6 à 7 jours.

Le temps de séjour de l'eau entre la doline et la source de la Noiraigue varient entre 2 et 4 jours (moyennes eaux) et 2 semaines (étiage). Nous avons également vu qu'il peut être plus long pour le fer particulaire qui se dépose (dépendant principalement des conditions hydrologiques; fréquence et intensité des crues). Ces données ne sont toutefois pas directement applicables à notre système, puisque de nombreux facteurs bio-physico-chimiques interviennent (nature et abondance de la biomasse microbienne, température, vitesse d'écoulement, pH ...), ainsi que la nature de la matière organique[14]. Néanmoins, nous ne pouvons écarter cette hypothèse, d'autant plus que la matière organique est associée au fer particulaire, ce qui augmente d'autant plus son temps de séjour dans le karst.

Compte tenu de l'ensemble de ces observations, il est donc fort probable que des processus de dissolution du fer colloïdal aient lieu dans le réseau karstique, que ce soit *par réduction du fer en milieu anoxique ou par oxydation de la matière organique associée au fer colloïdal.*

Ce mécanisme de dissolution peut également justifier la présence de fer particulaire dispersé à la surface des particules argileuses. En effet, le fer libéré n'est pas thermodynamiquement stable. En présence d'oxygène, il précipite de nouveau.

Arias *et al.* [2] ont montré le rôle de la charge de surface négative des argiles sur la précipitation du fer en solution (basification de solutions de $FeCl_3$ en présence de kaolinite). Ils notent une augmentation de la surface spécifique des argiles parallèlement à une diminution de la charge négative, lorsque le fer s'hydrolyse. Ils interprètent ces résultats par une attraction électrostatique entre le fer colloïdal et la surface chargée négativement des argiles. En milieu naturel, dans la matrice rocheuse d'un aquifère sablonneux, Swartz *et al.* [128] ont montré, par microscopie électronique analytique, la présence d'une phase

14. Dans les eaux du Bied, la matière organique prédominante est de type humique, plutôt réfractaire. Nous ne disposons pas de données sur la composition de la matière organique fluviatile, mais il est probable que la part de substances humiques y soit importante.

amorphe d'oxyhydroxyde de fer (de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres), directement associée aux particules argileuses, jouant le rôle de liant entre les argiles. La goethite, prédominante dans le milieu (>95 % du fer total), est regroupée sous la forme d'agrégats dans la matrice. D'autres études en laboratoire montrent l'association privilégiée des argiles avec le fer colloïdal amorphe plutôt que cristallin (Schahabi et Schwertmann [110]).

Nous interprétons donc la présence de cette morphologie particulière du fer particulaire à la surface des argiles (par exemple, particule B1, figure 6.10), par une précipitation du fer au contact des argiles, plutôt que par une agrégation avec un oxyhydroxyde de fer déjà formé. L'origine de ce fer viendrait de la dégradation des espèces colloïdales MOFeCa du Bied dans le réseau karstique.

## 6.5 Conclusions

L'étude du devenir du fer colloïdal provenant des eaux du Bied, au travers du réseau karstique a été soumise à de nombreuses difficultés dont, en premier lieu, la méconnaissance du trajet effectué par les eaux dans le massif calcaire. Néanmoins, la présence d'une seule résurgence, la source de la Noiraigue, a permis de mettre en évidence un comportement ponctuellement non-conservatif du fer dans le réseau karstique.

Sur la base d'un régime hydrique d'étiage, il est apparu clairement une déficience entre la quantité de fer exportée par la source et celle amenée par le Bied (respectivement 12 et 34 mg/l de fer). En étiage, le fer est donc *retenu* dans le massif calcaire. Toutefois, l'étude détaillée de plusieurs crues à la source de la Noiraigue, a montré la capacité du fer à être mobilisé lors de ces événements hydriques exceptionnels. Nous avons pu calculer, lors d'une crue, jusqu'à plus d'une tonne de fer exportée en 10 jours, alors qu'à quantité égale, en période d'étiage, il faudrait de 2 à 3 ans. La rétention de la majorité du flux de fer dans le réseau karstique n'est donc, qu'en partie du moins, temporaire.

La rapidité avec laquelle le fer est mobilisé (similitude des temps du début de l'augmentation du débit et de la concentration totale en fer), indique que le fer exporté en période de crues a vraisemblablement pour origine les conduits de grande perméabilité. Le processus envisagé est celui d'une déposition par sédimentation lorsque l'écoulement est plus lent ou que la morphologie des conduits la favorise. Cette hypothèse est renforcée par une expérience d'agrégation des particules du Bied (échantillonné au niveau de la doline du Voisinage avant leur entrée dans le réseau karstique), qui montre la

capacité des colloïdes inférieurs à 0,5 $\mu$m à former rapidement (de l'ordre de la journée) des agrégats de plusieurs microns. L'augmentation de taille des particules accroît leur vitesse de sédimentation. Lorsque le débit augmente fortement dans les chenaux karstiques, les particules ayant sédimenté sont remises en suspension.

L'application de la microscopie électronique à cette étude a permis de mettre en évidence une transformation du fer colloïdal entre la zone d'infiltration du Bied dans le réseau karstique et la résurgence de la Noiraigue. Plusieurs phénomènes ont été mis en évidence :

- l'absence totale à la source, de l'espèce fibrillaire MO-FeCa, prédominante dans le Bied,
- l'association fer-argile sous la forme d'agrégats de plusieurs microns,
- la présence de fer dans ces agrégats sous la forme d'entités globulaires MO-FeCa, ou une forme plus cristalline et non observée dans le Bied.

Ces observations, ainsi que les conditions de mobilisation de ces colloïdes (observés uniquement en période de crues, et pas en étiage), confirment l'hypothèse d'une sédimentation du fer colloïdal dans le réseau karstique. Le dépôt du fer colloïdal (vraisemblablement associé aux argiles), conduit alors à des conditions physico-chimiques favorables à la dissolution du fer : i) soit par dégradation de la matière organique, ii) soit par la réduction du fer en milieu anoxique. On explique ainsi la disparition de l'espèce fibrillaire MO-FeCa. Conjointement, la contiguïté des argiles privilégie la précipitation du fer à leur surface. L'ensemble de ces observations est schématisé sur la figure 6.11.

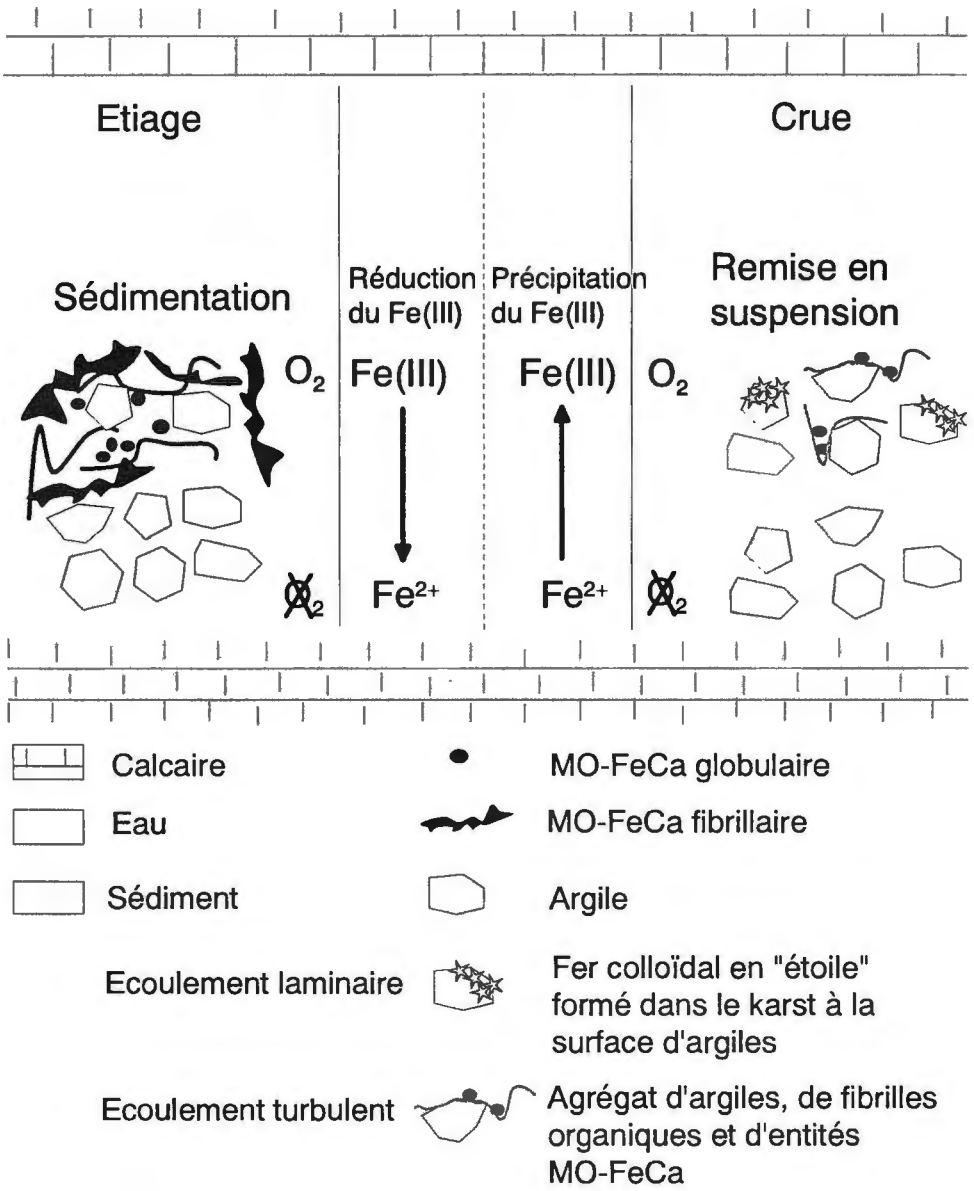



FIG. 6.11 – *Devenir du fer colloïdal dans le réseau karstique entre la doline du Voisinage et la source de la Noiraigue. Les eaux s'écoulent dans des conduits à forte perméabilité. En basses eaux (étiage), le fer colloïdal de type MO-FeCa provenant des eaux du Bied s'associe à des particules d'argiles et sédimente. Les conditions d'anoxie au fond des sédiments favorisent la dissolution des hydroxydes de fer(III). Les ions $Fe^{2+}$ produits diffusent vers la surface et précipitent à nouveau en présence d'oxygène sous la forme d'hydroxydes de fer(III). On forme une nouvelle espèce de fer colloïdal liées à la surface des argiles. En période de fortes eaux (crue), les particules situées à la surface des sédiments sont remises en suspension et sont entraînées vers la source de la Noiraigue.*

# Chapitre 7

# Conclusions générales

Ce travail s'est inscrit dans le cadre du programme PACT[1] financé par le Fonds National suisse pour la Recherche Scientifique. L'objectif de ce programme était de caractériser les paramètres physico-chimiques influençant le transport des colloïdes en milieu karstique. Deux travaux de thèse, menés simultanément, ont découlé de ce programme.

## 7.1 Modélisation du transport des colloïdes

La modélisation du transport des colloïdes a été traitée par Michael Hauns [62] au cours de son travail de thèse au Centre d'Hydrogéologie de l'Université de Neuchâtel. A partir d'un logiciel de simulation numérique de dynamique des fluides, Hauns s'est tout d'abord attaché à mettre en équation, à l'échelle locale (0,1 à 10 m), le mode de circulation de l'eau dans les conduits à forte perméabilité. Les chenaux karstiques ont été découpés en une succession de formes géométriques simples. Dans ce modèle, les colloïdes ont été ensuite introduits sous la forme d'entités sphériques, en suffisamment faibles concentrations pour être distribués de façon isotrope dans l'eau en regime turbulent. On calcule alors l'évolution de la distribution de taille des particules à partir de leur probabilité de sédimentation, S(d). S(d) est fonction de paramètres physiques, tels que la densité et la viscosité du fluide transporteur, l'énergie cinétique du flux turbulent, la taille et la densité des particules et la capacité des colloïdes à adhérer aux parois ($facteur\beta$).

Les résultats des simulations numériques ont montré une bonne adéquation du mode de circulation de l'eau dans les conduits, avec un modèle de laboratoire reproduisant un lac. Les courbes simulées de distribution de tailles

1. PACT : Physico-chemical Aspect of Colloïdal Transport in a karst aquifer.

des particules décrivent correctement l'allure générale des courbes obtenues sur des échantillons de la résurgence karstique (source de la Noiraigue). Un point d'inflexion apparaît dans le modèle correspondant au phénomène de déposition. En milieu naturel, le point d'inflexion distingue le comportement des entités les plus petites sensibles aux variations de pH, de celles plus grandes sensibles aux variations de débit (suggérant des phénomènes de sédimentation/resuspension). La calibration du modèle de déposition avec les résultats du milieu naturel reste cependant limitée par de nombreuses inconnues telles que le facteur $\beta$ pour chaque type de particules rencontrées et les conditions exactes du mode de circulation de l'eau. De plus, parallèlement, à l'étude des facteurs physiques influençant le transport des colloïdes, il est primordial d'y associer leur caractérisation physico-chimique. Ceci a fait l'objet du second travail de thèse initié par le programme PACT et présenté ici.

## 7.2 Devenir du fer colloïdal en réseau karstique

L'unique résurgence du bassin de la Noiraigue a permis l'étude du devenir du fer dans un système karstique.

### 7.2.1 Aspect quantitatif

Les eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts pénètrent le réseau karstique au niveau de la Doline du Voisinage. Elles rejoignent la source de la Noiraigue en empruntant des conduits à forte perméabilité. Le bilan du flux de fer entrant et sortant de l'aquifère karstique a été effectué à partir de mesures globales en solution (ICP-AES) couplées à des mesures de débit, au niveau de la doline et de la résurgence karstique. Ce bilan a permis de mettre en évidence la rétention du fer en période de basses eaux dans le karst. Le suivi de plusieurs crues à la résurgence de la Noiraigue a quant à lui établi la remobilisation du fer avec l'augmentation du débit. Nous avons pu noter le même comportement pour le fer et l'aluminium au moment des crues. Des observations par TEM-EDS sur les colloïdes sortant du karst montrent également une étroite association entre le fer et les argiles au moment des crues. L'ensemble de ces données suggère une agrégation des particules de type MO-FeCa du Bied à des particules d'argiles, facilitant leur sédimentation. La capacité d'agrégation du fer a été confirmée par des expériences menées en laboratoire sur des échantillons du Bied.

### 7.2.2 Transformation du fer colloïdal

La description des associations entre le fer et les argiles par microscopie électronique, entre les eaux du Bied et celles de la Noiraigue, indique également que des processus de transformation du fer colloïdal (dissolution / précipitation) ont vraisemblablement eu lieu. Ces processus sont favorisés par une durée de séjour prolongée des colloïdes de fer dans le réseau karstique et par la sédimentation.

Au terme de cette étude, il apparaît donc que, malgré sa relative petite taille et la courte durée de séjour de l'eau dans le karst (de 2 à 14 jours entre la doline du Voisinage et la source de la Noiraigue), le fer colloïdal est capable de sédimenter dans les conduits karstiques. Il peut être ensuite remobilisé en fonction des conditions hydrodynamiques après avoir subi ou non des transformations physico-chimiques. Les paramètres physico-chimiques du milieu (pH, force ionique) et des entités elles-mêmes (densité, charge de surface) interviennent sur le comportement du fer colloïdal, puisqu'il repose sur sa capacité d'agrégation.

### 7.2.3 Perspectives

La microscopie électronique a été un précieux outil pour la caractérisation des entités colloïdales à l'échelle de la particule individuelle. A notre connaissance, aucune étude ne s'est attachée à décrire le comportement sélectif d'un type de colloïdes dans un système karstique. Les résultats obtenus ouvrent des perspectives importantes au niveau des réactions physico-chimiques, induites ou non par des organismes biologiques, pouvant avoir lieu à l'interface eau / sédiment dans les conduits karstiques. Des investigations sont à envisager dans des cavités accessibles à l'échantillonnage. Les sédiments représentent en effet une zone où des réactions de réduction / oxydation bio-physico-chimiques peuvent avoir lieu et où des polluants adsorbés sur des colloïdes pourraient alors être remis en suspension ou réadsorbés sur des colloïdes nouvellement formés.

Cette étude confirme d'autre part la nécessité de tenir compte de la nature des colloïdes dans la modélisation de leur transport dans les conduits karstiques. En parallèle aux paramètres physiques, la réactivité des particules individuelles, leur capacité d'agrégation jouent un rôle essentiel. La prise en compte de tels processus rendrait nécessaire le couplage avec un modèle géochimique. Néanmoins, des développements expérimentaux, sur le terrain ou en laboratoire, sont encore nécessaires afin d'accroître les connaissances ac-

tuelles sur la réactivité des colloïdes en milieu naturel. C'est pourquoi, en plus de l'étude sur le devenir du fer colloïdal en milieu karstique, cette étude s'est attachée à décrire des processus liés à la physico-chimie des colloïdes.

## 7.3 Formation d'entités mixtes associant matière organique et fer

Le bassin de la Noiraigue est apparu comme un site privilégié pour l'étude de colloïdes organo-minéraux. En effet, les tourbières de la Vallée-des-Ponts délivrent un nombre important de colloïdes d'origine organique qui réagissent avec les minéraux présents. Nous avons étudié plus particulièrement les interactions entre le fer et la matière organique au niveau colloïdal.

### 7.3.1 Distribution statistique

Afin de déterminer la représentativité numérique des espèces colloïdales dans les milieux échantillonnés, nous avons eu recours à des techniques de microscopie électronique analytique (TEM-EDS). Nous avons ainsi pu mettre en évidence la prédominance d'une espèce colloïdale associant matière organique et fer dans les eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts et notée MO-FeCa[2]. L'examen des micrographies a permis de distinguer parmi cette espèce deux morphologies différentes, l'une globulaire (100 à 400 nm) uniquement dans les eaux du Petit Bied drainant les sols tourbeux, l'autre fibrillaire également présente dans les eaux du Grand Bied drainant les sols agricoles.

### 7.3.2 Description des espèces globulaires MO-FeCa

Une étude précédente avait été menée sur le site par Mavrocordatos [87] sur les entités colloïdales de type MO-FeCa globulaires observées dans le Petit Bied. Des images élémentaires obtenues par STEM-EDS montraient un appauvrissement en éléments minéraux (Fe, Ca et Si) au coeur de ces particules. Cet appauvrissement a été interprété comme dû à la présence quasi-exclusive de carbone et d'oxygène au coeur de la particule. Selon les résultats de cette étude, la formation des entités résulterait d'une accumulation de substances inorganiques autour d'un noyau organique.

Par rapport à ces résultats notre étude a confirmé la présence de matière organique dans les entités globulaires de type MO-FeCa. On montre de sur-

2. La notation MO-FeCa distingue les entités colloïdales selon les pourcentages atomiques des éléments mesurés par TEM-EDS; paragraphe 4.2.1.

croit par TEM-EDS et TEM-EELS, que la matière organique est largement prédominante dans ces entités (C + O ~ 90 %) devant les éléments minéraux (Fe + Ca + Si + S + P ~ 10 %). Cette étude confirme également *la distribution non homogène* du fer dans les entités globulaires de type MO-FeCa. Le fer est principalement localisé *en bordure* des entités globulaires. Il se détache de la matière organique sous la forme de *de nanogranules* excluant le carbone. Le coeur de ces entités reste organique.

### 7.3.3 Mode de formation

Afin d'étudier le mode de formation des entités colloïdales de type MO-FeCa, nous avons simulé en laboratoire les conditions de la transition entre le sol tourbeux et le système de drainage. Dans l'eau interstitielle de la tourbe, nous observons des colloïdes organiques globulaires. Entre ces deux zones, le milieu passe de conditions anoxiques et acides (pH = 5,5) à des conditions oxiques et neutres (pH = 6,5). Le système de drainage des sols tourbeux représente donc une zone privilégiée pour la précipitation du fer. La matière organique prédominante dans le milieu étant de type humique, nous avons utilisé pour les expériences, des substances humiques extraits de sols tourbeux et commercialisés par IHSS[3] (Peat Humic Standard). Une solution anoxique mettant en présence acides humiques et $Fe^{2+}$ a été oxygénée en distinguant les cas où $Fe^{2+}$ est initialement complexé aux acides humiques ou non.

Après oxygénation, les observations par TEM-EDS ont confirmé la possibilité de former des agglomérats de fer sur des amas fibrillaires d'acides humiques. La précipitation du fer sur la matière organique est alors fonction de la complexation initiale du $Fe^{2+}$, ce qui indique la probable intervention des groupements fonctionnels complexants de la matière organique humique sur la nucléation du Fe(III). La présence dans la tourbe de colloïdes organiques complexant le fer, indique le même mécanisme lorsque le milieu s'oxygène dans le drain.

### 7.3.4 Interactions entre le fer et la matière organique

On a montré en milieu naturel et en laboratoire le rôle de la matière organique comme site de nucléation lors de la précipitation du fer. Paradoxalement, la matière organique intervient également dans la limitation de la précipitation du fer. Dans les eaux du système de drainage, en milieu oxygéné et proche de la neutralité, le fer particulaire (>0,2 $\mu$m) ne représente

3. IHSS : International Humic Substances Society.

qu'environ 25 % du fer total. La nature humique de la matière organique majoritairement présente, est vraisemblablement à l'origine de cette apparente contradiction. Elle possède en effet des caractéristiques physico-chimiques capables d'expliquer ces phénomènes; d'une part sa capacité à complexer le fer sous la forme dissoute et d'autre part sa capacité à s'agréger pour former des colloïdes organiques de plus grandes dimensions, pouvant servir de support à la précipitation du fer. La limitation du processus de polymérisation du fer sur la matière organique (le fer forme des nanogranules qui ne recouvre pas la surface des entités globulaires MO-FeCa) peut provenir également de l'adsorption de molécules organiques sur le nucleus de fer formé.

### 7.3.5 Perspectives

Par rapport à l'étude précédente menée par Mavrocordatos sur les entités MO-FeCa ou par d'autres auteurs sur des entités similaires (Tipping *et al.* [134][4]) notre étude confirme l'importance de la matière organique dans la morphologie et dans la distribution non homogène du fer dans les entités globulaires de type MO-FeCa. Des interrogations restent cependant en suspend telles que :

1. la nature exacte de la matière organique mise en jeu,
2. le mode de reproduction d'entités globulaires de matières organiques en laboratoire,
3. les interactions mises en jeu entre le fer et la matière organique.

1) Bien que l'on ait démontré la prédominance de la matière organique de type humique, dans les eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts, aucune preuve n'a pu être apportée sur la nature de la matière organique impliquée dans les entités MO-FeCa. Des indications comme leur capacité à complexer les cations, leurs tailles, leur prédominance et leur capacité à former des sphéro-colloïdes en font cependant des acteurs privilégiés par rapport à la matière organique de type polysaccharides ou protéines. Cela souligne néanmoins une lacune dans la détermination du type de matière organique au niveau de la particule individuelle. Par microscopie électronique, il est

4. Des particules d'hydroxyde de fer amorphes, similaire aux entités du Bied ont été observées par Tipping *et al.* [134] dans un lac eutrophe. Ils montrent que leur morphologie dépend de la présence dans le milieu de matière particulaire. Si cette matière particulaire est absente, le fer précipite sous la forme d'amas fibrillaires d'hydroxyde de fer faiblement cristallins. L'origine de cette matière particulaire n'a pu être déterminée mais des organismes vivants ne semblent pas être impliqués; paragraphe 4.2.2.

possible de distinguer les polysaccharides à partir de marqueurs spécifiques (protéïnate d'argent). Des essais de marquage au protéïnate d'argent ont été effectués sur des substances humiques extraites du milieu naturel (standard IHSS). Les substances humiques semblent cependant sensibles au traitement chimique lors du marquage. Des développements pourraient être envisagés sur la mis au point de marqueurs spécifiques pour les substances humiques. Ils pourraient être appliqués à de nombreux systèmes naturels.

2) Les perturbations subies par les substances humiques lors de leur purification et lyophilisation peuvent être à l'origine de changement dans leur configuration spatiale. Cela montre les limites de l'utilisation de modèles de laboratoire. Quoique nécessaires pour simplifier des systèmes naturels généralement complexes et non totalement caractérisés, ils peuvent introduire des biais.

Pour s'assurer de la morphologie globulaire initiale de la matière organique, nous avions envisagé de faire des expériences en laboratoire à partir d'échantillon du sol tourbeux. Nous avons cependant rencontré des difficultés au niveau de l'échantillonnage de la tourbe et du maintient des conditions d'anoxie. Afin d'obtenir des échantillons reproductibles sur plusieurs expériences, nous avons extrait une carotte du sol tourbeux de "grande" dimension (diamètre 17 cm, hauteur 80 cm). Pour éviter tout contact avec l'air lors de l'échantillonnage et toute contamination par des métaux au cours du stockage, l'extraction a été effectuée à l'aide d'un tube en plastique coupé en biais aux extrémités pour faciliter la pénétration dans le sol. Tout de suite après l'extraction, les extrémités ont été bouchées avec une couche épaisse de paraffine. La colonne de tourbe extraite ne contenant pas assez d'eau, nous y avons fait circuler de l'eau désionisée préalablement désoxygénée. Malgré les précautions prises, l'eau extraite de la colonne était déjà faiblement oxygénée. Il ne nous a donc pas été possible de suivre l'effet de l'oxygénation du milieu tourbeux sur la précipitation du fer. Néanmoins, des observations par TEM-EDS ont montré la présence d'entités globulaires où le fer et la matière organique étaient présents. Ces entités ont des contours plus irréguliers que les entités MO-FeCa du Bied et un diamètre plus large. De plus, si l'on continue à oxygéner ce milieu dans les mêmes conditions que les synthèses effectuées en laboratoire (oxygénation progressive au contact de l'air atmosphérique et à la lumière du jour), on observe que leur diamètre diminue et que leur forme devient plus régulière. Ces données sont difficiles à interpréter puisque les conditions d'oxygénation du milieu dans la colonne de tourbe n'ont pu être contrôlée. On peut éventuellement mettre en cause par la suite, dans le bloc de synthèse, l'effet de la lumière sur la réduction du fer par les humiques (Voelker *et al.* [143]). Cela pourrait expliquer la réduction de taille

des entités observées ainsi que la limitation du processus de précipitation du fer sur la matière organique. Des études complémentaires pourraient être envisagées sur l'effet de la lumière sur la précipitation du fer en présence de substances humiques.

3) Alors qu'il existe des modèles théoriques pour décrire l'adsorption de la matière organique sur des (oxy)hydroxydes de Fe(III), la littérature ne décrit pas le rôle de la matière organique comme site de nucléation. La meilleure connaissance de ce rôle et de la structure des entités colloïdales associant matière organique et fer, permettrait de mieux comprendre la réactivité chimique de ces entités. Des paramètres comme la charge de surface, qui influence aussi bien leur mode de transport que leur capacité d'adsorption de polluants, pourraient être estimés.

Pour atteindre des informations au niveau des liaisons interatomiques, des techniques par spectroscopie d'absorption X (EXAFS: Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ou par diffusion de la lumière pourraient être utilisées. La spectrométrie d'absorption X permet la détermination du type de liaisons atomiques mis en jeu. On pourrait mettre en évidence les sites de nucléation sur la matière organique (liaisons C-O-Fe des groupements carboxyliques ou phénoliques?) ou l'arrangement atomique dans les nanogranules de fer (hydroxydes de Fe(III)?). La diffusion de la lumière permet quant à elle le calcul de la dimension fractale au niveau nanométrique. Cela permettrait de mieux connaître les conditions lors de la croissance des nanogranules de fer dans les entités globulaires de type MO-FeCa. En particulier, dans l'hypothèse d'hydroxydes de fer, savoir si la polymérisation s'effectue indépendamment des sites de nucléation organique. Des mesures de diffusion de la lumière ont été effectuées en collaboration avec Armand Masion du Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement (CEREGE) de l'Université d'Aix-Marseille III sur des entités associant matière organique et fer obtenues par synthèse (mode de préparation décrit au paragraphe 5.3). Nous avons effectué deux type de synthèses, l'une à pH = 5 et l'autre à pH = 6,5. Malheureusement, seules des mesures de diffusion de la lumière sur des échantillons obtenus à pH = 5 ont pu être effectuées. Nous nous sommes alors aperçu par microscopie électronique que les résultats de la synthèse ont donné lieu à la précipitation du fer indépendamment de la matière organique (résultats similaire au cas de la synthèse 2 décrite au paragraphe 5.3). Alors que nous espérions à pH = 5, avoir un renforcement de l'aspect globulaire de la matière organique[5], nous nous sommes

5. Différents auteurs dont Ghosh et Schnitzer [48] ont mis en évidence les modifications de la configuration spatiale des substances humique avec le pH, la force ionique et la

probablement heurté au fait qu'à ce pH, le pouvoir complexant de la matière organique diminue. Bien que renforçant nos observations sur la nécessité de la complexation initiale du fer sur la matière organique, cette expérience ne nous a pas permis de conclure sur l'arrangement atomique du fer par rapport au carbone dans les nanogranules. Ces techniques (EXAFS, diffusion de la lumière) restent néanmoins prometteuses, soit sur des milieux de synthèse reproduisant correctement les phénomènes du milieu naturel, soit directement sur des échantillons du milieu naturel. Cette dernière approche bien que très attractive est plus délicate à mettre en oeuvre compte tenu de l'hétérogénéité du milieu. On obtient par EXAFS ou diffusion de la lumière un signal sur la globalité d'un échantillon. Cela nécessiterait donc l'extraction sélective des entités à étudier.

La microscopie électronique a été un précieux outil pour étudier le comportement sélectif d'un type d'entités colloïdales en milieu naturel. Des indications inédites ont pu être obtenues sur la descriptions d'entités colloïdales mixtes associant matière organique et fer, ainsi que sur leur évolution dans un réseau karstique. La figure 7.1 reprend les différents résultats obtenus au cours de cette étude.

concentration en matière organique. Ils montrent la capacité des substances humiques à former des "sphéro-colloïdes" rigides pour des concentrations élevées en matière organique, un pH faible et une force ionique élevée.

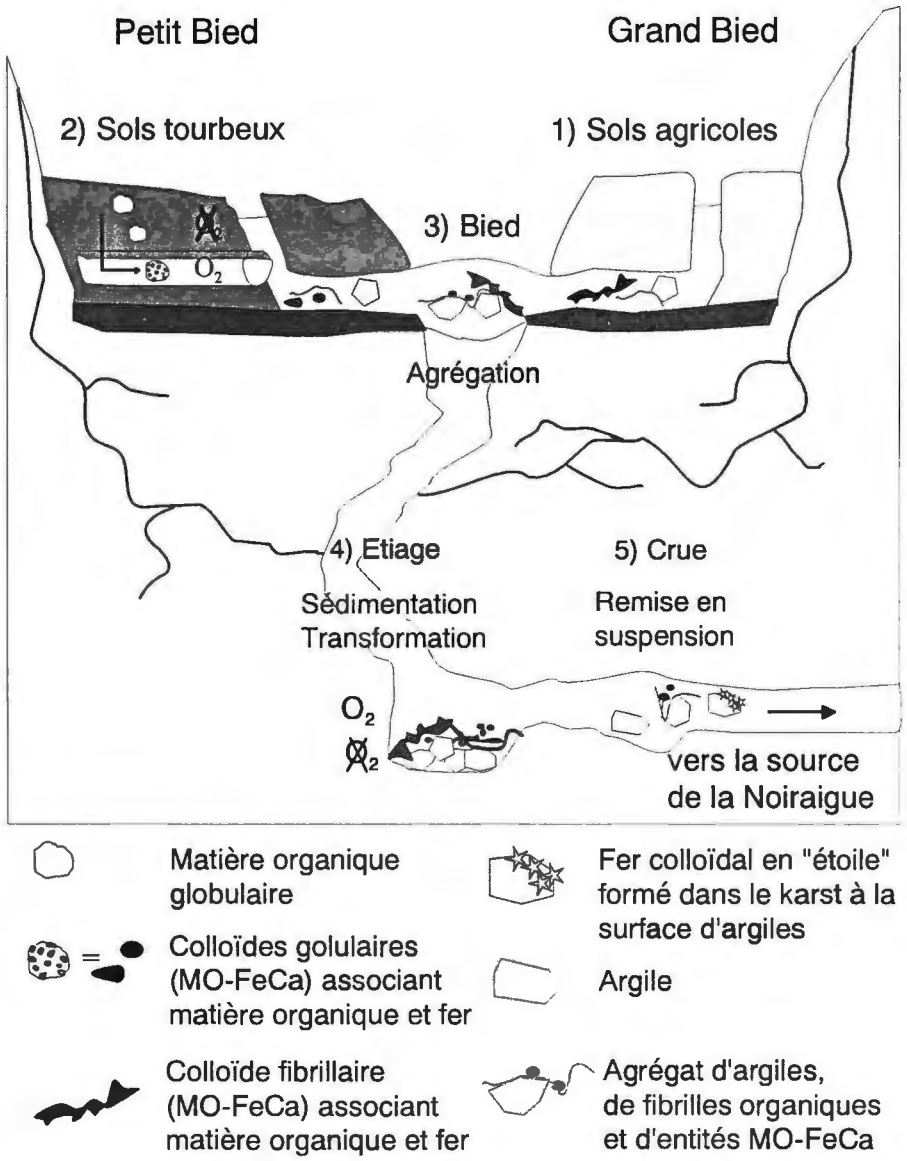



FIG. 7.1 *La rivière "le Bied" collecte les eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts avant de pénétrer le réseau karstique. Le fer colloïdal est associé à la matière organique 1) sous une forme globulaire (Petit Bied), 2) sous une forme fibrillaire (Grand Bied). 3) Des agrégats associant des particules d'argiles aux différentes formes colloïdales du fer se forment. 4) Le flux laminaire de l'eau en période d'étiage, favorise la sédimentation dans les points bas des conduits. Le fer colloïdal est ainsi retenu dans le réseau karstique. Des réactions de dissolution / précipitation du fer au niveau des sédiments provoquent la disparition partielle des colloïdes de fer du Bied et l'apparition de nouvelles espèces. 5) Lors d'épisodes de crues, le régime turbulent de l'eau entraîne une remise en suspension des particules, qui sont ensuite transportées jusqu'à la source de la Noiraigue. L'apparition du fer colloïdal est alors fonction du débit.*

# Bibliographie


[1] P. Albéric and M. Lepiller. Oxydation de la matière organique dans un système hydrologique karstique alimenté par des pertes fluviales (Loiret, France). *Water Res.*, 32:2051–2064, 1998.

[2] M. Arias, M.T. Barral, and F. Diaz-Fierros. Effects of iron and aluminum oxides on the colloidal and surface properties of kaolin. *Clays Clay Miner.*, 43:406–416, 1995.

[3] M. Arias, M.T. Barral, and F. Diaz-Fierros. Effects of associations between humic acids and iron or aluminium on the flocculation and aggregation of kaolin and quartz. *Eur. J. Soil Sci.*, 47:335–343, 1996.

[4] O. Atteia, S. Gogniat, and R. Kozel. Apport de l'hydrogéologie, de la géophysique et des essais de traçage à la connaissance de l'aquifère karstique de la Noiraigue (Jura neuchâtelois, Suisse). *Bull. Hydrogéol. Univ. Neuchâtel, Suisse*, 15:33–61, 1996.

[5] O. Atteia and R. Kozel. Particle size distributions in waters from a karstic aquifer: from particles to colloids. *J. Hydrol.*, 201:102–119, 1997.

[6] K. Bachhuber and D. Frösch. Melamine resins, a new class of water-soluble embedding media for electron microscopy. *J. Microsc.*, 30:1–9, 1983.

[7] S. Banwart, S. Davies, and W. Stumm. The role of oxalate in accelerating the reductive dissolution of hematite ($\gamma - Fe_2O_3$) by ascorbate. *Colloids Surf.A*, 39:303–309, 1989.

[8] B.M. Bartschat, S.E. Cabaniss, and F.M.M. Morel. Oligoelectrolyte model for cation binding by humic substances. *Env. Sci. Technol.*, 26:284–294, 1992.

[9] C.L. Bascomb, C.F. Banfield, and G.O. Bruton. Characterization of peaty materials from organic soils (Histosols) in England and Wales. *Geoderma*, 19:131–147, 1977.

[10] M.V. Biber, M.D.S. Afonso, and W. Stumm. The coordination chemistry of weathering: 4) inhibition of the dissolution of oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58:1999–2010, 1994.

[11] G. Bondietti, J. Sinniger, and W. Stumm. The reactivity of Fe(III)hydroxides: effects of ligands in inhibiting the dissolution. *Colloids Surf. A*, 79:157–167, 1993.

[12] M. Bonneau and B. Souchier. *Pédologie 2: Constituants et Propriétés du Sol.* Masson, Paris; 459 pp, 1979.

[13] Y. Bouyer. Dynamisme du fer depuis les marais et les tourbières de la Vallée-des-Ponts, jusqu'à la résurgence de la Noiraique. 1 : Mobilisation et immobilisation du fer dans la pédosphère de la Vallée-des-Ponts. *Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles*, soumis, 1999.

[14] Y. Bouyer and B. Kubler. Hétérogénéité chimique et hydrologique des eaux souterraines d'un karst du Haut-Jura neuchâtelois, Suisse. *J. Hydrol.*, 54:315–339, 1981.

[15] Y. Bouyer, J.-J. Miserez, and M. Pochon. Inventaire géochimique et bilan du fer dans le sol et les eaux du karst jurassien : état, importance, déplacements. Technical report, Laboratoire de Pédologie, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1978.

[16] A. Bricaud, A. Morel, and L. Prieur. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. *Limnol. Oceanogr.*, 26:43–53, 1981.

[17] J. Buffle. *Complexation Reactions in Aquatic Systems: an Analytical Approach.* Ellis Horwood Limited, Chichester, 692 pp, 1988.

[18] J. Buffle, P. Deladoey, J. Zumstein, and W. Haerdi. Analysis and characterization of natural organic matters in freshwaters I. Study of analytical techniques. *Schweiz. Z. Hydrol.*, 44:325–362, 1982.

[19] A.J. Cameron and P.S. Liss. The stabilization of "dissolved" iron in freshwaters. *Water Res.*, 18:179–185, 1984.

[20] G. Castany. *Principes et Méthodes de l'Hydrogéologie.* Dunod, Paris, 236 pp, 1982.

[21] Y. Chen and M. Schnitzer. Sizes and shapes of humic substances by electron microscopy. In M.H.B. Hayes, P. McCarthy, R.L. Malcolm, and R.S. Swift, editors, *Humic Substances II. In search of structure*, pages 621–638. J. Wiley and Sons, New-York, 1989.

[22] C. Chenu. Communication personnelle. INRA, Centre de Versailles, France.

[23] R.H. Collienne. Photoreduction of iron in the epilimnion of acidic lakes. *Limnol. Oceanogr.*, 28:83–100, 1983.

[24] R.M. Cornell and U. Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurence and Uses.* VCH, Weinheim, 573 pp, 1996.

[25] C. Couture, D. Mavrocordatos, O. Atteia, and D. Perret. The genesis and transformation of organo-mineral colloids in a drained peatland area. *Phys. Chem. Earth*, 23:153–157, 1998.

[26] A.J. Craven, H. Kejian, and T.N. Baker. The use of peels for the study of precipitate complexes in hsla steels. In *Inst. Phys. Conf. Ser.* Electron Microscopy and Analysis Group Conference, EMAG97; Cambridge, 1997.

[27] W. Davison and R. De Vitre. Iron particles in freshwater. In J. Buffle and M. P. van Leeuwen, editors, *Environmental particles, Vol 1*, pages 315–335. Lewis Publisher, Chelsea, 1992.

[28] H. de Haan, R.I. Jones, and K. Salonen. Abiotic transformations of iron and phosphate in humic lake water revealed by double-isotope labeling and gel filtration. *Limnol. Oceanogr.*, 35:491–497, 1990.

[29] E.T. Degens and V. Ittekkot. In situ metal-staining of biological membranes in sediments. *Nature*, 298:262–264, 1982.

[30] C. Degueldre, B. Baeyens, W. Görlich, J. Riga, J. Verbist, and P. Stadelmann. Colloids in water from a subsurface fracture in a granitic rock, Grimsel test site, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53:603–610, 1989.

[31] S. Deiana, C. Gessa, B. Manunza, R. Rausa, and V. Solinas. Iron(III) reduction by natural humic acids: a potentiometric and spectroscopic study. *Eur. J. Soil Sci.*, 46:103–108, 1995.

[32] K.M. Derjaguin and L. Landau. *Acta Physicochim. USSR*, 14:633, 1941.

[33] R.A. Dobbs, R.H. Wise, and R.B. Dean. The use of ultra-violet absorbance for monitoring the total organic carbon content of water and wastewater. *Wat. Res.*, 6:1173–1180, 1972.

[34] N. Doerfliger. *Advances in Karstic Groundwater Protection Strategy from the Artificial Tracing Tests Analysis and Multiattributes Vulnerability Mapping (EPIK Method).* PhD thesis, Université de Neuchâtel, 1996.

[35] N. Doerfliger and F. Zwahlen. EPIK, méthode de cartographie de la vulnérabilité des aquifères karstiques pour la délimitation des zones de protection. In *12th International Congress of Speleology, (Suisse)*, 10 - 17 août 1997.

[36] D.A. Dzombak and F.M.M Morel. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide.* Wiley, New York, 393 pp, 1990.

[37] EDAX International. *DX-4 Users Manual*, 1993.

[38] A.P. Edwards and J.M. Bremner. Microaggregates in soils. *J. Soil Sci.*, 18:64–73, 1967.

[39] R.F. Egerton. *Ultramicroscopy*, 4:169, 1979.

[40] R.F. Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope.* Plenum Press, New York, first edition, 410 pp, 1986.

[41] J.H. Ephraim. Iron interaction with a soil fulvic acid: studies via potentiometric titrations, ultrafiltration and dialysis techniques. *Ghana J. Chem.*, 1:300–312, 1992.

[42] J.H. Ephraim and J.A. Marinsky. Ultrafiltration as a technique for studying metal-humate interactions: studies with iron and copper. *Anal. Chim. Acta*, 232:171–180, 1990.

[43] M. Filella, J. Buffle, and G.G. Leppard. Characterization of submicron colloids in freshwaters: evidence for their bridging by organic structures. *Wat. Sci. Tech.*, 27:91–102, 1993.

[44] A. Foucault and J.F. Raoult. *Dictionnaire de géologie.* Masson, Paris, quatrième édition, 324 pp, 1995.

[45] D.A. Francko and R.T. Heath. UV-sensitive complex phosphorus : association with dissolved humic material and iron in a bog lake. *Limnol. Oceanogr.*, 27:564–569, 1982.

[46] J.-D. Gallandat and J.-M. Gobat. Les tourbières neuchâteloises : bilan scientifique. Technical report, Laboratoires d'écologie végétale, Université de Neuchâtel, 1987.

[47] C. Gerard, R. Njomgang, and R.P. Hugel. Complexes du fer(III) avec des molécules modèles d'acides humiques de synthèse. Essai d'interprétation de titrages protométriques. *Sci. Sol*, 28:161–174, 1990.

[48] K. Ghosh and M. Schnitzer. Macromolecular structures of humic substances. *Soil Sci.*, 129:266–276, 1980.

[49] C.R. Gibbs. Characterization and application of ferrozine iron reagent as ferrous iron indicator. *Anal. Chem.*, 48:1197–1201, 1976.

[50] J. Gibert, R. Laurent, and I. Mueller. L'écosytème karstique du massif de Dorvan (Torcieu, Ain, France) VI. Analyse hydrochimique et hydrobiologique d'une crue de printemps au niveau de l'exutoire principal. *Bull. Hydrogéol. Univ. Neuchâtel, Suisse*, 5:71–90, 1984.

[51] J.-M. Gobat, M. Aragno, and W. Matthey. *Le Sol Vivant. Bases de Pédologie. Biologie des Sols.* Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 519 pp, 1998.

[52] J.-M. Gobat, P. Grosvernier, and Y. Matthey. Les tourbières du Jura suisse : Milieux naturels, modifications humaines, caractères des tourbes, potentiel de régénération. Technical report, Actes de la Société Jurassienne d'Emulation, Porrentruy, 1986.

[53] S. Gogniat. Etude des infiltrations rapides de l'aquifère de la Noiraigue (Neuchâtel, Suisse). Master's thesis, Centre d'Hydrogéologie, Université de Neuchâtel, 1995.

[54] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Rosnig, C.E. Lyman, C. Fiori, and E. Lifshin. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.* Plenum Press, New York, 820 pp, 2nd Edition, 1992.

[55] A.-M. Gounot. Ecologie microbienne des eaux et sédiments souterrains. *Hydrogéologie*, 3:239–248, 1991.

[56] A.-M. Gounot. Microbial ecology of groundwaters. In *Groundwater Ecology*, pages 189–215. Academic Press, 1994.

[57] I.C. Grieve. Concentrations and annual loading of dissolved organic matter in a small moorland stream. *Freshwater Biol.*, 14:533–537, 1984.

[58] B. Gu, T.L. Mehlhorn, L. Liang, and J.F. McCarthy. Competition adsorption, displacement and transport of organic matter on iron oxide: I. Competitive adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60:1943–1950, 1996.

[59] B. Gu, T.L. Mehlhorn, L. Liang, and J.F. McCarthy. Competition adsorption, displacement and transport of organic matter on iron oxide: II. Displacement and transport. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60:2977–2992, 1996.

[60] B. Gu, J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang, and J.F. McCarthy. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Env. Sci. Technol.*, 28:38–46, 1994.

[61] T.F. Guetzloff and J.A. Rice. Does humic acid form a micelle? *Sci. Tot. Environ.*, 152:31–35, 1994.

[62] M. Hauns. *Modeling tracer and particle transport under turbulent flow conditions in karst conduits systems.* PhD thesis, Université de Neuchâtel, 1999.

[63] P.-Y. Jeannin and A.D. Grasso. Recharge respective des volumes de roche peu perméable et des conduits karstiques, rôle de l'épikarst. *Bull. Hydrogéol. Univ. Neuchâtel, Suisse*, 14:95–111, 1995.

[64] R.I. Jones, P.J. Shaw, and H. De Haan. Effects of dissolved humic substances on the speciation of iron and phosphate at different pH and ionic strength. *Env. Sci. Technol.*, 27:1052–1059, 1993.

[65] D. Kamenski and V. Nenov. Kinetics of ferrous-iron oxidation by *T.Ferrooxidans*. *Oxid. Comm.*, 20:606–612, 1997.

[66] Université de Neuchâtel Laboratoires d'Ecologie Végétale. Etude des zones tourbeuses de la vallée-des-ponts-de-martel. rapport final. Technical report, Syndicat d'améliorations foncières, Brot-Plamboz et Office Fédéral de l'Environnement, des Forêts et du Paysage, Berne, 1992.

[67] P. Laszlo. Chemical reactions on clays. *Science*, 235:1473–1477, 1987.

[68] G.G. Leppard. Evaluation of electron microscope techniques for the description of aquatic colloids. In J. Buffle and M. P. van Leeuwen, editors, *Environmental particles, Vol 1*, pages 231–289. Lewis Publisher, Chelsea, 1992.

[69] G.G. Leppard, J. Buffle, and R. Baudat. A description of the aggregation properties of aquatic pedogenic fulvis acids. *Wat. Res.*, 20:185–196, 1986.

[70] A. Lerman. *Geophysical Processes Water and Sediment Environments.* Wiley and Sons, New York, 481 pp, 1979.

[71] L. Liang, J.A. McNabb, J.M. Paulk, B. Gu, and J.F. McCarthy. Kinetics of Fe(II) oxygenation at low partial pressure of oxygen in the presence of natural organic matter. *Env. Sci. Technol.*, 27:1864–1870, 1993.

[72] L. Liang and J.J. Morgan. Coagulation of iron oxide particles in the presence of organic materials. In D.C. Melchior and R.L. Basset, editors, *Chemical modeling of aqueous systems II*, pages 293–308. ACS symposium series, Washington, 1990.

[73] C.-P. Lienemann. *Associations entre phases minérales de fer et de manganèse, polluants anthropogéniques et biota en milieu lacustre : Mise en évidence par microscopie électronique.* PhD thesis, Université de Lausanne, 1997.

[74] C.-P. Lienemann, A. Heissenberger, G.G. Leppard, and D. Perret. Optimal preparation of water samples for the examination of colloidal material by transmission electron microscopy. *Aquat. Microb. Ecol.*, 14:205–213, 1998.

[75] C.-P. Lienemann, D. Mavrocordatos, and D. Perret. Enhanced visualisation of polysaccharides from aqueous suspensions. *Mikrochim. Acta*, 126:123–129, 1997.

[76] C.-P. Lienemann, M. Monnerat, J. Dominik, and D. Perret. Identification of stoichiometric iron-phosphorus colloids produced in an entrophic lake. *Aquat. Sci.*, 61:133–149, 1999.

[77] L. Lijklema. Interaction of orthophosphate with Iron(III) and aluminum hydroxides. *Amer. Chem. Soc.*, 14:537–541, 1980.

[78] J.C. Lobartini, G.A. Orioli, and K.H. Tan. Characteristics of soil humic acid fractions separated by ultrafiltration. *Commun. Soil Sci. Anal.*, 28:787–796, 1997.

[79] D.R. Lovley. Microbial Fe(III) reduction in subsurface environments. *FEMS Microbiol. Rev.*, 20:305–313, 1997.

[80] G.W. Luther, J.E. Kostka, T.M. Church, B. Sulzberger, and W.Stumm. Seasonal iron cycling in the salt-marsh sedimentary environment : the importance of ligand complexes with Fe(II) and Fe(III) in the dissolution of Fe(III) mineral and pyrite, respectively. *Mar. Chem.*, 40:81–103, 1992.

[81] G.W. Luther, P. Ann Shellenbarger, and P.J. Brendel. Dissolved organic Fe(III) and Fe(II) complexes in salt marsh porewaters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60:951–960, 1996.

[82] J. Lyklema. Surface chemistry of colloids in connection with stability. In K.J. Ives, editor, *The Scientific Basis of Flocculation*, pages 3–36. Sijthoff and Noordhoff, Dordrecht, Pays-Bas, 1978.

[83] A. Mangin. Structure et fonctionnement des aquifères karstiques : les concepts et les approches. In *12th International Congress of Speleology, (Suisse)*, 10 - 17 août 1997.

[84] S. Manns. Molecular recognition in biomineralization. *Nature*, 332:119–124, 1988.

[85] Y. Matthey. Communication personnelle. Ecoconseil, La Chaux-de-Fond, Suisse.

[86] F. Maurice, L. Meny, and R. Tixier. *Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage.* Editions de Physique, Les Ulis, 534 pp, 1991.

[87] D. Mavrocordatos. *Développement de la microscopie électronique analytique pour la caractérisation physico-chimique de colloïdes aquatiques.* PhD thesis, Université de Lausanne, 1997.

[88] D. Mavrocordatos and D. Perret. Quantitative and qualitative characterization of aquatic iron oxyhydroxide particles by EF-TEM. *J. Microsc.*, 191:83–90, 1998.

[89] J. F. McCarthy and L. Shevenell. Processes controlling coloid composition in a fractured and karstic aquifer in eastern Tennessee, USA. *J. Hydrol.*, 206:191–218, 1998.

[90] J. F. McCarthy and J. M. Zachara. Subsurface transport of contaminants. *Env. Sci. Technol.*, 23:496–502, 1989.

[91] D.M. McKnight, B.A. Kimball, and K.E. Bencala. Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream. *Science*, 240:637–640, 1988.

[92] J.W. McMahon. The annual and diurnal variation in the vertical distribution of acidic-soluble ferrous and total iron in a small dimictic lake. *Limnol. Oceanogr.*, 14:357–362, 1969.

[93] T.R. Moore. Dissolved iron and organic matter in northern peatlands. *Soil Sci.*, 145:70–77, 1988.

[94] G. Morel. Etude hydrogéologique du bassin de la source de la Noiraigue (Jura suisse). Technical report, Centre d'hydrogéologie, Université de Neuchâtel, 1976.

[95] M. Okumura, Y. Seike, K. Fujinaga, and K. Hirao. In situ preconcentration method for Iron(II) in environmental water samples using solid phase extraction followed by spectrophotometric determination. *Anal. Sci.*, 13:231–235, 1997.

[96] C.R. O´Melia and C.L. Tiller. Physicochemical aggregation and deposition in aquatic environments. In J. Buffle and M. P. van Leeuwen, editors, *Environmental particles, Vol 2*, pages 353–386. Lewis Publisher, Chelsea, 1992.

[97] R.L. Parfitt, R.J. Atkinson, and R. St C. Smart. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39:837–841, 1975.

[98] V.M. Parikh. *Absorption Spectroscopy of Organic Molecules.* Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 325 pp, 1974.

[99] E.M. Perdue and K.C Beck. Organic complexes of iron and aluminium in natural waters. *Nature*, 260:418–420, 1976.

[100] D. Perret, G.G. Leppard, M. Müller, N. Belzile, R. De Vitre, and J. Buffle. Electron microscopy of aquatic colloids : non-perturbing preparation of specimens in the field. *Wat. Res.*, 25:1333–1343, 1991.

[101] D. Perret, M.E. Newman, J.-C. Nègre, Y. Chen, and J. Buffle. Submicron particles in the Rhine river - I. Physico-chemical characterization. *Wat. Res.*, 28:91–106, 1994.

[102] P. Person, N. Nilson, and S. Sjöberg. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 177:263–275, 1996.

[103] M. Petrovic and M. Kastelan-Macan. The uptake of inorganic phosphorus by insoluble metal-humic complexes. *Wat. Sci. Tech.*, 34:253–258, 1996.

[104] J.M. Reid, M.S. Cresser, and D.A. MacLeod. Observations on the estimation of total organic carbon from UV absorbance for an unpolluted stream. *Wat. Res.*, 14:525–529, 1980.

[105] A.W. Robards and A.J. Wilson. *Procedures in Electron Microscopy.* J.Wiley and Sons, Chichester, 2 volumes, 1993.

[106] J. Rose, A. Manceau, J.-Y. Bottero, A. Masion, and F. Garcia. Nucleation and growth mechanisms of Fe oxihydroxide in the presence of $PO_4$ ions. 1. Fe K-edge EXAFS study. *Langmuir*, 12:6701–6707, 1996.

[107] J. Rose, A. Vilge, G. Olivié-Lauquet, A. Masion, C. Frechou, and J.-Y. Bottero. Iron speciation in natural organic matter colloids. *Colloids Surf. A*, 136:11–19, 1998.

[108] B.W. Rossiter and J.F. Hamilton. *Physical Methods of Chemistry. Volume IV, Microscopy.* J.Wiley and Sons, New York, 539 pp, 1991.

[109] P.H. Santschi, E. Balnois, K.J. Wilkinson, J. Zhang, and J. Buffle. Fibrillar polysaccharides in marine macromolecular organic matter as imaged by atomic force microscopy and transmission electron microscopy. *Limnol. Oceanogr.*, 43:896–908, 1998.

[110] S. Schahabi and U. Schwertmann. Der Einfluss von synthetischen Eisenoxiden auf die aggregation Zweier Loessboedenhorizonte. *Z. Pflanzenernäh. Bodenk.*, 125:193–204, 1970.

[111] M. Schnitzer. Humic-fulvic acid relationships in organic soils and humification of the organic matter in these soils. *Can. J. Soil Sci.*, 47:245–250, 1967.

[112] M. Schnitzer. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:75–81, 1969.

[113] P.J. Shaw. The effect of pH, dissolved humic substances, and ionic composition on the transfer of iron and phosphate to particulate size fractions in epilimnetic lake water. *Limnol. Oceanogr.*, 39:1734–1743, 1994.

[114] W. Shotyk. Review of the inorganic geochemistry of peats and peatland waters. *Earth-Sci. Rev.*, 25:95–176, 1988.

[115] L. Sigg and W. Stumm. The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite ($\alpha - FeOOH$) surface. *Colloids Surf.A*, 2:101–117, 1981.

[116] L. Sigg, M. Sturm, and D. Kistler. Vertical transport of heavy metals by settling particles in lake zurich. *Limnol. Oceanogr.*, 32:112–130, 1987.

[117] M.K. Sinha. Organo-metallic phosphates, I. Interactions of phosphorous compounds with humic substances. *Plant Soil*, 35:471–484, 1971.

[118] R.K. Skogerboe and S.A. Wilson. Reduction of ionic species by fulvic acid. *Anal. Chem.*, 53:228–232, 1981.

[119] P.L. Smart and H. Friedrich. Water movement and storage in the unsaturated zone of a maturely karstified carbonate aquifer, Mendip Hills, England. In *Proc. Conf. Env. Problems of Karst Terranes and their Solutions.* National Water Well Association, Dublin, 1986.

[120] G. Sposito. *The Chemistry of Soils.* Oxford University Press, New York, 277 pp, 1989.

[121] P. Steinmann and W. Shotyk. Chemical composition, pH, and redox state of sulfur and iron in complete vertical porewater profiles from two *Sphagnum* peat bogs, Jura Mountains, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61:1143–1163, 1997.

[122] L.L. Stookey. Ferrozine-a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.*, 42:779–781, 1970.

[123] L. Stryer. *Biochemistry.* W.H. Freeman and Company, New York, IV Edition, 1064 pp, 1995.

[124] W. Stumm and J.J. Morgan. *Aquatic Chemistry.* J.Wiley and Sons, New York, 2nd Edition 780 pp, 1981.

[125] B. Sulzberger, J.L. Schnoor, R. Giovanoli, J.G. Hering, and J. Zobrist. Biochemistry of iron in an acidic lake. *Aquat. Sci.*, 52:56–74, 1990.

[126] D. Suter, S. Banwart, and W. Stumm. Dissolution of hydrous Iron(III) oxides by reductive mechanisms. *Langmuir*, 7:809–813, 1991.

[127] D. Suter, C. Siffert, B. Sulzberger, and W. Stumm. Catalytic dissolution of Iron(III) hydroxides by oxalic acid in the presence of Fe(II). *Naturwissenschaften*, 75:571–573, 1988.

[128] C.H. Swartz, A.L. Ulery, and P.M. Gschwend. An AEM-TEM study of nanometer-scale mineral associations in an aquifer sand: implications for colloid mobilization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61:707–718, 1997.

[129] R.S. Swift. Organic matter characterization. In D.L. Sparks and J.M. Bigham, editors, *Methods of Soil Analysis. Part3. Chemical Methods*, pages 1011–1069. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy. Madison, WI, 1996.

[130] M. Thoni and J.F. Jaton. Etude hydrologique du bied et de son bassin versant. Technical Report 1, Ecole Polytechnique Fedérale de Lausanne, 1987.

[131] E.M. Thurman. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. M. Nijhoff and W. Junk Publishers, Dordrecht, 497 pp, 1985.

[132] E. Tipping. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45:191–199, 1981.

[133] E. Tipping and M.A. Hurley. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56:3627–3641, 1992.

[134] E. Tipping, D. W. Thompson, and C. Woof. Iron oxide particulates formed by the oxygenation of natural and model lakewaters containing Fe(II). *Arch. Hydrobiol.*, 115:59–70, 1989.

[135] E. Tipping, C. Woof, and D. Cooke. Iron oxide from a seasonally anoxic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45:1411–1419, 1981.

[136] E. Tipping, C. Woof, and M. Ohnstad. Forms of iron in the oxygenated waters of Esthwaite Water, UK. *Hydrobiologia*, 92:383–393, 1982.

[137] J.M. Tisdall and J.M. Oades. Organic matter and water-stable aggregates in soils. *J. Soil Sci.*, 33:141–163, 1982.

[138] H. van Olphen and J.J. Fripiat. *Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals.* Pergamon Press, Oxford, 346 pp, 1979.

[139] D. Vaughan and B.G. Ord. Influence of dissolved humic substances on the deposition of iron in field drains. *Sci. Tot. Environ.*, 152:73–80, 1994.

[140] D. Vaughan and B.G. Ord. Inhibition of iron precipitation by humic substances in field drains. *J. Agricult. Sci.*, 123:247–252, 1994.

[141] E.J.W. Verwey and J.Th.G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids.* Elsevier, Amsterdam, 1948.

[142] J. Viers, B. Dupré, M. Polvé, J. Schott, J.-L. Deturet, and J.-J. Braun. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon) : comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chem. Geol.*, 140:181–206, 1997.

[143] B.M. Voelker, F.M. Morel, and B. Sulzberger. Iron redox cycling in surface waters : effects of humic substances and light. *Env. Sci. Technol.*, 31:1004–1011, 1997.

[144] B.M. Voelker and B. Sulzberger. Effects of fulvic acid on Fe(II) oxidation by hydrogen peroxide. *Env. Sci. Technol.*, 30:1106–1114, 1996.

[145] L.A. Warren and F.G. Ferris. Continuum between sorption and precipitation of Fe(II) on microbial surfaces. *Env. Sci. Technol.*, 32:2331–2337, 1998.

[146] P. Warwick, A. Hall, S. King, and J. van der Lee. Thermodynamic aspects of nickel humic acid interactions. *Radiochim. Acta*, 81:215–221, 1998.

[147] W.B. White. *Geomorphology and Hydrology of Karst Terrains.* Oxford University Press, New York, 464 pp, 1988.

[148] D.B. Williams and C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy. A Text Book for Materials Sciences.* Plenum Press, New York, 729 pp, 1996.

[149] C. Xhoffer, L. Wouters, P. Artaxo, A. van Put, and R. van Grieken. Characterization of individual environmental particles by beam techniques. In J. Buffle and M. P. van Leeuwen, editors, *Environmental particles, Vol 1*, pages 107–143. Lewis Publisher, Chelsea, 1992.

[150] W. Ziechmann. Spectroscopic investigations of lignin, humic substances and peat. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28:1555–1566, 1964.

[151] B. Zinder, G. Furrer, and W. Stumm. The coordination chemistry of weathering: 2) Dissolution of Fe(III) oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50:1861–1869, 1986.

[152] J. Zumstein. *Circulation des matières organiques pédogènes et aquogènes dans un lac eutrophe.* PhD thesis, Université de Genève, 1989.

# Table des figures


2.1 Représentation schématique du site étudié (bassin de la Noiraigue). . . . . 11
2.2 Localisation des points de prélèvements dans la zone de tourbières. . . . . 16

3.1 Traitements et analyses des échantillons prélevés dans le cadre de l'étude du fer dans les eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts. . . . . 21
3.2 Mode de prélèvement des échantillons dans le sol tourbeux. . . 22
3.3 Traitements et analyses des échantillons d'eau interstitielle de la tourbe. . . . . 22
3.4 Traitements et analyses des échantillons prélevés lors des crues à la source de la Noiraigue. . . . . 24
3.5 Courbe de tarage du Grand Bied établie au cours de cette étude. 26
3.6 Principe d'ultracentrifugation pour la préparation de spécimens de microscopie. . . . . 29
3.7 Influence des substances humiques et de l'acidification sur la mesure du Fe(II) par colorimétrie : expérience 1. . . . . 35
3.8 Influence des substances humiques et de la forme initiale du fer sur la mesure du Fe(II) par colorimétrie : expérience 2. . . . 37
3.9 Diffusions élastiques et inélastiques entre un électron incident de haute énergie et un atome. . . . . 40
3.10 Interactions entre un faisceau d'électrons de haute énergie et une cible massive. . . . . 42
3.11 Microscope électronique : a) à transmission (TEM) b) à balayage (SEM). . . . . 43
3.12 Spectre "typique" de perte d'énergie. . . . . 45
3.13 a)Position d'un spectromètre EELS à détection Parallèle (PEELS) et d'un spectromètre EDS sur une colonne de microscope électronique. b)Interactions électrons-matière. . . . . 46
3.14 Exemple de soustraction du fond continu sous le pic d'ionisation K de l'oxygène. . . . . 48

3.15 Spectrométrie à dispersion en énergie : a) Nomenclature des différentes raies d'émission X. b) Spectre typique de dispersion en énergie. . . . . 52
3.16 Seuil d'ionisation $L_{2,3}$ du calcium après différentes méthodes de soustraction du fond continu. . . . . 56

4.1 Relation entre la teneur en calcium et la teneur en matières organiques dans les eaux du Bied. Valeurs moyennes pour chaque point de prélèvement en étiage et en moyennes eaux. . . . . 59
4.2 Structures de molécules organiques rencontrées dans les eaux de rivières. . . . . 62
4.3 Spectre d'absorption UV d'une solution d'acides humiques et d'une solution de polysaccharides. . . . . 63
4.4 Relation entre l'absorbance UV à 285 nm des échantillons bruts et leur concentration en carbone organique total. . . . . 65
4.5 Relation entre la teneur en fer et la teneur en matières organiques dans les eaux du Bied. Valeurs moyennes pour chaque point de prélèvement en étiage et en moyennes eaux. . . . . 67
4.6 Evolution du pourcentage de Fe(II) mesuré par colorimétrie, par rapport au fer total en solution mesuré par ICP, en fonction du temps de conservation des échantillons en milieu acide (HCl $10^{-2}$ M). . . . . 69
4.7 Spéciation du fer dans les eaux du Bied. Influence de la matière organique de type humique. Les différentes formes du fer ont été définies dans le texte. . . . . 70
4.8 Exemple d'analyse de particules sur une micrographie TEM du Petit Bied. Les particules sont classées en fonction de leur taille et de leur composition élémentaire. . . . . 73
4.9 Répartition numérique des particules en fonction de leur taille et de leur composition élémentaire déterminée par TEM-EDS dans le Petit Bied et dans le Grand Bied. . . . . 76
4.10 Micrographies TEM de particules de type MO-FeCa dans le Petit Bied et dans le Grand Bied. . . . . 79
4.11 Micrographie TEM des particules de type Arg-FeCa dans les eaux du Grand Bied. . . . . 85
4.12 Figure de conclusion du chapitre 4 : spéciation du fer dans les eaux du Bied. . . . . 87

5.1 Composition d'une carotte de tourbe prélevée dans une zone de tourbières secondaires. . . . . 92

5.2 Rapport Fe(II) mesuré par colorimétrie / Fer total mesuré par ICP-AES : 1) directement après le prélèvement sans acidification, 2) après le prélèvement et acidification à pH = 2 par HCl $10^{-2}$ M, 3) après conservation des échantillons pendant 5 à 9 heures en milieu acide. . . . . 96

5.3 Micrographies TEM d'un échantillon prélevé dans l'eau interstitielle de la tourbe. Préparation du spécimen par : a) ultracentrifugation et déposition directe sur une grille de microscopie, b) inclusion dans une résine hydrophile et dépôt d'une fine couche sur une grille de microscopie. . . . . 101

5.4 Micrographies TEM d'échantillons prélevés dans différents piézomètres. . . . . 103

5.5 Structure générale d'acide fulvique et humique (d'après Andreux et Mounier-Lamy, dans Bonneau et Souchier [12]) . . . . 104

5.6 Répartition numérique des particules en fonction de leur taille et de leur composition élémentaire déterminée par TEM-EDS dans le système de drainage. . . . . 109

5.7 Micrographies TEM de particules de type MO-FeCa dans le système de drainage. . . . . 109

5.8 Relation entre les éléments composant les entités globulaires MO-FeCa du système de drainage. . . . . 115

5.9 Relation entre les éléments composant les entités globulaires MO-FeCa du système de drainage. Analyses par TEM-EDS sur 40 colloïdes inférieurs à 500 nm. . . . . 116

5.10 Relation entre les éléments composant les entités globulaires MO-FeCa du système de drainage. Analyses par TEM-EDS sur 40 colloïdes inférieurs à 500 nm. . . . . 117

5.11 Spectre EELS d'un colloïde globulaire de type MO-FeCa (spécimen déposé sur un film support de SiO), après soustraction du fond continu précédant le seuil du carbone. . . . . 118

5.12 Evolution des pourcentages atomiques en carbone, oxygène, fer et calcium dans une entité globulaire de type MO-FeCa (colloïde a). . . . . 120

5.13 Evolution des pourcentages atomiques en carbone, oxygène, fer et calcium dans une entité globulaire de type MO-FeCa (colloïde b). . . . . 121

5.14 Evolution de l'intensité du signal EELS (après soustraction du fond continu) du carbone, de l'oxygène, du fer et du calcium dans deux entités globulaires de type MO-FeCa (colloïde a). . 122

5.15 Evolution de l'intensité du signal EELS (après soustraction du fond continu) du carbone, de l'oxygène, du fer et du calcium dans deux entités globulaires de type MO-FeCa (colloïde b). . 123
5.16 Micrographie SEM (électrons secondaires) d'un échantillon du drain. Le spécimen a été préparé de manière similaire au spécimen pour l'observation par TEM (Ultracentrifugation et déposition sur grille TEM). . . . . 125
5.17 Micrographie SEM d'un échantillon du drain. Le spécimen a été préparé par filtration sur un filtre Nuclepore 0,1 $\mu$m. . . . 126
5.18 Micrographies TEM d'acides humiques solubilisés à pH neutre dans de l'eau ultra-pure: a) HA IHSS (peat standard); b) NaHA Roth. . . . . 131
5.19 Réacteur de synthèse. . . . . 133
5.20 Oxydation du Fe(II) dans les conditions du milieu naturel: Synthèse 1; en absence de substances humiques. . . . . 134
5.21 Oxydation du Fe(II) dans les conditions du milieu naturel: Synthèse 2; en présence de substances humiques (pas d'équilibrage de la solution avant le début de l'oxygénation). . . . . 135
5.22 Oxydation du Fe(II) dans les conditions du milieu naturel: Synthèse 3; en présence de substances humiques (temps d'équilibrage de la solution avant le début de l'oxygénation de deux heures). . . . . 137
5.23 Suivi de la spéciation du Fe(II), en milieu désoxygéné, en présence de substances humiques: Synthèse 4. . . . . 137
5.24 Micrographies TEM et spectres EDS associés, d'échantillons prélevés en milieu désoxygéné, a)en absence de Fe(II), synthèse 2 et b)en présence de Fe(II), synthèse 4. . . . . 140
5.25 Micrographies TEM d'échantillons prélevés après oxygénation du milieu de synthèse 2 et 3. . . . . 142
5.26 Formation d'entités colloïdales associant matière organique et fer. . . . . 146

6.1 Micrographie TEM d'un échantillon de la doline du Voisinage, prélevé en période d'étiage. . . . . 149
6.2 Schéma résumant le modèle conceptuel du karst (d'après Doerfliger [34].) . . . . . 154
6.3 Evolution dans le temps de la distribution de tailles des particules prélevées à la doline du Voisinage. . . . . 157
6.4 Evolution de la concentration totale en fer dans les fractions <0,5 $\mu$m, de 0,5 à 10 $\mu$m et >10 $\mu$m. . . . . 158

6.5 Evolution sur 1 semaine de la masse de particules déposées sur un filtre de 10 $\mu$m. . . . . 159
6.6 Evolution à la source de la Noiraigue, en régime de crue, du débit, de la concentration totale en fer et aluminium; suivi par échantillonnage automatique. . . . . 164
6.7 Evolution à la source de la Noiraigue, en régime de crue, du débit, de la concentration totale en fer et aluminium; suivi par échantillonnage automatique. . . . . 165
6.8 Description du comportement du fer dans les conduits karstiques. 167
6.9 Répartition numérique des particules en fonction de leur taille et de leur composition élémentaire déterminée par TEM-EDS à la source de la Noiraigue en période de crue et en période d'étiage. . . . . 170
6.10 Micrographies TEM de deux agrégats de type Argile-FeCa observés à la source de la Noiraigue en périodes de crues. . . . . 173
6.11 Devenir du fer colloïdal dans le réseau karstique entre la doline du Voisinage et la source de la Noiraigue. . . . . 178

7.1 Formation et devenir de colloïdes associant matière organique et fer dans les eaux drainant les tourbières d'un bassin karstique. 188

A.1 Analyses physico-chimiques en solution des échantillons du Petit Bied. . . . . 214
A.2 Analyses physico-chimiques en solution des échantillons du Petit Bied (suite). . . . . 215
A.3 Analyses physico-chimiques en solution des échantillons du Grand Bied. . . . . 216
A.4 Analyses physico-chimiques en solution des échantillons du Grand Bied (suite). . . . . 217
A.5 Analyses physico-chimiques en solution des échantillons à la source de la Noiraigue. . . . . 218
A.6 Analyses physico-chimiques en solution des échantillons à la source de la Noiraigue (suite). . . . . 219

B.1 Codes permettant de distinguer dans les tableaux des annexes B2 à B7, les différents types de particules analysées par TEM-EDS. . . . . 222
B.2 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : entités globulaires de la tourbe (échantillons des piezomètres P2, P3, P4 et P5). . . . . 223

B.3 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : entités globulaires de type MO-FeCa du système de drainage (Drain1). . 224
B.4 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : entités globulaires de type MO-FeCa du système de drainage (Drain1, fin). . . . . 225
B.5 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon du Petit Bied (PB2). . . . . 226
B.6 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon du Petit Bied (PB2, suite). . . . . 227
B.7 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon du Petit Bied (PB2, fin). . . . . 228
B.8 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon du Grand Bied (GB3). . . . . 229
B.9 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon du Grand Bied (GB3, suite). . . . . 230
B.10 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon du Grand Bied (GB3, fin). . . . . 231
B.11 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon source de la Noiraigue (Etiage). . . . . 232
B.12 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon source de la Noiraigue (Etiage, suite). . . . . 233
B.13 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon source de la Noiraigue (Etiage, fin). . . . . 234
B.14 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon source de la Noiraigue (Crue). . . . . 235
B.15 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon source de la Noiraigue (Crue, suite). . . . . 236
B.16 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon source de la Noiraigue (Crue, fin). . . . . 237

D.1 Calcul du flux de fer à source de la Noiraigue (Episode de crue du 10 au 23 septembre 1998). . . . . 242

E.1 Evolution du débit et de la conductivité en fonction du temps (Petit Bied, Grand Bied et source de la Noiraigue). Période du 1er janvier au 1er juillet 1996. . . . . 244
E.2 Evolution du débit et de la conductivité en fonction du temps (Petit Bied, Grand Bied et source de la Noiraigue). Période du 1er juillet au 1er janvier 1997. . . . . 245

E.3 Evolution du débit et de la conductivité en fonction du temps (Petit Bied, Grand Bied et source de la Noiraigue). Période du 1er janvier au 1er juillet 1997. . . . . 246
E.4 Evolution du débit et de la conductivité en fonction du temps (Petit Bied, Grand Bied et source de la Noiraigue). Période du 1er juillet au 1er janvier 1998. . . . . 247
E.5 Evolution du débit et de la conductivité en fonction du temps (Petit Bied, Grand Bied et source de la Noiraigue). Période du 1er janvier au 1er juillet 1998. . . . . 248

# Liste des tableaux


2.1 Description des points de prélèvement dans la tourbe. . . . . 17

3.1 Longueurs d'onde d'émission, sélectionnées pour l'analyse des cations métalliques par ICP-AES. . . . . 32
3.2 Etude de l'influence des substances humiques et de la forme du fer sur la mesure par colorimétrie du Fe(II) : expérience 2. . 36
3.3 Microscopes électroniques utilisés appartenant au Centre de microscopie électronique de l'Université de Lausanne (CME) et au Centre interdépartemental de microscopie électronique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (CIME). . . . 53
3.4 Seuils en énergie utilisés pour l'analyse quantitative en EELS. 54

4.1 Caractéristiques physico-chimiques des eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts. Prélèvements en période d'étiage; N = nombre d'échantillons. . . . . 58
4.2 Caractéristiques physico-chimiques des eaux superficielles de la Vallée-des-Ponts. Prélèvements en période de moyennes eaux; N = nombre d'échantillons. . . . . 58
4.3 Exemple d'analyse de particules sur une micrographie TEM du Petit Bied. Les particules sont classées en fonction de leur taille et de leur composition élémentaire. . . . . 73
4.4 Critères de sélection pour la classification des particules du Petit Bied et du Grand Bied. . . . . 75
4.5 Pourcentages des éléments présents dans les colloïdes de type MO-FeCa du Petit Bied et du Grand Bied. Détermination par TEM-EDS des colloïdes inférieurs à 500 nm. . . . . 78

5.1 Caractéristiques physico-chimiques de l'eau interstitielle de la tourbe; prélèvements en moyennes eaux. . . . . 93
5.2 Caractéristiques physico-chimiques de l'eau interstitielle de la tourbe; prélèvements en hautes eaux. . . . . 93

5.3 Caractéristiques physico-chimiques des eaux du système de drainage et du Petit Bied en période d'étiage. . . . . 98
5.4 Caractéristiques physico-chimiques des eaux du système de drainage et du Petit Bied en période de moyennes eaux. . . . . 98
5.5 Caractéristiques physico-chimiques des eaux du système de drainage et du Petit Bied en période de crues. . . . . 98
5.6 Pourcentages moyens des éléments présents dans les entités globulaires de la tourbe. . . . . 106
5.7 Composition élémentaire moyenne des particules de type MO-FeCa du drain et du Petit Bied analysées par TEM-EDS. . . . 110
5.8 Evolution des rapports molaires Ca/C et Fe/C entre la tourbe, le système de drainage et le Petit Bied, en fonction des conditions physico-chimiques du milieu. . . . . 112
5.9 Conditions expérimentales des synthèses. . . . . 129
5.10 Caractéristiques des macro-molécules humiques de sols. . . . . 130
5.11 Pourcentages atomiques dans les espèces fibrillaires agglomérant le fer. Analyses effectuées dans les zones électron-denses et non électron-denses du spécimen préparé à la fin de la synthèse 3. . . . . 143

6.1 Mesures de débits effectuées par jaugeage le 18.08.95 en période d'étiage par Gogniat, en différents points du Bied. . . . . 152
6.2 Caractéristiques physico-chimiques des eaux à la source de la Noiraigue. . . . . 161
6.3 Analyses par TEM-EDS des entités composant deux agrégats de type Arg-FeCa observés à la source de la Noiraigue lors d'une crue. . . . . 172

C.1 Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS sur le film support en collodion/carbone (blanc), sur des entités globulaires de type MO-FeCa du drain et du Petit Bied. Valeurs moyennes sur N entités inférieures à 500 nm. . . . . 240

# Annexe A

# Analyses physico-chimiques des échantillons en solution

## A.1 Petit Bied

## A.2 Grand Bied

## A.3 Source de la Noiraigue

FIG. A.1 – *Analyses physico-chimiques en solution des échantillons du Petit Bied.*

| Echantillons | paramètres physico-chimiques | | | | HCO3- | TOC | ICP | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Non Filtrés | pH | cond S/cm | T (°C) | O2%sat | IC mg/l | mgC/l | Ca ppm | Mg ppm | Si ppm | Al ppb | Fe ppb | %fpart | |
| PB1 20mars96 | 7.10 | 331 | 2.1 | 60.0 | ND | 17.6 | *67* | *2.5* | *1.1* | *279* | *736* | *68* | moyennes eaux |
| PB2 20mars96 | 6.70 | 35.6 | 1.6 | 66.0 | ND | 17.2 | *58* | *2.4* | *1.4* | *384* | *892* | *78* | |
| PB1 21mai96 | 7.31 | 182 | 8.4 | 79.0 | ND | 26.17 | 49 | 2.4 | 1.4 | 190 | 743 | 23 | etiage |
| PB2 21mai96 | 7.56 | 326 | 10.2 | 86.0 | ND | 61.16 | 57 | 4.3 | 2.1 | 189 | 1034 | 44 | |
| PB1 15oct96 | 7.08 | 435 | 8.5 | 65.0 | ND | 16.1 | 71 | 6.7 | 2.6 | 81 | 1022 | 67 | etiage |
| PB2 15oct96 | 7.80 | 641 | 8.6 | 69.0 | ND | 14.5 | 75 | 7.5 | 2.8 | 35 | 570 | 26 | |
| PB1 10dec96 | 7.35 | 336 | 4.4 | 68.0 | 53.6 | 24.4 | 69 | 3.5 | 1.8 | 133 | 853 | 32 | moyennes eaux |
| PB2 10dec96 | 7.39 | 346 | 4.5 | 74.0 | 50.9 | 23.5 | 73 | 3.9 | 2 | 135 | 837 | 26 | |
| PB0 17dec96 | 6.80 | 294 | 3.9 | 67.0 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | moyennes eaux |
| PB0 7janv97 | 7.14 | 330 | 4.0 | 76.0 | ND | 23.0 | 61.0 | ND | ND | ND | 950 | ND | moyennes eaux |
| PB0 4fev97 | 7.40 | 333 | 2.9 | 72.0 | 41.4 | 21.9 | 64.5 | 2.81 | 1.73 | 154 | 979 | ND | etiage |
| PB1 4fev97 | 7.27 | 73 | 3.6 | ND | ND | 18.5 | 69.1 | ND | ND | ND | 1021 | ND | etiage |
| PB0 7fev97 | 7.15 | 309 | 3.7 | 73.0 | 41.2 | 21.8 | 57.7 | 2.44 | 1.61 | 184 | 918 | ND | etiage |
| PB0 11fev97 | 6.83 | 250 | 3.1 | 66.0 | 33.3 | 14.2 | 44.9 | 1.91 | 1.77 | 766 | 6964 | 95 | moyennes eaux |
| PB0 18fev97 | 6.96 | 262 | 2.6 | 61.0 | 33.5 | 19.3 | 43.1 | 1.56 | 1.06 | 207 | 579 | 25 | moyennes eaux |
| PB0 25fev97 | 6.50 | 171 | 3.1 | 54.0 | ND | 16.0 | 29.1 | 1.11 | 0.98 | 393 | 581 | 64 | crues |
| PB0 10mars97 | 6.90 | 284 | 4.2 | 76.0 | 37.6 | 22.1 | 46.8 | 1.93 | 1.30 | 177 | 883 | 20 | etiages |
| PB0 10juin97 | 7.42 | 398 | 11.0 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | etiage |
| PB0 8juil97 | 6.75 | 290 | 10.0 | 59.0 | ND | 36.4 | 48.9 | 1.44 | 1.10 | 301 | 819 | 25 | moyennes eaux |
| PB0 24juil97 | 6.77 | 235 | 11.3 | 59.0 | ND | 33.5 | 60.1 | 1.98 | 1.36 | 195 | 1088 | 25 | moyennes eaux |
| PB2 9oct97 | 7.90 | 368.0 | 13.8 | 78.0 | 57.5 | 15.0 | 89.1 | 8.5 | 3.71 | 52 | 920 | 54 | moyennes eaux |
| PB1 10 nov97 | 6.95 | 258.0 | 7.4 | 67.0 | ND | 25.0 | 81.1 | 3.1 | 1.76 | 223 | 847 | 44 | moyennes eaux |
| PB1 10 dec97 | 7.25 | 443 | 5.2 | 82 | 59.2 | 20.8 | 82.7 | 4.49 | 2.14 | 165 | 1043 | 42 | etiage |
| PB2 10 dec97 | 7.46 | 454 | 4.1 | 74 | 56.7 | 21.4 | 86.8 | 4.83 | 2.40 | 144 | 1017 | 32 | |
| PB1 28 janv98 | 7.31 | 359 | 3.3 | ND | 47.7 | 21.4 | 71 | 3.79 | 1.83 | 111 | 977 | 30 | etiage |
| PB2 28 janv98 | 7.79 | 375 | 1.6 | ND | 46.5 | 20.2 | 71 | 4.14 | 2.08 | 125 | 1037 | 25 | |
| PB2 27 fev 98 | 7.10 | 234 | 3.5 | ND | 30.6 | 22.8 | 54.3 | 2.0 | 1.4 | 232.78 | 731.3 | 31 | moyennes eaux |

FIG. A.2 – *Analyses physico-chimiques en solution des échantillons du Petit Bied (suite).*

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PB1 23avr98 | 6.78 | 274 | 6.0 | 62.1 | 39.1 | 22.5 | 53 | 2.0 | 1.2 | 190 | 642 | 34 | moyennes eaux | | | |
| PB2 23avr98 | 7.43 | 286 | 7.0 | 72.0 | 36.8 | 21.7 | 54 | 2.2 | 1.2 | 205 | 718 | 33 | | | | |
| PB0 8 mai98 | 7.17 | 320 | 10.2 | | 43.1 | 24.6 | 62 | 2.4 | 1.6 | 146 | 973 | 25 | etiage | | | |
| PB1 15 juil98 | 8.02 | 418 | 11.5 | 66.4 | 54.8 | 13.4 | 73 | 8.84 | 3.5 | 128 | 900 | 65 | moyennes eaux | | | |
| PB2 15 juil98 | 7.87 | 475 | 11.2 | 62.7 | 63.2 | 11.3 | 84.7 | 9.7 | 2.7 | 26 | 898 | 72 | moyennes eaux | | | |
| PB0 31oct98 | 6.4 | 208 | 6.7 | 39.2 | 31.3 | 32.2 | 44.4 | 1.08 | 0.79 | 229 | 325 | 21 | crue | | | |
| PB1 14 dec98 | 6.85 | 239 | 2 | ND | 30.2 | 19.6 | 52.2 | 1.82 | 0.33 | 370.7 | 366.7 | 51 | crue | | | |
| Valeurs moyennes | | | | | | | | | | | | | N | | | |
| **PB0** | | | | | | | | | | | | | Nbre d'echantillons | | | |
| Etiage | 7.2 | 329 | 6.4 | 74 | 40.8 | 22.6 | 57.8 | 2.4 | 1.6 | 165 | 938 | 22 | 5 | | | |
| *sd* | *0.2* | *29* | *3.4* | *2* | *1.6* | *1.0* | *5.5* | *0.2* | *0.1* | *15* | *38* | *3* | | | | |
| *%erreur* | | *9* | *52.5* | *2* | *3.9* | *4.4* | *9.5* | *9.7* | *8.3* | *9* | *4* | *12* | | | | |
| Moyennes eaux | 6.9 | 277 | 5.8 | 65 | 33.4 | 25.3 | 51.6 | 1.7 | 1.3 | 367 | 2080 | 42 | 6 | | | |
| *sd* | *0.1* | *28* | *3.2* | *5* | *0.1* | *7.7* | *7.2* | *0.2* | *0.2* | *199* | *1954* | *26* | | | | |
| *%erreur* | | *10* | *55.4* | *8* | *0.3* | *30.6* | *13.9* | *12.9* | *18.3* | *54* | *94* | *62* | | | | |
| Crues | 6.4 | 190 | 4.9 | 47 | 31.3 | 25.1 | 36.8 | 1.1 | 0.9 | 314 | 453 | 42 | 2 | | | |
| *0.0* | *19* | *1.8* | *7* | *0.0* | *7.1* | *7.7* | *0.0* | *0.1* | *85* | *128* | *21* | | | | | |
| **PB1** | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Etiage | 7.2 | 298 | 5.8 | 75 | 53.5 | 20.6 | 68.5 | 4.3 | 2.0 | 137 | 961 | 41 | 5 | | | |
| *sd* | *0.1* | *137* | *2.1* | *7* | *5.8* | *2.6* | *7.8* | *1.2* | *0.4* | *41* | *87* | *14* | | | | |
| *%erreur* | | *46* | *36.6* | *9* | *10.8* | *12.8* | *11.4* | *28.6* | *18.9* | *30* | *9* | *34* | | | | |
| Moyennes eaux | 7.1 | 323 | 6.3 | 65 | 49.2 | 20.6 | 68.6 | 4.0 | 1.9 | 191 | 796 | 48 | 5 | | | |
| *sd* | *0.4* | *46* | *2.5* | *3* | *6.7* | *4.1* | *6.9* | *1.9* | *0.7* | *48* | *85* | *14* | | | | |
| *%erreur* | | *14* | *40.4* | *5* | *13.6* | *19.7* | *10.0* | *48.7* | *34.8* | *25* | *11* | *30* | | | | |
| Crues | 6.9 | 239 | 2.0 | ND | 30.2 | 19.6 | 52.2 | 1.8 | 0.3 | 371 | 367 | 51 | 1 | | | |
| **PB2** | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Etiage | 7.6 | 449 | 6.1 | 76 | 51.6 | 29.3 | 72.4 | 5.2 | 2.3 | 123 | 915 | 32 | 4 | | | |
| *sd* | *0.1* | *99* | *3.3* | *6* | *5.1* | *15.9* | *8.5* | *1.2* | *0.3* | *44* | *172* | *6* | | | | |
| *%erreur* | | *22* | *53.5* | *8* | *9.9* | *54.3* | *11.8* | *22.2* | *10.9* | *36* | *19* | *19* | | | | |
| Moyennes eaux | 7.2 | 291 | 6.9 | 71 | 47.8 | 18.6 | 68.8 | 4.8 | 2.1 | 172 | 833 | 49 | 6 | | | |
| *sd* | *0.3* | *106* | *3.7* | *5* | *11.3* | *4.1* | *13.5* | *2.9* | *0.8* | *101* | *72* | *19* | | | | |
| *%erreur* | *4.7* | *36* | *53.8* | *7* | *23.6* | *22.0* | *19.6* | *60.0* | *36.2* | *59* | *9* | *39* | | | | |

FIG. A.3 – *Analyses physico-chimiques en solution des échantillons du Grand Bied.*

| Echantillons Non Filtrés | paramètres physico-chimiques | | | | IC | TOC | ICP | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | pH | cond S/cm | T (°C) | O2%sat | mgC/l | mg C/l | Ca ppm | Mg ppm | Si ppm | Al ppb | Fe ppb | %Fepart | | |
| GB1 20mars96 | 7.42 | 455 | 3.3 | | ND | 8.5 | *83.0* | *2.4* | *1.1* | *140* | *544* | 66 | moyennes eaux | |
| GB2 20mars96 | 7.30 | 452 | -0.4 | 64 | ND | 10.5 | *84.0* | *2.4* | *1.0* | *145* | *376* | 74 | | |
| GB3 20mars96 | 6.85 | 414 | 1.7 | 65 | ND | 13.3 | *78.0* | *2.9* | *1.4* | *331* | *927* | 77 | | |
| GB1 21mai96 | 7.57 | 549 | 7.5 | 81 | ND | 9.9 | 102.0 | 3.7 | 2.0 | 29 | 776 | 93 | etiage | |
| GB2 21mai96 | 8.17 | 561 | 8.3 | 89 | ND | 6.0 | 101.0 | 4.3 | 1.8 | 48 | 301 | 90 | | |
| GB3 21mai96 | 7.98 | 118 | 10.5 | 86 | ND | 10.4 | 100.0 | 6.3 | 2.4 | 130 | 891 | 86 | | |
| GB1 15oct96 | 7.54 | 556 | 10.1 | 69 | ND | 3.9 | 98.9 | 3.6 | 1.6 | 10 | 191 | 90 | etiage | |
| GB2 15oct96 | 8.00 | 581 | 10.3 | 84 | ND | 8.8 | 108.0 | 4.3 | 1.1 | 10 | 70 | 69 | | |
| GB3 15oct96 | 7.87 | 462 | 8.4 | 69 | ND | 20.5 | 114.0 | 6.8 | 0.5 | 10 | 123 | 71 | | |
| GB1 10dec96 | 7.53 | 564 | 5.0 | 86 | 74.3 | 4.2 | 109.5 | 2.6 | 1.2 | 26 | 240 | 49 | moyennes eaux | |
| GB2 10dec96 | 7.70 | 602 | 3.0 | 83 | 77.5 | 8.6 | 119.4 | 3.0 | 0.7 | 16 | 93 | 41 | | |
| GB3 10 dec96 | 7.76 | 623 | 3.6 | 79 | 77.8 | 11.5 | 119.2 | 4.3 | 1.5 | 43 | 339 | 44 | | |
| GB3 9 oct97 | 8.15 | 479 | 14.7 | 103 | 71.0 | 9.6 | 119.0 | 6.9 | 1.1 | 25 | 187 | 76 | moyennes eaux | |
| GB2 10 nov97 | 7.16 | 388 | 7.6 | 61 | ND | 15.7 | 128.0 | 3.6 | 1.9 | 104 | 439 | 35 | moyennes eaux | |
| GB2 10 dec97 | 7.61 | 646 | 4.4 | 86 | 81.1 | 9.6 | 121.2 | 4.7 | 2.1 | 29 | 428 | 70 | etiage | |
| GB3 10 dec97 | 7.72 | 631 | 2.6 | 71 | 76.4 | 11.2 | 112.2 | 5.3 | 2.3 | 62 | 489 | 60 | | |
| GB2 28 janv98 | 7.72 | 602 | 0.5 | ND | 78.9 | 9.2 | 114.3 | 4.4 | 2.1 | 62 | 926 | 81 | etiage | |
| GB3 28 janv98 | 7.89 | 593 | 0.3 | ND | 71.4 | 10.7 | 111.4 | 4.6 | 2.1 | 44 | 529 | 65 | | |
| GB3 27 fév 98 | 7.55 | 521 | 3.7 | ND | 70.3 | 11.5 | 127.5 | 3.1 | 1.8 | 127 | 527 | 47 | moyennes eaux | |
| GB2 23avr98 | 7.40 | 485 | 9.0 | ND | 62.5 | 7.0 | 92.7 | 2.3 | 1.2 | 69 | 308 | 69 | moyennes eaux | |
| GB3 23avr98 | 7.45 | 483 | 8.0 | 83 | 60.5 | 8.7 | 91.7 | 2.5 | 1.4 | 105 | 444 | 70 | | |
| GB1 15 juil98 | 7.72 | 562 | 11.0 | 80 | 77.4 | 3.2 | 110.1 | 3.9 | 2.4 | 9 | 428 | 93 | moyennes eaux | |
| GB2 15 juil98 | 8.08 | 623 | 11.5 | 74 | 82.8 | 6.7 | 118.0 | 7.8 | 2.9 | 8 | 300 | 91 | | |
| GB3 15 juil98 | 7.94 | 492 | 13.2 | 81 | 65.9 | 8.1 | 93.3 | 5.3 | 1.2 | 20 | 467 | 87 | | |
| GB2 14 dec98 | 7.10 | 460 | 3.7 | ND | 59.3 | 13.2 | 105.0 | 2.1 | 1.3 | 127 | 299 | 54 | crue | |

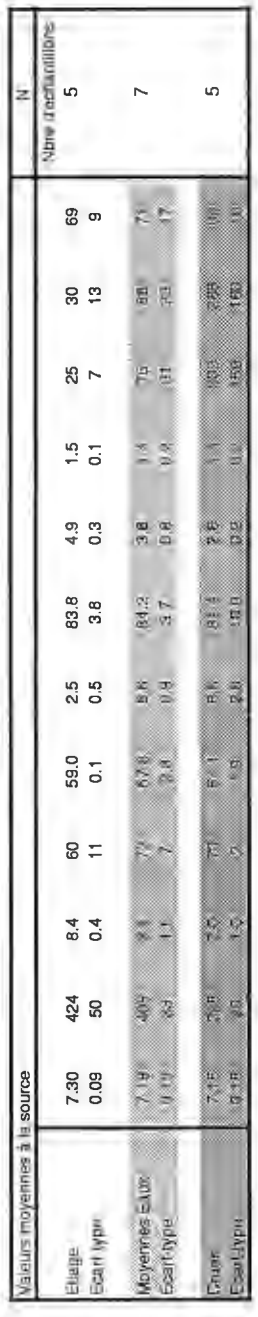
FIG. A.4 – *Analyses physico-chimiques en solution des échantillons du Grand Bied (suite).*

| Valeurs moyennes | | | | | | | | | | | | | N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **GB1** | | | | | | | | | | | | | Nbre d'echantillons |
| Etiage | 7.55 | 553 | 8.8 | 75 | ND | 6.9 | 100.5 | 3.7 | 1.8 | 19 | 484 | 91 | 2 |
| *sd* | *0.02* | *4* | *1.3* | *6* | *0.0* | *3.0* | *1.6* | *0.1* | *0.2* | *10* | *293* | *2* | |
| *%erreur* | | *1* | *14.8* | *8* | *ND* | *43.6* | *1.5* | *1.4* | *10.8* | *49* | *60* | *2* | |
| Moyennes eaux | 7.54 | 527 | 6.4 | 83 | 75.9 | 5.3 | 100.9 | 3.0 | 1.6 | 58 | 404 | 69 | 3 |
| *sd* | *0.11* | *48* | *3.0* | *3* | *1.6* | *2.1* | *11.9* | *0.6* | *0.5* | *54* | *109* | *16* | |
| *%erreur* | | *9* | *47.3* | *4* | *2.0* | *40.5* | *11.8* | *21.2* | *34.8* | *93* | *27* | *23* | |
| **GB2** | | | | | | | | | | | | | |
| Etiage | 7.82 | 598 | 5.9 | 86 | 80.0 | 8.4 | 111.1 | 4.4 | 1.8 | 37 | 431 | 77 | 4 |
| *sd* | *0.21* | *27* | *3.4* | *2* | *1.1* | *1.2* | *6.6* | *0.2* | *0.3* | *18* | *247* | *8* | |
| *%erreur* | | *4* | *58.3* | *2* | *1.4* | *14.1* | *6.0* | *3.4* | *18.8* | *48* | *57* | *10* | |
| Moyennes eaux | 7.43 | 510 | 6.1 | 70 | 74.3 | 9.7 | 108.4 | 3.8 | 1.5 | 68 | 303 | 62 | 5 |
| *sd* | *0.29* | *82* | *3.9* | *8* | *7.8* | *2.7* | *16.1* | *1.6* | *0.7* | *45* | *85* | *19* | |
| *%erreur* | | *16* | *63.1* | *11* | *10.6* | *28.0* | *14.8* | *41.6* | *44.9* | *66* | *28* | *31* | |
| Crues | | 460 | 3.7 | ND | 59.3 | 13.2 | 105.0 | 2.1 | 1.3 | 127 | 299 | 54 | 1 |
| **GB3** | | | | | | | | | | | | | |
| Etiage | 7.85 | 451 | 5.5 | 75 | 73.9 | 13.2 | 109.4 | 5.8 | 1.8 | 62 | 508 | 70 | 4 |
| *sd* | *0.07* | *167* | *4.0* | *7* | *2.5* | *3.6* | *4.7* | *0.8* | *0.7* | *35* | *202* | *8* | |
| *%erreur* | | *37* | *73.4* | *9* | *3.4* | *27.6* | *4.3* | *13.9* | *36.9* | *56* | *40* | *11* | |
| Moyennes eaux | 7.40 | 502 | 7.5 | 82 | 69.1 | 10.4 | 104.8 | 4.2 | 1.4 | 108 | 482 | 67 | 6 |
| *sd* | *0.11* | *47* | *4.5* | *9* | *4.7* | *1.7* | *17.1* | *1.3* | *0.2* | *80* | *164* | *14* | |
| *%erreur* | | *9* | *59.9* | *10* | *6.8* | *15.8* | *16.3* | *31.6* | *12.3* | *74* | *34* | *21* | |

FIG. A.5 – *Analyses physico-chimiques en solution des échantillons à la source de la Noiraigue.*

| Echantillons Non Filtrés | paramètres physico-chimiques | | | | | HCO3- | MO | ICP | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | pH | cond S/cm | T (°C) | O2%sat | IC mg/l | TOC mg/l | Ca ppm | Mg ppm | Si ppm | Al ppb | Fe ppb | %Repart | |
| Sou 20mars96 | 6.85 | 409 | 7.8 | 62 | ND | ND | 78.0 | 5.9 | 1.8 | 125 | 97 | 60 | moyennes eaux |
| Sou 21mai96 | 7.25 | 442 | 7.8 | 81 | ND | 2.5 | 78.0 | 5.0 | 1.4 | 39 | 51 | 67 | etiage |
| Sou 15oct96 | 7.20 | 481 | 8.6 | 55 | ND | 3.3 | 84.0 | 4.5 | 1.3 | 23 | 21 | 76 | etiage |
| Sou 10dec96 | 7.27 | 411 | 7.0 | 80 | 58.6 | 4.5 | 85.8 | 3.1 | 1.3 | 40 | 61 | 59 | moyennes eaux |
| Sou 16fev97 | 6.70 | 342 | 5.1 | ND | ND | ND | 60.2 | ND | ND | ND | 87 | 101 | crue |
| Source 9oct97 | 7.26 | 325.0 | 9.1 | 54 | 59.1 | 2.7 | 91.1 | 4.6 | 1.6 | 22 | 14 | 79 | etiage |
| Sou 10 nov97 | 7.51 | 320.0 | 8.9 | 79 | ND | 4.6 | 95.5 | 4.0 | 1.5 | 46 | 38 | 100 | moyennes eaux |
| Sou 10 dec97 | 6.86 | 485.0 | 7.9 | 69 | 62.8 | 6.3 | 82.8 | 3.8 | 1.5 | 60 | 94 | 67 | moyennes eaux |
| Sou 28 janv98 | 7.28 | 429.0 | 6.8 | ND | 55.0 | 4.9 | 84.4 | 3.5 | 1.3 | 54 | 79 | 48 | moyennes eaux |
| Sou 27 fev98 | 7.30 | 400 | 6.0 | ND | 53.4 | 5.9 | 79.8 | 2.3 | 1.2 | 135 | 142 | 64 | moyennes eaux |
| Sou 17avr98 | 7.23 | ND | 6.9 | 68 | ND | 6.1 | 89.0 | 2.6 | 1.2 | 127 | 144 | 86 | crue |
| Sou 23avr98 | 7.22 | 405 | 7.0 | 73 | 62.1 | 6.3 | 77.6 | 2.3 | 1.1 | 174 | 226 | 87 | crue |
| Sou 15 juil98 | 7.48 | 449 | 8.2 | 50 | 58.9 | 1.5 | 82.0 | 5.5 | 1.7 | 15 | 35 | 53 | etiage |
| Sou 16sept98 | 7.33 | 430 | 9.5 | ND | 57.0 | 14.3 | 83.4 | 2.5 | 1.4 | 353 | 403 | 100 | crue |
| Sou 23 sept98 | 7.29 | ND | 12.6 | ND | 59.0 | 7.5 | 83.2 | 2.6 | 1.1 | 71 | 91 | 100 | moyennes eaux |
| Sou 17 nov 98 | 7.33 | 600 | 5.5 | ND | ND | ND | 99.0 | 2.8 | 1.3 | 75 | 121 | 72 | etiage |
| Sou 14 dec98 | 7.28 | 416 | 6.6 | ND | 53.2 | 7.6 | 96.9 | 2.9 | 1.9 | 548 | 569 | 95 | crue |

FIG. A.6 – *Analyses physico-chimiques en solution des échantillons à la source de la Noiraigue (suite).*



| Valeurs moyennes à la source | | | | | | | | | | | | | N° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Etiage | 7.30 | 424 | 8.4 | 60 | 59.0 | 2.5 | 83.8 | 4.9 | 1.5 | 25 | 30 | 69 | Nbre d'échantillons 5 |
| Ecart type | 0.09 | 50 | 0.4 | 11 | 0.1 | 0.5 | 3.8 | 0.3 | 0.1 | 7 | 13 | 9 | |
| Moyennes eaux | 7.19 | 404 | 9.8 | 72 | 57.6 | 5.6 | 84.2 | 3.8 | 1.4 | 75 | 88 | 73 | 7 |
| Ecart-type | 0.11 | 62 | 1.1 | 7 | 2.4 | 0.4 | 3.7 | 0.8 | 0.4 | 11 | 23 | 17 | |
| Crues | 7.15 | 378 | 7.5 | 71 | 57.1 | 5.6 | 81.4 | 2.8 | 1.1 | 101 | 235 | 101 | 5 |
| Ecart-type | 0.15 | 70 | 1.5 | 5 | 1.9 | 2.0 | 10.0 | 0.9 | 0.5 | 150 | 183 | 10 | |

Etiage : débits inférieurs à 1 $m^3/s$
Moyennes eaux : débits compris entre 1 et 2,5 - 3 $m^3/s$
Crue : débits supérieurs à 3 $m^3/s$

# Annexe B

# Analyses des colloïdes par TEM-EDS

B.1 Codification des entités analysées

B.2 Entités globulaires de la tourbe (échantillons des piezomètres P2, P3, P4 et P5) :

B.3 Echantillons du système de drainage (Drain1)

B.4 Echantillons du Petit Bied (PB2)

B.5 Echantillons du Grand Bied (GB3)

B.6 Echantillons à la source de la Noiraigue (étiage)

B.7 Echantillons à la source de la Noiraigue (crue)

FIG. B.1 – *Codes permettant de distinguer dans les tableaux des annexes B2 à B7, les différents types de particules analysées par TEM-EDS.*

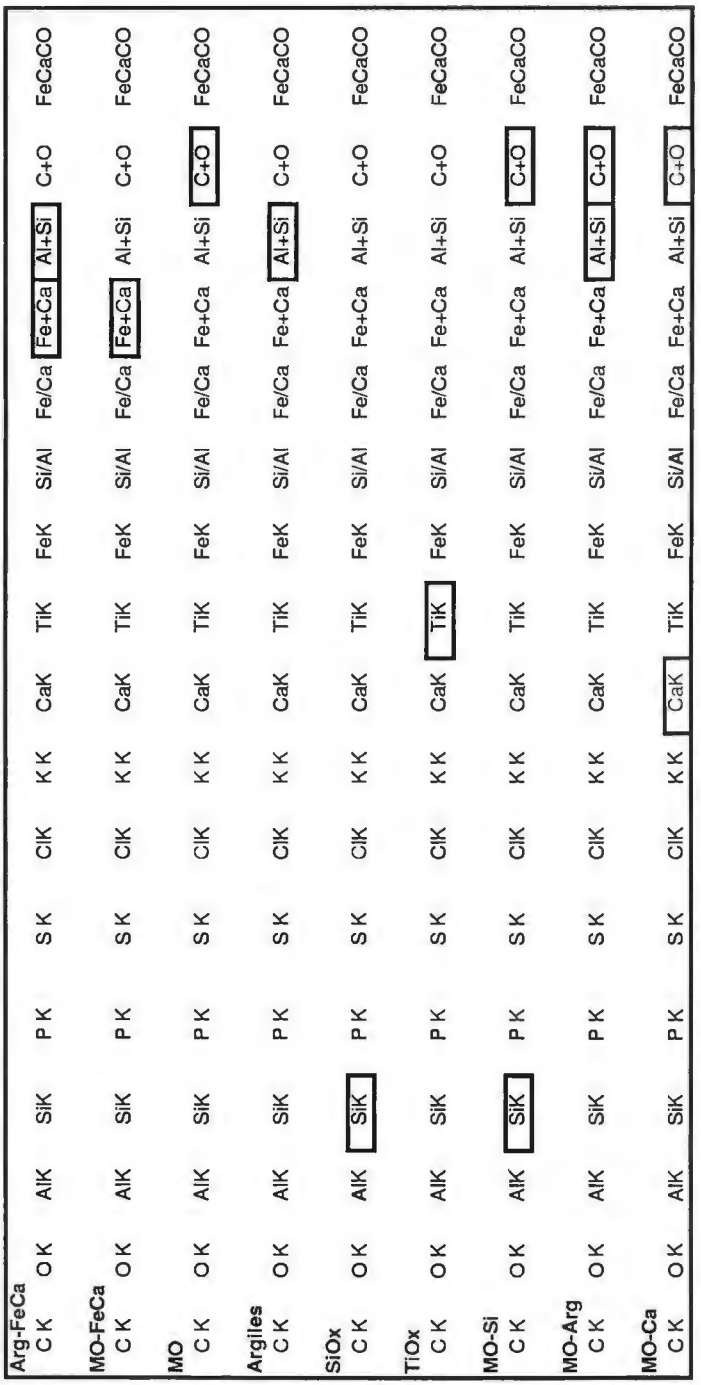


FIG. B.2 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : entités globulaires de la tourbe (échantillons des piezomètres P2, P3, P4 et P5).*

| Filenam | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | Fe+Ca+C+O | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| P2ct01.i | 86,6 | 11,4 | 0,1 | 0,3 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 1,4 | 0 | 0,1 | 98 | 99,50 | 1,5 | 0,4 | 3 | 0,001 | 0,016 |
| P2ct02.i | 89,5 | 8,5 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0 | 1,2 | 0 | 0,1 | 98 | 99,30 | 1,3 | 0,3 | 2 | 0,001 | 0,013 |
| P2ct03.i | 90,8 | 8 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0 | 0,6 | 0 | 0 | 98,8 | 99,40 | 0,6 | 0,3 | 2 | 0,000 | 0,007 |
| P2ct04.i | 92,8 | 6,5 | 0 | 0,4 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 99,3 | 99,40 | 0,1 | 0,4 | - | 0,000 | 0,001 |
| P2ct08.i | 84,4 | 13,3 | 0,2 | 0,2 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 1,7 | 0 | 0,1 | 97,7 | 99,50 | 1,8 | 0,4 | 1 | 0,001 | 0,020 |
| P2ct09.i | 92,6 | 6,2 | 0 | 0,3 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,6 | 0 | 0 | 98,8 | 99,40 | 0,6 | 0,3 | - | 0,000 | 0,006 |
| P2ct10.i | 92,1 | 6,4 | 0,1 | 0,3 | 0 | 0,2 | 0,1 | 0 | 0,7 | 0 | 0 | 98,5 | 99,20 | 0,7 | 0,4 | 3 | 0,000 | 0,008 |
| P2ct11.i | 91,2 | 7,3 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,9 | 0 | 0 | 98,5 | 99,40 | 0,9 | 0,3 | 2 | 0,000 | 0,010 |
| P2ct12.i | 92,3 | 6,4 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,6 | 0 | 0 | 98,7 | 99,30 | 0,6 | 0,3 | 2 | 0,000 | 0,007 |
| P2ct13.i | 89,4 | 8,8 | 0,1 | 0,3 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 1,1 | 0 | 0 | 98,2 | 99,30 | 1,1 | 0,4 | 3 | 0,000 | 0,012 |
| P2ct14.i | 90,9 | 7,5 | 0,1 | 0,4 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0,1 | 98,4 | 99,30 | 0,9 | 0,5 | 4 | 0,001 | 0,009 |
| P2ct18.i | 90,4 | 7,4 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 0,3 | 0,1 | 0 | 1 | 0 | 0,1 | 97,8 | 98,90 | 1,1 | 0,3 | 2 | 0,001 | 0,011 |
| P3ct01.i | 96,9 | 2,6 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 99,5 | 99,60 | 0,1 | 0,2 | - | 0,000 | 0,001 |
| P3ct02.i | 83,8 | 13,8 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0,2 | 0,1 | 0 | 1,6 | 0 | 0,1 | 97,6 | 99,30 | 1,7 | 0,3 | 2 | 0,001 | 0,019 |
| P3ct03.i | 88,5 | 10 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0,2 | 0,1 | 0 | 0,8 | 0 | 0,1 | 98,5 | 99,40 | 0,9 | 0,3 | 2 | 0,001 | 0,009 |
| P3ct04.i | 84,2 | 13,1 | 0,1 | 0,3 | 0 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 1,7 | 0 | 0,1 | 97,3 | 99,10 | 1,8 | 0,4 | 3 | 0,001 | 0,020 |
| P3ct05.i | 85,7 | 12,3 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0,2 | 0,1 | 0 | 1,2 | 0 | 0,1 | 98 | 99,30 | 1,3 | 0,3 | 2 | 0,001 | 0,014 |
| P3ct06.i | 90,3 | 8,3 | 0,1 | 0,4 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,7 | 0 | 0 | 98,6 | 99,30 | 0,7 | 0,5 | 4 | 0,000 | 0,008 |
| P3ct07.i | 96,8 | 2,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 99,6 | 99,70 | 0,1 | 0,2 | - | 0,000 | 0,001 |
| P3ct09.i | 87,6 | 10,3 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0,3 | 0,1 | 0 | 1,2 | 0 | 0,1 | 97,9 | 99,20 | 1,3 | 0,3 | 2 | 0,001 | 0,014 |
| P3ct10.i | 87,2 | 9,8 | 0,1 | 1,1 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 97 | 98,00 | 1 | 1,2 | 11 | 0,000 | 0,011 |
| P4ct01.i | 88,7 | 10 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,7 | 0 | 0,1 | 98,7 | 99,50 | 0,8 | 0,3 | 2 | 0,001 | 0,008 |
| P4ct02.i | 86,5 | 12 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,9 | 0 | 0,1 | 98,5 | 99,50 | 1 | 0,3 | 2 | 0,001 | 0,010 |
| P4ct03.i | 86,9 | 11,3 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 1,1 | 0 | 0,1 | 98,2 | 99,40 | 1,2 | 0,2 | 1 | 0,001 | 0,013 |
| P4ct04.i | 87,5 | 11 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0,1 | 98,5 | 99,40 | 0,9 | 0,3 | 2 | 0,001 | 0,009 |
| P4ct05.i | 88,3 | 10,5 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,7 | 0 | 0,1 | 98,8 | 99,60 | 0,8 | 0,2 | 1 | 0,001 | 0,008 |
| P4ct06.i | 88,5 | 10 | 0,2 | 0,4 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,7 | 0 | 0,1 | 98,5 | 99,30 | 0,8 | 0,6 | 2 | 0,001 | 0,008 |
| P4ct07.i | 90,9 | 7,5 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0,3 | 0,1 | 0 | 0,8 | 0 | 0,1 | 98,4 | 99,30 | 0,9 | 0,3 | 2 | 0,001 | 0,009 |
| P4ct08.i | 87,5 | 11 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0,1 | 98,5 | 99,60 | 1,1 | 0,2 | 1 | 0,001 | 0,011 |
| P4ct09.i | 88,6 | 9,9 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,9 | 0 | 0,1 | 98,5 | 99,50 | 1 | 0,2 | 1 | 0,001 | 0,010 |
| P4ct10.i | 85,3 | 12,4 | 0,3 | 0,6 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | 1,1 | 0 | 0,1 | 97,7 | 98,90 | 1,2 | 0,9 | 2 | 0,001 | 0,013 |
| P4ct11.i | 85,5 | 12,2 | 0,3 | 0,6 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 1 | 0 | | 97,7 | 98,70 | 1 | 0,9 | 2 | 0,000 | 0,012 |
| P4ct12.i | 89,8 | 8,7 | 0,1 | 0,3 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0,1 | 98,5 | 99,40 | 0,9 | 0,4 | 3 | 0,001 | 0,009 |
| P4ct13.i | 90,5 | 8 | 0,1 | 0,3 | 0 | 0,2 | 0,3 | 0 | 0,4 | 0 | 0,1 | 98,5 | 99,00 | 0,5 | 0,4 | 3 | 0,001 | 0,004 |
| P4ct14.i | 86,6 | 11,2 | 0,3 | 0,5 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | 1 | 0 | 0,1 | 97,8 | 98,90 | 1,1 | 0,8 | 1,667 | 0,001 | 0,012 |
| P5CT01 | 92,58 | 6,73 | 0,06 | 0,23 | 0,02 | 0,07 | 0,02 | 0,01 | 0,25 | 0 | 0,05 | 99,31 | 99,61 | 0,3 | 0,29 | 3,833 | 0,001 | 0,003 |
| P5CT04 | 91,15 | 8,09 | 0,06 | 0,12 | 0,01 | 0,1 | 0,02 | 0,01 | 0,34 | 0,01 | 0,1 | 99,24 | 99,68 | 0,44 | 0,18 | 2 | 0,001 | 0,004 |
| P5CT05 | 94,03 | 5,01 | 0,09 | 0,21 | 0,06 | 0,17 | 0,02 | 0 | 0,36 | 0 | 0,06 | 99,04 | 99,46 | 0,42 | 0,3 | 2,333 | 0,001 | 0,004 |
| P5CT06 | 92,71 | 6,12 | 0,09 | 0,4 | 0,04 | 0,08 | 0,02 | 0,01 | 0,44 | 0,01 | 0,07 | 98,83 | 99,34 | 0,51 | 0,49 | 4,444 | 0,001 | 0,005 |
| P5CT07 | 88,37 | 9,96 | 0,18 | 0,22 | 0,01 | 0,13 | 0,02 | 0,02 | 0,95 | 0,01 | 0,14 | 98,33 | 99,42 | 1,09 | 0,4 | 1,222 | 0,002 | 0,011 |
| *moyenn* | *89,3* | *9,1* | *0,11* | *0,28* | *0,02* | *0,13* | *0,04* | *0,01* | *0,83* | *0,00* | *0,07* | *98,4* | *99,3* | *0,9* | *0,4* | *2,5* | *0,001* | *0,009* |
| *deviatio* | *2,5* | *2,2* | *0,04* | *0,12* | *0,04* | *0,06* | *0,05* | *0,01* | *0,31* | *0,00* | *0,04* | *0,4* | *0,2* | *0,3* | *0,1* | *1,0* | *0,0005* | *0,004* |

FIG. B.3 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : entités globulaires de type MO-FeCa du système de drainage (Drain1).*

| Filename | C K | O K | Al K | Si K | P K | S K | Cl K | K K | Ca K | Ti K | Fe K | C+O | Fe+Ca+C+O | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| INF05U01.SPC | 61,24 | 30,24 | 0,17 | 0,52 | 0,39 | 0,07 | 0,13 | 0,04 | 1,3 | 0 | 5,92 | 91,48 | 98,7 | 7,22 | 0,69 | 3,05882 | 0,097 | 0,021 |
| INF05U02.SPC | 64,39 | 27,84 | 0,19 | 0,49 | 0,34 | 0,1 | 0,12 | 0,04 | 1,64 | 0,01 | 4,83 | 92,23 | 98,7 | 6,47 | 0,68 | 2,57895 | 0,075 | 0,025 |
| INF05U04.SPC | 79,48 | 15,53 | 0,08 | 1,17 | 0,32 | 0,12 | 0,07 | 0,05 | 0,73 | 0,04 | 2,41 | 95,01 | 98,15 | 3,14 | 1,25 | 14,625 | 0,030 | 0,009 |
| INF05U05.SPC | 66,75 | 26,36 | 0,13 | 0,44 | 0,34 | 0,07 | 0,1 | 0,07 | 1,5 | 0,01 | 4,22 | 93,11 | 98,83 | 5,72 | 0,57 | 3,38462 | 0,063 | 0,022 |
| INF05U06.SPC | 67,72 | 24,36 | 0,98 | 2,24 | 0,22 | 0,07 | 0,12 | 0,16 | 0,91 | 0,03 | 3,19 | 92,08 | 96,18 | 4,1 | 3,22 | 2,28571 | 0,047 | 0,013 |
| INF05U07.SPC | 71,29 | 22,4 | 0,17 | 0,63 | 0,25 | 0,08 | 0,11 | 0,06 | 1,4 | 0,03 | 3,59 | 93,69 | 98,68 | 4,99 | 0,8 | 3,70588 | 0,050 | 0,020 |
| INF05U09.SPC | 59,48 | 31,89 | 0,13 | 0,37 | 0,38 | 0,05 | 0,12 | 0,05 | 1,5 | 0,02 | 6,02 | 91,37 | 98,89 | 7,52 | 0,5 | 2,84615 | 0,101 | 0,025 |
| INF05U10.SPC | 70,92 | 22,81 | 0,13 | 0,57 | 0,28 | 0,09 | 0,07 | 0,03 | 1,5 | 0,02 | 3,58 | 93,73 | 98,81 | 5,08 | 0,7 | 4,38462 | 0,050 | 0,021 |
| INF05U11.SPC | 63,14 | 28,9 | 0,17 | 0,51 | 0,3 | 0,08 | 0,11 | 0,05 | 1,11 | 0,02 | 5,6 | 92,04 | 98,75 | 6,71 | 0,68 | 3 | 0,089 | 0,018 |
| INF05U12.SPC | 63,58 | 28,57 | 0,18 | 0,46 | 0,41 | 0,08 | 0,1 | 0,03 | 1,45 | 0,01 | 5,13 | 92,15 | 98,73 | 6,58 | 0,64 | 2,55556 | 0,081 | 0,023 |
| INF05U13.SPC | 66,96 | 25,78 | 0,19 | 0,34 | 0,5 | 0,06 | 0,11 | 0,03 | 1,7 | 0,02 | 4,3 | 92,74 | 98,74 | 6 | 0,53 | 1,78947 | 0,064 | 0,025 |
| INF05U14.SPC | 70,19 | 23,19 | 0,14 | 0,73 | 0,34 | 0,09 | 0,13 | 0,05 | 1,1 | 0,02 | 4,01 | 93,38 | 98,49 | 5,11 | 0,87 | 5,21429 | 0,057 | 0,016 |
| INF05U15.SPC | 70,22 | 22,98 | 0,14 | 0,71 | 0,31 | 0,09 | 0,1 | 0,03 | 1,24 | 0,02 | 4,15 | 93,2 | 98,59 | 5,39 | 0,85 | 5,07143 | 0,059 | 0,018 |
| INF05U17.SPC | 74,63 | 19,28 | 0,12 | 1,1 | 0,23 | 0,1 | 0,15 | 0,05 | 1,04 | 0,05 | 3,26 | 93,91 | 98,21 | 4,3 | 1,22 | 9,16667 | 0,044 | 0,014 |
| INF05U18.SPC | 75,27 | 18,77 | 0,14 | 1,03 | 0,18 | 0,1 | 0,12 | 0,06 | 1,02 | 0,04 | 3,26 | 94,04 | 98,32 | 4,28 | 1,17 | 7,35714 | 0,043 | 0,014 |
| INF05U19.SPC | 68,56 | 24,25 | 0,17 | 0,85 | 0,27 | 0,12 | 0,13 | 0,08 | 1,2 | 0,03 | 4,34 | 92,81 | 98,35 | 5,54 | 1,02 | 5 | 0,063 | 0,018 |
| INF05U20.SPC | 66,61 | 26,31 | 0,12 | 0,74 | 0,26 | 0,08 | 0,14 | 0,06 | 1,34 | 0,01 | 4,33 | 92,92 | 98,59 | 5,67 | 0,86 | 6,16667 | 0,065 | 0,020 |
| INF05U21.SPC | 64,39 | 27,87 | 0,12 | 0,81 | 0,34 | 0,1 | 0,17 | 0,06 | 1,29 | 0,02 | 4,84 | 92,26 | 98,39 | 6,13 | 0,93 | 6,75 | 0,075 | 0,020 |
| INF05U22.SPC | 82,71 | 13,35 | 0,08 | 1,21 | 0,16 | 0,1 | 0,09 | 0,07 | 0,66 | 0,05 | 1,53 | 96,06 | 98,25 | 2,19 | 1,29 | 15,125 | 0,018 | 0,008 |
| INF05U23.SPC | 82,58 | 13,68 | 0,15 | 1,05 | 0,09 | 0,12 | 0,07 | 0,07 | 1,2 | 0,01 | 0,97 | 96,26 | 98,43 | 2,17 | 1,2 | 7 | 0,012 | 0,015 |
| INF05U24.SPC | 84,53 | 12,48 | 0 | 0,57 | 0,09 | 0,18 | 0,07 | 0,06 | 1,45 | 0,02 | 0,57 | 97,01 | 99,03 | 2,02 | 0,57 | - | 0,007 | 0,017 |
| INF05U25.SPC | 58,11 | 32,5 | 0,13 | 0,4 | 0,26 | 0,06 | 0,17 | 0,07 | 1,64 | 0,01 | 6,63 | 90,61 | 98,88 | 8,27 | 0,53 | 3,07692 | 0,114 | 0,028 |
| INF05U27.SPC | 60,77 | 30,35 | 0,15 | 0,53 | 0,31 | 0,1 | 0,16 | 0,05 | 1,53 | 0,02 | 6,01 | 91,12 | 98,66 | 7,54 | 0,68 | 3,53333 | 0,099 | 0,025 |
| INF05U28.SPC | 62,47 | 29,59 | 0,15 | 0,54 | 0,41 | 0,07 | 0,1 | 0,05 | 1,31 | 0,01 | 5,3 | 92,06 | 98,67 | 6,61 | 0,69 | 3,6 | 0,085 | 0,021 |
| INF05U29.SPC | 69,51 | 25,02 | 0,21 | 0,3 | 0,2 | 0,08 | 0,03 | 0,03 | 1,91 | 0,01 | 2,7 | 94,53 | 99,14 | 4,61 | 0,51 | 1,42857 | 0,039 | 0,027 |
| INF05U30.SPC | 65,61 | 27,4 | 0,2 | 0,57 | 0,4 | 0,12 | 0,08 | 0,04 | 1,22 | 0,03 | 4,33 | 93,01 | 98,56 | 5,55 | 0,77 | 2,85 | 0,066 | 0,019 |
| INF05U32.SPC | 61,98 | 30,2 | 0,15 | 0,49 | 0,37 | 0,06 | 0,08 | 0 | 1,2 | 0,03 | 5,45 | 92,18 | 98,83 | 6,65 | 0,64 | 3,26667 | 0,088 | 0,019 |
| INF05U33.SPC | 65,84 | 26,82 | 0,17 | 0,57 | 0,37 | 0,07 | 0,09 | 0,02 | 1,06 | 0,02 | 4,97 | 92,66 | 98,69 | 6,03 | 0,74 | 3,35294 | 0,075 | 0,016 |
| INF05U34.SPC | 61,44 | 29,92 | 0,14 | 0,55 | 0,38 | 0,12 | 0,11 | 0,03 | 1,08 | 0,01 | 6,22 | 91,36 | 98,66 | 7,3 | 0,69 | 3,92857 | 0,101 | 0,018 |
| INF05U35.SPC | 61,04 | 30,36 | 0,17 | 0,55 | 0,36 | 0,11 | 0,12 | 0,01 | 1,1 | 0,03 | 6,15 | 91,4 | 98,65 | 7,25 | 0,72 | 3,23529 | 0,101 | 0,018 |
| INF05U36.SPC | 59,57 | 32,09 | 0,16 | 0,33 | 0,49 | 0,09 | 0,06 | 0,05 | 1,69 | 0,03 | 5,44 | 91,66 | 98,79 | 7,13 | 0,49 | 2,0625 | 0,091 | 0,028 |
| INF05U37.SPC | 60,88 | 29,57 | 0,18 | 0,47 | 0,42 | 0,08 | 0,13 | 0,06 | 1,39 | 0,02 | 6,79 | 90,45 | 98,63 | 8,18 | 0,65 | 2,61111 | 0,112 | 0,023 |
| INF05U38.SPC | 62,14 | 29,22 | 0,21 | 0,64 | 0,46 | 0,08 | 0,1 | 0,04 | 1,27 | 0,01 | 5,83 | 91,36 | 98,46 | 7,1 | 0,85 | 3,04762 | 0,094 | 0,020 |
| INF05U39.SPC | 68,86 | 24,13 | 0,13 | 0,66 | 0,41 | 0,06 | 0,08 | 0,04 | 1,12 | 0,02 | 4,49 | 92,99 | 98,6 | 5,61 | 0,79 | 5,07692 | 0,065 | 0,016 |
| INF05U40.SPC | 76,46 | 18,78 | 0,13 | 0,59 | 0,29 | 0,11 | 0,04 | 0,04 | 1,5 | 0,01 | 2,06 | 95,24 | 98,8 | 3,56 | 0,72 | 4,53846 | 0,027 | 0,020 |
| INF05U41.SPC | 63,33 | 29,37 | 0 | 0,26 | 0,85 | 0,06 | 0,09 | 0,09 | 1,47 | 0,01 | 4,46 | 92,7 | 98,63 | 5,93 | 0,26 | - | 0,070 | 0,023 |
| INF05U42.SPC | 66,79 | 26,09 | 0,18 | 0,59 | 0,39 | 0,07 | 0,09 | 0,02 | 1,13 | 0,02 | 4,62 | 92,88 | 98,63 | 5,75 | 0,77 | 3,27778 | 0,069 | 0,017 |
| INF05U43.SPC | 61,58 | 30,36 | 0,16 | 0,5 | 0,39 | 0,06 | 0,1 | 0,04 | 1,11 | 0,01 | 5,68 | 91,94 | 98,73 | 6,79 | 0,66 | 3,125 | 0,092 | 0,018 |
| INF05U44.SPC | 62,58 | 29,31 | 0 | 0,45 | 0,4 | 0,1 | 0,1 | 0,06 | 1,18 | 0 | 5,82 | 91,89 | 98,89 | 7 | 0,45 | - | 0,093 | 0,019 |
| INF05U45.SPC | 61,34 | 29,95 | 0,18 | 0,45 | 0,46 | 0,07 | 0,09 | 0,06 | 1,29 | 0,02 | 6,1 | 91,29 | 98,68 | 7,39 | 0,63 | 2,5 | 0,099 | 0,021 |
| **MO-FeCa < 500 nm** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *67,12* | *25,70* | *0,16* | *0,65* | *0,34* | *0,09* | *0,10* | *0,05* | *1,29* | *0,02* | *4,48* | *92,82* | *98,58* | *5,76* | *0,81* | *4,48* | *0,069* | *0,019* |
| *deviation std* | *5,30* | *4,22* | *0,06* | *0,23* | *0,09* | *0,02* | *0,02* | *0,02* | *0,20* | *0,01* | *1,19* | *1,15* | *0,23* | *1,24* | *0,25* | *2,02* | *0,022* | *0,004* |
| *Nombre* | *8* | *16* | *14* | *16* | *20* | *22* | *23* | *34* | *16* | *43* | *27* | *1* | *0* | *21* | *31* | *45* | *32* | *18* |

FIG. B.4 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : entités globulaires de type MO-FeCa du système de drainage (Drain1, fin).*

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | FeCaCO | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SUP1U02.spc | 54,01 | 33,81 | 0,19 | 0,53 | 0,56 | 0,1 | 0,17 | 0,04 | 1,99 | 0,02 | 8,6 | 87,82 | 98,41 | 10,59 | 0,72 | 2,78947 | 0,159 | 0,037 |
| SUP1U03.spc | 66,89 | 24,27 | 0,27 | 0,72 | 0,43 | 0,12 | 0,18 | 0,1 | 2,14 | 0,02 | 4,86 | 91,16 | 98,16 | 7 | 0,99 | 2,66667 | 0,073 | 0,032 |
| SUP1U04.spc | 67,04 | 25,2 | 0,15 | 0,87 | 0,32 | 0,08 | 0,15 | 0,06 | 1,07 | 0,04 | 5,02 | 92,24 | 98,33 | 6,09 | 1,02 | 5,8 | 0,075 | 0,016 |
| SUP1U05.spc | 76,23 | 18,17 | 0,62 | 1,24 | 0,14 | 0,1 | 0,09 | 0,13 | 1,3 | 0,02 | 1,96 | 94,4 | 97,66 | 3,26 | 1,86 | 2 | 0,026 | 0,017 |
| SUP1U07.spc | 67,75 | 25,27 | 0,19 | 0,84 | 0,46 | 0,07 | 0,06 | 0,06 | 0,99 | 0,02 | 4,29 | 93,02 | 98,3 | 5,28 | 1,03 | 4,42105 | 0,063 | 0,015 |
| SUP1U10.spc | 65 | 27,19 | 0,2 | 0,65 | 0,38 | 0,07 | 0,12 | 0,05 | 1,2 | 0,04 | 5,1 | 92,19 | 98,49 | 6,3 | 0,85 | 3,25 | 0,078 | 0,018 |
| SUP1U11.spc | 74,26 | 19,98 | 0,22 | 0,85 | 0,29 | 0,12 | 0,09 | 0,09 | 0,87 | 0,04 | 3,19 | 94,24 | 98,3 | 4,06 | 1,07 | 3,86364 | 0,043 | 0,012 |
| SUP1U12.spc | 83,57 | 12,17 | 0,08 | 1,08 | 0,15 | 0,06 | 0,04 | 0,07 | 1 | 0,03 | 1,76 | 95,74 | 98,5 | 2,76 | 1,16 | 13,5 | 0,021 | 0,012 |
| SUP1U14.spc | 60,85 | 30,39 | 0,17 | 0,59 | 0,45 | 0,1 | 0,11 | 0,06 | 1,16 | 0,03 | 6,1 | 91,24 | 98,5 | 7,26 | 0,76 | 3,47059 | 0,100 | 0,019 |
| SUP1U15.spc | 68,04 | 24,78 | 0,19 | 0,53 | 0,31 | 0,09 | 0,08 | 0,08 | 1,61 | 0,02 | 4,25 | 92,82 | 98,68 | 5,86 | 0,72 | 2,78947 | 0,062 | 0,024 |
| SUP1U17.spc | 72,67 | 20,26 | 0,16 | 0,47 | 0,83 | 0,16 | 0,09 | 0,05 | 1,93 | 0,02 | 3,37 | 92,93 | 98,23 | 5,3 | 0,63 | 2,9375 | 0,046 | 0,027 |
| SUP1U19.spc | 68,36 | 24,9 | 0,18 | 0,74 | 0,37 | 0,1 | 0,09 | 0,02 | 0,89 | 0,01 | 4,33 | 93,26 | 98,48 | 5,22 | 0,92 | 4,11111 | 0,063 | 0,013 |
| **MO-FeCa > 1000 nm** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *68,72* | *23,87* | *0,22* | *0,76* | *0,39* | *0,10* | *0,11* | *0,07* | *1,35* | *0,03* | *4,40* | *92,59* | *98,34* | *5,75* | *0,98* | *4,30* | *0,07* | *0,02* |
| *deviation std* | *5,31* | *4,15* | *0,08* | *0,18* | *0,13* | *0,02* | *0,03* | *0,02* | *0,38* | *0,01* | *1,28* | *1,38* | *0,17* | *1,44* | *0,21* | *1,80* | *0,02* | *0,01* |
| *%erreur* | *8* | *17* | *35* | *24* | *33* | *20* | *32* | *33* | *28* | *33* | *29* | *1* | *0* | *25* | *22* | *42* | *36* | *32* |

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | FeCaCO | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| INT01.SPC | 59,53 | 30,47 | 0,18 | 0,61 | 0,46 | 0,09 | 0,15 | 0,04 | 1,6 | 0,02 | 6,86 | 90 | 98,46 | 8,46 | 0,79 | 3,38889 | 0,115 | 0,027 |
| INT02.SPC | 65,27 | 27,11 | 0,13 | 0,69 | 0,29 | 0,11 | 0,15 | 0,07 | 1,33 | 0,02 | 4,81 | 92,38 | 98,52 | 6,14 | 0,82 | 5,30769 | 0,074 | 0,020 |
| INT03.SPC | 61,58 | 30,01 | 0,15 | 0,62 | 0,29 | 0,09 | 0,17 | 0,06 | 1,46 | 0,02 | 5,58 | 91,59 | 98,63 | 7,04 | 0,77 | 4,13333 | 0,091 | 0,024 |
| INT04.SPC | 66,65 | 25,69 | 0,11 | 0,6 | 0,41 | 0,08 | 0,19 | 0,07 | 1,25 | 0,02 | 4,93 | 92,34 | 98,52 | 6,18 | 0,71 | 5,45455 | 0,074 | 0,019 |
| INT05.SPC | 56,46 | 34,01 | 0,19 | 0,38 | 0,37 | 0,1 | 0,14 | 0,04 | 1,42 | 0,03 | 6,87 | 90,47 | 98,76 | 8,29 | 0,57 | 2 | 0,122 | 0,025 |
| INT06.SPC | 70,9 | 22,94 | 0,14 | 0,71 | 0,22 | 0,1 | 0,06 | 0,04 | 0,86 | 0,02 | 4,01 | 93,84 | 98,71 | 4,87 | 0,85 | 5,07143 | 0,057 | 0,012 |
| INT08.SPC | 68,06 | 25,28 | 0,15 | 0,43 | 0,31 | 0,07 | 0,06 | 0,05 | 1,41 | 0,03 | 4,13 | 93,34 | 98,88 | 5,54 | 0,58 | 2,86667 | 0,061 | 0,021 |
| INT09.SPC | 66,98 | 25,88 | 0,16 | 0,58 | 0,37 | 0,11 | 0,1 | 0,07 | 1,17 | 0,04 | 4,55 | 92,86 | 98,58 | 5,72 | 0,74 | 3,625 | 0,068 | 0,017 |
| INT10.SPC | 64,09 | 28,07 | 0,18 | 0,58 | 0,33 | 0,1 | 0,1 | 0,05 | 1,13 | 0,05 | 5,33 | 92,16 | 98,62 | 6,46 | 0,76 | 3,22222 | 0,083 | 0,018 |
| INT12.SPC | 69,34 | 24,05 | 0,16 | 0,57 | 0,33 | 0,1 | 0,1 | 0,07 | 1,01 | 0,02 | 4,25 | 93,39 | 98,65 | 5,26 | 0,73 | 3,5625 | 0,061 | 0,015 |
| INT13.SPC | 58,8 | 32,24 | 0,17 | 0,44 | 0,63 | 0,07 | 0,09 | 0,07 | 1,33 | 0,01 | 6,14 | 91,04 | 98,51 | 7,47 | 0,61 | 2,58824 | 0,104 | 0,023 |
| INT16.SPC | 63,12 | 28,22 | 0,17 | 0,66 | 0,43 | 0,06 | 0,12 | 0,08 | 1,19 | 0,04 | 5,9 | 91,34 | 98,43 | 7,09 | 0,83 | 3,88235 | 0,093 | 0,019 |
| **500 < MO-FeCa < 1000 nm** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *64,23* | *27,83* | *0,16* | *0,57* | *0,37* | *0,09* | *0,12* | *0,06* | *1,26* | *0,03* | *5,28* | *92,06* | *98,61* | *6,54* | *0,73* | *3,76* | *0,08* | *0,02* |
| *deviation std* | *3,64* | *2,67* | *0,02* | *0,08* | *0,08* | *0,01* | *0,03* | *0,01* | *0,16* | *0,01* | *0,83* | *0,98* | *0,10* | *0,94* | *0,08* | *0,84* | *0,02* | *0,00* |

FIG. B.5 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon du Petit Bied (PB2).*

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | C+Ca+C+ | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| INF05U01.spc | 54,8 | 33,6 | 0,1 | 1,1 | 0,5 | 0,1 | 0,9 | 0,1 | 2,7 | 0 | 6 | 88,4 | 97,1 | 8,7 | 1,2 | 11,0 | 0,109 | 0,049 |
| INF05U02.spc | 52,1 | 35,1 | 0 | 1,4 | 0,4 | 0,1 | 0,9 | 0,1 | 2,5 | 0 | 7,2 | 87,2 | 96,9 | 9,7 | 1,4 | | 0,138 | 0,048 |
| INF05U03.spc | 58,1 | 31,6 | 0,1 | 1,1 | 0,9 | 0,1 | 0,8 | 0,1 | 2,6 | 0 | 4,7 | 89,7 | 97 | 7,3 | 1,2 | 11,0 | 0,081 | 0,045 |
| INF05U04.spc | 59,5 | 27,8 | 0,1 | 2,6 | 0,8 | 0,2 | 1 | 0,1 | 3,1 | 0,1 | 4,7 | 87,3 | 95,1 | 7,8 | 2,7 | 26,0 | 0,079 | 0,052 |
| INF05U05.spc | 59,2 | 29,3 | 0,2 | 1,6 | 0,6 | 0,2 | 0,5 | 0,1 | 2 | 0,1 | 6,1 | 88,5 | 96,6 | 8,1 | 1,8 | 8,0 | 0,103 | 0,034 |
| INF05U06.spc | 56,6 | 31,8 | 0 | 1,1 | 0,5 | 0,3 | 0,8 | 0,1 | 2,1 | 0 | 6,6 | 88,4 | 97,1 | 8,7 | 1,1 | | 0,117 | 0,037 |
| INF05U08.spc | 79,6 | 14,4 | 0,1 | 0,6 | 0,5 | 0,2 | 0,8 | 0 | 1,8 | 0 | 2 | 94 | 97,8 | 3,8 | 0,7 | 6,0 | 0,025 | 0,023 |
| INF05U09.spc | 55,9 | 32 | 0,1 | 1,3 | 0,6 | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 2,1 | 0 | 7,3 | 87,9 | 97,3 | 9,4 | 1,4 | 13,0 | 0,131 | 0,038 |
| INF05U10.spc | 55,8 | 32,3 | 0,1 | 1,3 | 0,6 | 0,1 | 0,5 | 0,1 | 2,4 | 0 | 6,8 | 88,1 | 97,3 | 9,2 | 1,4 | 13,0 | 0,122 | 0,043 |
| INF05U11.spc | 55,4 | 32,4 | 0,1 | 1,4 | 0,6 | 0,2 | 0,4 | 0,1 | 1,9 | 0 | 7,7 | 87,8 | 97,4 | 9,6 | 1,5 | 14,0 | 0,139 | 0,034 |
| INF05U12.spc | 64,3 | 27,6 | 0,2 | 0,6 | 0,6 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 3 | 0 | 3,1 | 91,9 | 98 | 6,1 | 0,8 | 3,0 | 0,048 | 0,047 |
| INF05U13.spc | 61,7 | 28,2 | 0,1 | 1,4 | 0,7 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 1,9 | 0 | 5,3 | 89,9 | 97,1 | 7,2 | 1,5 | 14,0 | 0,086 | 0,031 |
| INF05U14.spc | 69,3 | 22,7 | 0,1 | 1,5 | 0,5 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 1,8 | 0 | 3,6 | 92 | 97,4 | 5,4 | 1,6 | 15,0 | 0,052 | 0,026 |
| INF05U15.spc | 55,08 | 32,8 | 0,08 | 1,46 | 0,68 | 0,12 | 0,25 | 0,05 | 2,36 | 0,02 | 7,09 | 87,88 | 97,33 | 9,45 | 1,54 | 18,3 | 0,129 | 0,043 |
| INF05U17.spc | 63,86 | 26,63 | 0,07 | 1,65 | 0,96 | 0,09 | 0,17 | 0,05 | 2,36 | 0,03 | 4,14 | 90,49 | 96,99 | 6,5 | 1,72 | 23,6 | 0,065 | 0,037 |
| INF05U18.spc | 66,93 | 25,37 | 0,09 | 1,09 | 0,51 | 0,1 | 0,17 | 0,03 | 2,39 | 0,02 | 3,29 | 92,3 | 97,98 | 5,68 | 1,18 | 12,1 | 0,049 | 0,036 |
| INF05U19.spc | 66,68 | 25,32 | 0,08 | 1,24 | 0,59 | 0,09 | 0,16 | 0,05 | 2,27 | 0,02 | 3,5 | 92 | 97,77 | 5,77 | 1,32 | 15,5 | 0,052 | 0,034 |
| INF05U20.spc | 67,62 | 23,96 | 0,11 | 1,66 | 0,48 | 0,13 | 0,17 | 0,04 | 1,84 | 0,01 | 3,97 | 91,58 | 97,39 | 5,81 | 1,77 | 15,1 | 0,059 | 0,027 |
| INF05U21.spc | 61,02 | 29,14 | 0,08 | 1,18 | 0,4 | 0,14 | 0,21 | 0,04 | 2,17 | 0,03 | 5,61 | 90,16 | 97,94 | 7,78 | 1,26 | 14,8 | 0,092 | 0,036 |
| INF05U22.spc | 67,28 | 24,78 | 0,21 | 1,01 | 0,71 | 0,12 | 0,17 | 0,04 | 3,03 | 0,02 | 2,63 | 92,06 | 97,72 | 5,66 | 1,22 | 4,8 | 0,039 | 0,045 |
| INF05U23.spc | 70,51 | 21,4 | 0,06 | 1,74 | 0,58 | 0,13 | 0,16 | 0,03 | 1,58 | 0,03 | 3,78 | 91,91 | 97,27 | 5,36 | 1,8 | 29,0 | 0,054 | 0,022 |
| INF05U24.spc | 67,47 | 24,44 | 0 | 0,97 | 0,89 | 0,14 | 0,19 | 0,04 | 2,6 | 0,01 | 3,26 | 91,91 | 97,77 | 5,86 | 0,97 | | 0,048 | 0,039 |
| INF05U25.spc | 45,46 | 38,08 | 0,11 | 1,6 | 0,45 | 0,13 | 0,36 | 0,06 | 2,77 | 0,01 | 10,95 | 83,54 | 97,26 | 13,72 | 1,71 | 14,5 | 0,241 | 0,061 |
| INF05U27.spc | 59,06 | 30,99 | 0,08 | 1,06 | 0,89 | 0,12 | 0,19 | 0,05 | 2,63 | 0,01 | 4,92 | 90,05 | 97,6 | 7,55 | 1,14 | 13,3 | 0,083 | 0,045 |
| INF05U28.spc | 70,39 | 21,44 | 0,07 | 1,85 | 0,5 | 0,09 | 0,15 | 0,06 | 1,91 | 0,02 | 3,53 | 91,83 | 97,27 | 5,44 | 1,92 | 26,4 | 0,050 | 0,027 |
| INF05U29.spc | 76 | 17,73 | 0,07 | 1,36 | 0,49 | 0,13 | 0,15 | 0,07 | 1,83 | 0,02 | 2,16 | 93,73 | 97,72 | 3,99 | 1,43 | 19,4 | 0,028 | 0,024 |
| INF05U30.spc | 69,3 | 22,53 | 0,09 | 1,83 | 0,45 | 0,11 | 0,13 | 0,05 | 1,66 | 0,02 | 3,83 | 91,83 | 97,32 | 5,49 | 1,92 | 20,3 | 0,055 | 0,024 |
| INF05U31.spc | 77,77 | 15,92 | 0,12 | 2,03 | 0,41 | 0,09 | 0,1 | 0,02 | 1,18 | 0,02 | 2,34 | 93,69 | 97,21 | 3,52 | 2,15 | 16,9 | 0,030 | 0,015 |
| INF05U32.spc | 56,9 | 32,37 | 0,07 | 1,38 | 0,34 | 0,12 | 0,28 | 0 | 2,37 | 0,03 | 6,15 | 89,27 | 97,79 | 8,52 | 1,45 | 19,7 | 0,108 | 0,042 |
| INF05U33.spc | 73,46 | 19,8 | 0,07 | 1,63 | 0,35 | 0,06 | 0,13 | 0,03 | 1,57 | 0,02 | 2,87 | 93,26 | 97,7 | 4,44 | 1,7 | 23,3 | 0,039 | 0,021 |
| INF05U35.spc | 65,5 | 24,99 | 0,13 | 1,47 | 0,59 | 0,12 | 0,19 | 0,05 | 2,22 | 0,02 | 4,71 | 90,49 | 97,42 | 6,93 | 1,6 | 11,3 | 0,072 | 0,034 |
| INF05U36.spc | 79,11 | 15,74 | 0,09 | 1,4 | 0,4 | 0,08 | 0,11 | 0,05 | 1,72 | 0 | 1,3 | 94,85 | 97,87 | 3,02 | 1,49 | 15,6 | 0,016 | 0,022 |
| INF05U37.spc | 71,47 | 20,91 | 0,07 | 2,13 | 0,38 | 0,1 | 0,15 | 0,06 | 1,79 | 0,02 | 2,93 | 92,38 | 97,1 | 4,72 | 2,2 | 30,4 | 0,041 | 0,025 |
| INF05U39.spc | 76,4 | 17,03 | 0,05 | 1,92 | 0,51 | 0,09 | 0,12 | 0,03 | 1,54 | 0,04 | 2,27 | 93,43 | 97,24 | 3,81 | 1,97 | 38,4 | 0,030 | 0,020 |
| INF05U40.spc | 80,33 | 14,42 | 0,05 | 1,87 | 0,29 | 0,07 | 0,11 | 0,04 | 1,12 | 0,02 | 1,68 | 94,75 | 97,55 | 2,8 | 1,92 | 37,4 | 0,021 | 0,014 |
| INF05U41.spc | 75,75 | 17,81 | 0,08 | 1,73 | 0,37 | 0,13 | 0,09 | 0,03 | 1,55 | 0,03 | 2,42 | 93,56 | 97,53 | 3,97 | 1,81 | 21,6 | 0,032 | 0,020 |
| O-FeCa < 500 nm | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *65,16* | *25,62* | *0,09* | *1,45* | *0,56* | *0,13* | *0,33* | *0,06* | *2,12* | *0,02* | *4,46* | *90,78* | *97,36* | *6,58* | *1,54* | *17,4* | *0,07* | *0,03* |
| *deviation std* | *7,38* | *5,34* | *0,03* | *0,31* | *0,13* | *0,03* | *0,21* | *0,03* | *0,41* | *0,01* | *1,70* | *2,12* | *0,33* | *1,91* | *0,31* | *6,5* | *0,04* | *0,01* |

FIG. B.6 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon du Petit Bied (PB2, suite).*

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | C+Ca+O+ | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SUP1U01.spc | 64,7 | 25,1 | 0,1 | 1,8 | 0,6 | 0,2 | 0,6 | 0,1 | 2,2 | 0 | 4,6 | 89,8 | 96,6 | 6,8 | 1,9 | 18,0 | 0,071 | 0,034 |
| SUP1U03.spc | 75,1 | 17,4 | 0,1 | 1,1 | 0,7 | 0,2 | 1,1 | 0,1 | 2,2 | 0 | 1,9 | 92,5 | 96,6 | 4,1 | 1,2 | 11,0 | 0,025 | 0,029 |
| SUP1U05.spc | 75,1 | 17,5 | 0,1 | 2 | 0,2 | 0,2 | 1 | 0,1 | 1,9 | 0 | 1,9 | 92,6 | 96,4 | 3,8 | 2,1 | 20,0 | 0,025 | 0,025 |
| SUP1U08.spc | 57,1 | 28,9 | 0,2 | 1,4 | 1,2 | 0,1 | 0,4 | 0 | 4 | 0 | 6,7 | 86 | 96,7 | 10,7 | 1,6 | 7,0 | 0,117 | 0,070 |
| SUP1U09.spc | 55,2 | 32,4 | 0,1 | 1,5 | 0,7 | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 2,3 | 0 | 7,2 | 87,6 | 97,1 | 9,5 | 1,6 | 15,0 | 0,130 | 0,042 |
| SUP1U10.spc | 66,7 | 24,2 | 0 | 1,7 | 0,6 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 2 | 0 | 4,2 | 90,9 | 97,1 | 6,2 | 1,7 | - | 0,063 | 0,030 |
| SUP1U12.spc | 80,49 | 15,55 | 0,03 | 0,72 | 0,16 | 0,15 | 0,13 | 0,04 | 2,25 | 0,01 | 0,48 | 96,04 | 98,77 | 2,73 | 0,75 | 24,0 | 0,006 | 0,028 |
| SUP1U14.spc | 68,24 | 23,16 | 0,31 | 1,14 | 0,54 | 0,17 | 0,25 | 0,08 | 3,45 | 0,02 | 2,64 | 91,4 | 97,49 | 6,09 | 1,45 | 3,7 | 0,039 | 0,051 |
| SUP1U18.spc | 80,83 | 13,67 | 0,14 | 2,03 | 0,3 | 0,08 | 0,1 | 0,04 | 1,1 | 0,03 | 1,68 | 94,5 | 97,28 | 2,78 | 2,17 | 14,5 | 0,021 | 0,014 |
| SUP1U19.spc | 79,52 | 15,11 | 0,1 | 1,63 | 0,35 | 0,1 | 0,11 | 0,03 | 1,32 | 0,02 | 1,73 | 94,63 | 97,68 | 3,05 | 1,73 | 16,3 | 0,022 | 0,017 |
| **)-FeCa > 1000 nm** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *70,30* | *21,30* | *0,12* | *1,50* | *0,54* | *0,14* | *0,44* | *0,07* | *2,27* | *0,01* | *3,30* | *91,60* | *97,17* | *5,58* | *1,62* | *14,4* | *0,05* | *0,03* |
| *deviation std* | *7,91* | *5,45* | *0,06* | *0,33* | *0,23* | *0,04* | *0,28* | *0,03* | *0,59* | *0,01* | *1,90* | *2,46* | *0,51* | *2,28* | *0,30* | *4,8* | *0,03* | *0,01* |

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | C+Ca+O+ | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| INTU03.spc | 70,6 | 22,3 | 0,2 | 1,1 | 0,4 | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 1,7 | 0,1 | 2,9 | 92,9 | 97,5 | 4,6 | 1,3 | 5,5 | 0,041 | 0,024 |
| INTU04.spc | 71,6 | 21 | 0,1 | 1,1 | 0,8 | 0 | 0,3 | 0 | 1,7 | 0 | 3,3 | *92,6* | 97,6 | *5* | *1,2* | 11,0 | 0,046 | 0,024 |
| INTU05.spc | 67,6 | 23,2 | 0,3 | 0,7 | 1,2 | 0,2 | 0,4 | 0,1 | 3,1 | 0 | 3 | 90,8 | 96,9 | 6,1 | 1 | 2,3 | 0,044 | 0,046 |
| INTU06.spc | 66,9 | 24,3 | 0,1 | 1,5 | 0,6 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 1,8 | 0 | 4,4 | 91,2 | 97,4 | 6,2 | 1,6 | 15,0 | 0,066 | 0,027 |
| INTU08.spc | 59,3 | 31,5 | 0,1 | 0,9 | 0,3 | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 2,3 | 0 | 5 | 90,8 | 98,1 | 7,3 | 1 | 9,0 | 0,084 | 0,039 |
| INTU09.spc | 68,2 | 23,3 | 0,1 | 1,6 | 0,6 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 1,8 | 0 | 3,9 | 91,5 | 97,2 | 5,7 | 1,7 | 16,0 | 0,057 | 0,026 |
| INTU10.spc | 59 | 29,8 | 0,1 | 1,4 | 1,6 | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 2,7 | 0 | 4,8 | 88,8 | 96,3 | 7,5 | 1,5 | 14,0 | 0,081 | 0,046 |
| INTU11.spc | 60,68 | 29,02 | 0,17 | 1,38 | 0,87 | 0,12 | 0,21 | 0,03 | 2,46 | 0,03 | 5,05 | 89,7 | 97,21 | 7,51 | 1,55 | 8,1 | 0,083 | 0,041 |
| INTU12.spc | 68,04 | 23,88 | 0,09 | 1,48 | 0,48 | 0,09 | 0,16 | 0,04 | 2,03 | 0,02 | 3,69 | *91,92* | 97,64 | *5,72* | *1,57* | 16,4 | 0,054 | 0,030 |
| INTU13.spc | 64,49 | 25,94 | 0,07 | 1,65 | 0,87 | 0,1 | 0,14 | 0,05 | 2,14 | 0,01 | 4,54 | 90,43 | 97,11 | 6,68 | 1,72 | 23,6 | 0,070 | 0,033 |
| INTU14.spc | 57,88 | 29,95 | 0,11 | 1,91 | 0,66 | 0,14 | 0,22 | 0,04 | 2,17 | 0,04 | 6,89 | 87,83 | 96,89 | 9,06 | 2,02 | 17,4 | 0,119 | 0,037 |
| INTU15.spc | 66,59 | 24,02 | 0,1 | 1,84 | 0,64 | 0,13 | 0,14 | 0,04 | 1,97 | 0,02 | 4,5 | 90,61 | 97,08 | 6,47 | 1,94 | 18,4 | 0,068 | 0,030 |
| INTU16.spc | 69,03 | 19,6 | 0,09 | 1,76 | 0,51 | 0,15 | 0,2 | 0,09 | 2,57 | 0,04 | 5,98 | 88,63 | 97,18 | 8,55 | 1,85 | 19,6 | 0,087 | 0,037 |
| INTU17.spc | 61,56 | 29,02 | 0,08 | 1,03 | 0,6 | 0,13 | 0,2 | 0,04 | 2,31 | 0,01 | 5,02 | 90,58 | 97,91 | 7,33 | 1,11 | 12,9 | 0,082 | 0,038 |
| INTU18.spc | 74,25 | 18,61 | 0,06 | 1,95 | 0,43 | 0,11 | 0,14 | 0,05 | 1,48 | 0,02 | 2,9 | 92,86 | 97,24 | 4,38 | 2,01 | 32,5 | 0,039 | 0,020 |
| INTU19.spc | 55,76 | 30,95 | 0,07 | 1,37 | 0,71 | 0,16 | 0,25 | 0,07 | 2,62 | 0,06 | 8 | 86,71 | 97,33 | 10,62 | 1,44 | 19,6 | 0,143 | 0,047 |
| INTU21.spc | 83,79 | 11,33 | 0,04 | 1,44 | 0,31 | 0,08 | 0,17 | 0,03 | 1,18 | 0,01 | 1,62 | 95,12 | 97,92 | 2,8 | 1,48 | 36,0 | 0,019 | 0,014 |
| INTU23.spc | 76,4 | 17,03 | 0,05 | 1,92 | 0,51 | 0,09 | 0,12 | 0,03 | 1,54 | 0,04 | 2,27 | 93,43 | 97,24 | 3,81 | 1,97 | 38,4 | 0,030 | 0,020 |
| **MO-FeCa < 1000 nm** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *66,76* | *24,15* | *0,11* | *1,45* | *0,67* | *0,11* | *0,25* | *0,06* | *2,09* | *0,02* | *4,32* | *90,91* | *97,32* | *6,41* | *1,55* | *17,5* | *0,07* | *0,03* |
| *deviation std* | *5,42* | *4,14* | *0,04* | *0,29* | *0,22* | *0,03* | *0,09* | *0,03* | *0,40* | *0,02* | *1,22* | *1,58* | *0,32* | *1,48* | *0,27* | *7,3* | *0,02* | *0,01* |

FIG. B.7 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon du Petit Bied (PB2, fin).*

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | β+Ca+C+ | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| INF05U26.spc | 89,44 | 7,65 | 0 | 0,44 | 0,36 | 0,31 | 0,47 | 0,01 | 1,27 | 0 | 0,05 | 97,09 | 98,41 | 1,32 | 0,44 | - | 0,001 | 0,014 |
| SUP1U17.spc | 92,87 | 4,24 | 0,05 | 0,95 | 0,19 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,83 | 0 | 0,73 | 97,11 | 98,67 | 1,56 | 1 | 19 | 0,008 | 0,009 |
| **MO** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *91,16* | *5,95* | *0,03* | *0,70* | *0,28* | *0,18* | *0,26* | *0,03* | *1,05* | *0,00* | *0,39* | *97,10* | *98,54* | *1,44* | *0,72* | *19,00* | *0,00* | *0,01* |
| *deviation std* | *1,72* | *1,71* | *0,03* | *0,26* | *0,09* | *0,13* | *0,21* | *0,02* | *0,22* | *0,00* | *0,34* | *0,01* | *0,13* | *0,12* | *0,28* | *0,00* | *0,00* | *0,00* |
| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | β+Ca+C+ | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
| INF05U38.spc | 57,14 | 29,26 | 3,65 | 7,49 | 0,16 | 0,05 | 0,1 | 0,58 | 0,63 | 0,02 | 0,93 | 86,4 | 87,96 | 1,56 | 11,14 | 2,0521 | 0,016 | 0,011 |
| SUP1U07.spc | 30,5 | 44,8 | 8,1 | 12,8 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 2,1 | 0,3 | 0,1 | 1 | 75,3 | 76,6 | 1,3 | 20,9 | 1,5802 | 0,033 | 0,010 |
| SUP1U16.spc | 68,54 | 21,69 | 1,9 | 5,31 | 0,19 | 0,11 | 0,08 | 0,32 | 0,71 | 0,01 | 1,14 | 90,23 | 92,08 | 1,85 | 7,21 | 2,7947 | 0,017 | 0,010 |
| **Argiles** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *52,06* | *31,92* | *4,55* | *8,53* | *0,18* | *0,09* | *0,13* | *1,00* | *0,55* | *0,04* | *1,02* | *83,98* | *85,55* | *1,57* | *13,08* | *2,14* | *0,02* | *0,01* |
| *deviation std* | *14,37* | *8,59* | *2,37* | *2,84* | *0,02* | *0,02* | *0,05* | *0,73* | *0,16* | *0,04* | *0,08* | *5,78* | *5,96* | *0,19* | *5,21* | *0,43* | *0,00* | *0,00* |
| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | β+Ca+C+ | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
| INF05U34.spc | 73,74 | 17,95 | 0,86 | 4,03 | 0,17 | 0,04 | 0,07 | 0,25 | 0,65 | 0,05 | 2,19 | 91,69 | 94,53 | 2,84 | 4,89 | 4,686 | 0,030 | 0,009 |
| SUP1U02.spc | 23,8 | 48,6 | 7,2 | 15,5 | 0,2 | 0,1 | 0,6 | 1,3 | 0,9 | 0 | 1,7 | 72,4 | 75 | 2,6 | 22,7 | 2,1528 | 0,071 | 0,038 |
| SUP1U06.spc | 50 | 33,9 | 2,6 | 6,9 | 0,4 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 1 | 0 | 4,4 | 83,9 | 89,3 | 5,4 | 9,5 | 2,6538 | 0,088 | 0,020 |
| SUP1U13.spc | 60,71 | 27 | 3,26 | 6,31 | 0,27 | 0,1 | 0,09 | 0,27 | 0,74 | 0,01 | 1,25 | 87,71 | 89,7 | 1,99 | 9,57 | 1,9356 | 0,021 | 0,012 |
| SUP1U15.spc | 43,32 | 37,72 | 4,42 | 8,88 | 0,4 | 0,05 | 0,1 | 0,78 | 1,1 | 0,04 | 3,19 | 81,04 | 85,33 | 4,29 | 13,3 | 2,009 | 0,074 | 0,025 |
| SUP1U20.spc | 47,52 | 34,94 | 4,63 | 9,52 | 0,24 | 0,07 | 0,12 | 0,86 | 0,96 | 0,02 | 1,12 | 82,46 | 84,54 | 2,08 | 14,15 | 2,0562 | 0,024 | 0,020 |
| INTU01.spc | 59 | 29,1 | 1,5 | 4,1 | 0,5 | 0,1 | 0,5 | 0,3 | 1,7 | 0 | 3,2 | 88,1 | 93 | 4,9 | 5,6 | 2,7333 | 0,054 | 0,029 |
| INTU07.spc | 40,9 | 39,2 | 4 | 8,2 | 0,5 | 0,1 | 0,3 | 0,6 | 1,5 | 0 | 4,7 | 80,1 | 86,3 | 6,2 | 12,2 | 2,05 | 0,115 | 0,037 |
| INTU20.spc | 53,5 | 30,99 | 2,96 | 8,34 | 0,45 | 0,11 | 0,1 | 0,7 | 1,11 | 0,21 | 1,53 | 84,49 | 87,13 | 2,64 | 11,3 | 2,8176 | 0,029 | 0,021 |
| **Arg-FeCa** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *50,28* | *33,27* | *3,49* | *7,98* | *0,35* | *0,09* | *0,23* | *0,60* | *1,07* | *0,04* | *11,47* | *83,54* | *87,20* | *3,66* | *2,59* | *87,20* | *0,06* | *0,02* |
| *deviation std* | *10,19* | *6,23* | *1,40* | *2,35* | *0,11* | *0,02* | *0,16* | *0,28* | *0,25* | *0,04* | *3,66* | *4,04* | *3,94* | *1,37* | *1,14* | *3,94* | *0,03* | *0,01* |

**SiOx**

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | FeCaCO | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | FeCaCO | Fe/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SUP1U11.spc | 18,52 | 50,06 | 0,77 | 29,63 | 0,12 | 0,11 | 0,04 | 0,1 | 0,38 | 0 | 0,26 | 68,58 | 69,22 | 0,64 | 4,89 | 38,481 | 73,47 | 0,014 |

FIG. B.8 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon du Grand Bied (GB3).*

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | Fe+Ca+C+O | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| INF05U01.spc | 73,08 | 20,1 | 0,09 | 1,18 | 0,27 | 0,26 | 0,39 | 0,11 | 3,37 | 0 | 1,15 | 93,18 | 97,7 | 4,52 | 1,27 | 13,11111 | 0,016 | 0,046 |
| INF05U03.spc | 73,68 | 19,72 | 0,08 | 1,39 | 0,27 | 0,18 | 0,38 | 0,05 | 2,51 | 0 | 1,74 | 93,4 | 97,65 | 4,25 | 1,47 | 17,375 | 0,024 | 0,034 |
| INF05U05.spc | 74,65 | 18,69 | 0,06 | 1,27 | 0,3 | 0,25 | 0,45 | 0,07 | 2,55 | 0,06 | 1,64 | 93,34 | 97,53 | 4,19 | 1,33 | 21,16667 | 0,022 | 0,034 |
| INF05U06.spc | 72,42 | 20,27 | 0,48 | 2,54 | 0,12 | 0,22 | 0,38 | 0,24 | 2,3 | 0,03 | 1 | 92,69 | 95,99 | 3,3 | 3,02 | 5,291667 | 0,014 | 0,032 |
| INF05U07.spc | 75,49 | 18,44 | 0,09 | 1,25 | 0,26 | 0,24 | 0,32 | 0,1 | 2,31 | 0,02 | 1,47 | 93,93 | 97,71 | 3,78 | 1,34 | 13,88889 | 0,019 | 0,031 |
| INF05U08.spc | 73,01 | 20,2 | 0 | 1,2 | 0,19 | 0,28 | 0,39 | 0,1 | 2,91 | 0,03 | 1,7 | 93,21 | 97,82 | 4,61 | 1,2 | - | 0,023 | 0,040 |
| INF05U09.spc | 76,12 | 17,81 | 0,02 | 1,27 | 0,35 | 0,2 | 0,41 | 0,06 | 2,21 | 0 | 1,54 | 93,93 | 97,68 | 3,75 | 1,29 | 63,5 | 0,020 | 0,029 |
| INF05U10.spc | 62,01 | 28,71 | 0,08 | 0,99 | 0,45 | 0,34 | 0,53 | 0,15 | 3,02 | 0,04 | 3,67 | 90,72 | 97,41 | 6,69 | 1,07 | 12,375 | 0,059 | 0,049 |
| INF05U11.spc | 74,25 | 18,99 | 0,06 | 1,48 | 0,29 | 0,28 | 0,34 | 0,09 | 2,67 | 0,02 | 1,51 | 93,24 | 97,42 | 4,18 | 1,54 | 24,66667 | 0,020 | 0,036 |
| INF05U12.spc | 69,81 | 22,58 | 0,05 | 1,5 | 0,19 | 0,38 | 0,43 | 0,08 | 3,44 | 0,01 | 1,53 | 92,39 | 97,36 | 4,97 | 1,55 | 30 | 0,022 | 0,049 |
| INF05U14.spc | 64,51 | 26,45 | 0,04 | 1,14 | 0,19 | 0,45 | 0,47 | 0,11 | 5,18 | 0,04 | 1,43 | 90,96 | 97,57 | 6,61 | 1,18 | 28,5 | 0,022 | 0,080 |
| INF05U15.spc | 66,73 | 24,52 | 0,14 | 1,36 | 0,2 | 0,37 | 0,44 | 0,11 | 4,09 | 0,06 | 1,98 | 91,25 | 97,32 | 6,07 | 1,5 | 9,714286 | 0,030 | 0,061 |
| INF05U16.spc | 73,04 | 19,89 | 0,03 | 1,74 | 0,2 | 0,28 | 0,39 | 0,12 | 2,84 | 0,05 | 1,42 | 92,93 | 97,19 | 4,26 | 1,77 | 58 | 0,019 | 0,039 |
| INF05U17.spc | 67,58 | 24,72 | 0,07 | 1,21 | 0,19 | 0,45 | 0,36 | 0,16 | 4,33 | 0,05 | 0,86 | 92,3 | 97,49 | 5,19 | 1,28 | 17,28571 | 0,013 | 0,064 |
| INF05U18.spc | 77,36 | 16,79 | 0 | 1,52 | 0,31 | 0,2 | 0,38 | 0,12 | 2,04 | 0,02 | 1,27 | 94,15 | 97,46 | 3,31 | 1,52 | - | 0,016 | 0,026 |
| INF05U19.spc | 73,12 | 20,16 | 0,04 | 1,47 | 0,2 | 0,23 | 0,31 | 0,12 | 2,56 | 0,06 | 1,73 | 93,28 | 97,57 | 4,29 | 1,51 | 36,75 | 0,024 | 0,035 |
| INF05U20.spc | 82,46 | 12,73 | 0,08 | 1,56 | 0,14 | 0,13 | 0,25 | 0,12 | 1,39 | 0,04 | 1,1 | 95,19 | 97,68 | 2,49 | 1,64 | 19,5 | 0,013 | 0,017 |
| INF05U21.spc | 69,98 | 22,3 | 0,04 | 1,52 | 0,2 | 0,32 | 0,41 | 0,07 | 3,68 | 0,04 | 1,43 | 92,28 | 97,39 | 5,11 | 1,56 | 38 | 0,020 | 0,053 |
| INF05U22.spc | 73,68 | 19,59 | 0,07 | 1,11 | 0,18 | 0,35 | 0,5 | 0,1 | 3,26 | 0,04 | 1,12 | 93,27 | 97,65 | 4,38 | 1,18 | 15,85714 | 0,015 | 0,044 |
| INF05U23.spc | 82,2 | 13,3 | 0 | 1,46 | 0,16 | 0,2 | 0,29 | 0,06 | 1,52 | 0,04 | 0,78 | 95,5 | 97,8 | 2,3 | 1,46 | - | 0,009 | 0,018 |
| INF05U24.spc | 73,93 | 19,11 | 0,06 | 1,28 | 0,2 | 0,18 | 0,34 | 0,21 | 2,32 | 0,03 | 2,35 | 93,04 | 97,71 | 4,67 | 1,34 | 21,33333 | 0,032 | 0,031 |
| INF05U25.spc | 71,1 | 21,1 | 0,12 | 1,44 | 0,42 | 0,16 | 0,29 | 0,23 | 2,54 | 0,06 | 2,55 | 92,2 | 97,29 | 5,09 | 1,56 | 12 | 0,036 | 0,036 |
| INF05S26.spc | 65,72 | 25,36 | 0,4 | 1,3 | 0,22 | 0,2 | 0,46 | 0,29 | 3,3 | 0,05 | 2,71 | 91,08 | 97,09 | 6,01 | 1,7 | 3,25 | 0,041 | 0,050 |
| INF05U27.spc | 83,67 | 11,77 | 0,12 | 1,54 | 0,17 | 0,13 | 0,18 | 0,05 | 1,31 | 0,03 | 1,05 | 95,44 | 97,8 | 2,36 | 1,66 | 12,83333 | 0,013 | 0,016 |
| INF05U28.spc | 76,44 | 17,35 | 0,05 | 1,44 | 0,21 | 0,18 | 0,28 | 0,14 | 1,68 | 0,04 | 2,21 | 93,79 | 97,68 | 3,89 | 1,49 | 28,8 | 0,029 | 0,022 |
| INF05U30.spc | 79,62 | 15,05 | 0,07 | 1,57 | 0,16 | 0,13 | 0,2 | 0,14 | 1,78 | 0,05 | 1,23 | 94,67 | 97,68 | 3,01 | 1,64 | 22,42857 | 0,015 | 0,022 |
| INF05U31.spc | 66,62 | 24,57 | 0,09 | 1,16 | 0,45 | 0,24 | 0,36 | 0,2 | 3,15 | 0,03 | 3,14 | 91,19 | 97,48 | 6,29 | 1,25 | 12,88889 | 0,047 | 0,047 |
| INF05U32.spc | 70,17 | 21,79 | 0,09 | 1,22 | 0,29 | 0,2 | 0,38 | 0,16 | 2,88 | 0,05 | 2,77 | 91,96 | 97,61 | 5,65 | 1,31 | 13,55556 | 0,039 | 0,041 |
| INF05U33.spc | 77 | 17,08 | 0,09 | 1,42 | 0,23 | 0,19 | 0,26 | 0,15 | 1,66 | 0,04 | 1,87 | 94,08 | 97,61 | 3,53 | 1,51 | 15,77778 | 0,024 | 0,022 |
| INF05U34.spc | 70,99 | 21,57 | 0,16 | 1,26 | 0,35 | 0,13 | 0,31 | 0,2 | 1,81 | 0,08 | 3,13 | 92,56 | 97,5 | 4,94 | 1,42 | 7,875 | 0,044 | 0,025 |
| INF05U35.spc | 76,47 | 17,39 | 0,16 | 1,31 | 0,28 | 0,19 | 0,32 | 0,16 | 1,67 | 0,08 | 1,96 | 93,86 | 97,49 | 3,63 | 1,47 | 8,1875 | 0,026 | 0,022 |
| INF05U38.spc | 56,85 | 31,91 | 0,09 | 1,22 | 0,39 | 0,19 | 0,49 | 0,19 | 2,97 | 0,03 | 5,67 | 88,76 | 97,4 | 8,64 | 1,31 | 13,55556 | 0,100 | 0,052 |

FIG. B.9 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon du Grand Bied (GB3, suite).*

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| INF05U41.spc | 58,1 | 32,3 | 0,1 | 0,7 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0 | 2,3 | 0 | 6,1 | 90,4 | 98,8 | 8,4 | 0,8 | 7 | 0,105 | 0,040 | | | | | |
| INF05U42.spc | 59,2 | 30,4 | 0,1 | 0,9 | 1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 2,6 | 0 | 5,5 | 89,6 | 97,7 | 8,1 | 1 | 9 | 0,093 | 0,044 | | | | | |
| INF05U44.spc | 79,7 | 14,8 | 0,1 | 0,6 | 1,1 | 0,1 | 0,1 | 0 | 1,8 | 0 | 1,6 | 94,5 | 97,9 | 3,4 | 0,7 | 6 | 0,020 | 0,023 | | | | | |
| INF05U46.spc | 65,1 | 25,8 | 0,1 | 1,4 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0 | 2,1 | 0 | 4,7 | 90,9 | 97,7 | 6,8 | 1,5 | 14 | 0,072 | 0,032 | | | | | |
| INF05U47.spc | 79,7 | 14,3 | 0,1 | 1,6 | 0,5 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 1,2 | 0 | 2,4 | 94 | 97,6 | 3,6 | 1,7 | 16 | 0,030 | 0,015 | | | | | |
| INF05U49.spc | 78,6 | 15,3 | 0 | 1,5 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 1,1 | 0 | 2,8 | 93,9 | 97,8 | 3,9 | 1,5 | - | 0,036 | 0,014 | | | | | |
| INF05U50.spc | 77,5 | 16,4 | 0,1 | 2,2 | 0,2 | 0,1 | 0 | 0,1 | 1 | 0 | 2,4 | 93,9 | 97,3 | 3,4 | 2,3 | 22 | 0,031 | 0,013 | | | | | |
| **O-FeCa < 500 nm** | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *72,35* | *20,50* | *0,09* | *1,36* | *0,31* | *0,22* | *0,32* | *0,12* | *2,50* | *0,03* | *2,21* | *92,85* | *97,55* | *4,71* | *1,46* | - | *0,03* | *0,04* | | | | | |
| *deviation std* | *5,17* | *3,93* | *0,05* | *0,22* | *0,13* | *0,07* | *0,11* | *0,05* | *0,71* | *0,02* | *0,97* | *1,25* | *0,22* | *1,23* | *0,23* | - | *0,02* | *0,01* | | | | | |

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | FeCaCO | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SUP1U05.spc | 72,05 | 20,29 | 0,14 | 1,26 | 0,4 | 0,35 | 0,64 | 0,17 | 2,85 | 0,04 | 1,81 | 92,34 | 97 | 4,66 | 1,4 | 9 | 0,025 | 0,040 |
| SUP1U06.spc | 70,55 | 21,43 | 0,38 | 2,05 | 0,13 | 0,34 | 0,43 | 0,19 | 3,09 | 0,06 | 1,36 | 91,98 | 96,43 | 4,45 | 2,43 | 5,394737 | 0,019 | 0,044 |
| SUP1U07.spc | 71,32 | 21,31 | 0,1 | 1,42 | 0,17 | 0,36 | 0,39 | 0,13 | 3,42 | 0 | 1,38 | 92,63 | 97,43 | 4,8 | 1,52 | 14,2 | 0,019 | 0,048 |
| SUP1U09.spc | 56,81 | 28,26 | 0,48 | 2,54 | 0,64 | 0,21 | 0,69 | 0,48 | 4,24 | 0,04 | 5,6 | 85,07 | 94,91 | 9,84 | 3,02 | 5,291667 | 0,099 | 0,075 |
| SUP1U12.spc | 80,8 | 14 | 0 | 1,7 | 0,2 | 0,1 | 0 | 0,1 | 1 | 0 | 2,1 | 94,8 | 97,9 | 3,1 | 1,7 | - | 0,026 | 0,012 |
| SUP1U13.spc | 87 | 9,1 | 0,2 | 1,2 | 0,2 | 0,4 | 0,1 | 0 | 0,9 | 0 | | 96,1 | 97 | 0,9 | 1,4 | 6 | 0,000 | 0,010 |
| SUP1U14.spc | 82 | 12,7 | 0 | 1,7 | 0,3 | 0,1 | 0 | 0 | 0,9 | 0 | 2,1 | 94,7 | 97,7 | 3 | 1,7 | - | 0,026 | 0,011 |
| SUP1U15.spc | 81,4 | 13,3 | 0 | 1,4 | 0,3 | 0,1 | 0 | 0,1 | 1,1 | 0,1 | 2,1 | 94,7 | 97,9 | 3,2 | 1,4 | - | 0,026 | 0,014 |
| **O-FeCa > 500 nm** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *75,24* | *17,55* | *0,16* | *1,66* | *0,29* | *0,25* | *0,28* | *0,15* | *2,19* | *0,03* | *2,35* | *92,79* | *97,03* | *4,24* | *1,82* | *7,98* | *0,03* | *0,03* |
| *deviation std* | *7,56* | *5,27* | *0,14* | *0,34* | *0,12* | *0,12* | *0,26* | *0,10* | *1,21* | *0,03* | *0,93* | *2,29* | *0,70* | *1,69* | *0,45* | *2,90* | *0,02* | *0,02* |

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | Fe+Ca+C+O | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| INTU02.spc | 67,67 | 24,11 | 0,06 | 1,23 | 0,23 | 0,2 | 0,52 | 0,1 | 3,31 | 0,05 | 2,54 | 91,78 | 97,63 | 5,85 | 1,29 | 20,5 | 0,038 | 0,049 |
| INTU03.spc | 67,27 | 23,51 | 0,62 | 2,37 | 0,24 | 0,41 | 0,42 | 0,21 | 3,24 | 0 | 1,72 | 90,78 | 95,74 | 4,96 | 2,99 | 3,822581 | 0,026 | 0,048 |
| INTU04.spc | 57,39 | 32,26 | 0,08 | 0,99 | 0,24 | 0,32 | 0,67 | 0,15 | 3,42 | 0,02 | 4,44 | 89,65 | 97,51 | 7,86 | 1,07 | 12,375 | 0,077 | 0,060 |
| INTU05.spc | 68,75 | 22,85 | 0,96 | 2,99 | 0,1 | 0,24 | 0,34 | 0,17 | 2,51 | 0,05 | 1,03 | 91,6 | 95,14 | 3,54 | 3,95 | 3,114583 | 0,015 | 0,037 |
| INTU06.spc | 62,04 | 26,74 | 0,14 | 1,14 | 0,63 | 0,29 | 0,6 | 0,31 | 4,27 | 0,04 | 3,8 | 88,78 | 96,85 | 8,07 | 1,28 | 8,142857 | 0,061 | 0,069 |
| INTU10.spc | 70,02 | 22,01 | 0,69 | 2,3 | 0,35 | 0,16 | 0,3 | 0,27 | 1,92 | 0,09 | 1,89 | 92,03 | 95,84 | 3,81 | 2,99 | 3,333333 | 0,027 | 0,027 |
| INTU11.spc | 76,78 | 17,42 | 0,23 | 1,61 | 0,24 | 0,15 | 0,29 | 0,15 | 1,55 | 0,03 | 1,55 | 94,2 | 97,3 | 3,1 | 1,84 | 7 | 0,020 | 0,020 |
| INTU13.spc | 71,5 | 20,8 | 0,2 | 1,6 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0 | 1,6 | 0,1 | 3,6 | 92,3 | 97,5 | 5,2 | 1,8 | 8 | 0,050 | 0,022 |
| INTU15.spc | 71,5 | 20,6 | 0,6 | 2,6 | 0,3 | 0,1 | 0 | 0,1 | 1,6 | 0 | 2,5 | 92,1 | 96,2 | 4,1 | 3,2 | 4,333333 | 0,035 | 0,022 |
| INTU16.spc | 72,9 | 19,2 | 0,6 | 2,7 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 1,2 | 0 | 2,7 | 92,1 | 96 | 3,9 | 3,3 | 4,5 | 0,037 | 0,016 |
| INTU17.spc | 72,6 | 19,7 | 0,2 | 1,4 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 1,7 | 0 | 3,4 | 92,3 | 97,4 | 5,1 | 1,6 | 7 | 0,047 | 0,023 |
| **MO-FeCa < 1000 nm** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *68,95* | *22,65* | *0,40* | *1,90* | *0,31* | *0,22* | *0,31* | *0,15* | *2,39* | *0,03* | *2,65* | *91,60* | *96,65* | *5,04* | *2,30* | *7,47* | *0,04* | *0,04* |
| *deviation std* | *3,93* | *2,94* | *0,27* | *0,63* | *0,10* | *0,07* | *0,18* | *0,06* | *0,87* | *0,03* | *0,85* | *1,02* | *0,78* | *1,25* | *0,90* | *3,48* | *0,01* | *0,02* |

FIG. B.10 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon du Grand Bied (GB3, fin).*

cules **MO** dans le grand Bied

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | Fe+Ca+C+O | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SUP1U01.spc | 30,01 | 47,43 | 7,63 | 11,01 | 0,11 | 0,14 | 0,25 | 1,63 | 1,09 | 0,03 | 0,67 | 77,44 | 79,2 | 1,76 | 18,64 | 1,442988 | 0,022 | 0,036 |
| INTU14.spc | 45,94 | 36,49 | 4,9 | 10,03 | 0,17 | 0,1 | 0,04 | 1,03 | 0,33 | 0,04 | 0,93 | 82,43 | 83,69 | 1,26 | 14,93 | 2,046939 | 0,020 | 0,007 |
| **Argiles** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *37,98* | *41,96* | *6,27* | *10,52* | *0,14* | *0,12* | *0,15* | *1,33* | *0,71* | *0,04* | *0,80* | *79,94* | *81,45* | *1,51* | *16,79* | *1,74* | | |
| *deviation std* | *7,97* | *5,47* | *1,37* | *0,49* | *0,03* | *0,02* | *0,11* | *0,30* | *0,38* | *0,01* | *0,13* | *2,50* | *2,25* | *0,25* | *1,86* | *0,30* | | |

cules **SiOx** dans le grand Bied

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | Fe+Ca+C+O | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| INF05U02.spc | 46,45 | 37,11 | 5,28 | 7,84 | 0,05 | 0,1 | 0,26 | 0,92 | 1,2 | 0,05 | 0,76 | 83,56 | 85,52 | 1,96 | 13,12 | 1,484848 | 0,016 | 0,026 |
| INF05U04.spc | 60,94 | 27,48 | 2,97 | 4,88 | 0,18 | 0,1 | 0,39 | 0,23 | 1,96 | 0,02 | 0,85 | 88,42 | 91,23 | 2,81 | 7,85 | 1,643098 | 0,014 | 0,032 |
| INF05U36.spc | 71,98 | 19,94 | 1,41 | 3,47 | 0,19 | 0,16 | 0,25 | 0,53 | 1,3 | 0,03 | 0,74 | 91,92 | 93,96 | 2,04 | 4,88 | 2,460993 | 0,010 | 0,018 |
| INF05U48.spc | 58,1 | 29,4 | 1,9 | 5 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,6 | 1,2 | 0 | 3,2 | 87,5 | 91,9 | 4,4 | 6,9 | 2,631579 | 0,055 | 0,021 |
| SUP1U02.spc | 44,79 | 37,61 | 4,01 | 8,29 | 0,07 | 0,85 | 0,26 | 1,22 | 1,87 | 0,03 | 1,01 | 82,4 | 85,28 | 2,88 | 12,3 | 2,067332 | 0,023 | 0,042 |
| SUP1U03.spc | 46,17 | 38,95 | 3,56 | 5,85 | 0,14 | 0,2 | 0,42 | 0,41 | 2,03 | 0,04 | 2,23 | 85,12 | 89,38 | 4,26 | 9,41 | 1,643258 | 0,048 | 0,044 |
| SUP1U04.spc | 59,97 | 28,54 | 1,87 | 4,44 | 0,22 | 0,19 | 0,44 | 0,44 | 2,37 | 0,04 | 1,47 | 88,51 | 92,35 | 3,84 | 6,31 | 2,374332 | 0,025 | 0,040 |
| SUP1U08.spc | 64,63 | 24,57 | 2,26 | 4,7 | 0,15 | 0,18 | 0,29 | 0,79 | 1,09 | 0,03 | 1,33 | 89,2 | 91,62 | 2,42 | 6,96 | 2,079646 | 0,021 | 0,017 |
| SUP1U10.spc | 58,32 | 29,7 | 2,21 | 4,46 | 0,19 | 0,17 | 0,38 | 0,56 | 1,93 | 0 | 2,08 | 88,02 | 92,03 | 4,01 | 6,67 | 2,0181 | 0,036 | 0,033 |
| SUP1U11.spc | 57,08 | 30,47 | 1,14 | 3,06 | 0,37 | 0,21 | 0,51 | 0,49 | 2,71 | 0,14 | 3,81 | 87,55 | 94,07 | 6,52 | 4,2 | 2,684211 | 0,067 | 0,047 |
| INTU01.spc | 45,63 | 37,95 | 2,89 | 5,52 | 0,29 | 0,31 | 0,57 | 0,52 | 3,64 | 0,04 | 2,64 | 83,58 | 89,86 | 6,28 | 8,41 | 1,910035 | 0,058 | 0,080 |
| INTU07.spc | 64,68 | 24,62 | 2,33 | 4,47 | 0,12 | 0,1 | 0,28 | 0,68 | 1,48 | 0,04 | 1,21 | 89,3 | 91,99 | 2,69 | 6,8 | 1,918455 | 0,019 | 0,023 |
| INTU08.spc | 51,11 | 34,84 | 1,83 | 3,85 | 0,29 | 0,16 | 0,25 | 0,3 | 1,45 | 0,02 | 5,91 | 85,95 | 93,31 | 7,36 | 5,68 | 2,103825 | 0,116 | 0,028 |
| INTU12.spc | 58,93 | 29,36 | 2,84 | 5,34 | 0,19 | 0,13 | 0,25 | 0,62 | 1,18 | 0,06 | 1,1 | 88,29 | 90,57 | 2,28 | 8,18 | 1,880282 | 0,019 | 0,020 |
| **Arg-FeCa** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *56,34* | *30,75* | *2,61* | *5,08* | *0,20* | *0,21* | *0,33* | *0,59* | *1,82* | *0,04* | *2,02* | *87,09* | *90,93* | *3,84* | *7,69* | *2,06* | *0,04* | *0,03* |
| *deviation std* | *6,79* | *4,67* | *0,84* | *1,06* | *0,07* | *0,11* | *0,10* | *0,18* | *0,54* | *0,02* | *1,10* | *2,12* | *2,01* | *1,40* | *1,88* | *0,28* | *0,02* | *0,01* |

FIG. B.11 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon source de la Noiraigue (Etiage).*

| Filename | C K | O K | Al K | Si K | P K | S K | Cl K | K K | Ca K | Ti K | Fe K | C+O | FeCaCO | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| INF05U01.spc | 90,49 | 7,33 | 0,07 | 1,23 | 0,08 | 0,07 | 0,05 | 0,02 | 0,55 | 0,04 | 0,07 | 97,82 | 98,44 | 0,62 | 1,3 | 17,57 | 0,001 | 0,006 |
| INF05U02.spc | 76,19 | 16,66 | 2,12 | 4,41 | 0,07 | 0 | 0,03 | 0,19 | 0,13 | 0,04 | 0,16 | 92,85 | 93,14 | 0,29 | 6,53 | 2,08 | 0,002 | 0,002 |
| INF05U03.spc | 69,7 | 21,48 | 1,88 | 5,17 | 0,05 | 0,01 | 0,04 | 0,18 | 0,27 | 0,04 | 1,17 | 91,18 | 92,62 | 1,44 | 7,05 | 2,75 | 0,017 | 0,004 |
| INF05U04.spc | 65,47 | 24,32 | 2,91 | 6,13 | 0,07 | 0,04 | 0,05 | 0,47 | 0,17 | 0,03 | 0,33 | 89,79 | 90,29 | 0,5 | 9,04 | 2,11 | 0,005 | 0,003 |
| INF05U05.spc | 44,25 | 38,58 | 0,24 | 0,94 | 0,07 | 0,09 | 0,07 | 0 | 0,15 | 15,49 | 0,11 | 82,83 | 83,09 | 0,26 | 1,18 | 3,92 | 0,002 | 0,003 |
| INF05U06.spc | 87,5 | 9,25 | 0,1 | 0,9 | 0,39 | 0,1 | 0 | 0,03 | 0,76 | 0,02 | 0,93 | 96,75 | 98,44 | 1,69 | 1 | 9,00 | 0,011 | 0,009 |
| INF05U07.spc | 72,02 | 19,09 | 2,11 | 5,55 | 0,1 | 0,03 | 0,04 | 0,42 | 0,16 | 0,04 | 0,44 | 91,11 | 91,71 | 0,6 | 7,66 | 2,63 | 0,006 | 0,002 |
| INF05U08.spc | 69,82 | 21,39 | 1,83 | 5,75 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,47 | 0,15 | 0,06 | 0,46 | 91,21 | 91,82 | 0,61 | 7,58 | 3,14 | 0,007 | 0,002 |
| INF05U09.spc | 78,47 | 15,36 | 1,46 | 3,95 | 0,08 | 0 | 0,05 | 0,14 | 0,21 | 0,04 | 0,24 | 93,83 | 94,28 | 0,45 | 5,41 | 2,71 | 0,003 | 0,003 |
| INF05U10.spc | 87,36 | 9,33 | 0,08 | 1,4 | 0,29 | 0,05 | 0,02 | 0,03 | 0,58 | 0,03 | 0,81 | 96,69 | 98,08 | 1,39 | 1,48 | 17,50 | 0,009 | 0,007 |
| INF05U11.spc | 82,45 | 13,1 | 0,15 | 1,25 | 0,35 | 0,07 | 0,03 | 0,05 | 0,93 | 0,02 | 1,6 | 95,55 | 98,08 | 2,53 | 1,4 | 8,33 | 0,019 | 0,011 |
| INF05U12.spc | 80,17 | 13,82 | 1,3 | 3,84 | 0,08 | 0,03 | 0,04 | 0,31 | 0,19 | 0,02 | 0,22 | 93,99 | 94,4 | 0,41 | 5,14 | 2,95 | 0,003 | 0,002 |
| INF05U13.spc | 78,31 | 15,31 | 1,42 | 4,09 | 0,06 | 0,03 | 0,04 | 0,39 | 0,08 | 0,02 | 0,23 | 93,62 | 93,93 | 0,31 | 5,51 | 2,88 | 0,003 | 0,001 |
| INF05U14.spc | 92,02 | 5,96 | 0,08 | 1,14 | 0,08 | 0,1 | 0,08 | 0,04 | 0,42 | 0,03 | 0,06 | 97,98 | 98,46 | 0,48 | 1,22 | 14,25 | 0,001 | 0,005 |
| INF05U16.spc | 71,94 | 19,87 | 0,17 | 7,44 | 0,1 | 0,04 | 0,07 | 0,1 | 0,14 | 0 | 0,13 | 91,81 | 92,08 | 0,27 | 7,61 | 43,76 | 0,002 | 0,002 |
| INF05U17.spc | 74,06 | 18,27 | 1,38 | 4,37 | 0,11 | 0,04 | 0,02 | 0,38 | 0,24 | 0,03 | 1,08 | 92,33 | 93,65 | 1,32 | 5,75 | 3,17 | 0,015 | 0,003 |
| INF05U18.spc | 80,92 | 13,58 | 1,03 | 3,3 | 0,1 | 0,04 | 0,04 | 0,16 | 0,47 | 0,03 | 0,33 | 94,5 | 95,3 | 0,8 | 4,33 | 3,20 | 0,004 | 0,006 |
| INF05U20.spc | 88,87 | 8,12 | 0,06 | 1,54 | 0,16 | 0 | 0,03 | 0,05 | 0,59 | 0,08 | 0,5 | 96,99 | 98,08 | 1,09 | 1,6 | 25,67 | 0,006 | 0,007 |
| INF05U21.spc | 87,3 | 8,9 | 0,2 | 2 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,9 | 96,2 | 97,4 | 1,2 | 2,2 | 10,00 | 0,010 | 0,003 |
| INF05U22.spc | 46,5 | 36,8 | 0,2 | 1,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 14,7 | 0,3 | 83,3 | 83,8 | 0,5 | 1,3 | 5,50 | 0,006 | 0,004 |
| INF05U23.spc | 88,8 | 8,8 | 0,1 | 1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,8 | 0 | 0,1 | 97,6 | 98,5 | 0,9 | 1,1 | 10,00 | 0,001 | 0,009 |
| INF05U24.spc | 89,3 | 7,6 | 0,1 | 1,5 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,9 | 96,9 | 98,1 | 1,2 | 1,6 | 15,00 | 0,010 | 0,003 |
| INF05U25.spc | 52,8 | 33,8 | 0,1 | 0,9 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | 0,3 | 11,9 | 0 | 86,6 | 86,9 | 0,3 | 1 | 9,00 | 0,000 | 0,006 |
| INF05U26.spc | 76 | 16,4 | 1,7 | 4,7 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 0,1 | 0 | 0,4 | 92,4 | 92,9 | 0,5 | 6,4 | 2,76 | 0,005 | 0,001 |
| INF05U28.spc | 68,4 | 21,6 | 2,4 | 6,3 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,6 | 0,2 | 0 | 0,3 | 90 | 90,5 | 0,5 | 8,7 | 2,63 | 0,004 | 0,003 |
| INF05U29.spc | 71,4 | 19,5 | 2,5 | 5,3 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,5 | 0,2 | 0 | 0,3 | 90,9 | 91,4 | 0,5 | 7,8 | 2,12 | 0,004 | 0,003 |
| INF05U31.spc | 77,8 | 15,7 | 1,4 | 4,2 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 0 | 0,2 | 93,5 | 93,9 | 0,4 | 5,6 | 3,00 | 0,003 | 0,003 |
| INF05U32.spc | 90,3 | 7,2 | 0,2 | 1,4 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 0 | 0,1 | 97,5 | 98 | 0,5 | 1,6 | 7,00 | 0,001 | 0,004 |
| INF05U33.spc | 41 | 41,8 | 7,3 | 9,1 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 0,3 | 0 | 0,3 | 82,8 | 83,4 | 0,6 | 16,4 | 1,25 | 0,007 | 0,007 |
| INF05U34.spc | 75,4 | 16,9 | 1,8 | 4,7 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,4 | 92,3 | 92,9 | 0,6 | 6,5 | 2,61 | 0,005 | 0,003 |
| INF05U35.spc | 60,7 | 26,9 | 0,4 | 11,4 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0 | 87,6 | 87,9 | 0,3 | 11,8 | 28,50 | 0,000 | 0,005 |
| INF05U36.spc | 89,8 | 7,5 | 0,1 | 1,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,9 | 0 | 0,1 | 97,3 | 98,3 | 1 | 1,2 | 11,00 | 0,001 | 0,010 |
| INF05U37.spc | 86,8 | 9,3 | 0,5 | 2,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0 | 0,3 | 96,1 | 96,7 | 0,6 | 2,7 | 4,40 | 0,003 | 0,003 |
| INF05U38.spc | 63,5 | 27,4 | 0 | 0,9 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 7,8 | 0,1 | 0 | 90,9 | 98,7 | 7,8 | 0,9 | -- | 0,000 | 0,123 |
| INF05U39.spc | 88,8 | 8,1 | 0,1 | 2,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 0 | 0,2 | 96,9 | 97,5 | 0,6 | 2,2 | 21,00 | 0,002 | 0,005 |
| *moyenne* | *75,56* | *17,29* | *1,07* | *3,49* | *0,11* | *0,04* | *0,05* | *0,20* | *0,55* | *1,23* | *0,39* | *92,85* | *93,79* | *0,94* | *4,57* | - | *0,01* | *0,01* |
| *deviation std* | *10,65* | *7,36* | *1,00* | *2,11* | *0,04* | *0,04* | *0,03* | *0,14* | *0,48* | *2,19* | *0,28* | *3,34* | *3,57* | *0,64* | *3,02* | - | *0,00* | *0,01* |

FIG. B.12 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS: échantillon source de la Noiraigue (Etiage, suite).*

| Filename | C K | O K | Al K | Si K | P K | S K | Cl K | K K | Ca K | Ti K | Fe K | C+O | FeCaCO | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SUP1U01.spc | 66,01 | 24,2 | 2,52 | 5,39 | 0,1 | 0,02 | 0,04 | 0,42 | 0,24 | 0,06 | 1,01 | 90,21 | 91,46 | 1,25 | 7,91 | 2,14 | 0,015 | 0,004 |
| SUP1UB01.spc | 74,23 | 19,99 | 0,17 | 0,74 | 0,79 | 0,11 | 0,04 | 0,09 | 1,66 | 0,04 | 2,16 | 94,22 | 98,04 | 3,82 | 0,91 | 4,35 | 0,029 | 0,022 |
| SUP1UC01.spc | 52 | 33,28 | 3,05 | 2,51 | 0,51 | 0,08 | 0,05 | 0,09 | 0,68 | 0,21 | 7,53 | 85,28 | 93,49 | 8,21 | 5,56 | 0,82 | 0,145 | 0,013 |
| SUP1UD01.spc | 44,01 | 39,51 | 4,2 | 5,09 | 0,28 | 0,09 | 0,05 | 0,22 | 0,43 | 0,11 | 6,01 | 83,52 | 89,96 | 6,44 | 9,29 | 1,21 | 0,137 | 0,010 |
| SUP1UE01.spc | 33,14 | 46,28 | 7,26 | 10,95 | 0,07 | 0,02 | 0,02 | 1,55 | 0,15 | 0,04 | 0,51 | 79,42 | 80,08 | 0,66 | 18,21 | 1,51 | 0,015 | 0,005 |
| SUP1U02.spc | 61,47 | 26,88 | 2,91 | 7,44 | 0,1 | 0,02 | 0,05 | 0,37 | 0,2 | 0,02 | 0,53 | 88,35 | 89,08 | 0,73 | 10,35 | 2,56 | 0,009 | 0,003 |
| SUP1U03.spc | 71,75 | 18,63 | 0,27 | 8,24 | 0,15 | 0,11 | 0,08 | 0,03 | 0,59 | 0 | 0,15 | 90,38 | 91,12 | 0,74 | 8,51 | 30,52 | 0,002 | 0,008 |
| SUP1U04.spc | 15,58 | 55,51 | 0,78 | 27,19 | 0,31 | 0,22 | 0,04 | 0,07 | 0,18 | 0,02 | 0,08 | 71,09 | 71,35 | 0,26 | 27,97 | 34,86 | 0,005 | 0,012 |
| SUP1U05.spc | 40,7 | 42,2 | 4,2 | 10 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0,8 | 1,2 | 0,1 | 0,8 | 82,9 | 84,9 | 2 | 14,2 | 2,38 | 0,020 | 0,029 |
| SUP1UB05.spc | 14,7 | 57,3 | 10,7 | 14,2 | 0,1 | 0 | 0 | 2 | 0,2 | 0,1 | 0,8 | 72 | 73 | 1 | 24,9 | 1,33 | 0,054 | 0,014 |
| SUP1UC05.spc | 9,2 | 58,1 | 0,7 | 31,6 | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 67,3 | 67,4 | 0,1 | 32,3 | 45,14 | 0,011 | 0,000 |
| SUP1UD05.spc | 23,2 | 50,1 | 7,7 | 16,1 | 0,1 | 0 | 0 | 1,5 | 0,3 | 0,1 | 1,1 | 73,3 | 74,7 | 1,4 | 23,8 | 2,09 | 0,047 | 0,013 |
| SUP1UE05.spc | 28,8 | 46,1 | 9,9 | 0,8 | 2 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 11,4 | 0 | 74,9 | 75,1 | 0,2 | 10,7 | 0,08 | 0,000 | 0,007 |
| SUP1UF05.spc | 37,8 | 41,5 | 6,6 | 11,4 | 0,1 | 0 | 0,1 | 1,5 | 0,2 | 0,1 | 0,8 | 79,3 | 80,3 | 1 | 18 | 1,73 | 0,021 | 0,005 |
| SUP1UG05.spc | 35,3 | 45,1 | 3 | 4,6 | 0,2 | 0 | 0 | 0,4 | 0,4 | 0,1 | 10,9 | 80,4 | 91,7 | 11,3 | 7,6 | 1,53 | 0,309 | 0,011 |
| SUP1UH05.spc | 97,6 | 1,6 | 0,1 | 0,4 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 99,2 | 99,3 | 0,1 | 0,5 | 4,00 | 0,000 | 0,001 |
| SUP1UI05.spc | 20,4 | 51,2 | 8,3 | 17,7 | 0,1 | 0 | 0,1 | 1,5 | 0,2 | 0,1 | 0,5 | 71,6 | 72,3 | 0,7 | 26 | 2,13 | 0,025 | 0,010 |
| SUP1UJ05.spc | 63,9 | 27,2 | 0,5 | 1,1 | 0,9 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 2,1 | 0,1 | 3,9 | 91,1 | 97,1 | 6 | 1,6 | 2,20 | 0,061 | 0,033 |
| SUP1UK05.spc | 54,5 | 30,5 | 3,7 | 8,7 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 0,5 | 0,1 | 1,2 | 85 | 86,7 | 1,7 | 12,4 | 2,35 | 0,022 | 0,009 |
| SUP1U06.spc | 18,3 | 57,1 | 10,8 | 12,9 | 0,1 | 0 | 0 | 0,4 | 0,1 | 0 | 0,2 | 75,4 | 75,7 | 0,3 | 23,7 | 1,19 | 0,011 | 0,005 |
| SUP1U07.spc | 21,1 | 51,3 | 9,2 | 15 | 0,1 | 0 | 0 | 2,4 | 0,2 | 0 | 0,7 | 72,4 | 73,3 | 0,9 | 24,2 | 1,63 | 0,033 | 0,009 |
| SUP1U08.spc | 37,6 | 44,4 | 7,7 | 9,8 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,2 | 82 | 82,2 | 0,2 | 17,5 | 1,27 | 0,005 | 0,000 |
| SUP1U09.spc | 71,2 | 19,7 | 2,1 | 5,7 | 0,1 | 0 | 0 | 0,5 | 0,1 | 0 | 0,6 | 90,9 | 91,6 | 0,7 | 7,8 | 2,71 | 0,008 | 0,001 |
| SUP1U10.spc | 35,5 | 41,1 | 6,6 | 13,5 | 0,1 | 0 | 0,1 | 1,3 | 0,3 | 0,1 | 1,2 | 76,6 | 78,1 | 1,5 | 20,1 | 2,05 | 0,034 | 0,008 |
| SUP1U11.spc | 84,9 | 11 | 0,4 | 1,7 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 1 | 0,1 | 0,2 | 95,9 | 97,1 | 1,2 | 2,1 | 4,25 | 0,002 | 0,012 |
| *moyenne* | *44,52* | *37,59* | *4,53* | *9,71* | *0,27* | *0,07* | *0,06* | *0,65* | *0,45* | *0,52* | *1,65* | *82,11* | *84,20* | *2,10* | *14,24* | *6,24* | *0,04* | *0,01* |
| *deviation std* | *20,19* | *13,03* | *3,15* | *5,91* | *0,25* | *0,07* | *0,05* | *0,59* | *0,37* | *0,87* | *1,78* | *7,33* | *8,55* | *2,02* | *8,00* | *7,34* | *0,04* | *0,01* |

FIG. B.13 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon source de la Noiraigue (Etiage, fin).*

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | FeCaCO | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| INTU01.spc | 68,37 | 22,68 | 3,14 | 4,62 | 0,1 | 0 | 0,05 | 0,12 | 0,42 | 0,02 | 0,49 | 91,05 | 91,96 | 0,91 | 7,76 | 1,47 | 0,007 | 0,006 |
| INTU02.spc | 92,82 | 5,63 | 0,04 | 0,8 | 0,1 | 0,14 | 0,05 | 0,01 | 0,31 | 0,03 | 0,07 | 98,45 | 98,83 | 0,38 | 0,84 | 20,00 | 0,001 | 0,003 |
| INTU03.spc | 83,78 | 11,79 | 0,48 | 3 | 0,11 | 0,04 | 0,05 | 0,08 | 0,21 | 0,05 | 0,41 | 95,57 | 96,19 | 0,62 | 3,48 | 6,25 | 0,005 | 0,003 |
| INTU04.spc | 94,77 | 3,56 | 0,04 | 0,67 | 0,04 | 0,39 | 0,15 | 0,01 | 0,32 | 0,03 | 0,03 | 98,33 | 98,68 | 0,35 | 0,71 | 16,75 | 0,000 | 0,003 |
| INTU05.spc | 79,89 | 14,41 | 1,27 | 3,67 | 0,09 | 0,02 | 0,03 | 0,17 | 0,22 | 0,03 | 0,2 | 94,3 | 94,72 | 0,42 | 4,94 | 2,89 | 0,003 | 0,003 |
| INTU06.spc | 85,33 | 11,97 | 0,02 | 0,76 | 0,1 | 0,12 | 0,06 | 0,03 | 1,27 | 0,02 | 0,34 | 97,3 | 98,91 | 1,61 | 0,78 | 38,00 | 0,004 | 0,015 |
| INTU07.spc | 75,79 | 16,9 | 1,72 | 4,48 | 0,1 | 0,04 | 0,05 | 0,29 | 0,28 | 0,04 | 0,32 | 92,69 | 93,29 | 0,6 | 6,2 | 2,60 | 0,004 | 0,004 |
| INTU08.spc | 75,32 | 17,25 | 1,23 | 5,14 | 0,11 | 0,05 | 0,05 | 0,37 | 0,22 | 0,03 | 0,23 | 92,57 | 93,02 | 0,45 | 6,37 | 4,18 | 0,003 | 0,003 |
| INTU09.spc | 72,1 | 19,6 | 1,9 | 4,9 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,4 | 0,2 | 0,1 | 0,6 | 91,7 | 92,5 | 0,8 | 6,8 | 2,58 | 0,008 | 0,003 |
| INTU10.spc | 62,5 | 25,6 | 3,9 | 6,2 | 0,1 | 0 | 0 | 0,9 | 0,2 | 0 | 0,5 | 88,1 | 88,8 | 0,7 | 10,1 | 1,59 | 0,008 | 0,003 |
| INTU11.spc | 82,3 | 15,3 | 0,3 | 1,5 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0,1 | 97,6 | 97,9 | 0,3 | 1,8 | 5,00 | 0,001 | 0,002 |
| INTU12.spc | 83,8 | 11,3 | 0,9 | 3,2 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0 | 0,2 | 95,1 | 95,5 | 0,4 | 4,1 | 3,56 | 0,002 | 0,002 |
| INTU13.spc | 49 | 34,5 | 4,5 | 9,4 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,8 | 0,3 | 0 | 1,3 | 83,5 | 85,1 | 1,6 | 13,9 | 2,09 | 0,027 | 0,006 |
| INTU14.spc | 77 | 16 | 1,1 | 5 | 0,1 | 0 | 0 | 0,3 | 0,2 | 0 | 0,2 | 93 | 93,4 | 0,4 | 6,1 | 4,55 | 0,003 | 0,003 |
| INTU15.spc | 77,4 | 15,8 | 1,3 | 4,1 | 0,1 | 0 | 0 | 0,4 | 0,2 | 0,1 | 0,6 | 93,2 | 94 | 0,8 | 5,4 | 3,15 | 0,008 | 0,003 |
| INTU16.spc | 78 | 15,4 | 1,3 | 4,2 | 0,1 | 0 | 0 | 0,3 | 0,2 | 0 | 0,3 | 93,4 | 93,9 | 0,5 | 5,5 | 3,23 | 0,004 | 0,003 |
| INTU17.spc | 83,1 | 12,1 | 0,9 | 2,7 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,4 | 0 | 0,2 | 95,2 | 95,8 | 0,6 | 3,6 | 3,00 | 0,002 | 0,005 |
| INTU18.spc | 55,6 | 30,4 | 3,7 | 7,3 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 0,9 | 0 | 1,2 | 86 | 88,1 | 2,1 | 11 | 1,97 | 0,022 | 0,016 |
| INTU19.spc | 70,6 | 20 | 3 | 5,5 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 0 | 0,3 | 90,6 | 91,1 | 0,5 | 8,5 | 1,83 | 0,004 | 0,003 |
| *moyenne* | *76,18* | *16,85* | *1,62* | *4,06* | *0,10* | *0,06* | *0,07* | *0,29* | *0,34* | *0,02* | *0,40* | *93,03* | *93,77* | *0,74* | *5,68* | *6,56* | *0,01* | *0,00* |
| *deviation std* | *8,44* | *5,49* | *1,11* | *1,70* | *0,01* | *0,06* | *0,04* | *0,17* | *0,17* | *0,02* | *0,24* | *2,96* | *2,81* | *0,36* | *2,70* | *5,80* | *0,00* | *0,00* |

FIG. B.14 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon source de la Noiraigue (Crue).*

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | 'e+Ca+C+ | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| INF05U01.spc | 79 | 17,6 | 0,4 | 0,5 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 2,3 | 0 | 0,1 | 96,6 | 99 | 2,4 | 0,9 | 1,25 | 0,001 | 0,029 |
| INF05U02.spc | 60,1 | 28,2 | 1,1 | 1,9 | 0,6 | 0,1 | 0,1 | 0 | 1,3 | 0,1 | 6,5 | 88,3 | 96,1 | 7,8 | 3 | 1,73 | 0,108 | 0,022 |
| INF05U03.spc | 37,2 | 42,9 | 6 | 11,4 | 0,1 | 0 | 0 | 0,7 | 0,4 | 0 | 1,3 | 80,1 | 81,8 | 1,7 | 17,4 | 1,90 | 0,035 | 0,011 |
| INF05U04.spc | 83,5 | 12,5 | 0,1 | 1,3 | 0,4 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,8 | 0 | 1,2 | 96 | 98 | 2 | 1,4 | 13,00 | 0,014 | 0,010 |
| INF05U05.spc | 47,1 | 35,6 | 4,5 | 10,5 | 0,1 | 0 | 0 | 1 | 0,3 | 0 | 0,9 | 82,7 | 83,9 | 1,2 | 15 | 2,33 | 0,019 | 0,006 |
| INF05U06.spc | 58,6 | 30,5 | 0,5 | 0,7 | 1,9 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 3 | 0 | 4,4 | 89,1 | 96,5 | 7,4 | 1,2 | 1,40 | 0,075 | 0,051 |
| INF05U07.spc | 45,99 | 35,98 | 1,32 | 1,8 | 0,04 | 0,02 | 0,03 | 0,11 | 0,49 | 5,55 | 8,65 | 81,97 | 91,11 | 9,14 | 3,12 | 1,36 | 0,188 | 0,011 |
| INF05U08.spc | 66,38 | 28,17 | 0,06 | 0,72 | 0,04 | 0,02 | 0,02 | 0,08 | 4,33 | 0,02 | 0,16 | 94,55 | 99,04 | 4,49 | 0,78 | 12,00 | 0,002 | 0,065 |
| INF05U09.spc | 53,53 | 32,47 | 2,46 | 1,92 | 0,47 | 0,07 | 0,07 | 0,08 | 0,96 | 0,11 | 7,88 | 86 | 94,84 | 8,84 | 4,38 | 0,78 | 0,147 | 0,018 |
| INF05U10.spc | 51,98 | 36,49 | 0,28 | 0,91 | 0,09 | 0 | 0 | 0,11 | 10,06 | 0,04 | 0,05 | 88,47 | 98,58 | 10,11 | 1,19 | 3,25 | 0,001 | 0,194 |
| INF05U11.spc | 49,16 | 34,58 | 6,88 | 8,37 | 0,08 | 0,09 | 0,08 | 0,11 | 0,3 | 0,07 | 0,27 | 83,74 | 84,31 | 0,57 | 15,25 | 1,22 | 0,005 | 0,006 |
| INF05U12.spc | 77,86 | 17,01 | 0,13 | 1,02 | 0,15 | 0,09 | 0,03 | 0,11 | 3,52 | 0 | 0,08 | 94,87 | 98,47 | 3,6 | 1,15 | 7,85 | 0,001 | 0,045 |
| INF05U14.spc | 75,84 | 16,02 | 0,88 | 1,68 | 0,23 | 0,08 | 0,07 | 0,04 | 0,43 | 0,05 | 4,68 | 91,86 | 96,97 | 5,11 | 2,56 | 1,91 | 0,062 | 0,006 |
| **O-FeCa < 500 nm** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *69,51* | *21,81* | *0,65* | *1,40* | *0,78* | *0,10* | *0,07* | *0,06* | *1,38* | *0,04* | *4,20* | *91,32* | *96,89* | *5,58* | *2,04* | *4,51* | *0,06* | *0,02* |
| *deviation std* | *10,16* | *7,55* | *0,35* | *0,40* | *0,56* | *0,01* | *0,03* | *0,04* | *0,81* | *0,04* | *1,50* | *2,62* | *0,59* | *2,02* | *0,74* | *4,25* | *0,03* | *0,01* |
| **g-FeCa < 500 nm** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *53,53* | *32,47* | *2,46* | *1,92* | *0,47* | *0,07* | *0,07* | *0,08* | *0,96* | *0,11* | *7,88* | *86,00* | *94,84* | *8,84* | *4,38* | *0,78* | *0,15* | *0,02* |
| *deviation std* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* |
| **\rgiles < 500 nm** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *moyenne* | *42,15* | *39,25* | *5,25* | *10,95* | *0,10* | *0,00* | *0,00* | *0,85* | *0,35* | *0,00* | *1,10* | *81,40* | *82,85* | *1,45* | *16,20* | *2,12* | *0,03* | *0,01* |
| *deviation std* | *4,95* | *3,65* | *0,75* | *0,45* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,15* | *0,05* | *0,00* | *0,20* | *1,30* | *1,05* | *0,25* | *1,20* | *0,22* | *0,01* | *0,00* |

FIG. B.15 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon source de la Noiraigue (Crue, suite).*

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | e+Ca+C+( | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SUP1U02.spc | 58,3 | 29,1 | 3,6 | 7,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,5 | 0,4 | 0,1 | 0,7 | 87,4 | 88,5 | 1,1 | 10,7 | 1,972 | 0,012 | 0,007 |
| SUP1UB02.csv | 53,7 | 35,1 | 0,2 | 0,5 | 0,5 | 0,1 | 0,1 | 0 | 1,8 | 0 | 7,9 | 88,8 | 98,5 | 9,7 | 0,7 | 2,5 | 0,147 | 0,034 |
| SUP1U03.spc | 45,9 | 36,5 | 6,3 | 9,8 | 0,1 | 0 | 0 | 0,6 | 0,4 | 0 | 0,5 | 82,4 | 83,3 | 0,9 | 16,1 | 1,556 | 0,011 | 0,009 |
| SUP1U04.spc | 36,6 | 42,4 | 6,8 | 11,3 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 0,9 | 0 | 1,3 | 79 | 81,2 | 2,2 | 18,1 | 1,662 | 0,036 | 0,025 |
| SUP1U05.spc | 36,51 | 40,35 | 5 | 10,83 | 0,16 | 0,04 | 0,07 | 1,19 | 0,6 | 0,35 | 4,89 | 76,86 | 82,35 | 5,49 | 15,83 | 2,166 | 0,134 | 0,016 |
| SUP1U06.spc | 14,56 | 34,76 | 1,44 | 47,74 | 0,43 | 0,08 | 0 | 0,62 | 0,08 | 0 | 0,29 | 49,32 | 49,69 | 0,37 | 49,18 | 33,15 | 0,020 | 0,005 |
| SUP1U07.spc | 48,2 | 34 | 4,7 | 8,5 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,6 | 1,7 | 0,1 | 1,8 | 82,2 | 85,7 | 3,5 | 13,2 | 1,809 | 0,037 | 0,035 |
| SUP1U08.spc | 33,7 | 42,3 | 6,9 | 13,9 | 0,1 | 0 | 0 | 1,6 | 0,4 | 0 | 1 | 76 | 77,4 | 1,4 | 20,8 | 2,014 | 0,030 | 0,012 |
| SUP1U09.spc | 49 | 34,5 | 5,4 | 9,2 | 0,1 | 0 | 0 | 0,8 | 0,4 | 0 | 0,6 | 83,5 | 84,5 | 1 | 14,6 | 1,704 | 0,012 | 0,008 |
| SUP1U10.spc | 59 | 27,9 | 3,4 | 6,7 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,8 | 0,7 | 0 | 1,2 | 86,9 | 88,8 | 1,9 | 10,1 | 1,971 | 0,020 | 0,012 |
| SUP1U11.spc | 44,4 | 37,3 | 5,5 | 10 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,6 | 0,6 | 0 | 1,2 | 81,7 | 83,5 | 1,8 | 15,5 | 1,818 | 0,027 | 0,014 |
| SUP1U12.spc | 37,1 | 41,6 | 7,3 | 11,6 | 0,1 | 0 | 0,1 | 1 | 0,4 | 0,1 | 0,8 | 78,7 | 79,9 | 1,2 | 18,9 | 1,589 | 0,022 | 0,011 |
| SUP1U13.spc | 48,2 | 35,1 | 4 | 8,9 | 0,1 | 0 | 0 | 0,6 | 0,5 | 0 | 2,5 | 83,3 | 86,3 | 3 | 12,9 | 2,225 | 0,052 | 0,010 |
| SUP1U14.spc | 52,7 | 31,1 | 3,8 | 8,5 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,8 | 0,7 | 0,2 | 1,8 | 83,8 | 86,3 | 2,5 | 12,3 | 2,237 | 0,034 | 0,013 |
| SUP1UB14.csv | 27,9 | 45,9 | 4,4 | 9,6 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,9 | 0,6 | 1,6 | 8,7 | 73,8 | 83,1 | 9,3 | 14 | 2,182 | 0,312 | 0,022 |
| SUP1UC14.csv | 25 | 47,7 | 3,4 | 6,4 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,6 | 0,6 | 0 | 16 | 72,7 | 89,3 | 16,6 | 9,8 | 1,882 | 0,640 | 0,024 |
| SUP1UD14.csv | 22,9 | 46 | 3,6 | 7,8 | 0,3 | 0 | 0 | 0,7 | 0,5 | 9,4 | 8,9 | 68,9 | 78,3 | 9,4 | 11,4 | 2,167 | 0,389 | 0,022 |
| SUP1U15.spc | 56,1 | 30 | 3,2 | 7,3 | 0,2 | 0 | 0,1 | 0,6 | 0,8 | 0 | 1,6 | 86,1 | 88,5 | 2,4 | 10,5 | 2,281 | 0,029 | 0,014 |
| SUP1UB15.csv | 62,8 | 26,6 | 0,5 | 1,5 | 0,9 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 2,5 | 0 | 4,7 | 89,4 | 96,6 | 7,2 | 2 | 3 | 0,075 | 0,040 |
| SUP1UC15.csv | 43,2 | 37,9 | 5 | 11,1 | 0,1 | 0 | 0 | 1,1 | 0,5 | 0 | 1 | 81,1 | 82,6 | 1,5 | 16,1 | 2,22 | 0,023 | 0,012 |
| SUP1U16.spc | 55,6 | 30,2 | 3,8 | 7,8 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,6 | 0,8 | 0 | 0,9 | 85,8 | 87,5 | 1,7 | 11,6 | 2,053 | 0,016 | 0,014 |
| SUP1U17.spc | 14,44 | 54,75 | 11,95 | 16,77 | 0,3 | 0,1 | 0,03 | 0,42 | 0,46 | 0,03 | 0,75 | 69,19 | 70,4 | 1,21 | 28,72 | 1,403 | 0,052 | 0,032 |
| SUP1UA18.spc | 39,64 | 31,32 | 0,37 | 0,94 | 0,2 | 0,02 | 0 | 0,2 | 26,91 | 0,04 | 0,37 | 70,96 | 98,24 | 27,28 | 1,31 | 2,541 | 0,009 | 0,679 |
| SUP1UB18.spc | 41,5 | 37,39 | 6,28 | 11,77 | 0,18 | 0,08 | 0,04 | 0,93 | 0,77 | 0,04 | 1,01 | 78,89 | 80,67 | 1,78 | 18,05 | 1,874 | 0,024 | 0,019 |
| SUP1UC18.spc | 27,45 | 46,83 | 3,46 | 4,37 | 0,34 | 0,03 | 0,08 | 0,19 | 0,77 | 0,1 | 15,38 | 74,28 | 91,43 | 17,15 | 7,83 | 1,263 | 0,597 | 0,028 |
| SUP1UB19.spc | 52,3 | 31,99 | 4,64 | 9,14 | 0,11 | 0,06 | 0,01 | 0,45 | 0,6 | 0,02 | 0,69 | 84,29 | 85,58 | 1,29 | 13,78 | 1,97 | 0,013 | 0,011 |
| SUP1U20.spc | 33,32 | 46,63 | 5,57 | 9,9 | 0,09 | 0,04 | 0 | 0,36 | 0,68 | 0,1 | 3,31 | 79,95 | 83,94 | 3,99 | 15,47 | 1,777 | 0,099 | 0,020 |
| SUP1U21.spc | 59,49 | 28,16 | 3,11 | 7,49 | 0 | 0,08 | 0,03 | 0,56 | 0,47 | 0,03 | 0,57 | 87,65 | 88,69 | 1,04 | 10,6 | 2,408 | 0,010 | 0,008 |
| SUP1U22.spc | 94,37 | 4,23 | 0,05 | 0,49 | 0,06 | 0,08 | 0,02 | 0,04 | 0,55 | 0,01 | 0,09 | 98,6 | 99,24 | 0,64 | 0,54 | 9,8 | 0,001 | 0,006 |
| SUP1U23.spc | 46,25 | 35,84 | 5,26 | 10,19 | 0,05 | 0,03 | 0,03 | 1,31 | 0,31 | 0,05 | 0,67 | 82,09 | 83,07 | 0,98 | 15,45 | 1,937 | 0,014 | 0,007 |
| SUP1UA24.spc | 86,74 | 10,51 | 0,13 | 0,42 | 0,04 | 0,1 | 0,06 | 0,03 | 1,72 | 0,03 | 0,22 | 97,25 | 99,19 | 1,94 | 0,55 | 3,231 | 0,003 | 0,020 |
| SUP1UB24.spc | 25,68 | 49,24 | 8,76 | 13,49 | 0,11 | 0,04 | 0,05 | 0,9 | 0,45 | 0,05 | 1,23 | 74,92 | 76,6 | 1,68 | 22,25 | 1,54 | 0,048 | 0,018 |
| SUP1UD24.spc | 33,67 | 42,92 | 1,01 | 21,54 | 0,07 | 0,04 | 0,03 | 0,1 | 0,48 | 0,03 | 0,12 | 76,59 | 77,19 | 0,6 | 22,55 | 21,33 | 0,004 | 0,014 |
| SUP1UE24.spc | 64,4 | 24,45 | 3,33 | 6,24 | 0,16 | 0,08 | 0,08 | 0,39 | 0,38 | 0,02 | 0,48 | 88,85 | 89,71 | 0,86 | 9,57 | 1,874 | 0,007 | 0,006 |
| SUP1UF24.spc | 48,95 | 33,7 | 4,1 | 10,06 | 0,03 | 0,06 | 0,02 | 1,08 | 0,56 | 0,09 | 1,35 | 82,65 | 84,56 | 1,91 | 14,16 | 2,454 | 0,028 | 0,011 |
| SUP1UG24.spc | 64,12 | 23,04 | 2,19 | 4,81 | 0,21 | 0,09 | 0,04 | 0,15 | 0,72 | 0,06 | 4,57 | 87,16 | 92,45 | 5,29 | 7 | 2,196 | 0,071 | 0,011 |
| SUP1UA25.spc | 34,96 | 42,9 | 7 | 12,22 | 0,06 | 0,04 | 0,02 | 0,92 | 0,51 | 0,02 | 1,35 | 77,86 | 79,72 | 1,86 | 19,22 | 1,746 | 0,039 | 0,015 |
| SUP1UB25.spc | 40,64 | 41,33 | 6,88 | 9,63 | 0,07 | 0,06 | 0,06 | 0,31 | 0,34 | 0,04 | 0,62 | 81,97 | 82,93 | 0,96 | 16,51 | 1,4 | 0,015 | 0,008 |
| SUP1UC25.spc | 57,07 | 22,34 | 0,35 | 2,72 | 0,17 | 0,08 | 0,12 | 0,04 | 0,55 | 0,04 | 16,53 | 79,41 | 96,49 | 17,08 | 3,07 | 7,771 | 0,290 | 0,010 |
| SUP1U26.spc | 66,26 | 22,82 | 2,56 | 6,55 | 0,08 | 0,06 | 0,07 | 0,52 | 0,41 | 0,05 | 0,61 | 89,08 | 90,1 | 1,02 | 9,11 | 2,559 | 0,009 | 0,006 |
| SUP1U27.spc | 29,38 | 47,41 | 6,54 | 13,1 | 0,14 | 0,04 | 0,07 | 1,4 | 0,37 | 0,1 | 1,46 | 76,79 | 78,62 | 1,83 | 19,64 | 2,003 | 0,050 | 0,013 |
| SUP1U28.spc | 30,67 | 47,15 | 8,48 | 12,02 | 0,08 | 0,04 | 0 | 0,31 | 0,46 | 0,03 | 0,76 | 77,82 | 79,04 | 1,22 | 20,5 | 1,417 | 0,025 | 0,015 |
| SUP1UA29.spc | 60,51 | 27,73 | 0,48 | 1,09 | 1,65 | 0,13 | 0,06 | 0,06 | 3,49 | 0,01 | 4,79 | 88,24 | 96,52 | 8,28 | 1,57 | 2,271 | 0,079 | 0,058 |
| SUP1UB29.spc | 62,10 | 32,00 | 2,35 | 2,16 | 0,16 | 0 | 0,04 | 0,15 | 0,6 | 0,1 | 0,2 | 95,25 | 95,05 | 9,8 | 4,5 | 0,915 | 0,176 | 0,011 |

FIG. B.16 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS : échantillon source de la Noiraigue (Crue, fin).*

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SUP1UC29.spc | **66,16** | **22,9** | **0,98** | **3,54** | **0,11** | **0,04** | **0,04** | **0,19** | **0,44** | **0,09** | **5,5** | **89,06** | **95** | 5,94 | 4,52 | **3,612** | **0,083** | **0,007** | | | | |
| SUP1U30.spc | 40,58 | 39,25 | 6,03 | 11,92 | 0,08 | 0,03 | 0 | 0,87 | 0,4 | 0,05 | 0,79 | 79,83 | 81,02 | 1,19 | 17,95 | 1,977 | 0,019 | 0,010 | | | | |
| SUP1U31.spc | 24,99 | 47,97 | 10,83 | 13,28 | 0,05 | 0,06 | 0 | 2,31 | 0,13 | 0,06 | 0,3 | 72,96 | 73,39 | 0,43 | 24,11 | 1,226 | 0,012 | 0,005 | | | | |
| **SUP1U32.spc** | **59,1** | **31,09** | **0,39** | **0,96** | **0,46** | **0,14** | **0,07** | **0,04** | **2,01** | **0,03** | **5,71** | **90,19** | **97,91** | 7,72 | 1,35 | **2,462** | **0,097** | **0,034** | | | | |
| **SUP1UB32.spc** | **24,6** | **47,92** | **7,66** | **15,78** | **0,1** | **0** | **0** | **1,33** | **0,7** | **0,05** | **1,87** | **72,52** | **75,09** | 2,57 | 23,44 | **2,06** | **0,076** | **0,028** | | | | |
| **SUP1UC32.spc** | **75,69** | **18,08** | **0,12** | **0,98** | **0,31** | **0,1** | **0,06** | **0,1** | **1,35** | **0,03** | **3,18** | **93,77** | **98,3** | 4,53 | 1,1 | 8,167 | **0,042** | **0,018** | | | | |
| **SUP1UA33.spc** | **58,75** | **30,34** | **0,11** | **0,75** | **0,73** | **0,06** | **0,03** | **0,05** | **2,31** | **0,06** | **6,81** | **89,09** | **98,21** | 9,12 | 0,86 | 6,818 | **0,116** | **0,039** | | | | |
| **SUP1UB33.spc** | **41,64** | **39,43** | **6,46** | **10,81** | **0,09** | **0,05** | **0,04** | **0,41** | **0,46** | **0,03** | **0,58** | **81,07** | **82,11** | 1,04 | 17,27 | **1,673** | **0,014** | **0,011** | | | | |
| SUP1UA34.spc | 35,98 | 42,23 | 7,31 | 11,56 | 0,1 | 0,05 | 0,03 | 1,21 | 0,44 | 0,08 | 1,01 | 78,21 | 79,66 | 1,45 | 18,87 | 1,581 | 0,028 | 0,012 | | | | |
| SUP1U35.spc | 50,6 | 33,07 | 4,63 | 9,39 | 0,16 | 0,07 | 0,03 | 0,73 | 0,62 | 0,05 | 0,66 | 83,67 | 84,95 | 1,28 | 14,02 | 2,028 | 0,013 | 0,012 | | | | |

**)-FeCa > 1000 nm**

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *moyenne* | *62,10* | *27,43* | *0,57* | *1,51* | *0,68* | *0,10* | *0,08* | *0,07* | *2,03* | *0,03* | *5,38* | *89,52* | *96,93* | *7,41* | *2,08* | *3,92* | *0,09* | *0,03* | | | | |
| *deviation std* | *4,66* | *4,16* | *0,46* | *0,94* | *0,35* | *0,02* | *0,04* | *0,04* | *0,64* | *0,02* | *1,22* | *1,40* | *1,49* | *1,48* | *1,40* | *2,04* | *0,03* | *0,01* | | | | |

**g-FeCa > 1000 nm**

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *moyenne* | *39,96* | *38,89* | *4,32* | *8,94* | *0,18* | *0,04* | *0,06* | *0,71* | *0,74* | *1,08* | *5,09* | *78,84* | *84,67* | *5,82* | *13,26* | *2,09* | *0,17* | *0,02* | | | | |
| *deviation std* | *12,64* | *7,49* | *1,04* | *1,88* | *0,06* | *0,04* | *0,04* | *0,25* | *0,19* | *1,61* | *3,34* | *5,35* | *3,74* | *3,24* | *2,86* | *0,15* | *0,15* | *0,01* | | | | |

**\rgile > 1000 nm**

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *moyenne* | *43,09* | *37,83* | *6,11* | *10,58* | *0,11* | *0,05* | *0,03* | *0,89* | *0,47* | *0,04* | *0,80* | *80,92* | *82,19* | *1,27* | *16,69* | *1,85* | *0,02* | *0,01* | | | | |
| *deviation std* | *10,88* | *6,67* | *1,86* | *2,17* | *0,04* | *0,03* | *0,03* | *0,39* | *0,11* | *0,03* | *0,22* | *4,21* | *4,23* | *0,28* | *4,00* | *0,27* | *0,01* | *0,00* | | | | |

| Filename | C K | O K | AlK | SiK | P K | S K | ClK | K K | CaK | TiK | FeK | C+O | e+Ca+C+ | Fe+Ca | Al+Si | Si/Al | Fe/C | Ca/C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| INTU01.spc | 52,3 | 37,5 | 1,4 | 3,3 | 0,1 | 0 | 0 | 0,2 | 4,6 | 0 | 0,52 | 89,8 | 94,92 | 5,12 | 4,7 | 2,357 | 0,010 | 0,088 |
| INTU02.spc | 35,5 | 42,2 | 6,9 | 12,8 | 0,1 | 0 | 0 | 1 | 0,5 | 0 | 0,9 | 77,7 | 79,1 | 1,4 | 19,7 | 1,855 | 0,025 | 0,014 |
| INTU03.spc | 30,5 | 45,2 | 7,1 | 14 | 0,1 | 0,1 | 0 | 1,9 | 0,3 | 0 | 0,9 | 75,7 | 76,9 | 1,2 | 21,1 | 1,972 | 0,030 | 0,010 |
| INTU04.spc | 10,9 | 55,1 | 0,5 | 32,8 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 66 | 66,1 | 0,1 | 33,3 | 65,6 | 0,009 | 0,000 |
| INTU06.spc | 59,81 | 26,8 | 3,34 | 7,58 | 0,1 | 0,02 | 0,04 | 0,34 | 0,68 | 0,06 | 1,23 | 86,61 | 88,52 | 1,91 | 10,92 | 2,269 | 0,021 | 0,011 |
| INTU07.spc | 47,59 | 38,25 | 0,08 | 0,38 | 0,06 | 0,03 | 0 | 0,01 | 13,5 | 0,04 | 0,07 | 85,84 | 99,41 | 13,57 | 0,46 | 4,75 | 0,001 | 0,284 |
| INTU08.spc | 42,74 | 38,07 | 4,95 | 7,95 | 0,65 | 0,48 | 0,03 | 0,52 | 1,55 | 0,16 | 2,89 | 80,81 | 85,25 | 4,44 | 12,9 | 1,606 | 0,068 | 0,036 |
| INTU09.spc | 61,21 | 26,62 | 0,54 | 1,62 | 0,93 | 0,14 | 0,04 | 0,08 | 2,97 | 0,07 | 5,79 | 87,83 | 96,59 | 8,76 | 2,16 | 3 | 0,095 | 0,049 |
| INTU10.spc | 49,68 | 32,77 | 4,24 | 10,59 | 0,1 | 0,09 | 0,1 | 0,9 | 0,64 | 0,05 | 0,84 | 82,45 | 83,93 | 1,48 | 14,83 | 2,498 | 0,017 | 0,013 |
| INTU11.spc | 50,05 | 34,21 | 4,47 | 8,68 | 0,1 | 0,08 | 0,07 | 0,44 | 0,53 | 0,05 | 1,32 | 84,26 | 86,11 | 1,85 | 13,15 | 1,942 | 0,026 | 0,011 |
| INTU12.spc | 54,7 | 30,08 | 5,5 | 7,56 | 0,14 | 0,09 | 0,03 | 0,78 | 0,47 | 0,06 | 0,59 | 84,78 | 85,84 | 1,06 | 13,06 | 1,375 | 0,011 | 0,009 |

**MO-FeCa < 1000 nm**

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *moyenne* | *61,21* | *26,62* | *0,54* | *1,62* | *0,93* | *0,14* | *0,04* | *0,08* | *2,97* | *0,07* | *5,79* | *87,83* | *96,59* | *8,76* | *2,16* | *3,00* | *0,09* | *0,05* | | | | |
| *deviation std* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | *0,00* | | | | |

**Arg-FeCa < 1000 nm**

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *moyenne* | *47,59* | *37,79* | *3,18* | *5,63* | *0,38* | *0,24* | *0,02* | *0,36* | *3,08* | *0,08* | *1,71* | *85,31* | *90,09* | *4,78* | *8,80* | *1,98* | *0,04* | *0,06* | | | | |
| *deviation std* | *4,78* | *0,29* | *1,78* | *2,33* | *0,28* | *0,24* | *0,02* | *0,16* | *1,53* | *0,08* | *1,19* | *4,50* | *4,84* | *0,34* | *4,10* | *0,38* | *0,03* | *0,03* | | | | |

**. Argile < 1000 nm**

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *moyenne* | *46,71* | *38,71* | *5,46* | *10,20* | *0,11* | *0,06* | *0,04* | *0,89* | *0,52* | *0,04* | *0,96* | *81,92* | *83,40* | *1,48* | *15,46* | *1,99* | *0,02* | *0,01* | | | | |
| *deviation std* | *9,14* | *5,66* | *1,24* | *2,26* | *0,01* | *0,04* | *0,03* | *0,37* | *0,10* | *0,02* | *0,21* | *3,48* | *3,60* | *0,26* | *3,29* | *0,27* | *0,01* | *0,00* | | | | |

# Annexe C

# Influence du film support en collodion/carbone sur la mesure des pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS

## C.1 Influence du film support sur l'intensité du signal de carbone mesuré dans le spécimen

D'après les données indiquées dans le tableau C.1, les pourcentages de l'intensité du carbone du film par rapport à celui du spécimen sont de l'ordre de 20 % pour les entités MO-FeCa du Drain et du Petit Bied. Les valeurs indiquées ont été obtenues dans les mêmes conditions d'analyses :

- taille de la sonde : 400 nm,
- tension d'accélération : 80 keV,
- temps d'acquisition : 100 s (Live time),
- tilt 20 degré.

On suppose que le volume d'excitation pénètre totalement dans le spécimen, de manière à ce que :

$$signal_{réel}(Intensité\,du\,spécimen) = intensité_{mesurée} - intensité_{film}$$

L'erreur introduite par le film support en collodion carbone est donc de l'ordre de 20 %.

| Intensité du signal EDS [u.a.] | C | Ca | Fe | %($C_{Blanc}$ /$C_{spcimen}$) | N |
|---|---|---|---|---|---|
| Blanc | 17+/-5 | 1,0+/-0,5 | 0,5+/-0,2 | | 15 |
| MO-FeCa Drain | 96+/-30 | 43+/-20 | 172+/-97 | 17 | 40 |
| MO-FeCa PB0 | 84+/-30 | 63+/-35 | 141+/-80 | 20 | 36 |

TAB. C.1 – *Pourcentages atomiques obtenus par TEM-EDS sur le film support en collodion/carbone (blanc), sur des entités globulaires de type MO-FeCa du drain et du Petit Bied. Valeurs moyennes sur N entités inférieures à 500 nm.*

## C.2 Influence du film support sur la valeur du rapport Ca/C ou Fe/C

Le tableau C.1 montre que les signaux de calcium et de fer sont négligeables dans le film support. L'erreur introduite est donc également de l'ordre de 20 %.

$$F = \Sigma Q_i \cdot [Fe_i]$$

# Annexe D

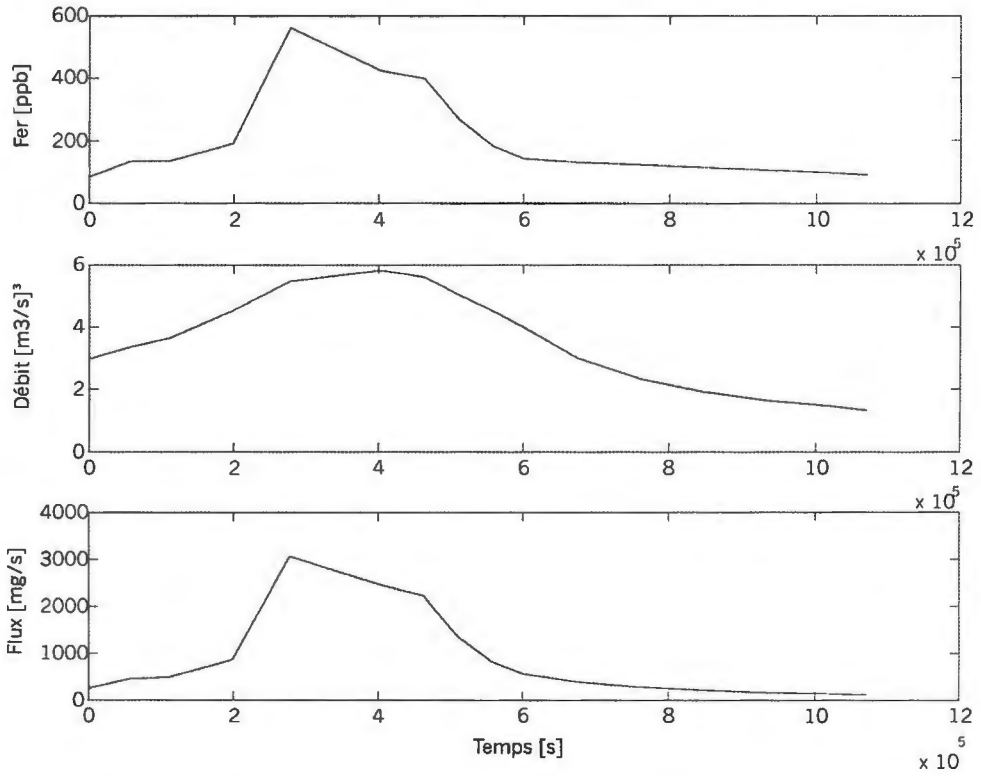
# Calcul du flux de fer à la source de la Noiraigue (épisode de crue du 10 au 23 septembre 1998)

$F = \Sigma Q_i \cdot [Fe_i]$

- F = Flux de fer [masse/temps],
- $Q_i$ = Débit instantané [volume/temps],
- $[Fe_i]$ = Concentration en fer instantanée [masse/volume].

La courbe Q = f(temps) est multipliée point par point à la courbe [Fe] = f(temps) pour obtenir une courbe représentant l'évolution du flux en fer en fonction du temps. L'intégration sous cette courbe permet d'obtenir la masse de fer évacuée lors de l'épisode de crue pendant la durée fixée.

FIG. D.1 – *Calcul du flux de fer à source de la Noiraigue (Episode de crue du 10 au 23 septembre 1998).*



# Annexe E

# Données en continue sur le bassin de la Noiraigue

La conductivité et le débit ont été suivis dans le temps par des stations de mesures installées au Petit Bied (station Bied Bois = point de prélèvement PB1), au Grand Bied (station Bied Agricole = point de prélèvement GB2) ainsi qu'à la source de la Noiraigue. L'ensemble des données collectées est consultable à l'adresse internet du CHYN(http://www-chyn.unine.ch).

## E.1 Période du 1.01.96 au 1.07.96

## E.2 Période du 1.07.96 au 1.01.97

## E.3 Période du 1.01.97 au 1.07.97

## E.4 Période du 1.07.97 au 1.01.98

## E.5 Période du 1.01.98 au 1.07.98

FIG. E.1 – *Evolution du débit et de la conductivité en fonction du temps (Petit Bied, Grand Bied et source de la Noiraigue). Périodc du 1cr janvicr au 1er juillet 1996.*

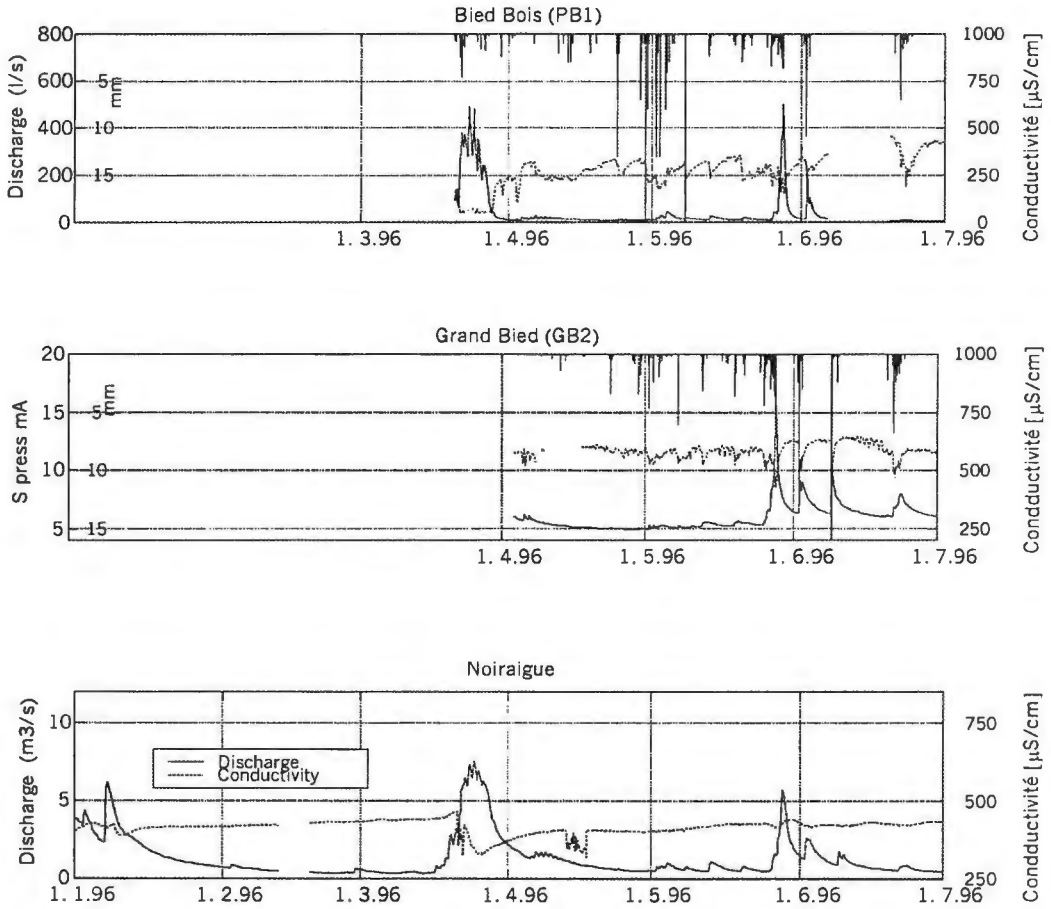


FIG. E.2 – *Evolution du débit et de la conductivité en fonction du temps (Petit Bied, Grand Bied et source de la Noiraigue). Période du 1er juillet au 1er janvier 1997.*

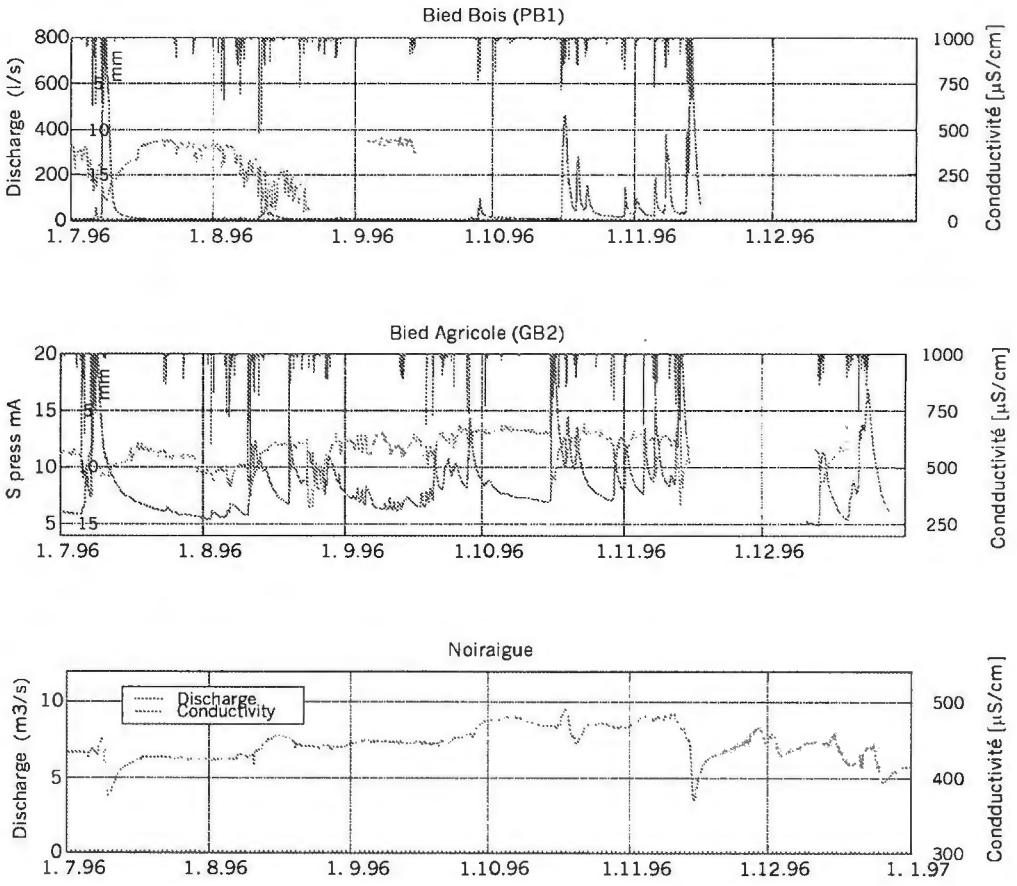


FIG. E.3 – *Evolution du débit et de la conductivité en fonction du temps (Petit Bied, Grand Bied et source de la Noiraigue). Période du 1er janvier au 1er juillet 1997.*

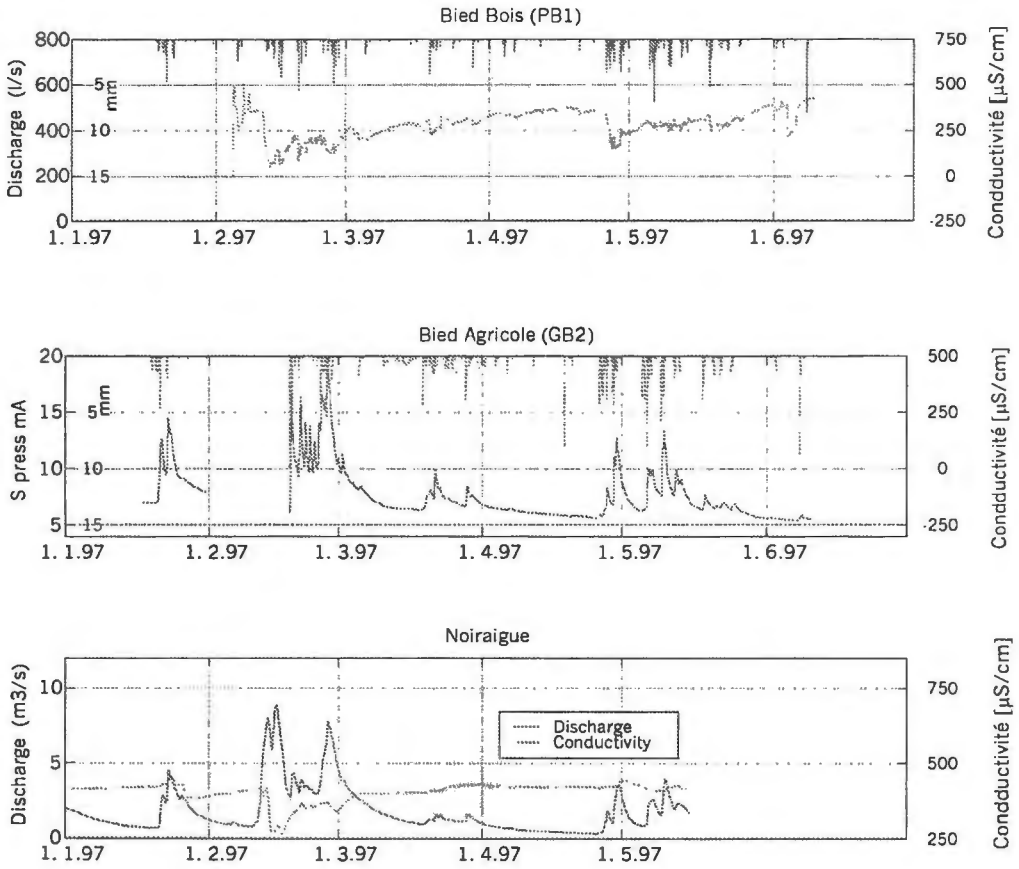


FIG. E.4 – *Evolution du débit et de la conductivité en fonction du temps (Petit Bied, Grand Bied et source de la Noiraigue). Période du 1er juillet au 1er janvier 1998.*

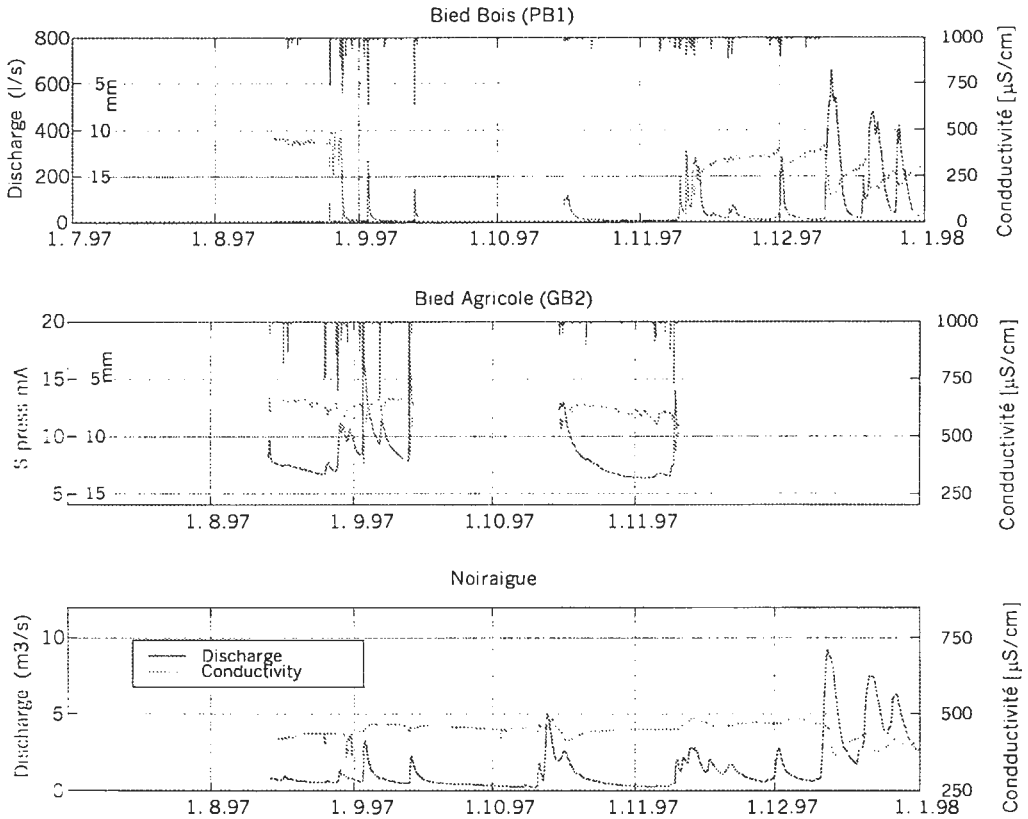


FIG. E.5 – *Evolution du débit et de la conductivité en fonction du temps (Petit Bied, Grand Bied et source de la Noiraigue). Période du 1er janvier au 1er juillet 1998.*

