



HAL
open science

ÉTUDE DES SUBSTANCES HUMIQUES DE SÉDIMENTS LAGUNAIRES ET MARINS

F. Gadel

► **To cite this version:**

F. Gadel. ÉTUDE DES SUBSTANCES HUMIQUES DE SÉDIMENTS LAGUNAIRES ET MARINS.
Vie et Milieu , 1969, pp.221-256. hal-02958057

HAL Id: hal-02958057

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-02958057v1>

Submitted on 5 Oct 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉTUDE DES SUBSTANCES HUMIQUES DE SÉDIMENTS LAGUNAIRES ET MARINS

par F. GADEL

*Centre de Recherches de Sédimentologie marine de Perpignan
(Equipe de Recherche associée au C.N.R.S.)*

SOMMAIRE

L'auteur étudie l'importance de l'humus dans des sédiments lagunaires et marins. Il observe de multiples variations de ses caractéristiques physicochimiques suivant son origine, les conditions de dépôt et les effets de la diagénèse au cours de l'enfouissement.

Le rôle de la matière humique dans les sédiments prend une grande importance dans tous les processus diagénétiques et dans les relations de la matière organique avec le support minéral.

Issu de la décomposition partielle des débris organiques végétaux et animaux, l'humus se compose d'un ensemble très complexe de substances colloïdales, généralement associées à l'argile et aux hydroxydes minéraux (WASKMAN, 1936; BOURCART et PEREAU, 1941; BORDOVSKIY, 1957; DEGENS, 1965). Les matières humiques correspondent en outre à une association complexe d'éléments majeurs et mineurs qui tendent à favoriser les réactions biochimiques (C, N, P, S et nombreux oligoéléments).

Dans les milieux lagunaire et marin, les teneurs et la nature de ces matières humiques dépendent d'une multitude de facteurs principalement liés à leur origine, aux conditions de dépôt et à l'activité biochimique. Malgré la composition assez variable des produits organiques initiaux, les substances humiques qui en dérivent, possèdent des propriétés physicochimiques assez voisines.

Les travaux les plus complets sur l'humus ont été effectués par les pédologues et les techniques d'étude utilisées sur le sédiment marin s'en sont souvent inspirées. Pourtant la tendance actuelle des recherches sur la matière organique semble s'orienter vers l'étude des composés individuels, pour délaissier les méthodes globales d'analyse de l'humus (DEGENS, 1965).

Dans les techniques classiques de séparation par extraction à l'aide de divers solvants, on admet en principe que les matières humiques correspondent à la somme des composés extraits par certaines solutions alcalines ou neutres (NaOH, KOH, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, etc.).

Associée plus ou moins intimement au support minéral, la partie humifiée de la matière organique est soluble en pH alcalin. A partir de ces extraits, on précipite les acides humiques (H) par acidification : ils s'isolent alors des acides fulviques (F) qui restent en solution.

La présente étude a pour but de décrire les résultats géochimiques et sédimentologiques obtenus par examen de différents prélèvements et carottages effectués dans les milieux lagunaires et marins du littoral roussillonnais.

I. — GÉNÉRALITÉS : TECHNIQUES D'ÉTUDE ; PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS : POSITION ET CARACTÉRISTIQUES

1. — MÉTHODES D'ÉTUDE.

Nous consacrerons la présente note à l'analyse de divers paramètres et à l'étude de certains de leurs rapports pour préciser les caractères de la matière humique et les modifications de ses propriétés physicochimiques en fonction des conditions de dépôt et de son degré d'évolution.

L'extraction de l'humus est pratiquée sur le sédiment sec à l'aide d'une solution aqueuse de pyrophosphate de sodium 0,1 M. Il est en effet actuellement reconnu que les solutions de soude d'un pH trop élevé ont tendance à former des composés humiques à partir de la matière organique fraîche non encore transformée (DUCHAUFOUR et JACQUIN, 1963). Malgré une légère néoformation à ce pH (9,8), ce réactif permet à la fois une dissociation des humates calciques et ferriques et l'extraction de certains ions métalliques associés à la matière organique.

L'opération est pratiquée à froid sur 10 g de sédiment sec avec agitation durant 12 heures. On centrifuge à 3 000 t/mn pour séparer le surnageant du culot et on filtre la solution. Les extraits sont ensuite acidifiés à pH 2 avec H_2SO_4 . On peut isoler les acides humiques qui précipitent, alors que les acides fulviques restent en solution.

Il existe de nombreuses méthodes d'étude quantitatives de ces solutions humiques. On a longtemps employé l'analyse colorimétrique en utilisant une solution étalon. Mais cette technique de dosage présente certains inconvénients, car de nombreux facteurs peuvent intervenir qui font varier la coloration; le résultat n'a plus alors qu'une valeur toute relative. D'autre part, il est difficile de trouver, compte tenu des variations de composition de la matière humique, une solution étalon qui soit représentative de l'ensemble des milieux (Ros, 1962).

Il paraît actuellement plus rationnel de doser dans les solutions d'extraction certains éléments constitutifs (carbone, azote). Nous avons donc analysé la teneur en carbone organique des divers extraits (C ext). Connaissant le pourcentage de carbone organique total présent dans le sédiment brut, on peut obtenir le rapport C ext/C total, encore appelé facteur humique.

La teneur en carbone est ensuite calculée sur la fraction des matières humiques précipitable en milieu acide (C_H) et sur la partie soluble (C_F). On peut établir d'autres rapports caractéristiques : le pourcentage relatif de carbone des acides fulviques ou des acides humiques sur le carbone total extrait (C_F/ext , $C_H/\text{C ext}$); la teneur en carbone de la fraction fulvique sur celle des acides humiques (C_F/C_H) (Mc KEAGUE, 1968).

Après dissolution dans la soude 0,1 N, les précipités d'acides humiques sont fractionnés par électrophorèse sur papier suivant deux techniques préparatives très voisines avec les solutions tampons suivantes :

- solution de phosphate monopotassique et de soude à pH 7,4 (Dabin),
- solution d'acide borique-borate (D'Yakonova).

La première technique consiste à déposer le produit à proximité de la cathode, la seconde, très proche, sur une ligne à égale distance des deux électrodes. Cette dernière méthode qui utilise la deuxième solution tampon, permet de mieux séparer les fractions de charges négatives ou positives (l'intensité appliquée au cours de l'électrophorèse est de l'ordre de 5 à 10 mA, le voltage de 400 volts pour deux bandes de papier de 2,5 cm de largeur).

Une extraction pratiquée sur ces bandes permet le calcul de la teneur en carbone des diverses substances fractionnées ainsi que le dosage d'autres éléments (Fe, Mn, Ca) analysés antérieurement dans les extraits initiaux.

En outre, l'analyse élémentaire de certaines fractions et l'examen par analyse thermique différentielle du sédiment avant et après extraction ont utilement complété cette étude.

2. — PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS; SITUATION ET CARACTÉRISTIQUES.

Les sédiments étudiés sont de deux origines, marine et lagu-

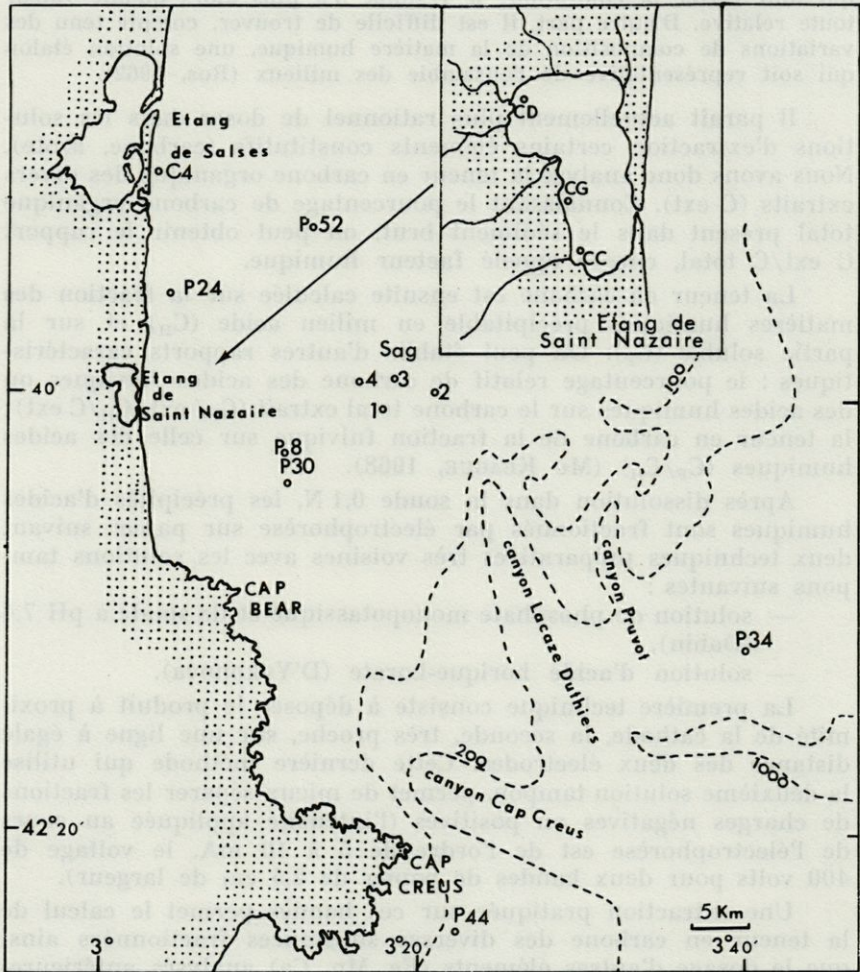


FIG. 1. — Situation de l'étude et position des prélèvements.

naire, de manière à mettre en évidence les points de comparaison ou les variations existant entre ces deux types de milieux.

Le souci d'analyser les échantillons les plus représentatifs des divers états de la matière organique au cours de la sédimentogénèse a guidé le choix des divers prélèvements (fig. 1). Tous les échantillons ont été conservés à très basse température jusqu'à la date de leur étude.

Prélèvements lagunaires.

Les carottes se localisent dans l'étang de Saint-Nazaire, lagune de faible profondeur située en bordure de la côte roussillonnaise. Elles ont déjà fait l'objet antérieurement d'une étude sédimentologique et en partie géochimique (GADEL, 1968).

Leur position et leurs caractéristiques sont les suivantes :

Numéro du prélèvement	Position	Longueur (m)	Caractères lithologiques
CC	03°01' E 42°39'02''N	3,05	Vase noire avec passées oxydées en surface
CD	03°00'25''E 42°41'03''N	2,20	Vase grise avec niveaux superficiels très oxydés
CG	03°00'46''E 42°39'25''N	3,10	Vase gris-noir, très légèrement ocre en surface

Prélèvements marins.

La majorité des carottes étudiées furent prélevées au cours de la mission Capricorne 1966 sur les côtes du Roussillon. Elles sont choisies en fonction de divers critères; profondeur d'eau, teneur en matière organique, conditions de dépôt, etc.

Dans notre étude, nous examinons d'autres échantillons ramenés par dragage (fig. 1) :

— le prélèvement C 4 effectué à 4 mètres de profondeur à proximité immédiate du cordon littoral, correspondant à une vase noire très riche en débris végétaux, recouverte d'une fine couche de sable;

— les échantillons SAG 1, SAG 2, SAG 3, SAG 4 prélevés à une profondeur de 70 à 90 mètres, formés de vase gris-noir coquillière avec un pourcentage de sable notable.

Numéro du prélèvement	Position	Profondeur (m)	Longueur (m)	Caractères lithologiques
P34	03°37'20"E 42°28'15"N	350	4,80	Vase gris-noir à passées coquillières. Trainées charbonneuses dans les niveaux supérieurs.
P44	03°22'10"E 42°15'20"N	140	4,60	Vase sableuse en surface, à la base vase grise coquillière.
P24	03°04'30"E 42°44'10"N	29	surface	Sable vaseux à coquilles.
P30	03°11'10"E 42°35'30"N	82	surface	Vase ocre fine.
P52	03°12'30"E 42°47'30"N	61	surface	Vase ocre fine.
P8	03°11'45"E 42°36'50"N	78	4	Vase beige en surface Sable vaseux à coquilles dans les niveaux inférieurs

II. — LES SUBSTANCES HUMIQUES

1. POURCENTAGE DE CARBONE DANS LES DIVERSES FRACTIONS HUMIQUES; RAPPORTS CARACTÉRISTIQUES.

Les solutions pyrophosphatées présentent après extraction une coloration plus ou moins marquée suivant la teneur en matière organique du sédiment, son degré d'évolution, les conditions de dépôt et nombre d'autres facteurs. Mais la densité de coloration n'est pas toujours directement liée à la teneur en carbone des divers extraits. Il est donc nécessaire d'analyser cet élément majeur dans les matières humiques (C_{ext}), dans les acides humiques (C_H) et les acides fulviques (C_F) pour connaître sa répartition exacte et en déduire l'importance relative de la partie purement organique.

Les sédiments lagunaires fournissent un bon exemple de formation de ces composés humiques suivant les phénomènes évolutifs

prédiagénétiques de la matière organique :

— Dans les niveaux souvent oxydés de surface, les solutions pyrophosphatées contenant les produits de l'extraction sont brun-rougeâtre. Après acidification, la teinte des colloïdes humiques précipités est rouille. Le surnageant qui correspond aux acides fulviques est généralement brun, très coloré.

— Dans les couches profondes, si les extraits initiaux et les acides humiques sont toujours sombres, la solution d'acides fulviques reste souvent très claire.

Cette observation nous a amené à envisager le problème de la dégradation des matières organiques au cours de l'humification par formation d'acides fulviques dans les premiers stades de la diagenèse, puis d'acides humiques souvent intimement liés à l'argile. L'analyse du carbone dans les divers extraits renseigne de manière plus précise sur la répartition verticale des différents composants humiques.

Rapport C ext/C total (facteur humique).

Dans les sédiments lagunaires, une très faible quantité de carbone humique est extraite par rapport à la teneur en carbone organique total du sédiment brut (tableau I-II). Les valeurs maxima sont de l'ordre de 2 %, bien inférieures aux données relevées sur les profils pédologiques (Mc KEAGUE, 1968). L'importance du Ca CO_3 dans le sédiment et la présence de Na Cl pourraient être en partie responsables de ces résultats. Toutefois le rapport C ext/C total ou facteur humique conserve toujours sa signification en valeurs relatives, si les conditions d'extraction restent sensiblement les mêmes.

Son importance dépend de nombreux facteurs et souvent plus du pourcentage et de la nature de la fraction fine du sédiment que du degré d'humification lui-même.

Si la teneur en matière organique est toujours plus notable dans les sédiments de granulométrie fine, l'argile est susceptible de la protéger en partie de l'action des agents bactériens. Elle peut aussi réduire considérablement, par ses effets d'adsorption, la quantité de substances humiques mises en solution au cours de l'extraction. C'est pourquoi, dans les niveaux plus sableux, malgré une teneur moindre en matière organique, le pourcentage de carbone humique extrait rapporté au carbone total augmente souvent.

En outre, dans les dépôts lagunaires, une modification du rapport C ext/C total s'opère en fonction de l'enfouissement : sa valeur décroît assez généralement vers la profondeur (0,5 à 0,7 %), phénomène qui paraît lié aux stades d'humification avec la dia-

génèse (tableaux I-II). En surface, la matière organique se trouve dans un état d'évolution moins avancé (acides fulviques) et n'est pas encore intimement liée au support minéral argileux; la partie humifiée est donc plus facilement mise en solution.

TABLEAU I

Profondeur (m)	C org. % total	C org. % ext.	$\frac{C_{ext.}}{C_{total}}$ %	$\frac{C_F}{C_{ext.}}$	$\frac{C_H}{C_{ext.}}$	$\frac{C_F}{C_H}$
0,08-12	1,74	0,033	1,9	85	15	5,6
0,20-25	1,53	0,009	0,6	46	54	0,8
0,40-45	1,0	0,011	1,1	64	36	1,8
0,70-75	1,35	0,023	1,7	80	20	4
1-1,05	1,71	0,015	0,9	61	49	1,2
1,50-55	1,98	0,015	0,8	60	40	1,5
1,80-85	2,90	0,014	0,5	53	47	1,1
2-2,05	2,73	0,009	0,3	18	82	0,2
2,60-65	2,05	0,016	0,8	63	37	1,7

— Teneur en carbone des diverses fractions et rapports caractéristiques (coupe lagunaire CC).

TABLEAU II

Profondeur (m)	C org. % ext.	C org. % ext.	$\frac{C_{ext.}}{C_{total}}$ %	$\frac{C_F}{C_{ext.}}$	$\frac{C_H}{C_{ext.}}$	$\frac{C_F}{C_H}$
0,06-09	1,38	0,026	1,9	90	10	9
0,32-35	0,64	0,011	1,7	92	8	11,5
0,70-72	1,14	0,014	1,2	79	21	3,7
1,05-07	1,47	0,017	1,1	79	21	3,7
1,38-42	1,63	0,016	1	76	24	3,1
1,77-80	2,10	0,023	1,1	75	25	3
2,24-28	2,80	0,020	0,7	77	23	3,3
2,65-68	2,20	0,020	0,9	70	30	2,3
3,05-08	1,66	0,019	1,1	75	25	3

— Teneur en carbone des diverses fractions et rapports caractéristiques (coupe lagunaire CG).

Tous ces facteurs permettent difficilement de mettre en évidence une relation simple entre les teneurs en carbone organique total et en carbone humique du sédiment.

Le rôle de l'argile apparaît mieux en profondeur, par suite d'un contact prolongé avec la fraction organique. Il se crée des complexes organo-minéraux stables, relativement résistants à l'extraction. Il faut alors envisager la présence d'une partie insoluble de la matière organique par établissement de liaisons très fortes avec l'argile (humine des pédologues). Vers la profondeur, dans les couches vaseuses noires de granulométrie assez uniforme, cette fraction s'accroît et peut alors réduire les valeurs du facteur humique. Mais les conditions assez peu énergiques de l'extraction permettent de supposer que le carbone humique restant dans le sédiment n'appartient pas uniquement à l'humine insoluble.

On observe certains exemples de particularités évolutives, spécifiques des conditions de sédimentogénèse locale.

Les vases noires très réductrices des roselières présentent un pourcentage de matière organique important (C org. 4,7 %), mais le rapport C ext/C total demeure très faible de l'ordre de 0,6 %. Ces résultats proviennent, semble-t-il, de l'interaction de deux facteurs : une teneur en argile très forte qui nuit à l'extraction de la partie humifiée (95 %) et un degré d'évolution de la matière organique apparemment faible, propre aux conditions particulières du milieu.

Dans les dépôts lagunaires, le rapport C ext/C total ne traduit donc pas seulement le degré d'humification. Il reflète aussi les diverses influences subies par les débris organiques au cours de leur dégradation suivant les stades de la sédimentogénèse (transport, dépôt, enfouissement, etc.).

TABLEAU III

N°	Sable 40	Argile 40	CO ₃ ²⁻ %	C org. % total	C ext. %	$\frac{C_{ext.}}{C_{total}}$ %	$\frac{C_F}{C_{ext.}}$ %	$\frac{C_H}{C_{ext.}}$ %	$\frac{C_F}{C_H}$
C4	20	80	—	2,26	0,035	1,5	70	30	2,3
P24	51	14	35	0,70	0,009	1,3	80	20	4
P30	7	63	30	0,54	0,015	2,8	64	36	1,8
P52	3	67	30	1,37	0,022	1,6	84	16	5,4
SAG1	43	22	35	0,40	0,011	2,7	84	16	5,2
SAG2	48	12	40	0,17	0,006	3,5	60	40	1,5
SAG3	42	23	35	0,40	0,011	2,7	83	17	4,9
SAG4	26	41	33	0,54	0,013	2,5	86	14	6,1

— Teneur en carbone des diverses fractions et rapports caractéristiques (échantillons marins de surface).

Dans les sédiments marins, d'origines diverses, il existe une relation plus évidente entre le pourcentage de carbone organique et la teneur en carbone humique, malgré une influence notable du taux d'argile et de sable sur les valeurs du rapport.

Les dépôts de surface sont le siège de phénomènes assez voisins de ceux observés dans le milieu lagunaire.

Le rapport C ext/C total s'accroît dans les niveaux superficiels où la matière organique humifiée n'est pas encore intimement associée à l'argile, par mise en solution des composés les plus mobiles. Ce taux augmente corrélativement à la diminution du pourcentage d'argile (tableau III).

Les valeurs sont de l'ordre de 1,5 % dans les vases et peuvent atteindre 3 % dans les sables vaseux. Les débris coquilliers semblent jouer un rôle assez semblable à celui de la fraction sableuse en réduisant quelque peu les liaisons entre la matière organique et l'argile.

Sur les coupes marines étudiées, les valeurs du rapport C ext/C total sont généralement supérieures à celles relevées sur les sédiments lagunaires (2,5 à 4 %), compte tenu de l'influence du facteur granulométrique (tableau IV). Les pourcentages les plus forts se localisent aussi en surface, où le complexe argilo-humique est moins développé.

TABLEAU IV

Profondeur (m)	C org. % total	C org. % ext.	$\frac{C_{\text{ext.}}}{C_{\text{total}}}$ %	$\frac{C_F}{C_{\text{ext.}}}$	$\frac{C_H}{C_{\text{ext.}}}$	$\frac{C_F}{C_H}$
0-0,05	0,40	0,016	4	75	25	3
0,50-55	0,47	0,013	2,7	89	11	8,1
1-1,05	0,62	0,017	2,8	85	15	5,7
2-2,05	0,80	0,016	2	57	43	1,3
2,50-55	1,25	0,009	0,7	86	14	6,1
3-3,05	0,60	0,013	2,1	54	46	1,2
3,50-55	0,50	0,018	3,6	65	35	1,8

— Teneur en carbone des diverses fractions et rapports caractéristiques (coupe P 34).

En résumé, le rapport C ext/C total ne représente qu'indirectement le degré d'humification. Plusieurs phénomènes interviennent qui tendent à réduire ou à augmenter ses valeurs : les conditions de transport et de dépôt, la profondeur d'enfouissement,

les effets de la diagenèse. Il traduit donc les divers modes d'action de l'ensemble de ces facteurs dynamiques sur la matière organique au cours de la sédimentogenèse.

Importance du carbone dans les acides humiques et fulviques; rapports caractéristiques (C_H/C ext, C_F/C ext, C_F/C_H).

Dans les *sédiments d'origine lagunaire*, la répartition du carbone dans les diverses fractions fait nettement apparaître en surface une plus grande importance des acides fulviques (80 à 90 %). Vers la profondeur, au contraire, ce taux peut s'abaisser à 20 %, avec toutefois quelques variations à certains niveaux.

Ces observations peuvent trouver plusieurs explications :

L'abondance des acides fulviques dans les dépôts de surface traduit une transformation moindre de la matière organique. D'autre part, le facteur évolutif normal tend à créer au cours de la diagenèse des substances plus condensées (acides humiques) aux dépens de molécules simples.

Il apparaît pourtant certaines particularités qui dépendent des conditions locales de sédimentation.

Ainsi, dans les zones soumises à l'action de facteurs hydrodynamiques variables, il faut accorder quelque importance à la plus grande mobilité des acides fulviques qui, dans les premiers stades de la diagenèse, peuvent être lessivés et entraînés, seule ne restant que la partie la moins soluble, la plus liée à l'argile.

Un accroissement du taux d'acides fulviques à certains niveaux des coupes peut alors traduire des conditions de dépôt particulières ayant amené un enfouissement plus rapide des débris organiques permettant une meilleure conservation de la fraction la plus labile au sein du sédiment. Ce phénomène est, semble-t-il, mis en évidence sur la coupe CG (tableau II). Par suite de conditions de dépôt moins sujettes à variations, une grande partie des acides fulviques reste présente au sein du sédiment sans subir de profondes transformations.

Les *sédiments marins* présentent comme les dépôts de lagunes, une plus forte proportion d'acides fulviques en surface; ils prédominent nettement sur les acides humiques (tableau III).

Ainsi, les teneurs en carbone des fractions fulviques représentent 70 à 80 % du carbone extrait qui correspond généralement à des produits peu évolués formés à partir d'une matière organique relativement fraîche. Le rapport du taux de carbone des acides fulviques sur celui des acides humiques varie de 2 à 6. La matière organique n'a subi qu'une assez faible transformation qui se tra-

duit par un fort pourcentage de l'humus le moins évolué facilement extractable.

Dans les sédiments où la fraction sable est plus notable, la prépondérance des acides fulviques est souvent moins évidente. En effet, les facteurs hydrodynamiques ont amené lors du dépôt en même temps qu'un lessivage de la partie fine, une dissolution des produits les plus labiles qui sont entraînés. La partie acides humiques moins soluble voit alors son pourcentage augmenter.

On remarque une certaine identité des diverses données numériques pour les sédiments de mêmes caractéristiques granulométriques (tableaux III SAG 1 - 3).

L'origine de la matière organique influe aussi sur les proportions d'acides fulviques et humiques. En effet, si le matériel est d'origine continentale, au cours de son transport il a pu acquérir un degré d'évolution, qui pourra se traduire par une certaine diminution du pourcentage des composés les plus labiles (tableau III-C 4). Par contre, si la sédimentation n'est pas perturbée par des phénomènes hydrodynamiques instables, les conditions de dépôt de la matière organique sont telles que la fraction la plus mobile peut être conservée au sein du sédiment.

Les proportions d'acides fulviques et humiques assez variables suivant les niveaux de la carotte marine P 34 peuvent traduire les changements intervenus dans les conditions de dépôt au cours du Quaternaire.

L'étude de la répartition du carbone dans les divers extraits et fractions humiques montrent que les valeurs trouvées restent sous la dépendance de nombreux facteurs dont les principaux peuvent être l'origine de la matière organique, les conditions de dépôt, le degré d'évolution. Elle permet d'imaginer l'ensemble des phénomènes complexes qui ont pu avoir quelque action sur la fraction organique du sédiment.

Des relations simples peuvent exister entre la teneur en composés organiques et le taux de substances humiques, mais elles sont souvent masquées par une multitude de facteurs qui rendent difficile toute corrélation. Ce phénomène est particulièrement accentué dans les milieux lagunaires où interviennent nombre de variables qui contrôlent tous les stades de la sédimentogenèse.

2. ANALYSE PAR ÉLECTROPHORÈSE DE LA FRACTION ACIDES HUMIQUES

L'étude des acides humiques par électrophorèse permet la séparation et une meilleure connaissance de leurs divers constituants (suivant les conditions de l'expérience).

Sédiments lagunaires

Les acides humiques peuvent être séparés en plusieurs fractions bien définies semblables à celles décrites par les pédologues (DUCHAUFOR et JACQUIN, 1964, DABIN) (fig. 2, carotte CC).

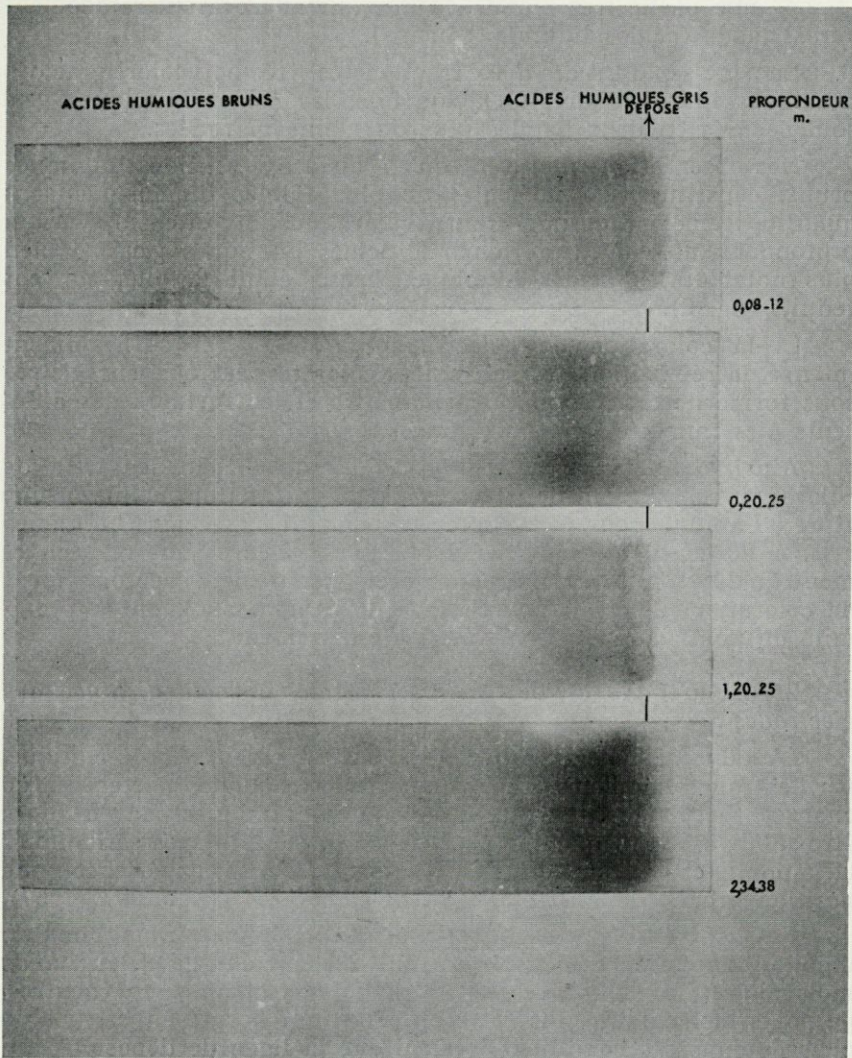


FIG. 2. — Electrophorégrammes des acides humiques à diverses profondeurs (coupe lagunaire CC) (1^{re} méthode).

Pour cela, nous utilisons deux techniques d'application :

1°) *Si la ligne de dépose se situe à proximité de la cathode*, on observe :

— une partie immobile ou migrant peu, de teinte généralement grise (acides humiques gris);

— une partie très mobile, brune, qui migre assez rapidement vers l'anode (acides humiques bruns).

La zone séparant ces deux fractions est très peu colorée (acides humiques intermédiaires). Quelquefois, les acides humiques gris sont séparés en deux bandes plus ou moins marquées.

Nos observations montrent qu'en surface, les acides humiques bruns, constitués de molécules de plus faibles dimensions sont quantitativement plus importants (coloration plus intense). Vers la profondeur, au contraire, la partie acides humiques gris est bien plus notable; les acides humiques bruns étant le plus souvent réduits (fig. 2).

Si la coloration de l'électrophorégramme est suffisamment intense, la répartition des substances colorées peut être enregistrée sous forme de courbes par densitométrie et les surfaces des différents pics ramenées en pourcentages.

Ainsi, dans les niveaux tout-à-fait superficiels, les taux de coloration relevés sont de 40 à 50 % pour la fraction mobile brune, et de 50 à 60 % pour la partie correspondant aux acides humiques gris. A 20 centimètres de la surface, ces valeurs sont respectivement de 20 et 80 % en moyenne; ceci traduit bien l'accroissement de coloration, donc du pourcentage de composés restant à proximité du point d'application avec l'enfouissement.

2°) *Si la ligne de dépose est centrale, à égale distance des électrodes :*

L'analyse des acides humiques par cette deuxième technique, permet une meilleure séparation des fractions porteuses de charges + et de charges —. Ces substances humiques peuvent alors être subdivisées en fonction de leurs charges, en formes cationiques et anioniques suivant qu'elles occupent, après l'expérience, une position proche de la cathode ou de l'anode (D'YAKONOVA, 1957).

Ces fractions correspondent à des composés plus simples, mobiles dans un champ électrique suivant leur charge et leur poids moléculaire. Au contraire, les substances électriquement neutres, de poids moléculaire plus élevé ou celles qui ne présentent pas de charges dans ces conditions, restent sur la ligne de dépose.

Dans les dépôts lagunaires de surface (coupe CC), la fraction acides humiques est surtout constituée de formes anioniques, de

teinte généralement brune, très diffuse. Les composants cationiques sont très réduits, voire inexistants. Au point d'application restent les substances neutres qui donnent une faible teinte grise (acides humiques gris) (fig. 3).

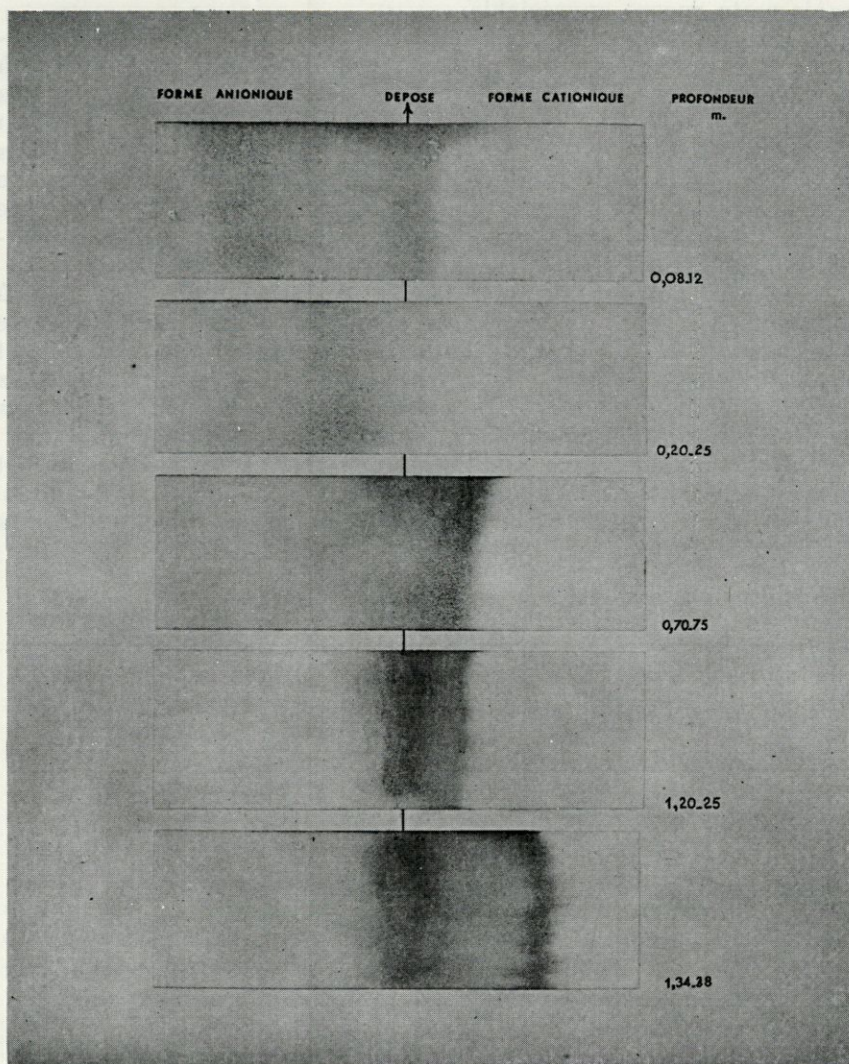


FIG. 3. — Electrophorégrammes des acides humiques à diverses profondeurs (coupe CC) (2^e méthode).

Dans les couches profondes, au contraire, avec l'enfouissement, les formes de charges négatives diminuent en quantité. Une fraction brune nettement délimitée apparaît côté cathode avec une frange très marquée qui s'individualise à l'avant. Sur la ligne de dépose, la bande grise est bien plus nette.

Sur la coupe CG, le phénomène est moins marqué en surface, mais reste encore appréciable.

En profondeur, les variations quantitatives des formes anioniques et cationiques montrent que l'évolution tend normalement à former des substances de charges positives; mais elle peut parfois être perturbée, quand surviennent des conditions de sédimentation particulières. On peut citer l'exemple de débris organiques enfouis rapidement au sein d'argiles très fines qui les protègent en partie des processus microbiens de décomposition. Les dépôts de ce type pourront alors présenter un pourcentage important de formes anioniques et justifier les points singuliers observés sur les coupes.

Les composés de forme anionique correspondent, semble-t-il, à la partie des acides humiques la moins transformée provenant le plus souvent de la décomposition de matière organique relativement fraîche. Ce sont les produits présentant les molécules de dimensions les plus faibles, ce qui permet leur migration rapide sur les bandes d'électrophorèse en cours d'expérience.

L'examen des électrophorégrammes par densitométrie permet d'évaluer les pourcentages de coloration relatifs à chaque fraction. Il met en évidence la répartition particulière des diverses formes suivant la profondeur (tableau V).

TABLEAU V

Profondeur	Coupe CC			Profondeur	Coupe CG		
	Forme (-)	Dépose	Forme (+)		Forme (-)	Dépose	Forme (+)
0,08-12	70	20	10	0,06-09	42	24	34
0,20-25	80	15	5	0,32-35	60	35	5
0,40-45	50	25	25	0,70-72	25	20	55
0,70-75	41	11	48	1,05-07	36	2	62
1-1,05	40	25	35	1,38-42	14	30	56
1,50-55	45	14	41	1,77-80	10	35	55
1,80-85	75	11	14	2,24-28	11	10	79
2-2,05	38	13	49	2,65-68	8	22	70
2,60-65	14	11	75	3,05-08	12	31	57

— Répartition (suivant la profondeur) des pourcentages de coloration des diverses fractions séparées par électrophorèse (carottes lagunaires).

L'étude d'autres sédiments de surface confirme ces observations :

Sur un extrait de vase noire de niveaux lagunaires superficiels, riches en matière organique fraîche, apparaît aussi une très forte proportion de formes anioniques. La fraction acides humiques est constituée principalement de composés bruns très diffus, chargés négativement. La forme positive est extrêmement réduite (fig. 4).

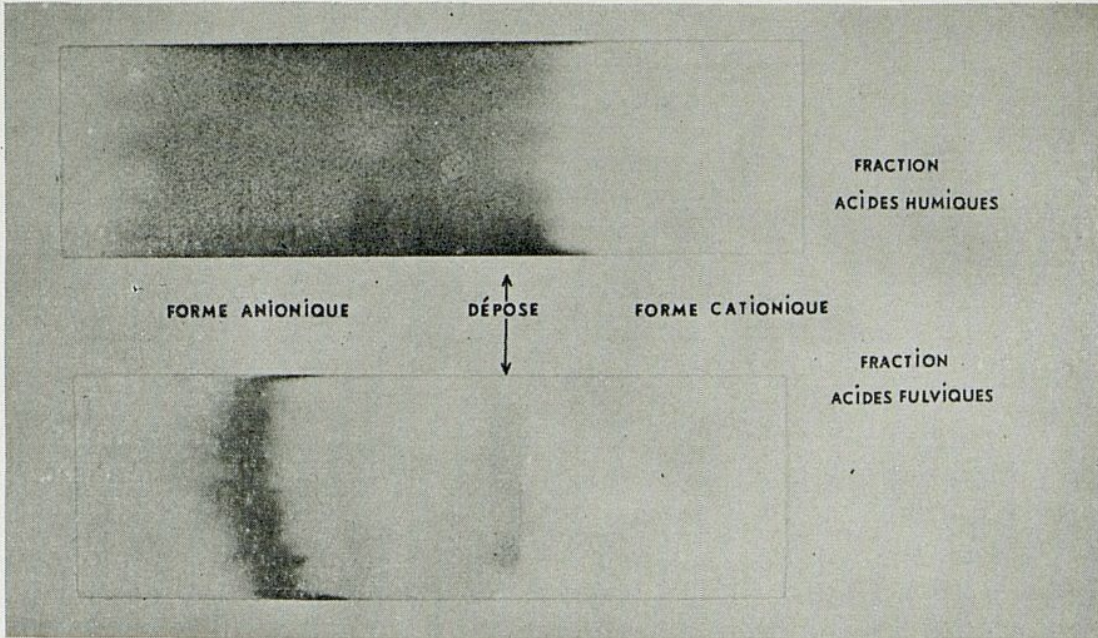


FIG. 4. — Electrophorégrammes des fractions fulviques et humiques de vases de surface (Etang de Saint-Nazaire).

La partie acides fulviques du même échantillon soumise elle aussi à l'électrophorèse après précipitation, est seulement constituée de composés de forme anionique. Ils s'individualisent en une bande qui migre de manière plus rapide et plus nette que pour les acides humiques (fig. 4). Ce phénomène trouve son explication dans une dimension plus faible des molécules qui migrent plus facilement.

Les substances brunes de forme anionique ont donc tendance à s'apparenter aux acides fulviques et peuvent servir d'intermédiaires entre ces mêmes composés et les acides humiques gris, plus polymérisés et plus intimement liés à l'argile.

Pour préciser l'importance des composés purement organiques présents dans chaque fraction, il était utile de connaître le pourcentage de carbone des diverses formes séparées par électrophorèse.

Dans les vases lagunaires de surface, la forme anionique des acides humiques représente environ 60 à 70 % du carbone, la partie

restée sur la ligne de dépose 30 à 40 %; le carbone présent dans la fraction cationique est négligeable.

D'autres dosages sur les divers niveaux de la coupe CC ont montré les variations de pourcentages suivantes :

Profondeur m	Forme anionique	Dépose	Forme cationique
0,05	80	20	négligeable
1	35	10	55
2,60	négligeable	23	77

La répartition des teneurs en carbone présent dans chaque fraction s'apparente assez bien aux intensités de coloration enregistrées par densitométrie.

Sédiments marins

Les analyses électrophorétiques effectuées sur la fraction H des dépôts d'origine marine mettent en évidence des phénomènes assez similaires.

Les échantillons de surface prélevés à profondeur moyenne ou faible (C4, P24, P30, P52), offrent une majorité de formes anioniques représentées par une tache brune très diffuse (fig. 5 - tableau VI). La forme positive correspond le plus généralement à un faible halo brun. Dès le début de l'expérience, on observe la migration rapide en direction de la cathode de liserés très minces

TABLEAU VI

Prélèvement	Forme (-)	Dépose	Forme (+)
C4	57	29	14
P24	59	35	6
P30	61	27	12
P52	55	35	10
SAG1	64	25	11
SAG2	60	33	7
SAG3	62	29	9
SAG4	68	28	4

— Répartition (suivant la profondeur) des pourcentages de coloration des diverses fractions séparées par électrophorèse (sédiments marins de surface).

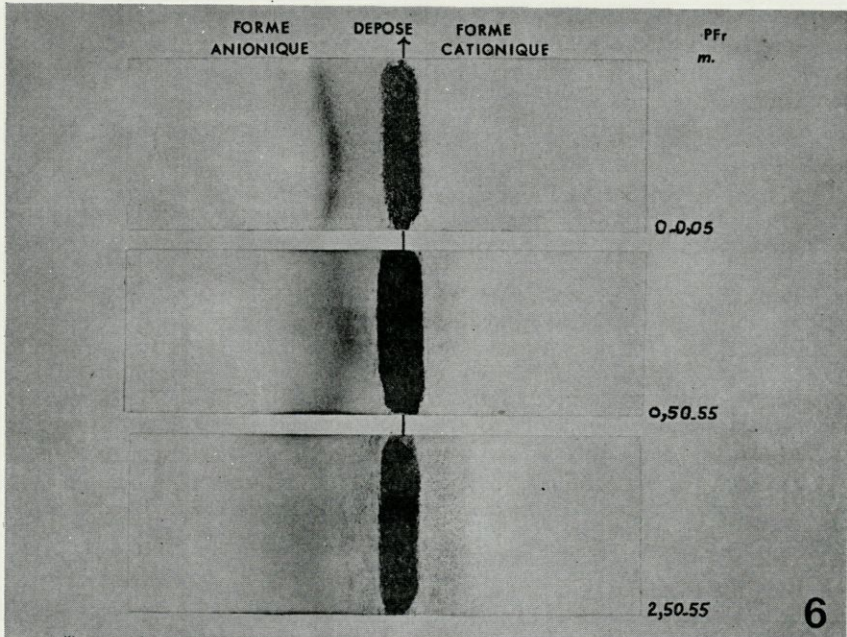
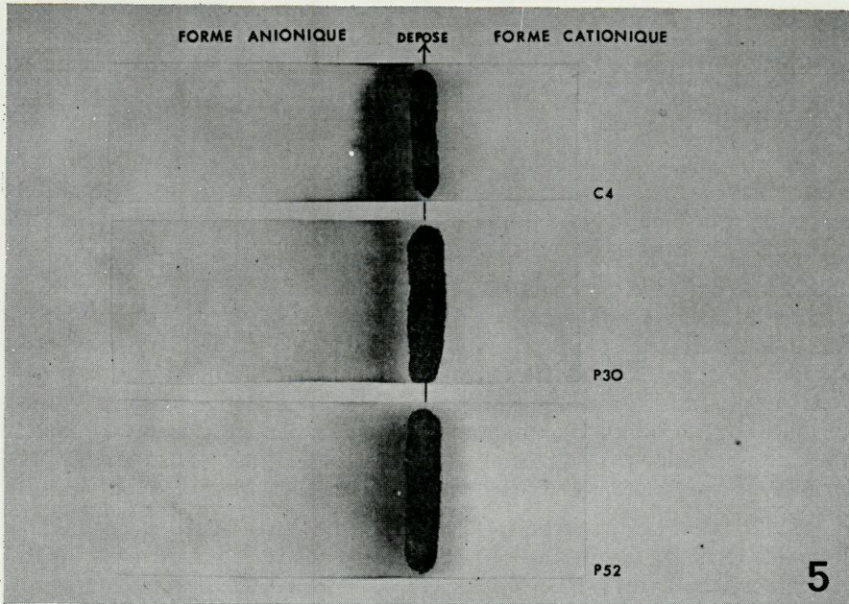


FIG. 5 et 6.— En haut : électrophorégrammes des acides humiques extraits de sédiments marins de surface.

En bas : électrophorégrammes des acides humiques à diverses profondeurs (coupe marine P. 34).

de couleur jaune, justifiant la présence de composés relativement simples de déplacement plus aisé. Le point de dépose reste généralement très marqué et sa coloration est brun jaune, quelquefois vert de gris à brun sombre.

Il y a, dans les sédiments de surface, une correspondance certaine entre les formes anioniques qui prédominent dans la fraction acides humiques et les pourcentages d'acides fulviques dans les solutions d'extraction.

Sur les carottes marines (P34), on remarque en surface l'importance effective des formes anioniques, qui peuvent pourtant prédominer aussi à d'autres niveaux (fig. 6). De plus, les substances de charges positives donnent rarement une frange aussi colorée que pour les échantillons lagunaires. Il semble que la coloration du point d'application soit une autre de leurs caractéristiques, il est de teinte brune en surface et très sombre dans les niveaux profonds; ce qui semble traduire une liaison très étroite avec l'argile.

En conclusion, on peut admettre que les fractions humiques de sédiments lagunaires et marins montrent en surface une prédominance des formes anioniques apparentées aux acides fulviques. Ces composés sont les premiers formés à partir de matière organique relativement fraîche. Au cours de l'enfouissement, il y a alors évolution vers un état plus condensé et les micelles humiques s'associent aux particules argileuses pour former le complexe argilo-humique, caractérisé par un pourcentage plus marqué de formes cationiques et de substances non chargées restant sur la ligne de dépose.

A titre de remarque, signalons que parfois des phénomènes électrochimiques secondaires interviennent en cours d'expérience. Quelquefois, après dissolution du précipité d'acides humiques dans une solution trop alcaline ou au cours d'une électrophorèse prolongée, les formes cationiques peuvent présenter une inversion de leurs charges. D'YAKONOVA rapporte ce phénomène au fait que le cation organique après avoir réagi avec l'alcali perd sa charge positive. La dissociation des OH phénoliques ou carboxyliques dans un milieu alcalin oblige la substance à réagir comme un anion. Cet auteur considère la charge positive de la matière organique comme dépendant d'une base oxonium liée à l'anion d'un acide fort qui est souvent NO_3^- .

Nous avons nous-même mis en évidence la présence de ces ions nitrates dans les fractions cationiques, par analyse spectrographique infrarouge (pastilles KBr). Il apparaît, en effet, une bande d'absorption nette à 1380 cm^{-1} , caractéristique de ces composés.

Les observations saisonnières du même auteur sur des solutions extraites de sols, ont montré une augmentation des formes anioniques durant la période humide hivernale et au contraire, une diminution de leur importance durant la saison sèche. Aussi rapporte-t-il ce phénomène évolutif aux variations d'humidité du sol. Mais l'on peut aussi

l'expliquer par l'accumulation au début de l'automne de matière organique fraîche facilement dégradable durant la période froide, grâce à une humidité croissante.

Dans les sédiments lagunaires et marins, l'évolution des dépôts fait donc apparaître en profondeur une majorité de formes cationiques dans les acides humiques; en surface, par contre, les composés de charges négatives prédominent le plus généralement. Il est difficile d'expliquer ce phénomène, mais il est, semble-t-il, sous la dépendance directe des conditions de dépôt et des transformations liées à la diagenèse, qui tendent à former au début de la dégradation, des composés plus simples de type acides fulviques et au cours de l'enfouissement un complexe argilo-humique stable.

3. ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DE LA FRACTION ACIDES HUMIQUES : RAPPORT C/H.

Les analyses élémentaires pratiquées sur les fractions acides humiques mettent en évidence des résultats assez significatifs, notamment à l'examen des valeurs du rapport C/H.

Ce rapport rend compte de l'état de condensation des acides humiques (BORDOVSKIY, 1965). Son accroissement caractérise généralement un degré de condensation plus poussé des molécules. Aussi, de la surface vers les couches profondes, les phénomènes diagenétiques amènent normalement un net accroissement du rapport; les molécules sont en effet dans un état de plus en plus condensé avec réduction du nombre des H latéraux.

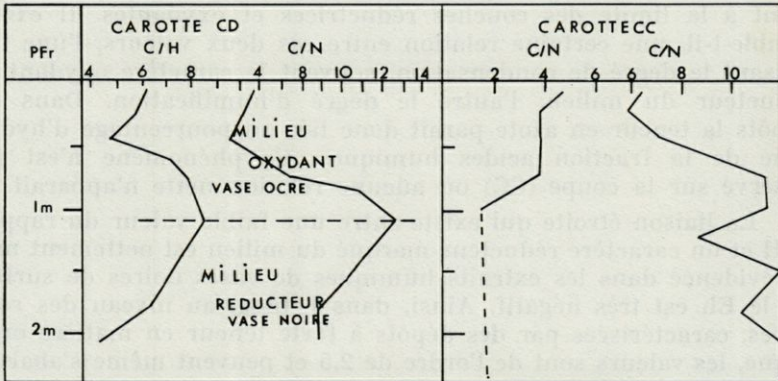


FIG. 7. — Variations du rapport C/H dans les acides humiques en fonction de la profondeur; relations avec le rapport C/N calculé sur le sédiment brut (coupes CD et CC).

Or, les deux coupes étudiées sont assez peu conformes à ce schéma général. En effet, sur l'une des carottes lagunaires (CD), l'évolution des dépôts entraîne jusqu'à une profondeur de 1 mètre environ, un accroissement notable de la valeur du rapport C/H qui varie de 6 dans les niveaux superficiels jusqu'à 8,5. Elle diminue ensuite vers la base de la coupe pour atteindre 4,4 à une profondeur de 2 m (fig. 7).

Sur une autre coupe (CC), ces variations ne sont pas observées; par contre, les valeurs de C/H décroissent de la surface 4,6 jusqu'à 1,5 à 1 mètre de profondeur.

L'étang reste soumis à divers phénomènes (réduction de la lame d'eau, émerision, oxydation des sédiments superficiels), qui perturbent considérablement l'évolution normale des dépôts.

On peut penser que les variations du rapport dépendent principalement des conditions oxydo-réductrices du milieu. Les valeurs les plus élevées peuvent en effet traduire un état oxydé du sédiment, corrélatif d'une diminution du pourcentage d'hydrogène. Vers la profondeur, au contraire, un caractère réducteur plus marqué peut conduire à des valeurs plus faibles en rapport avec des teneurs plus élevées en hydrogène.

Or, le maximum observé sur la coupe (CD) à la profondeur de 1 mètre correspond assez exactement à la zone de passage d'un milieu oxydant supérieur à des couches noires plus profondes de caractère réducteur. Il semble alors normal que cette limite soit marquée par quelque variation du rapport.

Sur cette même coupe, les valeurs de C/H évoluent de la même manière que celles du rapport C/N calculée sur le sédiment brut (fig. 7). Les teneurs en hydrogène et en azote décroissent notablement à la limite des couches réductrices et oxydantes. Il existe, semble-t-il, une certaine relation entre ces deux valeurs, l'une traduisant le degré de condensation, souvent le caractère oxydant ou réducteur du milieu, l'autre le degré d'humification. Dans ces dépôts la teneur en azote paraît donc liée au pourcentage d'hydrogène de la fraction acides humiques. Ce phénomène n'est pas observé sur la coupe (CC) où aucune relation nette n'apparaît.

La liaison étroite qui existe entre une faible valeur du rapport C/H et un caractère réducteur marqué du milieu est nettement mise en évidence dans les extraits humiques de vases noires de surface où le Eh est très négatif. Ainsi, dans l'étang, au niveau des roseières, caractérisées par des dépôts à forte teneur en matière organique, les valeurs sont de l'ordre de 2,5 et peuvent même s'abaisser jusqu'à 0,5 en profondeur.

Dans les sédiments lagunaires, l'on retrouve difficilement le processus normal d'évolution de la matière organique qui, vers la

profondeur, se traduit par un degré de condensation plus poussé, c'est-à-dire des valeurs croissantes de C/H liées à une diminution de la teneur en hydrogène, elle-même corrélative d'une réduction des chaînes hydrogénées latérales dans la molécule. Le facteur majeur qui influe sur ces valeurs est donc le caractère oxydo-réducteur qui tend à masquer le phénomène.

Le manque de données sur les sédiments marins ne permet pas d'établir des comparaisons entre ces deux milieux. Dans les formations marines, on peut pourtant penser que, si les valeurs du Eh doivent aussi influencer sur l'évolution de la matière organique, en particulier sur le rapport C/H, le degré de condensation tendra à être plus marqué dans les couches profondes par suite de conditions de dépôts moins sujettes à variations.

D'après BORDOVSKIY, dans les dépôts marins un accroissement des valeurs s'observe vers la profondeur en rapport avec une augmentation du pourcentage de carbone, corrélative d'une diminution du taux d'hydrogène dans les premiers stades de la diagenèse. Les valeurs s'échelonnaient de 7 à 9 dans les sédiments récents.

On peut donc penser que le rapport C/H est plus variable dans les milieux lagunaires comparativement aux milieux marins, car les conditions de sédimentation et l'évolution même des dépôts restent soumises à une multitude de facteurs qui peuvent masquer la tendance normale de la matière organique vers un degré de condensation plus marqué.

4. ANALYSE DE QUELQUES ÉLÉMENTS SUR LES DIVERS EXTRAITS ET FRACTIONS DE MATIÈRES HUMIQUES

Pour compléter l'étude, des analyses sont effectuées par absorption atomique sur les divers extraits et fractions humiques afin de connaître leurs teneurs en certains éléments (Fe, Mn, Ca).

Quelques dosages effectués sur les eaux interstitielles extraites des sédiments ont montré que les valeurs sont faibles pour le fer et le manganèse dans le cas des échantillons d'origine lagunaire et plus encore pour ceux d'origine marine.

Les solutions pyrophosphatées présentent des valeurs nettement supérieures pour ces deux éléments en partie complexés avec la matière organique, mais moindres pour le calcium. Les teneurs sont de l'ordre de 1 à 6 $\mu\text{g/ml}$ pour le manganèse et de 10 à 30 $\mu\text{g/ml}$ pour le fer (extraction par 100 ml de solution pyrophosphatée sur 5 g de sédiment).

Sur la coupe (CG), il n'apparaît pas de relation nette entre le fer et le manganèse d'une part et le carbone organique d'autre

part. On note cependant la même chute brusque des teneurs dans les premiers centimètres à partir de la surface et une certaine correspondance des maxima et des minima vers la profondeur (fig. 8).

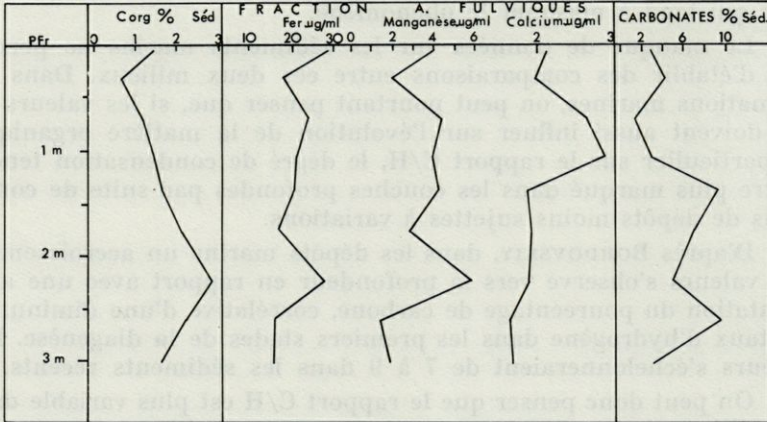


Fig. 8. — Teneurs en fer, manganèse, calcium des fractions fulviques en fonction de la profondeur (coupe CG). — Relations avec les taux de carbone organique et de carbonates dans le sédiment brut.

Par contre, les relations paraissent très étroites entre le fer et le manganèse dans la fraction acides fulviques; mais il n'existe pas de rapports sensibles avec les teneurs en calcium. Le fer et le manganèse ont donc tendance à suivre la matière organique lors de l'extraction, à la fois sous forme ionique ou complexée et leurs proportions relatives restent sensiblement voisines.

Les analyses effectuées sur les acides fulviques et humiques montrent qu'il existe quelques différences entre les pourcentages de fer et de manganèse retrouvés après acidification dans chacune des deux fractions et les valeurs observées dans les extraits initiaux.

Ainsi, le manganèse paraît absent des acides humiques et de leurs différentes formes fractionnées par électrophorèse : aussi bien dans les parties de charges positives que dans les formes anioniques et la fraction restant sur la ligne de dépose. Par contre, on le retrouve en totalité dans les acides fulviques après précipitation des acides humiques (fig. 8). Tout le manganèse présent dans les extraits pyrophosphatés reste donc en solution avec les acides fulviques au cours de l'acidification, contrairement au fer dont une partie est précipitée avec les acides humiques, sous forme complexée.

On sait que pour de nombreuses valeurs de pH et de Eh, l'oxydation du Fe^{2+} intervient plus rapidement que celle du Mn^{2+} . En

conséquence, on peut penser que l'hydroxyde ferrique précipite à un stade où le manganèse est encore stable en solution.

Ainsi, si le manganèse et le fer sont apparemment liés dans le sédiment, à certaines étapes du fractionnement des matières humiques, leur solubilité diffère; il s'ensuit que seul le fer sera retrouvé dans les acides humiques précipités.

Les analyses effectuées sur les électrophorogrammes mettent en évidence la présence de fer dans les trois fractions séparées, particulièrement au point de dépose, ce qui justifie l'état complexé d'une partie du fer.

On peut alors penser que la part la plus grande des éléments métalliques se trouve associée avec les acides fulviques. On comprend le rôle que cette fraction peut jouer par sa plus grande mobilité en tant qu'agent complexant majeur de nombreux éléments (ALEXANDROVA, 1961). Elle permet leur transport, et, suivant les conditions, peut amener leur accumulation dans des zones préférentielles.

Le dosage du calcium sur les diverses fractions humiques montre aussi quelques particularités.

Les teneurs en calcium sont très faibles dans les solutions d'extraction 1 à 3 $\mu\text{g}/\text{ml}$, quoique dans certains sédiments le pourcentage de carbonates soit de l'ordre de 30 à 40 %. D'autre part, la presque totalité de cet élément se retrouve dans la fraction fulvique; une part extrêmement faible est précipitée avec les acides humiques. Il est difficile de savoir si cet élément se trouve en solution à l'état ionique ou complexé.

Sur la coupe (CG), il ressort un certain antagonisme de la comparaison des teneurs en Ca présent dans la fraction fulvique avec le pourcentage de carbonates du sédiment brut (fig. 8). Suivant son importance, l'ion CO_3^{2-} tendrait donc à retenir les cations Ca^{2+} et gênerait leur mise en solution.

A ce sujet, la détermination des poids de matières humiques extraites a permis de comparer leurs pourcentages rapportés au sédiment brut avec les teneurs en carbonates sur diverses coupes.

Il ressort nettement de la comparaison des courbes de distribution qu'il existe une relation inverse entre les deux (fig. 9). Certains auteurs ont déjà remarqué que le taux d'humification pouvait être inversement proportionnel avec la teneur en N et en Ca, ce dernier élément étant généralement associé avec les carbonates. D'autre part, on sait qu'en milieu relativement acide, la quantité de composés humiques mis en solution au cours de l'extraction est supérieure à celle obtenue après neutralisation par du carbonate de calcium (DUCHAUFOR et JACQUIN, 1964). Le réactif

alcalin a sur le sédiment une action évidemment supérieure à celle qu'il aurait dans des conditions de pH plus élevé si le milieu présentait un certain degré d'alcalinité lié à la présence de CaCO_3 . Il est aussi possible que les hydroxydes minéraux calciques rendent le solvant pyrophosphaté inactif par adsorption.

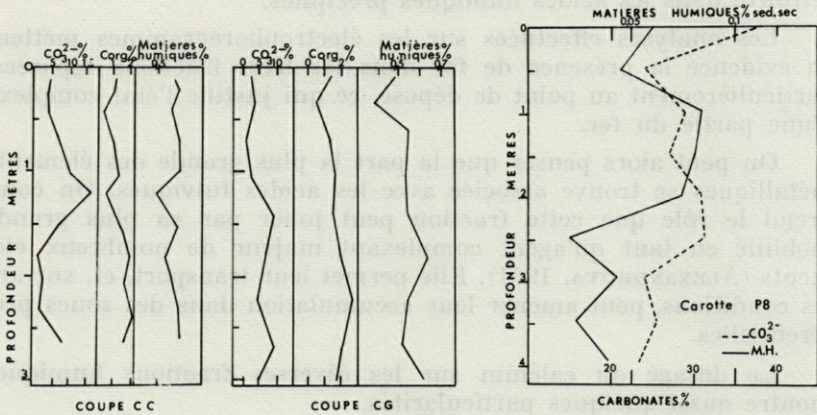


FIG. 9. — Relations inverses entre la quantité de matières humiques extraite, le taux de carbone organique du sédiment à diverses profondeurs et sa teneur en carbonates (coupes CC et CG et coupe marine P 8).

Une quantité élevée de carbonates dans le sédiment tend donc à réduire le taux de matières humiques extraites en même temps que le pourcentage de calcium libéré dans la solution.

En résumé, les relations semblent très étroites entre le fer et le manganèse dans la matière humifiée, bien qu'à certains stades du fractionnement leur solubilité diffère.

Généralement, la proportion la plus grande des éléments métalliques reste liée aux acides fulviques, dont la grande mobilité au cours de la sédimentogenèse permet de juger de l'importance du phénomène.

D'autre part, il existe un certain antagonisme entre les quantités de matières humiques et le taux de calcium mis en solution et le pourcentage de carbonates du sédiment.

5. ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE DES SÉDIMENTS

Les méthodes d'analyse thermique différentielle permettent d'obtenir des renseignements utiles sur le support minéral argileux, mais aussi sur la matière organique résiduelle du sédiment (STEWART, BIRNIC et MITCHELL, 1966).

Afin de connaître l'effet que peuvent avoir sur la matière organique résiduelle les solutions de pyrophosphate de sodium, plusieurs échantillons de sédiments lagunaires et marins sont étudiés par analyse thermodifférentielle avant et après extraction. Cette action est ensuite comparée à celle de l'eau oxygénée à 30 volumes. Les analyses sont effectuées sous atmosphère normale sur le sédiment sec broyé avec comme référence de la kaolinite calcinée.

La portion de courbe la plus représentative de la matière organique et des composés organo-minéraux correspond principalement à la tranche de température comprise entre 200 et 500 °C. Au-

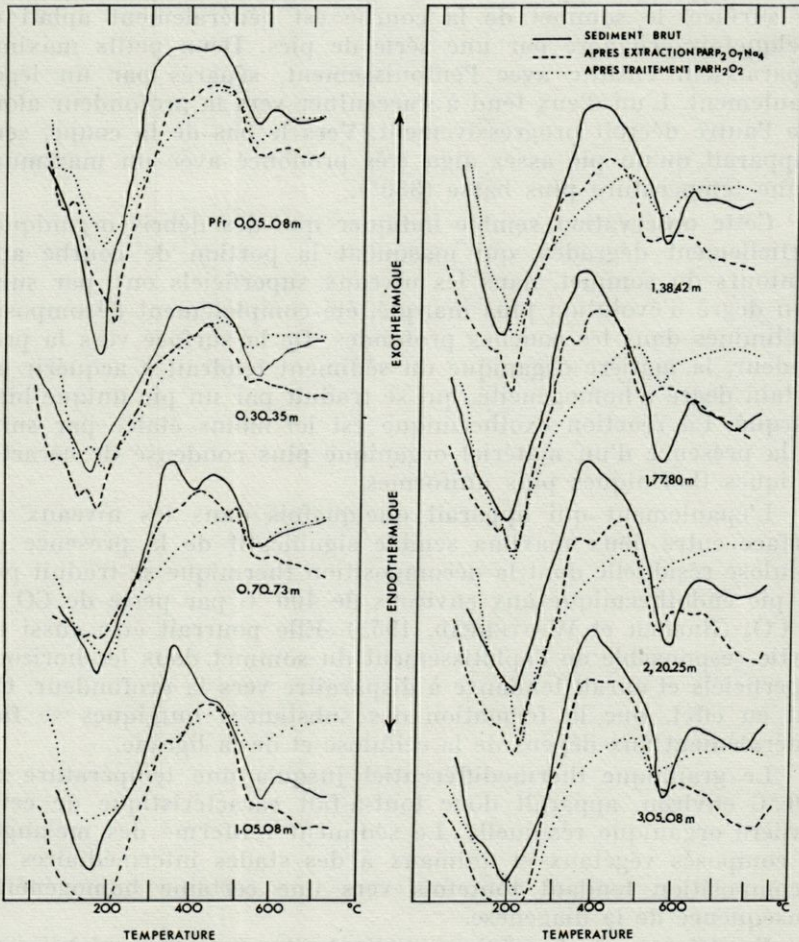


FIG. 10. — Analyses thermiques différentielles sur le sédiment brut et après divers traitements (coupe CG).

dessous, il est difficile d'obtenir des données valables, car les maxima endothermiques observés sont dus au départ de l'eau d'imbibition; vers les températures supérieures, les maxima provoqués par la décomposition des argiles tendent à masquer les pics dus à la matière organique.

La réaction exothermique assez étalée observée sur l'ensemble de la coupe CG dans ce domaine de température correspond pour une bonne part sans doute, à la décomposition de la lignine qui est maximum aux environs de 400 - 450 °C (fig. 10).

De la surface vers la profondeur, la forme du très large pic exothermique qui apparaît de 300 à 500 °C varie considérablement. En surface, le sommet de la courbe est généralement aplati et quelquefois échancré par une série de pics. Deux petits maxima apparaissent ensuite avec l'enfouissement, séparés par un léger épaulement. L'un d'eux tend à s'accroître vers la profondeur alors que l'autre décroît progressivement. Vers le bas de la coupe, seul n'apparaît qu'un pic assez aigu très prononcé avec un maximum à une température plus basse (380°).

Cette observation semble indiquer que des débris organiques partiellement dégradés, qui masquent la portion de courbe aux alentours du sommet, dans les niveaux superficiels ont, par suite d'un degré d'évolution plus marqué, été complètement décomposés et éliminés dans les couches profondes. De la surface vers la profondeur, la matière organique du sédiment tendrait à acquérir un certain degré d'homogénéité, qui se traduit par un pic unique bien marqué. La réaction exothermique est ici moins étalée par suite de la présence d'un matériel organique plus condensé de caractéristiques thermiques plus uniformes.

L'épaulement qui apparaît quelquefois dans les niveaux de surface entre deux maxima semble significatif de la présence de cellulose résiduelle dont la décomposition thermique se traduit par un pic endothermique aux environs de 400 °C par perte de CO et de CO₂ (BREGER et WHITEHEAD, 1951). Elle pourrait être aussi en partie responsable de l'aplatissement du sommet dans les horizons superficiels et aurait tendance à disparaître vers la profondeur. On sait en effet, que la formation des substances humiques se fait généralement aux dépens de la cellulose et de la lignine.

Le graphique thermodifférentiel jusqu'à une température de 500 °C environ, apparaît donc tout-à-fait caractéristique de cette matière organique résiduelle. Le sédiment renferme des mélanges de composés végétaux et animaux à des stades intermédiaires de décomposition tendant toutefois vers une certaine homogénéité, conséquence de la diagenèse.

Il existe pourtant certaines particularités évolutives n'obéissant pas au phénomène général observé avec l'enfouissement.

Ainsi, même en surface, on note un pic exothermique unique assez aigu pour les vases noires réductrices de l'étang à fort pourcentage organique (roselières) (fig. 11). Il est possible que dans ces milieux particuliers, une évolution plus marquée de la matière organique, par suite de la forte activité bactérienne, conduise à atteindre plus rapidement un certain degré d'homogénéité, caractérisé par un pic unique étroit. D'autre part, dans les roselières, la matière organique initiale peut avoir une même origine qui tend à donner, dès le départ, des composés assez homogènes de caractéristiques thermiques bien définies.

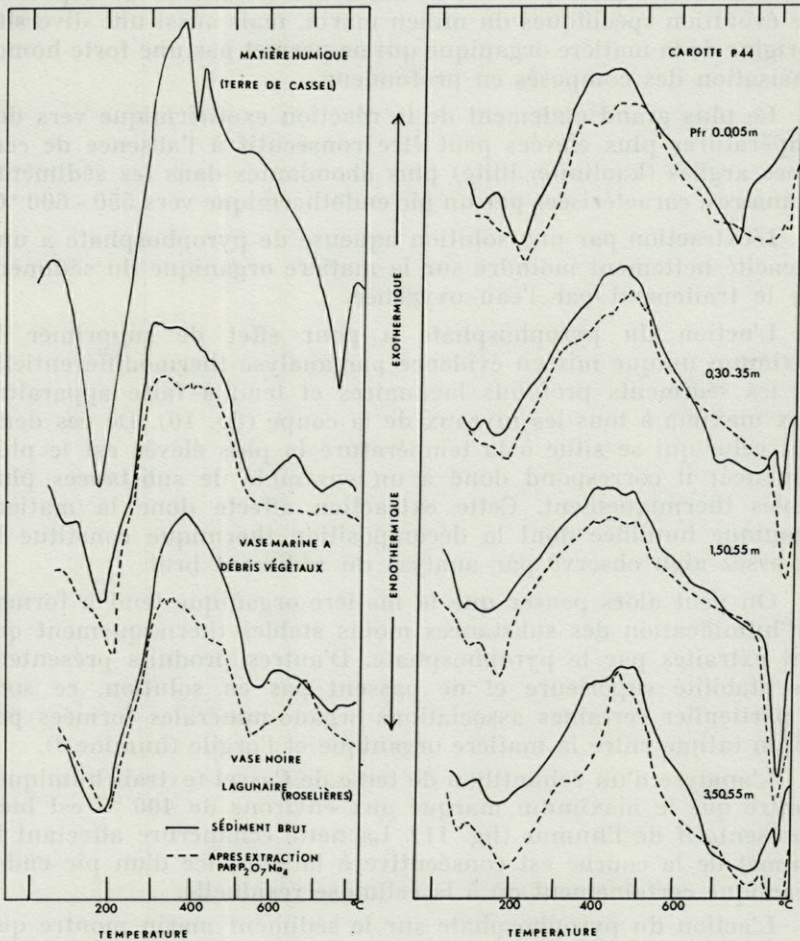


FIG. 11. — Analyses thermiques différentielles sur des échantillons de nature et d'origine diverses.

A titre de comparaison, l'analyse d'un échantillon de vase marine riche en débris végétaux d'origines diverses, montre nettement qu'il n'existe pas de maximum unique accusé; la réaction exothermique assez étalée prouve la présence de composés organiques variés (fig. 11-C4).

Sur les carottes marines, de la surface vers la profondeur, on n'observe pas un phénomène identique à celui mis en évidence sur les dépôts lagunaires (fig. 11 - carotte P 44). Le maximum de la réaction exothermique n'est pas unique pour les sédiments profonds et paraît plus échanuré. Il est difficile de tirer des conclusions de ces données. Elles peuvent traduire des conditions de dépôts et une évolution spécifiques du milieu marin, mais aussi une diversité d'origine de la matière organique qui ne permet pas une forte homogénéisation des composés en profondeur.

Le plus grand étalement de la réaction exothermique vers des températures plus élevées peut être consécutif à l'absence de certaines argiles (kaolinite, illite) plus abondantes dans les sédiments lagunaires, caractérisées par un pic endothermique vers 550 - 600 °C.

L'extraction par une solution aqueuse de pyrophosphate a une efficacité nettement moindre sur la matière organique du sédiment que le traitement par l'eau oxygénée.

L'action du pyrophosphate a pour effet de supprimer le maximum unique mis en évidence par analyse thermodifférentielle sur les sédiments profonds lagunaires et tend à faire apparaître deux maxima à tous les niveaux de la coupe (fig. 10). De ces deux pics, celui qui se situe à la température la plus élevée est le plus prononcé; il correspond donc à un ensemble de substances plus stables thermiquement. Cette extraction affecte donc la matière organique humifiée dont la décomposition thermique constitue le pic assez aigu observé par analyse du sédiment brut.

On peut alors penser que la matière organique tend à former par humification des substances moins stables thermiquement qui sont extraites par le pyrophosphate. D'autres produits présentent une stabilité supérieure et ne passent pas en solution, ce sont en particulier certaines associations organo-minérales formées par liaison intime entre la matière organique et l'argile (humine ?).

L'analyse d'un échantillon de terre de Cassel (extrait humique) montre que le maximum marqué aux environs de 400 °C est bien représentatif de l'humus (fig. 11). La nette échancre affectant le sommet de la courbe est consécutive à la présence d'un pic endothermique certainement dû à la cellulose résiduelle.

L'action du pyrophosphate sur le sédiment marin montre que c'est aussi la fraction de matière organique humifiée la moins stable thermiquement qui tend à passer en solution. Après extraction,

on observe en effet un pic plus marqué vers les températures plus élevées (fig. 11 - carotte 44).

Par traitement du sédiment avec l'eau oxygénée, le large pic exothermique de 250 à 500 °C est en grande partie supprimé, seul n'apparaît alors qu'un faible maximum, très aplati aux environs de 480 - 490 °C. L'on sait que l'eau oxygénée ne détruit pas les substances bitumineuses; la courbe dans ce domaine de température peut donc représenter de tels composés qui offrent une plus grande stabilité thermique. Par contre, il y a oxydation de la partie lignine-humus et de certains éléments minéraux.

En résumé, l'étude par analyse thermique différentielle de sédiments lagunaires et marins dans le domaine de température de 200 à 500 °C rend compte de la teneur et des caractéristiques de la matière organique résiduelle. Elle fournit nombre de renseignements utiles sur son degré de transformation au cours de la diagenèse.

Dans les dépôts lagunaires, elle traduit la présence en surface de débris organiques en partie dégradés, qui, vers la profondeur, tendent à être décomposés et éliminés au profit de produits plus homogènes.

Dans les sédiments marins, la diversité d'origine des substances organiques nuit considérablement à ces mêmes transformations.

Par action des solutions pyrophosphatées sur la matière organique résiduelle, la partie humifiée la moins stable thermiquement passe en solution. L'eau oxygénée a une efficacité nettement plus marquée sur l'ensemble des produits organiques qu'elle tend à détruire.

RÉSUMÉ

L'humus dans les milieux lagunaires et marins correspond à un ensemble très complexe, provenant de l'association plus ou moins marquée de substances issues de la décomposition des débris organiques avec l'argile et les hydroxydes minéraux.

Les extractions pratiquées sur des sédiments lagunaires et marins afin d'en séparer la partie humifiée, montrent que le facteur humique (C ext / C total) présente des valeurs très faibles. Son importance dépend d'une multitude de facteurs groupant à la fois l'origine de la matière organique, les conditions de dépôt, les effets de diagenèse après l'enfouissement. Il est alors difficile de mettre en évidence une relation simple entre la quantité de matière organique dans le sédiment et le taux de substances humiques extraites.

L'ensemble de ces facteurs contrôlent aussi la répartition du carbone dans les fractions fulviques et humiques. Mais la proportion d'acides fulviques est toujours plus forte en surface; en profondeur, par contre, la fraction acides humiques prédomine le plus souvent.

Les analyses électrophorétiques mettent en évidence une liaison certaine entre l'importance des formes anioniques dans les acides humiques et la quantité d'acides fulviques dans les solutions d'extraction. Elles confirment l'existence d'une chaîne simple de composés entre les acides humiques gris, avec comme intermédiaires les substances de forme anionique (acides humiques bruns).

Le rapport C/H dans les acides humiques traduit généralement le degré de condensation de la matière organique dans le sédiment au cours de la diagenèse; mais dans les dépôts lagunaires notamment, il reste le plus souvent sous la dépendance du caractère oxydant ou réducteur du milieu.

L'extraction tend à mettre en solution en même temps que les produits humifiés, les éléments métalliques qui leur sont souvent associés. Ils se retrouvent généralement pour leur plus grande part ou leur totalité dans la fraction fulvique dont l'évidente mobilité au cours de la sédimentation permet de juger de son importance dans les phénomènes de déplacement et d'accumulation.

Enfin, l'étude complémentaire des sédiments d'origine lagunaire par analyse thermique différentielle fait apparaître certaines transformations de la matière organique résiduelle au cours de la diagenèse, qui lui donnent un degré d'homogénéité plus marqué. Ces phénomènes paraissent moins sensibles dans les dépôts marins. Les résultats prouvent qu'il y a mise en solution au cours de l'extraction des composés organiques de plus faible stabilité thermique, qui semblent caractéristiques de la matière humifiée.

SUMMARY

Humus in the lagoony and marine environments corresponds to a very complex group proceeding from the more or less marked association of substances taking origin from the decomposition of organic fragments, with clays and mineral hydroxides.

Extractions from lagoony and marine sediments for separating the humified part, show that humic factor presents very small values. Its importance depends on many factors gathering the origin of organic matter, the depositional conditions, the dia-

genesis effects after burying together. Then it is difficult to make a simple relationship evident between the organic matter concentration in the sediment and the rate of humic products.

All these factors govern also the carbon distribution in fulvic and humic fractions. But the fulvic acid proportion is always more large in superficial zones; on the contrary, in the deep layers the humic fraction prevails very often.

The electrophoretic analysis make a relationship evident between the importance of anionic forms in humic acids and the fulvic acid concentration in the extracts. They confirm existence of a simple compound chain between fulvic acids and gray humic acids; the anionic substances (brown humic acids) can be look upon as intermediate.

The C/H ratio in humic acids generally expresses the degree of condensation of organic matter in sediments during diagenesis. But particularly in the lagoony deposits, it very often depends on the redox potential conditions of the environment.

The extractions hold in solution the humified products and the elements which often are associated with them. They are generally recovered in their more large part, if not all, in the fulvic fraction of which the evident mobility during sedimentogenesis allows to judge of its importance in the transportation and concentration phenomenons.

Then the study of lagoony sediments by differential thermal analysis shows certain transformations of organic matter in the course of diagenesis, which make it more homogeneous. These phenomenons seem less obvious in marine deposits. The results prove that during the extraction organic compounds with a more slight thermal stability, characteristic of humified part, are hold in solution.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Humus im lagunären und im marinen Milieu stellt eine sehr komplexe Gesamtheit dar, die aus der mehr oder weniger ausgeprägten Verbindung aus organischem Abfall hervorgegangener Abbauprodukte mit dem Ton und den mineralischen Hydroxiden hervorgeht.

An lagunären und marinen Sedimenten vorgenommene Extraktionen zur Trennung des humifizierten Anteils zeigen, dass der Humus-Faktor (C_{ext} / C_{total}) sehr geringe Werte aufweist. Seine Grösse hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, einschliesslich

Herkunft des organischen Materials, Ablagerungsbedingungen, Diagenesewirkung nach der Bedeckung. Es ist zudem schwierig, eine einfache Beziehung zwischen der Menge organischen Materials im Sediment und dem Anteil an extrahierten Humus-Substanzen aufzuzeigen.

Diese Faktoren kontrollieren gemeinsam auch die Verteilung des Kohlenstoffs in den Fulven- und Humus-Fractionen. Der Anteil der Fulvensäuren ist aber an der Oberfläche stets höher; in der Tiefe überwiegt dagegen meistens die Humussäuren-Fraktion.

Die Elektrophorese-Analysen zeigen eine eindeutige Beziehung zwischen dem Anteil der anionischen Formen in den Humussäuren und der Menge von Fulvensäuren in den Extraktionslösungen. Sie bestätigen das Vorhandensein einer einfachen Kette von Verbindungen zwischen den grauen Humussäuren, mit den anionischen Substanzen (braune Humussäuren) als Zwischenformen.

Das C/H-Verhältnis in den Humussäuren bringt allgemein den Grad der während der Diagenese im Sediment stattfindenden Kondensierung organischen Materials zum Ausdruck; besonders in lagunären Ablagerungen bleibt es jedoch meistens vom oxidativen oder reduktiven Charakter des Milieus abhängig.

Die Extraktion neigt dazu, mit den humifizierten Produkten gleichzeitig auch metallische Elemente, die häufig mit ihnen verbunden sind, in Lösung überzuführen. Sie finden sich im allgemeinen grösstenteils oder sogar ausschliesslich in der Fulven-Fraktion, deren offensichtliche Beweglichkeit im Verlauf der Sedimentbildung die Beurteilung ihrer Wichtigkeit bei Verfrachtung und Akkumulation erlaubt.

Schliesslich zeigt die ergänzende Untersuchung von Sedimenten lagunären Ursprungs durch thermodifferentielle Analyse gewisse Umwandlungen des organischen Rückstandes während der Diagenese, die ihnen eine ausgeprägtere Homogenität verleihen. In den marinen Ablagerungen erscheinen diese Phänomene weniger spürbar. Die Ergebnisse beweisen, dass während der Extraktion die organischen Bestandteile mit niedrigerer thermischer Stabilität, die für das humifizierte Material charakteristisch zu sein scheinen, in Lösung übergeführt werden.

BIBLIOGRAPHIE

- ALEXANDROVA, L.N., 1966. Mécanisme de formation des substances humiques et des processus de leur transformation dans le sol. *Zap. Leningrad Sel' skokhoz Inst.*, 105, (1) : 3-18.

- BORDOVSKIY, O.K., 1965. Accumulation and transformation of organic substances in marine sediments. *Marine Geology* (special issue : organic matter in marine sediments) vol. 3, n° 1-2, 1965, Elsevier Publishing Company.
- BORDOVSKIY, O.K., 1966. Chemical composition of organic matter in bottom sediment of seas and oceans. N° 54, Sympto V. Inter. Ocea. Cong.
- BOURCART, J. et Cl. FRANCIS-BŒUF, 1939-1942. La vase. Act. Scient. et Industr. Herman, Paris.
- BOURCART, J. et P. PEREAU, 1941. Sur une méthode de fractionnement du constituant organique des vases. Ext. C.R. Acad. Sc. Paris, 212 : 1044-1046.
- BREGER, I.A. et W.L. WHITEHEAD, 1951. Thermographic study of the role of lignin in coal genesis. *Fuel*, 30 (11) : 247-253.
- DABIN, B. Etude qualitative des acides humiques tropicaux par électrophorèse sur papier. O.R.S.T.O.M., C.S.T. Bondy, Service de Pédologie appliquée.
- DEGENS, E.T., 1965. Geochemistry of sediments; a brief survey. Prentice Hall - Englewood cliffs, N.J.
- DUCHAUFOUR, Ph. et F. JACQUIN, 1964. Nouvelles recherches sur l'extraction et le fractionnement des composés humiques. *Bull. Ecol. Nati. Sup. Agro. Nancy*, 8 (1).
- D'YAKONOVA, K.V., 1964. Biochemistry and chemistry of soils. Methods of investigating the nature and dynamics of humus substances in the soil solutions. *Pochvove.*, n° 4 : 384-390.
- D'YAKONOVA, K.V., 1967. Method for studying organic substances in soil solutions. *Soviet Soil Sci.*, n° 6 : 763-775.
- GADEL, F., 1968. Sur un exemple d'évolution lagunaire : l'étang de Saint-Nazaire (Roussillon). *Vie Milieu* 19 (2 B) : 291-321.
- KONONOVA, M., 1966. Soil organic matter (Traduct. T.Z. Nowakowski A.C.D. Newman) Pergamon Press Toronto.
- Mc KEAGUE, J.A., 1968. Humic fulvic acid ratio, Al, Fe and C in pyrophosphate extracts as criteria of A and B horizons. *Canad. Jour. Soil. Sci.*, 48 : 27-35.
- MONACO, A., 1967. Etude sédimentologique et minéralogique des dépôts quaternaires du plateau continental et des rechs du Roussillon. *Vie Milieu*, 18 (1 B) : 33-62.
- ROS, J., 1962. Contribution à l'étude des substances humiques des vases marines. *Trav. Stat. Oceano. Villefranche-sur-Mer*.
- STEWART, J.M., A.C. BIRNIC et B.D. MITCHELL, 1966. The characterisation of a peat profile by thermal methods. *Agrochimia*, 11 (1) : 92-104.
- WAKSMAN, S.A., 1933. On the distribution of organic matter in the sea bottom and the chemical nature and origin of marine humus. *Soil. Sci.*, 36 : 125-147.
- WAKSMAN, S.A., 1936. Humus. Their origin; composition and importance in nature. Wil and Wilk - Baltimore.

Reçu le 14 mars 1969

