

Aluminium dans les eaux des lacs¹⁾

Par Motoharu TANAKA

(Reçu le 21, Septembre, 1953)

Nous avons déjà publié l'étude sur le fer dans les eaux des lacs²⁾. Bien que nous ayons de nombreuses recherches sur les éléments comme le fer, le manganèse, le phosphate et la silice qui se trouvent dans les eaux des lacs, nous ne pouvons trouver que très peu d'études sur l'aluminium dans l'hydroosphère; surtout, dans les eaux des lacs, nous n'avons aucun travail systématique au sujet de cet élément.

L'aluminium est un élément indifférent à la réaction d'oxydoréduction. Il occupe une grande partie de la lithosphère, et cependant nous n'en pouvons déceler qu'une très petite quantité dans l'hydroosphère et la biosphère. Ce sont ces points qui ont exercé tant d'influence sur nous que nous avons entrepris l'étude qui suit.

De plus, le dosage de l'aluminium, fait sur les eaux naturelles, nous pouvons souvent rendre plus claire l'élucidation de l'état des autres éléments. Nous en avons déjà obtenu quelques résultats.³⁾

Méthode d'Analyse

Après l'évaporation à sec de l'échantillon d'eau

au bain-marie, fondre le résidu avec du bisulfate de sodium; dissoudre la masse fondue dans quelque 20 cc de l'eau contenant 0.5 cc d'acide nitrique et filtrer la silice qui y est restée insoluble. A la liqueur filtrée, ajouter 2 cc de solution de sulfocyanure d'ammonium à 25%. Extraire le sulfocyanure de fer en utilisant le mélange de solvant organique (Ether: alcool amylique=2:5)⁴⁾. Séparer la couche aqueuse, et la neutraliser au moyen de l'indicateur de *p*-nitrophénol; en contrôler le pH à 4,2⁵⁾ avec la solution tampon (acide acétique et acétate de sodium). Y ajouter 1 cc de la solution à 0.2% d'aluminon (aurintricarboxylate d'ammonium). 15 minutes après, la densité optique obtenue à l'aide du spectrophotomètre, à la longueur d'onde de 535 m μ , nous permet de calculer la teneur en aluminium. La présence d'une quantité comparable de phosphate ne gêne pas ce dosage.

Agissement de l'Aluminium dans les Eaux des Lacs

L'aluminium ne devient pas plus soluble dans un milieu réductif comme le fer et le manganèse. Donc on imagine que sa distribution verticale soit homogène; et pourtant, l'inspection précise nous amène aux phénomènes suivants. Tableau 1 nous montre la distribution verticale de l'aluminium et des autres éléments au lac Aburagafuchi⁶⁾.

TABLEAU I
DISTRIBUTION VERTICALE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES AU LAC ABURAGAFUCHI.
(Le 8, Sept. 1950 (La période de stagnation) Profondeur; 5,0 m)

Profondeur m	O ₂ cc/l	Fer ferreux mg/l	Fer total mg/l	Mn mg/l	Al mg/l	Si mg/l
0	5,27	<0,02	0,67	0,40	1,20	10,0
1	5,40	"	0,66	0,16	1,25	8,0
2	3,98	"	0,53	0,16	0,98	6,7
3	1,33	"	0,33	0,32	0,94	4,8
4	2,91	"	0,43	0,44	0,60	3,6
4,54*		3,7	24,8	2,20	0,80	11,0
4,69*	0,0	23,8	24,8	2,30	0,80	11,3
4,89*		28,6	37,3	2,50	2,90	12,1
4,94*		29,0	38,0	2,65	4,45	18,7
4,99*	0,0	27,4	35,5	2,60	7,30	36,4
5,00*		34,6	39,5	2,75	8,10	42,4

* Profondeurs mesurées du fond.

i) Teneur plus forte en aluminium à la superficie.

Dans une étude précédente sur le fer²⁾, nous avons indiqué la teneur plus forte en aluminium

et en fer à la superficie. Là, nous avons déjà expliqué que les particules argileuses étant apportées par les affluents et par les mouvements d'eau, la rapidité de leur descente se relentit par

1) Nous avons déjà présenté une partie de cette recherche à l'assemblée annuelle de la société chimique du Japon, qui s'est tenue à Tokyo en avril 1951.

2) M. Tanaka, Ce Bulletin, **27**, 89 (1954).

3) Nous allons publier bientôt un exposé qui concerne l'état de la silice dans les eaux naturelles.

4) J. T. Woods avec M. G. Mellon: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 551 (1941).

5) W. H. Smith et al., *Anal. Chem.*, **21**, 1334 (1949).

6) La description sur ce lac a été donnée par MM. T. Koyama et K. Sugawara dans "J. Earth Sciences, Nagoya University", **1**, 24 (1952).

les vagues aux couches superficielles. Cette explication est soutenue par la teneur plus forte de la silice, principal élément constitutif des argiles, à la superficie.

Le même phénomène était observé aux autres lacs^{2).}

ii) Accumulation de l'aluminium dans les couches tout près du fond. Bien qu'il ne soit pas plus soluble dans un milieu réducteur que dans un milieu oxydant, l'aluminium, qui par ailleurs ne constitue pas un élément nutritif, s'accumule dans la couche tout près du fond durant la période de stagnation. Nous nous mettons à expliquer ce

phénomène par l'exemple du lac Aburagafuchi. (Tab. I).

Les eaux étant examinées vers le fond, on décèle le fer ferreux pour la première fois à la profondeur de 4.54 m. C'est là que le fer total et le manganèse commencent à augmenter, mais l'aluminium ne s'accoit pas encore. Subitement, la concentration d'aluminium augmente à la profondeur de 4.89 m. Ce phénomène de l'accumulation de l'aluminium dans la couche inférieure à celle où s'accumulent le fer et le manganèse n'est pas spécial dans le lac Aburagafuchi, et on peut le constater encore aux autres lacs (v. Tab. II et III et Fig 2).

TABLEAU II
DISTRIBUTION VERTICALE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES AU LAC YOGO.
(Le 21 août 1951. Profondeur: 12,5 m.)

Profondeur	O ₂ cc/l	Fer féreux mg/l	Mn mg/l	Al mg/l	Si mg/l
m					
0	5,47	<0,02	<0,02	0,22	1,8
2,5	4,61	"	"	0,35	2,2
5	4,14	"	0,12	0,25	2,5
7,5	1,19	"	0,17	0,30	2,7
10	0,39	2,66	2,0	0,29	3,3
12,00*	0,25	6,02	2,12	0,28	4,3
12,25*	0,14	6,02	2,02	0,26	4,7
12,40*	0,20	6,12	2,17	0,28	4,8
12,45*	0,31	6,55	2,18	0,30	4,8
12,50*	1,44	6,85	2,25	0,44	6,1

* Profondeurs mesurées du fond.

TABLEAU III
DISTRIBUTION VERTICALE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES AU LAC NAKATSUNA
(Le 14 Oct. 1950. Profondeur: 12,5 m.)

(Le 14 Oct. 1950. Profondeur: 12,5 m.)				
Profondeur	O_2	Fer ferreux	Mn	Al
m	cc/l	mg/l	mg/l	mg/l
0	5,75	0,02	0,11	0,28
6	5,75	0,02		0,29
11,5	1,76	7,27	1,03	0,25
12,30*	0,18	22,8	1,33	0,40
12,40*	0,15	24,6	1,40	0,46
12,45*	0,00	24,0	1,25	1,05
12,50*	0,00	24,0	1,28	1,03

* Profondeurs mesurées du fond.

Explications de l'accumulation de l'aluminium : Les particules ou les débris minéraux apportés par les affluents ou par les mouvements d'eau parvenus à la couche anaérobie, le fer et le manganèse deviennent solubles et plus ou moins se dégagent de ces particules. Enfin ces dernières, composées principalement de silice et aluminium

plus ou moins se gonflent et de plus en plus ralentissent leur vitesse de précipitation.

entiscent leur vitesse de précipitation.

De plus, les substances organiques accumulées dans les couches plus basses pourront former des complexes avec l'aluminium⁷⁾ (v. la section suivante).

Ainsi l'aluminium s'accumule dans la partie

TABLEAU IV

TENEUR EN ALUMINIUM DANS L'EAU CONTENUE DANS LA VASE. (mg/l)

Nom du lac	Kizaki	Nakatsuna
Date	Le 10 Oct. 1950	Le 14 Oct. 1950
Eau tout près du fond	0,78	1,03
Eau contenue dans la vase	6.05~17.5	1.94~2.92

7) Nous avons essayé l'extraction du phyllite avec l'eau pure et l'eau contenant des substances organiques (extrait des aiguilles du pin). Cette dernière dissout beaucoup plus aisément l'aluminium que l'autre, comme le tableau suivant nous montre :

Résultats de l'extraction de l'aluminium

30 g du phyllite pulvérisé (200 mailles) par un litre.	
Durée de l'extraction: 60 jours.	
Solvant	Aluminium mg/l
Eau pure	0,14
Eau contenant de substances organiques (exempte d'oxygène)	1,33
	Remarque pH=6,5
	pH=6,4

inférieure de la couche anaérobie. Il faut encore y tenir compte de ce qu'il peut être fourni de la vase qui en contient une quantité considérable (v. Tab. IV).

Après la circulation automnale, l'aluminium

ainsi accumulé dans la couche tout près du fond se précipite avec le fer et le manganèse, de la même manière que la silice et le phosphate. Sa concentration n'y est plus considérable, comme l'indiquent Tab. V et Fig. 2.

TABLEAU V
DISTRIBUTION VERTICALE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES AU LAC ABURAGAFUCHI

Profondeur	O ₂ cc/l	Fer ferreux mg/l	Fer total mg/l	Mn mg/l	Al mg/l	Si mg/l
0	8,15	0,02	0,29	0,039	0,44	11,8
1	8,68	"	0,39	0,061	0,42	8,2
2	9,25	"	0,25	0,086	0,50	4,3
3	9,75	"	0,48	0,065	0,51	2,2
4	7,72	"	0,25	0,084	0,49	3,0
4,70*	6,78	"	0,42	0,078	0,68	1,6
4,90*	7,14	"	0,58	0,081	0,62	1,7
5,00*	7,07	"	0,43	0,080	0,70	1,7

* Profondeurs mesurées du fond.

État de l'Aluminium dans les Eaux des Lacs

Notre étude approfondie sur l'aluminium a pour but d'éclaircir l'état de cet élément dans les eaux des lacs. Les états suivants de l'aluminium seront possibles dans les eaux naturelles :

1° Al⁺⁺⁺

2° Complexes minéraux d'aluminium (Al(OH)⁺⁺, Al(OH)₂⁺, AlF₆³⁻, AlCl₆³⁻ etc.).

3° Complexes organiques d'aluminium.

4° Aluminium dans les débris minéraux.

À voisinage de pH 7 que l'on rencontre souvent dans les eaux naturelles, Al⁺⁺⁺ ne peut exister qu'en très petite quantité. Quant à la deuxième forme d'aluminium, complexes minéraux, seule une solution très concentrée permet son existence. Donc la troisième et la quatrième seront les formes principales de l'aluminium dans les eaux des lacs ordinaires.

i) Expériences à l'aide de la centrifugation.

Nous avons essayé la centrifugation des eaux prises aux profondeurs différentes du lac Aburagafuchi (le 8, sept., 1950). L'analyse de l'aluminium de l'eau centrifugée et de celle noncentrifugée étant faite, elle nous donne le rapport Al inséparable—Al total. Ce rapport augmente avec la profondeur comme suit :

Profondeur m	Rapport Al inséparable —Al total	O ₂ cc/l
0	0.85	5.27
3	0.98	1.33

L'accroissement de ce rapport correspond à la diminution de l'oxygène.

ii) Études à l'aide de la résine à ion-échange.

Il est bien entendu que l'aluminium non-ionisable(+) n'est pas absorbé à la résine à cation-échange. Nous le désignons Al_{non-ion.}, qui comprend l'aluminium contenu dans les débris minéraux et à l'état colloidal. Alors, nous pensons comme suivant :

$$\text{Al total} - \text{Al}_{\text{non-ion.}} = \text{Al}_{\text{ion.}}$$

où Al_{ion.} est l'aluminium qui est positivement ionisable.⁸⁾

Ainsi faisant, les expériences étaient conduites au lac Kizaki à partir du mois de mars 1952 jusqu'en mars 1953.

a) Mode opératoire.

Nous avons employé le type R^HNH₄⁺ de l'Amberlite IR 120. Comme nous traitons les eaux pauvres en oxygène, les échantillons d'eau sont pris par un injecteur. Ce dernier est subseqemment lié à la colonne de résine qui est précédem-

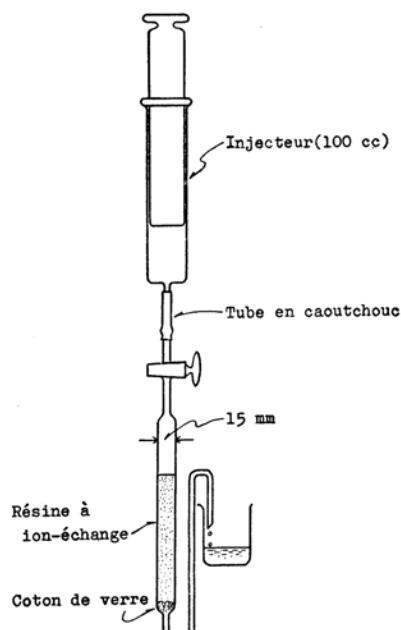


Fig. 1. Appareil pour ion-échange

8) D'après M. Honda, l'aluminium dans le complexe AlF₆³⁻ est absorbé par la résine à cation-échange (*J. Chem. Soc. Japan*, **71**, 59 (1950)).

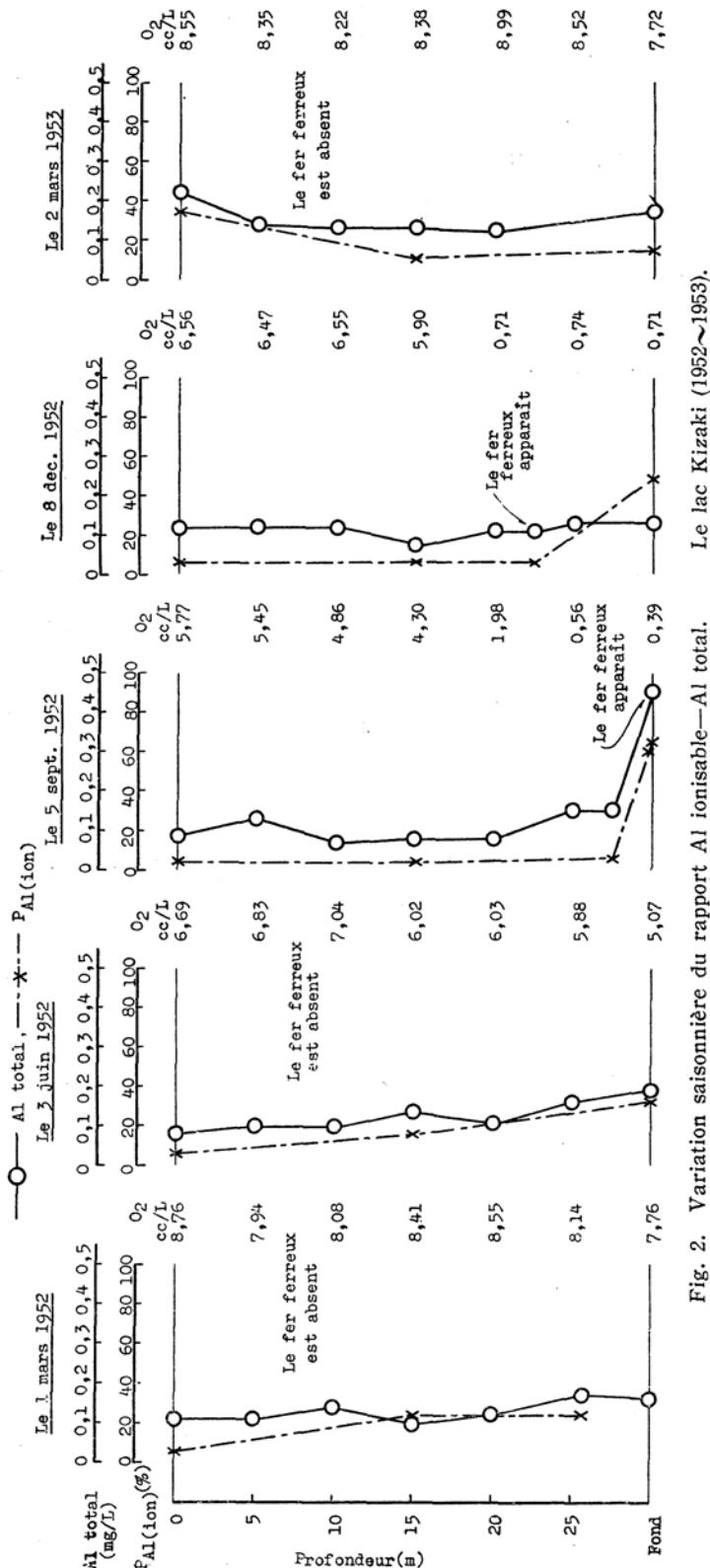


Fig. 2. Variation saisonnière du rapport Al ionisable—Al total.
Le lac Kizaki (1952~1953).

lavé par de l'eau bien exempte d'oxygène (Fig. 1). La rapidité de coulement est près 5 cc par minute. Après avoir fait couler 100 cc d'échantillon, on lave la colonne avec l'eau bien exempte d'oxygène. On utilise toute cette liqueur effluente pour le dosage de l'aluminium non-ionisable.

b) Résultat et discussion.

Nous désignons $(Al_{ion}/Al_{total}) \times 100$, $P_{Al(ion)}$. $P_{Al(ion)}$ veut dire alors le pourcentage de l'aluminium positivement ionisable pour Al_{total} . Fig. 2 nous montre la variation saisonnière de $P_{Al(ion)}$ et de la teneur en aluminium au lac Kizaki.

En général, $P_{Al(ion)}$ est au voisinage de 10%. Néanmoins, pendant la période de stagnation, il augmente avec la profondeur et il atteint 50–60% près du fond. Comme nous ne trouvons pas d'accumulations de OH^- , Cl^- , F^- près du fond, nous devons chercher ailleurs la cause de l'augmentation de $P_{Al(ion)}$. Nous savons, d'autre côté, un accroissement de substances organiques près du fond pendant la période de stagnation. De plus, l'aluminium constitue souvent le complexe organique. Nous pourrons alors penser que l'aluminium devient plus ionisable par de substances organiques qui s'accumulent près du fond pendant la période de stagnation. L'expérience d'extraire le phyllite mentionnée plus haut soutient ce point de vue.

Résumé

1° L'aluminium s'accumule dans les couches

tout près du fond du lac. L'accumulation de substances organiques et la destruction des débris minéraux y entrent en cause. Après la circulation automnale, l'aluminium ainsi accumulé coprécipite avec le fer et le manganèse.

2° La teneur en aluminium est souvent plus forte à la superficie.

3° Dans le lac Kizaki, le pourcentage de l'aluminium positivement ionisable pour l'aluminium total est 50–60% près du fond pendant la période de stagnation. Durant les autres saisons ce pourcentage est au voisinage de 10% dans toutes les couches d'eau. Des substances organiques joueraient un rôle important dans le phénomène d'accroissement de l'aluminium positivement ionisable.

Qu'il soit permis à l'auteur, en terminant cet exposé, d'exprimer ses profonds remerciements à Monsieur le professeur Sugawara, et à Monsieur le docteur Koyama, qui l'ont soutenu sans cesse par leurs conseils très précieux et très utiles.

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