

*État du fer dans les eaux des lacs*¹⁾

Par Motoharu TANAKA

(Reçu le 5, Août, 1953)

Des études récentes sur l'état de certains éléments dans l'hydrosphère attirent de plus en plus l'attention des géochimistes.^{2,3)} On pourra y employer l'une des méthodes suivantes:

- 1°) Pour déterminer la charge des colloïdes
.....Cataphorèse
- 2°) Pour la recherche quantitative des colloïdes et des particules plus grosses.....
 - {Centrifugation
 - {Résine à ion-échange
- 3°) Pour étudier la valence et la liaison des éléments.....
 - {Analyse chimique
 - {Mesure du potentiel d'oxydo-réduction
 - {Résine à ion-échange
 - {Polarographie³⁾

Toutes les eaux des lacs contiennent plus ou moins de fer dont l'agissement dans l'hydrosphère nous intéresse particulièrement. Dans les eaux des lacs dont le pH est au voisinage de 7, le fer ferrique ne peut être

à l'état soluble sauf s'il forme un complexe quelconque (minéral ou organique). Le fer ferreux n'existe que dans la couche inférieure où l'on ne peut déceler l'oxygène qu'en très petite quantité. Mais les expériences nous révèlent qu'il existe du fer à toutes les couches d'eau. Ce fer est-il contenu dans les particules relativement grosses ou dans les particules plus petites? Est-il à l'état soluble formant des complexes minéraux ou organiques? Cet exposé a pour but d'éclaircir ces questions.

Expériences à l'aide de la centrifugation

Au lac Aburagafuchi,⁴⁾ nous avons pris trois échantillons aux profondeurs respectives de 0 m, 2 m, et 3 m de la superficie. Ces échantillons, centrifugés à 3500 révolutions par minute pendant vingt minutes, nous donnent la teneur en fer inséparable par la centrifugation. Nous avons aussi évalué la teneur en fer des eaux non-centrifugées.

Cette expérience s'effectuant dans la période de stagnation, on constate une diminution d'oxygène avec la profondeur d'un côté, et de l'autre un accroissement de la proportion de fer qui ne peut être séparé de l'eau

1) Ce rapport a été présenté à l'assemblée annuelle de la société chimique du Japon qui s'est tenue à Tokyo, au mois d'avril 1952.

2) T. Kawamoto: Umi to sora (La mer et le ciel) 29, 24 (1952). T. Okura a fait une conférence sur l'état du fer dans les eaux naturelles au "Symposium" de la géochimie de la société chimique du Japon, à Nagoya au mois de novembre 1952.

3) M. Le Peintre et H. R. Olivier, Compt. rend., 234, 353 (1952). Ces auteurs se sont servis de la polarographie pour déterminer la valence de l'arsenic dans l'eau thermale à La Bourboule.

4) Ce lac se trouve près de l'embouchure de la rivière Yahagi, Préfecture d'Aichi. Sa profondeur maxima est 5, 5 m et sa transparence souvent approche à plusieurs centimètres.

par centrifugation. Les figures du tableau I nous démontrent ce phénomène. Ce fait

TABLEAU I
EXPÉRIENCE A L'AIDE DE LA CENTRIFUGATION.
Le lac Aburagafuchi. Le 10, Sept. 1951.
Centrifugation: 3500 Rev./min. 20 min.

Profondeur (m)	Fe(t)(mg/l)	Proportion du fer inséparable (%)	O ₂ (cc/l)
0 m	0,67	47,8	5,27
2 m	0,53	79,4	3,98
3 m	0,33	87,7	1,33

nous invite à croire que les grosses particules qui se trouvent près de la superficie sont détruites au fur et à mesure de leur descente en donnant des particules plus fines.

Étude par la méthode analytico-chimique

Poursuivant davantage notre étude, nous avons défini les trois états du fer:

1°) Fer qui réagit directement avec α, α' -bipyridyle dans une solution tamponnée par l'acétate de sodium.....Fe(II)

2°) Fer qui réagit avec α, α' -bipyridyle après la réduction de la solution.....Fe(s)

Méthode: On ajoute, à 5 cc d'échantillon d'eau, 0,2 cc d'acide chlorhydrique (6 N) et 0,3 cc de réductif (une solution saturée d'acide sulfureux). 10 minutes après l'addition de ces réactifs, on traite la solution par α, α' -bipyridyle et une solution tampon d'acétate de sodium et on compare la coloration.

3°) Fer dosé après la fusion du résidu d'évaporation d'eau avec du pyrosulfate de sodium.....Fe(t)

Ici, Fe(II) est la quantité de fer ferreux soluble (constante de dissociation $4,0 - 8,7 \times 10^{-18}$ ⁵⁾. Fe(s) signifie la quantité de fer ferreux et de fer qu'on peut rendre soluble facilement. Enfin Fe(t) désigne tout le fer qui existe dans un échantillon d'eau.

Dans les couches supérieures le rapport Fe(s)/Fe(t) varie de quelques centièmes à quelques dixièmes (Fig. 1), mais progressivement avec la profondeur il approche du pourcentage 100% dans la période de stagnation. Autrement dit, le fer soluble augmente avec la profondeur durant cette période. Dans la section précédente, nous avons observé que le fer inséparable par la centrifugation augmente en proportion du décroissement d'oxygène. Quant au Fe(s), il aussi s'enrichit dans les couches pauvres en oxygène. D'un autre côté, dans ces dernières couches s'accumulent des matières organiques qui peuvent stabiliser le fer en donnant des complexes ferriques, même s'il est à l'état ferrique. On peut donc

logiquement conclure que des matières organiques provoquent le déficit d'oxygène et que dans le milieu pauvre en oxygène plus grande quantité du fer peut exister sans précipitation.

Considérons la variation saisonnière de la teneur en fer au lac Aburagafuchi (Fig. 1): Au mois d'avril, au commencement de la période de stagnation, on ne peut déceler le fer ferreux dans la couche tout près du fond, même si l'on y voit le manque plus ou moins complet d'oxygène. Mais on y peut constater une augmentation du rapport Fe(s)/Fe(t), et au mois de juillet et d'octobre ce rapport est très proche de 1 dans les couches inférieures au niveau d'oxydo-réduction. Au mois de novembre, après la circulation automnale, on n'y trouve naturellement pas, au fond, la couche anaérobie, et on ne découvre pas une telle couche dans laquelle le rapport Fe(s)/Fe(t) est au voisinage de 1.

Nous avons constaté le même phénomène dans les autres lacs japonais, dont les résultats ne sont pas encore publiés.

La teneur plus forte en fer observée à la superficie

Des expériences essayées jusqu'à présent on conclut que plus on descend vers le fond, plus la teneur en fer augmente. Nous avons aussi constaté qu'ordinairement Fe(s) augmente avec la profondeur. Ayant fait des recherches dans les eaux de différents lacs, nous nous sommes trouvés en présence d'un phénomène non constaté jusqu'ici: celui de la présence d'une quantité notable de fer à la superficie (lac Aburagafuchi, sept. 1950: oct., nov. 1951: lac Kizaki, ⁶⁾ oct. 1950; mai, sept. 1951: lac Nakatsuna, ⁶⁾ oct. 1950; mai, oct. 1951). Cela s'explique: une grande quantité du fer contenu dans les particules apportées par les affluents et par les mouvements d'eau est à l'état insoluble en milieu légèrement acide (0,2 cc de 6 N HCl dans 5 cc de l'eau, v. plus haut). Même si ce fer n'est pas à l'état soluble, la rapidité apparente de sa descente est ralentie par les vagues de la superficie. C'est pourquoi on y observe souvent une plus forte teneur en Fe(t). Cette explication s'appuie sur le fait que les eaux de la superficie contiennent une assez grande quantité de silice et d'aluminium, éléments constitutifs des

6) Les lacs, Kizaki, Nakatsuna et Aoki, sont situés dans la préfecture de Nagano, le long de la vallée, au pied Est des Alpes Japonaises du Nord. Nous en donnons ci-dessous quelques précisions morphométriques:

	Aoki	Kizaki	Nakatsuna
Superficie (km ²)	1,863	1,413	0,141
Profondeur (m)	62,0	29,5	12,0
Altitude (m)	822	764	815

Ces trois lacs sont mis en communication par une rivière.

5) G. Baxendale, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 55, 736 (1950).
Krumholz, *Anais. Acad. Brasil Ciencias*, **22**, 263 (1950).

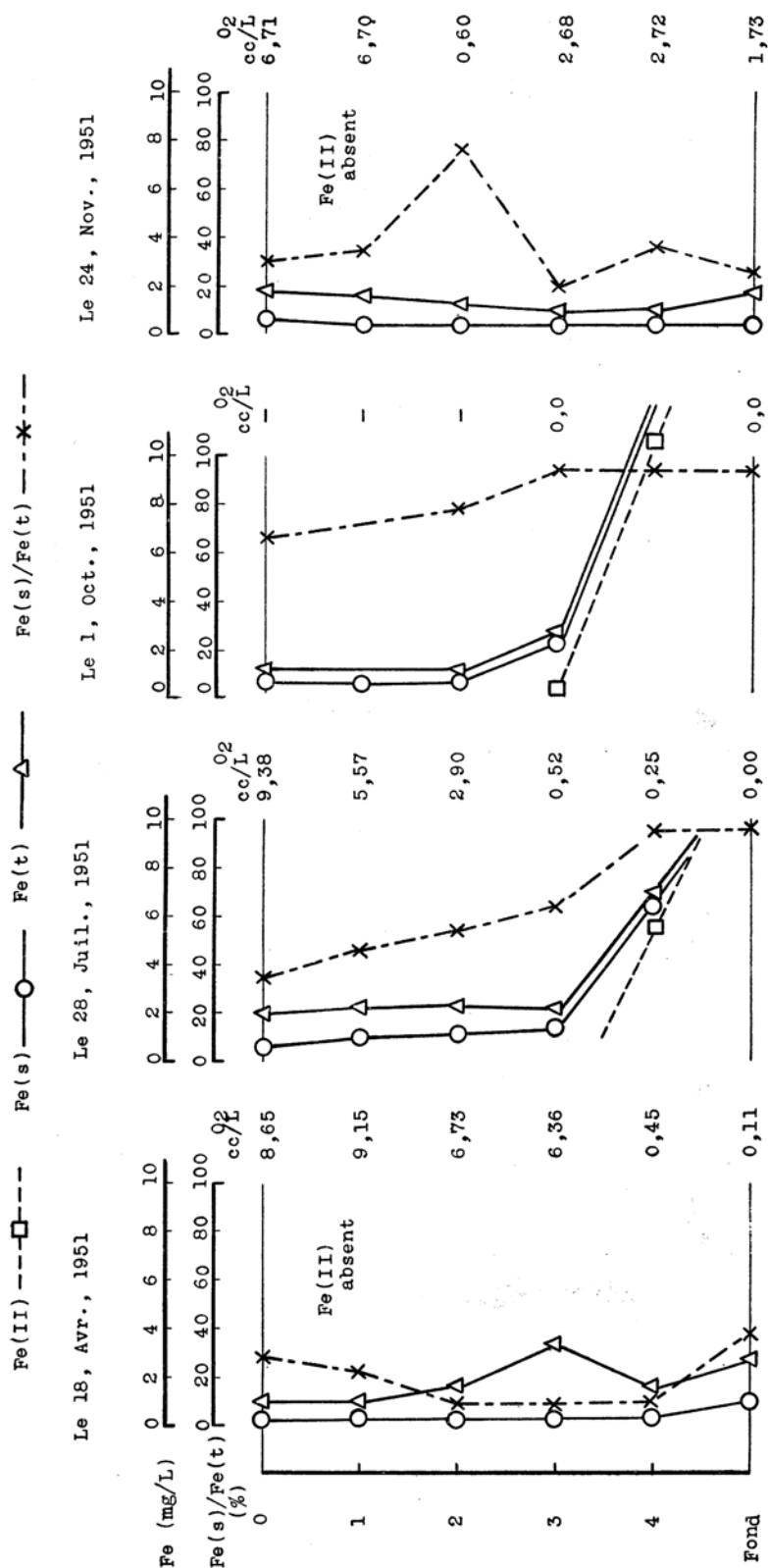


Fig. 1. Variation saisonnière de la distribution verticale de divers états du fer et de Fe(s)/Fe(t).
Le lac Aburagafuchi. 1951.

roches siliceuses (ou des argiles) (v. Tableau II). Les conditions météorologiques, le vent

TABLEAU II
LES TENEURS PLUS FORTES EN FER TOTAL,
ALUMINIUM ET SILICE OBSERVÉES
À LA SUPERFICIE.

a) Lac Aburagafuchi (le 1, Oct. 1951).

Profondeur (m)	Fe (t)(mg/l)	Al (mg/l)	Si (mg/l)
0	0,90	0,80	7,1
2	0,43	0,33	4,4
3	2,72	0,28	4,6
4	—	0,21	—
4,5	17,8	0,53	—

b) Lac Kizaki (le 19, Mai, 1951).

Profondeur (m)	Fe (t)(mg/l)	Al (mg/l)	Si (mg/l)
0	0,17	0,17	5,6
2,5	0,18	0,13	5,2
5	0,19	0,14	5,2
7,5	0,08	—	5,2
10	0,06	0,10	4,8
12,5	0,05	0,04	4,3
15	0,07	0,09	4,3
20	0,07	0,12	4,8
28	0,45	0,25	4,8

c) Lac Nakatsuna (le 21, Mai, 1951).

Profondeur (m)	Fe (t)(mg/l)	Al (mg/l)	Si (mg/l)
0	0,15	0,30	5,8
2,5	0,12	0,10	6,8
5	0,11	0,19	5,8
7,5	0,10	0,19	4,8
10	0,19	0,17	6,4

et les précipitations atmosphériques, naturellement entrent ici en cause. Au lac Yogo⁷⁾ qui n'a aucun affluent et qui est entouré de montagnes rocheuses (non argileuses), il est cependant intéressant de n'avoir pu découvrir un tel phénomène à la superficie (v. Tableau III).

TABLEAU III
DISTRIBUTION VERTICALE DU FER TOTAL,
DE L'ALUMINIUM ET DE LA SILICE.
(Lac Yogo). Le 21. Août, 1951.

Profondeur (m)	Fe(t)(mg/L)	Al(mg/L)	Si(mg/L)
0	0,22	0,22	1,8
2,5	0,24	0,35	2,3
5	0,27	0,25	2,5
7,5	0,32	0,30	2,7
10	3,28	0,29	3,4

Génèse du fer ferreux dans les couches inférieures

Dans la couche près du fond des lacs, s'ac-

cumulent le fer et le manganèse⁸⁾ dans la période de stagnation estivale. On pensait depuis longtemps que la plupart de ces éléments étaient fournis par la vase. C'est à bon droit, mais dans le lac d'eau saumâtre comme Aburagafuchi, où les bactéries réductrices des sulfates sont très actives, on ne peut doser le fer dans l'eau-pore (eau contenue dans la vase) de la vase qu'en hiver et toutes les particules y sont enveloppées de pellicules de fer sulfuré (v. Tableau V). Une telle vase ne peut donc fournir le fer ferreux dans les couches inférieures. D'un autre côté, on décèle une grande quantité de fer ferreux dans la couche près du fond (v. Tableau IV). Cette quantité n'est pas infé-

TABLEAU IV
QUANTITÉ DU FER FERREUX DANS L'EAU DE LA COUCHE PRÈS DU FOND.

Lacs	Date	Fe(II)mg/l	Epaisseur de la couche anaérobie
Aburagafuchi	10. Sept. 1950	max. 34,6	50 cm
Kizaki	10. Oct. 1950	max. 31,3	25 cm
Nakatsuna	14. Oct. 1950	max. 24,0	100 cm

eure à celle des autres lacs d'eau douce. Dans ceux-ci, contrairement aux lacs d'eau saumâtre, l'eau-pore de la vase contient plusieurs centigrammes du fer ferreux (v. Tableau V).

TABLEAU V
QUANTITÉ DU FER FERREUX DANS L'EAU-PORE DE LA VASE.

Lacs	Fe(II) dans l'eau-pore (mg/l)
Aburagafuchi (lac d'eau saumâtre)	
Période de stagnation	<0,02
Après la circulation automnale	2,0~10,5
Kizaki (lac d'eau douce)	47,4~69,0
Nakatsuna (lac d'eau douce)	60,7~70,9

Nous sommes alors conduits à la conclusion que la plus grande partie du fer ferreux dans la couche près du fond provient des particules de la couche supérieure.

En résumé, nous pouvons déduire qu'il existe dans le lac d'eau saumâtre un état stationnaire donné schématiquement dans la Fig. 2. Mais dans les lacs d'eau douce comme Kizaki et Nakatsuna, par contre, il faut tenir compte de la quantité du fer fourni par la vase (Fig. 3).

7) Ce lac se trouve dans la préfecture de Shiga, au nord du lac Biwa. Sa profondeur maxima est 13 m. Les montagnes paléozoïques séparent le lac Yogo du lac Biwa.

8) Par exemple, M. Tanaka, *J. Earth Sciences*, Nagoya University, **1**, 119 (1953); F. Ruttner, *Archiv. f. Lagerstättenforschung*, **75**, 16 (1942); S. Yoshimura, *Japanese J. Geol. Geogr.*, **6**, 61 (1931).

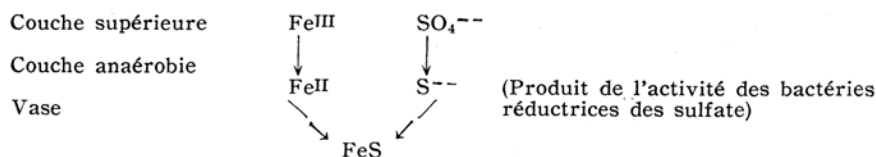


Fig. 2

Génèse du fer ferreux dans le lac d'eau saumâtre

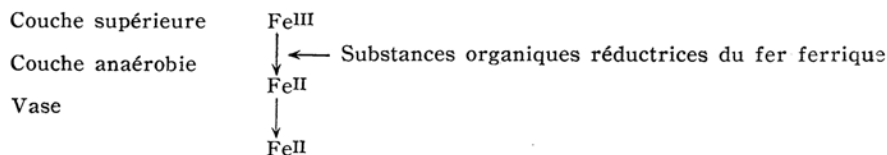


Fig. 3.

Génèse du fer ferreux dans le lac d'eau douce.

Résumé

1°) Nous proposons des méthodes de recherche de l'état d'un élément chimique dans l'hydrosphère.

2°) En employant les résultats obtenus par la centrifugation et les méthodes analytiques, nous sommes conduits à la conclusion que plusieurs dizaines de pourcentages du fer contenu dans les eaux superficielles sont à l'état insoluble. Plus exactement, la constante de sa dissociation est inférieure à $4,0 \sim 8,7 \times 10^{-18}$.

3°) Le rapport fer soluble-fer total, s'approche de 1 avec la profondeur. Cela signifie

que le fer est rendu soluble au cours de sa descente progressive dans le lac.

4°) Le fer ferreux dans les couches d'eau tout près du fond : dans les lacs d'eau saumâtre, provient de la superficie ; dans les lacs d'eau douce, il faut de plus tenir compte du fer fourni de la vase.

Au terme de cet exposé, nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur K. Sugawara qui nous a aidé de ses conseils très précieux et très utiles, notre profonde gratitude.

*Institut de Chimie,
Faculté des Sciences,
Université de Nagoya*