



**HAL**  
open science

# Étude expérimentale de la fixation de divers métaux sur une matière organique sédimentaire d'origine algale : maturation thermique des composés formés

Jean-Robert Disnar

► **To cite this version:**

Jean-Robert Disnar. Étude expérimentale de la fixation de divers métaux sur une matière organique sédimentaire d'origine algale : maturation thermique des composés formés. Géochimie. Université d'Orléans, 1982. Français. NNT : . tel-00586303

**HAL Id: tel-00586303**

**<https://theses.hal.science/tel-00586303v1>**

Submitted on 15 Apr 2011

**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.

# THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

U.E.R. SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

par

Jean-Robert DISNAR

Docteur de spécialité en Sciences Physiques

**Sujet de la Thèse :**

**ETUDE EXPÉRIMENTALE  
DE LA FIXATION DE DIVERS MÉTAUX  
SUR UNE MATIÈRE ORGANIQUE SÉDIMENTAIRE  
D'ORIGINE ALGAIRE.  
MATURATION THERMIQUE DES COMPOSÉS FORMÉS.**

*Soutenue publiquement le 13 mai 1982, devant la Commission d'examen :*

|  |                   |
|--|-------------------|
| <i>MM. J. TRICHET Professeur à l'Université d'Orléans</i>      | <i>Président</i>  |
| <i>J. CONNAN Ingénieur à la Société Elf-Aquitaine</i>          | }                 |
| <i>J. ESPITALIÉ Ingénieur à l'Institut Français du Pétrole</i> |                   |
| <i>M. LELEU Ingénieur au B.R.G.M.</i>                          |                   |
| <i>J.F. NORMANT Professeur à l'Université P. et M. Curie</i>   |                   |
| <i>J.C. TOURAY Professeur à l'Université d'Orléans</i>         |                   |
| <i>G. TROLY Ingénieur à la Société Imétal</i>                  | <i>Examineurs</i> |



## PRESENTATION DE L'OUVRAGE

Ce mémoire est constitué de deux parties. La première concerne l'isolement et la caractérisation d'un matériau organique actuel d'origine algale, ainsi que les résultats d'expériences de fixation "in vitro" de diverses espèces métalliques cationiques ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) et anioniques ( $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{GeO}_3^{2-}$ ) sur ce matériau. Dans la seconde partie, sont rapportés les résultats d'expériences de maturation thermique, conduites sous atmosphère inerte, des divers composés organo-métalliques formés par réaction entre la matière organique et les espèces métalliques cationiques mentionnées ci-dessus.

Trois chapitres sont consacrés à chacune de ces deux parties. Chacun de ces chapitres est présenté sous la forme généralement adoptée pour les articles paraissant dans les revues scientifiques ; c'est-à-dire qu'ils contiennent une introduction, l'exposé des méthodes et des résultats, et une conclusion.

De ce fait, ces différents chapitres constituent autant d'études dont les buts et les conclusions particulières sont présentés indépendamment de ceux des autres chapitres constituant ce mémoire. L'ensemble des résultats principaux obtenus au cours de cette étude sera rappelé dans la conclusion générale.

La liste des références bibliographiques citées dans les différents chapitres est donnée à la fin de chacun de ceux-ci.



## REMERCIEMENTS

Ce travail, commencé au laboratoire de Géochimie, Minéralogie et Géologie Appliquées de l'Université d'Orléans, a été achevé au Département Minéralogie, Géochimie, Analyses, du Bureau de Recherches Géologiques et Minières.

Monsieur J. TRICHET, professeur à l'Université d'Orléans a assumé la direction de cette recherche avec une attention critique mais toujours bienveillante. Il a pris le risque d'engager le chimiste que j'étais sur les voies de la géochimie organique. J'espère que les résultats présentés justifient de la confiance qu'il m'avait ainsi accordée.

Monsieur J.F. NORMANT a guidé mes premiers pas de chercheur. Sa présence, au sein du jury chargé d'examiner ce travail, me comble en me rappelant ces débuts enthousiasmants dus en grande partie à sa passion communicative pour la Recherche.

Je remercie vivement Messieurs J. CONNAN, J. ESPITALIE, M. LELEU, J.C. TOURAY et G. TROLY d'avoir accepté de juger ce travail. Je leur exprime aussi ma gratitude pour la compréhension dont ils ont fait preuve en acceptant les délais trop brefs que je leur ai laissés pour examiner ce mémoire.

J'exprime ma gratitude aux personnes suivantes qui par leurs conseils ou leur assistance technique m'ont aidé à mener cette étude à son terme :

- Mme M. RINAUDO.
- Messieurs J. BARDOLLE (Université d'Orléans), J.L. BOULMIER (B.R.G.M.)  
A. BRACK (C.B.M.), R. CAYE (B.R.G.M.), P. DEGRANGES (B.R.G.M.),  
J.Ph. GRIVET (C.B.M.), D. GUEANT, F. PILLARD (B.R.G.M.), M. PTACK (C.B.M.),  
C. REYNAUD (Université d'Orléans), R. SETTON (C.N.R.S.).

Je ne puis citer toutes les personnes du B.R.G.M., de l'Université d'Orléans et du C.N.R.S. avec qui j'ai passé ces années de travail. Je tiens ici à leur assurer que leur gentillesse et leur amitié me furent précieuses durant ces moments qui furent parfois difficiles.

Melle S. JULIEN, ainsi que Melle C. CHAUSSIER et Mesdames V. OLTRA, C. PERRIN et J. RABIAN ont eu la tâche ingrate de dactylographier ce mémoire. Je les remercie pour la gentillesse avec laquelle elles l'ont assumée.

Je dois enfin exprimer ma reconnaissance à ceux sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour : mes très chers et très affectionnés parents.



## SOMMAIRE

pages

Présentation de l'ouvrage

### ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FIXATION DE METAUX PAR UN MATERIAU SEDIMENTAIRE ACTUEL D'ORIGINE ALGAIRE

1er chapitre :

I - ISOLEMENT, PURIFICATION ET CARACTERISATION DE LA MATIERE  
ORGANIQUE..... 5

2ème chapitre

II - FIXATION "IN VITRO" DE  $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  
 $Mn^{2+}$ , AINSI QUE DE  $VO_3^-$ ,  $MoO_4^{2-}$  et  $GeO_3^{2-}$ ..... 41

3ème chapitre

III - ADSORPTION DE  $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Mn^{2+}$   
PAR UN GEL POLYACIDE ORGANIQUE HETEROGENE..... 85

4ème chapitre

PYROLYSE DE COMPLEXES ORGANO-METALLIQUES FORMES ENTRE UN  
MATERIAU ORGANIQUE ACTUEL D'ORIGINE ALGAIRE ET DIVERS CATIONS  
METALLIQUES DIVALENTS  
( $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , et  $Co^{2+}$ ).....125

MATURATION THERMIQUE DE COMPOSES ORGANO-METALLIQUES FORMES A  
PARTIR D'UN MATERIAU ORGANIQUE SEDIMENTAIRE D'ORIGINE ALGAIRE  
ET DE DIVERS CATIONS METALLIQUES  
( $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , et  $Mn^{2+}$ )

5ème chapitre

I - EVOLUTION GENERALE DES PRINCIPAUX PRODUITS FORMES ( $CO_2$ , CO,  
EXTRAIT CHLOROFORMIQUE ET RESIDU CARBONE) ET ETUDE PHYSICO-CHEMIE  
DES RESIDUS CARBONES (ANALYSE ELEMENTAIRE, PYROLYSE ROCK-EVAL ET  
SPECTROSCOPIE I-R).....161

6ème chapitre

II - DEVENIR DES METAUX LORS DE L'EVOLUTION THERMIQUE DES PRODUITS  
ET CARACTERISATION DES ASSOCIATIONS ORGANO-MINERALES OBTENUES A  
250 ET 300°C, PAR L'ANALYSE DE L'EXTRAIT CHLOROFORMIQUE, DES HYDRO-  
CARBURES GAZEUX ET PAR LA MESURE DE LA REFLECTANCE DES RESIDUS  
CARBONES.....225

Conclusion générale.....272

Table des matières.....278



## Chapitre 1

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FIXATION DE METAUX PAR  
UN MATERIAU SEDIMENTAIRE ACTUEL D'ORIGINE ALGAIRE

I - ISOLEMENT, PURIFICATION ET CARACTERISATION  
DE LA MATIERE ORGANIQUE



## I - INTRODUCTION

L'existence de concentrations de certains métaux dans les sols et les sédiments carbonés (charbons, pétroles, schistes bitumineux...) a depuis longtemps été remarquée (réf. dans Manskaya et Drozdova, 1968 ; Vine et Tourtelot, 1970 ; Schnitzer et Khan, 1972 ; Casagrande et Erchull, 1976 ; Saxby, 1976 ; Jackson et al., 1978).

La fréquence et l'importance de ces minéralisations ont conduit géologues et géochimistes à s'interroger sur le rôle effectivement joué par la matière organique dans le mécanisme d'enrichissement de ces sédiments en métaux. Des processus variés ont été envisagés pour rendre compte d'associations métaux-matière organique, dans une optique essentiellement syngénétique, mais sans exclure de possibles mécanismes épigénétiques :

- incorporation aux sédiments de restes d'organismes ayant concentré certains éléments dans leurs tissus de leur vivant ;
- divers processus de sorption physique, mais surtout chimique ;
- complexation et chélation ;
- précipitation de sulfures.

En particulier, ces dernières années, le caractère d'échangeur d'ions et de complexant de certains composés organiques naturels (*essentiellement humiques*) ou artificiels (*substances modèles*) a été souligné et est maintenant considéré comme la cause principale des interactions entre métaux et matière organique. (Schnitzer et Khan, 1972 ; Rashid, 1971, 1972a, 1974 ; Nissebaum et Swaine, 1976 ; Picard et Felbeck Jr, 1976 ; Kribek et al., 1977).

Cependant, sous l'impulsion des pédologues, l'essentiel de ces travaux a porté sur des composés d'origine ligneuse et presque exclusivement sur les fractions extractibles par des solutions aqueuses basiques : acides fulviques, et surtout acides humiques. Mis à part quelques travaux portant sur les tourbes (Szalay, 1969 ; Casagrande et Erchull, 1976) peu de chose est connu sur le comportement de la fraction insoluble (*humine*) dans la fixation des métaux (Andreux, 1979 ; Vedy et Bruckert, 1979).

En ce qui concerne les relations métaux-matières organiques d'origine algaire, là encore, quelques études ont été effectuées avec la fraction humique (Rashid, 1971, 1972a, b ; Picard et Felbeck, 1976) mais très peu d'auteurs ont tenté une approche plus globale sur les algues elles-mêmes (Wasserman, 1949 ; Ferguson et Bubela, 1974), ou sur un matériau sédimentaire algaire et bactérien actuel.

Pourtant, d'un point de vue géochimique, les algues et les bactéries ont une grande importance. Elles ont une aire de répartition extrêmement vaste et sont actuellement considérées comme les plus anciens organismes vivants.

L'étude que nous avons entreprise tente d'apporter quelque lumière sur la nature d'un matériau algaire actuel et sur ses propriétés vis-à-vis de la fixation des métaux (*le terme général de "fixation" est employé ici afin de ne rien préjuger de la nature véritable du phénomène*).

Les résultats des expériences de fixation "in vitro" font l'objet de la seconde partie de cette étude (Disnar, 1981). Ceux qui suivent se rapportent donc à la description des sédiments choisis, l'isolement de la matière organique et à la caractérisation des produits obtenus.

## II - MATERIAUX ET METHODES

### 1) Provenance et description des échantillons

Les deux échantillons étudiés sont des mats algaires récents provenant de l'Atoll de Mururoa (Polynésie française). Un certain nombre de travaux portant sur la géochimie organique et/ou sur les carbonates associés à ce type de sédiments ont déjà été publiés (Trichet, 1967, 1968, 1970, 1972 ; Trichet et al., 1979).

Leur formation d'un mode très particulier, a lieu dans des mares d'eau saumâtre ( $[Cl^-] = 5,3 \text{ à } 11 \text{ g. l}^{-1}$ ), peu profondes (1,50 m à 2 m), séparées du lagon par un cordon sableux perméable (Trichet et al., 1979).

Des algues bleues (associées à quelques algues vertes, très secondaires du point de vue de leur biomasse) se développent sous des épaisseurs d'eau variant, suivant l'heure de la journée, de 0 à une vingtaine de centimètres. La couche d'algues vivantes atteint 2 à 3 cm et repose sur le sédiment comblant toute la profondeur de la mare et constitué fondamentalement par les produits de la décomposition des cyanophycées et de la croissance de populations bactériennes.

Ces bactéries, essentiellement anaérobies, se développent aux dépens de la matière organique algaire et participent à sa dégradation (Niaussat et al., 1975).

De la calcite apparaît sous la forme de petits granules dans les couches organiques (Trichet, op. cit). L'association de ces grains constitue les lamines de ce sédiment stromatolithique.

*L'intérêt de ce matériel tient au fait que l'on dispose à travers lui, d'un produit remarquablement homogène quant à la composition de la matière organique qui le compose.*

*A titre de référence, ce stock organique correspond en totalité au type "I" défini et remplacé par Durand et Espitalié (1973) et Tissot et al. (1974), dans le diagramme (O/C - H/C) de Van Krevelen.*

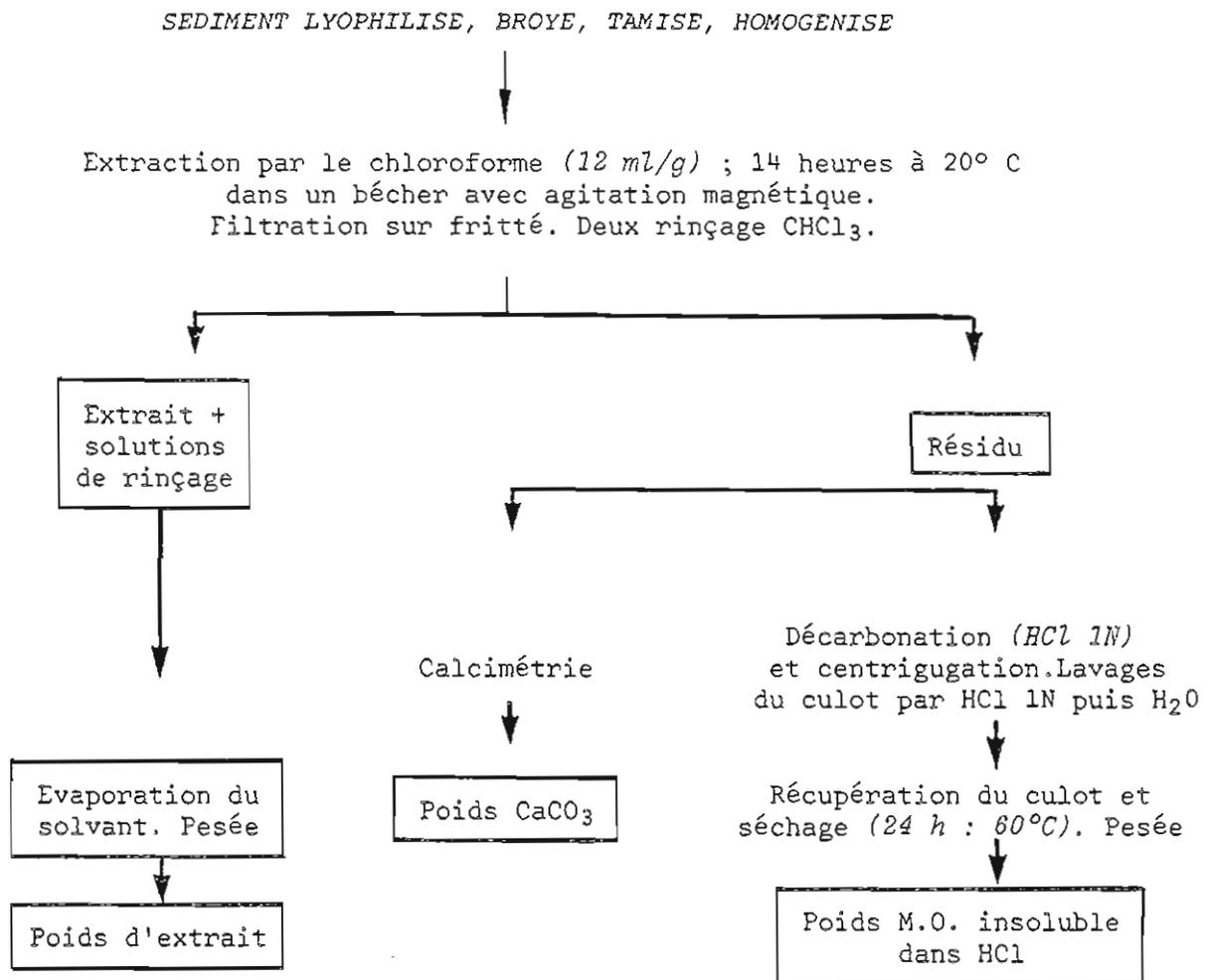


FIGURE 1 :

Protocole expérimental suivi pour caractériser les sédiments étudiés.

|       | Calcite | M.O. soluble<br>CHCl <sub>3</sub> | M.O. insoluble<br>CHCl <sub>3</sub> | M.O. soluble HCl                  | M.O. insoluble HCl |
|-------|---------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
|       |         |                                   |                                     | (et insoluble CHCl <sub>3</sub> ) |                    |
| M 300 | 37,8    | 0,3                               | 61,9                                | 16,7                              | 45,2               |
| M 8   | 44,7    | 0,3                               | 55,0                                | 15,0                              | 40,0               |

TABLEAU 1 :

Composition globale des deux sédiments étudiés (en %)

Deux échantillons de ce type ont été analysés. Leurs désignations respectives sont M 300 et M 8. Le premier a servi pour toute l'étude. Le second, employé à titre comparatif, donne un aperçu de l'influence du milieu de dépôt sur la composition de la matière organique, les deux échantillons provenant, en effet, de deux mares différentes.

Les deux prélèvements proviennent de la partie médiane des carottes où l'on n'observe qu'une variation continue et d'assez faible amplitude du pH (4,5 à 5,5) et du Eh (- 200 à - 100 mV) et où les carbonates ne sont pas encore prédominants (Trichet et al., 1979).

Après leur prélèvement, les échantillons ont été transportés au froid (0 à + 5°C), puis congelés, lyophilisés, broyés dans un mortier en agate, tamisés à 160 µm et homogénéisés.

## 2) Composition organo-minérale globale des sédiments

Les proportions relatives des différents constituants des sédiments ont été déterminées par une série d'opérations résumées par le diagramme de la figure 1.

Par différence, on obtient le poids de produit qui s'est solubilisé dans les solutions chlorhydriques.

Les résultats obtenus, présentés dans le tableau 1, montrent que les deux sédiments sont assez comparables :

- Même teneur en extrait chloroformique.
- Pourcentages de calcite voisins : il s'agit d'ailleurs d'une calcite magnésienne :  $Mg CO_3 / [(Ca, Mg) CO_3] = 13,3 \%$  pour M 300 et 14,5 pour M 8.
- Rapports : (M.O. soluble dans HCl) sur (M.O. insoluble dans HCl) presque identiques : 37,5 % pour M 8 et 37,0 % pour M 300.

## 3) Isolement de la matière organique

La présence d'un unique minéral aisément décomposable tel que la calcite, facilite l'isolement de la matière organique. Cependant, la décarbonation conduit à la formation d'un gel qui interdit pratiquement toute séparation par centrifugation ou filtration.

Cet inconvénient a été surmonté par l'utilisation d'un solvant ternaire alcool/acétone/ (eau ou solutions acides) de composition 1/2/1 dans lequel la matière organique précipite.

De cette manière, le protocole opératoire décrit ci-dessous a pu être suivi :

50 g de sédiment lyophilisé, broyé, extrait par le chloroforme dans les conditions indiquées plus haut, sont introduits dans un erlenmeyer de 2 l. On ajoute 400 ml d'eau bidistillée, agite (agitation magnétique), puis additionne lentement, goutte à goutte, un excès (20 % calculé d'après la calci-métrie) de solution chlorhydrique 6 N. On agite encore deux heures après la fin de la décarbonatation. On ajoute alors un égal volume d'alcool absolu et deux volumes d'acétone "pour analyses", agite (agitateur magnétique) et centrifuge 15 mn à 2000 tr/mn.

Le surnageant est éliminé et on reprend le culot avec un volume d'HCl 3 N et deux volumes d'eau bidistillée, agite 15 mn, ajoute de l'alcool absolu et de l'acétone comme précédemment, agite encore 15 mn et centrifuge. On recommence cette opération 3 à 5 fois, puis 8 à 12 fois sans acide. Lorsque le pH est compris entre 3 et 4, on prélève un peu de produit que l'on sèche (24 h à 60°). On effectue alors une perte au feu (1 heure à 1000°). Un taux de cendres < 1 % indique s'il y a lieu ou non d'effectuer de nouveaux lavages.

Après élimination des solvants organiques à l'évaporateur rotatif, le produit est congelé, lyophilisé et broyé dans un mortier en porcelaine.

Le rendement de récupération de la matière organique (calculé d'après la quantité de M.O. insoluble dans le chloroforme et la teneur de cendres) est de 64 % pour M 300. Il n'a pu être calculé pour M 8 du fait de pertes accidentelles lors des opérations d'isolement.

La préservation de la matière organique au cours de ce processus peut être éclairée par les remarques suivantes :

- La précipitation de sels de polysaccharides uroniques (alginates, pectinates) par un solvant organique (alcool, acétone...) suivie de lavages acides est une méthode courante d'isolement et de purification des composés acides correspondants (Tahar, 1976). Cette technique semble peu destructive alors que l'action des bases sur ces mêmes composés (de même que sur les acides humiques ; Schnitzer et Khan, 1972) est discutée (Tahar, 1976).

- Les résultats qui suivent et qui concernent la caractérisation de ces matières organiques mettent en évidence la préservation de composés et de liaisons fragiles.

#### 4) Caractérisation de la matière organique

##### 1°) DOSAGE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS, DES SUCRES ET DES COMPOSES AMINES

- Les acidités forte et faible ont été titrées par conductimétrie à l'aide d'un appareil Tacussel type CD 9 PN.
- Les groupes carboxyliques ont été dosés par la méthode de Blom et al., modifiée par Schnitzer et Gupta (dans Schnitzer et Khan, 1972).
- Les teneurs en hydroxyles phénoliques ont été obtenues par différence entre l'acidité faible et les teneurs de groupes carboxyliques.
- Les groupes carbonylés ont été dosés par oximation, par la méthode suggérée par Fritz et al., modifiée par Schnitzer et Skinner (dans Schnitzer et Khan, 1972).
- Les hydroxyles alcooliques n'ont pu être titrés, l'acétylation pyridinique (dans Schnitzer et Khan, 1972) s'étant révélée trop brutale pour nos produits.
- Les sucres ont été dosés globalement par l'anthrone, suivant une méthode inspirée de celle proposée par Brink et al. (1960) pour les hydrolysats de sols : on pèse précisément 1 à 10 mg de produit dans un tube à essais, ajoute 1 ml d'eau bidistillée puis 5 ml d'une solution fraîche d'anthrone à 2 % dans l'acide sulfurique concentré ; on agite, laisse la coloration se développer (1 heure), puis effectue la mesure à 620 nm.

Un témoin et une gamme étalon sont préparés de la même manière. Pour la gamme, on remplace l'eau distillée par des solutions de glucose à différentes concentrations, préparées à partir d'une solution mère à  $0,2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ .

L'absorption propre des produits dissous dans l'acide sulfurique est déterminée par une autre série de mesures effectuées sans anthrone, et est ensuite soustraite de l'absorption mesurée dans le premier test.

Dans le cas où l'absorption est trop forte, des dilutions sont effectuées avec un mélange d'eau et de réactif (1v/5v) pour la première série, ou d'eau et d'acide sulfurique, dans les mêmes proportions pour la deuxième série.

- les composés aminés (acides et sucres) et l'ammoniac ont été séparés et dosés sur un auto-analyseur Beckman 118 BL après hydrolyse effectuée de la manière suivante : 50 mg de produit sont hydrolysés pendant 24 h, à  $100^\circ$  en tube fermé (Sovirel), sous azote, à l'aide de 4 ml d'acide chlorhydrique rectifié 5,6 N et de 2 ml d'une solution (HCl 5,6 N) d'A.G.P. (acide amino - 2 guanidino - 3 propionique :  $0,5 \text{ m M} \cdot \text{l}^{-1}$ ) et de N - leucine ( $0,5 \text{ m M} \cdot \text{l}^{-1}$ ), utilisés comme références internes.

Un témoin (blanc) est préparé dans les mêmes conditions. Après refroidissement et filtration, l'eau et l'acide sont éliminés par évaporation sous pression réduite.

## 2°) SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

Les enregistrements ont été effectués sur un spectrophotomètre à double faisceau Perkin-Elmer 577.

Les échantillons (1 à 3 mg) ont été préparés sous la forme de pastilles de K Br (250 mg).

## 3°) TEST DE GONFLEMENT

Différentes techniques ont été utilisées pour déterminer le gonflement des gels (Gregor et al., 1951 ; Hofer, 1974).

Aucune n'étant directement applicable à notre matériau, nous avons opéré de la manière suivante : dans 6 béchers de 50 ml, on pèse précisément 100 mg

de matière organique. On ajoute ensuite 25 ml d'eau bidistillée et un volume  $V_n$  de soude 0,04 N correspondant à la neutralisation de l'acidité forte totale (A.F.) et de  $n/5$  de l'acidité faible ( $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ ).

On complète le volume total de chaque béccher à 40 ml avec de l'eau bidistillée et laisse ensuite réagir pendant 24 h en agitant de temps en temps. Puis, on filtre sous vide de trompe à eau, sur des filtres Millipore en téflon ( $\varnothing$  47 mm,  $\varnothing$  des pores = 5  $\mu$ m). La succion est maintenue 45 secondes après la fin de la filtration.

Le filtre supportant le précipité est alors placé à plat sur un filtre en cellulose, sous un verre de montre, pendant 4 mn, puis déposé dans une boîte tarée que l'on ferme et pèse immédiatement. Une autre pesée est effectuée après lyophilisation des produits. Le poids humide  $P_{n1}$  et le poids sec  $P_{n2}$  permettent alors de calculer le taux de gonflement qui est égal à  $(P_{n1} - P_{n2})/P_{n2}$ .

Le pH du filtrat permet de calculer (en assimilant activités et concentrations) la quantité d'ions  $H^+$  en solution soit  $Q_{H^+}$ . Si  $Q_{AH}$  désigne l'activité faible correspondant à la prise d'essai, le taux de neutralisation  $T$  se calcule d'après la formule :

$$T = (n/5 + Q_{H^+}/Q_{AH}).$$

(Plus rigoureusement, il s'agit du degré de dissociation, mais dans notre cas, la différence n'est notable que pour  $n = 0$ ).

|       |       | C     | H    | N    | O     | S    | Cl    | P    |
|-------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|------|
| M 300 | M O T | 41,74 | 6,18 | 4,79 | 41,92 | 1,93 | < 0,3 | 0    |
|       | M O I | 42,98 | 6,19 | 5,35 | 41,83 | 0,99 | < 0,3 | 0    |
| M 8   | M O T | 42,55 | 6,27 | 5,56 | n.d.  | n.d. | n.d.  | n.d. |

TABLEAU 2 :

Analyse élémentaire de la matière organique isolée et purifiée des deux sédiments (en % pondéral).

n.d. = non déterminé.

|         | (a)                 |                     | [A.F. + (-COOH)] <sup>(b)</sup> | A.f. <sup>(c)</sup> |      |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------|------|
|         | A.F.                | A.f.                |                                 | - COOH              | - OH |
| M 300 T | 0,74                | 1,04                | 1,74                            | 1,00                | 0,04 |
| M 300 I | (0,00) <sup>d</sup> | (1,27) <sup>d</sup> | 1,24                            | 1,24                | 0,03 |
| M 8 T   | 0,52                | 1,01                | 1,51                            | 0,99                | 0,02 |
| M 8 I   | (0,00) <sup>d</sup> | (1,21) <sup>d</sup> | -                               | -                   | -    |

TABLEAU 3 :

Mesure de l'acidité de la matière organique (en meq.g<sup>-1</sup>)

A.F. = acidité forte ; A.f. = acidité faible.

(a) Résultats obtenus par conductimétrie.

(b) Résultat global obtenu par la méthode à l'acétate de calcium.

(c) Valeurs obtenues par différence.

(d) Les mesures ont en fait été effectuées sur la M.O.S. (M.O. soluble).

Les valeurs indiquées ici ont donc été obtenues par différence entre M.O.T. et M.O.S. (en tenant compte de la proportion de M.O.I. dans la M.O.T.).

### III - RESULTATS ET DISCUSSION

Du fait de sa préparation dans un milieu hydro-organique, la matière organique purifiée est en fait partiellement soluble dans l'eau (18 à 20 %). Les résultats obtenus se rapporteront donc, soit à cette fraction soluble (S ou M.O.S.), soit à la matière organique insoluble (I ou M.O.I.), ou totale (T ou M.O.T.), les produits gardant la désignation des sédiments dont ils proviennent.

#### 1) Perte au feu

Une perte au feu (1000°C, 1 h.) effectuée sur les deux produits donne les résultats suivants pour les teneurs de cendres : M 8 T : 2,6 % -  
M 300 T : 0,45 %.

Ces résultats sont très satisfaisants si on les compare avec les taux de cendres atteignant souvent 3 à 6 % obtenus avec des acides humiques purifiés d'origines diverses (Martin, 1962).

#### 2) Analyse élémentaire (tableau 2)

Ces analyses montrent essentiellement les importantes teneurs d'oxygène et d'azote de nos produits. Ceci souligne le caractère tout à fait récent de cette matière organique.

#### 3) Acidité forte (A.F.) et faible (A.f) (tableau 3)

La titration des groupements acides de la matière organique permet de mettre en évidence une acidité forte. Celle-ci ( $0,74 \text{ meq.g}^{-1}$  dans le cas de M 300 T) se retrouve en totalité avec la M.O.S.

D'autre part, l'analyse élémentaire montre, par différence entre M 300 T et M 300 I, l'existence dans la fraction soluble, d'une teneur de soufre correspondant à  $0,70 \pm 0,035 \text{ meq.g}^{-1}$  de sulfates.

Un traitement de la fraction soluble par du chlorure de baryum donne un précipité de  $0,68 \text{ meq.g}^{-1}$  (de M.O.T.) de  $\text{BaSO}_4$ , identifié par analyse élémentaire et spectroscopie infra-rouge.

|           | $>C = O$             | SUCRES |        |
|-----------|----------------------|--------|--------|
|           | meq. g <sup>-1</sup> | a      | b      |
| M 300 } T | 0,16                 | 1,63   | 29,3 % |
| } I       | 0,08                 | 1,79   | 32,3 % |
| M 8 T     | 0,115                | 1,24   | 22,3 % |

TABLEAU 4 :

Dosage des groupements carbonylés et des sucres.

(a) Résultats exprimés en (mM C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)g<sup>-1</sup>

(b) % pondéral (rapporté à C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>).

|                            | M 300 T |      | M 300 I |      | M 8 T   |      |
|----------------------------|---------|------|---------|------|---------|------|
|                            | a       | b    | a       | b    | a       | b    |
| Ac. Aspartique             | 180,0   | 13,6 | 220,5   | 13,5 | 227,0   | 13,4 |
| Thréonine                  | 88,0    | 6,6  | 107,5   | 6,6  | 122,0   | 7,2  |
| Serine                     | 86,0    | 6,5  | 107,5   | 6,6  | 109,0   | 6,4  |
| Ac. Muramique              | 0       | 0    | 0       | 0    | 0       | 0    |
| Ac. Glutamique             | 115,5   | 8,7  | 146,0   | 9,0  | 147,0   | 8,7  |
| Proline                    | 49,0    | 3,7  | 55,5    | 3,4  | 81,0    | 4,8  |
| Glycine                    | 171,0   | 12,9 | 219,0   | 13,4 | 238,5   | 14,1 |
| Glucosamine                | 34,0    | 2,6  | 32,0    | 2,0  | 37,0    | 2,2  |
| Alanine                    | 140,0   | 10,6 | 170,0   | 10,4 | 184,0   | 10,9 |
| Galactosamine              | 25,0    | 1,9  | 22,0    | 1,4  | 30,0    | 1,8  |
| Cystine                    | 11,0    | 0,8  | 12,0    | 0,7  | 15,0    | 0,9  |
| Valine                     | 88,0    | 6,6  | 103,0   | 6,3  | 110,0   | 6,5  |
| D.A.P.                     | 2,5     | 0,2  | 2,5     | 0,2  | ε       | ε    |
| Methionine                 | 9,0     | 0,7  | 11,0    | 0,7  | 14,5    | 0,9  |
| Alloisoleucine             | 0       | 0    | 0       | 0    | 0       | 0    |
| Isoleucine                 | 56,0    | 4,2  | 67,5    | 4,1  | 63,0    | 3,7  |
| Leucine                    | 86,0    | 7,2  | 108,0   | 6,6  | 113,0   | 6,7  |
| Phénylalanine              | 31,0    | 2,3  | 35,5    | 2,2  | 30,5    | 1,8  |
| Tyrosine                   | 64,0    | 4,8  | 79,0    | 4,8  | 86,0    | 5,1  |
| Histidine                  | 9,0     | 0,7  | 11,5    | 0,7  | 12,0    | 0,7  |
| Lysine                     | 36,0    | 2,7  | 48,0    | 2,9  | 29,5    | 1,7  |
| Arginine                   | 34,0    | 2,6  | 57,5    | 3,5  | 40,0    | 2,4  |
| Ornithine (c)              | 10,0    | 0,8  | 14,0    | 0,9  | 3,0     | 0,2  |
| N H <sub>3</sub>           | 284,0   | -    | 165,0   | -    | 41,5    | -    |
| Total sans NH <sub>3</sub> | 1 325,0 | -    | 1 629,5 | -    | 1 692,0 | -    |
| Total avec NH <sub>3</sub> | 1 609,0 | -    | 1 794,5 | -    | 1 733,5 | -    |

TABLEAU 5 :

Dosage des composés aminés obtenus après hydrolyse.

(a)  $\mu\text{M.g}^{-1}$ .

(b) % molaire (proportions relatives des différents composés aminés, ammoniac non compris).

(c) Teneurs calculées par rapport à la lysine (le témoin ne contenant pas d'ornithine).

Ces observations conduisent donc à admettre que l'acidité forte est liée aux sulfates, et donc, que de l'acide sulfurique déplacé de ses sels par l'acide chlorhydrique, lors du traitement de purification, est resté adsorbé à la matière organique.

En effet, l'absence de bandes d'absorption attribuables à des composés organiques dans le spectre infra-rouge élimine la possibilité d'existence de polysaccharides sulfatés du type des carraghénanes dans notre matériau.

On aurait aussi pu imaginer que de tels produits organiques sulfatés présents dans le sédiment aient, par hydrolyse de la liaison ester, libéré leur sulfate au cours de la purification. Mais ces composés semblent fort bien résister à ce genre de traitements (Rinaudo, 1979).

Un autre résultat important obtenu par ces analyses est la quasi-absence de groupements phénoliques. Ceci était cependant prévisible du fait de l'origine non-ligneuse, de cette matière organique.

#### 4) Groupements carbonyles et sucres (tableau 4)

Les très faibles teneurs de groupements carbonylés contrastant avec les grandes quantités de sucres dosées indiquent que ceux-ci sont vraisemblablement présents sous la forme de polysaccharides.

#### 5) Acides et sucres aminés et ammoniac (tableau 5)

L'importance du contenu en sucres (tableau 4) et en composés aminés (tableau 5) de ces matériaux souligne leur faible évolution.

##### a) COMPARAISON ENTRE LES DEUX ECHANTILLONS

Par comparaison des résultats obtenus avec M 8 T et M 300 T, on constate une bonne correspondance générale des proportions relatives de tous les composés aminés (tableau 5). La similitude du mode de formation des deux sédiments dont ont été isolés ces produits, rendait ce résultat prévisible. Néanmoins, la quantité totale d'acides et de sucres aminés est plus importante dans M 8 T que dans M 300 T (tableau 5). Cette différence est cependant à peu près compensée par la teneur en ammoniac, nettement plus importante dans l'hydrolysat de M 300 T.

A priori, ceci peut indiquer que M 300 a subi une désamination plus poussée que M 8. On peut voir dans ce processus, le résultat d'une activité microbienne ; de très nombreuses bactéries hétérotrophes sont en effet susceptibles de métaboliser les acides aminés (Botan et al., 1960 ; Daumas, 1976).

Cette hypothèse peut être appuyée par l'observation de quelques différences significatives entre les compositions en composés aminés des deux échantillons :

- L'acide diamino - 2,6 pimélique (D.A.P.), généralement considéré comme un marqueur bactérien, est seulement présent à l'état de traces dans M 8 T, mais en quantités mesurables dans M 300 T. L'interprétation de la présence de cet acide n'est cependant pas univoque du point de vue de son origine, puisque ce composé entre dans la composition des mucopeptides des parois des bactéries, mais aussi dans celle des algues bleues (Echlin et Morris, 1965).

- L'ornithine (M 300 T > M 8 T) qui a été mise en évidence dans les parois cellulaires de certaines bactéries (Cummins, 1965), pourrait aussi provenir de la dégradation abiotique de l'arginine. Mais cela ne semble pas être le cas ici, les teneurs relatives d'arginine étant quasiment égales pour M 8 T et M 300 T.

- La lysine (M 300 T > M 8 T) peut provenir du D.A.P. par décarboxylation ; le rôle de l'activité bactérienne dans ce processus a été souligné (Carles et Decau, 1960).

- En ce qui concerne la proline (M 8 T > M 300 T), les travaux de Mayaudon et Batistic (1978) apportent une indication de la grande dégradabilité bactérienne de cet acide aminé. En effet, très peu de ce produit marqué  $^{14}\text{C}$ , peut être récupéré après incubation dans un sol. Mais par contre, une proportion importante de la radioactivité est alors passée dans la glucosamine, le D.A.P. et la lysine, composés dont nous venons de souligner l'importance chez les bactéries.

#### b) AMMONIAC

L'ammoniac mis en solution par hydrolyse acide pose un autre problème qui est celui de sa stabilisation dans des combinaisons assez stables pour résister au traitement de purification.

Les pédologues envisagent divers mécanismes pour expliquer les teneurs importantes d'ammoniac libérable par hydrolyse acide des sols (Parsons et Tinsley, 1975 ; Jocteur - Monrozier, 1975). Le plus plausible dans notre cas, considérant en particulier l'abondance des sucres, semble la réaction de  $\text{NH}_3$  avec ceux-ci (et/ou avec les réductones issues de leur transformation). On aboutit ainsi à des imines qui peuvent, par réarrangement d'Amadori se transformer en osylamines.

Ce schéma, qui s'intègre dans celui plus vaste des condensations de Maillard, a été adopté par Stevenson (1960), pour expliquer l'importante proportion d' $\text{NH}_3$  trouvée dans les hydrolysats d'acides fulviques. En effet, les imines redonnent bien sucre et ammoniac par hydrolyse, et les osylamines,  $\text{NH}_3$  et divers composés.

c) RESIDU D'HYDROLYSE

La teneur en azote hydrolysable de nos produits représente à peu près 50 % de leur contenu total en cet élément. Le complément est très vraisemblablement resté, au moins en grande partie dans le résidu insoluble. Il existe en effet deux possibilités, ne s'excluant d'ailleurs pas mutuellement, pour expliquer la formation de ce produit :

- (1) Il s'agit d'un géopolymère formé par la voie des condensations de Maillard. Mais avec les acides aminés, les réactions peuvent aller plus loin qu'avec l'ammoniac, aboutissant aux mélanoidines (Manskaya et Drozdova, 1968).
- (2) Il s'agit de restes membranaires : il a en effet été admis que le résidu d'hydrolyse acide, d'ailleurs très riche en azote (11 à 14 %), d'algues ou de bactéries, était constitué de parois cellulaires (Philp et Calvin, 1976).

Une observation du sédiment M 300 au microscope électronique à balayage (Trichet) montre que l'on peut en effet avoir affaire aux deux cas envisagés : il existe bien une part importante de matière organique d'apparence diffuse pouvant contenir des composés d'association (entre composés issus de la dégradation des macromolécules biologiques), mais aussi des restes de parois cellulaires parfaitement reconnaissables.

On ne peut cependant pas exclure que des condensations (Réactions de Maillard) aient aussi pu se produire "in vitro" lors de l'hydrolyse, comme cela se produit avec les glycoprotéines (Eastoe, 1972).

d) ACIDES AMINES ACIDES

Les acides aspartique et glutamique, supposés engagés dans une chaîne peptidique représentent, par leur groupement carboxylique secondaire, 28 % de l'acidité faible de M 300 T et 37 % de celle de M 8 T. Le reste de l'acidité faible peut être dû :

- (1) Aux acides aminés engagés dans le résidu insoluble d'hydrolyse.
- (2) A des composés indéterminés.
- (3) Aux extrémités C-terminales des polypeptides. Ces dernières doivent d'ailleurs être plus nombreuses dans le cas de M 300 que dans celui de M 8, du fait de la protéolyse précédant obligatoirement la désamination.

Les teneurs en acides aminés acides bien qu'importantes, ne sont malgré tout pas inhabituelles. Des analyses de protéines et d'organismes divers montrent toutes une nette prédominance des acides aminés appartenant à cette catégorie. Néanmoins, à l'inverse de ce que nous observons, la dominance de l'acide glutamique sur l'acide aspartique est presque la règle (Abelson, 1963). Cette ambiguïté est mise en évidence par les travaux de Degens et Mopper (1975) qui ont trouvé une dominance quasi-générale de l'acide glutamique sur l'acide aspartique dans le plancton, mais nettement l'inverse dans les sédiments marins. Une diminution plus rapide des teneurs en acide glutamique qu'en celles de son homologue inférieur est probablement responsable de ce phénomène.

Les importantes quantités d'acides aminés acides trouvées ici confirment de précédentes observations sur l'abondance de ces composés dans les milieux organiques susceptibles d'être le siège de phénomènes de précipitation du carbonate de calcium (Trichet, 1967, 1972 ; Mitterer, 1971).

|   | Acides et<br>sucres aminés<br>(mM) | N H <sub>3</sub><br>hydrolysable<br>(mM) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mM) | Sucres<br>(mM) | > c = 0<br>meq |
|---|------------------------------------|--|---------------------------------------|----------------|----------------|
| M.O.T. (1 g)  | 1,32                               | 0,28                                     | 0,35                                  | 1,63           | 0,16           |
| Insoluble (800 mg)                                  | 1,30                               | 0,13                                     | 0,00                                  | 1,43           | 0,06           |
| Soluble (200 mg) (a)                                | 0,02                               | 0,15                                     | 0,35                                  | 0,20           | 0,10           |
| Poids de produit solubi-<br>lisé correspondant (mg) | c                                  | 22                                       | 34                                    | 36 (b)         |                |

TABLEAU 6 :

Proportions estimées de divers composés entrant dans la composition de la fraction soluble (M.O.S.) de M 300

(a) Par différence

(b) Valeur calculée sur la base d'un P.M. de 180 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)

| Maxima d'absorption (cm-1)       | Description de la bande | Groupements responsables de l'absorption                              |
|----------------------------------|-------------------------|---|
| 3350                             | Très forte, très large  | O-H phénoliques, alcooliques, carboxyliques<br>N-H, eau d'hydratation |
| 2900 (avec épaulement vers 2930) | Moyennement forte       | C-H aliphatiques  |
| 1715                             | Assez faible            | C=O d'acides carboxyliques mais aussi d'esters, de cétones, etc,...   |
| 1632                             | Très forte              | C=O d'amides  |
| 1540                             | Forte                   | N-H d'amides  |
| 1040                             | Très forte et large     | C-O alcools (vibrations de valence)                                   |

TABLEAU 7 :

Description des principales bandes d'absorption I.R. de la matière organique algale.

## 6) Composition de la matière organique soluble

(M.O.S.) (tableau 6)

Par comparaison des analyses effectuées sur M 300 I et sur M 300 T, on peut avoir une indication sur la nature et les quantités de quelques composés entrant dans la composition de la fraction soluble en milieu aqueux. Les résultats sont résumés dans le tableau 6. Les conclusions essentielles de ce bilan sont les suivantes :

- Comme nous l'avons déjà signalé, tous les sulfates liés à l'acidité forte sont contenus dans la fraction soluble.
- Il n'y a pas (ou presque) d'acides aminés solubles (mais un peu de sucres aminés) et pas d'acides faibles solubles, ce qui renforce notre hypothèse selon laquelle l'acidité faible est due essentiellement aux polypeptides.
- Les teneurs relatives de groupes carbonylés et de sucres dosées (2 pour 1) laissent à penser que l'unité glucidique moyenne est le disaccharide (cellobiose ?).
- La part, importante, d'ammoniac libérable par hydrolyse dans cette fraction est probablement liée à l'existence d'une des combinaisons chimiques dont nous admettions précédemment l'existence (imines...).

## 7) Spectroscopie infra-rouge

(tableau 7)

Les deux produits donnent des spectres comparables. Leurs principales bandes d'absorption, sont décrites dans le tableau 7.

Cette technique confirme les résultats d'analyse dont nous venons de discuter :

- Groupes acides carboxyliques signalés par la bande de vibration d'élongation des carbonyles à  $1715 \text{ cm}^{-1}$ .
- Polypeptides responsables des bandes importantes à  $1632$  et  $1540 \text{ cm}^{-1}$ .

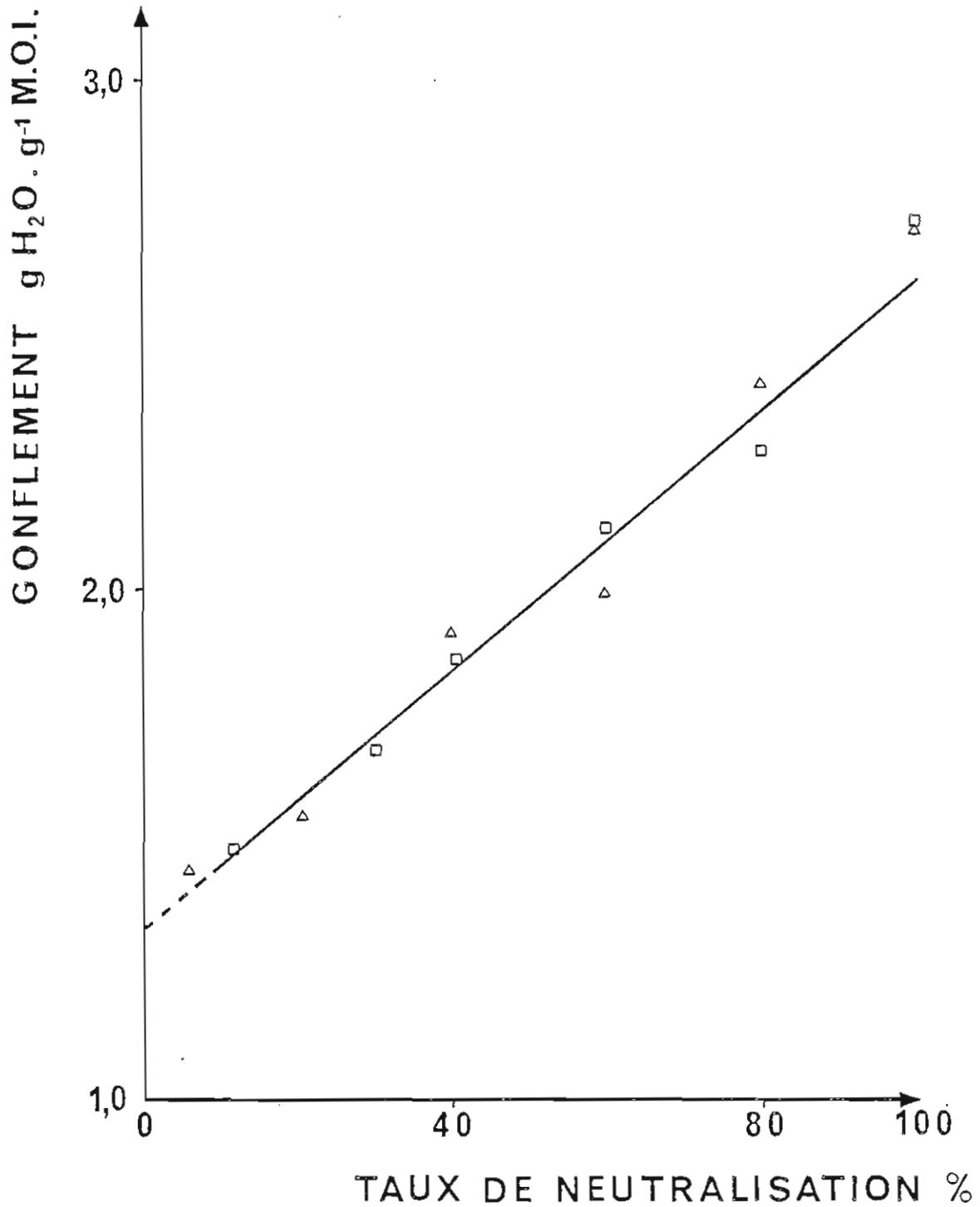


FIGURE 2 :

Taux de gonflement de la matière organique insoluble (M.O.I.) en fonction du taux de neutralisation : (□) M 300 ; (Δ) M.8.

- Sucres contribuant fortement aux absorptions à 1040 et 3350  $\text{cm}^{-1}$ .
- Présence de liaisons C-H aliphatiques (acides aminés, sucres), mais absence totale d'hydrogène lié à des noyaux aromatiques.

#### 8) Test de gonflement

Le but final de ce travail étant l'étude de l'aptitude de la matière organique algaire à fixer des métaux, considérant d'autre part les propriétés de gel de ce matériau, nous avons effectué une mesure de son taux de gonflement. Ce test est en effet couramment employé dans le cas des gels échangeurs d'ions afin d'un déterminer le degré de réticulation (Gregor et al., 1951). Cette caractéristique structurale est importante car elle influence directement la sélectivité de la résine. Mais d'autres paramètres conditionnent aussi les propriétés de gonflement des gels :

- La capacité d'échange.
- Le taux de neutralisation des groupes ionisables.
- La nature de l'ion compensateur.

Dans le but comparatif que nous nous sommes fixés, nous avons établi la relation : taux de gonflement en fonction du taux de neutralisation.

Cette méthode ne concerne, évidemment, que la matière organique insoluble. La relation obtenue et représentée graphiquement est linéaire (figure 2). Elle est la même, aux erreurs de mesure près, pour les deux produits étudiés malgré leurs différences.

L'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées correspond à la masse d'eau adsorbée (en g) par g de produit sec sous la forme acide. C'est cette valeur qui est prise habituellement comme mesure du gonflement d'une résine. Elle est ici d'environ 1,35.

Malgré les variations importantes dues aux techniques utilisées pour la détermination et la différence de nature chimique des composés, on peut comparer cette valeur à celles qui ont été mesurées avec des échangeurs d'ions artificiels (Tremillon, 1965).

Des valeurs voisines de 1,2 ont été obtenues pour une résine polystyrène sulfonate et pour une résine polyméthacrylate ayant un taux de pontage de 8 %. Une valeur voisine de 6 à 7 % peut alors être estimée pour nos produits, ce qui est déjà considérable, celle des produits commerciaux étant fréquemment comprise entre 8 et 12 % (Savidan, 1965). En fait, cette valeur de 6 à 7 % trouvée est certainement supérieure à la réalité puisque, paramètre capital pour cette détermination, la capacité d'échange de nos produits est très inférieure à celle des gels artificiels (facteur 2,5 environ). Cette extrapolation est donc certainement hasardeuse, mais elle est, au moins qualitativement confortée par les propriétés de gels montrées par la matière organique algale.

*Ce parallèle avec les résines synthétiques, joint aux analyses précédentes laisse entrevoir, en ce qui concerne les propriétés d'échangeurs d'ions de ces produits, un comportement complexe probablement très sélectif.*

#### IV - CONCLUSION

Les résultats précédents apportent des informations sur la composition de la matière organique d'origine algale et bactérienne d'un sédiment actuel.

La technique d'isolement que nous avons choisie permet de conserver la majeure partie du matériau organique de départ (*décarbonatation du sédiment, précipitation de la matière organique par l'alcool et l'acétone, lavages acides*).

Les analyses que nous avons effectuées ensuite, montrent que le procédé employé ne semble pas avoir altéré le produit initial. Les quantités récupérées permettent de penser que le produit isolé est représentatif de la matière organique sédimentaire, abstraction faite évidemment, de la fraction soluble dans le chloroforme éliminée dès le départ.

Ces résultats montrent aussi l'importante préservation de composés d'origine biologique (*sucres, acides aminés*) encore engagés dans les polymères naturels (*polysaccharides et polypeptides*). Cependant, certaines transformations intervenues dans le sédiment ne permettent plus d'assimiler cette matière organique à celle des organismes vivants dont elle provient. La marque des attaques bactériennes apparaît dans les processus de désamination. Les bactéries, en resynthétisant des acides aminés, compensent ainsi, d'une certaine façon, ceux qu'elles ont métabolisés.

D'un point de vue global, cette activité bactérienne se signale donc par un certain "rajeunissement" de la matière organique. Cependant après étude du bilan analytique, l'apparition de géopolymères apparentés aux mélanoidines doit aussi être envisagée.

L'analyse fonctionnelle qui aurait été impossible sans isolement de la matière organique, indique, comme résultat essentiel, que la totalité de l'acidité faible du produit peut être attribuée aux acides aminés engagés dans différentes combinaisons (*polypeptides, mélanoidines...*). L'acidité forte titrée apparaît liée à des espèces sulfatées restées adsorbées

sur la matière organique pendant le traitement de purification. Est aussi à noter, la quasi-absence d'hydroxyles phénoliques, prévisible pour un matériau non ligneux, mais importante pour la suite de ce travail qui concerne la fixation d'anions et de cations métalliques. A ce titre, les tests de gonflement qui ont été effectués permettent une comparaison avec des gels échangeurs commerciaux. Le nombre et la nature des groupes fonctionnels laissent prévoir des phénomènes sélectifs mais complexes.

BIBLIOGRAPHIE

ABELSON P.H. (1963)

Geochemistry of amino acids. In "Organic geochemistry" I.A. Breger, Ed. Pergamon Press, Oxford, 431-455.

ANDREUX F. (1979)

Genèse et propriétés des molécules humiques. In "Pédologie" - Vol. 2 : Constituants et propriétés du sol "M. BONNEAU et B. SOUCHIER Eds, Masson, Paris, 97-122.

BOTAN E.A., MILLER J.J. et KLEEREKOPER H. (1960)

A study of the microbial decomposition of nitrogenous matter in fresh water. Arch. F. Hydrobiol. 56, 334-354.

BRINK Jr., R.H., DUBACH P., LYNCH D.L. (1960)

Measurement of carbohydrates in soil hydrolyzates with anthrone. Soil. Sci. 89, 157-166.

CARLES J. et DECAU J. (1960)

Variations in the amino acids of soil hydrolysates. Sci. Proc. R. Dublin Soc.. Ser. A., 1, 177-182.

CASAGRANDE D.J. et ERCHULL L.D. (1976)

Metals in Okefenokee peat-forming environments : relation to constituents found in coal. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 387-393.

CUMMINS C.S. (1965)

Ornithine in mucopeptide of gram-positive cell walls. Nature, 206, 1272.

DAUMAS R.A. (1976)

Modifications des constituants organiques dans la couche superficielle des sédiments marins : minéralisation et diagenèse. Bull. Centre. Rech. Pau-SNPA, 10, 149-158.

DEGENSE E.T. et MOPPER K. (1975)

Early diagenesis of organic matter in marine soils.  
Soil Sci., 119, 65-72.

DISNAR J.R. (1981)

Etude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire  
actuel d'origine algale.

II - Fixation "in vitro" du  $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  ainsi  
que de  $VO_3^-$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $GeO_3^{2-}$ .

Géochim. Cosmochim. Acta, 45, 363-379

DURAND B. et ESPITALIE J. (1973)

Evolution de la matière organique au cours de l'enfouissement des sédiments.  
C.R. Acad. Sci. Paris. Sér. D, 276, 2253-2256.

EASTOE J.E. (1972)

Amino-acid analysis of glycoproteins. In : "Glycoproteins". Part A.  
A. GOTTSCHALK Ed. Elsevier Publ., New York, 158-207.

ECHLIN P. et MORRIS I. (1965)

The relationship between blue-green algae and bacteria.  
Biol. Rev. 40, 143-187.

FERGUSON J. et BUBELA B. (1974)

The concentration of Cu (II), Pb (II) and Zn (II) from aqueous solutions by  
particulate algal matter.  
Chem. Geol. 13, 163-186.

GREGOR H.P., HELD K.M., BELLIN J. (1951)

Determination of the External Volume of Ion Exchange Resin Particles.  
Anal. Chem. 23, 620-622.

HOFER F. (1974)

Synthèse et caractérisation de gels échangeurs de cations obtenus par réti-  
culation de polysaccharides carboxyliques.  
Thèse - Université de Grenoble (FRANCE).

JACKSON K.S., JONASSON I.R. et SKIPPEN G.B. (1978)

The nature of metal-sediment-water interaction in freshwater bodies, with emphasis on the role of organic matter.

Earth Sc. Reviews, 14, 97-146.

JOCTEUR-MONROZIER L. (1978)

Etude des formes de l'azote dans les échantillons de surface de sédiments récents de l'atlantique du N-E Brésil.

In : "Géochimie organique des sédiments marins profonds".

Orgon II - Atlantique Nord-Est Brésil. A. Combaz et R. Pelet Eds.

Editions du C.N.R.S., Paris, 355-367.

KRIBEK B., KAIGLE J. et ORUZINSKY V. (1977)

Characteristics of di and trivalent metal-humic acid complexes on the basis of their molecular weight distribution.

Chem. Geol. 19, 73-81.

MANSKAYA S.M. et DROZDOVA T.V. (1968)

Geochemistry of Organic Substances. L. Shapiro and I.A. Breger Eds.

Pergamon Press, Oxford, 345 p.

MARTIN J.A. (1962)

Fixation et transport de l'uranium par les substances humiques.

Thèse. Université de Nancy (FRANCE), 148 p.

MAYAUDON J. et BATISTIC L. (1978)

Decomposition des acides aminés <sup>14</sup>C dans le sol.

Soil Biol. Biochem. 10, 557- 559.

MITTERER R.M. (1971)

Influence of natural organic-matter on CaCO<sub>3</sub> precipitation.

In "Carbonate Cements" O.P. Bricker Ed.

Johns Hopkins Univ. Press., Baltimore, 252-258.

NIAUSSAT P.M., TRICHET J., HEROS M., N'GUYEN TRUNG LUONG et EHRHARDT J.P. (1975)  
Mise en évidence de Benzo-3-4 Pyrène dans l'eau et dans les sédiments organiques de mares saumâtres d'atolls polynésiens. Etude de certains facteurs biotiques et abiotiques associés.

C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. D, 281, 1031-1034.

NISSENBAUM A. et SWAINE D.J. (1976)

Organic matter-metal interactions in recent sediments : the role of humic substances.

Geochim. Cosmochim. Acta 40, 809-816.

PARSONS J.W. et TINSLEY J. (1975)

Nitrogenous Substances

In : "Soil components" Vol. 1 Organic components.

J.E. Gieseking Ed. Springer-Verlag-Berlin, 263-304.

PHILP R.P. et CALVIN M. (1976)

Possible origin for insoluble organic (kerogen) debris in sediments from insoluble cell-wall materials of algae and bacteria.

Nature 262, 134-136.

PICARD G.L. et FELBECK Jr., G.T. (1976)

The complexation of iron by marine humic acid.

Geochim. Cosmochim. Acta. 40, 1347-1350.

RASHID M.A. (1971)

Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di and tri-valent metals.

Soil Sci. 111, 298-306.

RASHID M.A. (1972 a)

Role of quinone groups in solubility and complexing of metals in sediments and soils.

Chem. Geol., 9, 241-248.

RASHID M.A. (1972 b)

Amino acids associated with marine sediments and humic compounds and their role in the solubility and complexing of metals.

Proc. 24th. Int. Geol. Congr., Montreal, 10, 346-353.

RASHID M.A. (1974)

Humic compounds of the sedimentary environment : their chemical nature and geochemical significance.

Geol. Surv. Can. Paper 74-30, 1, 123-132.

RINAUDO M. (1978)

Communication personnelle.

SAVIDAN L. (1965)

Les résines échangeuses d'ions.

Dunod, Paris, 164 p.

SAXBY J.D. (1976)

The significance of organic matter in ore genesis. In "Handbook of strata-bound and stratiform deposits" K.H. WOLF Ed., Elsevier, New-York, Vol. 5, 111-113.

SCHNITZER M. et KHAN S.U. (1972)

Humic substances in the environment, Marcel Dekker, New-York, 327 p.

STEVENSON F.J. (1960)

Chemical nature of the nitrogen in the fulvic fraction of soil organic matter.

Proc. Soil. Sci. Soc. Amer., 24, 472-477.

SZALAY A. (1969)

Accumulation of uranium and other micrometals in coal and organic shales and the role of humic acids in these geochemical enrichments.

Arkiv. Mineral. Geol. 5, 23-36.

TAHAR M. (1976)

Comportement en solution de polysaccharides uroniques.

Thèse - Université de Grenoble (FRANCE).

TISSOT B., DURAND B., ESPITALIE J., COMBAZ A. (1974)

Influence of the nature and diagenesis of organic matter in the formation of petroleum.

Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull. 58, 499-506.

TREMILLON B. (1965)

Les séparations par les résines échangeuses d'ions.

Gauthier - Vilars, Paris, 400 p.

TRICHET J. (1967)

Essai d'explication du dépôt d'aragonite sur des substrats organiques.

C.R. Acad. Sc. Paris, Sér. D, 265, 1464-1467.

TRICHET J. (1968)

Etude de la composition de la fraction organique des oolithes. Comparaison avec celle des membranes des bactéries et des cyanophycées.

C.R. Acad. Sc. Paris, Sér. D, 267, 1492-1494.

TRICHET J. (1970)

Etude des premiers stades d'évolution de la matière organique dans des mares en milieu récifal. (Polynésie Française).

In "Advances in Organic Geochemistry" (1966).

G.D. Hobson Ed. Pergamon Press, 265-284.

TRICHET J. (1972)

Etude du mécanisme de la nucléation du carbonate de calcium dans des dépôts algaires. Lien avec la biogéochimie comparée de quelques types de dépôts dus à des cyanophycées (Polynésie Française) Proc. 24th. Int.

Geol. Congr., Montreal, 7, 631-638.

TRICHET J., BOUDOU J.P., CHICHEREAU L. et KERGONOU J.P. (1979)

Organic geochemistry of cenozoic and recent non-marine stromatolites.

(à paraître).

VEDY J.C. et BRUCKERT S. (1979)

Les solutions du sol. Composition et signification pédogénétique.

In "Pédologie" - Vol. 2 : "Constituants et propriétés du sol".

M. BONNEAU et B. SOUCHIER Eds., Masson, Paris, 161-186.

VINE J.D. et TOURTELOT E.B. (1970)

Geochemistry of Black Shale Deposits. A Summary report.

Econ. Geol. 65, 253-272.

WASSERMANN A. (1949)

Cation adsorption by brown algae : the mode of occurrence of alginic acid.

Ann. Botany, 13, 79-88.



## Chapitre 2

### ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FIXATION DE METAUX PAR UN MATERIAU SEDIMENTAIRE ACTUEL D'ORIGINE ALGAIRE

II - FIXATION "IN VITRO" DE  
 $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  
AINSI QUE DE  
 $VO_3^-$ ,  $MoO_4^{2-}$  ET  $GeO_3^{2-}$ .



## I - INTRODUCTION

Dans un précédent mémoire (*DISNAR et TRICHET, 1981*) nous avons rappelé l'intérêt que pouvait offrir au métallogéniste une étude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire actuel d'origine algale. Nous avons ensuite présenté et discuté un processus d'isolement et de purification de la matière organique, puis la caractérisation des produits ainsi préparés.

Nous présentons ici les résultats que nous avons obtenus à l'issue d'expériences de fixation de métaux sur cette matière organique purifiée.

Les mécanismes de l'association des métaux avec la matière organique sédimentaire, apparaissent particulièrement liés aux propriétés d'échangeur d'ions de celle-ci, ainsi qu'à ses propriétés complexantes et réductrices.

Sur ce sujet, les travaux de SZALAY et SZILAGYI semblent particulièrement significatifs. Ces auteurs ont en effet étudié la réduction puis la fixation par les tourbes, d'espèces vanadiques (SZALAY et SZILAGYI, 1967), molybdiques (SZILAGYI, 1967), et ferriques (SZILAGYI, 1967). Mais surtout, SZALAY a montré que les courbes de fixation (isothermes - iso pH) pouvaient être décrites par l'équation d'adsorption de Langmuir (SZALAY, 1957, 1964) ; (SZALAY et SZILAGYI, 1967, 1968). Ceci permet de caractériser la fixation d'un métal par un matériau organique particulier, à un pH fixé, par deux valeurs déterminables expérimentalement :

a) "Le facteur géochimique d'enrichissement" (G.E.F. de SZALAY, 1969) qui correspond à la pente de la tangente de la courbe (isotherme - iso pH) à l'origine. Il exprime la force des interactions entre métaux et matière organique, mais n'est atteint que pour des concentrations infiniment faibles de métal dans le surnageant.

b) "La capacité à saturation" qui représente la quantité maximale de métal fixé à un pH donné.

Cette dernière valeur, qu'on peut appeler plus simplement "capacité de fixation", nous intéresse plus particulièrement car elle traduit l'existence d'un nombre limité de sites actifs dans la matière organique. Ce paramètre dépendant du pH, on peut en étudier les variations en fonction de celui-ci, et ce, pour différents cations métalliques.

On doit pouvoir ainsi relier directement les quantités de métaux fixées aux teneurs des différents groupes fonctionnels de la matière

organique et aussi pouvoir comparer aisément les comportements respectifs des divers cations étudiés.

Toutefois, avant d'opérer de cette manière, nous avons vérifié que de telles possibilités de saturation des centres actifs existaient bien dans le cas de la matière organique algale. Ce test a été effectué avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

L'étude générale a alors porté sur 10 éléments organophiles employés sous forme de cations divalents ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ) ou d'anions ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{GeO}_3^{2-}$ ).

## II - METHODES EXPERIMENTALES

La matière organique utilisée est celle que nous avons désignée dans notre précédent mémoire (*DISNAR et TRICHET, 1981*) par la référence M 300.

Ce produit est partiellement soluble dans l'eau (18 - 20 %). Nous désignerons par M.O.S. la matière organique soluble, M.O.I. la matière organique insoluble et M.O.T. la matière organique totale.

### A) FIXATION de $\text{Cu}^{2+}$ à pH CONSTANT (figures 1, 2 et 3)

Une solution de chlorure cuivrique  $10^{-1}$  M est ajoutée peu à peu au milieu constitué par 200 mg de M.O.T. dans 20 ml d'eau bidistillée. Le pH, mesuré potentiométriquement, est réajusté, après chaque addition de solution de  $\text{Cu}^{2+}$ , à  $4,50 \pm 0,05$  à l'aide d'une solution de soude 0,04 N.

La concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  libres est suivie potentiométriquement avec une électrode spécifique de cet ion.

### B) ETUDE de la FIXATION des ESPECES CATIONIQUES en FONCTION du pH (figure 4)

Les solutions des métaux étudiés, mobiles sous forme de cations divalents, ont été préparées à partir des chlorures correspondants. L'uranium a été introduit sous forme de nitrate d'uranyle.

Les quantités et les concentrations initiales ( $10 \mu \text{ eq.ml}^{-1}$ ) des solutions que nous avons utilisées ont été évaluées d'après les résultats de l'étude précédente menée avec le cuivre et des travaux de SZALAY déjà cités. Elles doivent assurer la saturation des sites actifs. Nous voyons que, pour le cuivre (figure 1), la saturation est pratiquement atteinte pour  $3 \mu \text{ eq.ml}^{-1}$ , à pH 4,50.

La faible concentration des solutions que nous employons évite la formation, entre les cations et des anions minéraux du milieu, de complexes qui auraient pu fausser les résultats.

Aux pH (acides) auxquels nous avons opéré, la formation d'ions complexes hydroxylés est aussi pratiquement exclue, sauf, peut-être, en ce qui concerne les essais où le pH est le plus proche de la neutralité.

Nous avons alors procédé de la manière suivante :

- 100 mg de M.O.T. sont pesés dans un bécher de 50 ml. On ajoute 15 ml d'eau bidistillée et 20 ml de solution  $2 \cdot 10^{-2}$  eq.l<sup>-1</sup> du cation étudié. À l'aide d'une solution de soude 0,04 N ou d'une solution chlorhydrique 0,1 N, on amène le pH à une valeur proche de la valeur désirée, et on attend qu'il se stabilise en agitant de temps en temps. On recommence cette opération si nécessaire. On complète ensuite le volume à 40 ml avec de l'eau bidistillée, puis on filtre sous pression d'azote (1 à 6 bars), dans une cellule d'ultrafiltration en polycarbonate (Millipore), sur des filtres en téflon ( $\emptyset$  des pores = 5  $\mu$ m). Le pH réel de la solution est alors mesuré dans le filtrat. La fixation dure environ deux heures.

Après la fin de la filtration, la pression d'azote est maintenue à 3 bars pendant 15 à 20 secondes afin que le courant de ce gaz puisse chasser le reste de la solution imbibant la matière organique. Le filtre est alors introduit dans une boîte de Petri tarée et mis à sécher dans un dessiccateur jusqu'à poids constant, sous vide de trompe à eau (agent desséchant : silicagel).

Ensuite, 10 mg du produit obtenu sont attaqués par l'eau oxygénée et l'acide nitrique. Le métal étudié est alors dosé par absorption atomique, sauf l'uranium, pour lequel on effectue une colorimétrie selon la méthode au thiocyanate modifiée par SCHMIDT - COLLÉRUS (1969).

Aucun phénomène de précipitation (de M.O.S.) ou de solubilisation (de M.O.I.) n'étant noté au cours des manipulations, les teneurs de métal fixé seront donc exprimées par rapport à la matière organique insoluble (M.O.I.) seule récupérée par filtration.

La durée des opérations, effectuées en contact avec l'atmosphère est, *a priori*, supposée suffisamment courte pour éviter toute réduction des espèces métalliques étudiées. La réversibilité de la fixation et la cohérence des résultats obtenus (*figure 4*) en sont aussi des preuves.

En ce qui concerne l'expérience conduite avec le manganèse, il faut signaler que l'addition de soude au milieu crée localement et temporairement des pH très basiques. Dans ces conditions, l'ion  $Mn^{2+}$  s'oxyde rapidement en  $MnO_2$  qui précipite. Pour éviter cela, nous avons d'abord ajouté la base puis laissé le pH se stabiliser avant d'ajouter le métal. Le pH s'établit alors à une valeur

plus faible que la valeur initiale.

C) COMPETITIONS ENTRE CATIONS (figures 7 à 11)

Le mode opératoire est semblable à celui qui a été utilisé pour les expériences monométalliques. Cependant, ici, on a mélangé 10 ml d'une solution  $4 \times 10^{-2}$  eq.l<sup>-1</sup> de chacun des sels correspondants aux métaux étudiés. La concentration initiale en ions métalliques du milieu est donc le double de ce qu'elle était dans les expériences précédentes.

D) ECHANGE ANIONIQUE (figure 12)

Le mode opératoire employé est le même que celui que nous avons déjà décrit pour les cations.

Des solutions (20 meq/l<sup>-1</sup>) de  $\text{GeO}_3^-$ ,  $\text{VO}_3^-$  et  $\text{MoO}_4^-$  ont été respectivement préparées à partir :

- de dioxyde de germanium (qualité : "très pur" - Prolabo) dissous à chaud, en milieu sodique ;
- de métavanadate d'ammonium et de molybdate de sodium (qualité "pour analyses").

Le vanadium et le molybdène ont été dosés par absorption atomique et le germanium, par colorimétrie, selon la méthode de LUKE et CAMPBELL (1956).

E) FIXATION de  $\text{Pb}^{2+}$ , PUIS des ANIONS VANADIQUES (tableau 4)

100 mg de M.O.T. sont introduits dans une cellule de filtration sous pression (Millipore), de 80 ml de contenance. On effectue plusieurs lavages à l'aide d'une solution chlorhydrique 0,1 M, puis avec de l'eau bidistillée afin d'éliminer la M.O.S. et les sulfates. Sur la matière organique insoluble (M.O.I.) restante, on effectue la fixation de  $\text{Pb}^{2+}$  comme nous l'avons décrit plus haut.

Après avoir rincé le produit avec un peu d'eau bidistillée, on recommence l'opération de fixation, mais cette fois, avec une solution de vanadate de sodium. Le pH auquel s'effectuaient ces opérations est alors mesuré dans la solution métallique récupérée par filtration. Le dosage des métaux est effectué comme il a déjà été décrit.

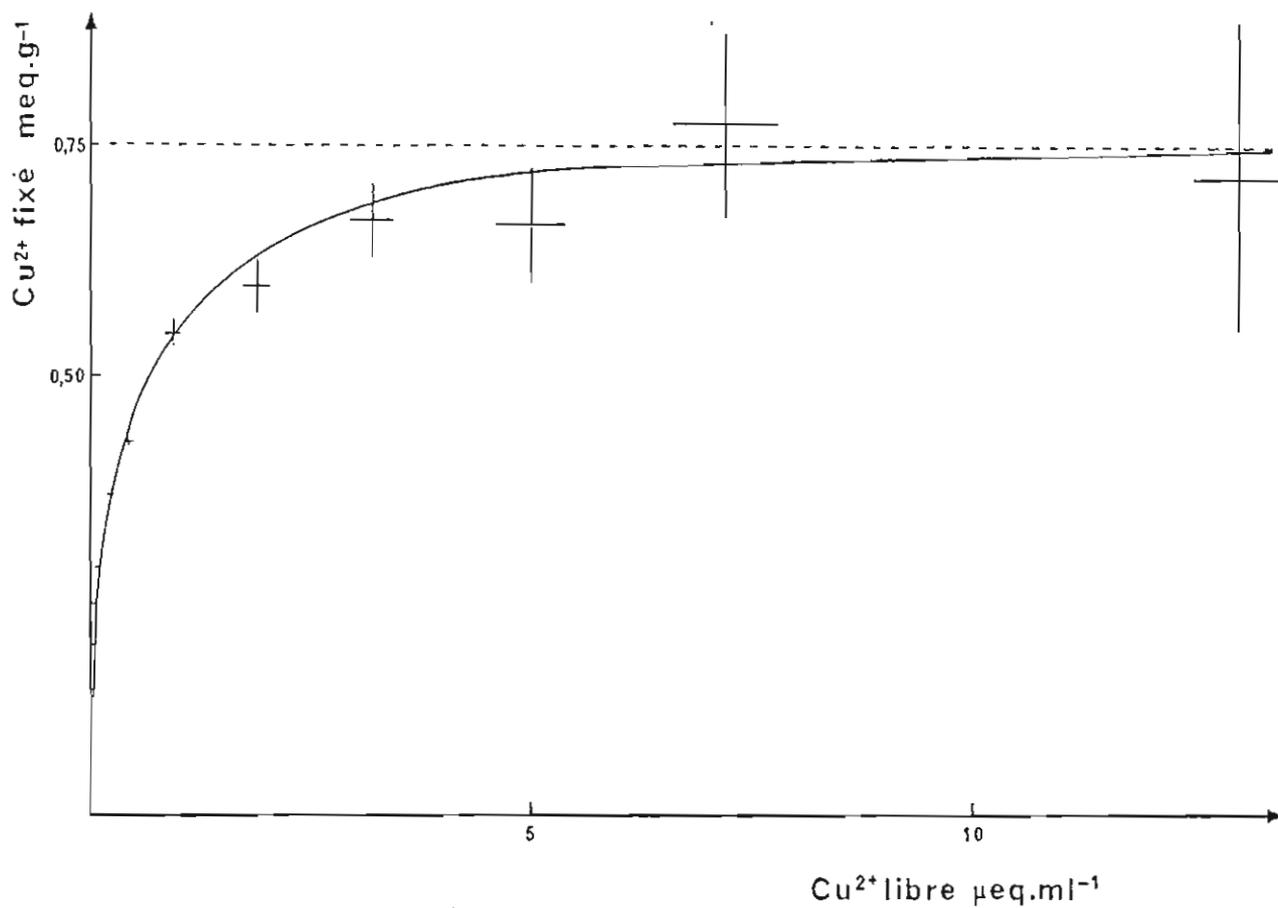


Figure 1:

Courbe (isotherme - iso pH) de fixation de  $\text{Cu}^{2+}$  par la matière organique à pH 4,50.

( $[\text{Cu}^{2+}]$  fixé, exprimé par rapport à la matière organique totale [M.O.T.]).

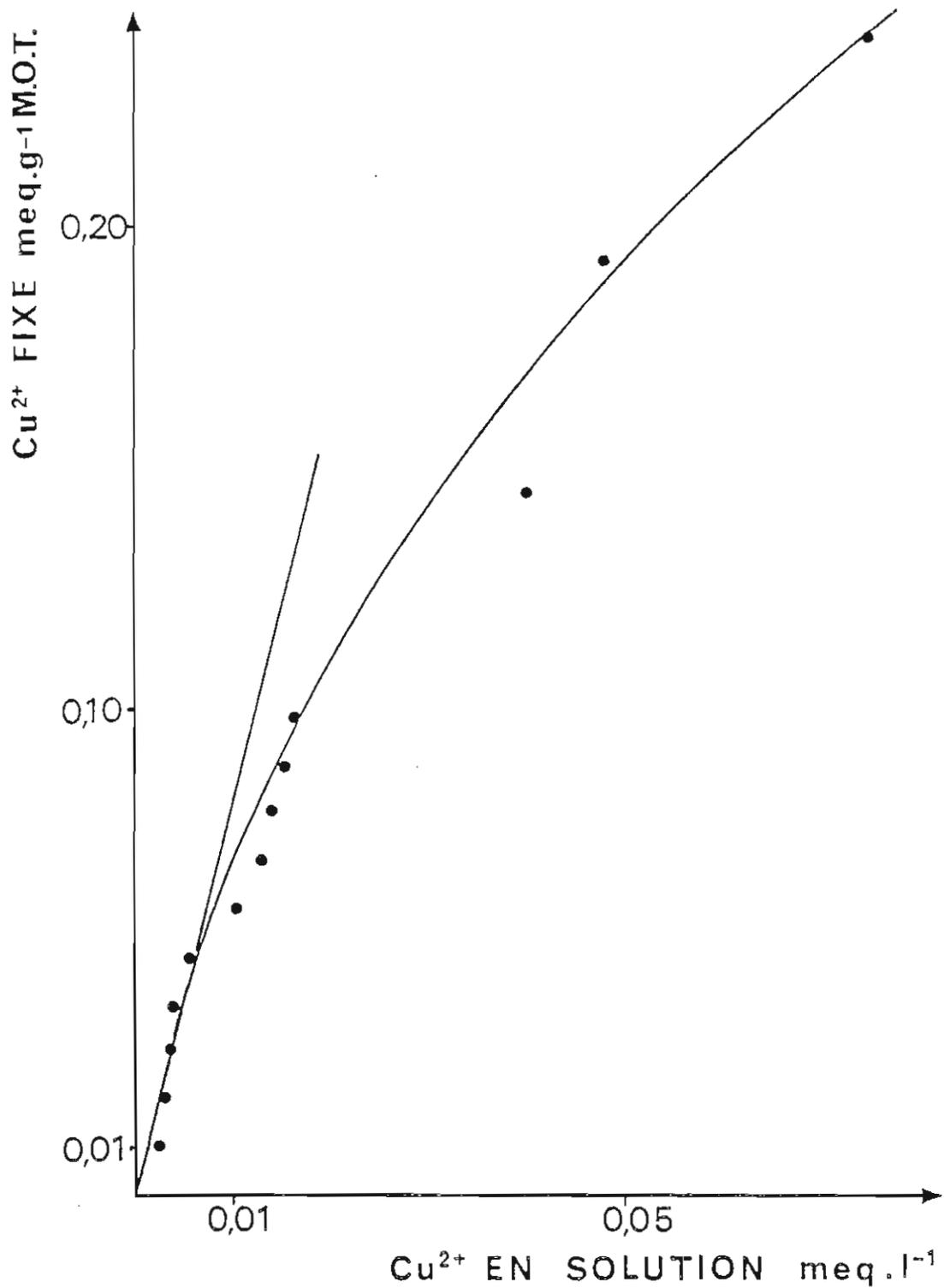


Figure 2:

Courbe (isotherme - iso pH) de fixation de Cu<sup>2+</sup> ; détail de la courbe de la figure 1 au voisinage de l'origine.

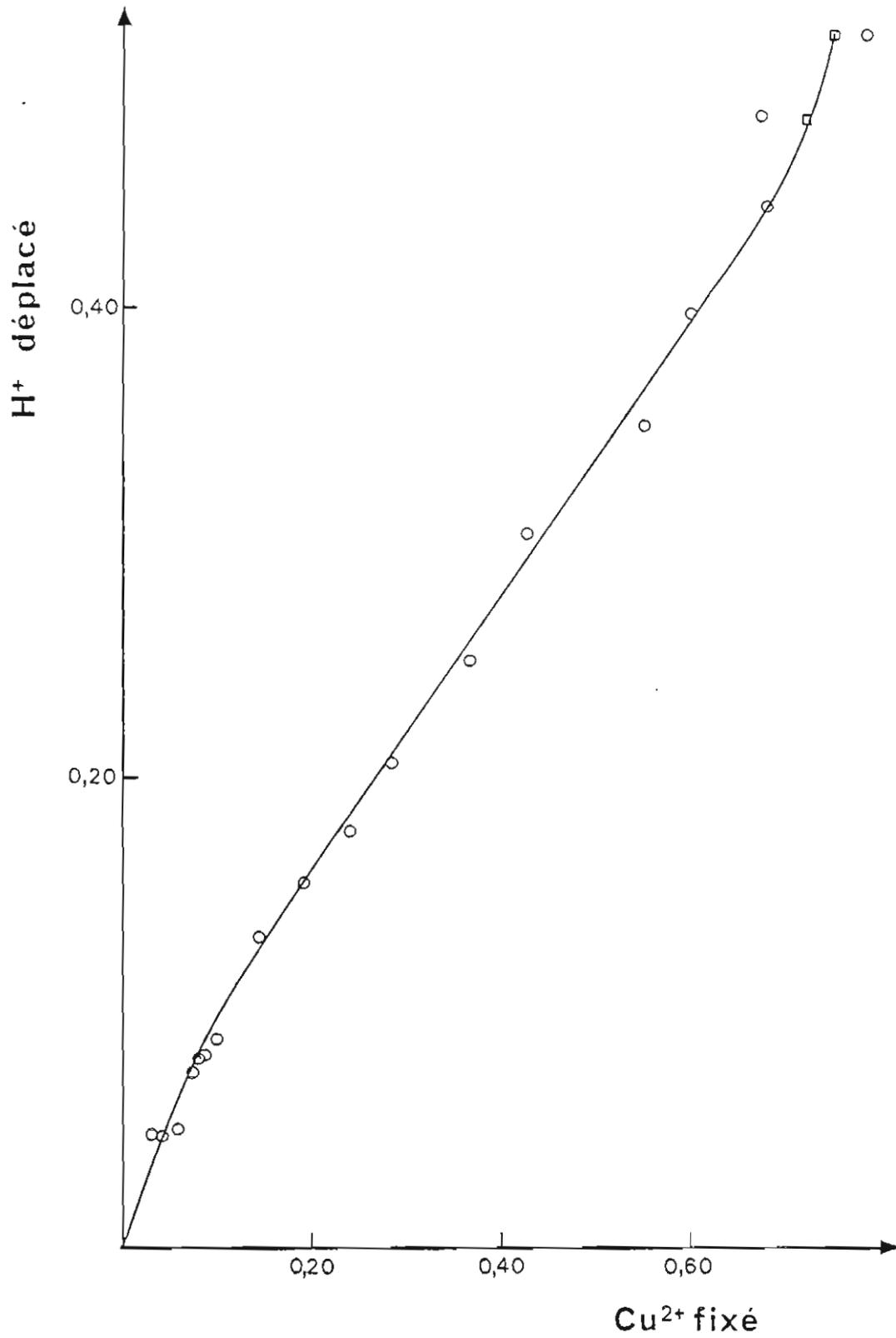


Figure 3:

"Effet de pH" : protons déplacés par les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , lors de la fixation de ceux-ci, à pH 4,50.

(en moles par équivalent).

### III - RESULTATS DES EXPERIENCES DE FIXATION D'ESPECES CATIONIQUES

Le terme de fixation est employé ici afin de désigner le phénomène étudié sans spéculer sur sa véritable nature.

L'expression "échange d'ions" sera prise dans un sens strict, excluant tout phénomène tel que précipitation ou complexation.

La notion de complexe qui sera utilisée dans la suite répond à la définition classique : produit résultant de la combinaison d'un accepteur d'électrons avec un ou des donneur(s) d'électrons (ligands).

Nous réservons le terme de site (ou site actif) à un groupement fonctionnel directement impliqué dans la fixation.

Nous nommerons enfin; centre actif (WILLIAMS, 1971), l'ensemble des sites voisins intervenant collectivement dans la fixation d'une espèce métallique.

#### A - FIXATION de $\text{Cu}^{2+}$ à pH CONSTANT ( $4,50 \pm 0,05$ )

Les résultats de cette expérience sont représentés graphiquement dans les figures 1, 2 et 3.

La courbe de la figure 1, qui représente les teneurs de cuivre fixées sur la M.O.T. en fonction de la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  libre dans le milieu, à la forme d'une isotherme d'adsorption de Langmuir.

Un palier de saturation étant bien atteint, il nous est permis d'opérer dans des conditions de saturation des centres actifs, comme nous l'avions envisagé dans notre introduction.

La capacité de fixation, déterminée sur cette courbe, est, pour  $\text{Cu}^{2+}$  à pH 4,50, de  $0,75 \text{ meq.g}^{-1}$  (par rapport à la matière organique totale). Nous verrons plus loin qu'il n'y a pas lieu de tenir compte de la matière organique soluble qui ne contient aucune acidité carboxylique. La capacité de fixation est alors égale à  $0,94 \text{ meq.g}^{-1}$  (de matière organique insoluble), pour  $\text{Cu}^{2+}$ , à pH 4,50.

La figure 2 représente le détail de la précédente au voisinage de l'origine. Elle permet d'estimer le G.E.F. dont la valeur est voisine de 10 000 (par rapport à la matière organique insoluble).

La nécessité de réajuster le pH à l'aide d'une solution basique après chaque addition de solution cuivrique indique un déplacement de protons par les ions métalliques qui se fixent. Ceci est illustré dans la figure 3. Seule la partie inférieure de cette courbe est réellement significative (jusqu'à  $[\text{Cu}^{2+}] \sim 0,50 - 0,60 \text{ eq.l}^{-1}$ ) ; la base ayant ensuite aussi à neutraliser l'acidité propre de la solution mère de  $\text{Cu Cl}_2$  ajoutée alors en large excès.

| Essai | (a)  | pH (b) | Métal fixé (meq.g <sup>-1</sup> ) |      |
|-------|--|--------|-----------------------------------|------|
|       |  |        | U                                 | Cu   |
| 1     | (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , puis Cu <sup>2+</sup> ) | 3,69   | 1,18                              | 0,31 |
| 2     | (Cu <sup>2+</sup> , puis UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ) | 3,68   | 1,12                              | 0,35 |

TABLEAU 1:

Réversibilité de la fixation des cations par la matière organique  
algale : compétition entre UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup>.

(a) Ordre d'introduction des cations dans le milieu réactionnel.

(b) pH auquel s'est effectuée la compétition.

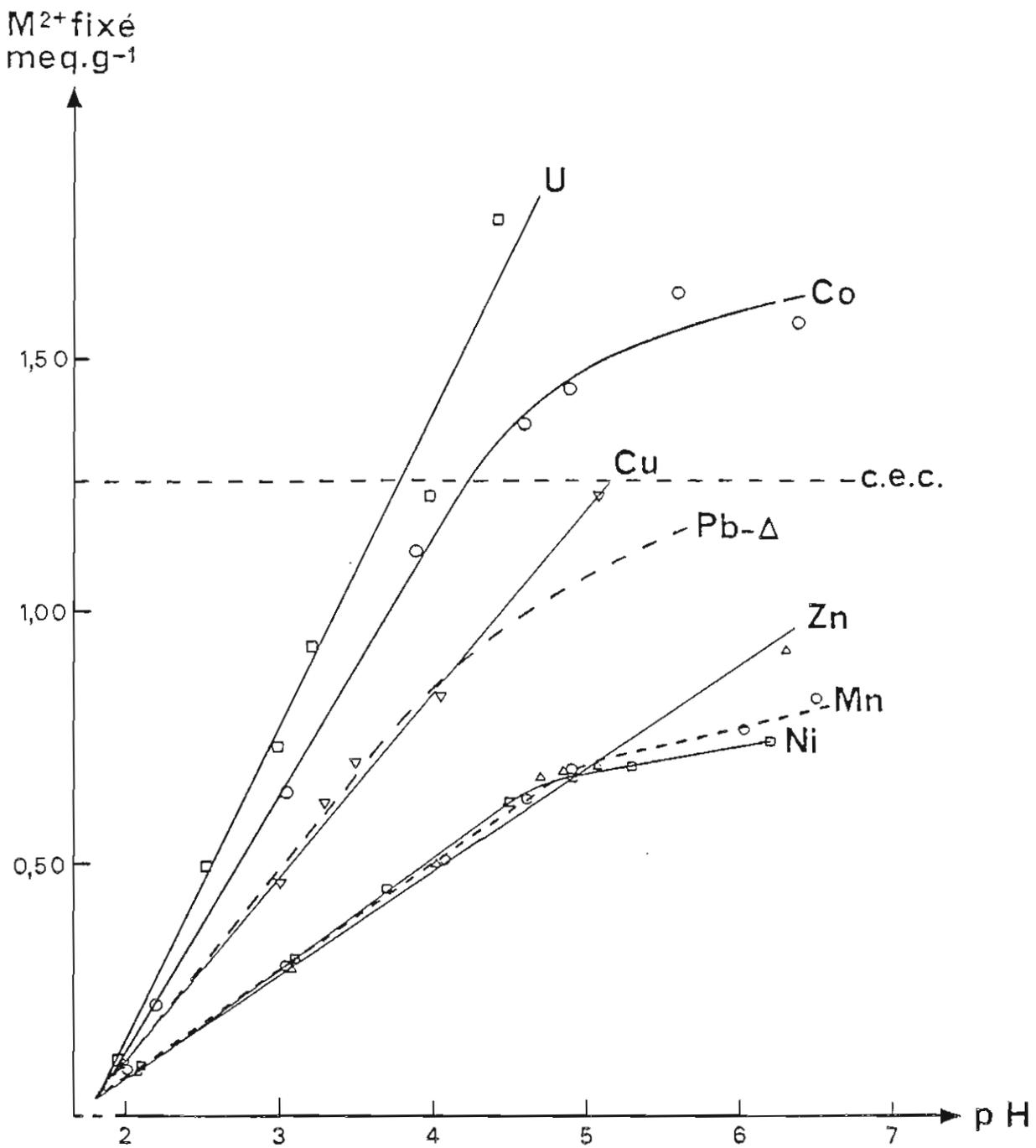


Figure 4:

Fixation des cations : capacité de fixation de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{UO}_2^{2+}$  par la matière organique insoluble (M.O.I.), en fonction du pH.

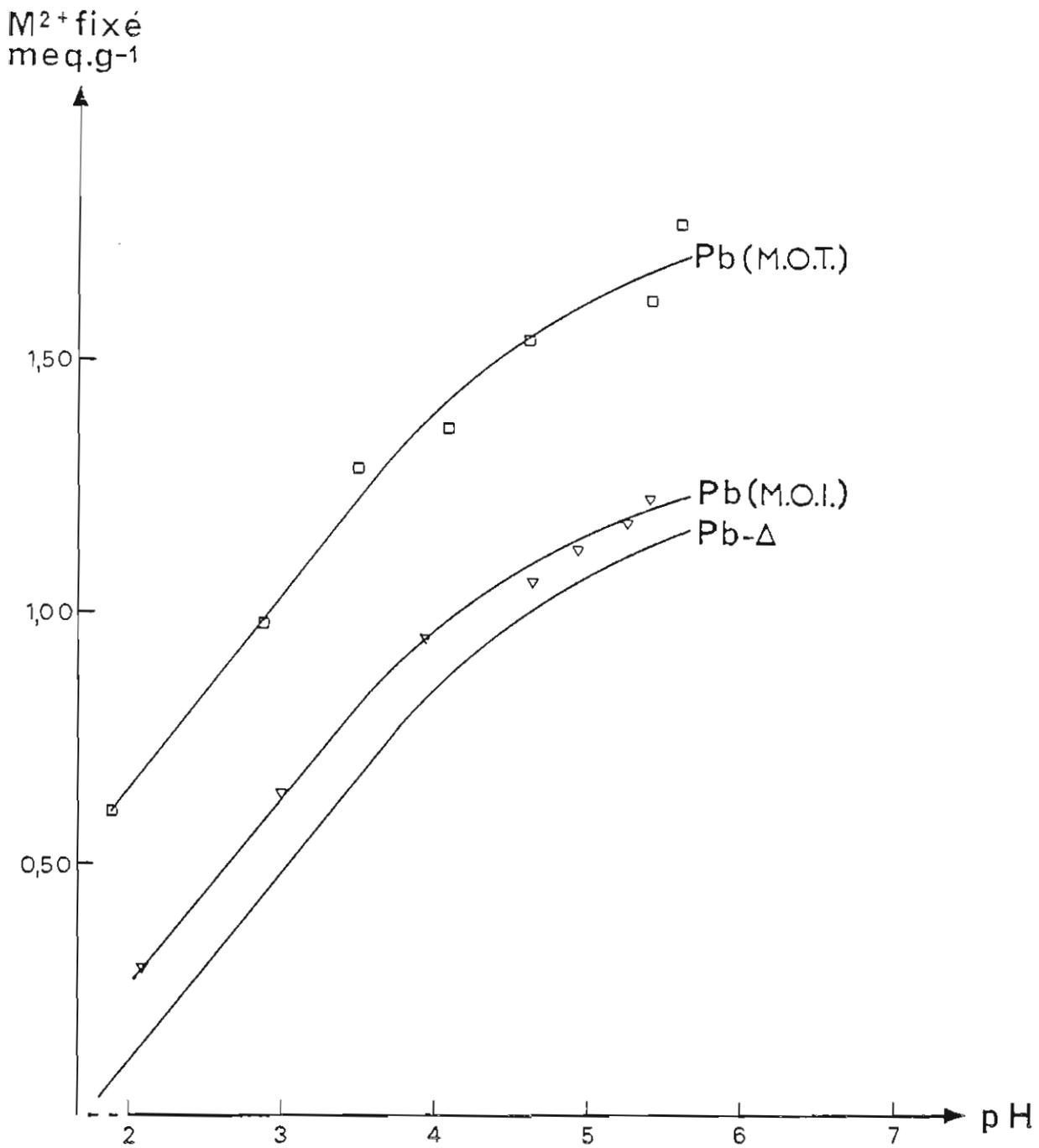


Figure 5:

Capacité de fixation de  $Pb^{2+}$  par la matière organique, en fonction du pH.

[Pb - M.O.T.] et [Pb - M.O.I.] : résultats obtenus respectivement avec la matière organique totale et avec l'insoluble.

[Pb - Δ]: courbe obtenue par translation verticale de la courbe [Pb - M.O.I.] (explications dans le texte).

Cet "effet de pH", considéré comme caractéristique des phénomènes de chélation (MARTELL et CALVIN, 1959), indique donc que le mode de fixation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  est de ce type.

B - REVERSIBILITE de la FIXATION des CATIONS (tableau 1)

Une expérience de compétition entre  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{UO}_2^{2+}$  a permis d'éclairer la réversibilité des phénomènes de fixation.

Ces deux espèces ont été introduites l'une après l'autre dans le milieu réactionnel, après un laps de temps suffisant pour que la fixation de l'une, puis de l'autre, ait pu s'effectuer. Les résultats que nous avons finalement obtenus, présentés dans le *tableau 1*, montrent que les teneurs des deux métaux fixés sont finalement indépendantes de l'ordre d'introduction de ceux-ci dans le milieu. Elles sont aussi différentes (surtout en ce qui concerne  $\text{Cu}^{2+}$ ) des teneurs fixées de ces deux mêmes cations mis seuls en présence de la matière organique (*paragraphe C, figure 4*).

Un équilibre a donc bien été atteint, une espèce déplaçant l'autre. Ceci prouve la réversibilité du phénomène.

C - VARIATIONS de la CAPACITE de FIXATION CATIONIQUE en FONCTION du pH

Les résultats des expériences de fixation des cations en fonction du pH, dans des conditions de saturation des sites, sont représentés dans la *figure 4*.

Avant de discuter ces résultats, deux remarques doivent être faites en ce qui concerne le plomb et l'uranium.

(1) Dans le cas du plomb, la courbe réellement obtenue est représentée dans la *figure 5* (courbe Pb - M.O.T.). Cette courbe ne passe pas par l'intersection commune des courbes de la *figure 4* représentant la fixation des six autres métaux étudiés. Ce décalage est provoqué par une précipitation parasite de sulfate de plomb due aux sulfates polluant la matière organique (DISNAR et TRICHET, 1981). L'élimination de ceux-ci (ainsi que la fraction organique soluble), par rinçage de la matière organique insoluble, ne permet cependant pas de ramener tout à fait la courbe de fixation du plomb (courbe Pb - M.O.I. ; *figure 5*) avec celles de la *figure 4* : un reste de sulfates polluant encore la matière organique insoluble est probablement responsable de ce phénomène.

Nous avons donc corrigé graphiquement ce résultat en effectuant une translation de la courbe réelle de manière à la faire passer

par le point commun aux six autres courbes (courbe Pb -  $\Delta$  ; figures 4 et 5).

- (2) En ce qui concerne l'uranium, les quantités pondérales de produits obtenues excèdent celles attendues, correspondant à la fixation de l'ion  $UO_2^{2+}$  sur la matière organique insoluble. Ceci indique que l'espèce réellement fixée n'est pas l'ion simple, mais une espèce complexe formée par  $UO_2^{2+}$  avec un ou plusieurs ligands. L'analyse élémentaire de trois des produits obtenus (tableau 2) montre que ceux-ci ne sont certainement pas des nitrates (provenant du nitrate d'uranyle utilisé), puisque l'on observe une décroissance des teneurs d'azote en fonction des teneurs d'uranium fixé. Il s'agit alors probablement de molécules d'eau de coordination de l'ion uranyle. La composition stoechiométrique de cette espèce peut être déduite de l'analyse élémentaire par comparaison de ses quantités réellement fixées avec les quantités correspondantes calculées pour différentes formules d'ions  $(UO_2, n H_2O)^{2+}$ . Le poids d'entité fixée dans 100 g de produit (U-M.O.I.) est obtenu par le calcul suivant :

$$100 \left[ 1 - \frac{C \% (U-M.O.I.)}{C \% (M.O.I.)} \right]$$

Les résultats obtenus, présentés dans le tableau 2 montrent une bonne correspondance des valeurs trouvées avec celles calculées pour l'ion  $(UO_2, 4 H_2O)^{2+}$ . Cette coordination est d'ailleurs normale pour l'ion uranyle.

Revenant aux courbes de la figure 4, on constate qu'elles présentent toutes des caractères communs :

- dans les sept cas étudiés, la fixation commence à un pH légèrement inférieur à 2,
- toutes les courbes présentent une partie linéaire ascendante qui traduit, pour chaque ion, la variation de la capacité de fixation en fonction du pH,
- lorsque l'étude a pu être effectuée à des pH suffisamment proches de la neutralité, les courbes s'infléchissent vers un palier. Ceci indique l'occupation de tous les centres actifs de la matière organique disponibles, pour le cation testé, dans la gamme des pH acides.

| Produit | U<br>(meq.g <sup>-1</sup> ) | Analyse élémentaire (%) |      |      | Dans 100 g de U-M.O.I.,<br>poids calculé de : |                        |  |
|---------|-----------------------------|-------------------------|------|------|---|------------------------|--|
|         |                             | C                       | H    | N    | M.O.I.  | Entité<br>fixée<br>= δ | [UO <sub>2</sub> ,<br>4H <sub>2</sub> O] <sup>2+</sup> |
| 1       | 0,11                        | 41,8                    | 5,95 | 4,8  | 98,2  | 1,8±0,7                | 1,8  |
| 2       | 0,73                        | 38,3                    | 5,25 | 4,6  | 88,8  | 11,2±0,7               | 11,1   |
| 3       | 1,78                        | 33,3                    | 5,2  | 4,1  | 77,2  | 22,8±0,7               | 23,3   |
| M.O.I.  | -                           | 42,8                    | 6,2  | 5,35 |   |                        |  |

TABLEAU 2:

Analyse élémentaire de trois produits [U - M.O.I.] résultant de la fixation d'ions [UO<sub>2</sub>, n H<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> sur la matière organique insoluble [M.O.I.] et détermination de la composition stoechiométrique de ces ions.

Il est aussi à noter, que, mis à part le cas de  $Pb^{2+}$ , la position de ces paliers de saturation ne correspond pas à la capacité d'échange cationique (C.E.C.) déterminée précédemment (DISNAR et TRICHET, 1981) : elle est inférieure dans le cas de  $Mn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  et supérieure dans celui de  $UO_2^{2+}$  et  $Co^{2+}$  (indéterminée dans les autres cas).

#### D - NATURE de la FIXATION des CATIONS

L'indépendance de la capacité de fixation maximale (palier de saturation) vis à vis de la C.E.C. montre que l'on n'est pas ici en présence d'un échange d'ions tel que celui que SZALAY (1969) avait observé avec les tourbes. Par contre, ce comportement de la matière organique algaire rappelle celui des résines complexantes synthétiques. Une telle analogie nous avait d'ailleurs déjà été suggérée par l'analyse de cette matière organique (DISNAR et TRICHET, 1981), puis, avait été confirmée par l'"effet de pH" observé lors de la fixation des ions cuivriques (paragraphe A).

Un tel processus de complexation - chélation explique parfaitement la sélectivité de la fixation. En effet, comme le montre la *figure 4*, la matière organique effectue une véritable ségrégation entre les différents cations. Celle-ci se traduit, d'abord, par la position différente du palier de saturation, mais, surtout, par la différence de pente des parties linéaires ascendantes des courbes. Celles-ci montrent aussi que certains cations semblent avoir le même comportement. Ils se classent ainsi en groupes : Ni-Mn-Zn ; Pb-Cu ; Co puis U. Ceci suggère que la sélectivité tient directement au mode de fixation, c'est-à-dire à l'existence d'interactions privilégiées entre certains métaux et certains sites (ou centres) actifs particuliers. On peut alors, *a priori*, admettre que les cations appartenant à un même groupe occupent les mêmes centres actifs, ou, tout au moins, interagissent avec les mêmes sites majeurs dont le nombre détermine la capacité de fixation à saturation.

#### E - MECANISME de la FIXATION des CATIONS

La dépendance accusée de la capacité de fixation vis-à-vis du pH indique le rôle déterminant joué dans le phénomène par des groupes protoniques. La zone de pH concernée correspond à celle d'ionisation des groupes acides carboxyliques, ce qui amène à penser qu'ils sont responsables de cette dépendance.

Ceci peut être confirmé par les remarques suivantes :

- la fixation débute vers pH 2 or, le pKa des groupes acides situés en  $\alpha$  d'un groupe aminé est voisin de cette valeur (1,8 - 2,6) ; nos produits étant très riches en peptides, on peut y voir une relation de cause à effet.

- la courbe exprimant le taux de neutralisation d'un acide faible en fonction du pH présente une allure sigmoïdale. Lorsque divers groupes acides interagissent entre eux ou avec d'autres groupements fonctionnels, comme cela se produit certainement ici, la courbe obtenue peut être linéaire,
- enfin, HELLING et al. (1964) ont mis en évidence l'augmentation, d'allure linéaire, de la capacité cationique de la matière organique des sols avec le pH.

Il est donc tout à fait plausible d'interpréter la dépendance (linéaire) de la capacité de fixation vis-à-vis du pH, comme la preuve du rôle décisif, limitant, joué par les ions carboxylates dans la formation des complexes. Ceci justifie aussi que seule la M.O.I. était à considérer lors de la fixation, puisque la M.O.S. n'a aucune acidité faible (*DISNAR et TRICHET, 1981*), donc aucun groupe carboxylique, et par là, aucune possibilité de complexation.

Nous pouvons alors présumer, comme cela a déjà été postulé (*AHRENS, 1966*), que lors d'une complexation, l'interaction entre un atome métallique et un ligand organique procède, en ce qui concerne le métal, par un stade ionique intermédiaire. Cette étape n'anticipe en rien sur la nature finale du produit qui peut ne pas être ionique.

Le schéma de la fixation serait alors le suivant :

- 1) Interaction électrostatique entre espèce métallique et ion(s) carboxylate(s).
- 2) Intervention d'autres sites interagissant avec le métal pour former le centre actif (et donc le produit chélaté).

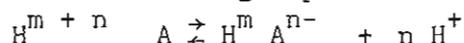
La première étape de ce processus possède un caractère déterminant. Elle est non spécifique et met en jeu des groupes de même nature chimique (groupes carboxyliques). Ceci nous conduit à négliger (au moins en première approximation) l'intervention des sites secondaires et à admettre l'équivalence des sites responsables de la première interaction, et donc, directement responsables de l'adsorption des cations par la matière organique algale.

Cette hypothèse permet de remplir la troisième condition d'application du modèle d'adsorption de Langmuir au phénomène étudié, puisque nous avons, par ailleurs, vérifié :

- 1) La réversibilité de l'adsorption et,
- 2) l'existence d'un nombre limité de sites de fixation (à un pH donné).

Nous pouvons alors envisager le mécanisme suivant :

- 1) Ionisation de groupes acides carboxyliques suivant l'équilibre



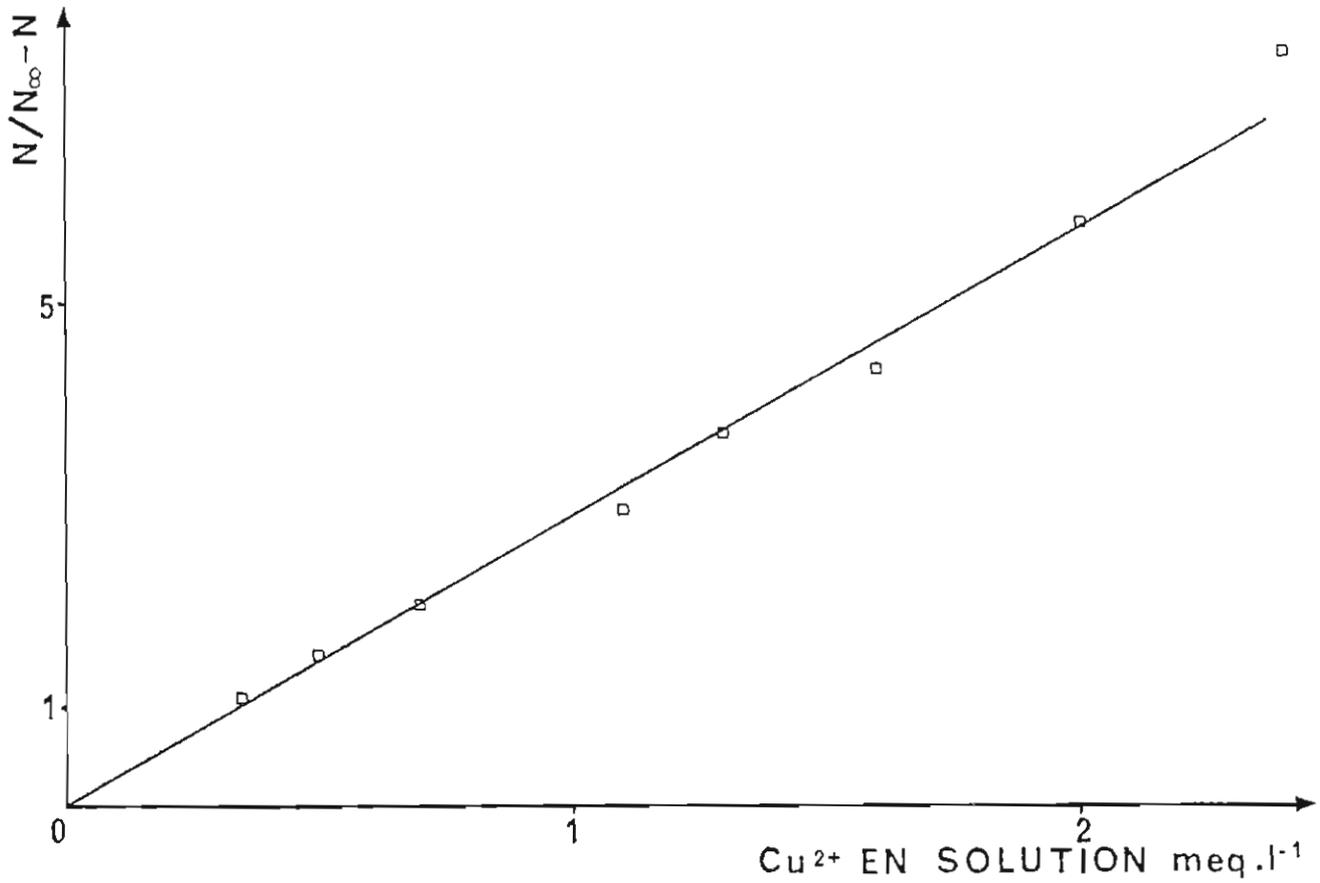
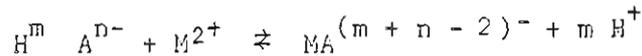


Figure 6:

Adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sur la matière organique à pH 4,50. Rapport : centres actifs occupés par le métal ( $N$ ), sur : centres actifs vacants ( $N_{\infty} - N$ ), en fonction de la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  libre dans le surnageant.

Dans cette représentation,  $H^m A^{n-}$  représente l'ensemble des groupes protoniques (ionisés ou non) d'un centre actif de l'échangeur.

2) Complexation, avec intervention de n groupements carboxylates et déplacement de m  $H^+$ , soit :



En assimilant activités et concentrations, la loi d'action de masse s'exprime ainsi :

$$K = \frac{[MA^{(m+n-2)-}] [H^+]^m}{[H^m A^{n-}] [M^{2+}]}$$

Les isothermes d'adsorption étant déterminées à pH constant, nous pouvons définir une nouvelle constante d'équilibre apparente a, soit :

$$a = \frac{K}{[H^+]^m}$$

En posant aussi :

$N_{\infty} = [MA^{(m+n-2)-}] + [H^m A^{n-}]$ , ou  $N_{\infty}$  est égal à la teneur maximale de sites d'adsorption disponibles au pH auquel on opère et

$$N = [MA^{(m+n-2)-}]$$

la teneur de sites d'adsorption occupés.

Nous retrouvons bien la forme de l'équation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$N = \frac{N_{\infty} a [M^{2+}]}{1 + a [M^{2+}]}$$

Cette expression peut aussi être écrite de la manière suivante :

$$\frac{N}{N_{\infty} - N} = a [M^{2+}],$$

qui conduit à une représentation graphique linéaire permettant de déterminer la constante "a".

C'est ce que nous avons fait dans le cas de la fixation du cuivre à pH 4,50 (*figure 6*), mais seulement à titre d'exemple.

En effet, les valeurs de N (et de  $M^{2+}$ ) que nous avons utilisées sont déduites de la courbe de la *figure 1*, et non pas des valeurs expérimentales, trop peu nombreuses et trop imprécises dans la partie curviligne où elles sont

|  |      |      |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Cu <sup>2+</sup> fixé (meq.g <sup>-1</sup> ) | 0,28 | 0,42 | 0,54 | 0,67 | 0,77 | 0,87 |
| pH   | 2,70 | 3,13 | 3,60 | 4,06 | 4,42 | 4,76 |
| Taux de gonflement (*)                       | 1,52 | 1,32 | 1,42 | 1,37 | 1,30 | 1,49 |

TABLEAU 3 :

Taux de gonflement de la matière organique insoluble [M.O.I.] en fonction de la teneur de Cu (II) fixée.

\* en g H<sub>2</sub>O.g<sup>-1</sup> de M.O.I.

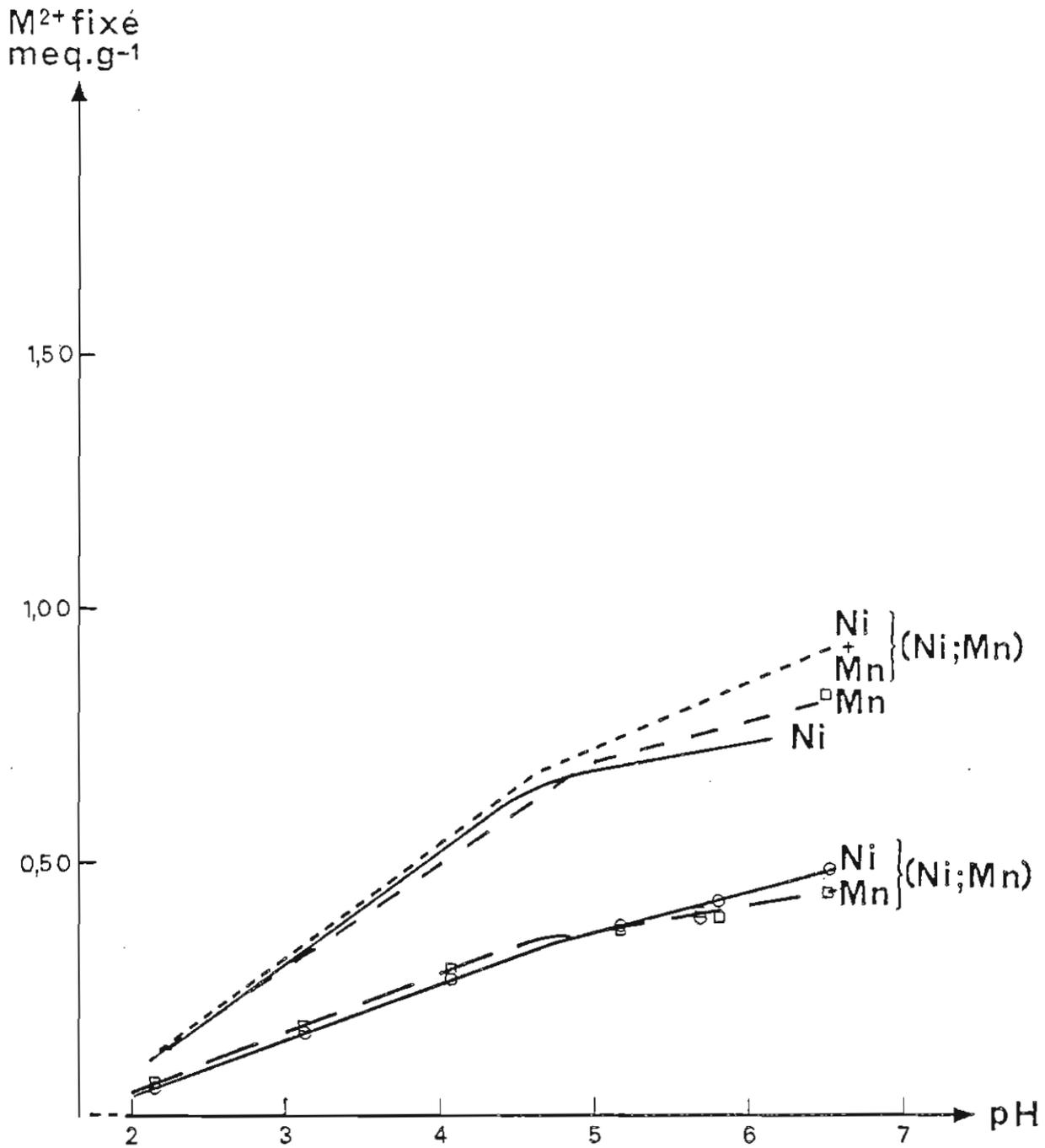


Figure 7:

Compétition (Ni, Mn) : fixation de  $Ni^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  par la matière organique insoluble en fonction du pH.

- (Ni; Mn) désigne les résultats obtenus lors de la compétition, pour chacun des deux métaux (Ni ou Mn), ou pour la somme des deux (Ni + Mn).
- Les courbes (Ni) et (Mn) rappellent les résultats obtenus séparément avec ces deux éléments (figure 4).

le plus significatives. La pente de la droite passant par l'origine obtenue est donc égale à "a". Elle a pour valeur  $5,7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ . Comme nous l'avons montré, celle-ci est donc la valeur de la constante apparente de l'équilibre de fixation au pH considéré (4,50).

F - INFLUENCE de la FIXATION de  $\text{Cu}^{2+}$  sur le GONFLEMENT de la MATIERE ORGANIQUE

L'interaction de plusieurs sites avec un seul cation doit avoir des implications sur le plan conformationnel. Celles-ci peuvent être mises en évidence par un test de gonflement. Le mode opératoire suivi a été décrit dans notre précédent mémoire (DISNAR et TRICHET, 1981). Les teneurs de cuivre fixées correspondant à chaque valeur de pH ont été déterminées d'après la courbe de la figure 4 correspondant à cet élément. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3. On voit nettement, malgré l'imprécision des mesures, que contrairement à ce qu'il se passait lorsque le sodium était le contre-ion, la fixation du cuivre (II) ne s'accompagne pas d'une variation importante du taux d'hydratation. Cette différence entre les effets produits par des ions de valence différente était prévisible ; elle est couramment observée avec les résines et les gels polyacides (TREMILLON, 1965 ; HOFER, 1974). En effet, l'expulsion de l'eau d'hydratation du gel est provoquée par le repliement des chaînes moléculaires. Or, celui-ci est favorisé par la multiplicité des interactions entre les sites actifs du gel et les cations, et dépend donc directement de la valence de ceux-ci.

Un comportement stérique semblable a été proposé par ONG et BISQUE (1968), puis par PICARD et FELBECK (1976), pour expliquer la précipitation d'acides humiques en présence de divers sels métalliques.

G - COMPETITIONS entre DEUX CATIONS

1) Nickel et manganèse (figure 7)

D'après nos précédentes constatations,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  appartiennent au même groupe de complexation. Ils doivent donc occuper les mêmes centres actifs.

En effet, tout se passe comme si le nickel et le manganèse se parta-geaient ceux-ci :

- moitié moins d'ions complexés pour chacun de ces deux éléments.
- la courbe (Ni + Mn), représentant la somme des cations fixés lors de la compétition (Ni ; Mn), se superpose, à peu de chose près, aux courbes (Ni) et (Mn) de ces deux éléments étudiés seuls.

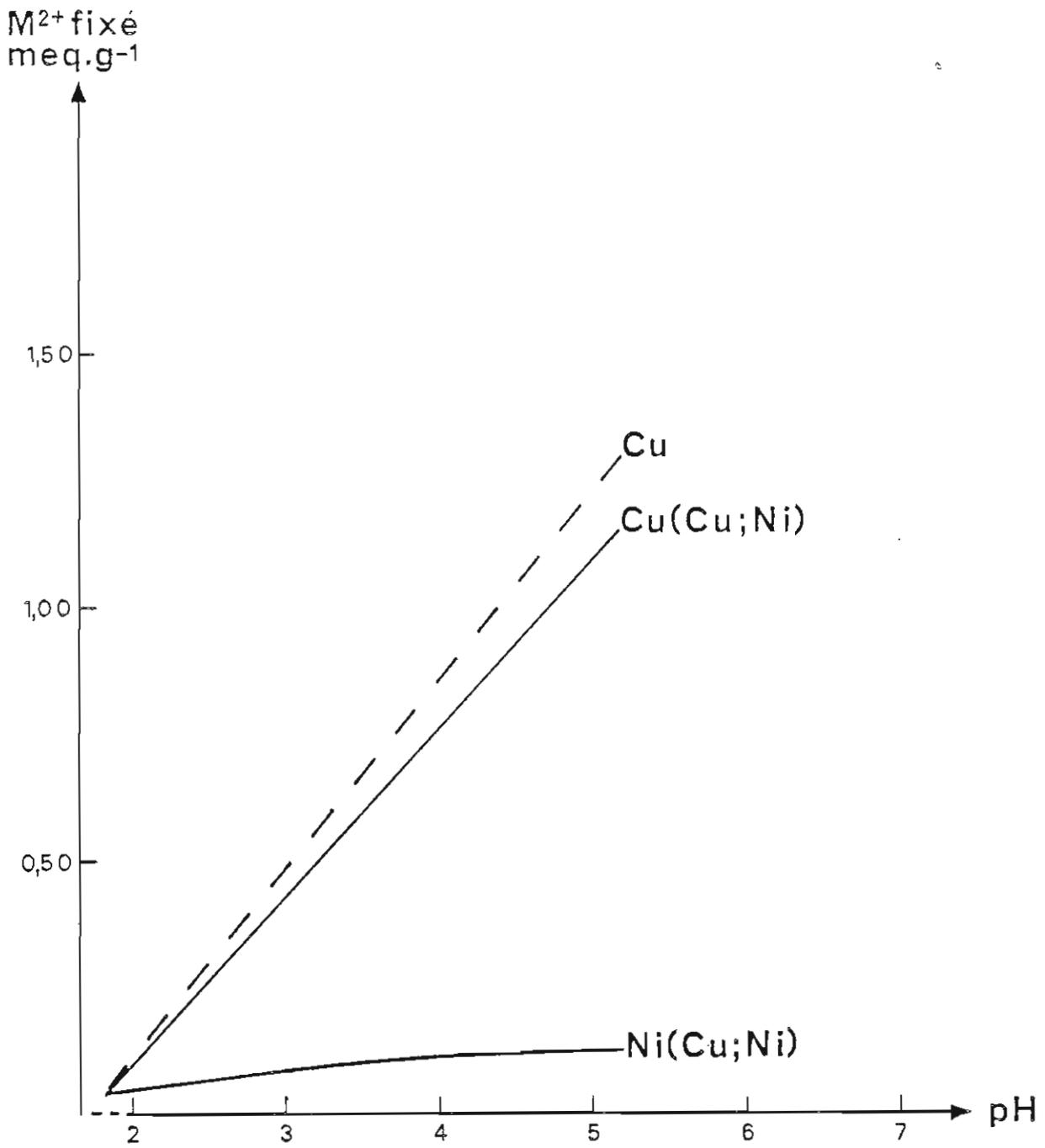


Figure 8:  
Compétition (Cu ; Ni).

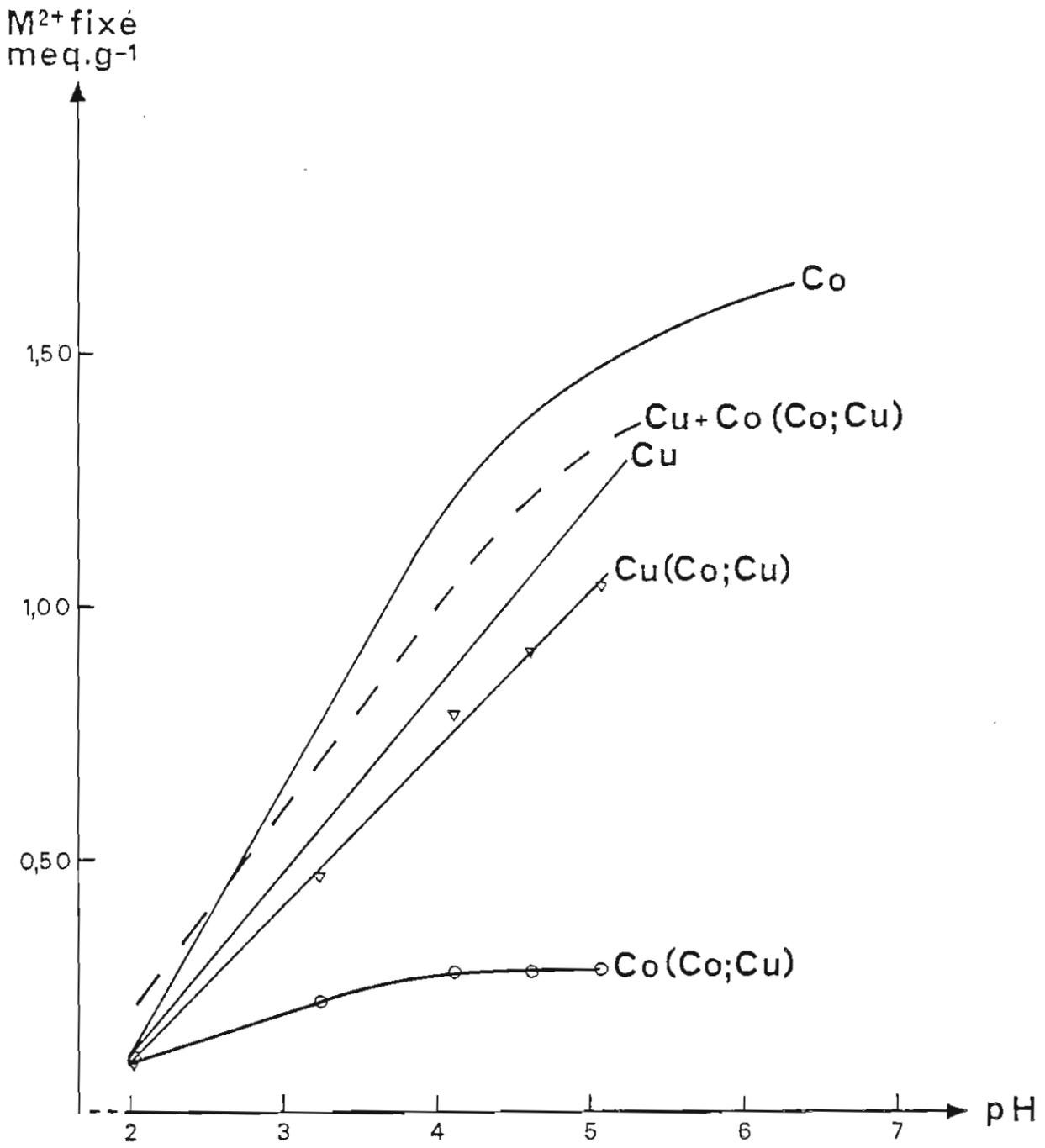


Figure 9:  
Compétition (Co ; Cu).

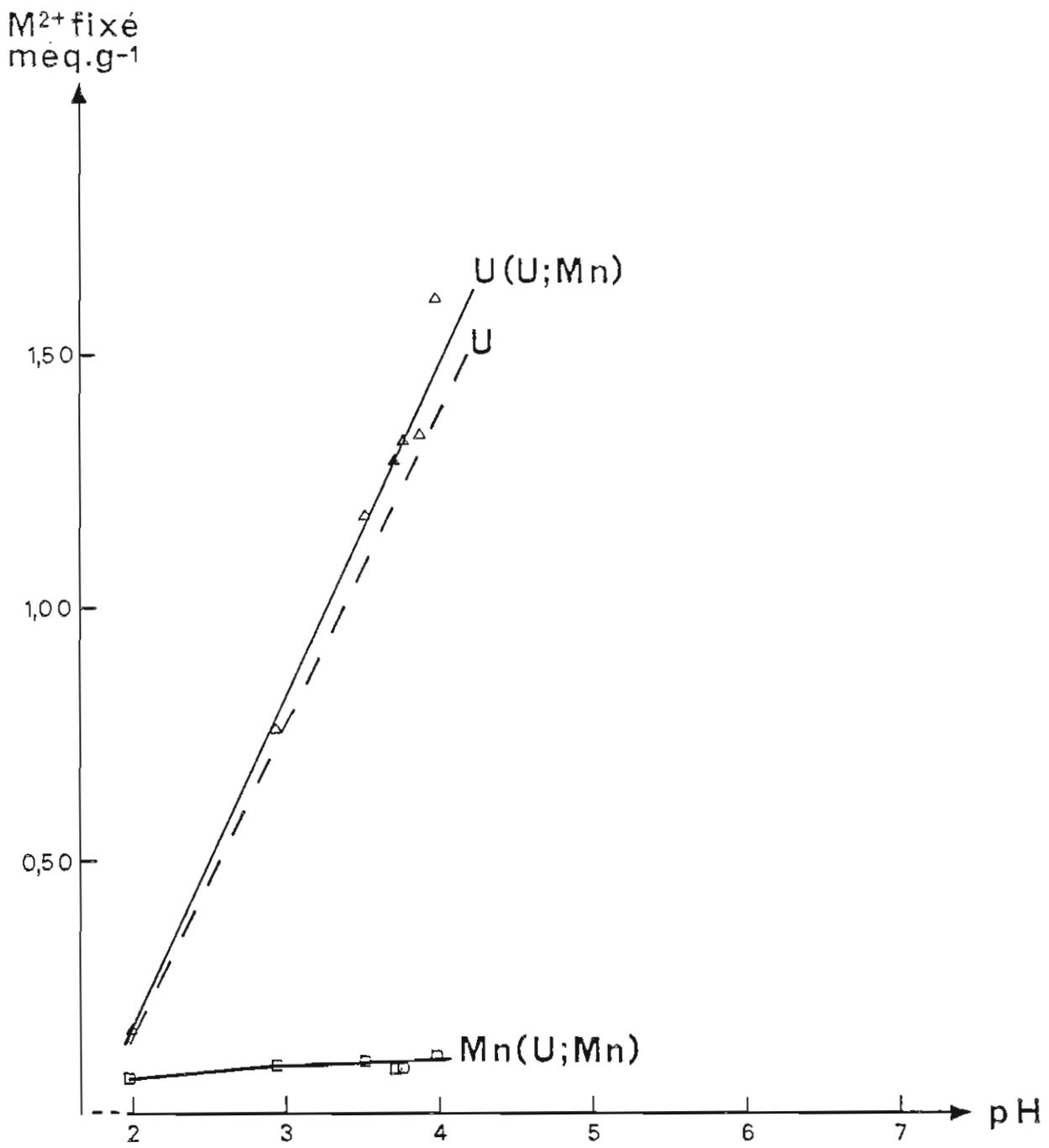


Figure 10:  
Compétition (U ;Mn).

Cette expérience vérifie la condition de saturation des sites que nous nous imposions car, bien que la teneur en métal du surnageant ait plus que doublé, la capacité de fixation est pratiquement la même que dans le cas précédent (un seul élément métallique ; concentration initiale moitié moindre).

#### 2) Cuivre et nickel (*figure 8*)

On constate tout d'abord que la complexation du cuivre inhibe presque totalement celle du nickel (*figure 8 et figure 4*), mais le peu de ce métal fixé gêne tout de même la fixation du cuivre (*figure 4*). Malgré tout, si l'on regarde ce qui se passe vers pH 2, les courbes du cuivre et du nickel se croisent au point d'intersection de toutes les courbes de fixation des métaux étudiés seuls (*figure 4*). Lors de l'expérience de compétition du nickel et du manganèse, seule la courbe somme (Ni + Mn) passait par ce point. Il semble donc que les deux éléments en présence ne se gênent pas lorsqu'il n'y a que très peu d'ions carboxylates, donc, de centres actifs disponibles (c'est-à-dire à pH voisin de 2).

#### 3) Cuivre et cobalt (*figure 9*)

Cette expérience confirme le résultat précédent :

- à pH voisin de 2, la complexation de ces deux éléments se fait pratiquement aussi bien, lors de la compétition, que lorsqu'ils sont seuls. Pour s'en convaincre, il suffit de comparer les courbes des *figures 9 et 4*.

- lorsque le pH s'élève, les deux métaux se gênent nettement et la compétition s'exerce surtout au détriment du cobalt.

- si on considère la somme des teneurs des deux métaux antagonistes, la courbe obtenue passe pratiquement entre celles du cuivre et du cobalt seuls. Ceci démontre encore la différence des centres actifs. En effet, s'il n'y en avait qu'un seul type pour les deux métaux, le cuivre devrait en occuper un certain nombre et le cobalt le reste puisqu'il est le plus complexé en l'absence d'un cation antagoniste.

Cette dernière remarque est à souligner : le cation le plus fixé n'est pas forcément le mieux fixé : toutes ces courbes représentent bien des capacités de fixation, c'est-à-dire, des disponibilités en centres actifs et pas des stabilités, conséquences de la loi d'action de masse.

#### 4) Uranium et manganèse (*figure 10*)

Les remarques sont à peu près les mêmes que celles qui ont été faites pour la compétition cuivre-nickel, mais les phénomènes sont encore plus marqués :

- l'uranium se fixe aussi bien (et même un peu mieux) que lorsqu'il est seul,
- la fixation du manganèse est presque totalement inhibée.

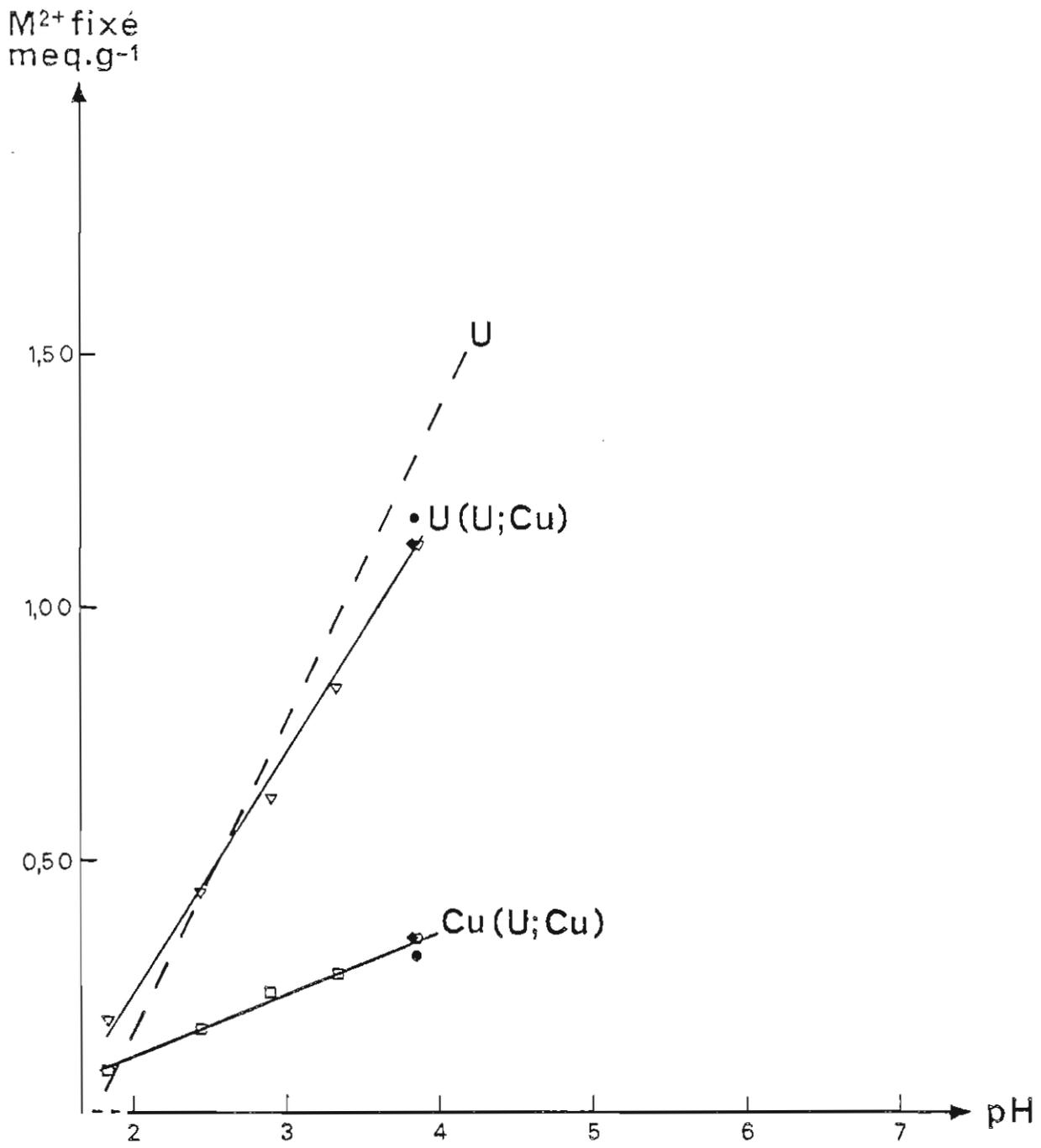


Figure 11:  
Compétition (U ;Cu).

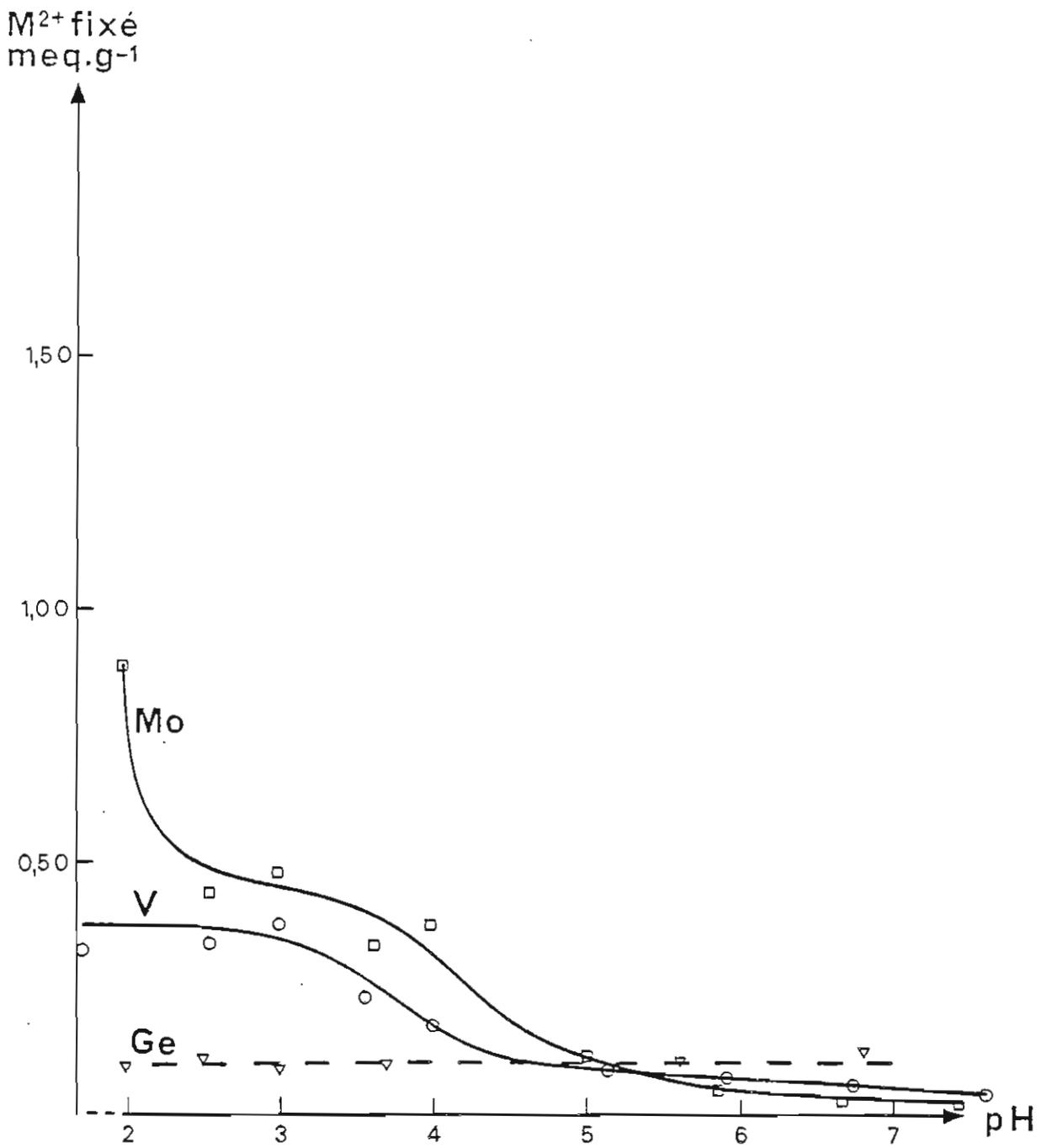


Figure 12:

Fixation des anions : capacité de fixation des anions molybdiques, vanadiques et germaniques par la matière organique insoluble, en fonction du pH.

#### 5) Uranium et cuivre (*figure 11*)

Ici, les observations que l'on peut faire sur les effets de la compétition sont à peu près les mêmes que celles qui ont déjà été faites dans le cas du cuivre et du cobalt, mais la fixation de l'uranium est peu modifiée par la présence du cuivre. Elle est même légèrement meilleure à bas pH. Par contre, il est un fait très significatif : le cuivre qui inhibait presque totalement la complexation du cobalt et surtout du nickel est ici très fortement déplacé par l'uranium.

Nous retiendrons donc, l'excellente complexation du cuivre, et surtout le fait, que parmi les sept cations divalents organophiles étudiés, l'ion uranyle est le mieux et le plus fixé ( $> 1,8 \text{ meq. g}^{-1}$ ) par la matière organique algale. Ceci est parfaitement en accord avec les observations qui ont été faites par les géochimistes et les métallogénistes sur les affinités de ces deux produits. Nous reviendrons sur ce propos au cours de la discussion.

### IV - RESULTATS DES EXPERIENCES DE FIXATION D'ESPECES ANIONIQUES

Les résultats obtenus sur la fixation d'espèces anioniques sont représentés sur la *figure 12*.

On note immédiatement la différence de comportement entre le vanadium et le molybdène d'une part, et le germanium d'autre part.

#### A - FIXATION des ESPECES VANADIQUES et MOLYBDIQUES

Les courbes relatives à ces espèces montrent qu'il n'y a pratiquement pas de fixation à pH neutre ou proche de la neutralité. Celle-ci débute véritablement vers pH 4,5 pour atteindre un palier vers pH 3. Les quantités fixées sont alors de  $0,35 \text{ meq.g}^{-1}$  pour les ions vanadates et de  $0,45 \text{ meq.g}^{-1}$  pour les ions molybdates. Cette différence peut provenir de la nature des espèces réellement fixées ; la condensation des ions vanadates et molybdates en polyanions dans les milieux acides étant bien connue.

Le mécanisme de la fixation des anions est plus simple que celui des cations, puisque les seuls groupements cationiques courants susceptibles d'intervenir dans ce cas sont les ammoniums.

Il s'agit dans ce cas d'un échange d'ions typique. Un tel échange, effectué avec les mêmes espèces chimiques, a d'ailleurs déjà été effectué par BLOOMFIELD et KELSO (1973) travaillant sur des extraits de luzerne.

Deux hypothèses peuvent être retenues pour expliquer la diminution, puis la disparition de la capacité d'échange anionique lorsque le pH s'élève au-dessus de 4 :

| Essai | pH de fixation de $Pb^{2+}$ | Pb (x) | pH de fixation des ions $VO_3^-$ | V (x) |
|-------|-----------------------------|--------|----------------------------------|-------|
| 1     | 5,47                        | 1,10   | 6,12                             | 0,27  |
| 2     | 5,70                        | 1,09   | 6,36                             | 0,27  |

TABLEAU 4

Fixation de  $Pb^{2+}$ , puis des anions vanadiques sur la matière organique insoluble.

(x) Teneur de métal dosée dans le produit final.

- la première est la déprotonation des ammoniums, redonnant les groupes aminés. Dans ce cas, le point d'inflexion des courbes de fixation indiquerait, pour ces acides, un pKa moyen voisin de 3,7. Les fonctions aminées correspondantes seraient donc très faiblement basiques, comme l'aniline (pK = 4,62), substituée par des groupes électrophiles. L'existence de telles structures dans un matériau naturel n'est guère vraisemblable.
- la seconde hypothèse est que les anions fixés sont déplacés, soit par les sulfates polluant la matière organique, soit par les ions carboxylates lorsque les groupes acides s'ionisent.

Les teneurs des sulfates sont nettement plus faibles que celles des anions (facteur 5 environ), mais surtout, ils interviendraient à un pH nettement plus faible que celui auquel se produit la diminution de la capacité d'échange anionique, puisque le pKa de l'ion hydrogènesulfate ( $\text{HSO}_4^{2-}$ ) est voisin de 2.

Afin de mettre en évidence, le rôle joué par les ions carboxylates, nous avons bloqué sélectivement les groupes acides en les salifiant, puis vérifié l'éventuelle préservation d'un échange anionique à un pH supérieur à 4. Pour effectuer ce blocage, nous avons utilisé le plomb (II) dont on connaît :

- l'affinité pour les ligands oxygénés (et non pour les ligands azotés),
- la stabilité des combinaisons ainsi formées.

Notre choix a aussi été dirigé par l'observation suivante : parmi les cations divalents que nous avons étudiés,  $\text{Pb}^{2+}$  est le seul dont le palier de fixation correspond à la C.E.C. (*figure 4*) ; ce qui semble indiquer la formation d'un composé stoechiométrique entre  $\text{Pb}^{2+}$  et les groupes carboxyliques.

La correspondance entre les deux essais effectués est excellente (*tableau 4*). Les teneurs en vanadium trouvées sont un peu inférieures à celles qui étaient précédemment observées à  $\text{pH} < 3$ . Ceci ne provient pas obligatoirement d'une diminution de la capacité d'échange, mais peut être simplement de la différence des espèces vanadiques réagissant aux deux pH considérés (*MORETTE, 1958*).

Cette expérience vérifie donc bien l'hypothèse selon laquelle le blocage des carboxyles par le plomb restaure la capacité d'échange anionique

à un pH où elle semblait inexistante. La disparition apparente de celle-ci à  $\text{pH} > 4$  ne provient donc, en fait, que du déplacement des anions étrangers par les ions carboxylates de la matière organique, ce qui souligne la labilité de cet échange.

#### B - FIXATION des ESPECES GERMANIQUES

Partant de l'oxyde  $\text{GeO}_2$  dissous en milieu basique sous forme de germanate  $\text{GeO}_3^{2-}$ , on pouvait attendre du germanium qu'il se comporte comme le vanadium et le molybdène à l'état anionique.

En fait, on voit qu'il n'en est rien puisque la "courbe" de la *figure 12* correspondant à cet élément indique une adsorption sensiblement constante et très faible ( $\approx 0,1 \text{ meq. GeO}_3^- \text{ g}^{-1}$ ) dans toute la gamme de pH étudiée.

Une fixation à bas pH aurait confirmé celle constatée avec des acides humiques par MANSKAYA et al. (1961) et aurait alors pu être simplement interprétée en terme d'échange anionique. En réalité, l'absence de fixation que nous observons s'interprète facilement si l'on considère l'ionisation de l'acide germanique. Celui-ci présente deux acidités caractérisées par les  $\text{pK}$  suivants :

$$\text{pK}_1 = 8,59 ; \text{pK}_2 = 12,72, \text{ à } 25^\circ \text{ C.}$$

On peut donc conclure que le domaine d'existence des ions germanates ne coïncidant pas avec la zone où peut se produire l'échange anionique, il est parfaitement normal de ne pas observer de fixation notable.

Pour interpréter les différences observées entre nos résultats et ceux de MANSKAYA et al. (1961) ; l'explication qui vient à l'esprit est que la fixation du germanium (IV) (à partir de  $\text{GeO}_2$ ) par la matière organique est le fait des groupements phénoliques (*Réf. dans RATYNSKIY et al., 1966 ; MANSKAYA et DROZDOVA, 1968*) dont nous avons précédemment signalé l'absence quasi totale dans la matière organique algale (*DISNAR et TRICHET, 1981*). Il semble donc normal de ne pas observer ici de fixation du germanium ; mais on ne peut cependant pas exclure l'hypothèse suivant laquelle l'adsorption de  $\text{GeO}_2$  obéirait à une cinétique trop lente pour qu'on ait pu l'observer dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré.

## V - DISCUSSION SUR L'ASSOCIATION DE U, V ET MO DANS LES SEDIMENTS CARBONES

L'implication métallogénique de certains des résultats que nous venons de présenter peut être envisagée dans le cadre d'une discussion portant sur la corrélation entre U - Mo et/ou V, souvent observée dans les sédiments carbonés, et pour l'origine de laquelle diverses interprétations ont été proposées.

Contrairement à BRANCHE et al. (1964) pour qui la matière organique interviendrait essentiellement par son caractère réducteur, SZALAY et SZILAGYI (1967) envisagent la fixation directe de  $UO_2^{2+}$  et de  $VO^{2+}$  par celle-ci.

Ces auteurs admettent aussi que la matière organique ne peut pas fixer directement les anions, affirmation qui est ensuite contestée par BLOOMFIELD et KELSO (1973).

En ce qui nous concerne, nous avons constaté, d'une part, la grande affinité de la matière organique algaire pour l'ion uranyle, et d'autre part, ses médiocres caractéristiques d'échangeur anionique. Ceci nous conduit donc à admettre comme SZALAY et SZILAGYI (1967) l'avaient déjà fait dans le cas des tourbes, que si association il y a, celle-ci se fera par le biais de la fixation d'espèces cationiques. On peut, dans ce cas, rechercher l'origine de cette corrélation entre U, V et Mo, dans des analogies entre les espèces chimiques concernées.

### A - ANALOGIES entre ESPECES CHIMIQUES de U, V et Mo

$UO_2^{2+}$  et  $VO^{2+}$  sont des oxycations divalents dans lesquels le métal est à un état d'oxydation élevé (6 et 4 respectivement). Ce sont des acides durs (ainsi que  $MoO_3^{2+}$ , d'ailleurs, (PEARSON, 1963). Ce sont aussi les deux cations divalents les mieux fixés par les tourbes parmi ceux étudiés par SZALAY (1969), et ils ont un domaine d'existence commun que l'on peut grossièrement situer ainsi :

$pH \leq 6$  ;  $Eh > 200$  mV (LANGMUIR, 1978).

En ce qui concerne le molybdène, SZILAGYI (1967) affirme que l'humus peut réduire les molybdates en espèces du molybdène (V) qui sont alors fixées. Mais celles-ci ne sont stables qu'en milieu acide ( $pH < 5$ ) (BROOKINS, 1978). La zone d'existence commune ( $pH \leq 6$  ;  $Eh > 200$  mV) des ions  $UO_2^{2+}$  et

$VO_2^+$  que nous avons sommairement définie plus haut, correspond à la fin du domaine de stabilité des ions molybdates et au début de celui du "bleu de molybdène", (mélange d'oxydes du molybdène [V] et [VI]). Cette zone semble donc, a priori, favorable à l'existence de l'oxyde  $MoO_3$  que l'on sait susceptible de former, avec des acides organiques séquestrants, des combinaisons stables de pH 8 - 9 jusqu'à pH voisin de 3 (CHAN *et al.*, 1964).

Cette hypothèse n'exclut évidemment pas celle de SZILAGYI (1967) et reste à vérifier, mais elle semble plus compatible avec les conditions régnant dans les milieux naturels. Le fait que nous n'ayons pas observé ce processus n'a rien de rédhibitoire ; les cinétiques de transformation des différentes espèces en question étant parfois très lentes (MALAPRADE, 1959).

#### B - MILIEU FAVORABLE à l'ASSOCIATION de U, V et Mo avec la MATIERE ORGANIQUE

Il ressort des observations précédentes que le milieu qui semble le plus favorable à la fixation simultanée du U, V et Mo est légèrement acide (pH environ 5 - 6) et oxydant ( $Eh > 200$  mV).

Ces conditions sont compatibles avec celles qui règnent dans les tourbières (ARMANDS, 1965), mais pas dans les milieux anoxiques, plus réducteurs (et souvent aussi moins acides) (BRECK, 1974), qui sont fréquemment considérés comme des sites privilégiés de formation des associations organo-métalliques.

Il semble donc plus vraisemblable dans ce cas, d'envisager que le piégeage des éléments en question par la matière organique a lieu, au cours de leur migration, dans l'hydrosphère, où ils peuvent généralement trouver des conditions de Eh - pH voisines de celles que nous avons définies. C'est en particulier le cas des eaux météoriques dans les massifs cristallins (PAPPINI, 1976). De plus, celles-ci trouvent dans ce type de roches de nombreux éléments en traces parmi lesquels figurent ceux qui nous intéressent (SZALAY, 1964 ; GONI, 1965), et pour lesquels ce processus de lixiviation constituerait la première étape conduisant à leur enrichissement métallogénique par la voie sédimentaire.

En effet, la matière organique algale fraîche peut fixer efficacement et sélectivement certains métaux (FERGUSON *et* BUBELA, 1974) ; ce processus pouvant d'ailleurs avoir lieu même lorsque la compétition entre cations majeurs et éléments en traces semble défavoriser les seconds par le

simple jeu des différences de concentration (REUTER et PERDUE, 1977).

En résumé, les analogies entre  $UO_2^{2+}$  et le cation vanadyle  $VO_2^+$ , ainsi que l'existence probable d'une espèce molybdique (qui peut être simplement  $MoO_3$ ) présentant aussi des propriétés voisines, permettent de supposer qu'un même mécanisme de complexation puisse agir dans les conditions favorables, pour ces trois éléments, expliquant ainsi leur corrélation dans certains gîtes sédimentaires.

### C - STABILITE des ASSOCIATIONS ORGANO-METALLIQUES dans les SEDIMENTS

Pour justifier pleinement le schéma ci-dessous, il faut aussi s'assurer que les associations organo-métalliques puissent se conserver pendant la sédimentation et au moins pendant les premiers stades de la diagenèse, lorsque les conditions de Eh et de pH sont différentes de celles qui président à la fixation. Dans ce cas, s'agissant d'un sédiment riche en composés organiques, on peut s'attendre notamment à ce que le milieu devienne réducteur. Or, des conditions réductrices conduisent, essentiellement, pour les trois éléments étudiés, à la déstabilisation de leurs formes oxygénées ( $UO_2^{2+}$ ,  $VO_2^+$ ,  $MoO_3$ ) en espèces qui, bien qu'étant à un état d'oxydation inférieur, sont en fait, à une valence plus élevée ( $U^{4+}$ ,  $UOH^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ...) (POURBAIX, 1963). Cette élévation de la valence d'un élément accroissant aussi notablement la stabilité de ses combinaisons (paires d'ions, sels, complexes) permet certainement la subsistance des associations organo-métalliques. Peut jouer aussi, l'insolubilité de certaines formes réduites (par exemple  $U^{IV}$ ) ou des composés qu'elles peuvent alors former avec d'autres anions (par exemple  $MoS_2$ ).

En ce qui concerne l'uranium, notre hypothèse est d'ailleurs en accord avec les conclusions de KOLODNY et KAPLAN (1973) qui trouvent une excellente corrélation de cet élément avec le carbone organique, dans le sédiment d'un fjord anoxique et acceptent l'idée qu'il puisse migrer sous la forme de complexes organiques uranylés qui seraient ensuite partiellement réduits pendant la diagenèse.

## VI - CONCLUSION

Cette étude nous a permis de préciser l'aptitude présentée par une matière organique actuelle d'origine algale à fixer des métaux.

Tout d'abord, en ce qui concerne les cations, l'indépendance de la capacité de fixation des différents cations bivalents testés vis à vis de la C.E.C. de la matière organique, la spécificité du phénomène étudié ainsi que le déplacement de protons par les cations qui se fixent, indiquent que l'on est ici en présence d'un mécanisme de complexation-chélation. Les caractéristiques chimiques et physico-chimiques de la matière organique nous avait déjà permis de prévoir, par analogie avec des produits synthétiques, un tel comportement (*DISNAR et TRICHET, 1981*).

La spécificité des phénomènes, essentiellement marquée par les différences de pente des courbes représentant la capacité de fixation des différents cations en fonction du pH, traduit l'existence de sites et/ou de centres actifs sélectifs.

Malgré cela, les ressemblances générales entre les courbes de fixation des divers cations testés (début de la fixation vers pH2, partie linéaire ascendante suivie d'un palier), traduisent, pour tous ceux-ci, une fixation relevant d'un même mécanisme. Diverses remarques nous conduisent à admettre que celui-ci est en fait, la dissociation des groupements acides carboxyliques. Les anions carboxylates ainsi formés peuvent alors interagir avec les cations, puis, dans un second temps, les fixer, avec la participation d'autres groupes fonctionnels actifs.

Ce rôle déterminant joué par les anions carboxylates permet de satisfaire, au moins en première approximation, la condition d'équivalence des sites d'adsorption imposée par le modèle de Langmuir. Ceci nous permet de l'appliquer ici, puisque nous avons auparavant vérifié la réversibilité de la fixation et l'existence d'un nombre limité de sites d'adsorption (à un pH fixé).

La formulation thermodynamique de nos hypothèses permet bien d'ailleurs de retrouver la formule de Langmuir.

Les expériences de compétition entre deux cations permettent de vérifier certaines des hypothèses que nous avons élaborées à partir des courbes de fixation d'un seul élément.

En particulier, en ce qui concerne les sites et centres actifs :

- le nickel et le manganèse qui, seuls, donnent des courbes identiques, se partagent, lorsqu'ils sont mélangés, les mêmes centres actifs.
- par contre, lorsque l'on met en compétition deux cations qui, employés seuls, ont des comportements différents, les résultats obtenus ne peuvent pas être déduits simplement de ces comportements. La manière dont les cations se gênent mutuellement indique que des centres actifs différents sont responsables de la fixation de tel ou tel d'entre eux, malgré la participation dominante, dans tous les cas, des ions carboxylates.

On pourrait objecter que les différences de capacité d'adsorption ne reflètent pas des disparités de centres actifs, mais des différences de force des interactions métal-ligands. La compétition entre le cobalt et le cuivre montre qu'il n'en est rien puisque la fixation de Co, dont la capacité d'adsorption est plus forte que celle du cuivre, est ici largement inhibée par celle de ce dernier métal, qui est donc le mieux fixé des deux.

Enfin, ces expériences de compétition montrent que parmi les sept cations divalents étudiés,  $UO_2^{2+}$  est probablement celui qui donne les complexes les plus stables, car sa fixation n'est pratiquement pas gênée par la présence du cuivre, qui lui-même, déplace fortement le cobalt et surtout le nickel.

En ce qui concerne les anions, dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré, nous n'observons pas de fixation des germanates. Hormis la possibilité d'un mécanisme de fixation trop lent, du point de vue cinétique, pour qu'il ait eu le temps de se produire, ce résultat peut provenir de l'absence dans le matériau étudié, de groupements phénoliques souvent jugés responsables de la complexation de  $GeO_2$ .

Par contre, les anions vanadiques et molybdiques sont bien fixés en milieu fortement acide, mais dès que le pH s'élève au-dessus de 3-4, ils sont déplacés par les ions carboxylates qui apparaissent alors. La faible capacité et la labilité de cet échange anionique ne nous permettent pas de retenir l'idée suivant laquelle ce mode d'interaction serait à l'origine de la corrélation, souvent observée dans des sédiments carbonés entre U - V et Mo.

Par contre, il existe des ressemblances de structure et des similitudes de comportement chimique entre certaines espèces cationiques de ces trois métaux :  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  et  $MoO_3^{3+}$  (ou  $MoO_3$ ). Ceci, joint à la grande affinité de la matière organique algaire pour le cation  $UO_2^{2+}$  et à l'existence d'un domaine d'existence commun à ces trois espèces cationiques, nous conduit à proposer un schéma métallogénique valable pour leur ensemble et expliquant leur corrélation. Celui-ci suppose la formation, dans un milieu de pH et Eh convenable (pH 5-6 ; Eh > 200 mV), de complexes organo-métalliques des espèces cationiques mentionnées plus haut, et la persistance, dans des zones plus réductrices, des interactions entre matière organique et métal, malgré le probable passage de celui-ci à un état d'oxydation plus faible.

Un tel mécanisme a peut être contribué à la formation de nombreuses préconcentrations (ou même concentrations) métalliques dès le précambrien.

En effet, pendant cette période, diverses conditions favorables à celui-ci se sont trouvées réunies :

- atmosphère riche en gaz carbonique favorable à l'acidification des eaux et à la mobilisation de l'uranium.
- les bactéries et les algues bleues ont été, longtemps, les seules formes de vie. La matière organique sédimentaire alors disponible était donc très favorable à la complexation de l'uranium et des éléments qui l'accompagnent.

Toutes ces conditions ont donc pu agir en synergie pour aboutir à la genèse de nombreux gisements uranifères précambriens.

BIBLIOGRAPHIE

AHRENS L.H. (1966)

Ionization potentials and metal-amino acid complex formation in the sedimentary cycle.

Geochim. Cosmochim. Acta 30, 1111-1119.

ARMANDS G. (1967)

Geochemical prospecting of a uraniferous bog deposit at Masugnsbyn, northern Sweden.

In : Geochemical Prospecting in Fennoscandia. A. Kvalheim Ed., Interscience Publishers, New-York, 127-154.

BLOOMFIELD C. et KELSO W.I. (1973)

The mobilization and fixation of molybdenum, vanadium and uranium by decomposing plant matter.

J. Soil Sci., 24, 368-379.

BRANCHE G., CALIFET Y., DEBYSER J., SCEMANA C. (1964)

Observations sédimentologiques et géochimiques sur le Bassin Permien de Lodève.

In : Advances in Organic Geochemistry, 1964, G.D. Hobson et M.C. Louis, Eds., Pergamon Press, 173-187.

BRECK W.G. (1974)

Redox levels in the Sea.

In : "The Sea", vol. 5, Marine chemistry, E.D. Goldberg Ed., John & Sons, New-York, 153-179.

BROOKINS D.G. (1978)

Eh-pH diagrams for elements from Z = 40 to Z = 52 : application to the Oklo Natural Reactor, Gabon.

Chem. Geol. 23, 325-342.

CHAN S.I., KULA R.J. et SAWYER D.T. (1964)

The Proton Magnetic Resonance Spectra and Structures of Ethylenediamine-tetracetic Acid, Methyliminodiacetic Acid, and Nitrilotriacetic Acid chelates of Molybdenum VI.

J. Amer. Chem. Soc. 86, 377-379.

DISNAR J-R. et TRICHET J. (1981)

Etude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire actuel d'origine algale.

I. Isolement, purification et caractérisation de la matière organique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 353-362.

FERGUSON J. et BUBELA B. (1974)

The concentration of Cu (II), Pb (II) and Zn (II) from aqueous solutions by particulate algal matter.

*Chem. Geol.* 13, 163-186.

GONI J. (1965) Contribution à l'étude de la localisation et de la distribution des éléments en traces dans les minéraux et les roches granitiques.

Thèse de Doctorat d'Etat, Paris.

HELLING C.S., CHESTERS G. et COREY R.B. (1964)

Contribution of organic matter and clay to soil cation-exchange capacity as affected by the pH of the saturating solution.

*Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, 517-520.

HOFER F. (1974)

Synthèse et caractérisation de gels échangeurs de cations obtenus par réticulation de polysaccharides carboxyliques.

Thèse 3e cycle, Grenoble, 84p.

KOLODNY Y. et KAPLAN I.R. (1973)

Deposition of uranium in the sediment and interstitial water of an anoxic fjord.

*Proc. Int. Symp. Hydrogeochem. Biogeochem. Tokyo*, E. Ingerson Ed., Washington Clark Comp., (1970), 418-442.

LANGMUIR D. (1978)

Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits.

*Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 547-569.

LUKE C.L. et CAMPBELL M.E. (1956)

Photometric determination of germanium with phenyl-fluorone.

Anal. Chem., 28, 1273-1276.

MALAPRADE L. (1959)

Anhydride et acide molybdiques, molybdates.

In : "Nouveau traité de chimie minérale".

P. Pascal Ed., Masson, Paris, 14, 659-670.

MANSKAYA S.M., DROZDOVA T.V., KRAVTSOVA R.P. et TOBELKO K.I. (1961)

On the biogeochemistry of germanium.

Geochimiya, 5, 439.

MANSKAYA S.M. et DROZDOVA T.V. (1968)

Geochemistry of organic substances.

Transl. and ed. by L. SHAPIRO and I.A. BREGER. Int. Series Monographs

in Earth sciences. Pergamon Press. Vol. 28, 347 p.

MARTELL A.E. et CALVIN M. (1959)

Chemistry of the metal chelate compounds.

Prentice-Hall, inc., Englewood Cliffs, N.J., 613 p.

MORETTE A. (1958)

Vanadium.

In : "Nouveau traité de chimie minérale".

P. Pascal Ed., Masson et Cie, Paris, 12, 5-279.

ONG H.L. et BISQUE R.E. (1968)

Coagulation of humic colloids by metal ions.

Soil Sci., 106, 220-224.

PAPPINI G. (1976)

Hydrogéologie du bassin versant du Haut-Gelon, Savoie.

Thèse 3e cycle, Grenoble.

PEARSON R.G. (1963)

Hard and soft acids and bases.

J. Amer. Chem. Soc., 85, 3533-3539.

PICARD G.L. et FELBECK Jr. G.T. (1976)

The complexation of iron by marine humic acid.

Geochim. Cosmochim. Acta 40, 1347-1350.

POURBAIX M. (1963)

Atlas d'équilibres électrochimiques.

Gauthier-Villars & Cie, (Paris), 644 p.

RATYNSKIY V.M., SENDUL'SKAYA T.I. et SHPIRT M.Ya (1966)

Chief mode of entry of germanium into coal.

Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 170, 1177-1180.

Transl. and reprinted in : Geochemistry of germanium. J.N. Weber ed.

Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., (1973), 426-428.

REUTER J.H. et PERDUE E.M. (1977)

Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters.

Geochim. Cosmochim. Acta 41, 325-334.

SCHMIDT-COLLERUS J.J. (1969)

Research in uranium geochemistry.

Investigation of the relationship between organic matter and uranium deposits. Part II. Experimental investigations.

Denver Research Institute, Report 2513, U.S. Atom. Energy Comm., Contract N. AT (05-1), 933, Mod. 1, 192 p.

SZALAY A. (1957)

The role of humus in the geochemical enrichment of U in coal and other bioliths.

Acta. Phys. Acad. Sci. Hung., 8, 25-35.

SZALAY A. (1958)

The significance of humus in the geochemical enrichment of uranium.

Proc. 2nd Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, United Nations, NEW YORK, 2, 182-186.

SZALAY A. (1964)

Cation exchange properties of humic acids and their importance in the geochemical enrichment of  $UO_2^{++}$  and other cations.

Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1605-1614.

SZALAY A. (1969)

Accumulation of uranium and other micrometals in coal and organic shales and the role of humic acids in these geochemical enrichments.

Arkiv. Mineralogi Geologi, 5, 23-36.

SZALAY A. et SZILAGYI M. (1967)

The association of vanadium with humic acids.

Geochim. Cosmochim. Acta 31, 1-6.

SZALAY A. et SZILAGYI M. (1968)

Accumulation of microelements in peat humic acids and coal. In :

Advances in Organic Geochemistry, 1968, P.A. Schenck and I. Havenaar

Eds., Pergamon Press, OXFORD, 567-578.

SZILAGYI M. (1967)

Sorption of molybdenum by humus preparations.

Geochem. Int. n° 6, 1165-1167.

SZILAGYI M. (1971)

Reduction of  $Fe^{3+}$  ion by humic acid preparations.

Soil. Sci., 111, 233-235.

TREMILLON B. (1965)

Les séparations par les résines échangeuses d'ions.

Gauthier-Villars (Paris), 400 p.

WILLIAMS D.R. (1971)

The metals of life. The Camelot Press. Ltd., London and Southampton,

172 p.

### Chapitre 3

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FIXATION DE METAUX  
PAR UN MATERIAU SEDIMENTAIRE ACTUEL D'ORIGINE ALGAIRE

III - ADSORPTION DE  $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ET  $Mn^{2+}$   
PAR UN GEL POLYACIDE ORGANIQUE HETEROGENE

## I - INTRODUCTION

La reconnaissance du rôle joué par la matière organique dans le cycle supergène de nombreux éléments métalliques a suscité un nombre d'études considérable (réf. dans : Ong et al, 1970 ; Schnitzer et Khan, 1972 ; Stevenson et Ardakani, 1972 ; Zunino et al., 1975 ; Jackson et al., 1978. En effet, les processus mettant en jeu la matière organique intéressent des domaines aussi divers que ceux concernant : l'altération des roches, la pédogenèse, la nutrition des plantes, la pollution de l'environnement, la métallurgie.

Dans tous ces domaines, l'intervention de la matière organique tient pour une part au moins, à son aptitude à la complexation, la séquestration d'ions métalliques. En fait, ces propriétés de ligands proviennent de divers groupes fonctionnels appartenant aux composés étudiés.

En ce qui concerne les substances humiques, il a été montré qu'il s'agissait essentiellement des groupes oxygénés acides, carboxyliques et phénoliques (Lewis et Broadbent, 1961 ; Schnitzer et Skinner, 1965). Toute étude des propriétés complexantes des matériaux organiques naturels semble donc avoir pour préalable indispensable, la connaissance de ces groupes acides ; c'est-à-dire, de leurs constantes d'ionisation et de leurs teneurs respectives dans les produits étudiés. Lors d'une telle approche, il faudra aussi tenir compte du caractère de polyélectrolytes que la nature polymérique de ces composés acides leur confère.

Dans ce qui suit, nous développerons cette démarche avant d'aborder le sujet même de cette étude consacrée à la détermination expérimentale : (1) de capacités et (2), de constantes (conditionnelles) de fixation, de diverses espèces métalliques cationiques ( $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ ), par un gel organique d'origine algale.

### A) Dissociation de mono et (homo) poly-acides faibles :

La dissociation, en solution aqueuse, d'un monoacide carboxylique peut être représentée comme suit :



Cet équilibre peut être caractérisé par la constante conventionnelle d'ionisation  $K_0$  telle que :

$$K_0 = \frac{[RCOO^-] [H^+]}{[RCOOH]} \quad (2)$$

Les crochets indiquent que l'on considère ici les concentrations des espèces mentionnées. De ce fait,  $K_0$  n'est pas une constante vraie comme l'est la constante thermodynamique  $K_a$ , obtenue en substituant, dans l'expression (2), les activités aux concentrations. Elle lui est cependant souvent préférée du fait des difficultés fréquemment rencontrées dans la détermination des activités.

Grâce au degré d'ionisation  $\alpha$  défini de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOO}^-] + [\text{RCOOH}]}, \quad (3)$$

et en prenant  $\text{p}K_0 = -\log K_0$ , (4)

l'expression (2) conduit à la relation d'Henderson-Hasselbalch :

$$\text{pH} = \text{p}K_0 - \log [(1 - \alpha)/\alpha] \quad (5).$$

Celle-ci permet une détermination aisée du  $\text{p}K_0$ , du fait de la linéarité de la relation graphique liant les deux autres termes déterminables expérimentalement :  $\text{pH}$  et  $\log (1 - \alpha)/\alpha$ . La connaissance de  $\text{p}K_0$  est essentielle pour caractériser le composé étudié ; puisqu'en confondant activités et concentrations (autrement dit,  $K_0$  et  $K_a$ ), cette constante peut être reliée au changement d'énergie libre standard du processus de dissociation :

$$\text{p}K_0 = 0,434 \Delta G^\circ / RT \quad (6)$$

Dans le cas de polyacides homogènes, outre cette énergie de dissociation, un travail supplémentaire  $\Delta G_{el}$  est rendu nécessaire pour arracher les protons au champ électrostatique créé par les groupes ionisés voisins du polyélectrolyte (Overbeek, 1948 ; Katchalsky et Gillis, 1949). L'intensité de ce champ dépendant du degré d'ionisation  $\alpha$  du produit,  $\Delta G_{el}$  croît aussi avec celui-ci. Finalement, par analogie avec le  $\text{p}K_0$  (constant aux approximations près), des monoacides (relat. 5), on peut caractériser les polyacides à l'aide d'un  $\text{p}K$  dépendant de  $\alpha$ , défini de la manière suivante :

$$\text{p}K = \text{pH} + \log [(1 - \alpha)/\alpha] \quad (7)$$

En effet, on peut écrire, d'après ce qui précède :

$$\text{p}K = 0,434 (\Delta G^\circ + \Delta G_{el}) / RT = \text{p}K_0' + 0,434 \Delta G_{el} / RT, \quad (8)$$

expression dans laquelle  $\Delta G_{el}$  varie avec  $\alpha$ .

Par combinaison des relations (7) et (8), on obtient finalement :

$$\text{pH} = \text{pK}_0' - \log [(1 - \alpha)/\alpha] + 0,434 \Delta G_{el}/RT \quad (9)$$

(Nagasawa, 1971).

Cette équation diffère de celle d'Henderson-Hasselbalch (relat. 5), par la présence du dernier terme dépendant de  $\alpha$ . A cause de celui-ci, il ne semble pas possible d'obtenir, avec les polyélectrolytes homogènes, dans une représentation graphique, une relation linéaire liant le pH à  $(1 - \alpha)/\alpha$ , comme cela était le cas avec les monoacides. Une telle linéarité est cependant souvent observée expérimentalement. Par contre, la pente de la droite obtenue est alors plus forte. Pour tenir compte de ce phénomène, et afin de pouvoir étendre l'application de l'expression (5) à cette nouvelle classe de composés, il faut donc y introduire un paramètre supplémentaire  $n_0$ . On obtient ainsi, la relation d' "Henderson-Hasselbalch modifiée" :

$$\text{pH} = \text{pK}_0' - n_0 \log [(1 - \alpha)/\alpha] \quad (10)$$

(Katchalsky et Spitnik, 1947).

Comme le montre la comparaison des équations (9) et (10), la valeur prise par  $n_0$  (généralement :  $1 < n_0 \leq 2$  ; Gregor et al., 1955), reflète l'importance du potentiel électrostatique. Or, l'influence qu'à celui-ci sur la dissociation du polyacide dépend de la force ionique du milieu. En effet, l'addition d'un électrolyte neutre dans celui-ci provoque un déplacement des protons retenus au voisinage du polyion par le champ électrostatique. Ceci a pour conséquence, une diminution de la constante  $n_0$ , qui tend vers 1, lorsque la force ionique s'élève.

Finalement, la dissociation d'un homopolyacide peut donc être décrite à l'aide de deux constantes  $\text{pK}_0'$  et  $n_0$ , dépendant, évidemment du composé étudié, mais aussi, de sa concentration dans le milieu et de la force ionique de ce dernier (Gregor et al., 1955).

### B) Cas des polyélectrolytes naturels

Dans le cas des substances polymériques complexes telles que les substances humiques, la relation liant le pH au taux de neutralisation  $\alpha$  renferme une information encore plus complexe puisque sont alors à prendre en compte :

- (1) le potentiel électrostatique,
- (2) l'existence de groupes ionisables différents (carboxyliques, phénoliques) et
- (3), au sein de ces diverses familles fonctionnelles de groupements ayant des constantes d'ionisation intrinsèques différentes (Gamble, 1970).

### C) Modifications conformationnelles des polyélectrolytes

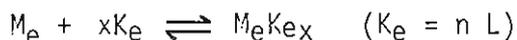
Aux divers facteurs rappelés ci-dessus s'ajoute aussi un paramètre conformationnel. Celui-ci dépend de la force ionique du milieu, du degré d'ionisation  $\alpha$  du polymère et des espèces qu'il a fixées (Overbeek, 1948 ; Nagasawa et al., 1965). Son importance est particulièrement soulignée dans les travaux portant sur les polypeptides et les protéines où elle est aisément mise en évidence lors de la titration potentiométrique de ces composés (Mandel, 1970 ; Nagasawa, 1971). Katchalsky (1951) qualifie de mécano-chimiques de tels systèmes qui sont susceptibles de transformer une énergie chimique d'ionisation en travail mécanique. Il sont supposés reproduire ainsi, le fonctionnement physico-chimique des muscles.

Enfin, dans le domaine sédimentaire, Picard et Felbeck (1976), reprenant des arguments exposés par Ong et Bisque (1968), relie les changements de propriétés des humates de fer aux modifications structurales imposées par la diversité de forme des complexes créés.

### D) Propriétés de ligands des polyélectrolytes naturels

Si l'on désire aborder l'étude des propriétés de ligand des composés organiques sédimentaires, d'autres difficultés surgissent encore. (1) La correspondance stoechiométrique entre les divers groupes fonctionnels de la matière organique et les espèces fixées est loin d'être clairement établie (Stevenson et Ardakani, 1972 ; Manning et Ramamoorthy, 1973). Il faut alors, pour proposer un modèle réactionnel, faire des hypothèses sur la nature des complexes formés. (2) Au niveau des schémas réactionnels eux-mêmes, on peut distinguer deux tendances générales. La première est celle des complexes successifs conduisant, à partir d'un cation Me et de divers groupes fonctionnels L appartenant à la même macromolécule, à des complexes que l'on peut formuler  $MeL$ ,  $MeL_2$ ,  $MeL_3$ .... (Stevenson et al., 1973 ; Stevenson, 1977 ; Takamatsu et Yoshida, 1978).

La seconde considère la réaction en une seule étape de l'espèce fixée avec l'ensemble des groupes participant à sa fixation :



(Szalay, 1957 ; Gamble et al., 1970 ; Zunino et Martin, 1977 ; Disnar, 1981).

Les charges respectives du cation  $M_e$  et du site polydenté  $K_e$  sont omises dans ce schéma, et  $x$  est égal à 1 dans le cas le plus simple de la formation de complexes mononucléaires (par rapport au métal). Dans ce cas, ce processus est, dans sa formulation, équivalent à un mécanisme d'adsorption selon le modèle de Langmuir (Szalay, op. cit.). Il revient à négliger, par exemple lors de la chélation d'un cation  $M_e$  par un ligand bidenté  $K_e = 2 L$ , la formation du composé intermédiaire  $MeL$  par rapport au produit final  $MeL_2 = MeK_e$ . Ceci est justifié par la nature purement transitoire du complexe  $MeL$ . En effet, ainsi que cela est communément admis, la seconde étape du mécanisme réactionnel considéré est certainement largement facilitée par son caractère intramoléculaire, par rapport à la première, intermoléculaire, qui joue donc le rôle de facteur limitant du processus. La conséquence de ceci est que, par rapport au premier modèle réactionnel évoqué (complexes successifs), l'importance n'est plus mise, ici, sur les propriétés intrinsèques des sites de fixation, mais sur l'interdépendance de sites voisins susceptibles de fixer collectivement une même entité ; c'est-à-dire, sur l'existence de centres actifs (= sites chélatants = sites polydentés).

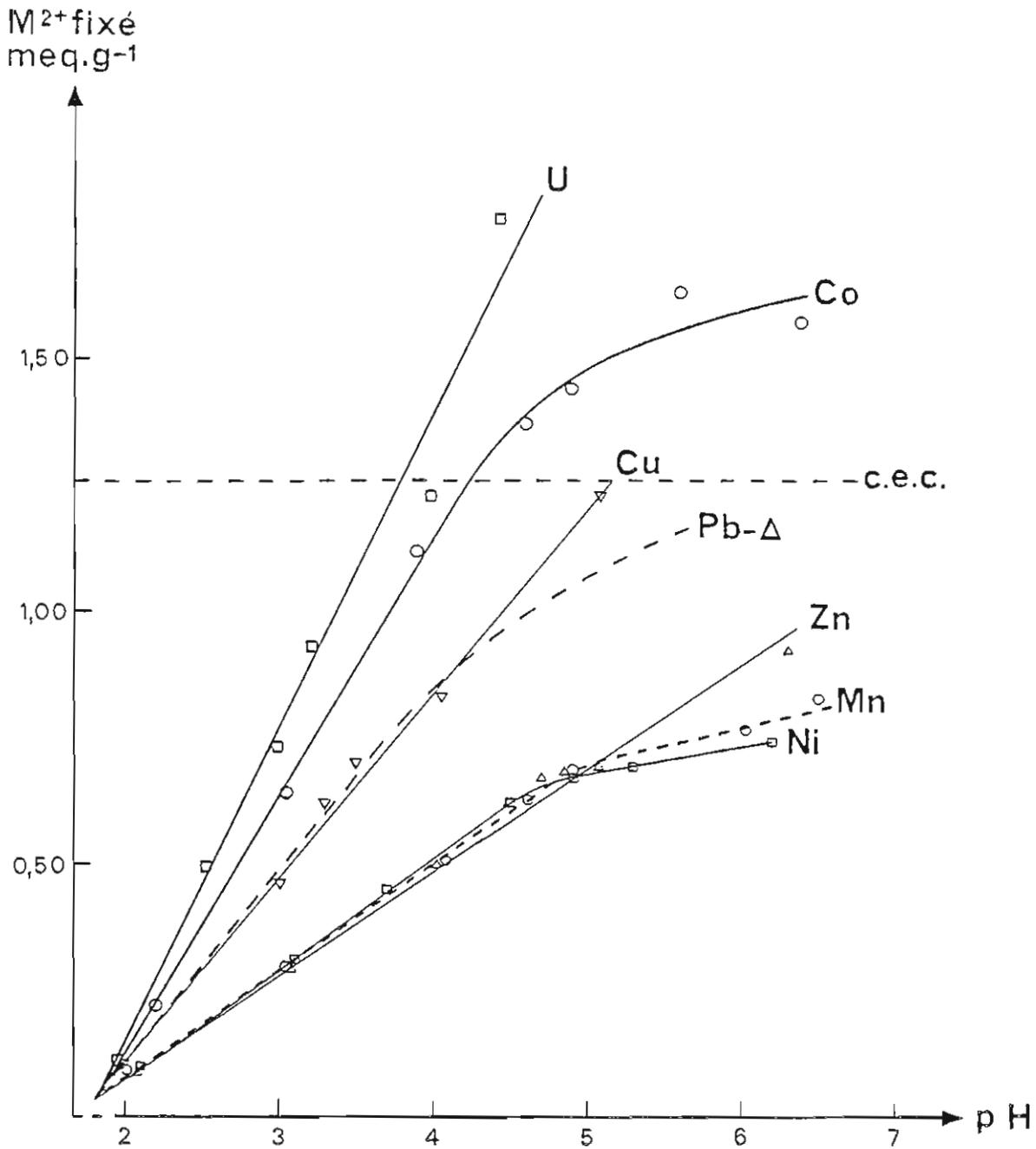


FIGURE 1 :

Fixation de diverses espèces cationiques, par la matière organique algale, en fonction du pH (d'après Disnar, 1981).

Courbe Pb - Δ : obtenue par correction de la courbe expérimentale pour prendre en compte une vraisemblable précipitation parasite de sulfate de plomb (cf. : article de référence).

| Cation testé                  | Caractéristiques principales des courbes de fixation en fonction du pH (a) |   | Données calculées (b)                     |                      |
|-------------------------------|--|---|---|----------------------|
|                               | Pente (meq.g <sup>-1</sup> )/[u.pH] <sup>-1</sup>                          | Palier de fixation (meq.g <sup>-1</sup> ) | N <sub>T</sub> (c) (meq.g <sup>-1</sup> ) | pK <sub>O</sub> '(d) |
| Zn <sup>2+</sup>              | 0,205  | n.d.                                      | 0,72                                      | 3,41                 |
| Mn <sup>2+</sup>              | 0,210  | ≈ 0,75                                    | 0,73                                      | 3,37                 |
| Ni <sup>2+</sup>              | 0,215  | ≈ 0,75                                    | 0,75                                      | 3,40                 |
| Cu <sup>2+</sup>              | 0,360  | n.d.                                      | 1,26                                      | 3,44                 |
| Pb <sup>2+</sup>              | 0,380  | ≈ 1,25                                    | 1,32                                      | 3,48                 |
| Co <sup>2+</sup>              | 0,510  | ≈ 1,7                                     | 1,77                                      | 3,50                 |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | 0,620  | n.d.                                      | 2,16                                      | 3,50                 |

TABLEAU 1 :

Données obtenues à partir des courbes de fixation, en fonction du pH, de diverses espèces cationiques sur la matière organique algale.

(a) voir figure 1

(b) A l'aide de la relation liant linéairement la capacité de fixation au pH, en utilisant la valeur de n<sub>0</sub>(= 2) obtenue avec les ions Cu<sup>2+</sup>

(c) Capacité de fixation maximale

(d) A comparer avec la valeur (3,44) obtenue par ailleurs, avec les ions Cu<sup>2+</sup>.

## II - CAPACITES ET CONSTANTES DE FIXATION D'ESPECES METALLIQUES CATIONIQUES PAR UNE MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE D'ORIGINE ALGAIRE.

Le présent article constitue le 3ème volet de l'étude que nous avons entreprise sur l'aptitude d'une matière organique sédimentaire d'origine algale à fixer des métaux. Le premier volet était consacré à l'isolement, la purification et la caractérisation de la matière organique (Disnar et Trichet, 1981), et le second, à la fixation d'espèces métalliques cationiques et anioniques sur ce même produit (Disnar, 1981). La discussion qui suit sur les capacités de fixation d'espèces métalliques cationiques constituant un complément de l'interprétation de résultats déjà présentés dans le second mémoire cité, seules les données et conclusions essentielles nécessaires à notre propos seront rappelées ici. Le développement proposé s'appuie sur les connaissances acquises sur les polyélectrolytes naturels résumées dans l'introduction de cette étude. D'autre part, les "capacités de fixation" ne mettant pas en évidence la réelle sélectivité de la matière organique pour les espèces métalliques testées, nous avons tenté de déterminer leurs constantes respectives, de fixation par celle-ci. Pour ce faire, nous avons recherché une méthode simple, tentant de tenir compte de la complexité du produit organique étudié et des inconnues concernant les complexes formés.

### A) Capacité de fixation de $UO_2^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Co^{2+}$ et $Mn^{2+}$ par la matière organique algale

#### 1°) RESULTATS PRECEDEMMENT OBTENUS

Un des principaux résultats de notre précédente étude (Disnar, 1981) est rappelé par la figure 1. Les courbes qui y figurent représentent la variation de la quantité d'espèces métalliques fixées par la matière organique algale, en fonction du pH du milieu. La présence, dans celui-ci d'un fort excès du cation étudié, permet d'affirmer que le métal occupe tous les centres actifs qui lui sont disponibles dans les conditions où l'on opère ; d'où l'utilisation de l'expression de "capacité de fixation".

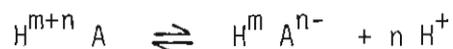
Les caractéristiques principales des courbes de fixation sont reportées dans le tableau 1. Malgré les différences observées, elles présentent toutes une même allure générale :

- (1) début de la fixation à un pH voisin de 2,
- (2) augmentation linéaire suivant l'élévation du pH, et
- (3), existence d'un palier exprimant l'occupation de tous les sites disponibles pour le cation étudié dans la gamme des pH acides. Ce palier, représentant donc

une "capacité de fixation maximale", n'a de fait été atteint, qu'avec les éléments ne formant pas de complexes hydroxylés lorsque le pH du milieu approche la neutralité ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ).

Les résultats que nous venons de rappeler (et d'autre encore, D., 1981) nous avaient conduits à retenir le schéma réactionnel général suivant :

(1) Ionisation de groupes acides carboxyliques :



(2) Complexation avec intervention d'ions carboxylates et déplacement de  $m \text{H}^+$  aux dépens de groupes protoniques initialement non-ionisés (carboxyliques ou autres) :



#### 2°) IONISATION du GEL ORGANIQUE ALGAIRE

*D'après le mécanisme rappelé ci-dessus, le nombre de centres actifs ( $\text{H}^m \text{A}^{n-}$ ) disponibles pour un cation donné, est donc subordonné au degré d'ionisation  $\alpha$ , de l'ensemble des sites carboxyliques (1ère étape).*

Reprenant ce que nous avons exposé dans l'introduction et considérant que nous avons utilisé un fort excès ( $\text{C}_0 = 10^{-2}$  equiv.  $\text{l}^{-1}$ ) d'ions métalliques fortement complexables, nous pouvons supposer que ceux-ci déplaçaient totalement les ions  $\text{H}^+$  du voisinage du gel. De plus, considérant la faiblesse relative de la capacité d'échange cationique (C.E.C. = 1,27 meq.g $^{-1}$ ) de la matière organique algale (insoluble) par rapport à celle de certains polymères synthétiques (Gregor et al., 1955), celle-ci ne devrait créer qu'un faible potentiel électrostatique. Il se peut cependant que celui-ci soit localement important si la distribution des groupes ionisables est très hétérogène.

Quoiqu'il en soit, on peut, à priori supposer que les conditions dans lesquelles ces expériences de fixation ont été réalisées sont comparables à celles qui auraient été obtenues dans un milieu présentant un fond ionique important. En pareil cas, la constante  $n_0$  de l'équation d'Henderson-Hasselbalch s'appliquant à un polyacide homogène doit tendre vers 1. En présence d'un matériau hétérogène tel que celui que nous étudions, une valeur plus élevée ( $1 \leq n_0 \leq 2$ ) est attendue, en liaison avec la diversité de force des groupes acides du matériau étudié. Il s'agit ici essentiellement de groupes carboxyliques, la matière

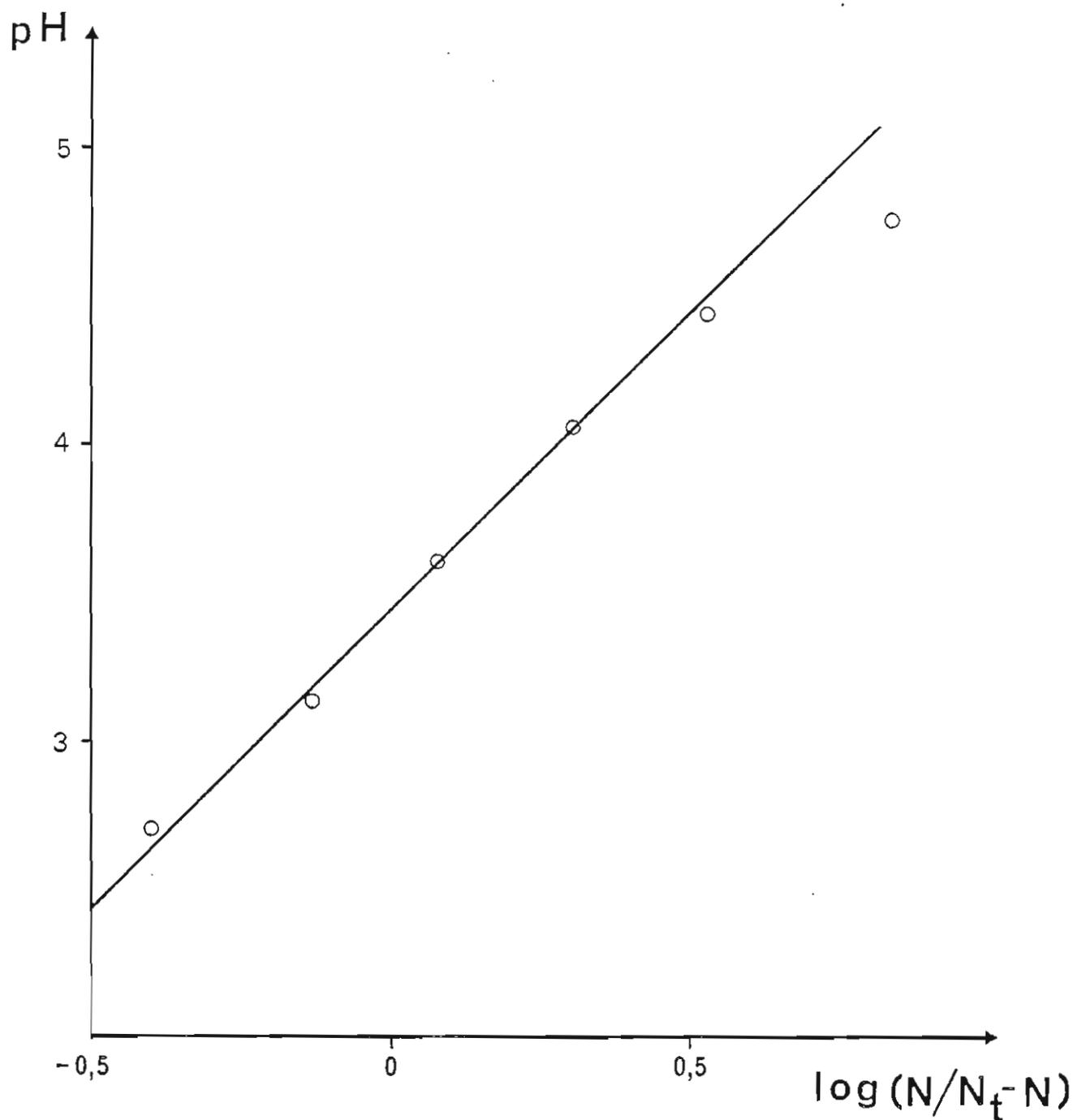


FIGURE 2 :

Extension de la relation d'Henderson-Hasselbalch à la complexation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par la matière organique algale.

$N$  = capacité de fixation

$N_t$  = capacité de fixation maximale.

organique algaire ne contenant pas (ou très peu) de groupes phénoliques. Le degré d'ionisation  $\alpha$  représente alors, la fraction de sites carboxyliques ionisés au pH correspondant, c'est-à-dire, ceux ayant un pK inférieur à la valeur du pH. Réciproquement, le nombre de groupes acides non-ionisés ( $pK > pH$ ) est proportionnel à  $1 - \alpha$ .

### 3) RELATION ENTRE DEGRE D'IONISATION ET CAPACITE DE FIXATION

La proportionnalité évoquée ci-dessus, entre  $\alpha$  et la capacité de fixation d'un cation donné, à un pH fixé, permet alors de formuler la relation d'Henderson-Hasselbalch de la manière suivante :

$$pH = pK'_0 + n_0 \log \left( \frac{N}{N_T - N} \right)$$

avec  $N_T$  = capacité de fixation maximale (palier des courbes de fixation)

$N$  = capacité de fixation au pH donné.

Comme le montre la figure 2, cette relation est bien vérifiée dans le cas des ions  $Cu^{2+}$ , au moins en ce qui concerne la partie centrale de la courbe obtenue.

Les données (pH et N) utilisées pour établir celle-ci proviennent de la courbe de la figure 1 correspondant à cet élément ; pour  $N_T$ , une valeur égale à la C.E.C. de la matière organique algaire insoluble a été retenue. Ceci semble raisonnable si l'on admet, comme d'autres auteurs l'on déjà fait, que les ions  $Cu^{2+}$  forment des complexes 2 : 1 (Gregor et al., 1955 ; Gamble et al., 1970 ; Stevenson, 1977). D'ailleurs, la courbe de fixation des ions  $Cu^{2+}$  est pratiquement confondue avec celle des ions  $Pb^{2+}$ , au moins en ce qui concerne la partie linéaire ascendante de celle-ci (figure 1). Or, le palier de saturation atteint par cette dernière correspond à la C.E.C. de la matière organique insoluble. Le plomb n'a cependant pas été choisi pour ce test du fait de la formation parasite de sulfate de plomb précédemment signalée (D., 1981); celle-ci introduit en effet une imprécision dans les résultats concernant cet élément. N'ont pas été choisis non plus, les éléments avec lesquels un palier de fixation maximale est atteint expérimentalement, celui-ci ne permettant qu'une estimation assez grossière de la valeur de  $N_T$  correspondante (figure 1, tableau 1).

4) CAPACITE DE FIXATION

Si l'on considère maintenant la fonction de N :  $\text{Log}_e \left( \frac{N}{N_T - N} \right)$

Celle-ci admet au voisinage de  $N = N_T/2$ , le développement limité suivant :

$$\text{Log}_e \left( \frac{N}{N_T - N} \right) = 2 \left( \frac{N - N_T/2}{N_T/2} \right) + \frac{2}{3} \left( \frac{N - N_T/2}{N_T/2} \right)^3 + \frac{2}{5} \left( \frac{N - N_T/2}{N_T/2} \right)^5 + \dots$$

dont tous les termes, excepté le premier, sont négligeables au voisinage de  $N_T/2$ . On peut donc, ne conserver que celui-la et l'introduire dans l'équation d'Henderson-Hasselbalch à la place de l'expression :  $\log_{10} \left( \frac{N}{N_T - N} \right)$  soit :

$$2 \left( \frac{N - N_T/2}{N_T/2} \right) = \frac{2,3}{n_0} (\text{pH} - \text{p}K'_0)$$

Après réarrangement, on obtient :

$$N = \frac{2,3 N_T}{4 n_0} \text{pH} - \frac{2,3 N_T}{4 n_0} \text{p}K'_0 + \frac{N_T}{2}$$

La relation obtenue, reliant linéairement N au pH, explique la forme des courbes de fixation que nous avons obtenues (figure 1), du moins en ce qui concerne leur partie linéairement ascendante. L'existence de celle-ci apporte une justification supplémentaire à notre approximation (restriction au premier terme du développement limité). Le calcul montre d'ailleurs que lorsque N est égal à  $\frac{N_T}{4}$  ou  $\frac{3N_T}{4}$ , cette approximation ne provoque qu'une erreur relative de 10 % sur la valeur réelle calculée de  $\text{Log}_e \frac{N}{N_T - N}$ .

On peut maintenant, à l'aide de la relation ci-dessus, de la pente des courbes expérimentales de la figure 1 et de la valeur de  $n_0$ , obtenue avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , mais supposée uniquement dépendante de la nature du gel organique et des conditions opératoires (forte concentration d'espèces complexables), calculer les valeurs de  $N_T$  pour les différents éléments testés.

Celles-ci sont données dans le tableau 1. La bonne correspondance des valeurs trouvées avec celles obtenues expérimentalement (palier), ainsi que la similitude des valeurs obtenues pour  $pK'_O$  ( $pK'_O = pH$  lorsque  $N = N_T/2$ ), justifient notre raisonnement.

Il faut noter aussi, que le paramètre conformationnel mentionné dans l'introduction semble négligeable ici. En effet, comme nous l'avons déjà signalé (D., 1981), la fixation d'espèces cationiques divalentes telle qu'elle a été effectuée dans ce cas, gêne l'extension des chaînes moléculaires normalement favorisée par l'ionisation des groupes acides (et donc, par l'élévation du pH).

Cette démonstration confirme l'importance du rôle attribué aux groupes anioniques dans le processus de fixation d'espèces cationiques et justifie la distinction de deux étapes indépendantes dans celui-ci. La première dépend uniquement des propriétés intrinsèques du matériau étudié et des conditions opératoires (ionisation de groupes protoniques acides). La seconde prend en compte la nature du cation testé (complexation).

#### B) Constantes de fixation

L'étude "in situ" de la formation de complexes organométalliques étant rendue quasiment impossible du fait de la multiplicité des interactions existant dans les milieux naturels, de très nombreux auteurs (réf. dans Schnitzer et Khan, 1972 ; Stevenson et Ardakani, 1972) ont déterminé des constantes de fixation par des voies strictement expérimentales mettant en jeu des produits purifiés et des milieux de composition simple. Malgré ces restrictions, le problème posé reste d'un abord rendu très difficile par la complexité même des produits étudiés, tel que nous l'avons rappelé en introduction. Les données finalement obtenues ne sont donc que des constantes apparentes, dépendant des conditions opératoires. Ce sont de telles constantes conditionnelles que nous avons recherchées pour la matière organique algale et les divers cations métalliques précédemment employés.

Dans ce but, nous nous sommes basés sur le schéma réactionnel rappelé plus haut et sur la correspondance signalée de la seconde étape (complexation) de ce processus avec le modèle d'adsorption de Langmuir, lorsque l'on opère à pH constant.

En effet, soit  $N$ , la capacité de fixation au pH considéré et  $C$ , le nombre de sites occupés au même pH, on peut écrire :

$$C = [MA^{(m+n-2)^-}], \quad N = [H^m A^{n-}] + [MA^{(m+n-2)^-}]$$

La loi d'action de masse correspondant à l'équilibre d'adsorption peut alors s'écrire :

$$K_C = \frac{[C] [H^+]^m}{[N - C] [M^{2+}]}$$

En prenant  $k = \frac{K_C}{[H^+]^m}$  = constante à pH fixé ; on obtient, après

réarrangement, l'expression suivante :

$$\frac{1}{[M^{2+}]} = \frac{(k.N)}{C} - k$$

Celle-ci correspond bien à l'équation d'adsorption de Langmuir, mise sous une forme linéaire permettant une détermination aisée des constantes caractéristiques :  $k$  et  $(k.N)$ . Le produit  $(k.N)$  correspond au facteur d'enrichissement géochimique (G.E.F.) défini par Szalay (1957). La valeur de ce G.E.F. est égale à la pente de la tangente à la courbe isotherme-iso pH à l'origine. De ce fait, il représente la valeur limite prise par le rapport : Me fixé/Me libre en solution, lorsque la concentration de celui-ci tend vers 0. Le G.E.F., dépendant à la fois de la constante de fixation ( $k$ ) et du nombre maximal de sites disponibles pour l'espèce étudiée ( $N$ ), donne une bonne image de l'affinité du produit testé pour celle-ci. Il peut d'ailleurs être directement significatif dans les milieux naturels où les concentrations en éléments en traces sont généralement faibles. C'est pour cette raison, que nous n'avons employé que de faibles teneurs d'ions métalliques lors des expérimentations dont nous présentons les résultats ci-après. En opérant ainsi, nous espérons aussi :

- (1) ne toucher que les centres actifs les plus réactifs et les plus similaires possible,
- (2) limiter au maximum les modifications conformationnelles que peut entraîner la formation de chélates,
- (3) minimiser les variations de pH qui peuvent se produire du fait de la chélation, afin de pouvoir considérer celui-ci comme constant, et enfin,
- (4) rendre négligeable toute formation possible de complexes minéraux pouvant entacher d'erreur les résultats. En ce sens, le fait d'opérer à pH acide ( $\approx 4$ ),

doit être favorable, en empêchant toute formation de complexes hydroxylés ou carbonatés, dans le milieu.

1°) METHODES EXPERIMENTALES

a) Matériau organique utilisé :

Comme nous l'avons déjà signalé, les conditions d'obtention, de purification et les résultats d'analyse du matériau d'origine algairé employé pour ces expériences ayant déjà fait l'objet d'une publication (Disnar et Trichet, 1981), ne seront pas développés ici. Le produit utilisé était désigné dans cette précédente étude, sous la référence M.8.

Seule la fraction insoluble (M.O.I.) a été utilisée pour ces expériences, la fraction soluble (M.O.S.  $\approx$  20 % du produit total ; non-réactive vis-à-vis des cations ayant été éliminée par une série de lavages à l'eau bidistillée.

La matière organique insoluble (M.O.I.), récupérée par filtration (filtres Mitex en téflon ;  $\emptyset$  des pores : 5  $\mu$ m) a finalement été lyophilisée.

Sa composition élémentaire était :

C = 45,50 % ; H = 6,40 % ; O = 34,30 % ; N = 6,84 % ; S = 0,57 %,

et sa capacité d'échange cationique (C.E.C. = acidité faible ; déterminée par titration conductimétrique), était de 1,21 meq.g<sup>-1</sup>.

b) Détermination des constantes de fixation :

Dans 8 béchers de 50 ml de contenance, on pèse précisément 50 mg de produit organique, puis ajoute 5 ml d'une solution 0,1 M de NaClO<sub>4</sub> et un volume V = 0 ; 5..., 20 ml d'une solution 10<sup>-4</sup>M du sel métallique étudié (chlorure dans tous les cas, sauf pour l'uranium pour lequel on a utilisé le nitrate d'uranyle). On complète ensuite à 50 ml avec de l'eau bidistillée et agite de temps à autre. Après 3 à 4 h de contact, on filtre, dans une cellule de filtration sous pression Millipore, sur des filtres Mitex, en téflon ( $\emptyset$  des pores 5  $\mu$ m). Le pH est mesuré dans le filtrat à l'aide d'un pH-mètre Orion 801. Le métal non-adsorbé est dosé dans le surnageant par absorption atomique, sauf l'uranium qui a été dosé par activation neutronique, après évaporation de 5 ml de solution dans des nacelles en aluminium pur (limite de détection 0,2  $\mu$ g/5 ml).

c) Dosage des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par électrode spécifique

Un dosage des ions  $\text{Cu}^{2+}$  libres dans le surnageant a aussi été effectué à l'aide d'une électrode spécifique de ces ions (Orion ; modèle 94-29), afin de vérifier l'absence de toute complexation. Pour ce faire, il a cependant été nécessaire de modifier la composition du milieu par ajout d'un tampon de force ionique :  $\text{NaNO}_3$ , 5 M ; 0,4 ml pour 20 ml de solution finale; le filtrat étant finalement dilué d'un facteur 2. Ces opérations, rendues nécessaires par l'absence de stabilisation du potentiel dans le milieu initial, ont été effectuées d'après les notifications d'utilisation de l'électrode établies par le constructeur. Celles-ci ont alors été suivies en tout point. Une gamme étalon d'ions cuivriques a été préparée dans un milieu de même force ionique que celui des échantillons testés.

d) Influence du pH et de la force ionique du milieu sur la fixation des ions  $\text{Cu}^{2+}$

Afin de suivre l'influence (1) du pH et (2), de la force ionique du milieu sur la fixation des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , le mode opératoire décrit plus haut (b) a été modifié par addition dans tous les béchers d'une même série, d'un volume égal : (1) de solution de soude et (2), d'une solution de perchlorate de sodium plus concentrée que celle utilisée pour la première expérience. De la soude était aussi ajoutée dans le second cas, pour neutraliser l'excès d'acidité dû au perchlorate de sodium et probablement, principalement aux protons déplacés du voisinage du polyélectrolyte par les ions  $\text{Na}^+$  présents dans le milieu en forte concentration.

e) Produits utilisés

Tous les produits utilisés pour cette étude étaient de qualité "pour analyses".

f) Spectroscopie infra-rouge

Les données infra-rouge ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre I.R. à transformées de Fourier (Brucker), par soustraction pondérée du spectre de la M.O. pure de ceux des produits organo-métalliques.

Les échantillons étaient préparés sous la forme de pastilles de KBr (3 mg de produit et 250 mg de KBr).

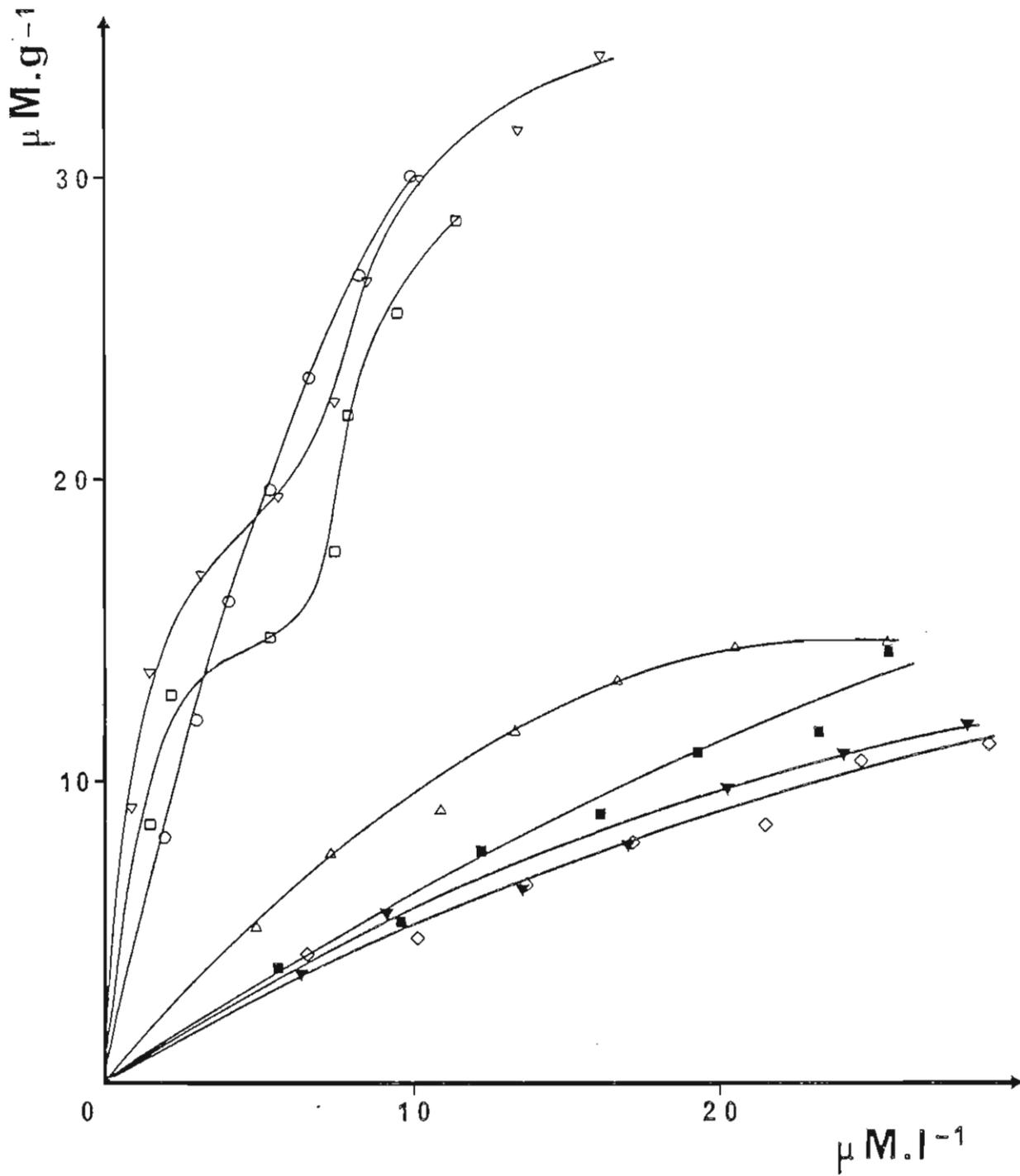


FIGURE 3 :

Adsorption de diverses espèces cationiques par la matière organique algale :

$M_e$  fixé vs  $M_e$  libre dans le surnageant.

(  $\circ$  = Cu ;  $\nabla$  = Pb ;  $\square$  = Zn ;  $\blacksquare$  = Ni ;  $\blacktriangledown$  = Co ;  $\diamond$  = Mn)

| cation testé | pH (a) | Méthode employée (b) | Coefficient de corrélation | $k$ ( $M^{-1}.l$ ) | Erreur Std sur $k$ | G.E.F. (c) | Erreur Std sur le G.E.F. | log $k$ | $\Delta \bar{v}$ (d) (n m) |
|--------------|--------|----------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|------------|--------------------------|---------|----------------------------|
| $Cu^{2+}$    | 3,75   | (1)                  | 0,999                      | $48 \times 10^3$   | $1 \times 10^3$    | 4550       | 26                       | 4,68    | 200                        |
|              |        | (2)                  | 0,999                      | $46 \times 10^3$   | $6 \times 10^3$    | 4600       | 90                       | 4,66    |                            |
| $Zn^{2+}$    | 3,77   | "                    | 0,992                      | $40 \times 10^3$   | $7 \times 10^3$    | 1270       | 67                       | 4,60    | 195                        |
| $Co^{2+}$    | 3,78   | "                    | 0,987                      | $16 \times 10^3$   | $7 \times 10^3$    | 620        | 43                       | 4,20    | 182                        |
| $Ni^{2+}$    | 3,79   | "                    | 0,988                      | $13 \times 10^3$   | $6 \times 10^3$    | 690        | 46                       | 4,11    | 185                        |
| $Mn^{2+}$    | 3,75   | "                    | 0,997                      | $7,6 \times 10^3$  | $3 \times 10^3$    | 500        | 18                       | 3,98    | 182                        |
| $Pb^{2+}$    | 3,75   | "                    | n.d.                       | n.d.               | n.d.               | > 13500(e) | n.d.                     | n.d.    | 190                        |
| $UO_2^{2+}$  | 3,74   | "                    | n.d.                       | n.d.               | n.d.               | > 9500(e)  | n.d.                     | n.d.    | 215                        |

TABLEAU 2 :

Adsorption de diverses espèces cationiques sur la matière organique algale : résultats obtenus par régression linéaire.

- (a) Valeur moyenne.
- (b) (1) dosage effectué à l'aide d'une électrode spécifique  
 (2) dosage effectué par adsorption atomique
- (c) Facteur d'enrichissement géochimique, d'après Szalay (1957).
- (d) Intervalle séparant les deux bandes d'absorption (S et AS) des groupes  $COO^-$  en I-R.
- (e) Valeurs obtenues par extrapolation d'après des courbes  $Me \text{ fixé}/Me \text{ libre} = f (Me \text{ libre})$ .

g) Calculs

Les teneurs en métal fixées ont été calculées par différence entre la concentration initiale dans le milieu et la teneur finale de métal libre dosé dans le surnageant. Les constantes recherchées ont été obtenues par régression linéaire par la méthode des moindres carrés.

2°) RESULTATS ET DISCUSSION :

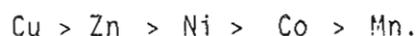
Les résultats des expériences de fixation - adsorption sont présentés dans la figure 3 et dans le tableau 2.

Les valeurs de pH indiquées sont les valeurs moyennes obtenues au cours des expérimentations. Les variations observées de celui-ci seront discutées plus loin.

Contrairement aux courbes représentatives de l'adsorption de  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  qui ont l'allure classique des isothermes-iso pH de Langmuir, celles obtenues avec  $UO_2^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  présentent un point d'inflexion.

a) Cas de  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  :

Tout d'abord, en ce qui concerne l'expérience conduite avec les ions  $Cu^{2+}$  à pH  $\approx$  3,75, la bonne correspondance des résultats obtenus par électrode spécifique et absorption atomique (tableau 2) atteste l'absence de complexes organiques (ou minéraux) dans le milieu, la première méthode n'étant sensible qu'aux ions  $Cu^{2+}$ . Il ne semble donc pas y avoir de solubilisation de composés organiques pouvant fausser notablement les résultats. Ce test positif n'a, cependant pas une valeur absolue, puisqu'un tampon de force ionique ( $NaNO_3$ ) a dû être ajouté au milieu, préalablement aux mesures potentiométriques. Mais, comme nous le verrons plus loin, le changement de force ionique qui s'en suit, n'a pas pu vraisemblablement, déplacer totalement ces complexes éventuels ; cette possible décomplexation devant, par ailleurs, être plus ou moins compensée par une légère augmentation du pH (qui passe de 3,75 à 4 - 4,2), due à la dilution des solutions testées. L'affinité de la matière organique algale pour les 5 cations cités peut être appréciée par la valeur de leurs G.E.F. respectifs qui permet de les classer de la manière suivante :



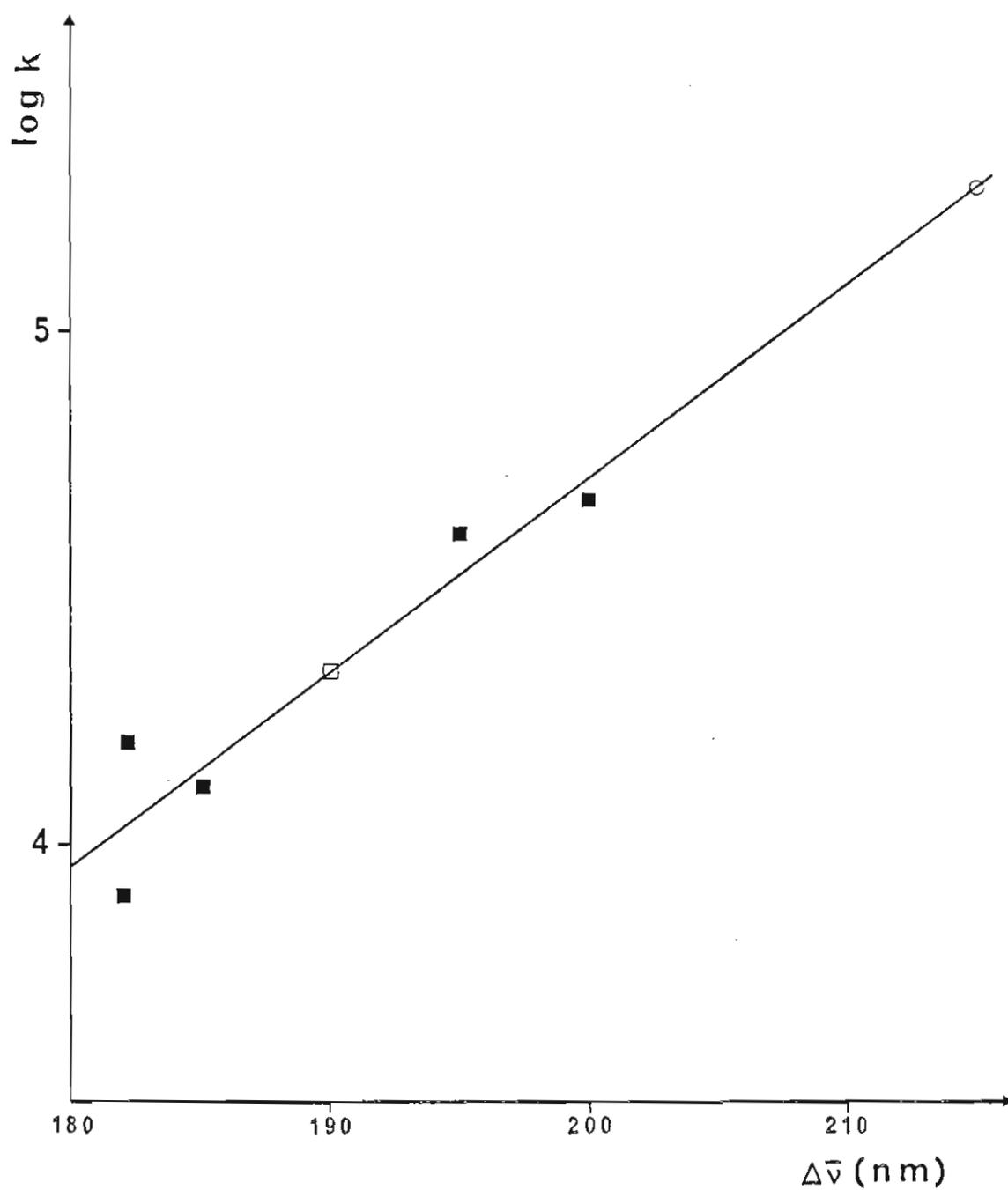


FIGURE 4 :  
Relation log k -  $\Delta\bar{\nu}$

(explications dans le texte)

□, ○ : situations respectivement attendues pour le plomb et l'uranium d'après les valeurs de  $\Delta\bar{\nu}$  trouvées pour ces deux éléments.

Un ordre différant quelque peu, mais d'une manière peu significative étant donné les erreurs de mesure, est obtenu si l'on considère les constantes de fixation  $k$ . On doit, dans ce cas, intervertir le cobalt et le nickel. Cette série correspond à celle observée par Van Dijk (1967) avec des acides humiques et les mêmes cations divalents, (plus le fer II) :  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$ ; mais elle diffère de celle d'Irving-Williams (1948) souvent citée par les géochimistes et fréquemment retrouvée par ceux-ci :



Ces dissemblances peuvent provenir des différences de conditions opératoires et/ou des produits testés. Elles sont marquées ici, par le changement de position de  $\text{Zn}^{2+}$  dans la série, le fer II n'ayant pas été testé. En ce qui concerne le zinc, des résultats très divergents ont souvent été observés avec cet élément (Stevenson et Ardakani, 1972), parfois même, par les mêmes expérimentateurs. Ainsi, Matsuda et Ito (1970) ont pu relier l'augmentation de la constante de fixation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  par des composés humiques, au degré d'humification des sols dont ceux-ci provenaient.

La grande diversité des conditions opératoires (pH, force ionique, concentration d'espèces métalliques...) dans lesquelles divers auteurs ont déterminé des constantes de complexation, essentiellement avec des composés humiques, rend toute comparaison plus approfondie trop hasardeuse pour être poursuivie.

Cependant, la spectroscopie infra-rouge offre un moyen de tester nos résultats. En effet, l'augmentation du caractère covalent des liaisons  $\text{RCOO-M}$  avec la stabilité des complexes impliqués se traduit par un déplacement, dans des sens opposés, des bandes symétrique et antisymétrique d'absorption I-R du groupe carboxylate (Condrate et Nakamoto, 1965 ; Vinkler et al., 1976). La valeur de l'intervalle séparant ces deux bandes ( $\Delta\bar{\nu}$ , en  $\text{nm}$ ) a été déterminée avec les produits obtenus lors des expériences de mesure de capacité de fixation (D., 1981). Elles sont reportées dans la dernière colonne du tableau 2.

Ces valeurs de  $\Delta\bar{\nu}$  peuvent être comparées au  $\log k$  trouvé avec le cation correspondant, ces deux grandeurs étant alors cohérentes avec des énergies. La relation graphique obtenue est représentée dans la figure 4. La linéarité de celle-ci n'est pas prouvée, mais la correspondance  $\log k - \Delta\bar{\nu}$  semble l'être malgré la différence des conditions ayant permis l'obtention de l'une et l'autre série de produits :

(1) respectivement, forte et faible teneur de métal, et  
(2) matière organique provenant de 2 mats algaires différents (M 300 et M 8)  
mais cependant comparables (Disnar et Trichet, 1981).

b) UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup>

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées dans le but d'expliquer l'allure des courbes d'adsorption obtenues avec ces deux cations.

La première concerne le plomb seul. En effet, nous avons précédemment signalé l'impossibilité d'éliminer totalement les sulfates lors de la purification de la matière organique algairale (Disnar et Trichet, 1981). Ceux-ci étaient vraisemblablement la cause d'une précipitation (ou d'une adsorption anormale des ions Pb<sup>2+</sup> dès pH 2.

Dans le cas présent, la teneur de plomb "adsorbé", dépasse déjà 10<sup>-5</sup> M.g<sup>-1</sup> lorsque la concentration de Pb<sup>2+</sup> libre est de 10<sup>-6</sup> M.l<sup>-1</sup>. Le produit de solubilité de PbSO<sub>4</sub> étant de 10<sup>-7,8</sup> (25° ; force ionique = 0. In : Sillen et Martell, 1964), il faudrait une concentration de sulfates libres supérieure à 1,5 g.l<sup>-1</sup> pour qu'une précipitation de ce sel soit possible. La quantité de produit (organique) n'étant, dans ces conditions que de 1 g., cela est impossible.

L'intervention des ions sulfate dans les phénomènes observés n'est cependant pas à exclure. Il se pourrait, par exemple que des complexes mixtes : [matière organique - métal - sulfate] soient formés. De tels composés ont été étudiés par Lévesque et Schnitzer (1967) avec des phosphates au lieu de sulfates. En présence de fortes teneurs de métaux, ces auteurs notaient aussi l'apparition de sels métalliques phosphatés, liés physiquement aux complexes mixtes.

En fait, faute de références, la forme des courbes d'adsorption obtenues avec UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> donne peu d'informations sur les mécanismes de fixation de ces éléments. En 1957, Giles et Mac Ewan soulignaient la méconnaissance des phénomènes responsables de la forme des isothermes d'adsorption de solutés par des solides. Depuis, sous l'impulsion du premier auteur, une série de travaux a permis l'exploration de ce domaine en ce qui concerne les solutés organiques, ioniques ou non, et des solides organiques ou minéraux (réf. in Giles et al., 1960).

Par contre, l'adsorption d'ions minéraux simples ne semble pas avoir été développée sous cet angle, référence étant encore faite, dans ce cas, aux systèmes gaz-solide (Murali et Aylmore, 1981).

La première hypothèse que suggère cependant la forme des courbes obtenues avec les ions  $Pb^{2+}$  et  $UO_2^{2+}$ , est celle de l'existence de deux types de centres actifs différents et indépendants, pour chacun de ces deux ions. Dans la gamme de concentrations, peu étendue, dans laquelle nous avons opéré, la fixation sur ces deux sites devrait mettre en jeu des énergies peu différentes. Une adsorption simple, de type Langmuir devant se produire avec l'un et l'autre site, la courbe-somme de ces deux courbes continûment croissantes et de même origine ne devrait pas présenter de point d'inflexion.

L'autre hypothèse envisageable concerne la possibilité de formation de deux complexes successifs,  $Me K_e$  et  $Me K_{e2}$ , avec respectivement 1 et 2 sites de même nature ; un deuxième site pouvant réagir avec le métal déjà engagé dans un complexe du type  $Me K_e$  pour en former un autre, du deuxième type,  $Me K_{e2}$ . Ceci ne pourrait avoir lieu que lorsque le rapport  $Me/K_e$  est faible, et donc, pour de faibles teneurs d'ions métalliques. Ce schéma expliquerait la très forte complexation des ions  $Pb^{2+}$  et  $UO_2^{2+}$  aux faibles teneurs de ceux-ci et aussi le fait que le point d'inflexion des deux courbes semble approximativement correspondre à la moitié de la teneur maximale fixée de ces deux espèces (figure 3).

Le manque de données ne permet pas d'aller plus avant dans l'interprétation de ces résultats. *Ceux-ci prouvent cependant, que des mécanismes particuliers peuvent accroître considérablement la sélectivité et l'affinité de la matière organique pour certaines espèces métalliques.*

Ces processus ne semblant opérer que pour de faibles teneurs d'espèces métalliques, on peut grâce à la relation graphique de la figure 4, supposée linéaire, et des valeurs de  $\Delta V_{COO^-}$  (tableau 2), estimer les valeurs des constantes de complexation "normales" des ions  $UO_2^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  (figure 4). Celles-ci sont respectivement de l'ordre de 200.000 et 21.000.

Ce résultat, qui reste à confirmer, implique que l'ion  $UO_2^{2+}$  qui avait déjà la plus forte "capacité de fixation maximale" parmi les cations divalents étudiés (tableau 1), semble aussi le mieux adsorbé par la matière organique algale.

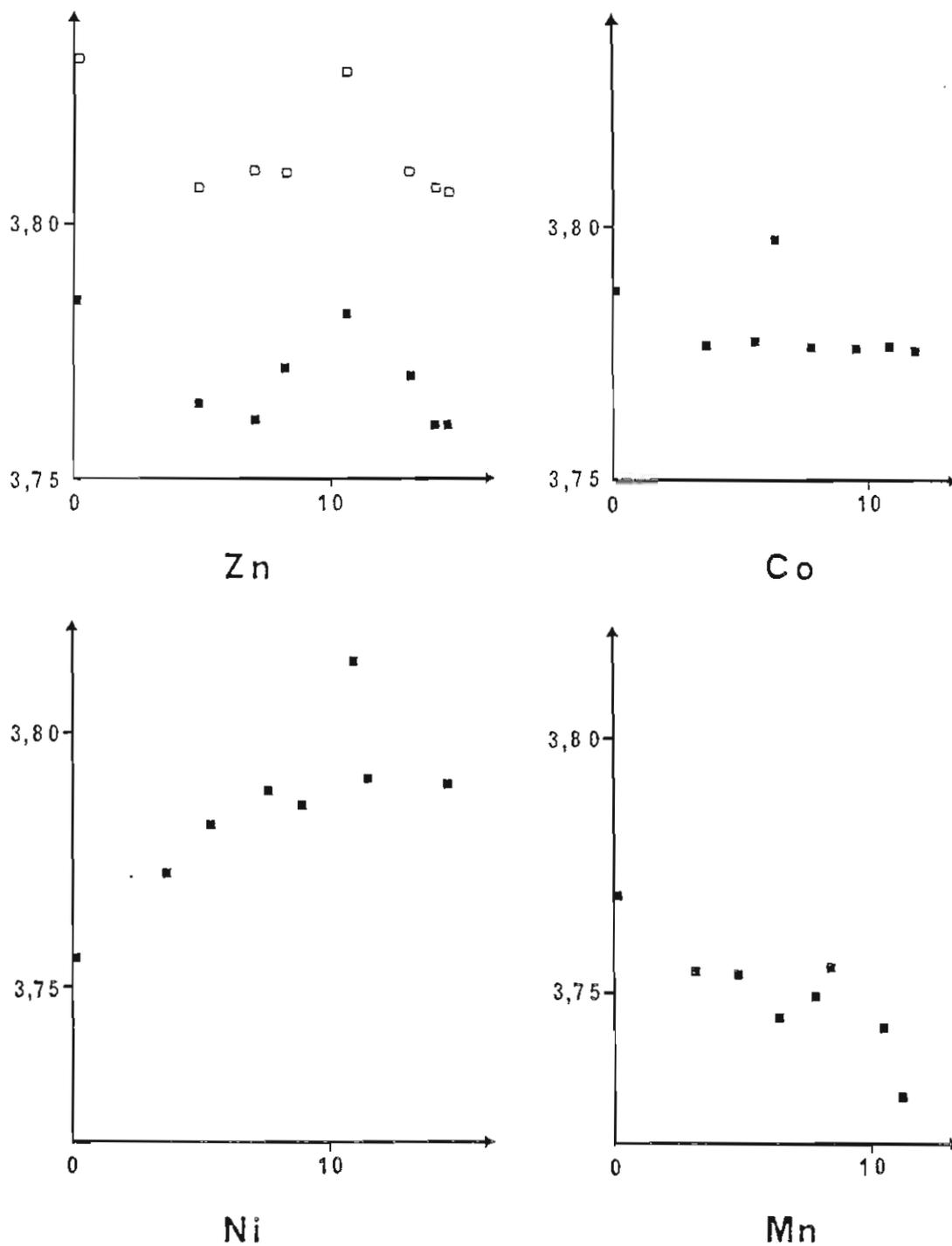


FIGURE 5 :  
"Effet de pH" provoqué par la fixation de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  : pH vs  
( $M_e$  fixé ;  $\mu\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

■ pH mesuré en agitant

□ pH mesuré au repos.

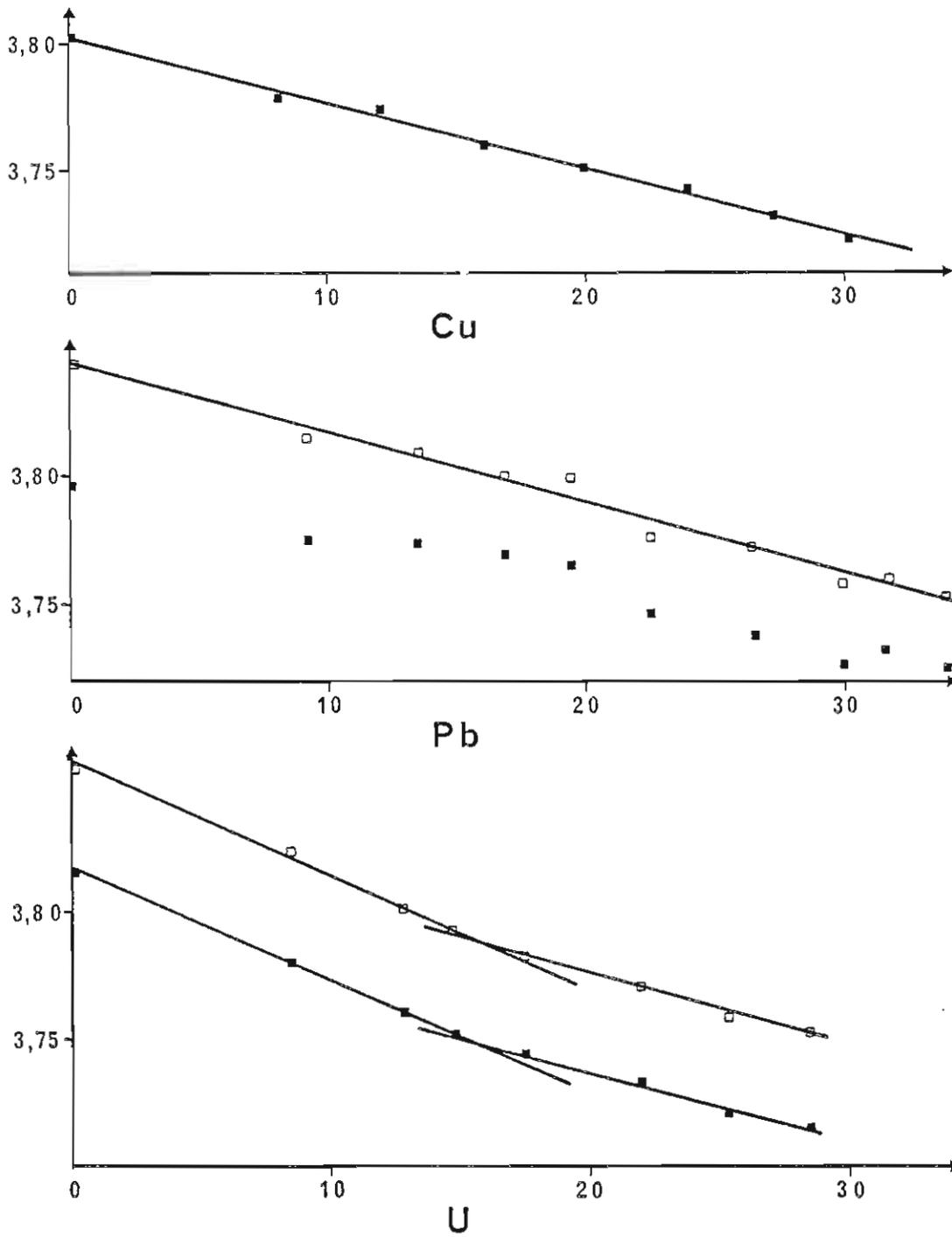


FIGURE 6 :  
"Effet de pH" provoqué par la fixation de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{UO}_2^{2+}$  : pH vs ( $M_e$  fixé ;  $\frac{\mu\text{M} \cdot \text{l}^{-1}}$ )

■ pH mesuré en agitant

□ pH mesuré au repos

Ceci confirme tout à fait nos précédentes observations, puisque, à la suite d'expériences de compétition entre 2 cations différents nous avons déjà montré que le cation  $UO_2^{2+}$  était le plus et le mieux fixé par la matière organique algaire ( $UO_2^{2+}$  déplaçait fortement  $Cu^{2+}$ ).

Cette conclusion peut vraisemblablement être étendue aux composés organiques sédimentaires en général, puisque, parmi tous les cations divalents qu'il avait testés avec des tourbes, Szalay (1969) trouvait le G.E.F. le plus élevé pour  $UO_2^{2+}$  (et  $VO^{2+}$ ).

### c) Effet de pH

L'abaissement du pH que l'on peut observer lorsque l'on met un cation métallique en présence d'un composé possédant des groupes protonés susceptibles de jouer le rôle de ligands est considéré comme caractéristique d'un phénomène de chélation (Martell et Calvin, 1959). Cette preuve ne semble cependant pas suffisante puisqu'elle ne permettrait pas de distinguer entre cations formant des complexes de la sphère externe (tels que  $Mn^{2+}$ ) et ceux pouvant comme  $Cu^{2+}$ , par exemple, former des complexes internes (Mc Bride, 1978). A ce titre, les courbes  $pH = f$  (Me fixé) obtenues lors des expériences d'adsorption et présentées dans les figures 5 et 6 semblent cependant significatives. Malgré l'imprécision des résultats, due au faibles écarts de pH observés, les éléments étudiés se classent en deux groupes. Dans l'un (figure 5) regroupant les cations les moins bien fixés ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ ), le pH varie assez peu (0,01 à 0,03 u de pH) et d'une manière qui semble assez aléatoire. Dans le cas de  $Ni^{2+}$ , le pH augmente d'ailleurs légèrement avec les teneurs de métal fixé. Dans l'autre groupe (figure 6), figurent les métaux fortement adsorbés :  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $UO_2^{2+}$ . Ici, la variation du pH est plus importante, et semble en relation directe avec les teneurs de métal fixé. Celle-ci est d'un  $H^+$  par ion  $Cu^{2+}$  ou  $Pb^{2+}$  adsorbé. En ce qui concerne  $UO_2^{2+}$ , deux stades sont observés. Dans le premier, le nombre d'ions  $H^+$  relargués par ion  $UO_2^{2+}$  fixé est de  $\approx 1,7$ . Dans le second, il n'est plus que de  $\approx 1,2$ . La transition entre ces deux stades correspond au palier présenté par l'isotherme d'adsorption (figure 3).

Ce résultat concernant  $UO_2^{2+}$  semble compatible avec l'hypothèse de complexes successifs. Ce n'est pas le cas en ce qui concerne  $Pb^{2+}$ . Ces observations ne sont cependant pas suffisantes pour trancher sur un mécanisme possible de fixation de ces ions. Par contre, les variations du pH que nous avons observées, semblent bien dénoter l'existence de 2 types de complexes :

(1) forts; des protons sont déplacés de groupes initialement non ionisés ; c'est le cas de  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $UO_2^{2+}$ .

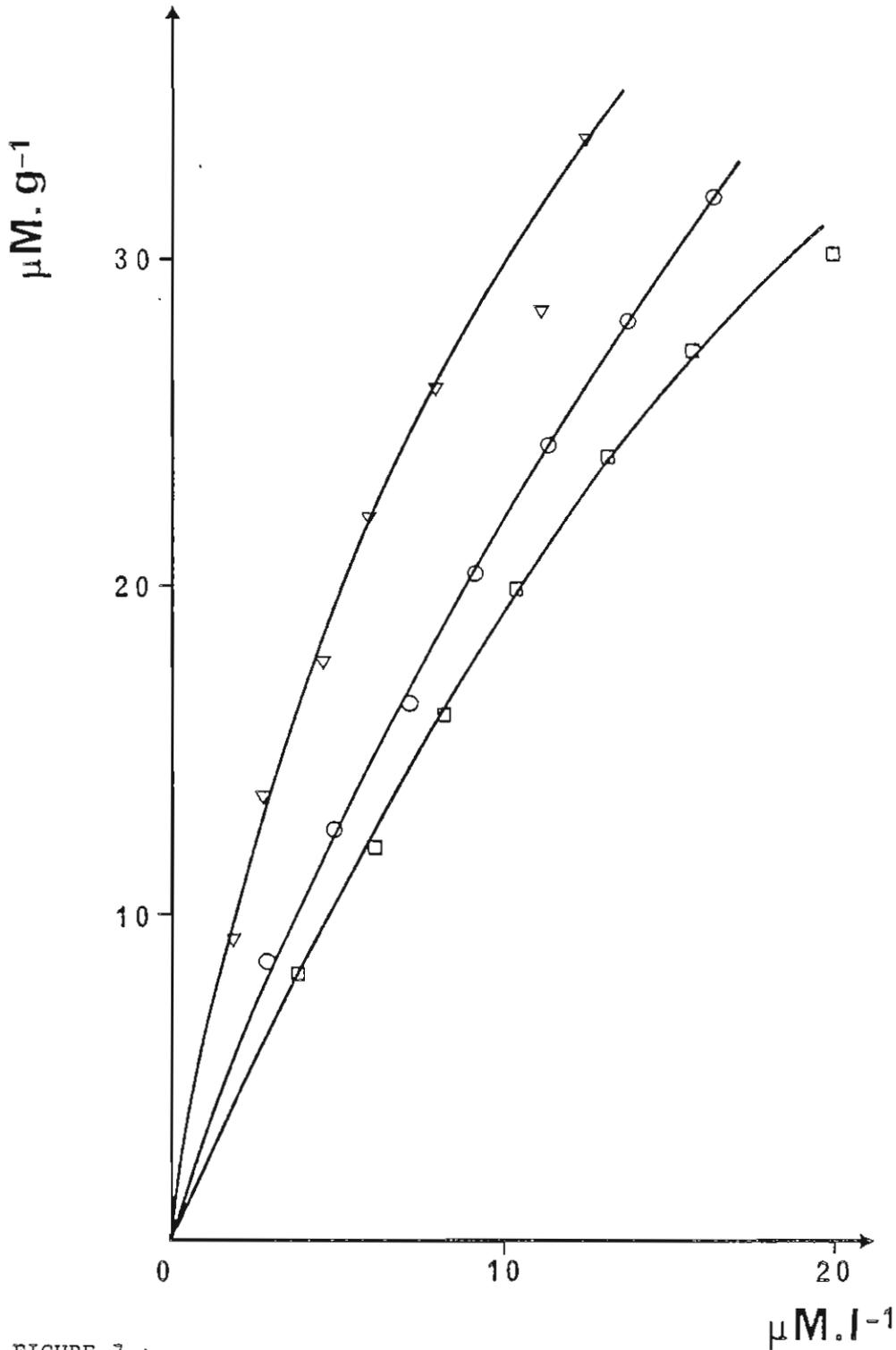


FIGURE 7 :  
Influence du pH sur la fixation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par la matière organique algale :  
Cu fixé vs Cu libre dans la solution.

(  $\nabla$  : pH 4,66 ;  $\circ$  : pH 4,28 ;  $\square$  : pH 3,75 ).

| pH<br>(a) | Quantité de<br>soude ajoutée<br>(b) | Coefficient<br>de corrélation | k<br>(M <sup>-1</sup> .l) | Erreur Std<br>sur k | G.E.F. | Erreur Std<br>sur le G.E.F. | log k | H <sup>+</sup> libérés par<br>Cu <sup>2+</sup> fixé<br>(eq. M <sup>-1</sup> ) |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------|--------|-----------------------------|-------|---|
| 3,75      | 0                                   | 0,999                         | 46 x 10 <sup>3</sup>      | 6 x 10 <sup>3</sup> | 4600   | 90                          | 4,66  | 1   |
| 4,28      | 1 x 10 <sup>-5</sup>                | 0,993                         | 107 x 10 <sup>3</sup>     | 23 "                | 6750   | 350                         | 5,03  | 0,7   |
| 4,66      | 1,6 x 10 <sup>-5</sup>              | 0,997                         | 210 x 10 <sup>3</sup>     | 22 "                | 11850  | 360                         | 5,32  | 0,25  |

TABLEAU 3 :

Influence du pH sur la fixation des ions Cu<sup>2+</sup>.

(a) Valeur moyenne

(b) Dans les conditions de l'expérience : eq./50 ml 50 mg de M.O.

(2) complexes certainement beaucoup plus labiles ; les variations du pH sont ici sans rapport direct avec les teneurs d'ions fixés ( $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ).

Par analogie avec les résultats obtenus par Gamble et al. (1976) avec l'ion  $Mn^{2+}$  et des acides fulviques, on peut dans ce cas, postuler un mécanisme d'interactions électrostatiques ne conduisant qu'à des complexes de la sphère externe. Les variations du pH sont ici, plus vraisemblablement imputables au déplacement, par les ions métalliques qui se fixent, d'ions  $H^+$  retenus au voisinage du polyion organique, et/ou aux modifications conformationnelles que peut entraîner la fixation de ces ions. On peut postuler, en effet, que de telles modifications, changeant les interactions entre les groupes ionisés et protonés, induisent aussi un changement de l'état d'ionisation du polyélectrolyte.

d) Influence du pH sur la fixation des ions  $Cu^{2+}$

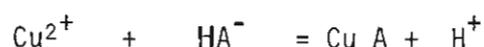
La fixation des ions  $Cu^{2+}$  dans un milieu de force ionique 0,01 a été effectuée à trois valeurs de pH différentes. Les résultats de ces expériences sont présentés dans le tableau 3 et la figure 7. Ils indiquent la très nette augmentation :

- (1) de la constante conditionnelle de fixation, et
- (2) du G.E.F., avec l'élévation du pH du milieu. Une telle dépendance a été fréquemment remarquée, tant en ce qui concerne le premier (réf. in Stevenson et Ardakani, 1972), que le second de ces paramètres (Szalay, 1958).

Trois raisons ont été invoquées pour expliquer ce phénomène (Takamatsu et Yoshida, 1978). La première est liée au pH lui-même ; il s'agit de la compétition entre ions métalliques et protons, qui augmente évidemment, très fortement avec l'acidité du milieu. Les deux autres sont liées au degré d'ionisation du polyacide. Ce lien est direct en ce qui concerne l'augmentation de la densité de charge due à la présence de groupes ionisés voisins. Il est une conséquence secondaire lorsqu'il s'agit de la libération d'un plus grand nombre de sites de fixation particulièrement réactifs vis-à-vis du cation étudié.

Il faut ajouter à cela :

- (1) l'accessibilité des sites réactifs qui doit augmenter avec l'ionisation, puisque celle-ci favorise l'extension des chaînes moléculaires, et
- (2) le changement du type de réaction de formation de complexes. En effet, d'après le mécanisme proposé ; 1 proton étant libéré lorsqu'un ion  $Cu^{2+}$  se fixe, à  $pH \approx 3,75$ , le schéma réactionnel suivant doit être envisagé :



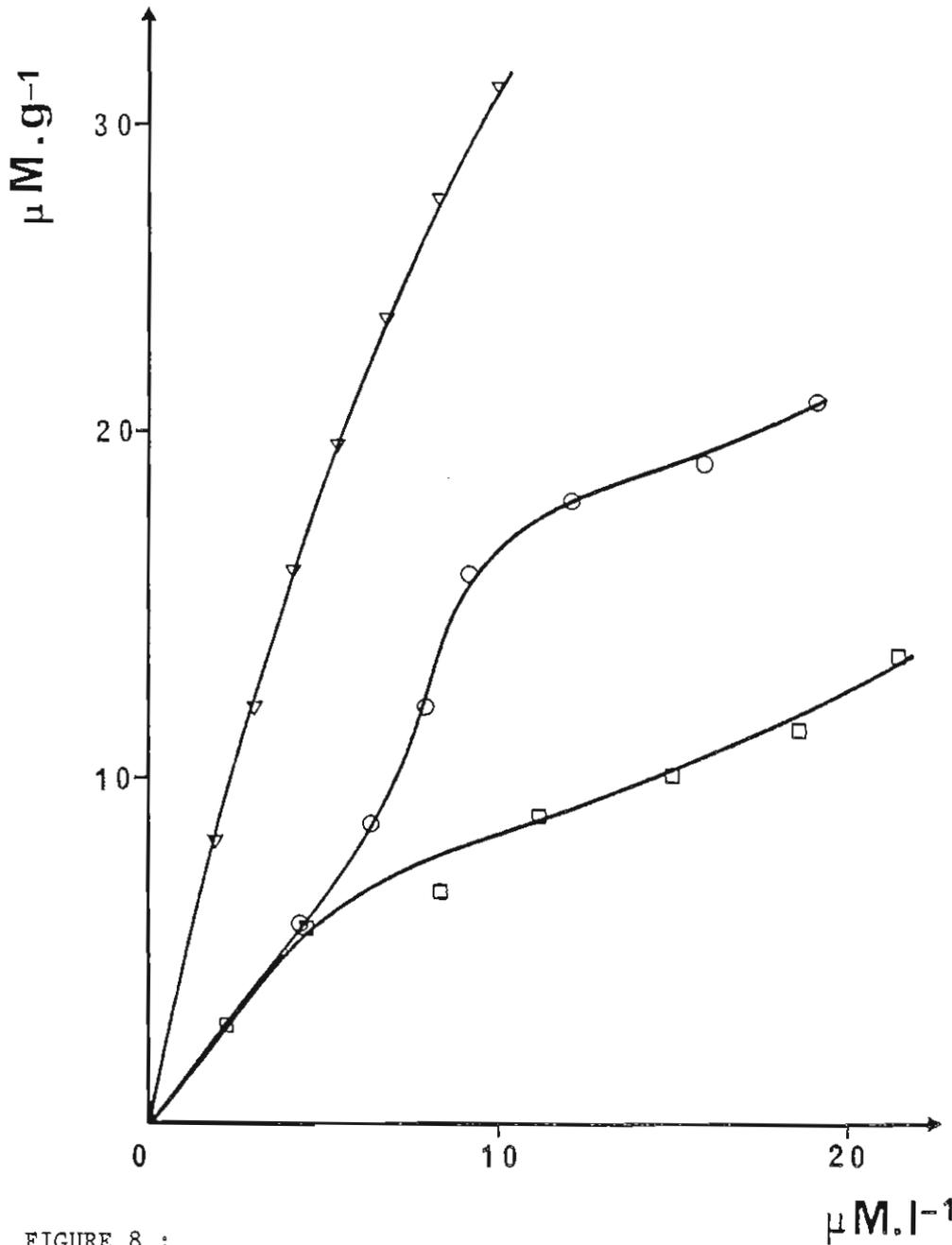


FIGURE 8 :

Influence de la force ionique du milieu sur la fixation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par la matière organique algale : Cu fixé vs Cu libre dans la solution.

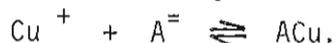
$\nabla$  :  $\text{NaClO}_4$   $10^{-2}$  M - pH 3,75 (pas d'ajout de NaOH)

$\circ$  :  $\text{NaClO}_4$   $5 \times 10^{-2}$  M - pH 3,97 (NaOH ajoutée 6  $\mu\text{eq}/50$  ml . 50 mg . M.O.)

$\square$  :  $\text{NaClO}_4$   $5 \times 10^{-1}$  M - pH 3,73 (NaOH ajoutée 11  $\mu\text{eq}/50$  ml . 50 mg . M.O.).

Ceci est d'ailleurs en accord avec les hypothèses retenues par divers auteurs (Cheam, 1973 ; Gamble et Schnitzer, 1973).

Par contre, comme cela est indiqué dans le tableau 3, le rapport  $H^+$  libéré/ $Cu^{2+}$  fixé, diminuant rapidement avec l'augmentation du pH, un autre mécanisme doit être invoqué. Il pourrait être représenté par le schéma suivant :



Celui-ci concurrencerait d'autant plus le précédent que la probabilité de trouver deux sites (monodentés) ionisés voisins est grande et que les teneurs d'ions métalliques sont plus faibles. La possibilité de formation de complexes hydroxylés du type  $L Cu OH$  peut être écartée a priori dans ce cas, les conditions opératoires étant défavorables à l'apparition des ions  $(CuOH)^+$  dans le milieu (Sunda et Hanson, 1978).

e) Influence de la force ionique du milieu sur la fixation des ions  $Cu^{2+}$  :

Outre l'expérience effectuée avec les ions  $Cu^{2+}$  dans un milieu  $Na Cl O_4$   $10^{-2}M$ , deux autres essais ont été effectués, respectivement dans des conditions de force ionique égales à 0,05 et 0,5. Les isothermes de fixation obtenues sont présentées dans la figure 8. On note immédiatement la complexité d'allure des courbes. La fixation s'effectue d'autant plus difficilement et plus irrégulièrement que la force ionique est élevée. L'explication que nous proposons découle des propriétés des polyélectrolytes et de l'extension aux gels organiques algaires, des hypothèses formulées par Ong et Bisque (1968) sur la nature colloïdale des substances humiques.

L'extension des chaînes moléculaires est normalement provoquée par la répulsion mutuelle des groupes ionisés. En présence d'un fond ionique important, les nombreux contre-ions présents dans le milieu, s'intercallant entre les groupes ionisés, créent un effet d'écran masquant leur interaction. De ce fait, l'extension des chaînes moléculaires est inhibée.

De nombreux sites seront donc inaccessibles aux cations testés. Quant aux autres, très peu seront convenablement positionnés (ou pourront se positionner), deux à deux, pour former un centre actif.

L'influence défavorable de la force ionique du milieu sur la complexation de cations métalliques par des composés organiques naturels a souvent été soulignée (Schnitzer et Hansen, 1970 ; Stevenson, 1977).

Cependant, Sunda et Hanson (1978) qui ont étudié la spéciation du cuivre dans des eaux de rivière, ne trouvaient pas à ce facteur, un caractère aussi déterminant qu'il apparaît ici. Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer cette divergence. Les composés présents normalement dans les eaux de rivière, diffèrent par rapport à nos gels algaires, par leur origine au moins partiellement ligneuse, et par une grande distribution de poids moléculaires.

Les composés d'origine ligneuse possèdent de nombreux noyaux aromatiques, plans, rigides, s'opposant à un repliement important des structures moléculaires. La rigidité du noyau aromatique maintient aussi en position favorable pour la formation de sites bidentés, des groupes réactifs : carboxyliques et phénoliques (structures phtalique et salicylique).

Rigidité des éléments de structure aromatiques, poids moléculaires faibles et teneurs élevées de groupes ionisables peuvent combiner leurs effets pour lutter contre les effets de la force ionique, expliquant ainsi les différences observées entre les deux types de résultats faisant l'objet de cette comparaison.

### III - CONCLUSION

Avec les deux précédents mémoires déjà cités (D. et T., 1981 ; D., 1981), le présent travail constitue une première approche dans la connaissance de la nature et des propriétés d'un matériau organique actuel d'origine algale.

En prenant en compte le caractère de polyélectrolyte hétérogène de ce produit, nous avons pu ici, expliquer l'augmentation linéaire en fonction du pH, de la "capacité de fixation" (teneur maximale d'espèces fixées à un pH donné) d'espèces métalliques cationiques précédemment observée. L'interprétation proposée a rendu possible la détermination de la "capacité de fixation maximale" des divers ions testés. Les valeurs ainsi obtenues sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

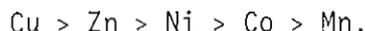
Par ailleurs, l'identité de valeur des constantes  $n_0$  et  $pK'_O$  permettant de caractériser l'ionisation du matériau quelque soit le cation testé, justifie le mécanisme de fixation proposé. En effet, nous distinguons deux étapes distinctes dans celui-ci.

(1) La première, dépend uniquement des propriétés intrinsèques d'ionisation du produit et des conditions opératoires. Elle peut être précisée à l'aide des constantes  $n_0$  et  $pK'_O$  mentionnées ci-dessus en employant la relation d'Henderson-Hasselbalch généralisée.

(2) La seconde, correspondant à la complexation proprement dite, prend en compte la nature du cation testé. Celle-ci s'exprime, au travers de la stoechiométrie des complexes formés, par la proportionnalité existant entre le degré d'ionisation du polymère et la capacité de fixation du cation considéré, au pH auquel on opère.

Une méthode s'appuyant sur ce mécanisme et sur l'analogie existant entre cette 2ème étape et le modèle d'adsorption de Langmuir, a permis la détermination de constantes conditionnelles de fixation de divers cations ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) et de leurs G.E.F. respectifs. La fixation des ions  $UO_2^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  conduit à des courbes iso-thermes (iso-pH) complexes, montrant cependant la très forte affinité de ces espèces pour la matière organique algale, lorsque celles-ci sont présentes dans le milieu à de faibles teneurs ( $10^{-6}M.l^{-1}$ ). Ces observations concernant  $UO_2^{2+}$  et  $Pb^{2+}$ , indiquent que des processus particuliers peuvent accroître notablement la force des interactions M.O.-métaux, notamment, dans les milieux naturels où les concentrations d'espèces métalliques sont généralement faibles.

Parmi les autres cations testés, l'ordre suivant d'affinité pour la matière organique algale est observé :



Mis à part Zn qui conduit fréquemment à des résultats différents, cet ordre ne diffère pas de celui généralement trouvé avec les substances humiques. Il correspond à l'ordre général de stabilité des complexes organo-métalliques proposé par Mellor et Maley (1958) et Irving et Williams (1958). L'effet de pH observé lors de la fixation des cations semble indiquer la formation de deux types de composés distincts. Dans le premier cas ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{UO}_2^{2+}$ ) où les variations du pH sont importantes et semblent en relation directe avec les teneurs en métal fixées, la formation de complexes internes doit être envisagée. Dans le second cas ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), les variations du pH, faibles et apparemment aléatoires, conduisent à postuler un mécanisme d'adsorption par interactions électrostatiques.

La fixation des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , effectuée dans des milieux de pH et de force ionique différents, montre l'importance et les effets contraires de ces deux paramètres. La complexation du cuivre augmente en effet notablement avec le pH, mais est fortement inhibée en présence de fortes concentrations d'un électrolyte neutre. L'absence d'éléments aromatiques rigides dans la structure de la matière organique algale joue peut-être, un rôle important dans l'apparente sensibilité de ce matériau au fond ionique du milieu.

BIBLIOGRAPHIE

CHEAM V. (1973)

Chelation study of copper (II) : fulvic acid system  
Can. J. Soil. Sci., 53, 377-382.

CONDRATE R.A. et NAKAMOTO K. (1965)

Infrared spectra and normal coordinate analysis of metal glycino-complexes.  
J. Chem. Phys., 42, 2590-2598.

DISNAR J-R. (1981)

Etude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire  
actuel d'origine algale  
-II Fixation "in vitro" de  $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , ainsi  
que de  $VO_3^-$ ,  $MoO_4^{2-}$  et  $GeO_3^{2-}$ .  
Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 363-379.

DISNAR J-R. et TRICHET J. (1981)

Etude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire actuel  
d'origine algale  
-I Isolement, purification et caractérisation de la matière organique.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 353-362.

GAMBLE D.S. (1970)

Titration curves of fulvic acid : the analytical chemistry of a weak acid  
polyelectrolyte.  
Can. J. Chem., 48, 2662-2669.

GAMBLE D.S., SCHNITZER M. et HOFFMAN I. (1970)

$Cu^{2+}$  fulvic acid chelation equilibrium in 0.1 M KCl at 25.0°C.  
Can. J. Chem., 48, 3197-3204.

GAMBLE D.S. et SCHNITZER M. (1973)

The chemistry of fulvic acid and its reactions with metal ions. In "Trace Metals  
and Metal-Organic Interactions in Natural Waters".  
(ed. P.C. Singer), pp. 265-302 Ann. Arbor Science.

GAMBLE D.S., LANGFORD H. et TONG J.P.K. (1976)

The structure and equilibria of a manganese (II) complex of fulvic acid studied  
by ion exchange and nuclear magnetic resonance.  
Can. J. Chem., 54, 1239-1245.

GILES C.H. et MAC EWAN T.H. (1957)

Classification of isotherm types for adsorption from solution.  
Proc. 2nd Int. Cong. Surface Activity, London, 3, 457-461.

GILES C.H., MAC EWAN T.H., NAKHWA S.N. et SMITH D. (1960)

Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption  
isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements  
of specific surface area of solids.  
J. Chem. Soc., 3973-3991.

- GREGOR H.P., LUTTINGER L.B. et LOEBL E.M. (1965)  
Metal-polyelectrolyte complexes. I - The polyacrylic acid-copper complex.  
J. Phys. Chem., 59, 34-39.
- IRVING D.H. et WILLIAMS R.J.P. (1948)  
Order of stability of metal complexes.  
Nature, 162, 746-747
- JACKSON K.S., JONASSON I.R. et SKIPPEN G.B. (1978)  
The nature of metals-sediment-water interactions in freshwater bodies, with  
emphasis on the role of organic matter.  
Earth Sci. Rev., 14, 97-146.
- KATCHALSKY A. (1951)  
Solutions of polyelectrolytes and mechanochemical systems.  
J. Polymer. Sci., 7, 393-412.
- KATCHALSKY A. et GILLIS J. (1949)  
Theory of the potentiometric titration of polymeric acids.  
Rec. Trav. Chem. Pays-Bas, 68, 879-897.
- KATCHALSKY A. et SPITNIK P. (1947)  
Potentiometric titrations of polymethacrylic acid.  
J. Polymer. Sci., 2, 432-446.
- LEVESQUE M. et SCHNITZER M. (1967)  
Organo-metallic interactions in soils :6- Preparation and properties of fulvic  
acid-metal phosphates.  
Soil. Sci., 103, 183-190.
- LEWIS T.E. et BROADBENT F.E. (1961)  
Soil organic matter-metal complexes : 4- Nature and properties of exchange  
sites.  
Soil. Sci., 91, 393-399.
- MANDEL M. (1970).  
The potentiometric titration of weak polyacids.  
Eur. Polymer. J., 6, 807-822.
- MANNING P.G. et RAMAMOORTHY S. (1973)  
Equilibrium studies of metal-ion complexes of interest to natural waters-  
VII Mixed-ligand complexes of Cu(II) involving fulvic acids as primary ligand.  
J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1577-1581.
- MATSUDA K. et ITO S. (1970)  
Adsorption strength of zinc for soil humus. III- Relationship between stability  
constants of zinc humic and fulvic acid complexes, and the degree of humification.  
Soil. Sci. Plant Nutr., 16, 1-10.
- Mc BRIDE M.B. (1978)  
Transition metal bonding in humic acid : an E.S.R. study.  
Soil. Sci., 126, 200-209.
- MELLOR D.P. et MALEY L. (1948)  
Order of stability of metal complexes.  
Nature, 161, 436-437.

MURALI V. et AYLMOORE L.A.G. (1981)

Modeling adsorption in solute flow simulations, diffuse double layer versus gas-solid interaction approaches. Soil. Sci., 131, 76-81.

NAGASAWA M. (1971)

Potentiometric titration and conformation of synthetic and natural polyelectrolytes. Pure. Appl. Chem., 26, 519-536.

NAGASAWA M., MURASE T. et KONDO K. (1965)

Potentiometric titration of stereoregular polyelectrolytes. J. Phys. Chem., 69, 4005-4012.

ONG H.L. et BISQUE R.E. (1968)

Coagulation of humic colloids by metal ions. Soil Sci., 106, 220-224.

ONG H.L., SWANSON V.E. et BISQUE R.E. (1970)

Natural organic acids as agents of chemical weathering. U.S. Geol. Surv. Prof. paper 700 C, C 130-C137.

OVERBEEK J. Th. G. (1948)

The dissociation and titration constants of polybasic acids. Bull. Soc. Chim. Belg., 57, 252-261.

PICARD G.L. et FELBECK Jr G.T. (1976)

The complexation of iron by marine humic acid. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 1347-1350.

SCHNITZER M. et HANSEN E.H. (1970)

Organo-metallic interactions in soils : 8- An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes. Soil Sci., 109, 333-340.

SCHNITZER M. et SKINNER S.I.M. (1965)

Organo-metallic interactions in soils : 4- Carboxyl and hydroxyl groups in organic matter and metal retention. Soil Sci., 99, 278-284.

SCHNITZER M. et KHAN S.U. (1972)

"Humic substances in the Environment", 327 pp. Marcel Dekker.

STEVENSON F.J. (1977)

Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method. Soil. Sci., 123, 10-17.

STEVENSON F.J. et ARDAKANI M.S. (1972)

Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In "Micronutrients in Agriculture". (eds. J.M. Mortvedt, P.M. Giordano and W.L. Lindsay) pp. 79-114, Am. Soc. Agron. Inc.

- STEVENSON F.J., KRASTANOV S.A. et ARDAKANI M.S. (1973)  
Formation constants of  $\text{Cu}^{2+}$  complexes with humic and fulvic acids.  
Geoderma 9, 129-141.
- SZALAY A. (1957)  
The role of humus in the geochemical enrichment of U in coal and other bioliths.  
Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 8, 25-35.
- SZALAY A. (1958)  
The significance of humus in the geochemical enrichment of uranium.  
Proc. 2nd Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, vol. 2,  
pp. 182-186, United Nations.
- SZALAY A. (1969)  
Accumulation of uranium and other micrometals in coal and organic shales  
and the role of humic acids in these geochemical enrichments.  
Ark. Mineral. Geol., 5, 23-36.
- SUNDA W.G. et HANSON P.J. (1979)  
Chemical speciation of copper in river water. Effect of total copper, pH,  
carbonate and dissolved organic matter. In "Chemical Modeling in Aqueous  
Systems : Speciation, sorption, solubility, and kinetics". (ed. E.A. JENNE)  
ACS Symposium Series, 93, pp. 147-180. Amer. Chem. Soc.
- SILLEN L.G. et MARTELL A.E. (1964)  
Stability constants of metal-ion complexes. 754 pp. The Chemical Society.
- TAKAMATSU T. et YOSHIDA T. (1978)  
Determination of stability constants of metal-humic acid complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes.  
Soil Sci., 125, 377-386.
- VAN DIJK H. (1971)  
Cation binding of humic acids.  
Geoderma, 5, 53-67.
- VINKLER P., LAKATOS B. et MEISEL J. (1976)  
Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes.  
Geoderma, 15, 231-242.
- ZUNINO H., PEIRANO P., AGUILERA M. et SCHALSCHA E.B. (1975)  
Measurement of metal-complexing ability of polyfunctional macromolecules :  
a discussion of the relationship between the metal complexing properties of  
extrated soil organic matter and soil genesis and plant nutrition.  
Soil Sci., 119, 210-216.
- ZUNINO H. et MARTIN J.P. (1977)  
Metal-binding organic macromolecules in soils : 2- Characterization of the  
maximum binding ability of the macromolecules.  
Soil Sci., 123, 188-202.



## Chapitre 4

PYROLYSE DE COMPLEXES ORGANO-METALLIQUES FORMES ENTRE  
UN MATERIAU ORGANIQUE ACTUEL D'ORIGINE ALGAIRE ET DIVERS  
CATIONS METALLIQUES DIVALENTS

( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ )

## I - INTRODUCTION

Placés, par leur nature même, à la charnière de deux vastes domaines, les sels et complexes organo-métalliques naturels (humates, fulvates...) posent de difficiles problèmes analytiques.

Leur étude "in situ" est rendue quasiment impossible étant donné les multiples et souvent fragiles interactions existant entre phases organiques et minérales.

Par ailleurs, une approche par la voie expérimentale, consistant à synthétiser de tels complexes à l'aide de composés organiques purifiés et de sels métalliques simples :

- (1), conduit au problème délicat de la transposition des résultats obtenus "in vitro" aux matériaux naturels.
- (2), laisse subsister de nombreuses inconnues sur la structure des produits formés, du fait de la complexité des matériaux carbonés étudiés.

Afin de caractériser les composés organiques et les associations organo-minérales, de nombreuses méthodes physico-chimiques ont été employées (Schnitzer et Khan, 1972). Parmi celles-ci les méthodes thermiques semblent particulièrement indiquées à cause :

- (1), de l'instabilité présentée par les matériaux organiques lorsqu'ils sont chauffés : (a), en présence d'oxygène (oxydation) ou (b), en atmosphère inerte (pyrolyse) ; et
- (2) de l'influence que des phases minérales et/ou métalliques peuvent avoir sur les réactions de décomposition de ces produits.

Les méthodes d'oxydation thermique de matériaux carbonés ont sur celles de pyrolyse, l'avantage de mettre en évidence des phénomènes de décomposition bien marqués et très distincts, permettant une bonne

caractérisation des produits étudiés (Schnitzer et Hoffman, 1965). C'est la raison pour laquelle la majorité des analyses thermiques de complexes organo-métalliques ont été effectuées sous atmosphère oxydante :

- Schnitzer (1969) a montré par analyse thermogravimétrique différentielle (DTG), que la stabilité thermique de combinaisons ferriques d'un acide fulvique diminuait quand augmentait la teneur de fer dans les produits considérés. Des composés Al-acides fulviques préparés d'une manière comparable, ne permettaient pas de mettre en évidence une relation aussi simple.
- D'autres auteurs ont étudié, cette fois par analyse thermique différentielle (ATD), mais toujours en atmosphère oxydante, des combinaisons d'acides humiques et fulviques, avec des espèces métalliques ferriques (Jambu et al., 1972) ou calciques (Dupuis et al., 1972 ; Dupuis et Jambu, 1973). Ils ont relié les phénomènes observés en ATD, à la nature des complexes formés, au travers de leurs propriétés physico-chimiques (solubilité, pH du milieu de préparation...). Ils ont ensuite tenté d'identifier des complexes naturels (Jambu et al., 1975a) et comparé leurs courbes d'analyse ATD avec celles de complexes synthétiques mixtes Fe-Ca (Jambu et al. 1975b).
- Schnitzer et Hoffman (1967) ont étendu l'analyse thermogravimétrique sous air à un grand nombre de sels et de complexes métalliques d'acides fulviques. L'une des conclusions majeures de ces auteurs est que la stabilité thermique des composés préparés avec des cations divalents semble inversement proportionnelle à leur stabilité thermodynamique mesurée en solution aqueuse. Plus récemment, Schnitzer et Kodama (1972) ont observé que la stabilité thermique de telles combinaisons d'acides fulviques avec des métaux de transition, semblait être inversement proportionnelle au potentiel d'ionisation de l'élément métallique.

Le lien entre ces deux propositions successives est peut-être fourni par Ahrens (1966), qui a montré qu'une relation de proportionnalité pouvait exister entre la constante de stabilité en solution aqueuse de certains complexes organo-métalliques et le potentiel d'ionisation des métaux correspondants.

L'étude dont nous présentons les principaux résultats ci-après porte sur le comportement thermique de composés organo-métalliques formés à partir d'un matériau organique sédimentaire actuel d'origine algale et de diverses espèces métalliques cationiques ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ ). Malgré les difficultés évoquées plus haut, rencontrées lorsque l'on opère sous atmosphère inerte, nous avons préféré cette voie à celle de l'oxydation. En effet, en nous plaçant dans des conditions de pyrolyse, nous espérons :

- (1) simuler des phénomènes qui peuvent se produire pendant l'évolution diagénétique de matériaux organiques sédimentaires (Tissot et Espitalié ; 1975).
- (2) mettre en évidence l'influence que les métaux initialement fixés sur la matrice organique pouvaient avoir sur le craquage de celle-ci.

## II - METHODES EXPERIMENTALES

L'origine du sédiment dont a été extraite la matière organique algale, le traitement d'isolement et de purification de celle-ci, ainsi que la préparation des complexes organo-métalliques, ayant déjà été décrits (Disnar et Trichet, 1981 ; Disnar, 1981), ne seront que brièvement rappelés ici.

### A - ORIGINE DE LA MATIERE ORGANIQUE ALGAIRE

Le sédiment récent dont provient la matière organique utilisée pour cette étude, est formé par l'accumulation de composés cyanophytiques dans des mares situées à la surface de l'Atoll de Mururoa

(Polynésie française). Des bactéries anaérobies se développent, après le dépôt, aux dépens des algues mortes. De la calcite, qui précipite dans la masse organique sous la forme de petits cristaux, confère au sédiment un faciès stromatolithique. (Trichet, 1972). L'échantillon utilisé ici a été décrit sous la référence M 300 (Disnar et Trichet, 1981). Pour mémoire, sa composition pondérale globale est :

(Ca<sub>0,8</sub>, Mg<sub>0,2</sub>) (CO<sub>3</sub>) : 37,8 %.

Matière organique (M.O) soluble dans le chloroforme:0,3%.

Matière organique insoluble dans CHCl<sub>3</sub> et soluble dans HCl dilué:16,7%

Matière organique insoluble dans CHCl<sub>3</sub> et insoluble dans HCl dilué:45,2%.

## B - ISOLEMENT ET COMPOSITION DE LA MATIERE ORGANIQUE UTILISEE POUR CETTE ETUDE

### 1° Isolement de la matière organique

Le protocole expérimental suivi (Disnar et Trichet, 1981) pour isoler la matière organique de la matrice minérale comporte, les opérations suivantes :

- après lyophilisation, broyage et extraction par le chloroforme, le sédiment est décarbonaté par un traitement à l'acide chlorhydrique dilué. Le gel organique obtenu est ensuite débarrassé des sels métalliques qui lui sont associés, par une série de lavages acides, puis neutres, avec un solvant mixte hydro-organique ayant la composition suivante :

alcool : 1 / acétone : 2 / (HCl 1N, puis eau pure) : 1.

Les solvants organiques facilitent la poursuite des opérations, en assurant la précipitation du gel. Entre chaque lavage, la séparation gel/ solvant est effectuée par centrifugation.

|   | C     | H    | N    | O     | S    |
|---|-------|------|------|-------|------|
| A | 46,94 | 6,58 | 5,66 | 36,73 | 2,03 |
| B | 42,98 | 6,19 | 5,35 | 41,83 | 0,99 |

Tableau 1 :

Analyse élémentaire de la matière organique

- Données pondérales (en %)

(A) : produit utilisé pour cette étude.

(B) : produit comparable ayant fait l'objet d'une précédente étude (Disnar et Trichet, 1981).

Avant d'être lyophilisé comme cela est indiqué dans le protocole précédemment décrit (Disnar et Trichet, 1981), le gel purifié a ici encore été lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Ceci avait pour but d'éliminer au maximum les fractions organiques hydrosolubles (M.O.S) restées précipitées avec le reste du gel pendant le traitement de purification, du fait de la nature mixte hydro-organique du solvant utilisé.

## 2° Composition de la matière organique

### a) Analyse élémentaire :

Les résultats de l'analyse élémentaire de la matière organique purifiée utilisée ici, sont présentés dans le tableau 1. Nous pouvons les comparer brièvement avec ceux obtenus précédemment avec un matériau extrait du même sédiment, et qui a fait l'objet d'une étude plus approfondie (M.O.I. ; Disnar et Trichet, 1981). Par rapport à celui-ci (B), le produit A, employé ici, à un contenu en oxygène plus faible, compensé par des teneurs de carbone et d'azote plus élevées. Ceci indique très vraisemblablement que parmi les constituants majeurs de la matière organique algaire, les glucides ont été éliminés en proportion plus élevées que les polypeptides dans le matériau A que dans le B, au cours du traitement de purification. Une teneur de soufre plus forte ( $A > B$ ) souligne probablement la présence de quantités de sulfates plus importantes (Cf. paragraphe suivant).

### b) Acidités forte (A.F) et faible (A.f) de la matière organique :

Le dosage des acidités forte et faible de la matière organique algaire a été effectué par conductimétrie suivant le protocole expérimental précédemment décrit (Disnar et Trichet, 1981). Les résultats trouvés sont les suivants :

A.F : 0,29 meq.  $g^{-1}$ .

A.f : 1,25 meq.  $g^{-1}$ .

Nous avons montré (Disnar et Trichet, 1981), que les entités responsables de l'acidité forte sont vraisemblablement des ions  $\text{HSO}_4^-$  (ou même des molécules d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou des sulfates neutres) restés liés à la matière organique au cours du traitement de purification de celle-ci. Ces entités n'interviennent pas au cours des expériences de complexation de cations, sinon pour provoquer une précipitation parasite de sulfate du plomb lors d'expériences effectuées avec cet élément (Disnar, 1981).

### C - PREPARATION DES COMPLEXES ORGANO-METALLIQUES.

Pour cette opération, le mode opératoire suivi a différé de celui qui a été précédemment décrit (Disnar, 1981) par l'utilisation de quantités de matière organique plus fortes :

400 mg de M.O sont introduits dans un bécher de 250 ml ; avec 60 ml d'eau bidistillée et 80 ml d'une solution  $2 \times 10^{-2}$  eq.  $\text{l}^{-1}$  du cation considéré (introduit sous la forme de chlorure, sauf l'uranium pour lequel le nitrate d'uranyle a été employé). Le pH du milieu est alors amené à une valeur proche de celle désirée à l'aide d'une solution de soude 0,04 N.

On complète le volume à 160 ml avec de l'eau bidistillée et on attend que le pH se soit totalement stabilisé avant de filtrer. Cette opération est effectuée, sous pression d'azote, dans une cellule d'ultrafiltration Millipore sur filtres Mitex en téflon ( $\emptyset$  des pores : 5  $\mu\text{m}$ ). Le pH final de la solution est alors mesuré dans le filtrat.

Le produit, débarrassé de l'excès de solution par le courant d'azote qui le traverse à la fin de la filtration, est finalement lyophilisé.

Les teneurs en métal ont été déterminées après destruction par voie humide ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ ) d'une fraction aliquote des produits (10 mg). Les dosages ont été effectués par absorption atomique, sauf pour l'uranium pour lequel la fluorimétrie a été utilisée. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau 2.

## D - PYROLYSES

### 1° Principe des méthodes utilisées

Les pyrolyses sont effectuées sous balayage d'hélium dans une thermo-balance (ATG), munie d'un dispositif d'analyse thermique différentielle (ATD).

Les produits gazeux émis ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ ), entraînés par le courant d'hélium, circulent dans la boucle d'échantillonnage d'un appareil de chromatographie en phase vapeur (CPG). Ils sont périodiquement (toutes les 6 mn) injectés dans celui-ci par une électrovanne, et après séparation, détectés par un catharomètre dont le signal est enregistré graphiquement, en continu. Les quantités de produits employées sont de 40 mg.

### 2° Appareillage et conditions opératoires

#### a) Thermobalance

Appareil d'ATD-ATG Linseis (Série 2000).

- Débit d'hélium : 150 ml/mn.
- programmation du four : de la température ambiante à 700° (affichés), à la vitesse de 5°C/mn.

Lors du dépouillement des résultats, diverses corrections doivent être effectuées. Elles ont pour causes : le décalage des scripteurs, le changement d'échelles, et la poussée d'Archimède s'exerçant sur le bras de la balance.

#### b) Analyse des gaz émis :

Chromatographe Intersmat IGC 10C.

- Electrovanne Intersmat.
- Boucle d'échantillonnage de 3 ml.
- Colonne : Porapak Q (4 m -  $\varnothing$  : 1/8");

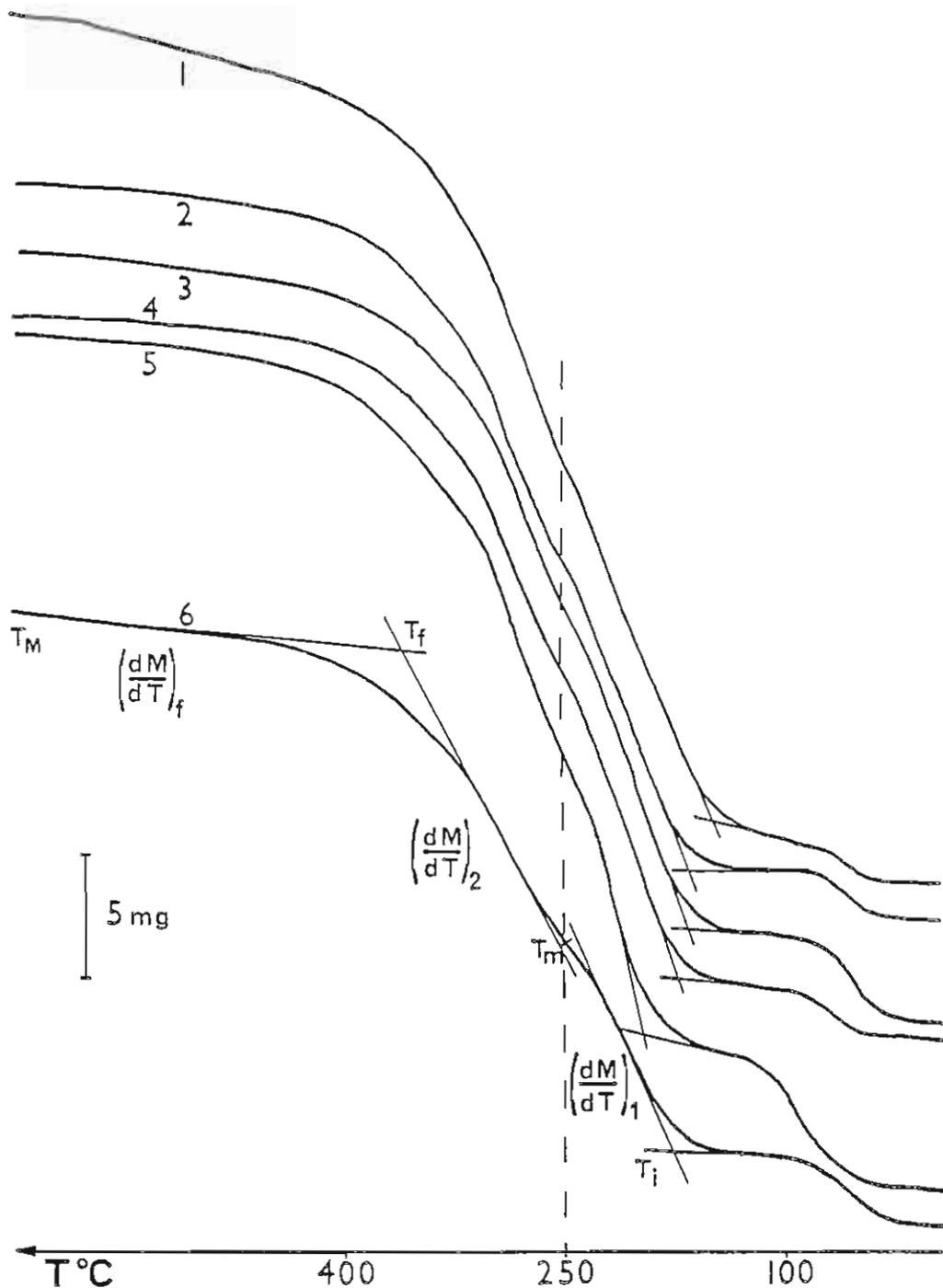


Figure 1 :

Thermogrammes obtenus avec quelques composés organo-metalliques et avec la matière organique pure (M.O.).

- (1) : M.O ; (2) : Cu M.O.-[1] ; (3) : Cu M.O.-[2] ;  
(4) : Cu M.O.-[3] ; (5) M.O.-Mn ; (6) : M.O.-U.

- La vitesse de la montée de température pouvant varier quelque peu d'un essai à l'autre, l'échelle de température donnée n'est qu'indicative ; les courbes ont été calées à  $250^{\circ}\text{C}$ .

- La signification graphique des paramètres pris en compte pour l'interprétation des résultats est présentée sur la courbe 6.

- Gaz vecteur : hélium (30 ml/mn).
- Température du four (et du catharomètre) : 80°C.
- Catharomètre : tension de 280 mV.

Enregistreur Servotrace (Sefram).

## E - MICROSCOPIE ET MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUES

Les préparations ont été préparées sur grilles-support en cuivre, sauf dans le cas où l'échantillon étudié contenait ce métal et où on utilisait des grilles en molybdène ou en graphite. Les observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à transmission JEOL 100 CX, équipé d'un dispositif de balayage en électrons transmis et en électrons secondaires, ainsi que d'un dispositif de spectrométrie de rayons X, dispersif en énergie (Tracor).

## III - RESULTATS ET DISCUSSION

### A - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

#### 1° Forme générale des thermogrammes

Les courbes de perte de masse obtenues avec quelques composés organo-métalliques sont présentées dans la figure 1.

A première vue, toutes ces courbes présentent la même allure générale :

- (a) une première perte de masse, faible, intervient vers 60°. Elle correspond au départ de l'eau d'hydratation du produit. Souvent, d'ailleurs, la totalité de cette eau avait été absorbée par la matière organique durant la purge de la thermobalance, effectuée par le courant d'hélium.
- (b) une perte de masse importante (phénomène principal) débute assez brutalement entre 150 et 200° et s'atténue progressivement entre 300 et 400°C. Cette perte ne se produit

| Ech.       | Vitesse de chauffage | Teneur en métal meq.g <sup>-1</sup> | Ti °C | ( $\frac{dM}{dT}$ ) <sub>1</sub> (a) | Tm °C      | ( $\frac{dM}{dT}$ ) <sub>2</sub> (a) | Tf °C | ( $\frac{dM}{dT}$ ) <sub>f</sub> (a) | ΔM (à Tf) (b) | TM °C | ΔM total (à TM) (b) |
|------------|----------------------|-------------------------------------|-------|--------------------------------------|------------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|---------------|-------|---------------------|
| M.O        | 5°C/mn               | 0                                   | 151   | 0,46                                 | 246        | 0,47                                 | 336   | 0,001                                | 85,5          | 636   | 75                  |
| Cu M.O (1) |                      | 0,42                                | 168   | 0,55                                 | 253        | 0,50                                 | 343   | 0,020                                | 92,4          | 637   | 62,7                |
|            |                      | "                                   | 168   | 0,57                                 | 251        | 0,50                                 | 347   | 0,025                                | 92            | 635   | 69,7                |
| Cu M.O (2) |                      | 0,83                                | 171   | 0,61                                 | 247        | 0,49                                 | 336   | 0,046                                | 86,8          | 636   | 74,7                |
|            |                      | "                                   | 171   | 0,60                                 | 247        | 0,50                                 | 336   | 0,025                                | 91,3          | 629   | 63,8                |
| Cu M.O (3) |                      | 1,20                                | 176,5 | 0,64                                 | 247        | 0,50                                 | 345   | 0,020                                | 90,3          | 633   | 60,6                |
|            |                      | "                                   | 173   | 0,66                                 | 247        | 0,53                                 | 338   | 0,024                                | 93            | 635   | 69,5                |
| U M.O      |                      | 1,03                                | 176   | 0,56                                 | 247        | 0,48                                 | 356   | 0,032                                | 90,3          | 636   | 56                  |
|            |                      | "                                   | 176   | 0,52                                 | 241        | 0,50                                 | 345   | 0,047                                | 87,1          | 631   | 55,2                |
| Ni M.O     |                      | 0,78                                | 191,5 | 0,83                                 | 247        | 0,56                                 | 334   | 0,029                                | 90,7          | 634   | 63,9                |
| Pb M.O     |                      | 1,03                                | 193   | 0,78                                 | 240        | 0,58                                 | 338   | 0,024                                | 92            | 633   | 56                  |
| Zn M.O     |                      | 0,85                                | 186   | 0,53                                 | 249        | 0,66                                 | 348   | 0,057                                | 94,5          | 636   | 64                  |
| Mn M.O.    |                      | 0,70                                | 197   | 0,75                                 | 245        | 0,55                                 | 344   | 0,022                                | 93,3          | 636   | 70,4                |
| Co M.O     | 0,69                 | 189                                 | 0,69  | 244                                  | 0,51       | 342                                  | 0,039 | 89,3                                 | 635           | 68,1  |                     |
| M.O        | 10°C/mn              | 0                                   | 153   | 0,43                                 | (mil. 264) | 0,43                                 | 361   | 0,022                                | 93,5          | 633   | 76,2                |

Tableau 2 :

Caractéristiques principales des thermogrammes obtenus avec différents complexes organométalliques et avec la matière organique algaire (M.O.)

La signification des divers paramètres mesurés est indiquée dans le texte et dans la figure 1.

(a) % de perte de masse "sèche" par degré,

(b) % de perte de masse "sèche".

cependant pas d'une manière tout à fait uniforme, la courbe présentant presque toujours une inflexion intermédiaire.

- (c) à partir de 350° environ, l'intensité de la pyrolyse diminue fortement et la courbe de perte de masse atteint un palier.

## 2° Analyse des thermogrammes

Sur la base des observations précédentes, l'analyse des courbes a été effectuée à partir de leurs diverses caractéristiques déterminées de la manière suivante (Fig. 1).

- (a) La perte de masse correspondant à la déshydratation a été utilisée pour calculer le "poids sec" du produit, mais négligée pour le reste de l'interprétation qui ne porte en effet, que sur la pyrolyse proprement dite.

- (b) La perte de masse subie sous l'effet de la pyrolyse peut-être caractérisée par :  $-(\alpha)$  la pente ( $[\frac{dM}{dT}_1]$  et  $[\frac{dM}{dT}_2]$ ) des tangentes aux deux parties quasi-linéaires de la courbe situées de part et d'autre du point d'inflexion intermédiaire ( $T_m$ ).

$-(\beta)$  les températures initiale ( $T_i$ ) et finale ( $T_b$ ), assimilées à celles correspondant respectivement à l'intersection des tangentes à la 1ère et à la 2ème partie quasi-linéaire de la courbe, avec celles des paliers initial et final (Fig. 1).

Toutes ces caractéristiques obtenues après les corrections nécessaires (Cf. partie expérimentale), sont rassemblées dans le tableau 2.

La pente du palier final a aussi été déterminée. Elle est dans tous les cas extrêmement faible et de ce fait, très imprécise et peu significative. Elle ne sera qu'évoquée dans ce qui suit.

### 3° Reproductibilité des mesures

Les résultats d'analyses effectuées en double (Tab. 2) permettent d'apprécier la reproductibilité des résultats.

Celle-ci est, le plus souvent, excellente en ce qui concerne la détermination des paramètres principaux.

Par exemple, pour la série des produits contenant du cuivre, une différence de 2° est observée dans la détermination de  $T_m$ . Un écart plus important tel que celui trouvé avec le composé contenant de l'uranium (6°) semble, au moins en partie, attribuable à l'imprécision de la détermination graphique.

### 4° Influence de la vitesse de chauffage sur la pyrolyse de la matière organique algale

Une expérience a été effectuée avec la matière organique pure, avec une montée de température deux fois plus rapide que celle choisie pour les autres essais (10°C/mn au lieu de 5°C/mn).

Dans ce cas, on constate (Tab. 2) :

- (1) que la pyrolyse semble - (a) retardée ( $T_i$ ,  $T_m$  et  $T_f$  respectivement 153°, 264° et 361° au lieu de 151°, 246° et 361°) et (b), ralentie ( $[\frac{dM}{dT}]_{(1 \text{ et } 2)} = 0,43$  au lieu de 0,46 - 0,47).
- (2) qu'elle semble plus complète : ( $[\frac{dM}{dT}]_f = 0,022$  au lieu de 0,061).

La première observation est en accord avec ce que l'on sait de la maturation thermique naturelle (dans le domaine sédimentaire), ou expérimentale, de matériaux organiques. En effet, celle-ci est fonction de l'énergie calorifique reçue, et donc des deux paramètres temps et température (Johns et Shimoyama, 1972 ; Connan, 1974). Ainsi, un temps de chauffage plus bref n'entraînera les mêmes transformations réactionnelles que si la température est corrélativement plus élevée.

La deuxième observation concernant l'intensité finale du craquage de la matière organique, s'explique vraisemblablement par le fait qu'une pyrolyse rapide peut empêcher certaines réactions de recombinaison de radicaux organiques de se produire.

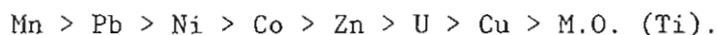
5° Influence de la nature du métal engagé dans un complexe avec la matière organique alguaire, sur la pyrolyse de celle-ci

Tous les métaux testés ont été fixés sur la matière organique alguaire sous forme de cations divalents ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ). Leurs teneurs dans les complexes sont, pour la plupart, comprises entre 0,69 et 1,03 meq.  $\text{g}^{-1}$  (Tab. 2).

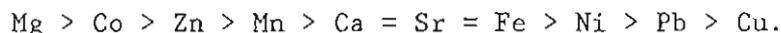
On remarque tout d'abord, que la présence du métal retarde le début de la pyrolyse (Tab. 2 et Fig. 1).

Celle-ci commence vers  $150^\circ$  pour la matière organique pure, et seulement entre  $168^\circ$  et  $197^\circ$  pour les complexes organo-métalliques.

La stabilité thermique des produits, estimée d'après leurs  $T_i$  respectives, est la suivante :



Cet ordre diffère profondément de celui trouvé par Schnitzer et Hoffman (1967) en utilisant des composés humiques, d'origine ligneuse, et en opérant dans des conditions oxydantes :



Par contre, nous trouvons, comme ces auteurs, une proportionnalité inverse entre la stabilité thermique des composés étudiés et leur stabilité thermodynamique  $k$ , mesurée en solution aqueuse, quand celle-ci a pu être déterminée (Disnar, à paraître) :

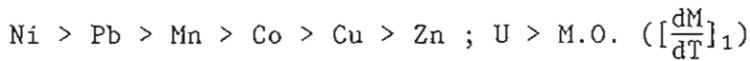


Cependant, cette relation ne semble pas vérifiée pour d'autres métaux :

- (1) le cation uranyle étant mieux fixé par la matière organique algaire que les ions cuivriques (Disnar, 1981), U et Cu devraient être intervertis dans l'ordre des stabilités thermiques (valeurs de  $T_i$ ).
- (2) d'après ce que l'on sait de la stabilité des combinaisons du plomb avec des matériaux organiques naturels (Stevenson et Ardakani, 1972 ; Disnar, à paraître), cet élément devrait occuper une place plus élevée que celle où il se trouve dans le classement des valeurs de  $T_i$ , tout juste à côté du manganèse II qui ne donne, lui, que des complexes particulièrement labiles (Gamble et al., 1976).

A côté des températures initiales de pyrolyse  $T_i$ , nous avons tenté de corrélérer d'autres paramètres caractéristiques de la décomposition thermique des produits organo-métalliques étudiés, avec leurs constantes conditionnelles de formation ( $k$ ) respectives.

- Ainsi, avec la pente de la lère partie quasi-linéaire du phénomène de perte de masse principal ( $[\frac{dM}{dT}]_1$ ), l'ordre de stabilité thermique suivant est obtenu :



- Hormis le fait que le produit contenant de l'uranium se trouve ici placé après la matière organique pure, aucune concordance ne peut être établie entre cette série et celle des constantes de formation des complexes en solution aqueuse.

- Les températures moyennes  $T_m$  sont très peu dispersées. Elles ne s'écartent de la valeur trouvée pour la matière organique pure que de 7° au maximum.

Les autres paramètres observés n'offrent guère plus de possibilités de discussion (Tab. 2) :

- (1) les pentes de la 2ème partie quasi-linéaire de la perte de masse principale ( $[\frac{dM}{dT}]_2$ ) sont toutes comprises entre 0,50 et 0,60 (avec deux exceptions : M.O. 0,47 et Zn : 0,66).
- (2) les températures finales (Tf) sont toutes assez voisines, les différences trouvées étant dans ce cas, très vraisemblablement imputables à l'imprécision de la détermination graphique.

Tout ceci amène à conclure que les seules différences, véritables ou observables, entre les courbes thermo-gravimétriques obtenues avec les différents produits étudiés, résident dans le début de la perte de masse principale.

Les groupes carboxyliques sont peut-être directement impliqués dans le processus par lequel les métaux fixés par la matière organique retardent la pyrolyse de celle-ci. Ces groupes apparaissent en effet, parmi les fonctions organiques les plus fragiles thermiquement (Blom et al., 1975). D'autre part, ils sont directement impliqués dans la fixation des cations métalliques. D'après Cooper et Bray (1963), la décarboxylation s'effectue préférentiellement par la formation de radicaux acyloxy (R COO') intermédiaires ; ceux-ci perdent ensuite CO<sub>2</sub>, conduisant ainsi à des radicaux alcoyle (R'). Dans ce processus la rupture homolytique de liaisons R COO - M (ou R COO-H) doit être envisagée. Cette réaction doit être facilitée par le caractère covalent de ces liaisons organo-métalliques, dont dépend précisément la stabilité thermodynamique des complexes. Ce mécanisme faisant intervenir la rupture homolytique des liaisons R COO-M pourrait donc expliquer la corrélation étonnante observée entre l'instabilité thermique et la stabilité thermodynamique des complexes formés en solution aqueuse (Schnitzer et Hoffman, 1967). Cependant, l'existence d'une telle relation est contestée dans le cas des composés organo-métalliques synthétiques (Bhat et Krishna Iyer, 1967 ; Nuttal et Stalker, 1978).

#### 6° Influence de la teneur en métal des complexes sur la pyrolyse de la matrice organique

Trois échantillons de composés organo-cuivriques contenant des teneurs en métal différentes ont été étudiés (Fig. 1).

Les résultats obtenus, présentés dans le tableau 2 (expériences 1, 2 et 3) indiquent nettement que le début de la pyrolyse ( $T_i$ ) est d'autant plus tardif que le produit contient plus de cuivre. Par contre, lorsque la décomposition thermique du matériau a commencé, elle se poursuit d'autant plus rapidement ( $[\frac{dM}{dT}]_1$  plus grand) qu'elle a commencé plus tardivement.

Ce résultat paraît être l'inverse de celui obtenu par Schnitzer (1969) avec des composés Fe III - acide fulvique, chauffés en atmosphère oxydante. Outre les différences dues à la valence des éléments métalliques utilisés et aux conditions opératoires, l'opposition entre nos observations et celles effectuées par Schnitzer provient sans doute de la structure des produits employés dans l'une et l'autre série d'expériences.

Dans notre cas, les trois composés cuivriques étudiés étaient vraisemblablement des complexes internes 2 : 1 (Disnar, à paraître). Par contre, les composés étudiés par Schnitzer étaient des complexes hydroxylés dans lesquels les proportions stoechiométriques d'hydroxyles et de groupes fonctionnels organiques liés au métal, différaient d'un composé étudié à l'autre. Les deux séries de résultats sont pour cette raison difficilement comparables. Il faut aussi noter que lors d'une seconde série d'expériences, analogue à la première (Schnitzer, Op. cit.), mais dans laquelle l'aluminium était substitué au fer dans les composés étudiés, aucune relation de proportionnalité n'a pu être mise en évidence entre les teneurs en métal des complexes et leur stabilité thermique.

## B - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)

La continuité du processus de décomposition thermique des composés étudiés, mise en évidence par analyse thermogravimétrique, est confirmée par l'analyse thermique différentielle. Le caractère continu de la pyrolyse, aggravé par l'inadaptation du matériel employé au problème posé (manque de sensibilité ; forte dérive de la ligne de base de la courbe d'ATD), rend impossible toute interprétation détaillée des courbes obtenues en ATD. Pour cette raison, celles-ci ne seront pas représentées graphiquement.

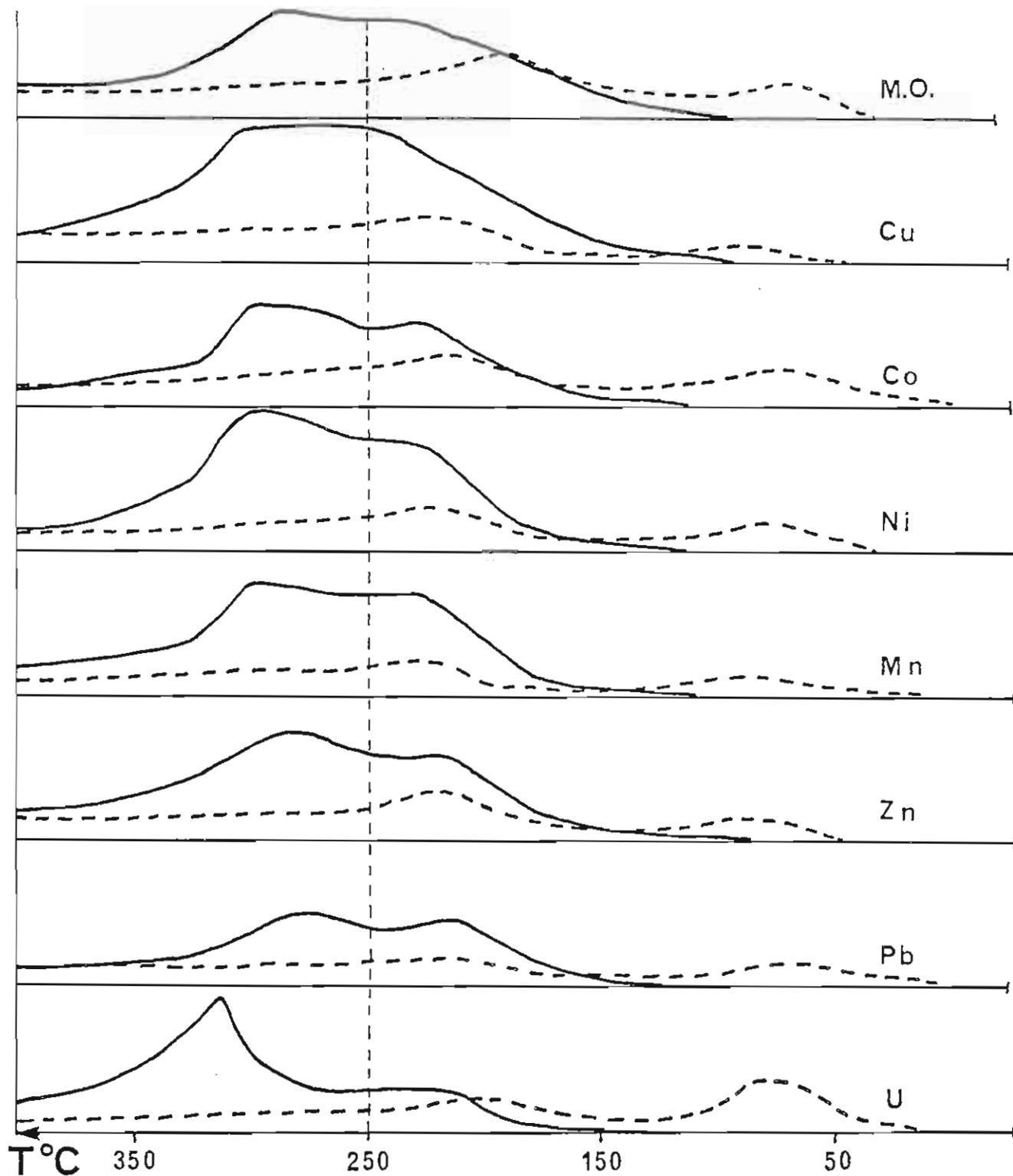


Figure 2 :

Quantités relatives d'eau et de gaz carbonique émises lors de la pyrolyse des composés organo-métalliques étudiés.

(— : CO<sub>2</sub> ; --- : H<sub>2</sub>O).

- Les courbes ont été tracées en joignant les sommets de l'ensemble des pics obtenus par c.p.g. lors de chaque essai, et pour chacun des 2 composés analysés.

- L'échelle de température donnée, n'est qu'indicative. Les courbes ont été calées à 250°C (explications : cf. Fig. 1).

Les courbes ATD obtenues au cours de la pyrolyse des divers produits étudiés mettent en évidence deux phénomènes thermiques majeurs.

Le premier, endothermique, correspond à la déshydratation des matériaux. Il se produit vers 60° et coïncide avec la première perte de masse subie par l'échantillon lors du chauffage, sauf dans le cas du manganèse. Avec ce métal, l'élimination d'eau a lieu plus tardivement. D'après le thermogramme (Fig. 1) elle atteint son maximum à 93°C.

Le reste de la courbe d'ATD, montre le caractère exothermique de la pyrolyse, sans souligner d'épisodes thermiques véritablement distincts : le dégagement de chaleur commence avec la décomposition de la matrice carbonée et se maintient jusqu'à 350-400°, température à laquelle celle-ci se termine.

#### C - ANALYSE DES GAZ EMANENTS

Les résultats d'analyse des gaz émis au cours de la pyrolyse de matériaux carbonés étudiés sont purement qualitatifs en raison du caractère discontinu des mesures effectuées.

Des résultats quantitatifs concernant le gaz carbonique et les hydrocarbures légers (C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>) formés au cours de la maturation thermique (de 100° à 300°C) de composés semblables à ceux considérés ici, seront présentés dans un prochain mémoire (Disnar et Trichet, à paraître).

Les courbes montrant les quantités de gaz carbonique et d'eau émises lors de la pyrolyse des divers produits étudiés sont représentées dans la figure 2, de la température ambiante à 400°C. Au delà de cette température en effet, on n'observe plus que leur décroissance régulière.

Les résultats concernant les hydrocarbures gazeux émis ne sont pas représentés graphiquement. Les quantités trouvées de ces composés sont en effet très faibles, proches de la limite de détection du dispositif d'analyse employé.

Pour tous les produits, excepté celui contenant de l'uranium, les courbes d'émission de gaz carbonique présentent les mêmes caractéristiques générales (Fig. 2) :

Le CO<sub>2</sub> apparaît dès 100-130°, mais sa production ne devient notable qu'entre 150° et 200°, suivant le cas. Elle augmente jusqu'à 210-230° (1er maximum) et reste ensuite stationnaire ou diminue faiblement, jusqu'à 250° environ. Puis, elle croît de nouveau jusqu'à un second maximum se situant vers 280-310°, après lequel elle diminue fortement.

Ces résultats illustrent la part importante prise par les réactions d'élimination de gaz carbonique lors de la décomposition d'une matière carbonée possédant de nombreux groupements oxygénés : l'émission de ce composé accompagne toute la perte de masse principale. On constate en effet, que les deux maxima de production de CO<sub>2</sub> marquent les deux périodes distinguées dans ce phénomène ; la température T<sub>m</sub> (≅ 250° ; Tab. 2) les séparant, correspondant au fléchissement observé dans l'émission de ce gaz.

Les différences observées entre les thermogrammes des divers produits étudiés (Tab. 2), apparaissent aussi entre les courbes de la figure 2.

En d'autres termes, par comparaison de ces deux séries de résultats, on peut mettre en évidence entre eux, les analogies suivantes :

- (a) La décomposition de la matière organique pure et celle des complexes cuivriques commence à assez basse température (T<sub>i</sub>), et se poursuit relativement lentement, dans un premier temps [basses valeurs de  $(\frac{dM}{dT})_1$ ].

Ceci se traduit dans la figure 2, par une émission de CO<sub>2</sub> précoce (≅ 100°) et d'allure assez continue. Par la suite, l'absence de maxima de dégagement de CO<sub>2</sub> bien distincts pour ces deux produits, est en accord avec le caractère quasi-uniforme de leur vitesse de craquage, révélé par des valeurs de  $(\frac{dM}{dT})_1$  et  $(\frac{dM}{dT})_2$  voisines (M.O. : 0,46 - 0,47 ; Cu - M.O. : 0,60 - 0,50).

- (b) Les composés contenant du cobalt, du nickel ou du manganèse conduisent à des résultats très comparables en ce qui concerne le CO<sub>2</sub> émis (Fig. 2). Ceci est en accord, à la fois avec les résultats d'analyse thermogravimétrique (Tab. 2) et les analogies chimiques existant entre ces trois éléments. Pour ces produits, l'émission de gaz carbonique commence assez lentement vers 110° et augmente brutalement vers 180-190°. L'accentuation de ce changement d'allure croît dans l'ordre Mn > Ni > Co, en coïncidence avec les températures initiales de pyrolyse de ces matériaux (Ti respectives : 197° ; 191,5° ; 189°).
  
- (c) Le produit contenant du zinc s'intercale, tant par les résultats d'ATG (Tab. 2.), que par la formation du gaz carbonique (Fig 2), entre les deux groupes de produits qui viennent d'être évoqués : émission de CO<sub>2</sub> précoce ( $\cong 90^\circ$ ), augmentant lentement et continûment jusqu'à 180° environ, température à laquelle elle augmente nettement. Sa valeur de Ti est intermédiaire entre celles des deux groupes de composés évoqués plus haut.
  
- (d) En ce qui concerne le composé chargé en plomb, l'émission de CO<sub>2</sub> ne débute qu'à plus haute température ( $\cong 120^\circ$ ). Ce résultat est à comparer avec une valeur de Ti, elle-même relativement élevée (193°). Les deux maxima de production de ce gaz sont bien distincts, ce qui est à relier avec deux épisodes de craquage qui le sont aussi ( $[\frac{dM}{dT}]_1 = 0,78$  ;  $[\frac{dM}{dT}]_2 = 0,58$ ).
  
- (e) Le produit contenant de l'uranium se distingue des autres par un dégagement de CO<sub>2</sub> uniforme (de 210° à 280° environ) suivi d'une émission d'apparence brutale culminant vers 310-320° (Fig. 2). Ce phénomène semble dénoter : (1) tout d'abord, une certaine stabilisation de la matrice carbonée par l'uranium fixé, puis (2) la décomposition rapide de l'entité formée. Celle-ci est vraisemblablement associée à la réduction de l'uranium de l'état VI à IV, de l'uraninite ayant été identifiée par microdiffraction électronique dans

le pyrolysats (Cf. infra.). Les quantités de métal mises en jeu semblent trop faibles pour que l'on puisse invoquer la destruction de complexes carbonatés de l'ion uranyle, formés lors de la décomposition du composé organo-métallique initial.

### H<sub>2</sub>O

L'eau est tout d'abord émise lors de la déshydratation précoce intervenant entre 50 et 100°C, mais aussi au début du craquage de la matière organique. Le dégagement d'H<sub>2</sub>O accompagne celui du gaz carbonique au début de la décomposition de la matrice carbonée, mais décroît rapidement dès 190 à 220°, contrairement à ce qui est observé avec celui-ci. Ici encore, le produit contenant de l'uranium se distingue quelque peu des autres. La production d'eau qui semble en effet, dans ce cas, relativement plus importante que celle du CO<sub>2</sub>, pourrait n'être en fait, que le résultat de la rétention primaire de ce composé évoquée plus haut.

### Composés hydrocarbonés légers

De faibles quantités de méthane, d'éthylène et d'éthane ont été détectées dans les gaz émanants. Ces composés n'apparaissent qu'après le phénomène de perte de masse principal ; c'est-à-dire lorsqu'est atteint le palier final en ATG.

Pour tous les produits étudiés, l'émission de ces gaz commence en effet, vers 350°, augmente faiblement jusqu'à 400-450°, avant de diminuer régulièrement ensuite.

Ce résultat permet de conclure qu'il ne reste plus, à la fin du phénomène de perte de masse principal, qu'un résidu carboné susceptible de fournir de très faibles quantités d'hydrocarbures légers lors d'un ultime craquage.

Figure 3 :

Observation par microscopie et microdiffraction électroniques de résidus de pyrolyse (effectuée jusqu'à 636° environ) de matériaux organiques d'origine algale chargés ou non en métaux.

Photo 1 :

Particule carbonée ; échantillon M.O. (matière organique algale pure).

Photo 2 :

Observation en fond noir 0.02 d'une particule carbonée analogue à celle présentée dans la photo 1.

Photo 3 :

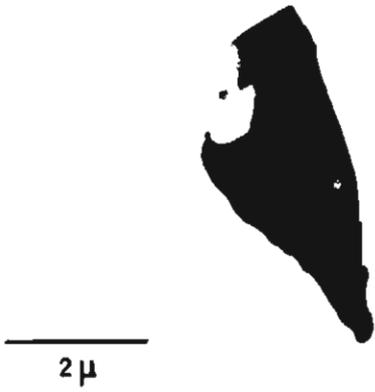
Echantillon chargé en cuivre (M.O.-Cu) : particule présentant une forte concentration de ce métal (indiquée par des flèches).

Photo 4 :

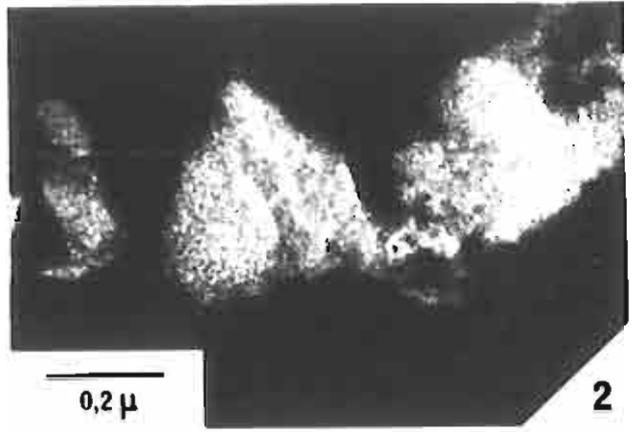
Echantillon chargé en uranium (M.O. - U) : particule présentant une forte concentration de ce métal.

Photo 5 :

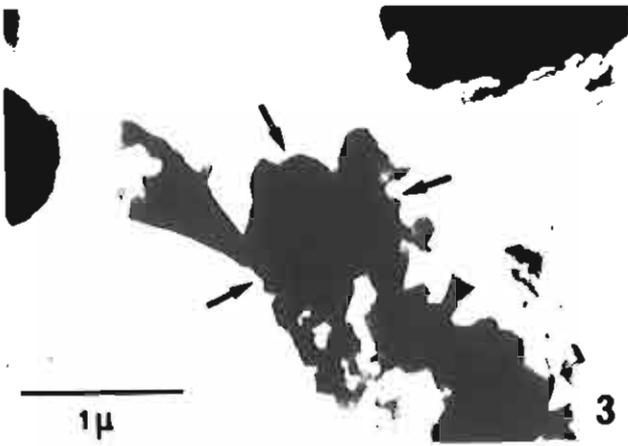
Diagramme de diffraction obtenu avec la particule en forme de baguette présentée dans la photo 4.



1



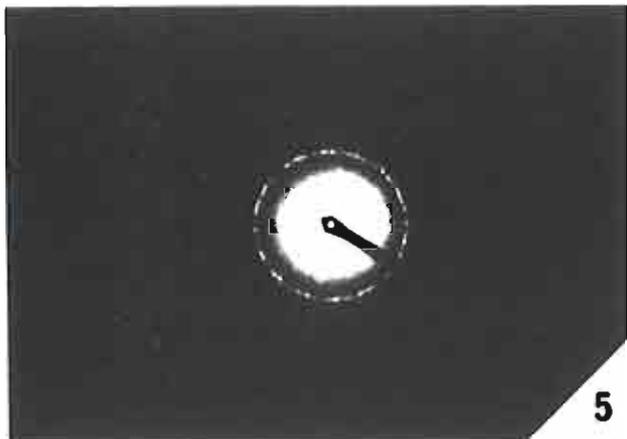
2



3



4



5



D - ETUDE DES RESIDUS CARBONES PAR MICROSCOPIE ET MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUES (Fig. 3 : photos 1 à 5) :

Trois résidus de pyrolyse ont été analysés par les techniques de microscopie et microdiffraction électronique. Le premier provenait de la matière organique algale pure, les deux autres contenaient respectivement du cuivre et de l'uranium.

La température maximale à laquelle ces matériaux avaient été portés était de 636°C (Tab. 2 : Tf).

1° Etude de la matrice carbonée

Les particules carbonées provenant des 3 échantillons étudiées se présentent sous la forme de fragments aux contours nets et à l'aspect vitreux (Fig. 3 : photo 1).

Le faible degré d'organisation cristalline atteint par la matière carbonée dont ces objets sont constitués, est révélé par des diagrammes de diffraction électronique et des images en fond noir 00.2 (Oberlin et al., 1973 ; Fig. 3 : photo 2) peu intenses. Cette dernière technique révèle en effet de petites unités diffractantes ( $< 10\text{\AA}$ ) uniformément réparties dans la masse des particules (Fig. 3 : photo 2). Ces unités, formées par l'empilement de 2 ou 3 molécules polyaromatiques de 4 à 10 cycles, constituent les "briques élémentaires" de tous les kérogènes, qu'ils aient subi un traitement thermique après leur extraction, ou non (Oberlin et al., 1974). De tels matériaux, appartenant à la même lignée biochimique que nos échantillons (lignée I, algale ; Tissot et al., 1974), et ayant précisément été chauffés à une température (600°) voisine de celle à laquelle ceux-ci ont été portés (636°), présentent une organisation de ces petites unités structurales en domaines où les molécules aromatiques, planes, qui les constituent tendent à devenir parallèles (Boulmier et al., 1977). Aucune orientation préférentielle locale de ces briques élémentaires n'est constatée dans notre cas. Pour expliquer cette différence on peut invoquer :

- (1) la brutalité de la méthode de chauffage employée ici (ATG ; montée de température de 5°C/mn) ;
- (2) l'immaturation du matériau organique algaire employé et sa richesse en oxygène. L'on sait, en effet, que de fortes teneurs en cet élément, inhibent l'extension de l'orientation moléculaire (Villey, 1979 ; Joseph, 1982).

## 2° Métaux associés à la matière organique

La répartition des métaux dans les particules observées au microscope électronique a pu être étudiée grâce à un dispositif d'analyse des rayons X caractéristiques émis par celles-ci.

En ce qui concerne l'échantillon contenant de l'uranium, ce métal a été mis en évidence dans tous les fragments carbonés étudiés. Il semble y être réparti d'une manière homogène puisqu'aucune organisation cristalline n'a pu être révélée par diffraction des électrons.

En ce qui concerne le cuivre, l'émission parasite du métal analysé, provenant du microscope lui-même, masque la réponse propre de l'échantillon qui ne contient que de faible teneur en cet élément.

A côté des particules présentant une répartition homogène du métal, quelques unes, rares, ont montré des concentrations locales d'uranium ou de cuivre (Fig. 3 : photos 3 et 4). Leur analyse, par diffraction des électrons ne révèle aucun élément cristallin dans le cas du cuivre (Photo 3). Par contre, dans celui de l'uranium, une particule en forme de baguette (Photo 4), a donné un diagramme de diffraction en anneaux, caractéristique de l'uraninite et montrant la nature polycristalline de cet objet (Photo 5).

## IV - CONCLUSION

Les thermogrammes obtenus avec les divers composés organo-métalliques étudiés, et la matière algaire pure, présentent la même allure générale. En dehors de la déshydratation des produits, ceux-ci ne révèlent en effet, qu'une perte de masse importante correspondant à

la pyrolyse de la matière carbonée. Cette perte de masse commence assez brusquement entre 150 et 200°, suivant le composé considéré, et s'atténue progressivement entre 300 et 400°. Durant tout cet intervalle de température, la vitesse de décomposition, enregistrée par l'évolution du poids du résidu carboné, ne subit pas de variations considérables.

Par analogie avec les phénomènes observés dans le domaine sédimentaire où l'on a mis en évidence, en fonction de la profondeur : un "seuil de production d'hydrocarbures" et une "fenêtre à huile" (Philippi, 1965 ; Albrecht et Ourisson, 1969 ; Tissot et Welte, 1978), les résultats d'analyse thermogravimétrique que nous avons obtenus, nous permettent de définir, par rapport à la température cette fois :

- (1) un "seuil" correspondant au début de la pyrolyse ( $T_i$ ) de la matière carbonée.
- (2) une "fenêtre de craquage". Celle-ci correspond à la perte de masse principale observée en ATG. Elle peut être précisée par les températures initiale ( $T_i$ ) et finale ( $T_f$ ) entre lesquelles la pyrolyse se produit.

Au-delà de cette "fenêtre", le palier final est atteint en ATG. Le résidu carboné ne peut alors plus fournir, lors d'un ultime craquage, que de très faibles quantités d'hydrocarbures légers ( $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ...).

Dans cette "fenêtre de craquage", nous avons pu mettre en évidence, l'élimination de l'eau de constitution des composés étudiés et le départ de gaz carbonique. Nous avons aussi observé l'émission de goudrons qui se déposent sur les parois froides de l'enceinte de la thermobalance.

La brutalité de la méthode de pyrolyse employée et l'absence des mécanismes par lesquels les matériaux organiques sédimentaires s'appauvrissent précocement et progressivement en oxygène (Tissot et Welte, 1978), sont les raisons pour lesquelles l'eau, le  $CO_2$  et les composés hydrocarbonés (goudrons) sont éliminés dans cette même "fenêtre de craquage", à la différence de ce qui se produit dans les sédi-

ments. En effet, lors d'un processus de diagénèse naturelle, la matière organique s'appauvrit d'abord en fonctions oxygénées, puis en groupes hydrogénés. Ceux-ci sont alors perdus sous la forme de composés hydrocarbonés, dans la "fenêtre à huile" (Tissot et Welte, 1978). Cette inadaptation des procédés thermiques à la simulation parfaite de l'évolution de matériaux organiques récents a déjà été soulignée (Ishiwatari et al., 1977 ; Peters et al., 1979).

Parmi les composés issus de la pyrolyse des matériaux étudiés, le gaz carbonique retient plus particulièrement l'attention. Contrairement à ce que l'on observe dans le cas de l'eau qui est émise en quantités importantes au début de la pyrolyse, le dégagement de gaz carbonique se poursuit tant que dure celle-ci. De plus, la comparaison des thermogrammes obtenus avec les divers composés étudiés, avec les courbes correspondantes, représentant les quantités de CO<sub>2</sub> émises au cours la pyrolyse, montre les grandes analogies existant entre ces deux séries de résultats, malgré la différence des méthodes mises en oeuvre pour les obtenir. L'explication de cette analogie tient vraisemblablement au fait que le CO<sub>2</sub> est un produit majeur de la décomposition des matériaux actuels (très riches en oxygène) étudiés ici. Cette assertion sera confirmée et précisée dans un prochain travail consacré à la maturation thermique de ces mêmes composés organo-métalliques (Disnar et Trichet, à paraître).

L'influence que les métaux fixés sur la matrice organique algaire ont sur la stabilité thermique de celle-ci, est surtout sensible au début de la pyrolyse. Cet effet dépend lui-même : (1) de la nature du métal fixé et (2), de sa teneur dans le produit.

Contrairement à ce que l'on pouvait attendre connaissant le rôle catalytique souvent joué par les métaux, ceux-ci ont un effet retardateur sur la décomposition des matériaux étudiés. L'étude de deux résidus carbonés (M.O - Cu et M.O - U) au microscope électronique, indique que la plus grande partie du contenu métallique apparaît encore disséminée dans la matrice carbonée. Il n'est observé qu'exceptionnellement qu'une concentration locale de métal :

- (1) sans qu'il soit possible de mettre en évidence une cristallinité quelconque (M.O - Cu) ;
- (2) sous la forme d'un agrégat de microcristallites (M.O - U).

BIBLIOGRAPHIE

- AHRENS L.H. (1966) - Ionization potentials and metal amino acid complex formation in the sedimentary cycle.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 30, 1111-1119.
- ALBRECHT P. et OURISSON G. (1969) - Diagenèse des hydrocarbures saturés dans une série sédimentaire épaisse (Douala, Cameroun).  
Géochim. Cosmochim. Acta, 33, 138-142.
- BHAT T.R. et KRISHNA IYER R. (1967) - Studies on EDTA complexes - VIII. Thermal behaviour in air and in nitrogen atmosphere of some metal - EDTA complexes.  
J. inorg. nucl. Chem., 29, 179-185.
- BLOM L., EDELHAUSEN L. et VAN KREVELEN D.W. (1957) - Chemical structure and properties of coal. XVIII - Oxygen groups in coal and related products. Fuel, 36, 135-153.
- BOULMIER J.L., OBERLIN A. et DURAND B. (1977) - Structural study of some series of kerogens and relation to carbonization process (high resolution electron microscopy). In : "Advances in Organic Geochemistry, 1975".  
(eds R. Campos et J. Goni), 781-790. Enadimsa.
- CONNAN J. (1974) - Time-temperature relationship in oil genesis.  
A.A.P.G. Bull., 58, 2516-2521.
- COOPER J.E. et BRAY E.E. (1963) - A postulated role of fatty acids in petroleum formation.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 1113-1127.

- DISNAR J.R. (1981) - Etude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire actuel d'origine algaire - II. Fixation "in vitro" de  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , ainsi que de  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  et  $\text{GeO}_3^{2-}$ . Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 363-379.
- DISNAR J.R. et TRICHET J. (1981) - Etude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire actuel d'origine algaire. I. Isolement, purification et caractérisation de la matière organique. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 353-362.
- DISNAR J.R. (à paraître) - Experimental study of the fixation of metals by a recent sedimentary organic matter of algal origin III. Adsorption of  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Mn}^{2+}$  by a heterogeneous polyacidic gel. Soumis pour publication à Geochim. Cosmochim. Acta.
- DISNAR J.R. et TRICHET J. (à paraître) - Maturation thermique de complexes organo-métalliques formés entre un matériau organique actuel d'origine algaire et divers cations métalliques. I - Caractères généraux de l'évolution et étude des résidus carbonés.
- DUPUIS T., JAMBU P. et DUPUIS J. (1972) - Sur les formes de liaison entre le calcium et les acides fulviques. C.R. Acad. Sci. Paris, D 274, 3362-3364.
- DUPUIS T., JAMBU P. (1973) - Sur quelques propriétés des humates et fulvates de calcium. C.R. Acad. Sci. Paris, D 276, 489-492.
- GAMBLE D.S., LANGFORD H. and TONG J.P.K. (1976) - The structure and equilibria of a manganese (II) complex of fulvic acid studied by ion exchange and nuclear magnetic resonance. Can. J. Chem. 54, 1239-1245.

- ISHIWATARI R., ISHIWATARI M., ROHRBACK B.G et KAPLAN I.R (1977) - Thermal alteration experiments on organic matter from recent marine sediments in relation to petroleum genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 815-828.
- JAMBU P., DUPUIS T. et DUPUIS J. (1972) - Etude de quelques aspects de la fixation du fer par les acides humiques. *Ann. Agron.*, 23, 333-354.
- JAMBU P., DUPUIS T. et GARAI M. (1975a) - Caractérisation par analyse thermique différentielle des complexes métalliques fulviques et humiques.  
II. Essai d'application aux complexes organométalliques naturels. *J. Thermal Anal.* 8, 231-237.
- JAMBU P., DUPUIS T. et GARAI M. (1975b) - Caractérisation par analyse thermique différentielle des complexes métalliques fulviques et humiques. I - Caractérisation des complexes préparés au laboratoire. *J. Thermal Anal.*, 8, 87-97.
- JOHNS W.D. et SHIMOYAMA A. (1972) - Clay minerals and petroleum-forming reactions during burial and diagenesis. *A.A.P.G. Bull.*, 56, 2160-2167.
- JOSEPH D. (1982) - L'oxydation des matières carbonées. Thèse. Université d'Orléans.
- NUTTAL R.H. et STALKER D.M. (1978) - Limitations of thermogravimetric analysis of EDTA metal complexes as a method for structure determination. *J. inorg. nucl. Chem.*, 40, 39-41.
- OBERLIN A., BOULMIER J.L. et DURAND B. (1973) - Natural evolution (catagenesis) related to carbonization (as studied by high resolution electron microscopy). In "Advances in Organic Geochemistry, 1973" (eds B. Tissot et F. Bienner) 15-27. Technip.

- OBERLIN A, BOULMIER J.-L. et DURAND B. (1974) - Electron microscope investigation of the structure of naturally and artificially metamorphosed kerogen.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 647-650.
- PETERS K.E., ROHRBACK B.G. et KAPLAN I.R. (1979) - Laboratory-stimulated maturation of recent sediments. In "Advances in Geochemistry, 1979" (eds. A.G. Douglas et J.R. Maxwell), 547-557. Pergamon Press.
- PHILIPPI G.T. (1965) - On the depth, time and mechanism of petroleum generation.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 1021-1049.
- STEVENSON F.J. et ARDAKANI M.S. (1972) - Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In : "Micronutrients in Agriculture". (eds J.M. Mortvedt, P.M. Giordano et W.L. Lindsay), 79-114. Am. Soc. Agron. Inc.
- SCHNITZER M. (1969) - Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents.  
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 33, 75-81.
- SCHNITZER M. et HOFFMAN I. (1965) - Thermogravimetry of soil humic compounds.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 859-870.
- SCHNITZER M. et HOFFMAN I. (1967) - Thermogravimetric analysis of the salts and metal complexes of a soil fulvic acid.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 7-15.
- SCHNITZER M. et KHAN S.U. (1972) - Humic Substances in the Environment, 327 pp., Marcel Dekker.
- SCHNITZER M. et KODAMA H. (1972) - Differential thermal analysis of metal-fulvic acid salts and complexes.  
Geoderma, 7, 93-103.

TISSOT B., DURAND B., ESPITALIE J. et COMBAZ A. (1974) - Influence of the nature and diagenesis of organic matter in the formation of petroleum.

Am. Assoc. Petr. Geol. Bull. 58, 499-506.

TISSOT B. et ESPITALIE J. (1975) - L'évolution thermique de la matière organique des sédiments : applications d'une simulation mathématique.

Inst. Fr. Pétr. Rev. 30, 743-777.

TISSOT B.P. et WELTE D.H. (1978) - Petroleum Formation and Occurrence. 538 pp., Springer-Verlag.

TRICHET J. (1972) - Etude du mécanisme de la nucléation du carbonate de calcium dans les dépôts algaïres. Lien avec la biogéochimie comparée de quelques types de dépôts dus à des Cyanophycées (Polynésie Française, Proc. 24th. Int. Geol. Congr., Montréal, 7, 631-638.

VILLEY M. (1979) - Simulation thermique de l'évolution des kérogènes. Thèse. Université d'Orléans.



## Chapitre 5

### MATURATION THERMIQUE DE COMPOSES ORGANO-METALLIQUES FORMES A PARTIR D'UN MATERIAU ORGANIQUE SEDIMENTAIRE D'ORIGINE ALGAIRE ET DE DIVERS CATIONS METALLIQUES

( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ )

I - EVOLUTION GENERALE DES PRINCIPAUX PRODUITS FORMES  
( $\text{CO}_2$ , CO, EXTRAIT CHLOROFORMIQUE ET RESIDU CARBONE)  
ET ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES RESIDUS CARBONES  
(ANALYSE ELEMENTAIRE, PYROLYSE ROCK-EVAL ET SPECTROSCOPIE I-R)

## I - INTRODUCTION

Au cours de son évolution diagenétique et catagenétique (Tissot et Welte, 1978), la matière organique sédimentaire est soumise à des influences nombreuses et variables. Celles-ci sont tout d'abord essentiellement biologiques. Elles résultent de la nature des matériaux carbonés déposés et du bilan du recyclage des éléments chimiques les constituant, effectué par les organismes vivants.

Cependant, dès ce premier stade, des réactions chimiques de polycondensation se produisent, conduisant progressivement à la formation de composés résistants aux attaques bactériennes.

Au cours de la subsidence du sédiment, la compétition entre ces deux processus se poursuivra, toujours plus en défaveur des mécanismes biologiques, du fait :

- (1) de la raréfaction progressive des micro-organismes ;
- (2) de l'élimination des groupes fonctionnels les plus fragiles du résidu carboné, ainsi que de l'augmentation de son degré de polycondensation.

Dès lors, l'évolution de la matière organique sédimentaire se présente comme une suite complexe de transformations chimiques dont la progression est essentiellement déterminée par le temps et la température (Philippi, 1968 ; Tissot, 1969 ; Johns et Shimoyama, 1972 ; Connan, 1974 ; Tissot et Espitalié, 1975). L'interdépendance de ces deux facteurs pour ce qui concerne le bilan de la transformation, conduit à envisager la possibilité de reproduire certains phénomènes diagénétiques par un simple chauffage des matériaux étudiés. Ces conditions opératoires sont cependant trop éloignées de celles régissant l'évolution des systèmes géochimiques pour permettre une simple transposition à ceux-ci des résultats obtenus par la voie expérimentale (Snowdon, 1979). Malgré cela, les traitements thermiques constituent une approche simple et puissante des problèmes concernant l'évolution

des matériaux carbonés. Ces méthodes ont en particulier été employées pour tenter de mettre en évidence l'influence éventuelle que d'autres facteurs que le temps et la température, déjà évoqués, pouvaient avoir sur l'évolution de matériaux organiques. Parmi ces facteurs, les capacités catalytiques que peuvent avoir certaines phases minérales figurent au premier plan. Ainsi, l'action catalytique d'argiles a été prouvée lors d'expériences portant sur :

- (1) la décarboxylation d'acides gras (Jurg et Eisma, 1964 ; Shimoyama et Johns, 1971).
- (2) la transformation (thermique) d'alcanes (Henderson et al., 1968), et de mélanges d'hydrocarbures (Califet et al., 1968).

Shimoyama et Johns (1972), étudiant la décomposition d'acides gras ont aussi montré que la calcite et la montmorillonite ne favorisaient pas la même réaction. En effet, en présence du premier minéral, le produit étudié perdait préférentiellement 2 atomes de carbone alors qu'il n'en perdait qu'un avec l'argile.

La justification de ces expériences sur le plan géochimique, est à rechercher dans le domaine sédimentaire. La complexité de ce dernier ne permet pas d'apporter d'argument décisif en faveur de l'influence que des minéraux associés, dans les roches, à des matériaux carbonés peuvent avoir sur l'évolution de ceux-ci.

Deux études viennent cependant appuyer cette hypothèse. La première concerne la coïncidence remarquée entre "fenêtre à huile" et zone de transition montmorillonite-illite, que certains auteurs (Johns et Shimoyama, 1972 ; Eltantawy et Arnold, 1973) attribuent à l'induction du craquage des alcanes par l'illite, réaction dans laquelle la montmorillonite semble inactive. La seconde étude est due à Correia (1969). A l'issue d'une analyse statistique portant sur un grand nombre d'échantillons, cet auteur a montré que l'état de conservation d'éléments organiques figurés (spores, débris ligneux), exprimé en fonction de la profondeur maximale à laquelle ils avaient été enfouis, semblait témoigner :

- (1) d'un pouvoir catalytique supérieur des argiles par rapport aux carbonates ;
- (2) des propriétés catalytiques variables des argiles, vraisemblablement, en fonction de leur diversité minéralogique.

Ces travaux que nous venons d'évoquer, portaient tous sur la maturation expérimentale ou naturelle d'associations organo-minérales. Hormis le cas particulier de l'uranium pour lequel certaines transformations dues à la radiolyse  $\alpha$  ont pu être observées (Breger, 1974), l'influence que des métaux peuvent avoir sur l'évolution diagenétique et catagénétique de matériaux organiques n'a pas été étudiée. Pourtant, les catalyseurs métalliques sont des composés dont la réactivité a contribué dans une large mesure, au développement de la chimie organique moderne. La mise en évidence d'une telle activité dans le domaine géologique serait très importante pour l'interprétation des données de la géochimie organique, particulièrement dans leur application à la métallogénie.

Les expériences de pyrolyse que nous avons entreprises ont pour but d'apporter quelques éléments de réponse à ce problème. Une première étude de la décomposition thermique sous atmosphère inerte de divers complexes organo-métalliques, formés avec un matériau algaire, a déjà permis d'établir que la pyrolyse de la matière carbonée dépendait : (1) de la nature du métal initialement fixé par celle-ci, et (2), dans une moindre mesure, de sa teneur (Disnar et Trichet, à paraître (1)).

Les manipulations dont nous présentons les principaux résultats ci-après, ont pour but d'élargir ces conclusions par l'analyse détaillée des produits obtenus lors de traitements thermiques d'intensité croissante. Nous distinguerons parmi ceux-ci : les composés gazeux, les produits non-volatils extractibles par le chloroforme, et les résidus carbonés insolubles dans ce même solvant.

## II - MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES EMPLOYES

### A - MATERIAUX

#### 1° Isolement de la matière alguaire utilisée et préparation des complexes organo-métalliques étudiés.

La matière organique utilisée pour ces expériences provient d'un sédiment alguaire déposé dans une mare peu profonde (1,50 m à 2 m) de l'atoll de Mururoa (Polynésie française).

Ce sédiment (désigné par la référence M 300) et la matière organique qui en a été extraite ayant déjà fait l'objet de diverses publications, le lecteur est prié de se reporter à celles-ci pour ce qui concerne :

- (1) la description du sédiment (Disnar et Trichet, 1981) ;
- (2) le procédé d'isolement de la matière organique alguaire et la caractérisation chimique et physico-chimique de celle-ci (Disnar et Trichet, 1981).
- (3) la fixation de métaux sur cette même matière organique (Disnar, 1981 ; Disnar, à paraître).

Enfin, une description abrégée des diverses méthodes utilisées est donnée dans un dernier mémoire consacré à la pyrolyse, sous atmosphère inerte, en programmation de température, de la matière organique employée ici, ainsi que de ses combinaisons avec divers cations métalliques :  $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  (Disnar et Trichet, à paraître (1)).

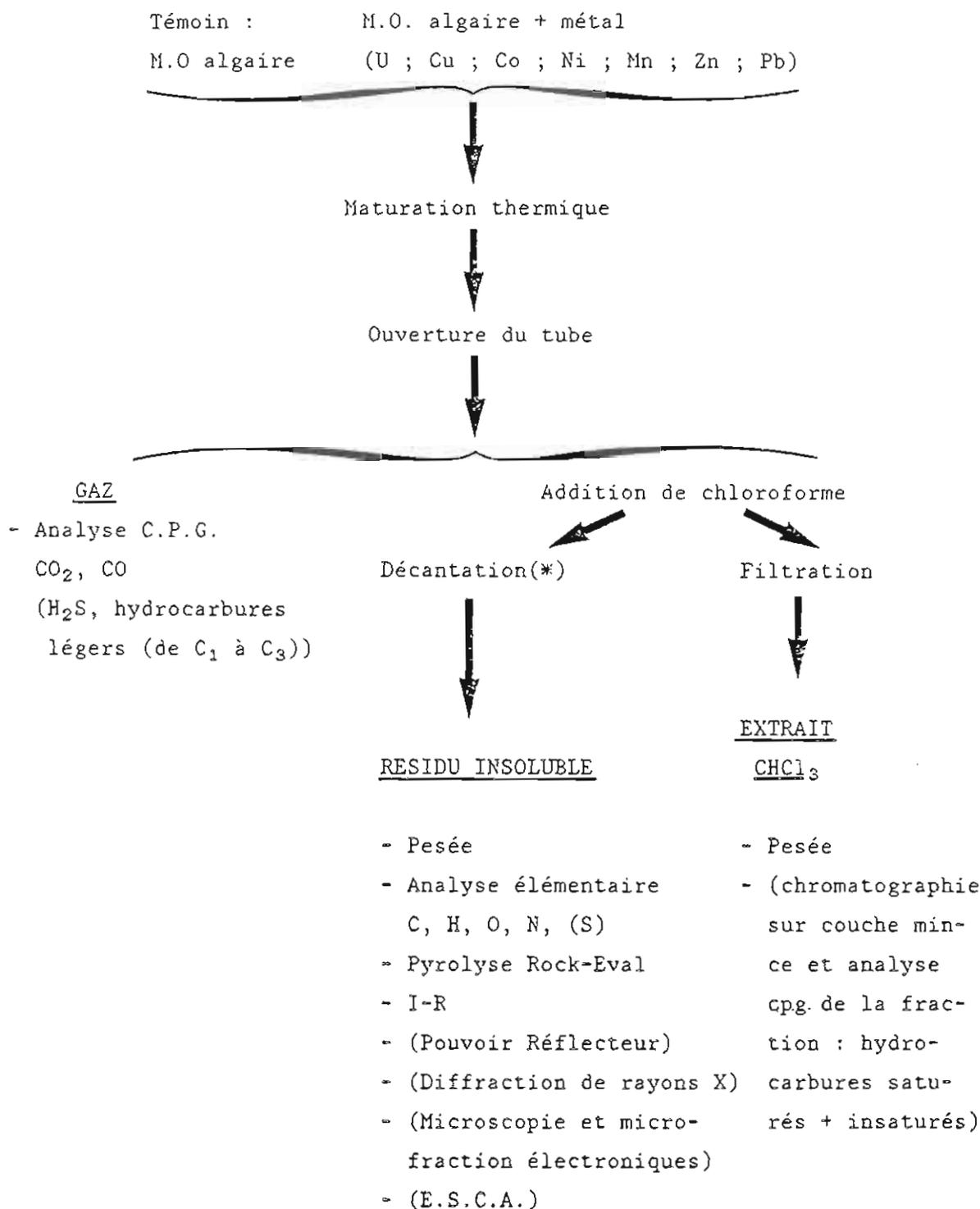


Figure 1:

Protocole expérimental suivi pour étudier l'évolution de composés organo-métalliques sous l'influence de la température.

- entre parenthèses : résultats qui seront présentés dans un prochain mémoire (Disnar et Trichet, à paraître (3)).

- (\*) Opération permettant de séparer la matière organique insoluble dans le chloroforme, des débris de verre provenant des tubes.

## 2° Caractéristiques chimiques majeures des produits

Les caractéristiques essentielles du matériau algaire et des complexes organo-métalliques étudiés sont les suivantes :

a) Analyse élémentaire de la matière organique (pourcentages pondéraux).

C = 46,94 ; H = 6,58 ; O = 36,73 ; N = 5,66 ; S = 2,03.

b) Acidités forte (A.F.) et faible (A.f), de la matière organique :

Le dosage des acidités, forte et faible, du produit, a été effectué par conductimétrie suivant le protocole expérimental précédemment décrit (Disnar et Trichet, 1981). Les résultats trouvés sont les suivants :

A.F : 0,29 meq. g<sup>-1</sup>

A.f : 1,25 meq. g<sup>-1</sup>

c) Teneurs de métal dans les complexes :

Les teneurs de métal ont été déterminées après destruction par voie humide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>) d'une fraction aliquote des produits (10 mg). Les dosages ont été effectués par absorption atomique, sauf pour l'uranium pour lequel la fluorimétrie a été utilisée. Les résultats obtenus sont les suivants (en meq. g<sup>-1</sup> de M.O) U = 1,02 ; Cu = 1,08 ; Co = 0,75 ; Ni = 0,77 ; Pb = 1,34 ; Zn = 0,80 ; Mn = 0,69.

## B - METHODES EXPERIMENTALES EMPLOYEES

Le processus opératoire suivi lors de cette étude est représenté, sous une forme schématique, dans le diagramme de la figure 1.

Certains des résultats obtenus seront présentés dans un prochain mémoire (Disnar et Trichet, à paraître (3)). Ceux qui le sont ici, portent sur deux points principaux :

- (a) les caractères généraux de l'évolution des matériaux carbonés étudiés, révélés par les quantités pondérales de gaz majeurs émis ( $\text{CO}_2$ , CO), celles des composés extractibles par le chloroforme obtenues, ainsi que celles des résidus carbonés insolubles\* trouvées.
- (b) l'étude physico-chimique détaillée des résidus carbonés : analyse élémentaire (C, H, N, O), pyrolyse Rock-Eval, spectroscopie infra-rouge.

#### 1° Principe des expériences de maturation thermique

Des échantillons de matière organique algale (250 mg), chargés ou non en métaux, sont introduits dans des tubes de verre qui sont ensuite scellés sous vide (tubes Sovirel, en verre Pyrex ; contenance initiale 40 ml. Après scellement, env. 30 ml).

Cinq tubes sont préparés pour chaque produit.

Ceux-ci sont placés dans une étuve, à  $100^\circ\text{C}$ , pendant 24 h. Au bout de ce laps de temps, un tube de chaque série est prélevé, et la température de l'étuve est élevée de  $50^\circ$  et est maintenue 24 h à cette température.

L'opération est répétée jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ .

#### 2° Analyse des gaz émis, par chromatographie en phase gazeuse (cpg)

a) Principe de la méthode employée :

Les tubes de verre contenant les échantillons maturés sont cassés dans un dispositif relié à la boucle d'échantillonnage d'un

---

\* Nous n'utiliserons pas, pour ces résidus carbonés, insolubles (dans le chloroforme), le terme de "kérogène", réservant ce vocable aux géopolymères organiques ayant subi une évolution naturelle dans les sédiments.

appareil de chromatographie (c.p.g.) et à un manomètre à mercure, après avoir fait le vide dans l'ensemble du système. Le manomètre permet de déterminer d'abord (1), la qualité du vide effectué dans l'ensemble de l'appareillage, puis (2), la pression régnant dans celui-ci lorsque l'ampoule de verre a été brisée. Après séparation, les gaz analysés sont dosés successivement à l'aide d'un détecteur catharométrique (T.C.) et d'un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D). Ces deux dispositifs ayant des sensibilités différentes pour les divers produits analysés, leur utilisation conjointe facilite l'identification et le dosage de ces derniers.

b) Méthode et conditions opératoires :

La méthode employée (Dave, 1975) permet la séparation et le dosage des composés suivants :  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $H_2S$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $SO_2$ .

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- boucle d'échantillonnage : 1 ou 3 ml de contenance.
- colonne de séparation et colonne de référence : long. :  $\frac{1}{4}$  m ; diamètre :  $\frac{1}{8}$ " ; remplissage : chromosorb 102 (60/80).
- gaz vecteur : hélium ; débit :  $30 \text{ ml. mn}^{-1}$ .
- programmation de température :  
6 mn à  $-80^\circ\text{C}$  ; puis chauffage ( $32^\circ\text{C/mn}$ ) jusqu'à  $+60^\circ\text{C}$ .
- catharomètre : température  $110^\circ\text{C}$  ; intensité : 225 m A.
- F.I.D. : polarisation 250 mV.

c) Appareillage :

- Chromatographe GD 3000 (Girdel).
- Intégrateurs : Icap 5 et LTT 2120.
- Enregistreur double piste : Servotrace (Sefram).

### 3° Analyse élémentaire des résidus insolubles

L'analyse élémentaire (C, H, N et O) des résidus insolubles a été effectuée par les méthodes classiques de la microanalyse organique, par ATX (92 Nanterre, France).

### 4° Pyrolyse Rock-Eval (R-E)

Les réglages du pyrolyseur Rock-Eval ont été effectués suivant les indications du constructeur (Girdel). Le cycle analytique recommandé a cependant été modifié afin de l'adapter à la nature particulière de nos échantillons. Ainsi, la pyrolyse a été commencée à 150°C (au lieu de 250°C), température plus compatible avec la fragilité des matériaux étudiés (tout au moins de ceux n'ayant subi qu'un faible traitement thermique préalable).

Le piégeage du CO<sub>2</sub> a été effectué jusqu'à la fin de la pyrolyse (550°C), au lieu d'être arrêté à 390°C comme cela est le cas avec des échantillons géologiques avec lesquels un dégagement de ce composé, d'origine minérale cette fois (carbonates), risque de survenir au-delà de cette température, faussant de ce fait, le résultat recherché (Espitalié et al., 1977).

### 5° Spectroscopie infra-rouge

Les enregistrements I-R ont été effectués sur un spectrophotomètre à double faisceau I-R 12 Beckman.

Les échantillons (0,75 ou 1,5 mg), ont été préparés sous la forme de pastilles de KBr (250 mg).

### III - RESULTATS ET DISCUSSION

#### A - EVOLUTION PONDERALE DES COMPOSES GAZEUX, DES PRODUITS EXTRACTIBLES PAR LE CHLOROFORME, AINSI QUE DES RESIDUS INSOLUBLES, OBTENUS LORS DU TRAITEMENT THERMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE ALGAIRE ET DE SES COMPLEXES FORMES AVEC DIVERS CATIONS METALLIQUES

Dans ce qui suit, lorsqu'aucune ambiguïté ne sera possible, les divers produits testés seront désignés par le symbole du métal qu'il contiennent, et la matière organique pure, par l'abréviation M.O.

##### 1° Résidus insolubles

L'évolution pondérale, en fonction de la température, du résidu insoluble obtenu à partir des divers produits étudiés, est présentée dans la figure 2.

En ce qui concerne la perte de masse globalement plus faible des complexes du plomb et de l'uranium, il faut tenir compte de la part importante prise par ces éléments dans le poids des résidus, du fait de leur forte masse atomique propre. Si l'on compare les résultats de la figure 2 avec ceux obtenus précédemment par analyse thermo-gravimétrique (ATG), sous atmosphère inerte (Disnar et Trichet, à paraître (1)), on remarque immédiatement, qu'il existe une grande analogie entre-eux, malgré leurs modes d'obtention différents.

En effet, les caractéristiques des thermogrammes permettaient de classer les produits de la manière suivante, d'après la température (Ti) à laquelle débutait la pyrolyse effective de la matrice carbonée :

M.O. < Cu < U < Zn < Co < Ni < Pb < Mn.

Or, les expériences de maturation en tubes scellés montrent, que seuls les produits les moins stables de cette série (M.O ; Cu ; U ; Zn), ont subi un début de décomposition notable à 100°. A 150°, tempé-

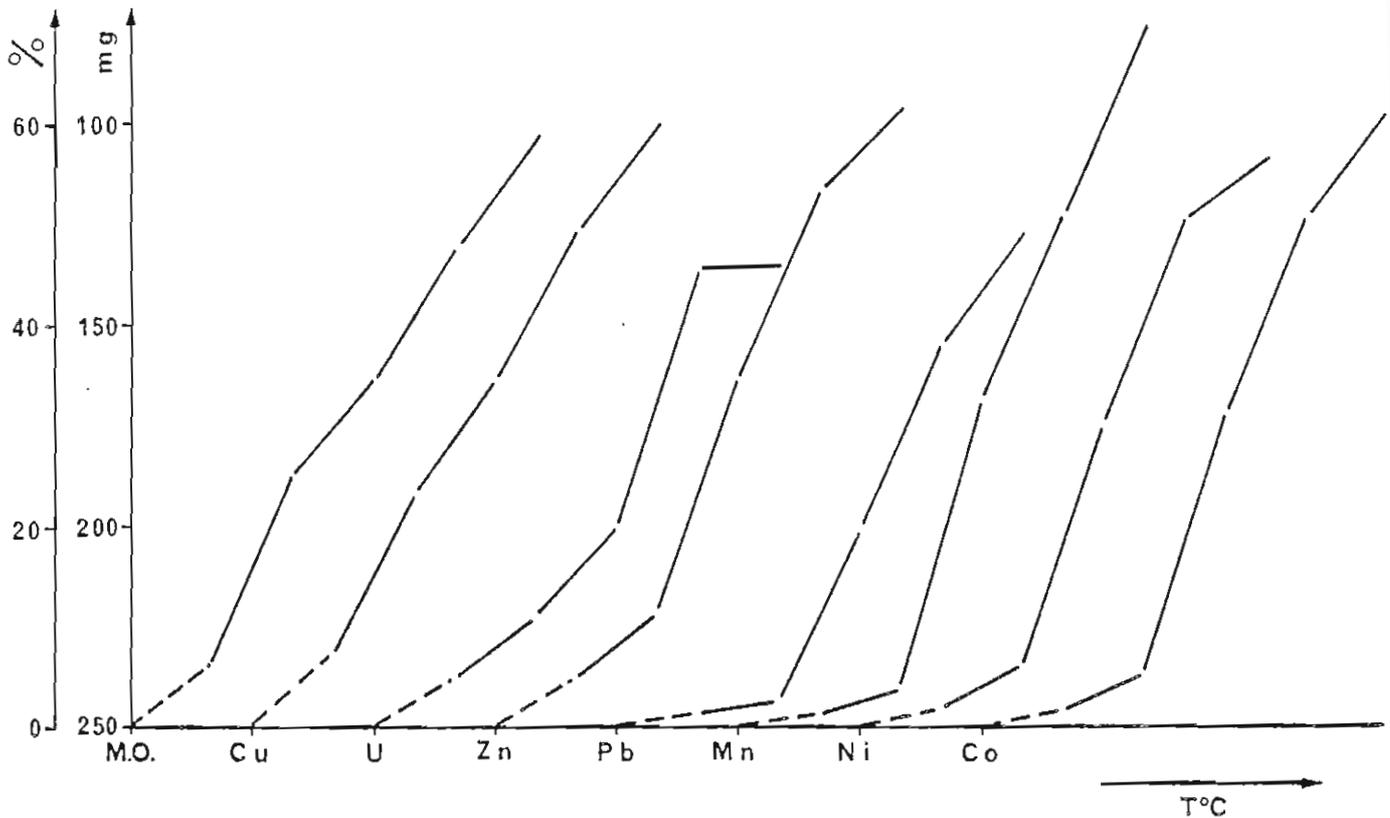


Figure 2:

Evolution pondérale des résidus carbonés, en fonction de l'intensité du traitement thermique appliqué

- Abscisse : composé étudié et températures de traitement croissantes :

(---) de la température ambiante à 100°C,

(—) intervalle de 50°C séparant deux étapes de traitement successives, jusqu'à 300°C.

- Ordonnée :

- quantités absolues (mg)

- quantités relatives, en %, par rapport au produit de départ (quantité utilisée : 250 mg).

rature plus proche des Ti effectives (comprises entre 150 et 200°), l'analogie est encore plus franche, puisque :

- M.O et Cu qui ont les valeurs de Ti les plus basses, ont ici subi une perte de masse importante (~ 25 %). Celle-ci est moindre dans le cas de U et Zn (Ti moyennes), faible dans celui de Ni et Co (Ti élevées), et très faible dans celui de Pb et Mn (Ti très élevées).

Enfin, on constate aussi, que la vitesse de craquage est d'autant plus élevée que celui-ci a commencé tardivement, la perte de masse à 300°, étant, dans tous les cas, de 50 à 60 % malgré le retard à la pyrolyse pris par les composés initialement les plus stables (Mn, par exemple).

La cohérence des résultats obtenus par les deux méthodes faisant l'objet de la présente comparaison tend à prouver que le changement de mode opératoire (ATG : système ouvert ; tubes : système fermé) n'a pas modifié profondément le sens et la nature des transformations subies par la matière organique lors du chauffage.

## 2° Composés gazeux et produits extractibles par le chloroforme

Le protocole expérimental suivi ne permettant : ni le dosage de l'eau, ni l'analyse de certains produits volatils tels que les hydrocarbures de la fraction gasoline, il n'est pas possible d'établir un bilan complet des produits issus du craquage de la matière organique.

Certaines informations sont cependant fournies par l'étude de divers composés gazeux émis, ainsi que par les teneurs d'extrait chloroformique obtenues.

### a) Composés extractibles par le chloroforme

Les quantités d'extrait chloroformique, exprimées en fonction de la température de traitement, sont présentées dans la figure 3.

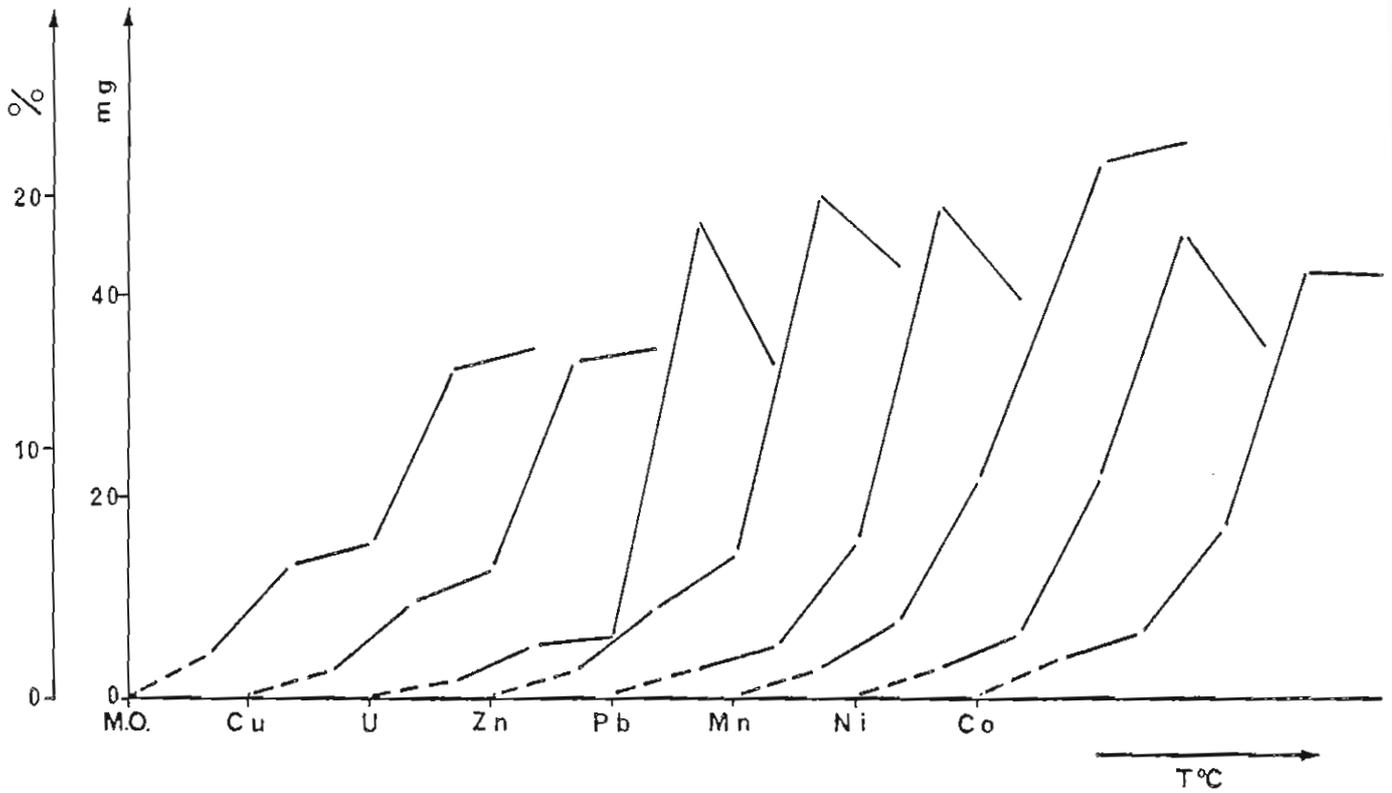


Figure 3:

Quantités de composés extractibles par le chloroforme formées, en fonction de l'intensité du traitement thermique appliqué.

Coordonnées : Cf. Fig. 2.

Celles-ci ne représentent, à 300°, qu'un quart à un tiers du poids de matière perdue par le résidu insoluble, par rapport au matériau originel. Par comparaison avec les données de la figure 2, on constate que l'apparition de cette fraction solubilisable est plus continue que ne l'est la progression de la perte de masse. A 100 et 150°, les teneurs d'extrait sont déjà relativement importantes pour tous les produits étudiés, sans qu'il apparaisse entre eux, de différences aussi profondes qu'il y en avait dans l'évolution des résidus insolubles. Ceci signifie probablement, que les constituants de l'extrait chloroformique sont, au moins en ce qui concerne le début du craquage, des fragments labiles du matériau initial. Il semble aussi, d'après les courbes de la figure 3, que les produits thermiquement les moins stables (M.O et Cu, par exemple), donnent finalement (à 300°), moins d'extrait que les autres. Si cet affaiblissement relatif des teneurs d'extrait est lié à une augmentation proportionnelle du degré d'évolution atteint par les produits correspondants, le résultat énoncé ci-dessus entraîne la conséquence suivante :

- l'instabilité thermique présentée par un matériau carboné semble bien avoir pour corollaire une maturation aisée de celui-ci. Autrement dit, cette instabilité relative ne semble pas jouer, a priori, sur le sens des transformations subies par le matériau étudié, mais seulement sur leur ampleur. Nous reviendrons plus loin sur cette remarque.

Les analogies de comportement que certains composés manifestent vis-à-vis du traitement thermique et qui étaient déjà révélées par l'évolution pondérale du résidu insoluble (Fig. 2), apparaissent ici aussi (voir, par exemple, M.O. et Cu ; Fig. 3).

La diminution des teneurs d'extrait qui se produit entre 250 et 300° dans la plupart des cas, est sans doute à relier aux modifications profondes qui affectent la matière organique à cette dernière température (Cf. infra).

#### b) Composés gazeux :

Parmi les composés gazeux pouvant être analysés par la méthode (c.p.g.) que nous avons employée (Cf. Partie expérimentale) :

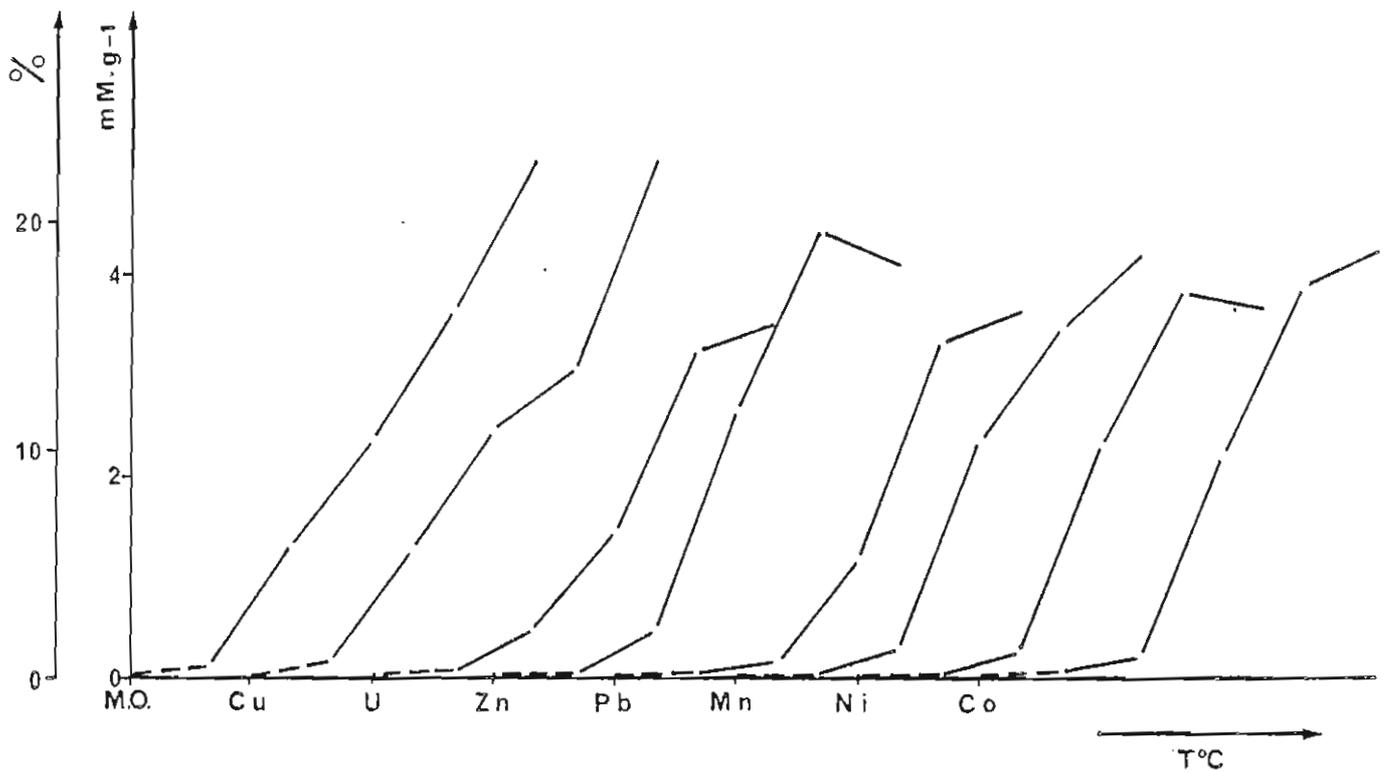


Figure 4:

Quantités de gaz carbonique formées, en fonction de l'intensité du traitement thermique appliqué :

- Abscisse : voir Fig. 2
- Ordonnée :
  - quantités absolues, en  $\mu\text{M}$  par g. de produit de départ.
  - quantités relatives en % (par rapport au produit de départ).

- $N_2O$ ,  $SO_2$  et Ar n'ont jamais été détectés au cours de cette étude.
- L'oxygène et l'azote, trouvés (en quantités généralement faibles) dans les proportions de la composition de l'atmosphère, provenaient de la présence d'air résiduel dans l'appareillage (ou d'une rentrée d'air accidentelle).
- L'hydrogène, les hydrocarbures et  $H_2S$ , n'apparaissaient en quantités notables, que lors des expériences effectuées à température élevée ( $\geq 200^\circ$ ). Les résultats concernant ces composés seront présentés dans un prochain mémoire consacré à une étude plus détaillée des produits obtenus dans cette gamme de température (Disnar et Trichet, à paraître (3)).
- Au total, seuls le gaz carbonique et le monoxyde de carbone ont été détectés très précocement, puis tout au long du processus de maturation, comme cela apparaît sur les figures 4 et 5 qui montrent l'évolution de leurs quantités respectives, en fonction de l'intensité du traitement thermique appliqué.

Tout d'abord, en ce qui concerne le  $CO_2$ , les courbes de la figure 4 présentent, dans leur ensemble, de grandes analogies avec celles représentant l'évolution du résidu insoluble (Fig. 2). Dans le détail, quelques différences existent cependant.

Ainsi, dans la partie inférieure des courbes (Fig. 2 et 4), le craquage apparaît beaucoup plus brutal si on se base sur le  $CO_2$  émis, plutôt que sur la perte de masse subie par les résidus. Mais dans ce dernier cas, l'information obtenue est globale. Le caractère soudain du début du dégagement du gaz carbonique est masqué dans l'évolution pondérale des résidus insolubles par d'autres pertes de matière se produisant plus graduellement (en particulier, celles des composés extractibles).

A  $300^\circ$ , la quantité de  $CO_2$  formée représente à peu près le tiers du poids de matière libérée par le produit étudié à cette tempé-

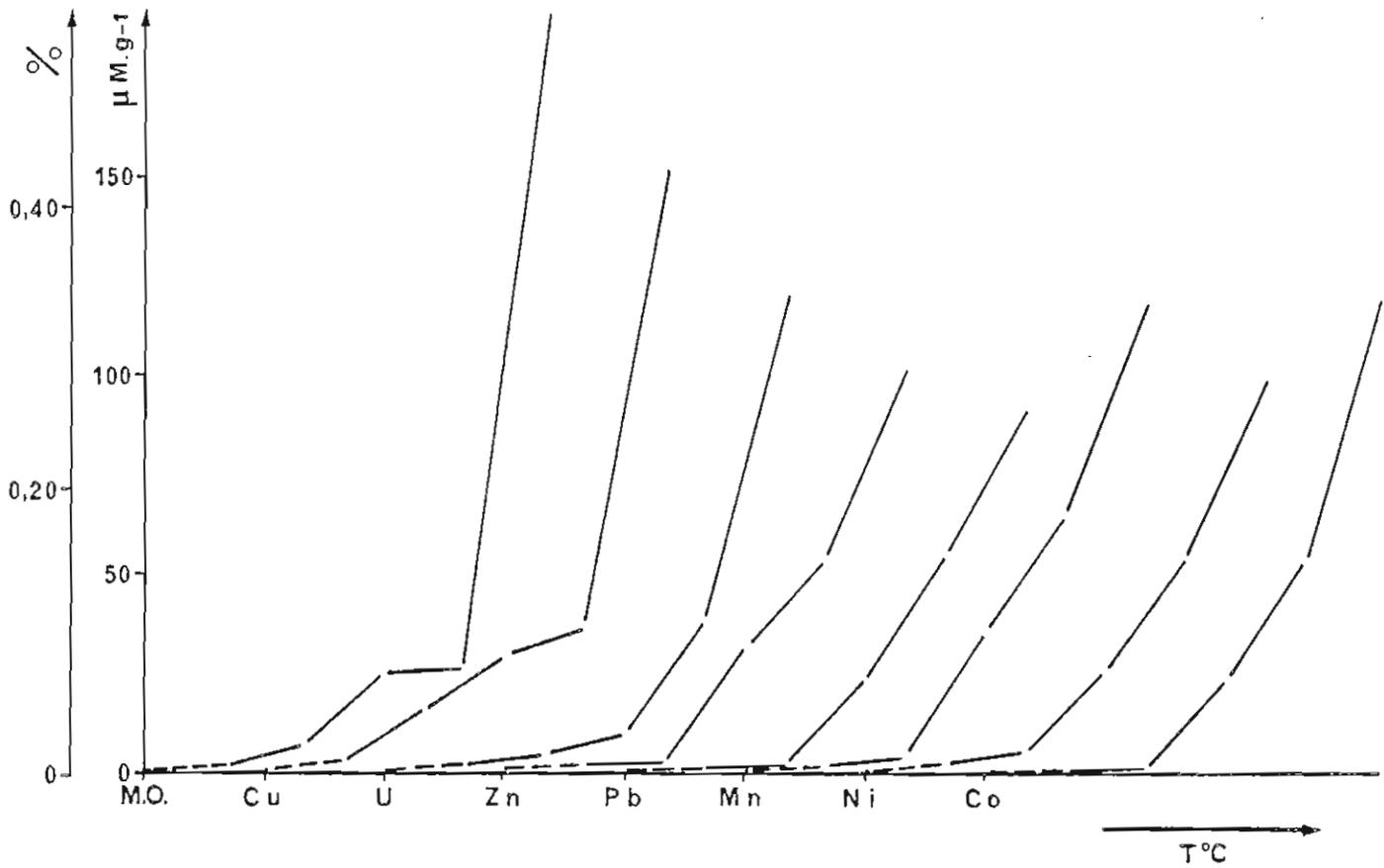


Figure 5:

Quantités de monoxyde de carbone formées, en fonction de l'intensité du traitement thermique appliqué :

- Abscisse : voir Fig. 2.

- Ordonnée :

- quantités absolues en  $\mu\text{M}$  par g de produit de départ,

- quantités relatives en % (par rapport au produit de départ).

rature. A 100°, il y a très peu (M.O et Cu, Fig. 3), ou pas du tout (autres produits) de CO<sub>2</sub> émis. A 150°, l'importance relative du dégagement de ce gaz obtenu avec les divers composés testés est le suivant :

M.O., Cu > U, Zn > Pb, Mn, Ni, Co.

On retrouve ainsi globalement, l'ordre de stabilité thermique des produits étudiés, déterminé précédemment par ATG (Disnar et Trichet, à paraître (1)), et retrouvé lors de l'étude de l'évolution pondérale des résidus insolubles (Fig. 2).

Par rapport au gaz carbonique, les quantités de monoxyde de carbone formées sont très faibles (Fig. 5). A 300°, elles représentent moins de 1 % de la quantité de matière perdue par le résidu insoluble par rapport au matériau originel. Encore faut-il remarquer que pour certains composés (M.O et Cu, par exemple), la plus grande partie du CO n'est apparue qu'à 300°, les quantités émises à 250° étant encore très faibles. Cette augmentation importante des teneurs de monoxyde de carbone formées entre 250° et 300°, est probablement à relier aux transformations profondes subies par la matière organique à ces températures élevées (Cf. infra). En effet, les composés M.O et Cu peuvent être plus affectés que les autres produits étudiés par cette décomposition finale, du fait de leur instabilité thermique relative.

## B - ETUDE DES RESIDUS INSOLUBLES

### 1° Analyse élémentaire

Les résultats d'analyse élémentaire (C, H, O, N) des résidus insolubles sont présentés dans les figures 6 et 7, sous la forme de deux diagrammes : respectivement H/C et N/C, en fonction de O/C.

Des résultats concernant le soufre seront présentés dans un prochain mémoire (Disnar et Trichet, à paraître (3)).

Comme cela apparaît dans le diagramme H/C ; O/C de type Van Krevelen (Fig. 6), le chemin d'évolution suivi par les composés maturés thermiquement, ne suit pas celui de la lignée naturelle (I) à laquelle

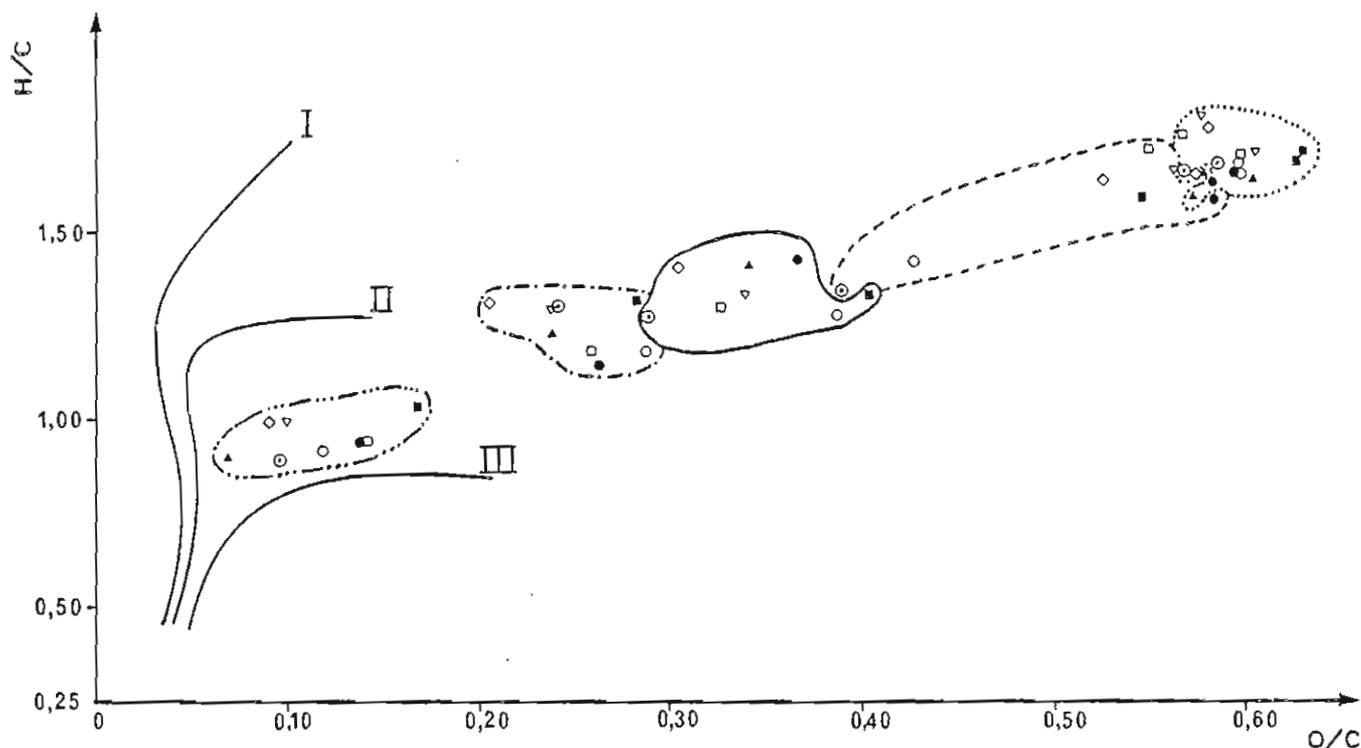


Figure 6:

Analyse élémentaire des résidus carbonés insolubles obtenus à la suite de traitements thermiques d'intensité croissante : diagramme (H/C)\* en fonction de (O/C)\*.

- (\*) rapports atomiques.

- Température maximale de chauffage :

.... : 100°C (et produits non chauffés).

--- : 150°C

— : 200°C

-.-. : 250°C

-...- : 300°C.

- Produits étudiés : matière organique pure : M.O. (○). Composés organo-métalliques chargés respectivement en : Co(▲) ; Cu(○) ; Mn(□) ; Zn(◇) ; Ni( ) ; Pb(●) et U(■).

- les courbes en traits pleins correspondent aux chemins d'évolution naturelle des diverses lignées de kérogènes (Tissot et al., 1974).

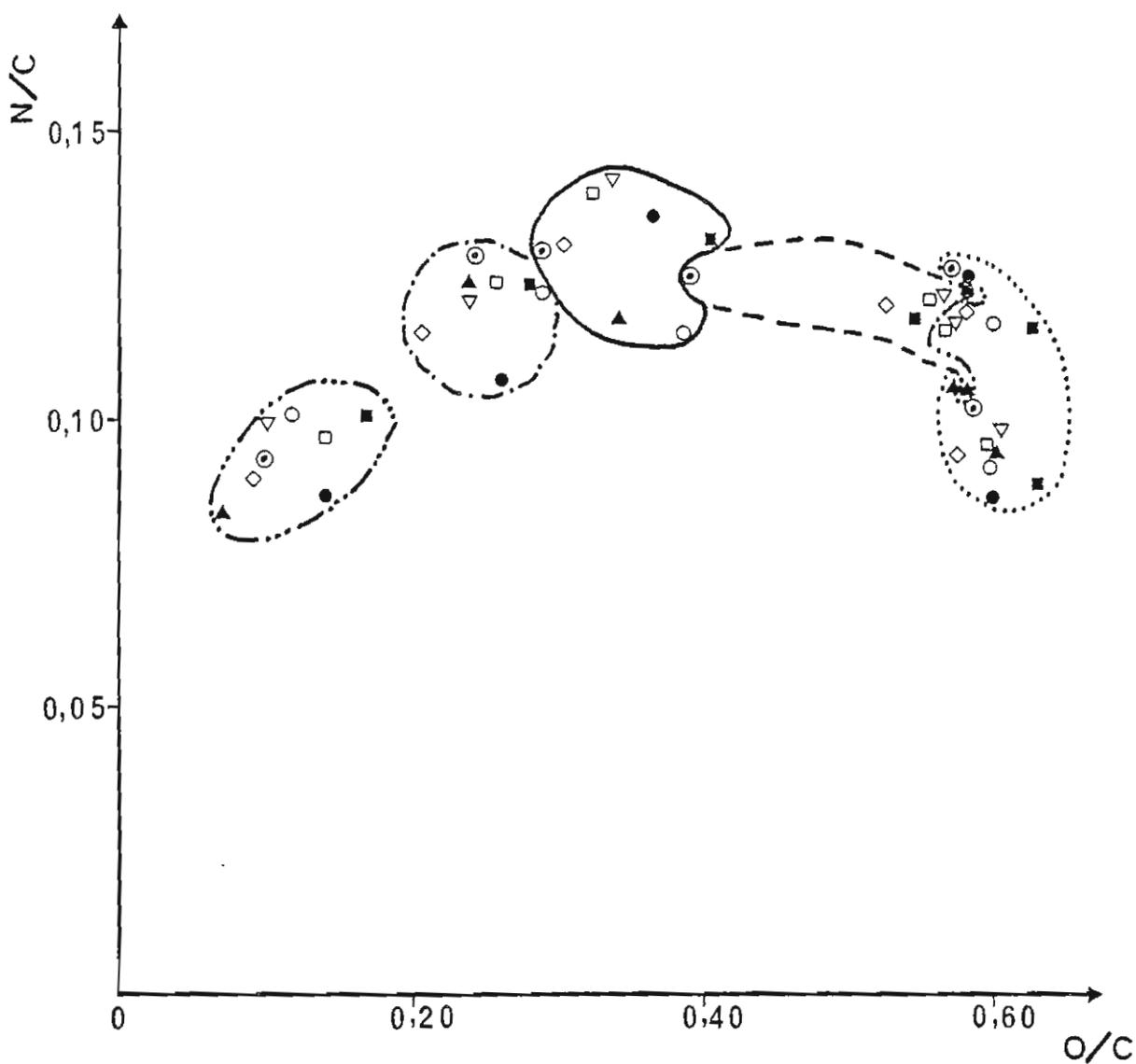


Figure 7:

Analyse élémentaire des résidus carbonés solides obtenus à la suite de traitements thermiques d'intensité croissante : diagramme (N/C)\* en fonction de (O/C)\*

- (\*) Rapports atomiques
- Légende : Cf. Fig. 6.

ils appartiennent (Tissot et al., 1974). Ce résultat rejoint ceux obtenus par d'autres auteurs ayant effectué des expériences de même nature (Ishiwatari et al., 1977 ; Peters et al., 1979).

Par rapport aux produits initiaux non-chauffés, le contenu en oxygène rapporté au carbone des produits portés à 300°, a diminué d'un facteur 6. Dans le même temps, les teneurs d'hydrogène n'ont été réduites que de moitié. Ceci marque simplement la relative stabilité des éléments de structure hydrocarbonés par rapport aux groupements et composants oxygénés.

La présence des métaux ne semble pas influencer sur la nature du chemin d'évolution suivi par la matière carbonée. On remarque seulement, que pour certaines étapes du traitement thermique, le degré d'évolution atteint par les divers produits étudiés est plus ou moins élevé suivant le métal mis en jeu. Cette observation rejoint celles faites lors de l'étude des produits gazeux et extractibles par le chloroforme issus de la pyrolyse. Par exemple, M.O. et Cu sont très fortement altérés à 150°, température à laquelle les autres composés apparaissent peu modifiés. Ceux-ci rattrapperont cependant leur retard à 200°. Le diagramme H/C ; O/C de la figure 6 souligne aussi une rupture dans la continuité apparente du processus de maturation. Celle-ci survient entre 250 et 300°. En effet, une proportion importante de l'oxygène, et surtout de l'hydrogène perdu par les matériaux originels, est éliminée entre ces deux étapes du traitement thermique.

En ce qui concerne l'azote, le diagramme N/C ; O/C de la figure 7 indique aussi que tous les produits testés semblent suivre le même chemin d'évolution. Les résidus s'enrichissent en azote jusqu'à 200° (O/C  $\cong$  0,35), température au delà de laquelle une diminution relative des teneurs en cet élément est observée.

Les teneurs d'azote, comme celles d'hydrogène, révèlent que pour un traitement thermique comparable, l'importance des transformations subies par les divers produits testés n'est pas la même pour tous ceux-ci. C'est ce qui indique encore, à 150°, le degré d'évolution nettement supérieur atteint par M.O et Cu par rapport aux autres composés étudiés. La discontinuité notée précédemment, qui semble se pro-

duire dans le processus de maturation, entre 250 et 300°, apparaît ici aussi. Nous reviendrons plus loin sur ce phénomène et sur son interprétation.

## 2° Pyrolyse "Rock-Eval" des résidus insolubles

L'appareil Rock-Eval (R.E ; Espitalié et al., 1977) permet de doser les composés hydrocarbonés et le CO<sub>2</sub> produits lors de la pyrolyse, sous atmosphère inerte, en programmation de température, d'échantillons géologiques carbonés, sans séparation préalable de la phase organique. Les quantités de ces produits, rapportées à la teneur en carbone organique de la roche, constituent respectivement : son "index d'hydrogène" (I.H. : pour les composés hydrocarbonés produits par pyrolyse du kérogène (pic S<sub>2</sub>)) et son index d'oxygène (I.O. : pour le CO<sub>2</sub> produit dans les mêmes conditions (pic S<sub>3</sub>)). En exprimant dans un diagramme, la première de ces grandeurs en fonction de la seconde, on obtient, à partir de courbes de référence établies avec des échantillons connus, une information sur la lignée d'origine et le degré d'évolution du matériau carboné étudié (Espitalié et al., 1977). Cette information est analogue à celle fournie par l'analyse élémentaire des produits organiques séparés de la matrice minérale (par exemple, en exprimant les résultats de cette analyse, dans un diagramme H/C ; O/C de type Van Krevelen, tel que celui présenté dans la figure 6).

Recherchant des résultats complémentaires à ceux-ci, nous avons essentiellement utilisé la possibilité offerte par le Rock-Eval, de suivre l'émission des composés hydrocarbonés formés au cours de la montée de température du four (pyrogrammes).

### a) Caractères généraux de l'évolution des résidus insolubles révélés par l'analyse Rock-Eval.

Les valeurs trouvées pour les index d'hydrogène et d'oxygène (I.H. et I.O.) ont été reportées dans les figures 8 et 9, en fonction des rapports atomiques O/C des échantillons correspondants. En effet, comme nous venons de le voir dans le paragraphe consacré à l'analyse élémentaire des produits étudiés, ce rapport O/C variant considérablement et d'une manière univoque au cours de la maturation, est un paramètre dont la valeur fournit une bonne indication du degré d'altération qu'ils ont atteint.

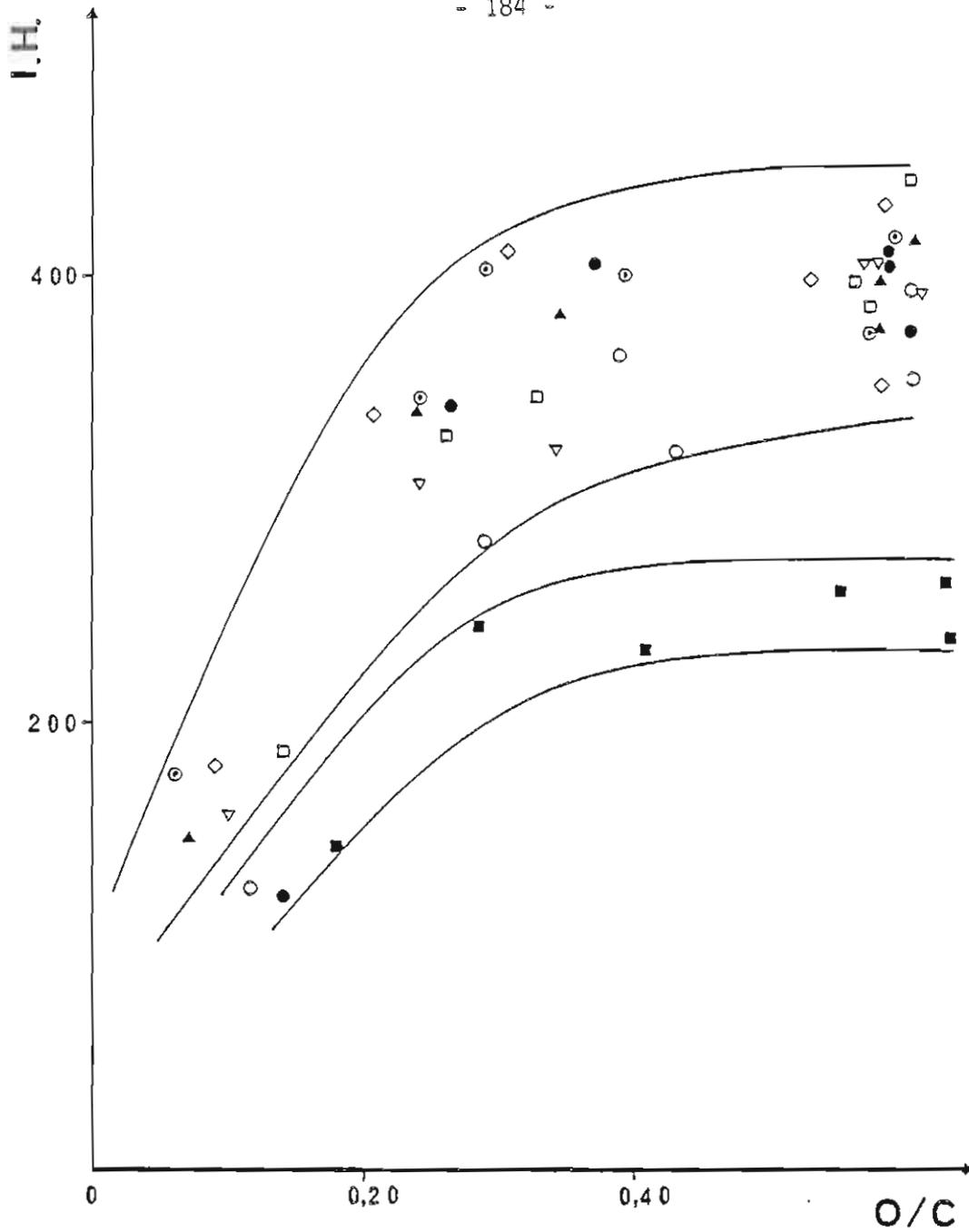


Figure 8:

Pyrolyse Rock-Eval des résidus carbonés insolubles obtenus à la suite de traitements thermiques d'intensité croissante : "index d'hydrogène (I.H) en fonction du rapport atomique O/C".

- I.H : mg de composés hydrocarbonés par g. de carbone organique des résidus.
- Produit contenant de l'uranium (■) Autres produits : Cf. Fig. 6.

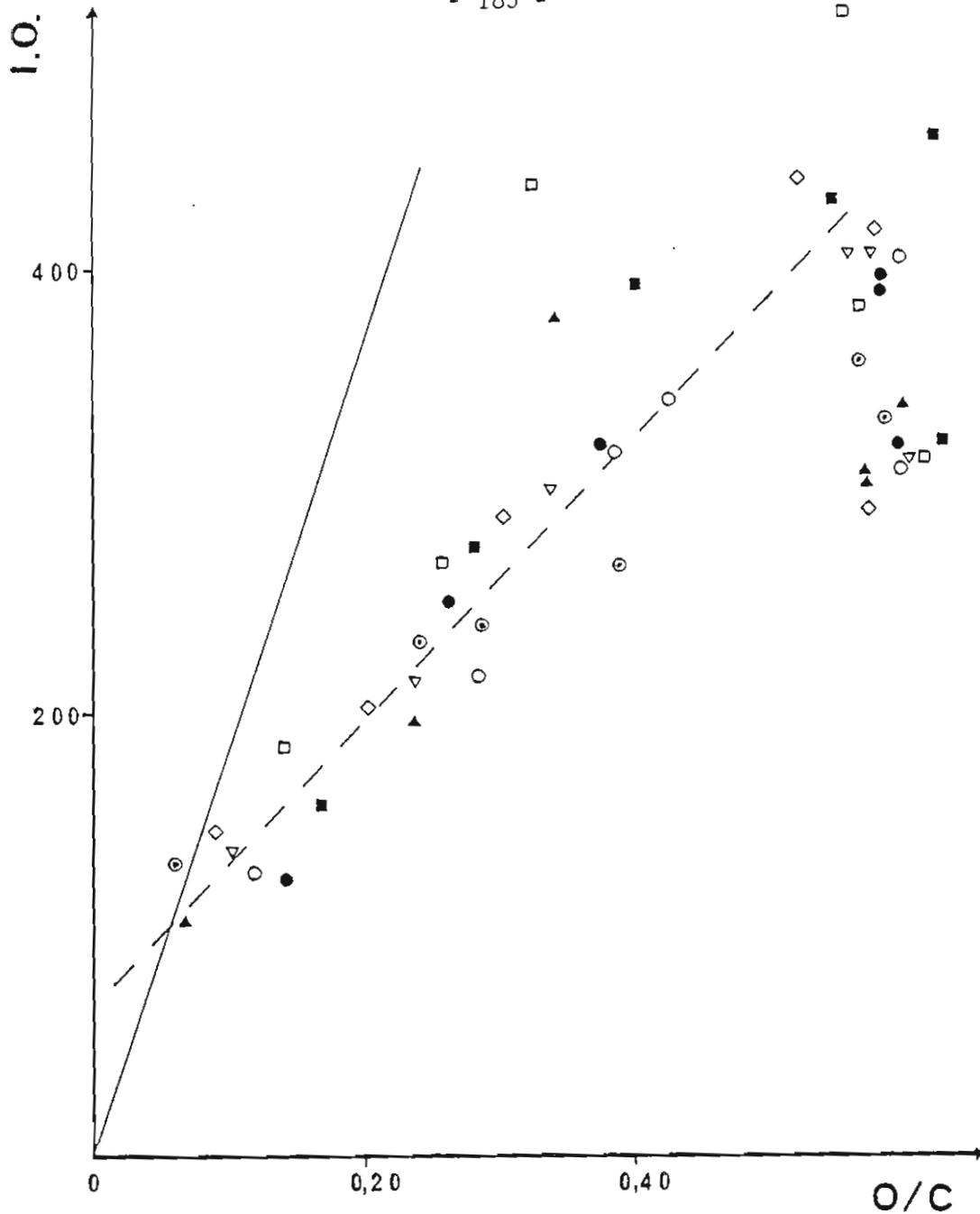


Figure 9:

Pyrolyse Rock-Eval des résidus carbonés solides obtenus à la suite de traitements thermiques d'intensité croissante : "index d'oxygène" (I.O) en fonction du rapport atomique O/C.

- I.O. : mg. de  $\text{CO}_2$  par g. de carbone organique des résidus.
- Droite en trait plein : correspondance I.O ; O/C calculée pour un produit hypothétique perdant tout son contenu oxygéné sous forme de  $\text{CO}_2$  lors d'une pyrolyse Rock-Eval.
  - Pour l'attribution des points expérimentaux aux divers produits étudiés, se reporter à la légende de la figure 6.

Mis à part les échantillons contenant de l'uranium sur lesquels nous reviendrons plus tard, l'index d'hydrogène des produits non-chauffés préalablement est voisin de 400 (mg de composés hydrocarbonés/g Corg ; Fig. 8). Cette valeur, très inférieure à celle attendue pour des matériaux appartenant à la lignée I (Espitalié et al., 1977), reste à peu près constante jusqu'à ce qu'une valeur de O/C voisine de 0,30 soit atteinte, puis diminue fortement ensuite. Ceci s'explique par l'immaturité de la matière organique algaire étudiée, très riche en composés oxygénés et corrélativement pauvre en structures hydrocarbonées. Ces dernières résistent bien à un traitement thermique préalable effectué jusqu'à 200-250° (O/C  $\cong$  0,30), alors que les premiers, plus fragiles, ont déjà été fortement altérés à de telles températures.

En ce qui concerne les produits de la série U, ils suivent ce même schéma évolutif, mais présentent des valeurs de I.H. beaucoup plus faibles ( $\cong$  250 mg HC/g Corg), qui ne diminuent qu'avec l'échantillon préalablement porté à 300°. Celui-ci ne se distingue alors plus des autres résidus ayant subi un traitement thermique comparable, que par un rapport O/C un peu plus fort. Ce phénomène particulier observé avec les produits contenant de l'uranium est-il à relier à sa réduction le faisant passer de l'état VI à IV ?

Si l'on considère maintenant la relation I.O. ; O/C présentée dans la figure 9, la grande dispersion des résultats observée provient vraisemblablement en grande partie de l'imprécision des mesures de I.O. En effet, l'échantillon témoin dont nous disposons pour l'étalonnage du Rock-Eval avait un I.O. très faible (37 mg CO<sub>2</sub>/g Corg), par rapport à ceux de nos produits (500 > I.O. > 100 mg CO<sub>2</sub>/g Corg).

Il n'est pas possible dans ces conditions, de considérer comme réellement significatifs des comportements apparemment différents manifestés par les divers composés étudiés. On constate cependant, que contrairement à l'index d'hydrogène qui ne variait guère durant les premiers stades du traitement thermique initial (jusqu'à 200 - 250°), ici, l'index d'oxygène diminue presque continûment dès 100°-150°. Cette observation n'est pas surprenante puisque les deux paramètres (I.O. ; O/C) liés graphiquement, sont très dépendants l'un de l'autre. On remarque aussi que l'axe de part et d'autre duquel se regroupent la

plupart des points représentatifs des produits dont le rapport O/C est compris entre 0,1 et 0,4, a une pente beaucoup plus faible qu'elle n'aurait si la totalité de l'oxygène des échantillons analysés était éliminée sous forme de CO<sub>2</sub> au cours de la pyrolyse (Fig. 9). La différence qui apparaît ainsi marque la part prise dans l'élimination de l'oxygène des résidus par d'autres composés dégagés au cours du craquage : H<sub>2</sub>O, CO, groupes fonctionnels oxygénés appartenant à des composés hydrocarbonés émis lors de la pyrolyse. L'importance de ces produits semble devoir devenir négligeable pour des résidus ayant été préalablement portés à plus de 300° ; comme le suggère l'intersection des deux droites mentionnées ci-dessus (Fig. 9). Ceci est compatible avec le craquage généralisé des matériaux qui se produit à ces températures élevées et ne laisse subsister qu'un résidu fortement enrichi en carbone et appauvri en hydrogène, ne pouvant perdre encore, que de faibles quantités de CO<sub>2</sub> et de composés hydrocarbonés lors d'un ultime chauffage.

b) Composés hydrocarbonés émis au cours de la pyrolyse (R-E) des résidus insolubles.

Comme le montre la figure 10, la matière organique pure (M.O.), non chauffée préalablement, donne, lors de la pyrolyse effectuée de 150 à 550°, un "massif" d'émission de composés hydrocarbonés complexe, constitué de plusieurs pics mal séparés. Ceux-ci peuvent être repérés par la température à laquelle ils culminent. Les autres courbes de la figure 10, montrent que jusqu'à 250° compris, le traitement thermique préalable en tubes scellés, a pour effet de provoquer la disparition successive de ces différents pics, en fonction des températures de pyrolyse croissantes, sans modification de la position des pics restants.

En ce qui concerne le produit préalablement porté à 300° (Fig. 10), son craquage conduit à un pic de production de composés hydrocarbonés qui ne peut, d'après sa position, être rattaché à ceux obtenus avec les résidus maturés à plus basse température.

Il apparaît donc clairement qu'avec les produits maturés jusqu'à (et y compris) 250°, on assiste à la décomposition, par étapes successives, des divers composants du matériau originel,

Figures 10 à 17 - Pyrogrammes (Rock-Eval) des produits (non chauffés préalablement), et des résidus solides obtenus à partir de ceux-ci, à la suite de traitements thermique d'intensité croissante.

- Fig. 10 (M.O) ; 11 (Cu) ; 12 (U) ; 13 (Zn) ; 14 (Pb) ; 15 (Mn) ; 16 (Ni) ; 17 (Co).
- Abscisse : température de pyrolyse R.E. (de 150° à 550°C, de la droite vers la gauche).
- Ordonnée : quantités d'hydrocarbures détectées instantanément
- Tt = température maximale à laquelle le produit a été préalablement porté (n.c = produit non-chauffé).
- Les droites verticales marquent l'emplacement des maximums de pyrolyse de la matière organique pure.

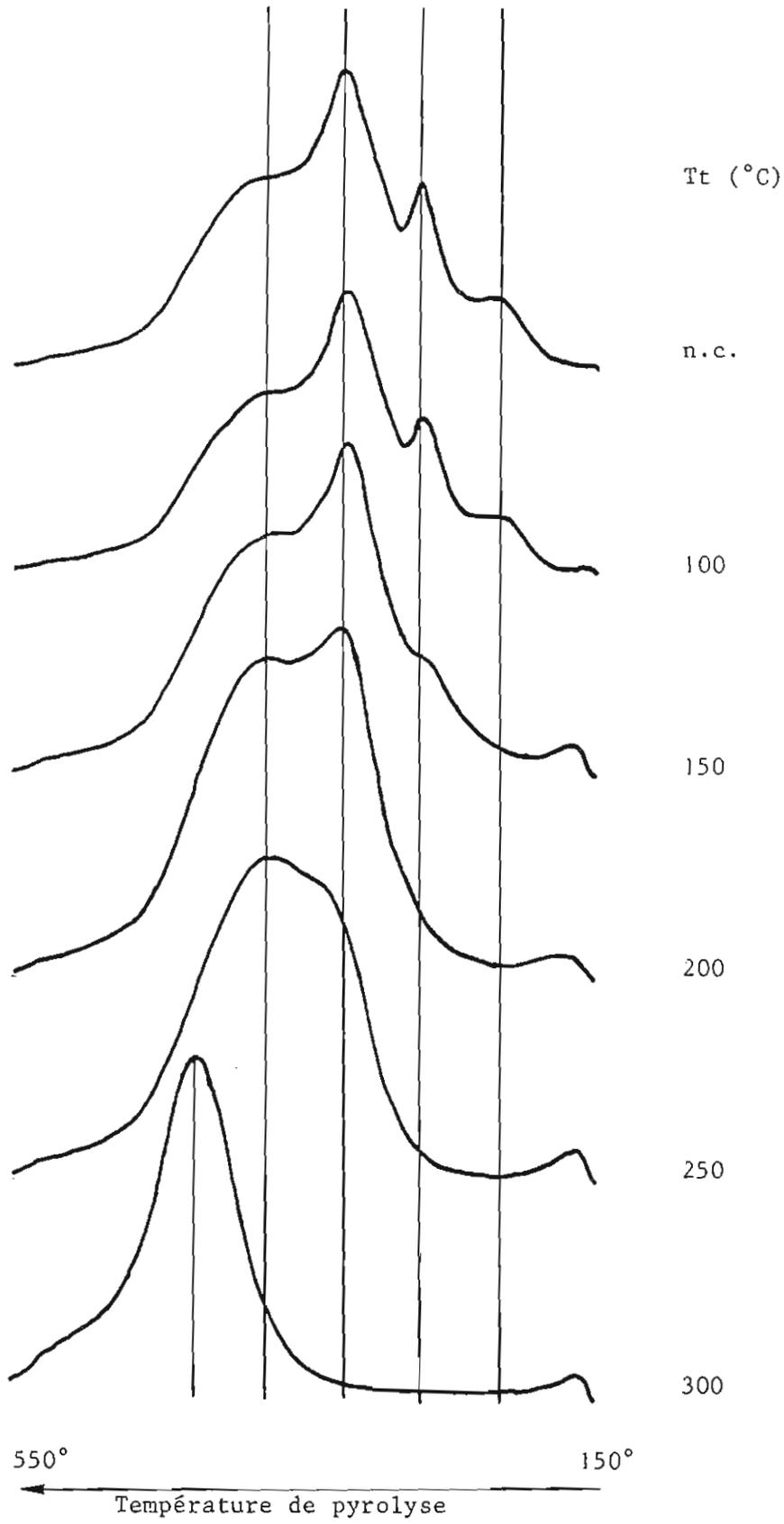


Figure 10 : M.O.

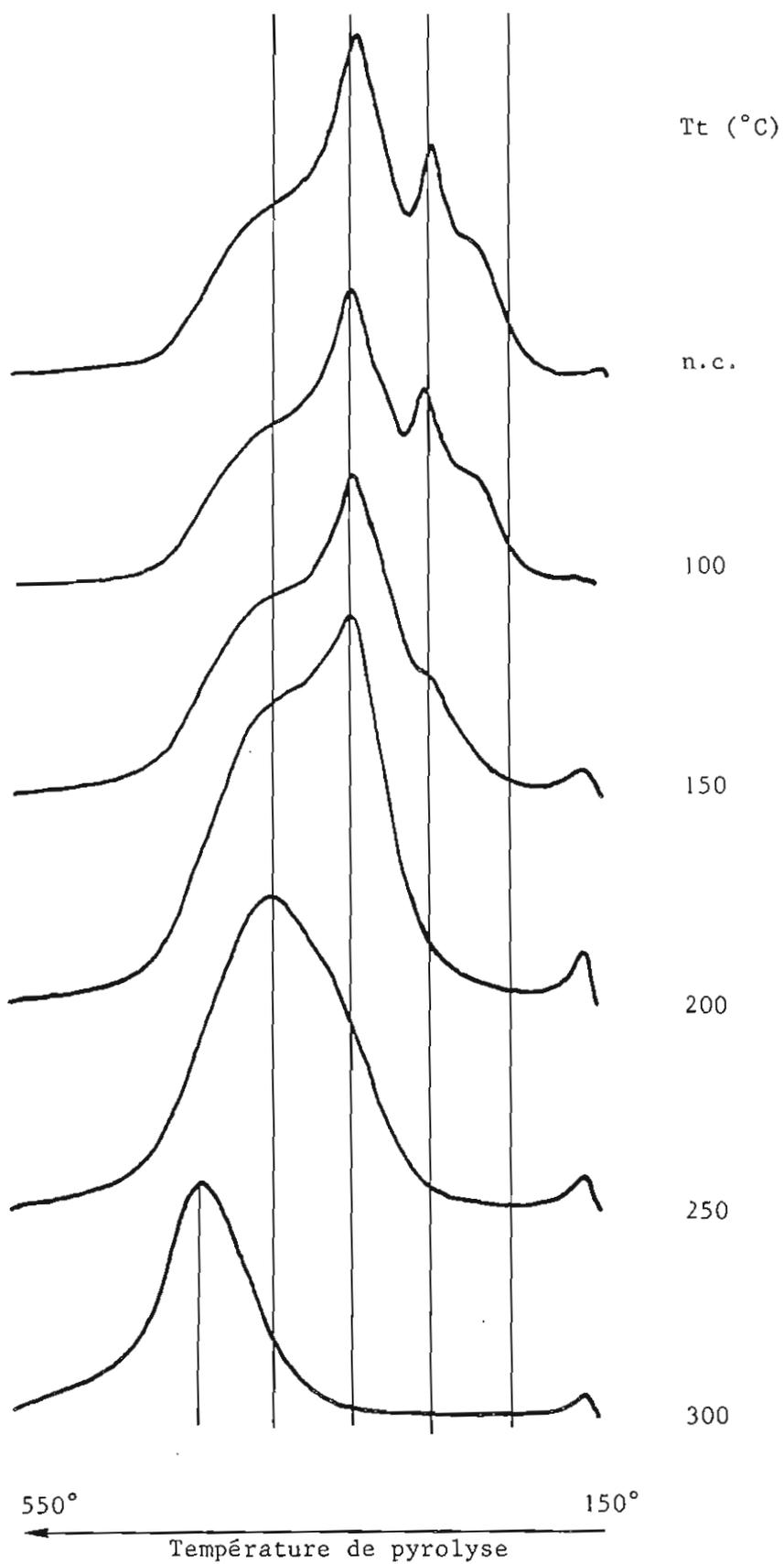


Figure 11 : Cu

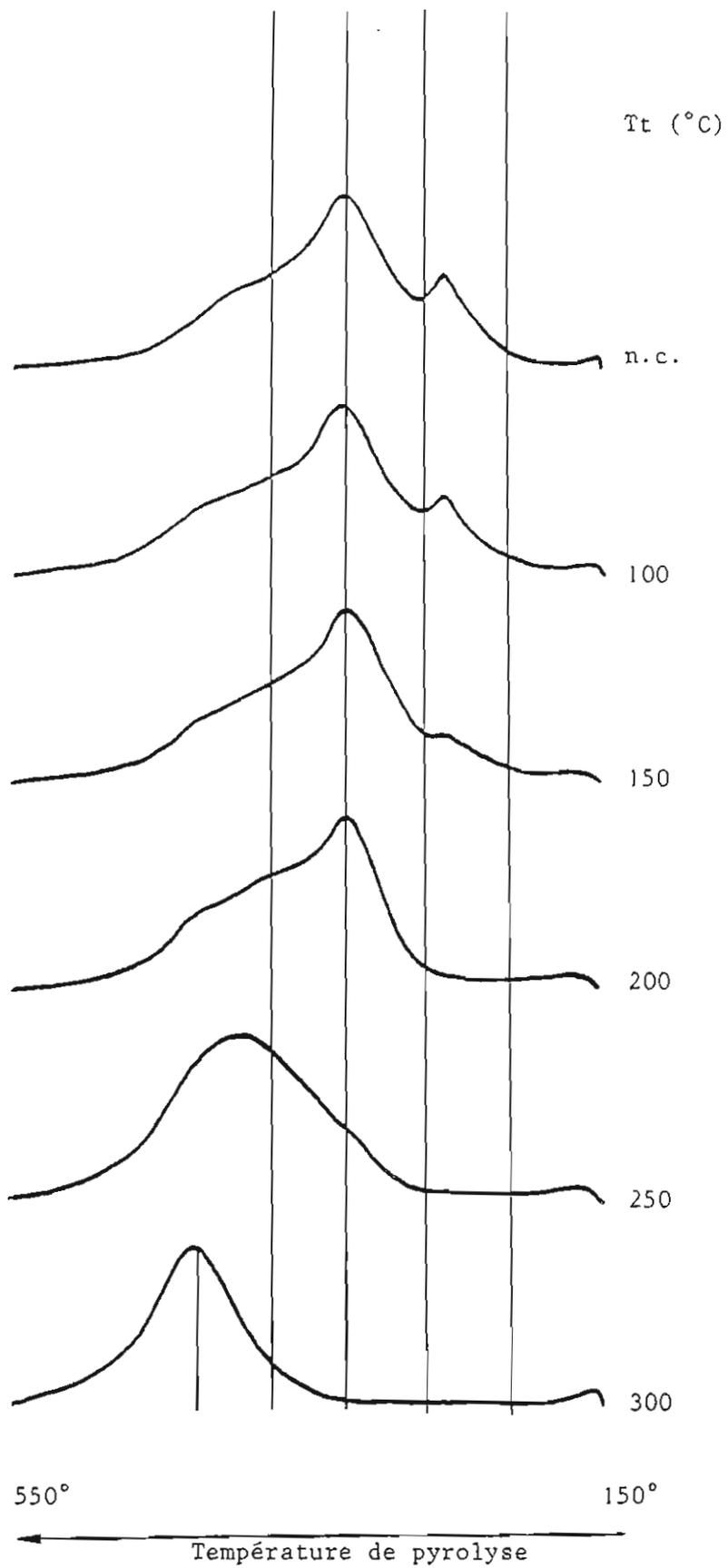


Figure 12 : U

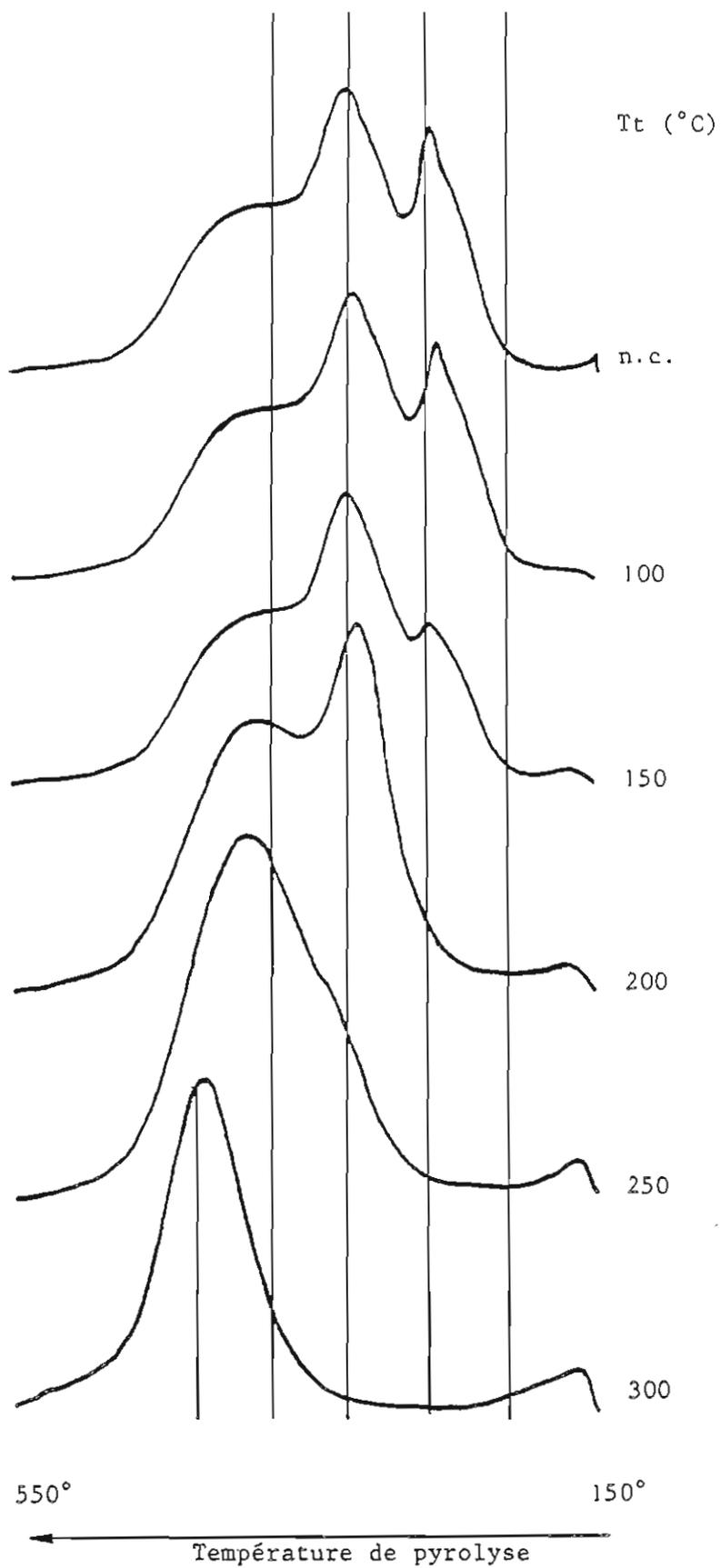


Figure 13 : Zn

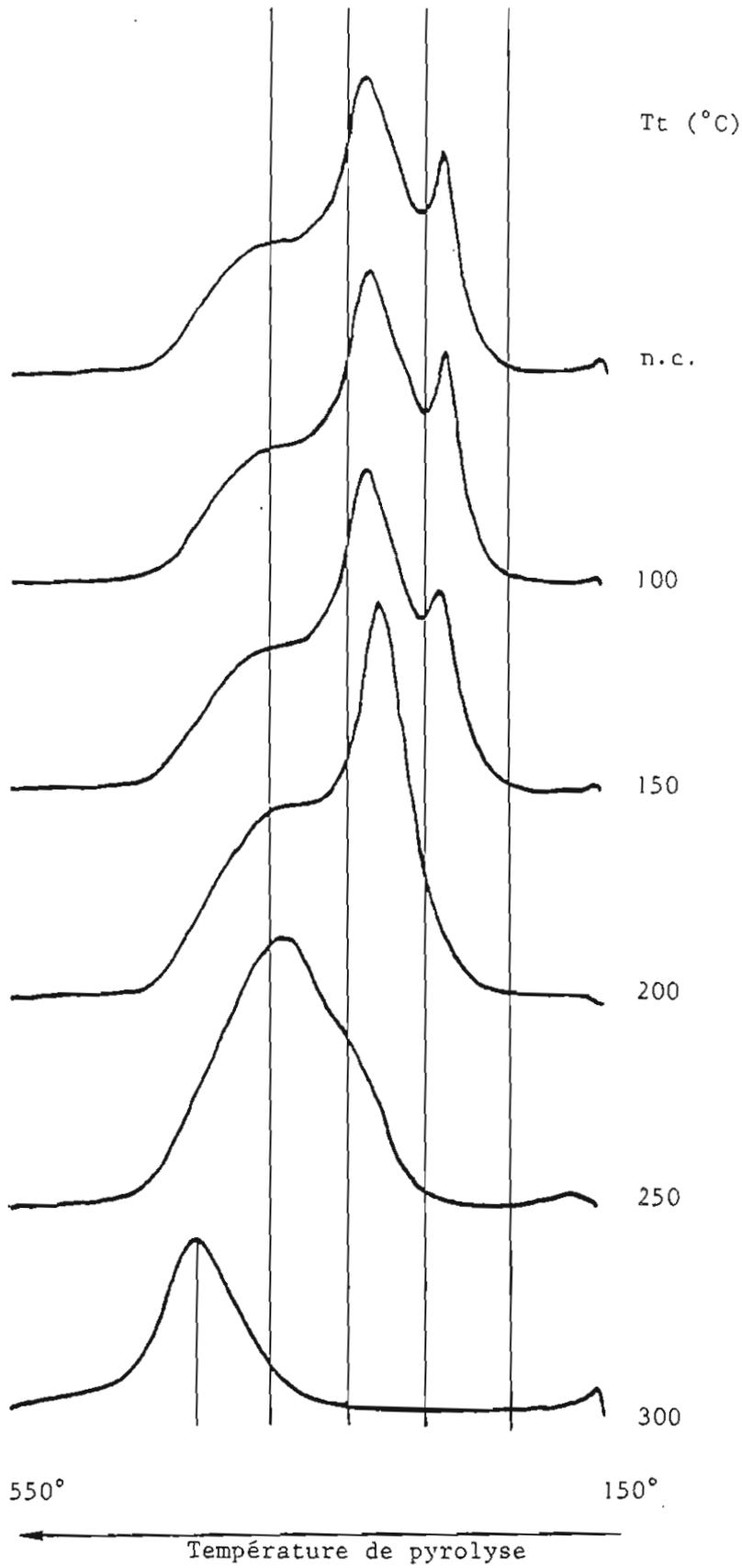


Figure 14 : Pb

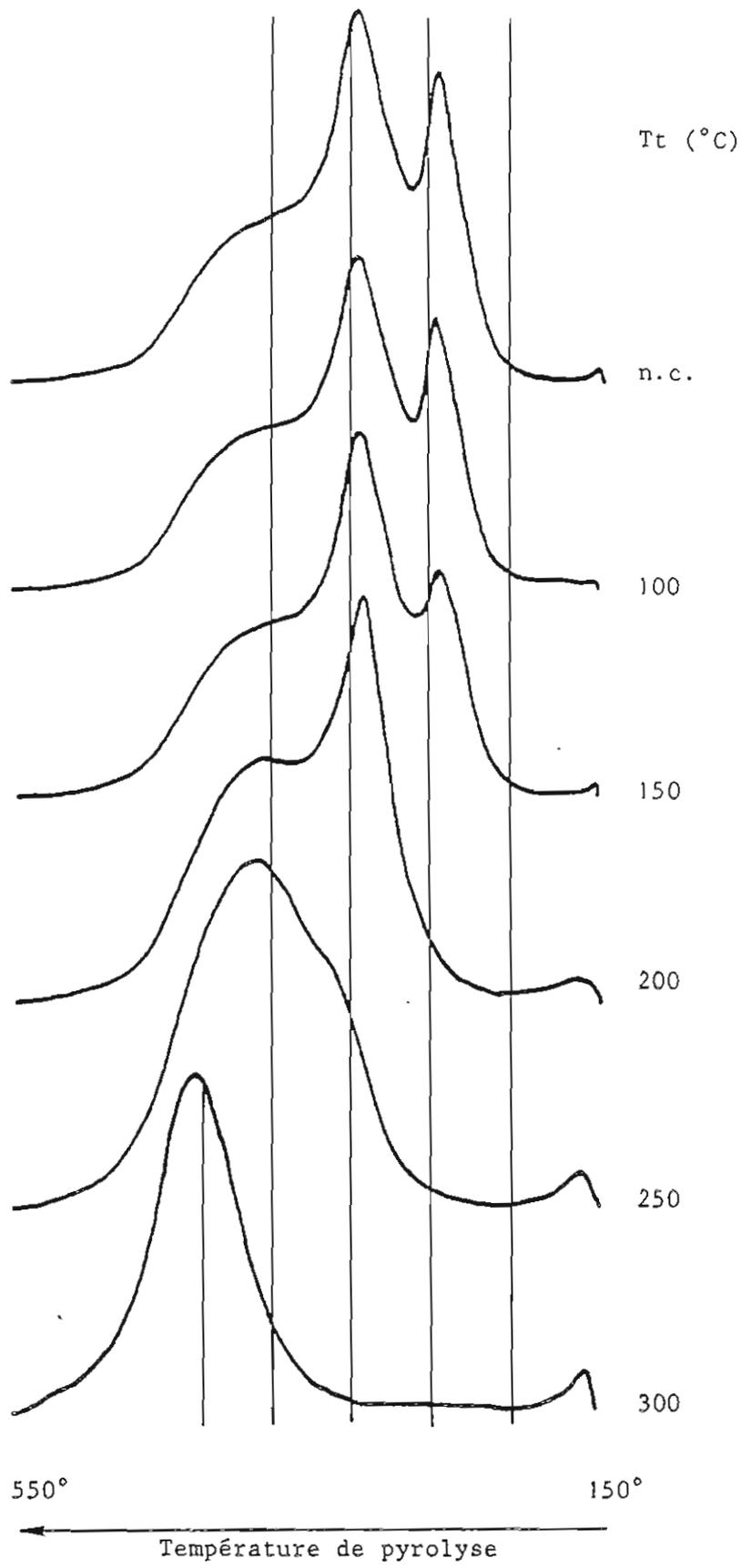


Figure 15 : Mn

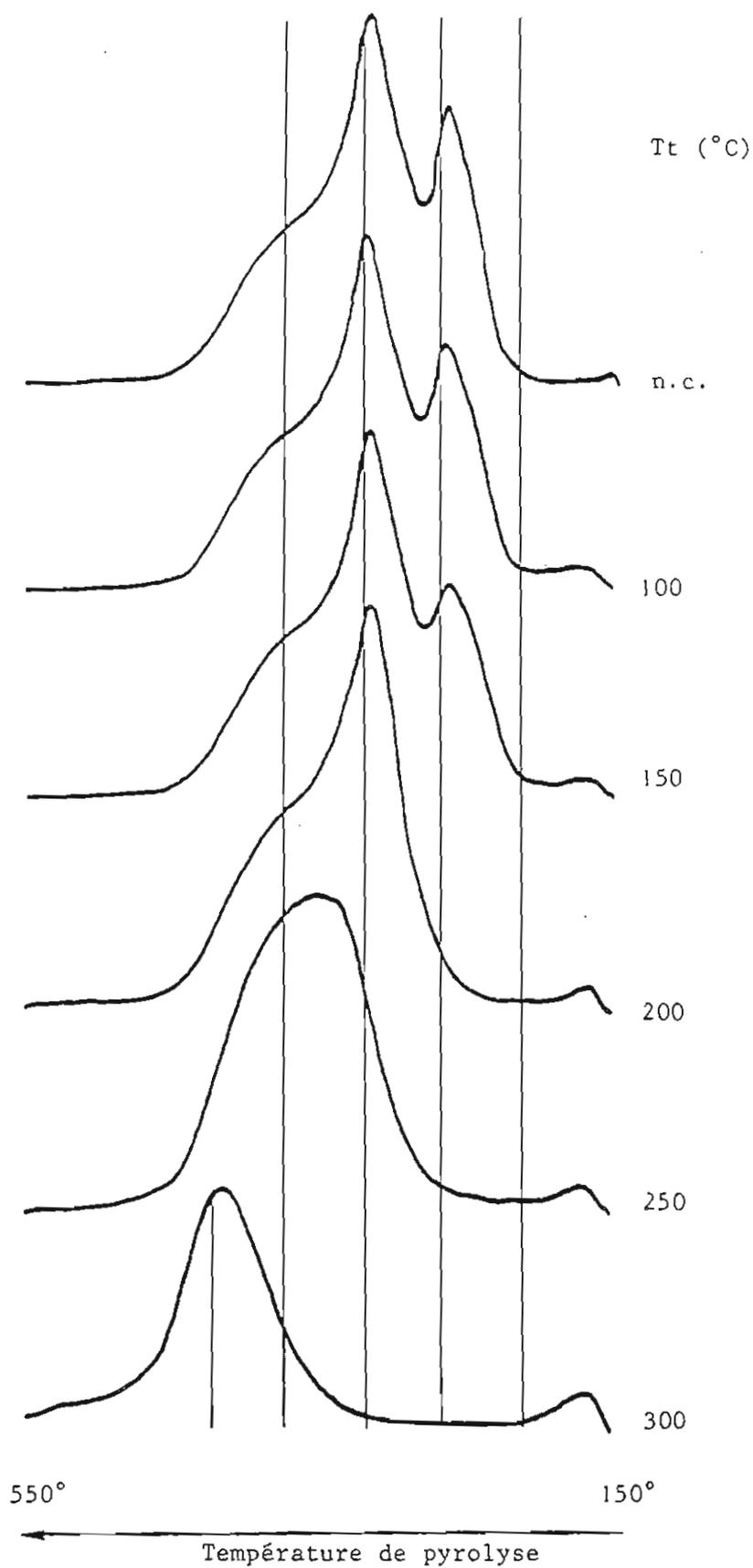


Figure 16 : Ni

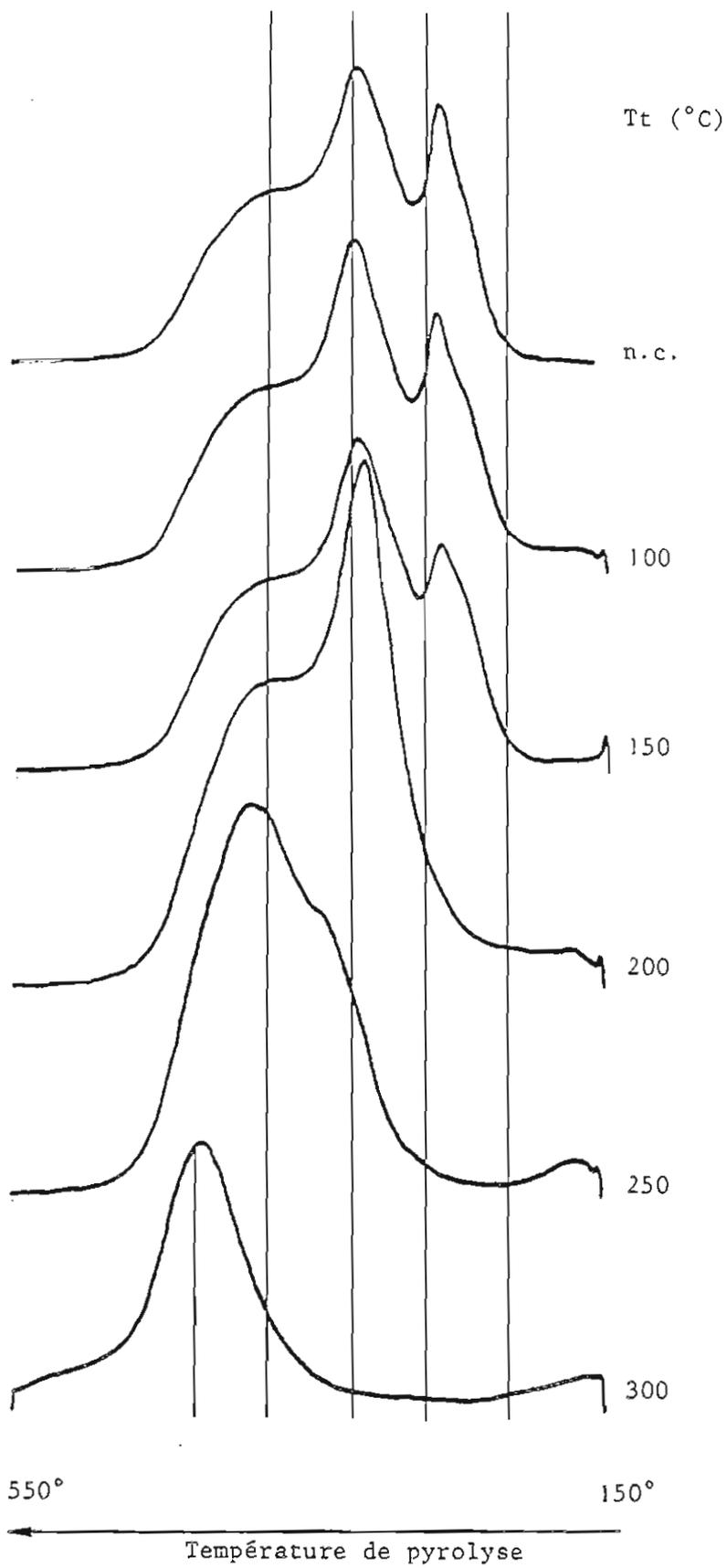


Figure 17 : Co

sans en affecter intermédiairement les structures les plus résistantes. Par contre, en ce qui concerne les échantillons préalablement portés à 300°, un squelette moléculaire nouveau s'est apparemment formé, aux dépens des restes de la trame de la matrice organique algale initiale.

Cette rupture dans la continuité des transformations subies par les produits étudiés jusqu'à (et y compris) 250°, et se produisant au delà de cette température, a été révélée par d'autres résultats : ainsi, nous avons déjà signalé que pour plusieurs des produits testés (U, Zn, Pb, Ni), une diminution des quantités d'extrait chloroformique était constatée entre 250 et 300° (Fig. 3). De même, l'émission de monoxyde de carbone (Fig. 5), et surtout de méthane (Disnar et Trichet, à paraître (3)), augmentait considérablement dans cet intervalle de température. Enfin, les résultats de l'analyse élémentaire des résidus insolubles révélaient un changement brutal (eu égard au chemin d'évolution suivi), de leur composition chimique globale entre 250 et 300° (Fig. 6 et 7).

Ce bouleversement est à attribuer à un craquage généralisé des produits, marqué notamment par la rupture de liaisons C-C, jusqu'alors stables (Bajor et al., 1969).

L'étude de matières organiques naturelles a révélé une telle succession d'évènements, marquée par une évolution progressive de leurs propriétés, chimiques et optiques, jusqu'à 300°, température à laquelle des phénomènes de craquage conduisent à la formation de phases carbonées particulières (Taylor, 1971).

Les analogies qui apparaissent ainsi entre les mécanismes d'évolution naturelle des matières organiques et ceux induits par chauffage, apportent quelques éléments de justification à l'emploi de traitements thermiques pour simuler certaines transformations catagénétiques des matériaux carbonés.

- c) Mise en évidence, par la méthode Rock-Eval, du rôle joué par les métaux associés à la matière organique sur son évolution thermique, et sur l'émission des composés hydrocarbonés produits lors de la pyrolyse (R-E) des résidus insolubles :

La pyrolyse R-E constitue de fait, un deuxième traitement thermique des résidus insolubles. Le rôle que les métaux peuvent jouer sur la dégradation thermique de la matière carbonée devra donc être recherchée à deux niveaux. Le premier correspond à l'ampleur de la décomposition subie par le matériau originel, sous l'influence du chauffage en tubes scellés. Le second concerne les phénomènes qui peuvent se produire lors de la pyrolyse R-E des résidus carbonés et qui ne peuvent pas être imputés aux effets de cette maturation thermique en tubes scellés.

Les courbes représentant les quantités de composés hydrocarbonés détectées en fonction de la température, obtenues avec les divers composés testés, sont présentées dans les figures 10 à 17.

Dans tous les cas, l'analyse R-E des produits non-chauffés préalablement conduit à des pyrogrammes comparables présentent plusieurs maxima (= pics) de production de composés hydrocarbonés. La position de ces maxima, repérée par la température de pyrolyse qui leur correspond, peut varier quelque peu d'un produit à un autre. Dans les figures 11 à 17, ces variations sont indiquées par rapport à la matière organique pure, prise comme référence. On remarque aussi, dans le cas des composés organo-métalliques, comme dans celui de la matière organique pure (Fig. 10), que les maxima apparaissant dans les produits initiaux à des températures de pyrolyse R-E croissantes, disparaissent dans cet ordre, les uns après les autres, en fonction du degré de maturation thermique atteint par les résidus carbonés étudiés.

Dans ce qui suit, nous désignerons par P<sub>n</sub> les différents pics ; l'indice n prenant des valeurs entières de 1 à 5 correspondant à leur ordre d'apparition au cours de la montée de température (R-E). n'est pris égal à 5, pour le pic obtenu avec les résidus maturés à 300°C.

P1 n'est en fait visible qu'avec les produits M.O et Cu (Fig. 10 et 11). En ce qui concerne les autres composés étudiés, il a probablement été décalé jusqu'à être dissimulé par P2, comme le laisse supposer le faible épaulement qui apparaît sur la partie ascendante de celui-ci avec les produits Zn, Ni et Co (Fig. 13, 16 et 17).

α) Influence du métal initialement fixé sur la matière organique algale sur la maturation thermique de celle-ci :

Dans le paragraphe précédent, nous avons postulé que les différents pics d'émission de composés hydrocarbonés obtenus au cours de la pyrolyse R-E des résidus insolubles, correspondaient en fait, à la décomposition successive des divers composants de la matrice organique originelle.

Les différences dans le degré d'avancement de telles décompositions induites par le traitement thermique préalable, doivent donc être recherchées, entre les diverses séries de composés étudiées, dans la disparition plus ou moins précoce de ces pics (eu égard à ce traitement).

Ainsi, P2 a diminué fortement dans les résidus maturés à 150° des produits M.O., Cu et U (Fig. 10, 11 et 12), thermiquement les 3 moins stables des composés étudiés (Cf. parag. III.A.1), alors qu'il n'apparaît que peu altéré dans les autres cas. P2 a cependant disparu dans tous les matériaux préalablement portés à 200° (ou plus). De même, en ce qui concerne les produits M.O et Cu, thermiquement les moins stables des complexes testés (cf. parag. III.A.1), P3 a quelque peu diminué dans les résidus correspondants maturés à 200°, alors que dans les autres séries d'échantillons, il est inchangé par rapport au composé originel.

Ces observations qui montrent l'influence que des métaux associés à un matériau organique peuvent avoir sur la décomposition thermique de certains de ses constituants, recevront confirmation dans un paragraphe suivant consacré à l'étude des résidus carbonés par la spectroscopie infra-rouge.

Tableau 1: Position des différents pics d'émission d'hydrocarbures observés lors de la pyrolyse (R-E) des produits organo-métalliques étudiés.

- a) Température (°C) à laquelle culminent les différents pics d'émission d'hydrocarbures observés lors de la pyrolyse de la matière organique pure et/ou des résidus carbonés obtenus avec celle-ci après maturation thermique.
- b) La position des pics observés avec les divers produits organo-métalliques analysés est indiquée par rapport à celle des pics correspondants, trouvés avec la matière organique pure qui est donc prise comme référence. Le sens et l'importance des déplacements de la position des pics mis en évidence de cette manière sont indiqués numériquement, mais aussi symboliquement :
- (■) pas de déplacement observé.
  - Flèche maigre : faible déplacement ( $< 9^{\circ}\text{C}$ ).
  - Flèche grasse : déplacement important ( $\geq 9^{\circ}\text{C}$ ).
  - Flèche dirigée vers le haut (déplacement positif vers les températures élevées).
  - Flèche dirigée vers le bas (déplacement négatif vers les basses températures)
  - Flèche zébrée : déplacement supposé :
    - . (1) du pic P1, qui disparaît probablement sous P2 (explications dans le texte),
    - . (2) du Pic P4 de l'échantillon Ni qui n'est jamais bien résolu (Cf. fig. 16).

|                |         | Pic        |            |            |             |           |
|----------------|---------|------------|------------|------------|-------------|-----------|
| Produit étudié | Observé | P1         | P2         | P3         | P4          | P5        |
| M.O            | (a)     | 223        | 279        | 336        | 390         | 440       |
| Cu             | (b)     | ↑<br>(+18) | —          | —          | —           | —         |
| U              | (b)     | ↑↑         | ↓<br>(-13) | —          | ↑<br>(+23)  | ↑<br>(+7) |
| Pb             | (b)     | ↑↑         | ↓<br>(-13) | ↓<br>(-15) | ↑<br>(+10)  | —         |
| Mn             | (b)     | ↑↑         | ↓<br>(-11) | ↓<br>(-10) | ↑<br>(+9)   | ↑<br>(+4) |
| Zn             | (b)     | ↑↑         | ↓<br>(-6)  | ↓<br>(-5)  | ↑<br>(+18)  | ↓<br>(-5) |
| Ni             | (b)     | ↑↑         | ↓<br>(-5)  | ↓<br>(-6)  | ↓↓<br>(-17) | ↓<br>(-7) |
| Co             | (b)     | ↑↑         | ↓<br>(-5)  | ↓<br>(-5)  | ↑<br>(+10)  | ↓<br>(+4) |

β) Influence du contenu métallique des résidus insolubles sur l'émission des composés hydrocarbonés produits lors de la pyrolyse R-E.

Alors que les courbes (pyrogrammes) représentant l'émission de composés hydrocarbonés produits cours de la pyrolyse (R-E) de divers composés testés (non-chauffés préalablement), ont la même allure générale, des différences apparaissent dans la température à laquelle culminent les divers pics les constituant (Fig. 10 à 17). Ces différences ne tiennent pas au traitement thermique préalable, puisque dans une série de résidus provenant d'un même composé de départ, la position de ces pics ne varie pas avec le degré de maturation (Fig. 10 à 17).

Les températures maximales des pics (M.O.), ou leurs déplacements observés, par rapport à la série M.O. prise comme référence, sont présentés dans le tableau 1.

On constate ainsi, que chaque composé organométallique testé se distingue des autres, par la position des différents pics constituant les pyrogrammes qui lui correspondent, par rapport à ceux obtenus avec les échantillons de la série M.O.

Les déplacements observés de ces pics sont les suivants (Tab. 1) :

(a) P1

Avec Cu, seul P1 est déplacé (+18°). Comme nous l'avions déjà signalé, ce pic n'est pas visible dans le cas des autres produits organo-métalliques testés. Il est peut-être désormais confondu avec P2 à la suite d'un déplacement important vers les plus hautes températures ( $\geq 40^{\circ}\text{C}$ ).

(b) P2

Contrairement à ce qui semble se passer avec P1, P2 est déplacé systématiquement vers les basses températures : fortement (- 11, -13°) avec U, Pb et Mn, ou faiblement (-5 ; -6°) avec Zn, Ni et Co.

(c) P3

Hormis avec U et Cu avec lesquels la position de P3 reste inchangée par rapport à celle qu'il occupait dans le cas de

M.O, les déplacements subis par ce pic semblent, en sens et en ampleur, très comparables à ceux observés pour P2 : -10 à -15° avec Pb et Mn, et -5 à -6° avec Zn, Ni et Co.

(d) P4

Les déplacements enregistrés pour P4 sont tous importants et dirigés vers les hautes températures (+ 10 à + 23°). Les composés chargés en nickel font peut être exception à ce résultat, mais la détermination de la position de P4 reste imprécise dans ce cas (Cf. Tab. 1).

(e) P5

Avec tous les complexes organo-métalliques étudiés, la position de P5 ne varie que de plus ou moins 7°C, par rapport au maximum trouvé avec la matière organique pure.

La faible influence apparente que les métaux semblent avoir sur la position du pic P5 s'explique sans doute par le craquage poussé qu'ont subi les produits maturés à 300°C. Ce craquage ne laisse en effet subsister, que des résidus carbonés sans doute beaucoup moins sensibles à l'action des métaux que ne l'étaient les composants structuraux du matériau originel auxquels ces métaux étaient initialement liés.

3° Etude par spectroscopie infra-rouge des résidus insolubles des expériences de maturation thermique

a) Résidus issus de la matière organique pure (série M.O)

Le spectre I-R de la matière organique algaire pure, non-chauffée préalablement, ainsi que ceux obtenus avec les divers résidus carbonés issus de celle-ci à l'issue des différentes étapes du traitement thermique, sont présentés dans la figure 18. Les caractéristiques essentielles des principales bandes d'absorption I-R observées avec le matériau originel sont indiquées dans le tableau 2. Y sont aussi signalées les modifications observées dans le spectre d'un produit par rapport à celui qui le précède dans l'ordre des températures de maturation croissantes. Les produits respectivement portés à 100 et 300° ont été exclus de cette comparaison. En effet, le premier est apparu inchangé par rapport au matériau originel non chauffé, et le second ne présente au contraire, que peu de ressemblances avec les autres composés de cette série.

Les spectres I-R de tous ces produits sont décrits dans la discussion. L'attribution générale des principales bandes d'absorption observées en spectroscopie infra-rouge avec nos

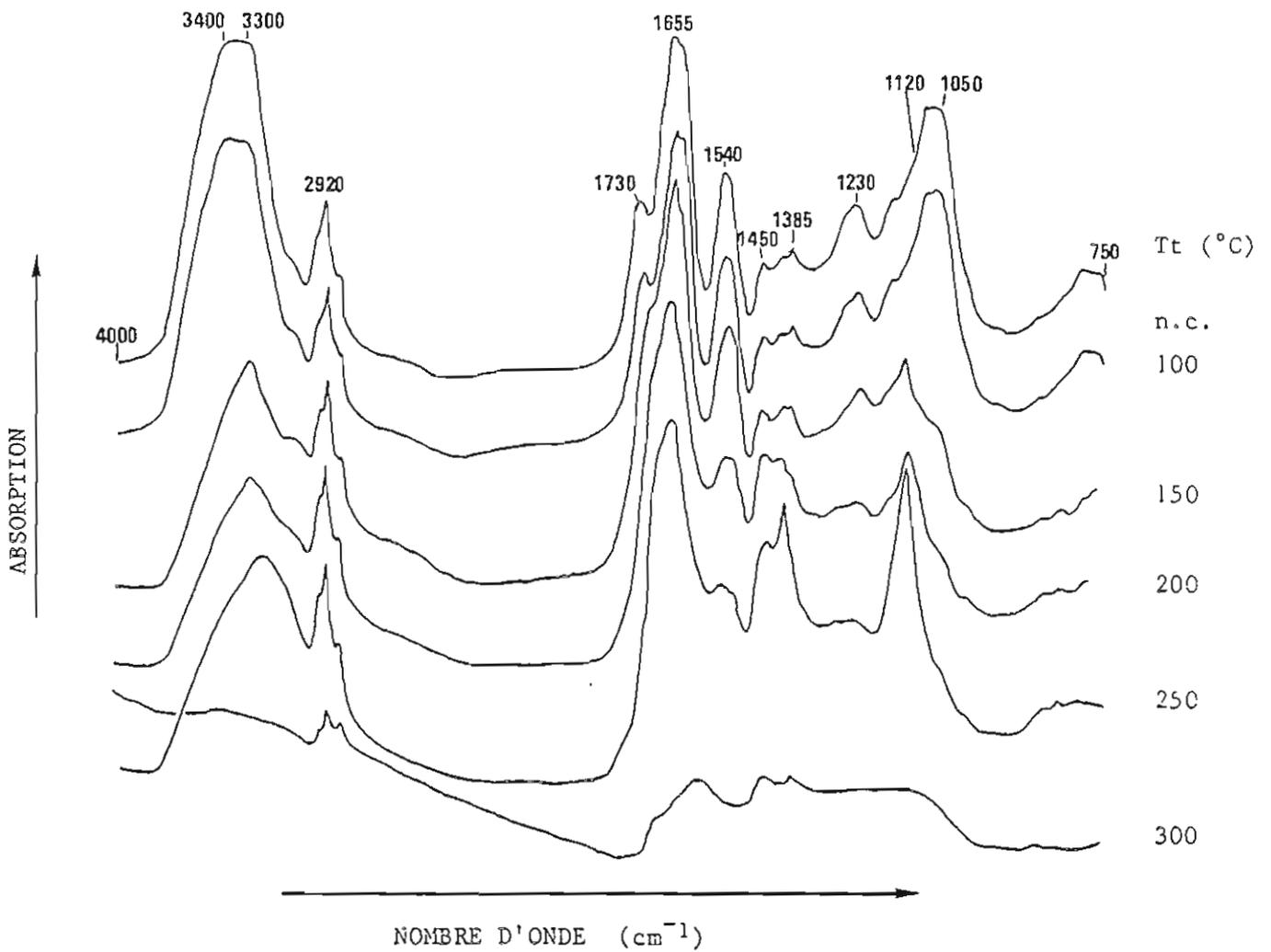


Figure 18 : Spectres I-R obtenus avec la matière organique pure (M.O.), non chauffée préalablement, et avec les divers résidus carbonés obtenus à partir de celle-ci.

- Tt : Cf. légende des Fig. 10 à 17.

| Position (en cm) des bandes observées | 3400-3300                  | 3080 | 2960 2920 2850 |     |     | 1730 1655 1645 |        |   | 1540 | 1450 1410 1385 |            |                         | 1260 1230 |    | 1150 1120 1050 |      |          |
|---------------------------------------|----------------------------|------|----------------|-----|-----|----------------|--------|---|------|----------------|------------|-------------------------|-----------|----|----------------|------|----------|
|                                       |                            |      | M              |     |     | M              |        |   |      | M              |            |                         | M         |    | M              |      |          |
| n-c                                   | B.L et T.F                 | E.f  | E.f            | B.f | B.f | B.             | B.T.F. | E | B.F  | B.f.           | E          | B.f                     | E.        | B. | E.             | E.f  | BL et TF |
| 150                                   | d.F.<br>(3300)<br>(BLF)    | -    | -              | -   | -   | D              | a      | - | -    | -              | -          | d                       | D         | -  | -              | -    | D        |
| 200                                   | d.f.<br>(3270)<br>(B.L.F.) | -    | -              | -   | -   | -              | -      | - | d.F  | -              | -          | d.F<br>(1385)<br>(E.f.) | -         | -  | -              | a.f. | -        |
| 250                                   | d.f.<br>(3220)<br>(B.L.F.) | -    | -              | -   | -   | -              | -      | - | D    | -              | A.B. 1400- | -                       | d.f.      | -  | a.F.           | -    | -        |

Tableau 2:

Description des principales bandes d'absorption I-R caractéristiques de la matière organique algaire pure (M.O), et évolution de ces bandes sous l'influence du traitement thermique d'intensité croissante appliqué à ce produit.

Légende :

- Tt : température maximale à laquelle le produit a été chauffé (°C),
- n.c : produit non-chauffé.
- caractéristiques des spectres I-R :  
B = bande ; M = massif ; E = épaulement ; F = fort : f = faible ; L = large ; T = très.
- Modifications observées dans les spectres obtenus avec les produits préalablement chauffés, par rapport au matériau initial :  
(-) = Pas de modification visible,  
D = disparition ; A = apparition  
d = diminution ; a = augmentation.
- Les nouvelles caractéristiques d'une bande qui a subi une modification sont indiquées entre parenthèses.
- L'attribution des différentes bandes observées est indiquée dans le texte.

produits, a été principalement effectuée à l'aide des travaux suivants :

- (1) Matériaux organiques actuels : Stevenson et Goh, 1972 ; Huc et al. 1974 ; Ishiwatari, 1967 ; Vinkler et al., 1976 ; Pelet et Debyser, 1977 ; Dereppe et al., 1980.
- (2) Charbons et kérogènes : Czuchajowski, 1961 ; Friedel et Carlson, 1972 ; Espitalié et al., 1973 ; Robin, 1975.

α) Produit (M.O) non-chauffé

Quelques résultats concernant l'analyse infra-rouge de matériaux organiques purifiés, de même origine que celui utilisé ici, ont déjà été présentés dans un précédent mémoire consacré à la caractérisation chimique et physico-chimique de ces produits (Disnar et Trichet, 1981). Nous avons alors souligné que la quasi-totalité des bandes d'absorption I-R observées était attribuable aux polypeptides et aux glucides, constituants majeurs de cette matière organique.

β) Produit (M.O) chauffé à 100°

La matière organique ne semble pas être altérée par un chauffage à 100° pendant 24 heures (Fig. 18).

γ) Produit (M.O) chauffé à 150°

Le spectre du matériau porté à 150° présente des différences profondes avec celui du produit de départ (Fig. 18). A cette température, le traitement thermique a eu pour effet d'éliminer les groupes carboxyliques [disparition des bandes caractéristiques de ces groupements à 1730  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ) et à 1260  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$ ) (Tab. 2)].

Les groupes alcooliques aussi ont disparu, comme l'attestent : la forte diminution d'intensité et le changement d'aspect de la bande culminant initialement à 3300 - 3400  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{O-H}$ ), ainsi que la disparition de la bande située à 1050  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$ ). La disparition de ces groupes -OH indique la dégradation des glucides qui commence généralement par des réactions de déshydratation (Hodge, 1953). Ce processus apparaît confirmé par l'apparition de bandes d'absorption caractéristiques de groupements insaturés :

- (1) doubles liaisons carbone-carbone vraisemblablement responsables d'une augmentation de la forte bande d'absorption culminant à  $1655\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ) ;
- (2) groupes cétoniques auxquels on peut attribuer l'apparition d'un épaulement à  $1710\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ).

Il ne semble pas qu'à ce stade, le chauffage ait entraîné l'ouverture des hétérocycles glucidiques, comme semble le prouver l'apparente préservation des fonctions éther, sans doute responsables de la bande culminant à  $1120\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ ). Celle-ci était partiellement dissimulée, dans les spectres précédents, par la forte absorption des groupes alcooliques à  $1050\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ ).

La petite bande observée à  $1385\text{ cm}^{-1}$  est peut être due à des protons liés aux cycles glucidiques. La diminution de cette bande observée ici, est alors peut-être à relier à l'élimination de ces protons, conjointement avec des hydroxyles liés en  $\beta$ , lors de réactions de déshydratation. Mais cette région du spectre, comprise entre  $1450$  et  $1380\text{ cm}^{-1}$  est difficile à interpréter, étant donné multiplicité des modes d'absorption qui y interviennent ( $\delta_{\text{C}-\text{H}}$  de groupes hydrocarbonés aliphatiques ;  $\delta_{\text{O}-\text{H}}$  d'alcools...; Marchessault, 1962).

#### δ) Produit (M.O) chauffé à $200^\circ$

Le spectre du résidu préalablement porté à  $200^\circ$  se distingue des précédents, principalement par une nette diminution des bandes caractéristiques des polypeptides, indiquant la dégradation de ces composés. Ceci est bien visible en ce qui concerne les bandes amides III ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ) et II ( $1540\text{ cm}^{-1}$ ), ainsi que l'harmonique de cette dernière à  $3080\text{ cm}^{-1}$  (Pelet et Debyser, 1977). Quant à la bande amide I, elle reste masquée par la forte absorption observée à  $1655\text{ cm}^{-1}$ . En dehors de ce phénomène, on ne note qu'une poursuite de l'éthérification des groupes alcooliques, marquée par une médiocre augmentation de l'absorption à  $1120\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ ), une diminution mineure de la bande culminant à  $3270\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ ), et la disparition du faible épaulement qui subsistait à  $1050\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  d'alcools).

La petite bande attribuée à des protons liés à des cycles glucidiques, qui culminait à  $1385\text{ cm}^{-1}$ , est désormais aussi très réduite.

L'épaulement précédemment apparu à  $1710\text{ cm}^{-1}$  et qui était attribué à des cétones semble maintenant avoir disparu. Deux raisons, n'en excluant pas d'autres peuvent être invoquées pour expliquer cette disparition :

- (1) les carbonyles ont pu réagir avec des fonctions aminées libérées, lors de la décomposition de polypeptides. C'est là une des réactions caractéristiques des processus de brunissement, pouvant aboutir aux mélanoidines (Hodge, 1953) ;
- (2) divers processus réactionnels (déshydratation, déshydrogénation...) ont pu conduire à la formation de groupes insaturés pouvant se conjuguer avec les carbonyles. Il s'en suivrait un abaissement de la fréquence de vibration de ces groupes entraînant la disparition de leur absorption propre dans la forte bande culminant à  $1655\text{ cm}^{-1}$ .

ε) Produit (M.O) chauffé à  $250^\circ$

On note ici une poursuite de la décomposition des polypeptides, marquée par la quasi-disparition des bandes amides II et III situées respectivement à  $1540\text{ cm}^{-1}$  et  $1230\text{ cm}^{-1}$ . On remarque aussi l'apparition d'une fine bande à  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Celle-ci est accompagnée par une modification de la bande large et forte qui culminait à  $3270\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du produit précédent, et qui passe ici à  $3220\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux phénomènes imputables à l'absorption d'ions ammonium (Pelet et Debyser, 1977), expliquent ainsi le devenir d'une partie (au moins) du contenu azoté des produits.

Enfin, la bande caractéristique des éthers, à  $1120\text{ cm}^{-1}$ , augmente nettement, sans qu'il soit possible de préciser le mode de formation de ces groupes fonctionnels, les hydroxyles ayant été éliminés précédemment. Peut-être la formation de ces groupements est-elle due à la recombinaison de fragments de polypeptides ou de restes d'acides aminés ?

ξ) Produit (M.O) chauffé à 300°

Le spectre du résidu carboné porté à 300° est très différent de ceux obtenus avec les produits précédents (Fig. 18). Il se distingue essentiellement par une très mauvaise résolution des bandes d'absorption et présente de grandes analogies avec ceux obtenus à partir de charbons. En effet, on observe ici essentiellement, un large massif d'absorption entre 900 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Celui-ci peut être attribué à des structures graphitiques (Friedel et Carlson, 1972), ou d'une manière plus générale, à l'ensemble des liaisons C-C, C-O, etc., des produits (Robin, 1975).

Sur ce massif, se détachent :

- une bande forte et large culminant à 1600  $\text{cm}^{-1}$ , imputable à des structures aromatiques (Friedel et Carlson, 1972) ;
- un faible épaulement, situé à 1700  $\text{cm}^{-1}$ , probablement dû à quelques groupes cétoniques résiduels ;
- les bandes de vibrations de déformation de groupes hydrocarbonés aliphatiques, à 1442  $\text{cm}^{-1}$  et 1385  $\text{cm}^{-1}$ .

A ces dernières correspondent les bandes de vibrations d'élongation ( $\nu\text{C-H}$ ) apparaissant vers 2900  $\text{cm}^{-1}$  (2955, 2920 et 2852  $\text{cm}^{-1}$ ).

Mis à part d'éventuels et peu nombreux carbonyles cétoniques, les fonctions oxygénées (ainsi que les groupes azotés), semblent avoir été presque totalement éliminées. Ceci est attesté par :

- (1) l'absence de toute bande forte et fine dans la région 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  (éthers, alcools, phénols...)
- (2) la disparition presque totale de la bande large et forte normalement observée dans la région 3100 - 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Encore faut-il rester prudent en ce qui concerne le reliquat de cette dernière, puisqu'il peut aussi être dû à de l'eau si les produits n'ont pas été parfaitement séchés.

Ces observations concernant les résidus chauffés à 300° confirment donc et illustrent le craquage généralisé invoqué dans les paragraphes précédant cette discussion. Ce craquage semble intervenir entre 250 et 300°, et seules quelques structures hydrocarbonées aliphatiques semblent y avoir résisté.

b) Résidus chargés en métaux (séries M-MO)

L'étude détaillée des spectres I-R obtenus avec tous les produits organo-métalliques testés lors des expériences de maturation thermique serait fastidieuse. Nous nous bornerons donc :

- (1) à la description des différences majeures induites dans le spectre de la matière organique algaire non-chauffée par la présence des divers cations métalliques fixés ;
- (2) à suivre dans l'ensemble des résidus des expériences de maturation, les changements d'intensité observés en fonction de la température de traitement, de quelques bandes caractéristiques (et d'attribution non-ambigüe) des composants principaux du matériau originel, ou d'entités résultant de la décomposition de ceux-ci :  $\nu_{C-O}$  à  $1050\text{ cm}^{-1}$  (glucides), bande amide II à  $1540\text{ cm}^{-1}$  (polypeptides),  $\nu_{C-O}$  à  $1120\text{ cm}^{-1}$  (éthers),  $\delta_{NH_4^+}$  à  $1400\text{ cm}^{-1}$  (ion ammonium).

α) Comparaison des spectres I-R des divers composés organo-métalliques étudiés avec celui de la matière organique algaire pure non-chauffée

La seule modification, véritablement observée dans le spectre infra-rouge d'un géopolymère organique, provoquée par la fixation de métaux par celui-ci, concerne les fonctions carboxyliques (Vinkler et al., 1976).

En effet les bandes caractéristiques de ces groupes :  $\nu_{C=O}$  à  $1730\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{C-O}$  à  $1260\text{ cm}^{-1}$ , sont réduites ou éliminées, tandis qu'apparaissent celles des ions carboxylates vers  $1600$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ . La position véritable de ces deux bandes, correspondant respectivement aux

|    | Polypeptides<br>(1540 $\text{cm}^{-1}$ ) |     |      |      |     | $\text{NH}_4^+$<br>(1400 $\text{cm}^{-1}$ ) |     |      |      |      |
|----|--|-----|------|------|-----|---|-----|------|------|------|
|    | 100                                      | 150 | 200  | 250  | 300 | 100   | 150 | 200  | 250  | 300  |
|    | M.O                                      | -   | -    | d1/2 | D   | -   | -   | -    | -    | A.F. |
| Cu | -  | -   | d1/2 | D    | -   | -   | -   | A    | a.F. | D    |
| Mn | -  | -   | d1/2 | D    | -   | -   | -   | -    | A.F. | D    |
| Ni | -  | -   | d1/2 | D    | -   | -   | -   | A    | -    | D    |
| Co | -  | -   | d1/2 | D    | -   | -   | -   | A.f. | a.f. | D    |
| Zn | -  | -   | d1/2 | D    | -   | -   | -   | A    | -    | D    |
| Pb | -  | -   | d.f. | D    | -   | -   | -   | -    | A.F. | D    |
| U  | -  | -   | d.f. | d.F  | D   | -   | -   | A.f. | a.F. | D    |

|    | Glucides<br>(1050 $\text{cm}^{-1}$ ) |     |     |     |     | Ethers<br>(1120 $\text{cm}^{-1}$ ) |      |     |      |      |
|----|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|------------------------------------|------|-----|------|------|
|    | 100                                  | 150 | 200 | 250 | 300 | 100                                | 150  | 200 | 250  | 300  |
|    | M.O                                  | -   | D   | -   | -   | -                                  | -    | -   | a.f. | a.F. |
| Cu | -                                    | D   | -   | -   | -   | -                                  | a.F. | -   | a.f. | d.F  |
| Mn | -                                    | -   | D   | -   | -   | -                                  | -    | -   | a.F  | d.F  |
| Ni | -                                    | -   | D   | -   | -   | -                                  | -    | -   | -    | D    |
| Co | -                                    | -   | D   | -   | -   | -                                  | -    | -   | a    | D    |
| Zn | -                                    | -   | D   | -   | -   | -                                  | -    | a   | -    | d.F. |
| Pb | -                                    | -   | d.F | -   | -   | -                                  | -    | -   | a.F  | d    |
| U  | -                                    | -   | D   | -   | -   | -                                  | -    | -   | a.F  | D    |

Tableau 3:

Comparaison de l'évolution, provoquée par des traitements thermiques d'intensité croissante, de différentes bandes d'absorption I-R caractéristiques des produits étudiés.

Légende :

(-) = pas de changement apparent

D = disparition ; A = apparition

a = augmentation ; d = diminution

F = forte ; f = faible.

d1/2 = diminution de moitié (approximativement).

vibrations antisymétrique et symétrique des groupes  $\text{-COO}^-$ , varie quelque peu en fonction de la nature du métal fixé ; c'est-à-dire, en fait, de la stabilité de la combinaison organo-métallique formée. Ce problème ayant été abordé ailleurs, nous n'y reviendrons pas maintenant. (Disnar, à paraître).

Dans les spectres des produits étudiés ici, l'absorption se produisant vers  $1600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asCOO}}^-$ ) est dissimulée par la bande large et forte culminant à  $1655 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 18), et/ou a pour effet de réduire la profondeur de la vallée séparant celle-ci de celle observée à  $1540 \text{ cm}^{-1}$  (bande amide II). La bande due aux ions carboxylate apparaissant normalement vers  $1400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sCOO}}^-$ ), est dissimulée dans le massif situé entre  $1385$  et  $1450 \text{ cm}^{-1}$ . La bande amide III sur laquelle ne se surimpose plus l'absorption  $\nu_{\text{C-O}}$  à  $1260 \text{ cm}^{-1}$ , apparaît désormais centrée vers  $1240 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que l'on note aussi une diminution de l'absorption vers  $3300 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{O-H}}$  des groupes acides carboxyliques).

Le produit chargé en uranium présente de plus, une forte absorption à  $922 \text{ cm}^{-1}$ . Celle-ci est caractéristique du cation uranyle (Jones, 1959).

β) Evolution, en fonction de la température de traitement, de diverses bandes dans les spectres infra-rouge des composés organo-métalliques étudiés

Les résultats concernant les diverses bandes observées dans les spectres I-R des produits étudiés, suivies en fonction de la température de traitement, sont présentés dans le tableau 3.

On constate avant tout que les polypeptides semblent moins facilement altérés par chauffage que les glucides, les premiers n'étant que partiellement décomposés à  $200^\circ$ , température à laquelle les seconds paraissent avoir été totalement dégradés (Tab. 3).

En fait, ceci ne souligne vraisemblablement que la facilité avec laquelle se produisent les réactions de déshydratation jugées responsables de la disparition de la bande culminant à  $1050 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$

d'alcools ; Cf. parag. précédent), par rapport aux difficultés posées par la dégradation des liaisons amides, suggérée par la disparition de la bande à  $1540\text{ cm}^{-1}$ .

(a) Bande située vers  $1540\text{ cm}^{-1}$  (amide II ; polypeptides)

La présence de métaux semble avoir peu d'influence sur la décomposition des polypeptides puisque celle-ci est à demi réalisée à  $200^\circ$ , et achevée à  $250^\circ$ , dans presque tous les cas, sauf cependant dans celui du produit chargé en plomb, et surtout dans celui contenant de l'uranium.

En ce qui concerne ce dernier produit, cette observation illustre l'apparente stabilité qu'il manifeste, par rapport aux autres matériaux testés, jusqu'à (et y compris)  $200^\circ$ . En effet, les résultats présentés dans les figures 1 à 5 n'indiquent, pour ce produit et jusqu'à cette température, qu'une perte de masse médiocre (Fig. 2) accompagnée d'une faible émission de CO et  $\text{CO}_2$  (Fig. 4 et 5) et d'une faible production de composés extractibles par le chloroforme (Fig. 3). Ceci n'est plus vrai à  $250^\circ$ , température à laquelle ce matériau a subi des modifications aussi profondes que les autres.

(b) Bande située vers  $1050\text{ cm}^{-1}$  (C-O de groupes alcooliques ; glucides)

La déshydratation des sucres, signalée par la disparition de l'absorption C-O vers  $1050\text{ cm}^{-1}$ , apparaît plus rapide et brutale que ne l'est la dégradation des polypeptides. En effet, les glucides qui ne semblent pas avoir été altérés par un traitement préalable à  $100^\circ$ , sont dans le cas de la matière organique pure et dans celui du composé cuivrique, totalement décomposés à  $150^\circ$ . La même chose se produit, mais cette fois à une température voisine de  $200^\circ$ , avec les autres produits testés, sauf avec celui contenant du plomb qui conserve une faible bande à  $1050\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à (et y compris)  $300^\circ$ .

(c) Bande située vers  $1120\text{ cm}^{-1}$  (UC-O ; éthers)

La bande caractéristique de liaisons du type éther (C-O-C) que l'on peut observer vers  $1120\text{ cm}^{-1}$ , est initialement masquée par la forte absorption des hydroxyles alcooliques qui se produit vers  $1050\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 18). La disparition de ces derniers due vraisemblablement à la déshydratation des glucides, semble précéder d'une manière plus ou moins immédiate, une augmentation de la bande culminant vers  $1120\text{ cm}^{-1}$  (Tabl. 3). Une conclusion similaire peut être établie en ce qui concerne les polypeptides, dont la disparition à  $250^\circ$  semble souvent coïncider avec une augmentation d'intensité relative de la bande située à  $1120\text{ cm}^{-1}$ . Le lien réel existant entre ces diverses observations : dégradation de certains composés, d'une part ; apparition de nouvelles fonctions d'autre part, ne semble cependant, ni direct, ni systématique, si l'on se réfère aux résultats présentés dans le tableau 3. En effet, si l'éthérification est une voie possible de dégradation des sucres, la simultanéité de la disparition de la bande à  $1050\text{ cm}^{-1}$  et de l'augmentation de celle située à  $1120\text{ cm}^{-1}$  (que ce processus devrait entraîner), n'est observée que dans le cas du composé cuivrique. Par contre, dans le cas du produit Ni, cette bande, apparaissant à  $1120\text{ cm}^{-1}$ , garde son intensité initiale jusqu'à  $250^\circ$ , et dans celui de Co et Zn, elle ne subit qu'une augmentation faible à modérée. Par contre, en ce qui concerne les autres matériaux étudiés, elle augmente fortement à  $250^\circ$ .

La relation pouvant exister entre une augmentation des fonctions éther et la décomposition observée des polypeptides à  $250^\circ$  n'est pas plus évidente. Pour expliquer cette coïncidence, l'hypothèse qui semble la plus évidente a priori, consiste à admettre que des composés issus de la décomposition des polypeptides se recombinent en produisant de nouvelles structures.

L'intensité résiduelle de la bande UC-O à  $1120\text{ cm}^{-1}$ , observée dans les produits portés à  $300^\circ$ , pose d'autres problèmes. En effet, si celle-ci semble avoir disparu totalement dans certains cas (M.O ; Ni ; Co ; U), elle reste importante dans celui du composé chargé en plomb et est encore observable dans les autres cas (Cu ; Mn ; Zn).

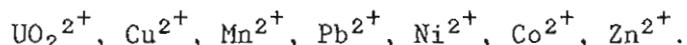
(d) Bande située à  $1400\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{NH}_4^+$  ; ion ammonium) :

Ainsi que l'on pouvait s'y attendre, sachant que la plus grande partie de l'azote des matériaux organiques d'origine algale est incorporée dans les polypeptides, l'altération de ces composés précède l'apparition des ions  $\text{NH}_4^+$  signalée par leur bande caractéristique apparaissant à  $1400\text{ cm}^{-1}$  (Tabl. 3). Malgré cela, des résultats présentés dans le tableau 3 mettent en évidence, entre les divers produits testés, des différences dans la rapidité avec laquelle les deux phénomènes discutés se succèdent. En effet, les ions  $\text{NH}_4^+$  apparaissent dès  $200^\circ$  dans le cas des composés Cu, Ni, Co et Zn, mais seulement à  $250^\circ$  dans les autres, alors que la dégradation des polypeptides semble s'effectuer d'une manière comparable pour la plupart d'entre-eux (Tab. 3).

La disparition des ions  $\text{NH}_4^+$  à  $300^\circ$  illustre encore le caractère drastique des transformations induites par un chauffage à cette température, qui a été souligné tout au long de ce mémoire.

#### IV - CONCLUSIONS

L'étude dont nous venons de présenter les principaux résultats apporte des informations sur les réactions se produisant lors de l'altération thermique de composés organo-métalliques. Ceux-ci ont été obtenus par fixation sur un matériau organique sédimentaire d'origine algale, des espèces cationiques suivantes :



L'importance des transformations subies par la matière organique a d'abord été globalement appréciée en suivant l'évolution pondérale des résidus carbonés, les quantités de gaz émises, ainsi que les teneurs en extrait chloroformique trouvées. Les résultats de ces mesures nous ont aussi permis de comparer les phénomènes observés ici, avec ceux qui l'avaient été lors d'une précédente étude consacrée à la pyrolyse sous atmosphère inerte des mêmes composés organo-métalliques (Disnar et Trichet, à paraître (1)). En effet, malgré la différence des

conditions opératoires dans lesquelles ces deux études ont été effectuées (la 1ère, en tubes scellés et en augmentant la température par paliers successifs ; la 2ème, en ATG, et donc, en programmation de température, sous balayage d'hélium), on observe :

- (1) que les métaux fixés retardent la décomposition de la matrice carbonée et,
- (2), que l'importance de ce retard dépend de la nature du métal fixé. La coïncidence des résultats obtenus par ces deux méthodes permet de classer les divers composés étudiés dans l'ordre de stabilité thermique croissante suivant :

M.O < Cu < U < Zn < Co < Ni < Pb < Mn.

Les résultats d'analyse élémentaire des résidus insolubles présentés dans des diagrammes H/C et N/C, en fonction de O/C, ne permettent pas de mettre en évidence de différences significatives dans les chemins d'évolution suivis par les divers produits étudiés.

Dans le diagramme H/C ; O/C, les points représentatifs de nos produits ne suivent pas la lignée évolutive des matériaux organiques naturels sédimentaires du même type (série I : matière algaire ; Tissot et al., 1974). Cette différence de comportement s'explique sans aucun doute par la brutalité de la thermolyse qui aboutit à l'élimination simultanée de fonctions oxygénées et de groupes hydrocarbonés, au contraire de ce qui se passe dans les sédiments (TISSOT et WELTE, 1978).

Les produits non-chauffés préalablement, donnent, lorsqu'il sont pyrolysés en programmation de température (Rock-Eval), un pic de production de composés hydrocarbonés complexe, présentant plusieurs maximums distincts. La position de ces maximums (repérée par les températures de pyrolyse correspondantes), varie d'un produit à l'autre en fonction du métal présent.

Ce résultat qui constitue une donnée nouvelle, illustrant l'influence que des éléments minéraux (ici, des métaux), peuvent avoir sur la pyrolyse (R-E) d'un matériau organique, a deux conséquences. La

première est que la pyrolyse Rock-Eval peut constituer un moyen de caractérisation des composés organo-métalliques. D'autres méthodes thermiques ont été utilisées dans ce but (ATD, ATG, DTG ; réf. dans Disnar et Trichet, à paraître (1)).

Celle-ci semble cependant prometteuse, par la simplicité de sa mise en oeuvre et par celle (apparente), de l'interprétation des résultats obtenus. La seconde conséquence est le négatif de la première : des phases métalliques, et/ou minérales, associées à ces matériaux organiques sédimentaires, peuvent fausser l'information recherchée sur celle-ci, en ce qui concerne sa ligne d'appartenance et son degré de maturation (Espitalié et al., 1977). Il faut remarquer cependant que l'effet produit par la présence du métal ne porte que sur la température maximale de production de composés hydrocarbonés émis lors de la pyrolyse, et qu'il ne semble jouer que modérément lorsque les produits étudiés sont très évolués (Cf. résidus portés à 300°, Tab. 1).

Il avait déjà été reconnu par ailleurs, que la matrice minérale pouvait avoir un rôle de rétention des hydrocarbures produits lors de la pyrolyse R-E d'échantillons géologiques (Espitalié et al., 1980). Cette rétention (qui provoque une sous-estimation des "index d'hydrogène" (I.H)), n'est vraisemblablement pas à mettre en cause ici, en ce qui concerne les faibles valeurs de I.H. trouvées avec les échantillons chargés en uranium, par rapport aux autres produits étudiés. Il semble plus plausible de lier ce comportement particulier des composés contenant de l'uranium, à la réduction de ce métal, qui passe de l'état d'oxydation VI à IV dans les conditions de la pyrolyse (Disnar et Trichet, à paraître (1)).

La maturation en tubes scellés provoque la disparition successive des différents pics d'émission de composés hydrocarbonés produits lors de la pyrolyse R-E, en fonction de l'intensité du traitement thermique préalable. Les pics disparaissent ainsi, dans l'ordre des températures (Tm) croissantes à laquelle ils apparaissaient dans le pyrogramme R-E du produit non-chauffé initialement, sans que soit notée aucune modification de leur position du fait du traitement de maturation. Ceci indique que le chauffage (en tubes scellés) des échantillons, entraîne la décomposition, par étapes successives, des divers

constituants (glucides, peptides..) du matériau originel, sans en affecter de façon intermédiaire, les structures les plus résistantes. Mais ceci n'est valable que pour les échantillons n'ayant pas été portés à plus de 250°C. Les pyrogrammes R-E des résidus carbonés amenés à 300° présentent un pic d'émission de composés hydrocarbonés unique qui se distingue, par sa forme et sa position, de ceux obtenus avec les produits moins évolués. Contrairement à ce que l'on avait noté pour ces derniers, les éléments de la structure du matériau originel qui avaient résisté au traitement thermique, ont donc été détruits à 300°, conduisant à la genèse d'entité(s) nouvelle(s). Ce résultat est confirmé par toutes les autres analyses effectuées au cours de cette étude, en particulier, par les données de la spectroscopie infra-rouge. Les spectres I-R des produits chauffés à 300°C sont en effet très monotones, très comparables à ceux de charbons, alors que ceux obtenus avec les résidus maturés à 250°C présentent encore des bandes nettes, indiquant l'existence de nombreux éléments de structure encore bien individualisés.

La spectroscopie infra-rouge a aussi confirmé et précisé les résultats fournis par la pyrolyse R-E des produits chauffés à moins de 300°C. Ainsi, en ce qui concerne la dégradation successive des divers constituants originels de la matière organique, cette technique révèle que les groupes carboxyliques et les glucides sont dégradés en premier, la décomposition des polypeptides se produisant ensuite.

Tandis que des éléments structuraux sont détruits, d'autres entités se forment : par exemple, des fonctions éther apparaissent, ainsi que des ions ammonium. Si la décomposition successive de certains composants du matériau organique originel est bien mise en évidence par certaines méthodes d'analyse employées (Rock-Eval, spectroscopie infra-rouge), les processus conduisant à la formation d'entités nouvelles ne peuvent être précisés. Cette impossibilité provient : (1) de la complexité du matériau organique étudié, (2) de la méconnaissance des mécanismes grâce auxquels se forment les nouvelles structures, à partir des produits issus de la décomposition de la matrice organique originelle.

BIBLIOGRAPHIE

- BAJOR M., ROQUEBERT M.H. et VAN DER WEIDE B.M. (1969) - Transformation de la matière organique sédimentaire sous l'influence de la température.  
Bull. Centre Rech. Pau-SNPA, 3, 113-124.
- BREGER I.A. (1974) - The role of organic matter in the accumulation of uranium: the organic geochemistry of the coal uranium association.  
In: "Formation of uranium ore deposits"  
A.I.E.A., Athènes, 99-124.
- CALIFET Y., OUDIN J.-L. et VAN DER WEIDE B.M. (1968) - Evolution expérimentale d'huiles brutes et de fractions d'huiles brutes sous l'influence de la température, de la pression et de minéraux argileux.  
In: "Advances in Organic Geochemistry" (eds, P.A. Schenk et I. Havenaar) pp. 385-400. Pergamon Press.
- CONNAN J. (1974) - Time-temperature relationship in oil genesis.  
A.A.P.G. Bull., 58, 2516-2521.
- CORREIA M. (1969) - Contribution à la recherche de zones favorables à la genèse du pétrole par l'observation microscopique de la matière organique figurée.  
Rev. Inst. Fr. Petr., 24, 1417-1454.
- CZUCHAJOWSKI L. (1961) - Infra-red spectra of carbonized coals and coal-like materials and some absorption changes during subsequent oxidation.  
Fuel, 40, 361-374.
- DAVE S. (1975) - Synthetic sorbents in chromatography.  
Ind. Eng. Chem. Prod. Dev., 14, 86-89.

DEREPPE J.-M., MOREAUX C. et DEBYSER Y. (1980) - Investigation of marine and terrestrial humic substances by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy. *Org. Geochem*, 2, 117-124.

DISNAR J.-R. (1981) - Etude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire actuel d'origine algale - II. Fixation "in vitro" de  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , ainsi que de  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{GeO}_3^{2-}$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 363-379.

DISNAR J.-R. (à paraître) - Experimental study of the fixation of metals by a recent sedimentary organic matter of algal origin.-III. Adsorption of  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  by a heterogeneous polyacidic gel. *Soumis à Geochim. Cosmochim. Acta*.

DISNAR J.-R. et TRICHET J. (1981) - Etude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire actuel d'origine algale. I-Isolement, purification et caractérisation de la matière organique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 353-362.

DISNAR J.-R. et TRICHET J. (à paraître (1)) -Pyrolyse de complexes organo-métalliques formés entre un matériau actuel d'origine algale et divers cations métalliques divalents ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ ).

DISNAR J.-R et TRICHET J. (à paraître (3)) - Maturation thermique de composés organo-métalliques formés à partir d'un matériau organique sédimentaire d'origine algale et de divers cations métalliques ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ )-II Devenir des métaux lors de l'évolution thermique des produits et caractérisation des associations organo-minérales obtenues à 250 et 300°C, par l'analyse de l'extrait chloroformique, des hydrocarbures gazeux et par la mesure de la réflectance des résidus carbonés.

- ELTANTAWY I.M. et ARNOLD P.W. (1973) - Catalytic decomposition of organic molecules by clays.  
Nature Phys. Sci., 244, 144.
- ESPITALIE J., DURAND B., ROUSSEL J.-C. et SOURON C. (1973) - Etude de la matière organique insoluble (kérogène) des argiles du Toarcien du bassin de Paris. Deuxième partie : études en spectroscopie infra-rouge, en analyse thermique différentielle et en analyse thermogravimétrique. Rev. Inst. Fr. Pétr., 28, 37-66.
- ESPITALIE J., LAPORTE J.L., MADEC M., MARQUIS F., LEPLAT P., PAULET J. et BOUTEFEU A. (1977) - Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution.  
Rev. Inst. Fr. Petr., 32, 23-42.
- ESPITALIE J., MADEC M. et TISSOT B. (1980) - Rôle de la matrice minérale dans la pyrolyse des kérogènes : influence sur la formation et la migration du pétrole.  
Rapport Inst. Fr. Petr. n° 28052.
- FRIEDEL R.A. et CARLSON G.L. (1972) - Difficult carbonaceous materials and their infra-red and Raman spectra. Reassignments for coal spectra.  
Fuel, 51, 194-198.
- HENDERSON W., EGLINGTON G., SIMMONDS P. et LOVELOCK J.E. (1968) - Thermal alteration as a contributory process to the genesis of petroleum.  
Nature, 219, 1012-1016.
- HODGE J.E. (1953) - Chemistry of browning reactions in model systems (Rev.)  
Agr. Food. Chem. 1, 928-943.
- HUC A.Y., DURAND B. et JACQUIN F. (1974) - Caractérisation des acides humiques de sédiments marins récents et comparaison avec leurs homologues terrestres.  
Bull. E.N.S.A.I.A., Nancy (France), 16, 59-75.

- ISHIWATARI R. (1967) - Structural characteristics of humic substances in recent lake sediments. In : "Advances in Organic Geochemistry, 1966", (eds G.D. HOBSON et G.C. SPEERS), pp. 285-311, Pergamon Press.
- ISHIWATARI R., ISHIWATARI M., ROHRBACK B.G. et KAPLAN I.R. (1977) - Thermal alteration experiments on organic matter from recent marine sediments in relation to petroleum genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 815-828.
- JOHNS W.D. et SHIMOYAMA A. (1972) - Clay minerals and petroleum-forming reactions during burial and diagenesis. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 56, 2160-2167.
- JONES L.H. (1959) - Determination of U-O bond distance in uranyl complexes from their infrared spectra. *Spectrochim. Acta.*, 11, 409-411.
- JURG J.W. et EISMA E. (1964) - Petroleum hydrocarbons: generation from fatty acid. *Science*, 144, 1451-1452.
- MARCHESSAULT R.H. (1962) - Application of infra-red spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides. *Pure App. Chem.*, 5, 107-129.
- PELET R. et DEBYSER Y. (1977) - Organic geochemistry of Black Sea cores. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1575-1586.
- PETERS K.E., ROHRBACK B.G. et KAPLAN I.R. (1979) - Laboratory-simulated thermal maturation of recent sediments. In: "Advances in Organic Geochemistry, 1979" (eds A.G. Douglas et J.R. Maxwell), pp. 547-557. Pergamon Press.
- PHILIPPI G.T. (1968) - Essentials of the petroleum formation process are organic source material and subsurface temperature controlled chemical reaction mechanism. In: "Advances in Organic Geochemistry, 1968", (eds P.A. Shenk et I. Havenaar), pp. 25-46. Pergamon Press.

- ROBIN P. (1975) - Caractérisation des kérogènes et de leur évolution par spectroscopie infra-rouge.  
Thèse, 162 pp. Louvain.
- SHIMOYAMA A. et JOHNS W.D. (1971) - Catalytic conversion of fatty acids to petroleum like paraffins and their maturation.  
Nature phys. Sci, 232, 140-144.
- SHIMOYAMA A. et JOHNS W.D. (1972) - Formation of alkanes from fatty acids in the presence of CaCO<sub>3</sub>.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 87-91.
- SNOWDON L.R. (1979) - Errors in extrapolation of experimental kinetic parameters to organic geochemical systems.  
Bull. Am. Assoc. Pet. Geol., 63, 1128-1138.
- STEVENSON F.J. et GOH K.M. (1972) - Infrared spectra of humic and fulvic acids and their methylated derivatives: evidence for non specificity of analytical methods for oxygen-containing functional groups.  
Soil Sci. , 113, 334-345.
- TAYLOR G.H. (1971) - Carbonaceous matter: a guide to the genesis and history of ores.  
Soc. Mining. Geol. Japan, Spec. Issue 3, 283-288.
- TISSOT B. (1969) - Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments. Simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur.  
Rev. Inst. Fr. Pétr., 24, 470-501.
- TISSOT B., DURAND B., ESPITALIE J. et COMBAZ A. (1974) - Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum.  
Bull. Am. Ass. Pet. Geol., 58, 499-506.
- TISSOT B. et ESPITALIE J. (1975) - L'évolution thermique de la matière organique des sédiments : applications d'une simulation mathématique.  
Rev. Inst. Fr. Petr. 30, 743-777.

TISSOT B.P. et WELTE D.H. (1978) - Petroleum formation and occurrence.  
538 pp. Springer-Verlag.

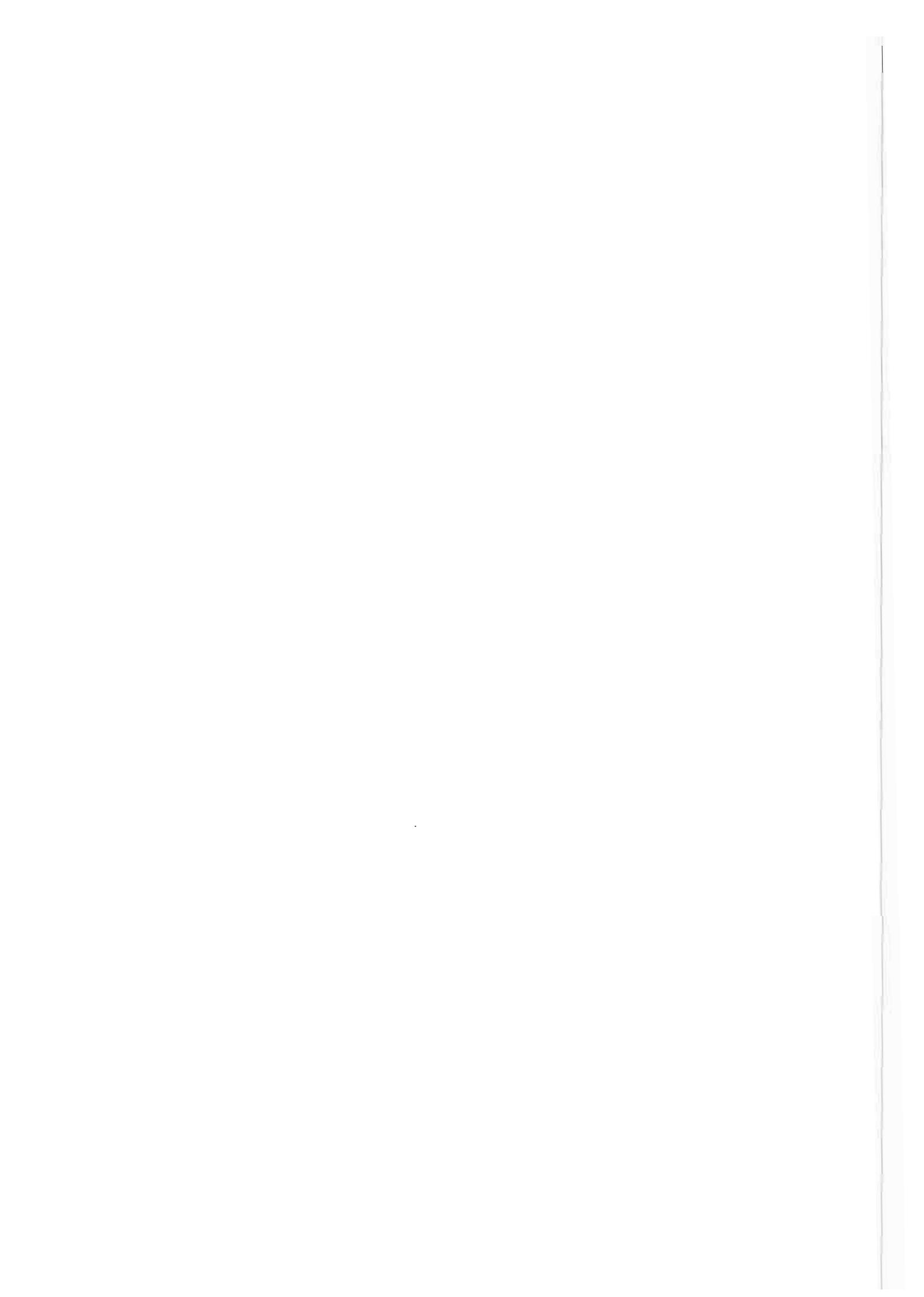
VINKLER P., LAKATOS B. et MEISEL J. (1976) - Infrared spectroscopy  
investigations of humic substances and their metal complexes.  
Geoderma, 15, 231-242.

## Chapitre 6

### MATURATION THERMIQUE DE COMPOSES ORGANO-METALLIQUES FORMES A PARTIR D'UN MATERIAU ORGANIQUE SEDIMENTAIRE D'ORIGINE ALGAIRE ET DE DIVERS CATIONS METALLIQUES

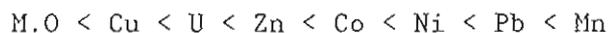
( $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ )

II - DEVENIR DES METAUX LORS DE L'EVOLUTION THERMIQUE DES PRODUITS  
ET CARACTERISATION DES ASSOCIATIONS ORGANO-MINERALES OBTENUES  
A 250 ET 300°C, PAR L'ANALYSE DE L'EXTRAIT CHLOROFORMIQUE  
DES HYDROCARBURES GAZEUX ET PAR LA MESURE DE LA REFLECTANCE  
DES RESIDUS CARBONES.



## I - INTRODUCTION

La pyrolyse sous atmosphère inerte de divers composés organo-métallique formés par fixation des cations :  $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , et  $Co^{2+}$ , sur un matériau organique sédimentaire actuel d'origine algaire, nous a permis de montrer (Disnar et Trichet, (1)) que la décomposition thermique de ces produits est retardée par rapport à celle du matériau organique originel (M.O.), pris comme référence. En désignant les composés étudiés par le métal qu'ils contiennent, l'ordre de stabilité thermique suivant a pu être établi :



La teneur en métal des complexes joue aussi sur l'importance du retard à la pyrolyse de la matrice carbonée, mais dans une moindre mesure que la nature même de l'élément métallique fixé initialement sur celle-ci.

Afin de préciser et de compléter ces résultats, nous avons entrepris une étude détaillée des divers composés (gazeux, solubles dans le chloroforme, ou insolubles dans ce même solvant), issus de la décomposition de ces matériaux organo-métalliques, sous l'influence de traitements thermiques d'intensité croissante (c'est-à-dire, en augmentant à la fois, la durée et la température de chauffage des produits). Dans un précédent mémoire (Disnar et Trichet, à paraître (2)) ont été présentés les résultats de ces expériences concernant :

- (1) les quantités : de gaz majeurs ( $CO_2$ ,  $CO$ ), de composés extractibles par le chloroforme et de résidus inextractibles par ce même solvant, obtenues avec les divers produits étudiés, à l'issue de traitement thermiques d'intensité croissante.
- (2) l'étude physico-chimique des résidus carbonés insolubles, par diverses méthodes : analyse élémentaire, pyrolyse Rock-Eval et spectroscopie infra-rouge.

Les principales conclusions tirées de ces mesures confirment les résultats des expériences de pyrolyse (Disnar et Trichet, à paraître (1)), et montrent que la décomposition de la matrice organique des échantillons étudiés résulte de la dégradation successive des divers groupes fonctionnels et composants (glucides, polypeptides) du matériau organique originel, sans que les plus résistants de ceux-ci soient affectés, d'une manière intermédiaire, par le traitement thermique appliqué. L'influence des métaux étudiés s'exerce essentiellement en retardant plus ou moins le début des étapes de cette dégradation, par rapport à celle que subit la matière organique pure dépourvue de métaux.

Les résultats dont nous discuterons ici, concernent essentiellement le devenir des métaux initialement associés à la matrice organique, au cours à la décomposition thermique de cette dernière.

Peu d'études ont été consacrées à la simulation expérimentale de l'évolution dia et cata-génétique de composés organo-métalliques :

- Saxby (1973) a synthétisé des minéraux sulfurés en chauffant à 200°C pendant 100 h, des complexes de la cystine avec divers métaux ;
  
- Capus (1979) a chauffé à des températures s'échelonnant entre 100 et 450°C, des échantillons de vase carbonatée contenant de la matière organique, préalablement enrichis en uranium (U VI). Contrairement au précédent auteur, Capus ne s'intéressait pas à l'apparition de composés minéraux cristallisés, mais à l'entraînement du métal étudié par les bitumes émis par la matière organique au cours de son évolution thermique. Cet entraînement atteignait un maximum avec les produits portés à 235°C.

Plus nombreuses sont les observations illustrant l'importance des réactions mettant en jeu des complexes organo-métalliques au cours de la diagénèse précoce des sédiments :

- Jackson et Skippen (1978) ont montré que les géopolymères organiques sont susceptibles, non seulement de stabiliser Cu, Pb, Zn et Ni en solution, mais aussi, de remobiliser ces éléments lorsqu'ils sont précipités sous forme d'hydroxydes ou lorsqu'ils sont adsorbés par des argiles.
  
- les travaux de Pauli (1975) montrant la possibilité qu'à H<sub>2</sub>S de déplacer des cations métalliques des complexes qu'ils forment avec des composés organiques pour conduire aux sulfures correspondants, font pendant à ceux de Bondarenko (1968) et de Rashid et Leonard (1973) qui mettent en évidence la possibilité de la réaction inverse. Les observations effectuées par Presley et al. (1972) indiquent que c'est le second processus qui semble se produire dans les sédiments actuels. Enfin, Hallberg et al. (1980) ont précisé, dans le cas du cuivre et du zinc, les conditions dans lesquelles l'une ou l'autre réaction était la plus probable.
  
- les phénomènes de réduction peuvent aussi influencer la stabilité des associations organo-métalliques. Ainsi, l'uranium engagé dans des complexes sous la forme VI, pourrait être déplacé de ceux-ci par sa réduction à l'état d'oxydation IV (Kolodny et Kaplan, 1972).

Les quelques résultats qui viennent d'être évoqués indiquent clairement que les transformations qui affectent les matériaux déposés après leur incorporation aux sédiments ne permettent pas d'identifier formellement, au sein de ces derniers, les métaux qui y ont été apportés sous forme de composés organo-métalliques (Hallberg, 1974 ; Jackson et al., 1978). L'existence de telles associations semble cependant y être assurée, du moins dans les premiers temps de la diagénèse. On peut supposer alors, qu'un des facteurs essentiels de la destruction de ces entités organo-métalliques est l'évolution propre de la matière carbonée qui perd progressivement ses groupes chélatants (Elderfield, 1981). Ce processus est illustré, par exemple, par les travaux de Moore (1954) et de Martín-Calvo (1974) qui montrent la diminution des quantités d'uranium fixées par des matériaux organiques d'origine ligneuse, en fonction du degré d'évolution croissante atteint par ceux-ci.

Au total, des métaux initialement associés à des substrats organiques peuvent donc : soit rester associés aux résidus carbonés résultant de l'évolution de ceux-ci (dans des pièges "structuraux"), soit être incorporés dans des phases minérales néoformées dans le sédiment lui-même, soit encore, être entraînés par des composés mobiles (bitumes) issus eux-aussi, de la diagénèse de la matière organique. Pour cette raison, dans ce qui suit, nous discuterons d'abord des résultats d'analyse (organique et minérale) des composés extractibles par le chloroforme, puis des phases minérales formées à partir des divers composés organo-métalliques étudiés. Nous présenterons ensuite : (1) des résultats concernant certains composés gazeux émis (hydrocarbures : C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> ; H<sub>2</sub> ; H<sub>2</sub>S) qui éclairent certains aspects des synthèses minérales observées et (2), des mesures de la réflectance des résidus carbonés qui mettent en évidence certains problèmes liés à l'étude des associations organo-minérales naturelles.

## II - METHODES EXPERIMENTALES

L'ensemble du processus analytique suivi pour cette étude portant sur la maturation thermique de composés organiques formés à partir d'un matériau organique d'origine algale et de divers cations métalliques, a déjà été décrit dans le 1er des deux mémoires qui lui sont consacrés (Disnar et Trichet, à paraître (2)). Nous nous contenterons donc ici, de rappeler les principales caractéristiques chimiques des matériaux étudiés et le principe des expériences de maturation thermique, en insistant seulement sur les méthodes particulières utilisées pour obtenir les résultats discutés ci-après.

### A - PRINCIPALES CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES PRODUITS ETU- DIES

#### 1° Analyse élémentaire de la matière organique algale pure (M.O)

Résultats pondéraux (en %) :

C : 46,94 ; H : 6,58 ; O : 36,73 ; N : 5,66 ; S : 2,03.

2° Teneurs en métaux des divers composés organo-métalliques étudiés

Résultats en meq (de métal) par g. (de matière organique) :

U : 1,02 ; Cu : 1,08 ; Co : 0,75 ; Ni : 0,77 ; Pb : 1,34 ;  
Zn : 0,80 ; Mn : 0,69.

B - PRINCIPE DES EXPERIENCES DE MATURATION THERMIQUE

Des échantillons de matière organique algale, chargés ou non en métaux, sont introduits dans des tubes de verre qui sont ensuite scellés sous vide. Cinq tubes sont préparés pour chaque produit. Tous ceux-ci sont ensuite placés dans une étuve, à 100°C, pendant 24 h. Au bout de ce laps de temps, un tube de chaque série est retiré et la température de l'étuve est élevée de 50°C. Vingt-quatre heures plus tard, l'opération est recommencée, et ainsi de suite jusqu'à 300°C.

C - METHODES ANALYTIQUES

1° Séparation des principales classes de composés constituant les extraits chloroformiques

La séparation des principales classes de composés entrant dans la constitution des extraits chloroformiques a été effectuée par chromatographie sur couche mince de silice par la méthode décrite par Huc et al. (1976). La réextraction des produits lourds s'étant cependant avérée pratiquement impossible, les teneurs de ces derniers ont été calculées par différence entre les quantités totales d'extrait analysées et les quantités d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques trouvées.

## 2° Analyse (cpg) des hydrocarbures aliphatiques

### a) Appareillage utilisé

Chromatographe Girdel (Série 30)

Enregistreur Sefram (Servotrace)

Colonne capillaire Chrompack, en silice :

- long. : 25 m ;  $\varnothing$  interne 0,23 mm.
- phase stationnaire : CP Sil 5.

### b) Conditions opératoires

- Gaz vecteur : He ; débit de fuite :  $60 \text{ ml.mn}^{-1}$
- Injection "splitless" (1 mn). Température de l'injecteur :  $250^{\circ}\text{C}$ .
- Détecteur à ionisation de flamme (F.I.D) : tension 250 mV ; température  $270^{\circ}\text{C}$ .
- Programmation de température du four : de  $100^{\circ}\text{C}$  à  $270^{\circ}\text{C}$ , à la vitesse de  $2^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ .

## 3° Dosage des métaux dans les extraits chloroformiques

Les teneurs en métaux des extraits chloroformiques ont été déterminées par absorption atomique, après mise en solution aqueuse des éléments étudiés, à la suite de la destruction oxydative (attaques  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ ) des composants organiques d'une fraction (20-25 mg) des produits considérés.

## 4° Identification des composés minéraux cristallisés

Les composés minéraux cristallisés obtenus à l'issue des expériences de maturation thermique des divers composés organo-métalliques étudiés ont été identifiés par diffraction des rayons X (méthode Debye-Scherrer), ainsi que par microscopie et diffraction électroniques, à l'aide des appareils suivants :

- a) Diffractomètre Philips PW 1730 équipé d'un tube à anti-cathode de cuivre et d'un filtre de nickel.
- b) Microscope électronique à transmission JEOL 100 CX, équipé d'un dispositif de balayage en électrons transmis et en électrons secondaires.

#### 5° Spectrométrie de photoélectrons (E.S.C.A.)

Les analyses par spectrométrie de photoélectrons ont été effectuées à l'aide d'un appareil AEI ES 200.

Les données spectrales concernant le soufre des échantillons analysés (résidus carbonés solides) ont été dépouillées par rapport au carbone, pris comme référence, tant en ce qui concerne la détermination des énergies de liaisons (E<sub>l</sub>), que la mesure des quantités respectives des diverses formes chimiques du soufre mises en évidence dans les produits.

Les énergies de liaison mentionnées (Tab. 4), sont respectivement celles des électrons des couches 2p du soufre, et 1s du carbone. Il a été tenu compte, dans l'interprétation quantitative des spectres (effectuée par planimétrie des divers signaux obtenus), du facteur de proportionnalité de réponse des deux éléments considérés ( $1 C_{at} / 1 S_{at} = 0,49$ ). Ce facteur ne s'applique correctement que lorsque les préparations sont homogènes. Dans le cas présent, une inhomogénéité de répartition du soufre des sulfates, s'accordant d'ailleurs avec le caractère d'impuretés minérales résiduelles de ces entités dans le matériau organique étudié (Disnar et Trichet, 1981), explique vraisemblablement les valeurs généralement plus faibles trouvées pour cet élément, par E.S.C.A. (tabl. 4, col. Si + So), que par analyse élémentaire (tab. 4, col 5).

#### 6° Analyse quantitative des composés gazeux

Nous ne reviendrons pas ici sur la méthode d'analyse des gaz que nous avons employée, celle-ci ayant déjà été décrite (Disnar et Trichet, à paraître (2)).

Trois points particuliers concernant les résultats reportés ci-après doivent cependant être soulignés :

a) En ce qui concerne la quantification des résultats, rendue possible par l'étalonnage du dispositif de mesure employé avec des gaz purs (ou des mélanges de gaz en proportions connues), nous nous sommes appuyés sur les signaux fournis par le catharomètre (et non sur ceux donnés par le détecteur à ionisation de flamme, ces deux dispositifs ayant été utilisés conjointement). Dans le cas des hydrocarbures gazeux en  $C_2$  et  $C_3$ , ces étalonnages n'ont été effectués qu'avec l'éthylène et le propane et nous avons admis implicitement, que l'éthane et le propène avaient respectivement les mêmes coefficients de conductibilité thermique que les deux composés étalonnés.

b) En ce qui concerne les résultats concernant  $H_2S$ , nous avons remarqué que ce composé disparaissait très rapidement dans le dispositif d'analyse des gaz employé, vraisemblablement par réaction avec divers composants métalliques de celui-ci. De ce fait, les résultats du dosage de ce produit ont généralement été obtenus par défaut.

c) Les quantités d'hydrogène libérées lors des expériences n'ont pas été mesurées, en raison de la complexité des lois régissant la conductivité thermique des mélanges  $H_e-H_2$  (Serpinet, 1969).

#### 7° Mesures de réflectance

La réflectance des résidus carbonés obtenus après chauffage à  $300^\circ$  des divers échantillons étudiés, a été déterminée à l'aide d'un microscope Leitz Dialux-Pol (objectif 80, à immersion dans l'huile), et d'un photomètre équipé d'un monochromateur à prisme. Les mesures ont été effectuées à  $5400 \text{ \AA}$ , le saphir étant pris comme étalon.

Les échantillons (résidus carbonés) ont été inclus dans le polyméthacrylate de méthyle, suivant la technique préconisée par Caye et Ragot (1971), puis préparés sous forme de sections polies.

### III - RESULTATS ET DISCUSSION

#### A - ANALYSE DES COMPOSES EXTRAITS PAR LE CHLOROFORME, ISSUS DE LA MATURATION A 250° ET 300°C DE LA MATIERE ORGANIQUE PURE (M.O) ET DES DIVERS COMPOSES ORGANO-METALLIQUES ETUDIES

Les quantités de composés hydrocarbonés extractibles par le chloroforme ne devenant notables que lorsque les produits étudiés ont été portés à des températures assez élevées ( $\geq 250^{\circ}\text{C}$  ; Disnar et Trichet à paraître (2)), nous n'avons analysé que les extraits obtenus à l'issue des expériences conduites à  $250^{\circ}$  et  $300^{\circ}\text{C}$ .

##### 1° Etude quantitative des différentes classes de composés hydrocarbonés constituant les extraits chloroformiques

Les résultats de la séparation des différentes classes de composés hydrocarbonés constituant les extraits chloroformiques sont présentés dans le tableau 1. Nous ne reviendrons pas sur l'évolution des quantités totales d'extraits trouvées, en fonction de l'intensité du traitement thermique appliqué, ce problème ayant déjà été traité (Disnar et Trichet, à paraître (2)).

On remarque d'abord (Tab. 1), qu'à  $250^{\circ}$ , comme à  $300^{\circ}$ , pour tous les échantillons étudiés, les quantités (relatives et absolues) d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques obtenues, sont très faibles. Ceci est vraisemblablement dû à l'immaturité du matériau organique employé pour ces expériences.

Par contre, pour tous les échantillons étudiés, d'importantes quantités de produits lourds sont trouvées, à  $250^{\circ}$  comme à  $300^{\circ}\text{C}$ . Cependant, la proportion de ceux-ci dans les extraits diminue quelque peu à cette dernière température :  $95 < \text{PL} < 98 \%$  à  $250^{\circ}$  et  $90 < 95 \%$  à  $300^{\circ}\text{C}$ .

|      | 250°      |          |          |      | 300°      |          |          |      |
|------|-----------|----------|----------|------|-----------|----------|----------|------|
|      | Q<br>(mg) | HC<br>Al | HC<br>Ar | PL   | Q<br>(mg) | HC<br>Al | HC<br>Ar | PL   |
| M.O. | 32,55     | 2,5      | 1,5      | 96,0 | 34,2      | 6,8      | 3,0      | 90,2 |
| Cu   | 33,30     | 1,8      | 1,2      | 97,0 | 34,6      | 5,8      | 2,2      | 92,0 |
| U    | 46,7      | 1,6      | 0,8      | 97,6 | 30,8      | 5,1      | 3,6      | 91,3 |
| Pb   | 48,5      | 1,9      | 1,8      | 96,3 | 39,2      | 4,6      | 2,1      | 93,3 |
| Zn   | 51,6      | 2,3      | 2,0      | 95,7 | 42,7      | 3,3      | 2,4      | 94,3 |
| Mn   | 53,1      | 2,1      | 1,1      | 96,8 | 55,2      | 4,3      | 2,3      | 93,4 |
| Ni   | 45,9      | 2,9      | 0,8      | 96,3 | 32,6      | 3,7      | 2,0      | 94,3 |
| Co   | 42,3      | 2,5      | 2,3      | 95,2 | 42,0      | 5,3      | 2,8      | 91,8 |

Tableau 1 :

Proportions des principales classes de composés entrant dans la composition des extraits chloroformiques obtenus à partir des divers produits étudiés à l'issue des expériences de maturation thermique conduites à 250 et 300°C.

- Q : quantités absolues (en mg) d'extrait chloroformique obtenues à partir de 250 mg de produit non-chauffé.
- HC-Al : hydrocarbures aliphatiques (% pondéral).
- HC-Ar : " aromatiques. " "
- PL : produits lourds (% pondéral).

A 250° comme à 300°C, pour tous les produits étudiés, les proportions d'hydrocarbures aliphatiques (HC-Al = HC saturés + insaturés) trouvées, sont supérieures à celles des hydrocarbures aromatiques (HC-Ar). La prédominance des premiers sur les seconds, s'accroît d'ailleurs avec la température de traitement (Tab. 1).

Toutes ces différences observées entre la composition des extraits obtenus à 250° et 300°C, sont probablement une conséquence du craquage généralisé que subit la matrice organique des échantillons étudiés lorsqu'ils sont portés à cette dernière température. En effet, nous avons montré (Disnar et Trichet, à paraître (2)), que les éléments de structure du matériau algaire originel qui avaient jusqu'alors résisté au traitement thermique ( $\leq 250^\circ\text{C}$ ), sont apparemment détruit à 300°C. Le craquage qui intervient alors, conduit d'une part, à des produits légers, gazeux ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4\dots$ ), et d'autre part, à un résidu carboné ne présentant que très peu de groupements structuraux bien individualisés. Entre ces deux termes de l'évolution de la matière carbonée, on peut supposer que celle des produits lourds qui se produit entre 250 et 300° et qui est marquée, en particulier, par une diminution de la proportion de ces composés dans les extraits chloroformiques obtenus à ces deux températures (Tab. 1), résulte des mécanismes suivants :

- (1) Condensation de certains composants de cette fraction des extraits avec le résidu carboné (ceci va d'ailleurs de pair avec la diminution constatée des quantités pondérales d'extraits trouvées avec certains échantillons (U, Pb, Zn, Ni, Co), entre les deux étapes successives du traitement thermique considérées).
- (2) Elimination de certains groupes fonctionnels de ces produits lourds (ceci s'accorderait avec les transformations constatées des résidus carbonés entre 250 et 300° (Disnar et Trichet, à paraître (2))).
- (3) Fractionnement de certains de ces composés en molécules plus légères : hydrocarbures aliphatiques et aromatiques par exemple.

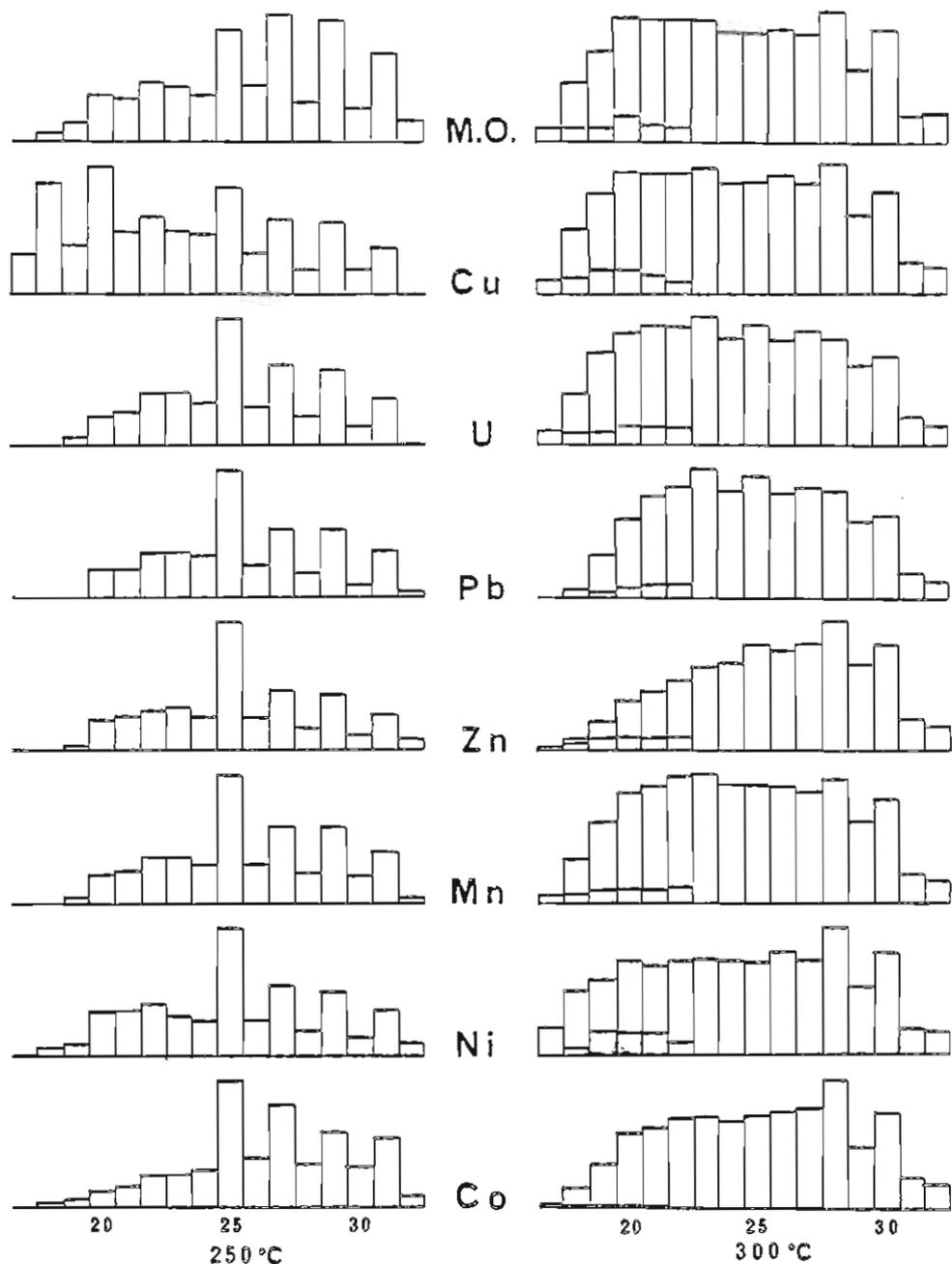


Figure 1 :

Proportions relatives des n-alcane (et des mono-alcènes) obtenus avec les divers produits étudiés lors des expériences de maturation thermique conduites à 250 et 300°C.

n-alcane : la hauteur des rectangles correspond à la hauteur des pics obtenus en c.p.g.

Mono-alcènes : la proportion de ces composés (représentés seulement dans la gamme (C<sub>18</sub> - C<sub>23</sub>)) est indiquée en grisé dans les rectangles correspondant aux n-alcane possédant le même nombre d'atomes de carbone.

Par un processus analogue à ce dernier, le résidu carboné peut aussi participer à l'augmentation relative des quantités de ces deux classes de composants de l'extrait chloroformique qui est observée entre 250 et 300°.

Enfin, l'importante proportion de produits lourds trouvée au terme des expériences conduites à 250 et 300°C, avec les divers composés organo-métalliques étudiés, semble, a priori, favorable à l'entraînement d'une fraction du contenu métallique initial de ces échantillons par ces composés solubles. On peut en effet supposer qu'il existe une analogie entre ces produits lourds et ceux formés lors de l'évolution de matériaux organiques naturels (résines et asphaltènes), produits dont l'affinité pour les métaux est bien connue (Erdman et Harju, 1963 ; Yen, 1975 ; Mulowayi, 1980).

2° Analyse (c.p.g) des hydrocarbures linéaires (saturés et insaturés) trouvés dans les extraits chloroformiques obtenus avec les divers produits étudiés, maturés à 250 et 300°C

Les proportions relatives des n-alcane et des n-alcènes (mono-insaturés) trouvées par analyse chromatographique (c.p.g) dans la fraction HC-A1 (Tab. 1) des extraits chloroformiques, sont indiquées dans la figure 1.

Les diagrammes de la figure 1 concernant les expériences conduites à 250°, présentent les caractéristiques générales suivantes :

- (1) Il n'y a pas (ou peu) de n-alcane de faible poids moléculaire ( $< n-C_{20}$ ). L'exception à cette règle que constitue l'échantillon contenant du cuivre, n'est probablement due qu'à une pollution (expérimentale) accidentelle de ce produit.
- (2) Dans la gamme de composés étudiés ( $nC_{12}$ - $nC_{32}$ ), la distribution des n-alcane semble normale, mis à part une prédominance très marquée des composés possédant un nombre impair d'atomes de carbone, de  $n-C_{25}$  à  $n-C_{32}$  (inclus).

- (3) L'absence d'alcènes est remarquée dans tous les chromatogrammes considérés.

En ce qui concerne les diagrammes de la figure 1 se rapportant aux expériences conduites à 300°C, on trouve, pour tous les échantillons étudiés :

- (1) Une distribution assez régulière des n-alcane (avec parfois, une très légère prédominance des composés n-C<sub>28</sub> et n-C<sub>30</sub>, par rapport aux n-alcane possédant un nombre d'atomes de carbone (impair, cette fois) voisin (C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub>)).
- (2) La présence de mono-alcènes linéaires dans des proportions approchant parfois le dixième de celle des composés saturés correspondants.

L'ensemble de ces résultats conduit aux remarques suivantes : le matériau organique utilisé pour ces expériences de maturation thermique provient initialement de l'accumulation d'algues du genre *Phormidium* (Trichet, 1972) et d'autres algues bleues-vertes (Trichet, résultats non publiés). Or, parmi les hydrocarbures trouvés dans ces végétaux, une nette prédominance du n-heptadécane (n-C<sub>17</sub>) a été notée (Han et al., 1968), ainsi que l'absence d'hydrocarbures de haut poids moléculaire ( $\geq C_{90}$  ; Winters et al., 1969). La contradiction qui apparaît entre ces observations et nos résultats, présentés ci-dessus, peut être expliquée par le traitement thermique auquel nous avons soumis nos échantillons, et/ou, par l'élimination de composés hydrocarbonés initialement présents dans le matériau algaire originel employé pour ces expériences, au cours de la purification de ce dernier (Disnar et Trichet, 1981).

Ce dernier point doit être souligné plus particulièrement car :

- (1) d'une part, des lipides, des paraffines et des pigments ont été analysés dans les algues (*Phormidium*) et dans les mats algaires dont proviennent la matière organique utilisée pour ces expériences, (Trichet, 1966 ; Trichet, 1972). Ces

analyses ont montré une prédominance des acides gras insaturés en C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub> (Trichet, 1972).

- (2) d'autre part, le traitement de purification de la matière organique incluait une extraction par le chloroforme, au cours de laquelle tous les composés hydrocarbonés légers ont effectivement pu être éliminés.

Par ailleurs, il faut signaler qu'Albrecht et Ourisson (1969) étudiant la diagénèse de matériaux organiques d'origine algaire dans une série sédimentaire épaisse, montraient : qu'avant la phase principale de genèse d'huile, il n'y avait que des alcanes "légers" ( $\leq n-C_{22}$ ), avec une prédominance marquée du n-heptadécane (n-C<sub>17</sub>). Apparaissaient ensuite, avec les produits précédents, des n-alcanes plus lourds, présentant une distribution centrée autour du composé n-C<sub>27</sub>. La distribution bimodale d'alcanes ainsi obtenue évoluait ensuite avec l'augmentation des quantités d'hydrocarbures formées, vers une distribution unimodale plus large.

Les résultats de nos expériences semblent s'accorder avec ces observations si l'on admet que les composants du matériau algaire originel ont bien été éliminés au cours de sa purification.

La prédominance des n-alcanes possédant un nombre d'atomes de carbone impair, observée dans la gamme C<sub>25</sub>-C<sub>30</sub> des paraffines obtenues à l'issue des expériences conduites à 250°, est une caractéristique des sédiments immatures qui disparaît ultérieurement lors de l'évolution catagénétique de ces derniers (Bray et Evans, 1961) ; ce que nous observons aussi lors des essais effectués à 300° (Fig. 1). Ce résultat s'accorde aussi avec nos précédentes assertions concernant :

- (1) la préservation de composants du matériau originel dans les produits maturés à des températures n'excédant pas 250° (soulignée par la prédominance marquée de n-alcanes impairs).
- (2) le craquage généralisé des composés étudiés qui se produit à 300° et aboutit à la formation de quantités d'alcanes plus importantes (Tab. 1), et à une distribution large et régulière de ces composés (Fig. 1).

|       |     | Cu    | U      | Pb    | Zn    | Mn  | Ni    | Co    |
|-------|-----|-------|--------|-------|-------|-----|-------|-------|
| 250°C | (a) | 37    | 3.800  | 2.000 | 5.900 | 380 | 2.100 | 2.000 |
|       | (b) | 0,1   | 3,1    | 1,45  | 22,5  | 2,0 | 9,3   | 9,0   |
| 300°C | (a) | 3.400 | 14.000 | 1.900 | 2.100 | 290 | 2.200 | 1.050 |
|       | (b) | 9,8   | 11,5   | 1,4   | 8,0   | 1,5 | 9,7   | 4,75  |

Tableau 2 :

Teneurs en métaux trouvées dans les extraits chloroformiques obtenus avec les composés organo-métalliques correspondants, à l'issue des expériences de maturation thermique conduites à 250 et 300°C.

- (a) Teneurs absolues en ppm ( $\mu\text{g}$  métal/g. extrait).
- (b) Teneurs relatives (% par rapport aux teneurs initiales dans les produits de départ).

L'apparition d'hydrocarbures linéaires insaturés (Fig. 1) illustre aussi le caractère brutal des réactions qui se produisent à cette dernière température.

Enfin, en conclusion d'une publication récente consacrée à l'étude des composés organiques extractibles associés à des minéralisations de cuivre stratiformes ayant subi l'influence du métamorphisme, Oruzinsky et Kribek (1981) ont émis l'hypothèse selon laquelle les variations observées dans la composition des diverses classes de composés analysés pourraient résulter de l'altération thermique de la matière organique, et/ou, de son évolution catalysée par les minéraux cuprifères. S'il apparaît bien quelques différences dans la distribution des n-alcanes trouvés à partir des divers composés que nous avons étudiés, maturés à 250 ou à 300°, ces différences semblent minimales (Fig. 1) et n'apportent pas d'argument décisif en faveur de l'hypothèse évoquée ci-dessus concernant l'activité catalytique des phases minérales associées à un matériau organique sur l'évolution de celui-ci, ou tout au moins, sur la possibilité de mettre en évidence un tel phénomène par l'étude des n-alcanes.

3° Dosage des métaux associés aux composés extractibles par le chloroforme obtenus à l'issue des expériences conduites à 250 et 300°C, avec les divers composés organo-métalliques étudiés

Les teneurs en métal des extraits chloroformiques obtenus à l'issue des expériences conduites à 250 et 300°C avec les divers composés organo-métalliques étudiés, sont présentées dans le tableau 2.

On remarque tout d'abord, que les quantités de métal dosées dans les produits analysés sont généralement très élevées, à 250, comme à 300° (Tab. 2). Par exemple, en ce qui concerne le produit contenant du zinc, l'extrait chloroformique obtenu à 250° contient près de 6000 ppm de ce métal, soit, plus de 20 % de la quantité de cet élément initialement fixée sur la matière organique algale utilisée pour cette étude. Si pour ce même échantillon, on note une nette diminution de la teneur en métal de l'extrait chloroformique obtenu à l'issue de l'expérience conduite à 300° (2100 ppm ; 8 % du métal initialement fixé sur la matière organique), ce phénomène n'est pas général. On note, par

exemple (Tab. 2), une forte augmentation des teneurs d'uranium dans l'extrait obtenu avec cet élément à 300°, par rapport à celles trouvées à 250° (11,5 %, contre 3,1 %).

En prenant garde au fait que le résultat particulier obtenu avec le composé cuivrique, chauffé à 250°, provient vraisemblablement de la nature différente du produit analysé dans ce cas (Tab. 2), le dosage des métaux contenus dans les extraits chloroformiques semble indiquer que les transformations profondes qui affectent les résidus carbonés solides entre 250 et 300°C (Disnar et Trichet, à paraître (2)), ne modifient pas sensiblement l'affinité des composés organiques solubles pour les éléments métalliques employés. Cette affinité des composés extractibles étudiés pour les métaux apparaît nettement lorsque l'on compare les résultats présentés dans le tableau 2 avec les teneurs en éléments en traces fréquemment trouvées dans les pétroles. En effet, dans ces derniers, les éléments métalliques généralement les plus abondants sont le vanadium et le nickel (Hyden, 1961). Or, les teneurs trouvées du premier de ces deux métaux, dans les pétroles, ne semblent jamais excéder quelques centaines de ppm, et celles du second, quelques dizaines. Encore faut-il signaler que l'abondance relative de ces deux éléments dans les produits pétroliers est due à leur séquestration par ces composés si particulier que sont les porphyrines (Treibs, 1934). L'essentiel du contenu métallique des pétroles est en fait associé à leurs composants les plus lourds : résines, et surtout, asphaltènes (Tissot et Welte, 1978). Les propriétés caractéristiques de ces composés proviennent de leur richesse en éléments hétéro-atomiques (O, N, S ; Oudin, 1970), et donc, par voie de conséquence, des nombreux groupes fonctionnels qu'ils possèdent et qui sont susceptibles de jouer un rôle de ligands vis-à-vis des métaux.

La forte proportion de produits lourds entrant dans la constitution des extraits chloroformiques que nous avons obtenus à la suite de nos expériences de maturation conduites à 250 et 300° (Tab. 1), explique partiellement les fortes teneurs en métaux trouvées dans ceux-ci. Le mode opératoire que nous avons suivi lors de ces expériences, excluant a priori toute possibilité de déplacement des métaux associés aux produits extractibles par d'autres phases susceptibles de former avec eux des combinaisons plus stables, implique vraisemblable-

ment que tous les sites actifs de ces composés sont saturés, quel que soit l'instabilité éventuelle des entités organométalliques obtenues. Il est significatif, à ce propos, de noter que le métal le moins fixé de ceux qui ont été étudiés est le manganèse. Or, comme nous le verrons au paragraphe suivant, la décomposition du composé organo-métallique correspondant s'effectue vraisemblablement par une voie conduisant directement à une phase minérale stable, n'offrant de ce fait, pas (ou peu) de possibilité, aux produits lourds, de réagir avec le métal.

Notre hypothèse concernant la saturation de la plupart des sites actifs des produits lourds pour expliquer les importantes quantités de métal dosées dans les extraits chloroformiques que nous avons étudiés (Tab. 2), s'accordent aussi avec les résultats de Mulowayi (1980). Cet auteur, étudiant la lixiviation de forstérites par des résines et des asphaltènes, a montré en effet, que les quantités de manganésium et d'autre métaux (Cu, Ni, Mn) entraînées par ces produits, pouvaient atteindre 10 000 ppm. Ce processus d'entraînement de métaux par des composés organiques polaires tels que les résines et les asphaltènes, peut jouer un rôle dans des processus naturels. Par exemple, dans le cas de l'uranium, on trouve fréquemment des bitumes associés à des concentrations épigénétiques de ce métal, à proximité plus ou moins immédiate de roches-mères d'huiles généralement enrichies en cet élément (Erickson et al., 1954 ; Branche et al., 1964 ; Haji-Vassiliou et Kerr, 1973 ; Capus, 1979).

#### B - COMPOSES MINERAUX CRISTALLISES FORMES AU COURS DE LA DE-COMPOSITION THERMIQUE DES DIVERS PRODUITS ORGANO-METALLIQUES ETUDIES

Les divers composés minéraux cristallisés présents dans les résidus insolubles obtenus à partir des divers produits organo-métalliques étudiés, ont été identifiés par diffraction des rayons X, ainsi que par microscopie et microdiffraction électroniques. Les résultats de ces analyses, présentés dans le tableau 3, montrent que d'après la composition chimique des espèces minérales majeures formées, on peut regrouper ceux-ci en trois catégories : carbonates (Mn, et aussi Pb), oxydes (U) et sulfures (Cu, Pb, Zn, Ni, Co). Nous examinerons successi-

Mn Rhodochrosite :  $\text{MnCO}_3$  ( $\geq 250^\circ$ )  
inconnu ( $\geq 250^\circ$ )

Cu  $\text{Cu}_x\text{S}$  ( $1,96 > x > 1,86$  : ~ chalcocite :  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ( $300^\circ$ )  
inconnu ( $\geq 250^\circ$ )  
Cu métal (traces ; 150 à  $250^\circ$ )

Pb Galène :  $\text{PbS}$  ( $\geq 300^\circ$ )  
Anglésite :  $\text{PbSO}_4$  ( $\leq 150^\circ$ )  
Cérusite :  $\text{PbCO}_3$  ( $250^\circ$ )  
Pb métal (traces ;  $300^\circ$ ).

Zn Blende :  $\text{ZnS}$  ( $300^\circ$ )  
Goslarite :  $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 200^\circ$ )

Ni Heazlewoodite :  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  ( $\geq 250^\circ$ )

Co Pentlandite :  $\text{Co}_9\text{S}_8$  ( $\geq 250^\circ$ )

U Uraninite :  $\text{UO}_2$  ( $\geq 250^\circ$ ).

Tableau 3 :

Composés minéraux cristallisés formés au cours de la maturation thermique (de 100 à  $300^\circ\text{C}$ ) des divers composés organo-métalliques étudiés.

- Importance relative (estimée d'après les diagrammes de diffraction des rayons X) des divers composés cristallisés identifiés dans les résidus carbonés insolubles obtenus à l'issue des expériences conduites à  $300^\circ$  :

(=) > (-) > .....  $\geq$  (traces).

- le domaine d'existence des minéraux considérés, eu égard au traitement thermique appliqué, est indiqué entre parenthèses.

vement les processus particuliers ayant abouti à la synthèse de ces différents composés. Au cours de cette discussion, nous évoquerons aussi le problème des sulfates dans le paragraphe consacré aux sulfures, et celui posé par les métaux présents sous la forme élémentaire, dans celui consacré aux oxydes. De telles entités ont, en effet, été identifiées dans certains des résidus carbonés analysés (Tab. 3).

### 1° Carbonates

Il était a priori, tout à fait prévisible d'observer la formation de carbonates au cours de la simulation de l'évolution diagenétique de composés organo-métalliques. En effet, la réaction de Piria, bien connue en chimie organique, conduit à ces mêmes produits minéraux (et à des cétones) par simple chauffage d'un sel formé par un monoacide organique avec un cation métallique divalent. Cette réaction peut-être schématisée comme suit :  $(R\ COO)_2M \rightarrow R_2CO + MCO_3$   
Si le carbonate formé est instable, il se décompose à son tour et conduit à l'oxyde métallique correspondant :  $MCO_3 \rightarrow MO + CO_2$ .

De la même façon, si l'on part du sel formé par un diacide organique avec un cation métallique divalent, on obtient aussi un carbonate ou un oxyde métallique, mais cette fois une cétone cyclique (cyclanone ; réaction de Ruzicka).

Le fait que la maturation thermique du composé organo-métallique contenant du manganèse ait abouti à la rhodochrosite montre la stabilité des combinaisons formées par ce métal avec les carbonates. Cette stabilité est aussi, bien mise en évidence dans le domaine sédimentaire, où l'on constate généralement une très nette association du manganèse avec les phases carbonatées (Barber, 1974).

### 2° Sulfures

A priori, l'apparition de sulfures métalliques au cours de nos expériences de maturation thermique, pose le problème de la formation de l'hydrogène sulfuré. Ce composé a en effet été détecté dans les

Tableau 4 :

Evolution du soufre initialement contenu dans la matière organique pure (M.O.), sous l'influence de traitements thermiques d'intensité croissante

n.d = non détecté.

T°C : température à laquelle a été porté le matériau étudié ("0" = M.O non chauffée).

R.E.S : proportion pondérale (en %) du matériau originel (M.O), non-chauffé, retrouvée dans le résidu insoluble obtenu à l'issue de l'expérience conduite à la température correspondante (T°C).

C et S : teneurs pondérales (en %) en carbone et en soufre, des résidus insolubles.

S.R : proportion pondérale (en %) du soufre initialement contenu dans la matière organique pure (M.O "0"), retrouvée dans le résidu insoluble considéré ( $S_{(b)} \times RES_{(b)}/S_{(a)}$ ) ; a = M.O "0" ; b = M.O : T°C ≠ 0).

S.g. : quantité d'H<sub>2</sub>S dosée dans les gaz produits lors de la maturation thermique de la matière organique ( $\mu M.g^{-1}$  (M.O "0")).

S.G : proportion pondérale (en %) du soufre initialement contenu dans la matière organique pure (M.O "0"), re-

|     |           | Analyse élémentaire |        |           | H <sub>2</sub> S           |           | E . S . C . A . |           |           |           |            |            |
|-----|-----------|---------------------|--------|-----------|----------------------------|-----------|-----------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| T°C | RES.<br>% | C<br>%              | S<br>% | S.R.<br>% | S.g.<br>μM.g <sup>-1</sup> | S.G.<br>% | S.i.<br>%       | S.o.<br>% | S.I.<br>% | S.O.<br>% | ElSi<br>eV | ElSo<br>eV |
| 0   | (100)     | 46,94               | 2,03   | (100)     | -                          | -         | 0,94            | 0,23      | (100)     | (100)     | 169,2      | 163,8      |
| 100 | 93,7      | 46,72               | 2,16   | 99,7      | n.d                        | n.d       | 0,94            | 0,25      | 94        | 94        | 169,0      | 163,9      |
| 150 | 74,7      | 53,83               | 2,54   | 93,4      | 0,68                       | 0,1       | 1,99            | 0,43      | 158       | 140       | 168,8      | 163,9      |
| 200 | 65,8      | 58,77               | 2,54   | 82,4      | 31,4                       | 4,9       | 1,27            | 0,54      | 89        | 155       | 169,2      | 164,0      |
| 250 | 53,0      | 60,38               | 2,55   | 66,5      | 106,8                      | 16,75     | 1,24            | 0,54      | 70        | 124       | 169,6      | 164,3      |
| 300 | 41,6      | 73,24               | 1,06   | 21,7      | 495,5                      | 78,8      | 0,37            | 0,78      | 16,4      | 141       | 169,1      | 164,7      |

trouvée sous forme d'H<sub>2</sub>S lors de l'expérience considérée  
(S.g. (b) x 32 x 10<sup>-2</sup>/S<sub>(a)</sub> ; a et b : cf. S.R.).

Si et So : teneurs pondérales (en %) en soufre "minéral"  
(S.i.) et "organique" (S.o.) déterminées dans les rési-  
dus insolubles par analyse E.S.C.A. (Cf. Partie expéri-  
mentale).

S.I et S.O. : proportions pondérales (en %) du soufre "miné-  
ral" (S.I.) et "organique" (S.O.) initialement présent  
dans le matériau organique non-chauffé (M.O "0") retrou-  
vées dans les divers résidus insolubles étudiés, par  
analyse E.S.C.A. ((S.i ou S.o)<sub>(b)</sub> x (RES)<sub>(b)</sub> / (Si. ou  
S.o.)<sub>(a)</sub> ; a et b, cf. S.R.).

ElSi et ElSo : énergies de liaisons respectives du soufre  
"minéral" et "organique", déterminées par analyse  
E.S.C.A. (Cf. partie expérimentale).

gaz émis lors des essais effectués : (a) avec la matière organique pure (Tab. 4) ; (b) avec les produits organométalliques ne formant pas de sulfures (U, Mn, Tab. 3 et 5), ainsi qu'en faibles quantités (c), avec celui contenant du cuivre (Tab. 5).

Le matériau d'origine algairé que nous avons utilisé pour ces expériences contient 2,03 % de soufre (Tab. 4). Dans un précédent mémoire (Disnar et Trichet, 1981), nous avons signalé que dans un matériau algairé semblable à celui que nous avons employé ici, le soufre se trouvait sous deux formes distinctes : "minérale" et "organique". Dans le 1er cas, il s'agissait de sulfates non éliminés en totalité lors de la purification du matériau organique étudié. Ces sulfates sont, sans aucun doute, responsables de la formation d'anglésite et de goslarite (Tab. 3). Dans le 2ème cas, le soufre appartient à des composés organiques d'origine biologique, acides aminés, en particulier. En ce qui concerne le soufre organique, on ne peut pas non plus écarter a priori, l'hypothèse selon laquelle de l' $H_2S$  d'origine biogénique aurait pu s'incorporer à la matière organique considérée, au sein même du sédiment dont elle provient (Casagrande et al., 1979). Nous ignorons quelle importance ce processus peut prendre dans les mares dans lesquelles se déposent ces sédiments. L'analyse par spectroscopie de photoélectrons (E.S.C.A) de la matière organique pure employée ici (Tab. 4), semble cependant confirmer les assertions formulées ci-dessus, malgré certaines difficultés rencontrées dans l'interprétation quantitative des résultats obtenus par cette méthode (Cf. partie expérimentale et Tab. 4).

La spectroscopie de photoélectrons (Tab. 4 ; col. ElSi et ElSo) permet en effet de mettre en évidence, dans la matière organique pure, 2 formes de combinaisons chimiques du soufre caractérisées respectivement par des énergies de liaison des électrons 2 p de cet élément, voisines de 169,2 et 163,8eV, correspondant bien à celles rapportées par Siegbahn et al. (1967) pour les sulfates (169eV), et des composés soufrés du type R-S-S-R (163,7eV) tels que la cystine. Ce composé, ainsi qu'un autre acide aminé soufré : la méthionine, a bien été dosé dans des produits organiques d'origine algairé semblables à ceux employés ici (Disnar et Trichet, 1981). Bien que présents en quantités importantes par rapport à celles trouvées dans d'autres matériaux

organiques sédimentaires actuels, ces composés ne sont cependant pas suffisamment abondants pour rendre compte des teneurs en  $H_2S$  formées au cours de la maturation thermique de la matière organique algale. D'ailleurs, le dosage du soufre par spectroscopie des photoélectrons, montre que compte tenu de la diminution de masse subie par la matière carbonée insoluble du fait du traitement thermique appliqué, tout le soufre "organique" (Tab. 4 ; col. S.O.) contenu initialement dans le matériau non-chauffé, reste associé au résidu carboné lorsque celui n'a été chauffé qu'à  $100^\circ C$ . L'analyse des résidus carbonés obtenus à plus haute température montre que dès  $150^\circ$ , du soufre, sous une forme réduite, semble s'être incorporé, d'une manière stable, à la matrice carbonée. Par contre, si l'on compare les résultats discutés ci-dessus avec ceux concernant les sulfates (Tab. 4 ; col. S.I.), on constate que les quantités de soufre associées sous cette forme aux résidus insolubles, décroissent régulièrement en fonction de l'intensité croissante des traitements thermiques appliqués (mis à part un résultat aberrant trouvé avec le produit porté à  $150^\circ C$ ). Une conclusion similaire à celle-ci est obtenue en ce qui concerne la proportion du soufre total, contenu initialement dans la matière organique pure non-chauffée, qui est retrouvée dans les résidus carbonés insolubles. (Tab. 4 ; col. S.R).

La corrélation qui apparaît ainsi entre les deux séries de résultats évoquées ci-dessus (S.I. et S.R., Tab. 4), souligne le parallélisme qui existe entre la disparition des sulfates et la diminution des teneurs en soufre total des résidus carbonés, observée au cours des expériences de chauffage à température croissante de la matière organique pure. Cette conclusion est d'ailleurs complétée et confirmée par les résultats du dosage de l'hydrogène sulfuré formé au cours des expériences de maturation thermique (Tab. 4). La rapide disparition de ce composé due à sa réactivité vis-à-vis de divers composants du dispositif d'analyse des gaz employé (c.p.g.), fait que les quantités d' $H_2S$  dosées sont généralement inférieures à celles qui se sont réellement formées (Cf. partie expérimentale). On constate cependant, que lors de l'expérience conduite à  $300^\circ C$ , la totalité du soufre éliminé du résidu carboné insoluble, paraît bien avoir été transformée en  $H_2S$  (Tab. 4 ; à  $300^\circ$  : S.R. + S.G = 100,5 %).

L'ensemble de ces observations tend donc à prouver que les sulfures métalliques apparus au cours des expériences de maturation thermique, se sont formés à partir de l'hydrogène sulfuré issu de la réduction directe des sulfates par la matière organique employée, sous l'influence de la température.

En effet, dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré, cette réduction des sulfates en  $H_2S$  semble débiter vers  $150^\circ$  (température à laquelle ce composé apparaît, en coïncidence avec une diminution notable de la quantité relative du soufre présent dans le résidu carboné correspondant, par rapport à celle du matériau organique originel non-chauffé (Tab. 4 ; col. S.R.)). L'incorporation au résidu carboné d'une faible proportion de l'hydrogène sulfuré formé à  $150^\circ$  expliquerait l'augmentation relative de la teneur en soufre "organique" constatée dans ce matériau, par spectroscopie de photo-électrons (Tab. 4 : col. S.O.).

Deux possibilités sont généralement invoquées en ce qui concerne l'origine de l'hydrogène sulfuré conduisant à la formation de gites métalliques. La première est une origine hydrothermale, profonde (Jensen, 1967). La seconde concerne la réduction biochimique des sulfates par des bactéries hétérotrophes, proliférant aux dépens de substrats organiques. Ce processus qui peut conduire à des minéralisations synsédimentaires (Rickard, 1973), ou de diagénèse tardive (Connan et Orgeval, 1977), ne peut se produire que dans des milieux dont la température ne dépasse pas  $60$  à  $70^\circ$ , au-delà de laquelle les micro-organismes ne peuvent plus subsister (Orr, 1975). En l'absence de ceux-ci, il était généralement admis que la formation d' $H_2S$  par réaction directe des ions sulfate avec des composés organiques variés, nécessitait des températures élevées, de l'ordre de  $250$  à  $350^\circ$  (Toland, 1959 ; Barton, 1967 ; Kaplan et al., 1969 ; Kiyosu, 1980). Cependant, Orr (1975), en répétant une expérience de Toland (1959), a montré que cette réaction se produisait dès  $175^\circ C$ , et a admis qu'elle pouvait aussi s'effectuer à des vitesses significatives sur le plan géologique, dès  $60$  à  $110^\circ C$ . Nos résultats, présentés dans le tableau 4, s'accordent parfaitement avec les conclusions de cet auteur, et étendent l'importance du rôle joué par les matériaux organiques dans la gènese de gites métalliques sulfurés.

### 3° Oxydes

Comme nous l'avons déjà signalé (Cf. parag. III,B,1), les oxydes métalliques (et/ou les carbonates correspondants), sont des produits normalement attendus lors de la décomposition thermique de composés organo-métalliques. Parmi les produits de cette nature que nous avons étudiés, ceux ne conduisant pas à de telles phases minérales sont aussi ceux, à partir desquels des sulfures se sont formés (Tab. 4). On peut tirer de cette coïncidence, la conclusion suivante : les oxydes et/ou les carbonates issus de la décomposition thermique des composés organo-métalliques étudiés, réagissent rapidement avec l' $H_2S$  formé par le processus évoqué plus haut, lorsque le sulfure métallique correspondant présente une stabilité supérieure à celle du/ou des minéraux précédents. La possibilité d'un déplacement direct du métal associé à la matière organique par l'hydrogène sulfuré ne peut cependant pas être totalement exclue. En ce qui concerne le produit contenant de l'uranium, la formation d'un oxyde de ce métal, s'accompagne de la réduction de celui-ci qui passe de l'état d'oxydation VI à IV (Tab. 3). Nous avons déjà observé ce phénomène lors d'expériences portant sur la pyrolyse, effectuée en programmation de température et sous atmosphère inerte, de composés identiques à ceux employés ici (Disnar et Trichet, à paraître (1)). Cette transformation est sans doute provoquée par la réduction directe du métal par la matière organique. Ce processus a déjà fait l'objet d'études expérimentales probantes (Garrels et Pommer, 1959 ; Andreyev et Chumachenko, 1969 ; Kochenov et al., 1977). Ces études ont, en particulier, permis d'établir que la réduction du métal considéré (de l'état d'oxydation VI à IV), ne pouvait se produire qu'après adsorption préalable des espèces uranylées par les substances carbonées employées (Andreyev et Chumachenko, 1969 ; Kochenov et al., 1977). Ce mécanisme d'adsorption-réduction peut expliquer à la fois : (1) la présence dans des sédiments carbonés de teneurs en uranium supérieures à celles observées dans des roches similaires dépourvues en matériaux organiques (Vine, 1962). Ce phénomène s'accorde en effet avec un processus d'évolution diagenétique de composés organo-métalliques tel que celui que nous tentons de reproduire par ces expériences ; (2) la formation de concentrations métalliques importantes, par la réduction du métal apporté par des solutions percolant dans les roches, au contact direct de matériaux organiques en place, au cours de l'évolution diagenétique propre de ces derniers (Breger, 1974 ; Rouzaud, 1979).

|      | CH <sub>4</sub> |            |             | Autres gaz (300°C)                   |                                      |                                      |                                      |                         |                       | $\frac{C_2H_6+C_3H_8}{\sum C_2, C_3}$ |
|------|-----------------|------------|-------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
|      | 200<br>(a)      | 250<br>(a) | 300°<br>(a) | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub><br>(a) | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub><br>(a) | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub><br>(a) | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub><br>(a) | H <sub>2</sub> S<br>(a) | H <sub>2</sub><br>(b) | %                                     |
| M.O. | 1,0             | 3,9        | 153         | 19,0                                 | 76                                   | 30,5                                 | 75                                   | 496                     | n.d.                  | 75,0                                  |
| Cu   | 3,2             | 13,6       | 223,5       | 13,5                                 | 72,5                                 | 23                                   | 69                                   | 60                      | 5.100                 | 79,5                                  |
| U    | n.d.            | 1,0        | 97,5        | 11,0                                 | 53,5                                 | 16                                   | 57                                   | 269                     | n.d.                  | 80,4                                  |
| Pb   | 1,2             | 8,8        | 148         | 11,5                                 | 58,5                                 | 20,5                                 | 54                                   | n.d.                    | 7.200                 | 78,0                                  |
| Zn   | 1,8             | 8,5        | 80,5        | 10,0                                 | 40                                   | 13                                   | 41                                   | n.d.                    | 1.600                 | 78,0                                  |
| Mn   | 1,5             | 8,0        | 110         | 13,0                                 | 61                                   | 17                                   | 61                                   | 92                      | 230                   | 80,2                                  |
| Ni   | 1               | 17,5       | 134         | 13,5                                 | 46,0                                 | 17                                   | 40                                   | 12                      | 6.600                 | 73,8                                  |
| Co   | 0,8             | 10         | 148         | 14,0                                 | 59,5                                 | 33                                   | 44                                   | n.d.                    | 5.900                 | 68,8                                  |

Tableau 5 :

Evolution des teneurs en CH<sub>4</sub> formées lors des expériences de maturation thermique de la matière organique pure (M.O), ainsi que : teneurs en composés hydrocarbonés gazeux, H<sub>2</sub>S et en H<sub>2</sub> trouvées avec ce même produit, lors de l'essai effectué à 300°C.

(a) : teneurs absolues en  $\mu M.g^{-1}$ .

(b) : teneurs relatives (surface des pics obtenue par intégration).

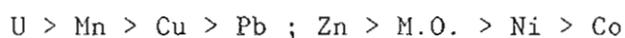
(a et b) : cf. partie expérimentale.

Les traces de cuivre et de plomb trouvées à l'état élémentaire dans les résidus carbonés chauffés à 300° (Tab. 3), soulignent les fortes capacités réductrices des matériaux organiques étudiés, discutées ci-dessus.

C - HYDROCARBURES GAZEUX, SULFURE D'HYDROGENE ET HYDROGENE  
FORMES A PARTIR DES DIVERS COMPOSES ETUDIES LORS DES  
EXPERIENCES DE MATURATION THERMIQUE CONDUITES A 300°C

Dans un précédent mémoire (Disnar et Trichet, à paraître (2)), nous avons discuté de l'évolution des quantités des gaz majeurs (CO<sub>2</sub> et CO) formées à partir des divers matériaux étudiés, en fonction de l'intensité croissante du traitement thermique appliqué. Nous avons aussi présenté, plus haut, les résultats obtenus lors du dosage de l'hydrogène sulfuré émis lors des expériences conduites avec la matière organique pure (Tab. 4). Les résultats d'analyse du méthane (Tab. 5), montrent que ce composé (ainsi d'ailleurs que les autres hydrocarbures légers analysés : en C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>), n'apparaît que vers 200°C, et n'est produit en quantités importantes qu'à 300°. Nous ne discuterons donc ici, que de la nature et des quantités de ces gaz, obtenus à l'issue des expériences conduites à cette dernière température. On remarque d'abord (Tab. 5), que les quantités d'hydrocarbures formées sont très faibles. Par exemple, dans le cas du méthane, elles ne représentent, à 300°C, que 0,1 à 0,4 % du poids du matériau originel employé, en fonction produit considéré. Pourtant, à cette température, la matrice carbonée des échantillons étudiés a subi un craquage généralisé (Disnar et Trichet, à paraître (2)). Ce phénomène est souligné ici, par la très importante augmentation des quantités de CH<sub>4</sub> produites, observée entre 250 et 300°C (tab. 5). Lors d'expériences de pyrolyse effectuées en programmation de température et sous balayage d'hélium, de composés similaires à ceux étudiés ici, nous avons déjà observé (Disnar et Trichet, à paraître (1)), que les hydrocarbures légers n'apparaissent qu'à haute température et en faibles quantités. Les résultats présentés ici (Tab. 5), soulignent la correspondance des phénomènes mis en évidence lors de ces deux séries d'expériences, malgré la différence des modes opératoires suivis dans l'un et l'autre cas. Les faibles quantités d'hydrocarbures gazeux (Tab. 5) et non volatils (Tab. 1) formées lors de ces expériences de maturation thermique, sont, sans aucun doute, imputables à l'immaturité du matériau algairé originel employé.

En ce qui concerne les hydrocarbures gazeux saturés et insaturés autres que le méthane, formés à 300°C (C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> ; Tab. 5), on constate, que parmi ces composés, la proportion des hydrocarbures saturés (éthane, propane) décroît de la manière suivante avec les divers produits étudiés :



Mis à part la matière organique pure (M.O), si l'on compare ce résultat avec les teneurs d'H<sub>2</sub>S et d'H<sub>2</sub> formées à 300°C (Tab. 5), on remarque : que les composés organo-métalliques ne conduisant pas à des sulfures (U, Mn ; Tab. 3), et/ou conduisant à une libération d'H<sub>2</sub>S non-négligeable (Cu), sont regroupés à gauche dans la série ci-dessus. Sauf dans le cas de ce dernier produit (Cu), on note aussi qu'il n'apparaît pas d'hydrogène avec ces échantillons. Contrairement à ces composés organo-métalliques, ceux qui sont regroupés à droite dans la série ci-dessus, conduisent à des sulfures métalliques (Tab. 3) dont la formation a entraîné : (1) la consommation de la totalité (ou presque (Ni)) de l'H<sub>2</sub>S émis et (2), l'apparition d'hydrogène.

Ces constatations conduisent à envisager le processus suivant : la maturation de la matière organique pure, en tubes scellés, aboutit à l'établissement d'un équilibre d'oxydo-réduction contrôlé par les divers composés issus de la décomposition du matériau initial, H<sub>2</sub>S en particulier. Lorsque ce dernier produit est consommé, par exemple lors de la formation de sulfures métalliques, l'équilibre initial est déplacé. Un nouvel équilibre va donc s'établir, par exemple par des réactions de disproportionation conduisant à l'apparition de H<sub>2</sub> au détriment, en particulier, de composés hydrocarbonés saturés, entraînant la diminution observée de ceux-ci (Tab. 5) par rapport aux quantités totales de ces mêmes produits trouvées (HC : saturés + insaturés).

Si l'on admet qu'il est possible de transposer ces résultats expérimentaux aux milieux naturels, ceux-ci peuvent déboucher sur deux applications dans le domaine géologique : en métallogénie d'une part, et en prospection géochimique d'autre part.

En métallogénie une meilleure connaissance des composés organiques piégés dans les inclusions fluides pourrait apporter des indications sur les conditions de formation de certains gîtes métalliques, en particulier, en ce qui concerne le caractère oxydo-réducteur du milieu. Deux difficultés majeures sont à redouter dans ce cas (Roedder, 1979) :

- (1) la rééquilibration chimique des produits présents qui peut se produire après leur piégeage ;
- (2) les difficultés analytiques posées par le dosage des composés considérés. Ce problème semble cependant pouvoir être abordé maintenant avec quelques chances de succès grâce à la microsonde Raman (J.-C. Touray, communication personnelle ; Guilhaumou, 1981).

En ce qui concerne la prospection géochimique de gîtes métalliques, l'analyse de l'hydrogène et/ou, du méthane, ne paraît pas avoir abouti jusqu'à présent à des résultats significatifs (Dyck, 1974 ; Dyck et al., 1975). Par ailleurs, il ne semble pas que de telles études aient été étendues à d'autres hydrocarbures gazeux que  $\text{CH}_4$  (P. Degranges communication personnelle). Les résultats de nos expériences indiquent qu'un essai pourrait être tenté dans ce domaine, tant en ce qui concerne l'hydrogène, que les hydrocarbures gazeux.

#### D - POUVOIR REFLECTEUR (P.R.) DES RESIDUS CARBONES INSOLUBLES OBTENUS A 300°C, A PARTIR DES DIVERS PRODUITS ETUDIES

L'état d'évolution diagénétique atteint par un sédiment carboné est souvent apprécié par la mesure du pouvoir réflecteur (P.R) d'un des 3 constituants fondamentaux des matières carbonées solides : la vitrinite (Raynaud et Robert, 1976). Ce macéral ne pouvant exister dans des matériaux d'origine algaire tel que celui que nous avons employé pour cette étude et ces produits ayant été maturés artificiellement, les mesures de P.R. que nous avons effectuées n'ont eu pour but, que d'évaluer le degré d'évolution apparent respectivement atteint par les résidus carbonés obtenus à partir des divers composés

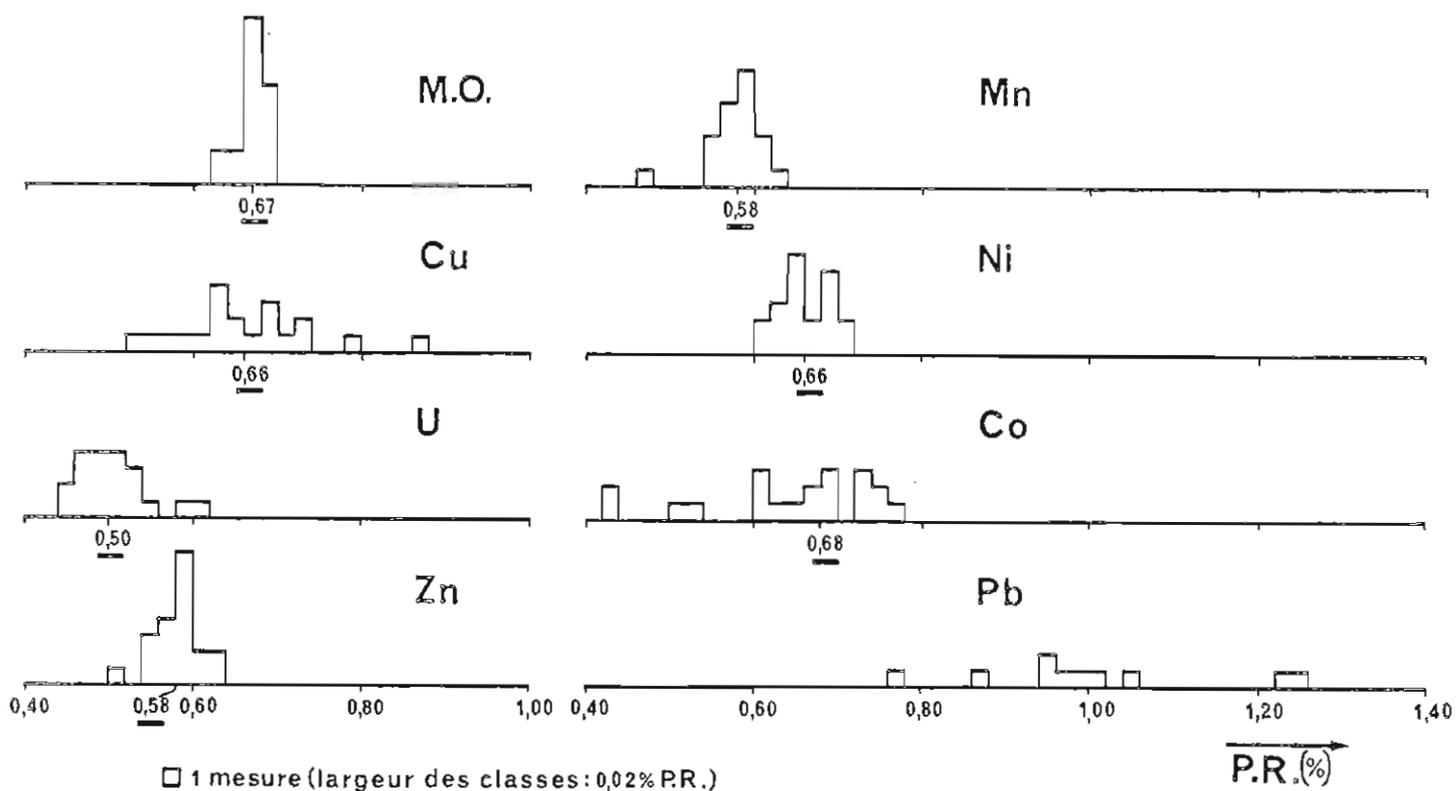


Figure 2 :

Histogrammes de dispersion des valeurs de P.R. trouvées avec les résidus carbonés solides obtenus à partir des divers produits étudiés, à l'issue des expériences de maturation thermique conduites à 300°C.

- 20 mesures ont été effectuées dans tous les cas, sauf dans celui de l'échantillon contenant du plomb où il n'en a été effectué que 10.
- les chiffres soulignés d'un trait gras représentent les valeurs de P.R. moyennes calculées sur 20 mesures.

étudiés, à l'issue d'un traitement thermique identique (300°C). Les résultats de cette étude particulière sont présentés dans la figure 2 sous la forme d'histogrammes. Vingt mesures ont en effet été effectuées sur tous les résidus carbonés étudiés, sauf pour celui contenant du plomb où nous n'avons effectué que 10 mesures. Dans le cas de cet échantillon, toutes les particules carbonées analysées apparaissent en effet, constellées de petites particules réfléchissantes ( $\leq 0,1 \mu\text{M}$ ) qui sont vraisemblablement des cristallites minéraux. La présence de ces particules explique les valeurs de P.R. très élevées trouvées (par rapport à la matière organique pure (M.O.)), ainsi que leur dispersion. Le produit contenant du manganèse se différencie nettement de l'échantillon précédent. Celui-ci (Mn) présente en effet, de nombreuses plages carbonées dépourvues des particules réfléchissantes. De ce fait, la dispersion des mesures de P.R. effectuées dans ce cas, est faible, à peine plus importante que celle constatée avec la matière organique pure. La comparaison des valeurs moyennes de P.R. obtenues respectivement avec ces deux produits (M.O. : 0,67 % ; Mn : 0,58 %), montre que la mesure de la réflectance de la matière carbonée permet de retrouver le résultat principal de cette étude portant sur l'évolution thermique de composés organo-métalliques, déjà mis en évidence par d'autres procédés d'analyse (Disnar et Trichet, à paraître (1) et (2)) : un métal associé à un matériau organique retarde l'évolution thermique de ce dernier.

Tous les résultats obtenus ici, avec les divers produits organo-métalliques étudiés (Fig. 2), doivent donc être interprétés en fonction des deux observations évoquées ci-dessus :

- (1) des valeurs de P.R. élevées et une forte dispersion des mesures indiquent la présence de fines particules minérales fortement réfléchissantes disséminées dans la matière carbonée ;
- (2) de basses valeurs de P.R. (par rapport à celles trouvées avec la matière organique pure) et une faible dispersion de ces valeurs, indiquent que les éléments métalliques ont bien démixé de la matrice carbonée à laquelle ils étaient initialement associés et dont ils ont contribué à ralentir l'évolution.

La première conclusion énoncée ci-dessus avait déjà été formulée par Caye et Ragot (1971), à partir d'observations effectuées sur des échantillons géologiques. Elle reçoit donc ici une confirmation expérimentale et se trouve complétée par la seconde conclusion de cette étude.

L'ensemble de ces résultats montrant que la mesure de la réflectance de particules carbonées peut-être affectée dans un sens ou dans un autre par la présence d'éléments métalliques qui leur sont associés, souligne les difficultés posées par l'application de cette méthode à la connaissance de gîtes métalliques.

#### IV - CONCLUSION

Le présent mémoire constitue le 2ème volet d'une étude consacrée à la maturation thermique de composés organo-métalliques formés à partir d'un matériau organique actuel d'origine algaire et de divers cations métalliques :  $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ .

Dans un 1er article (Disnar et Trichet, à paraître (2)), nous avons discuté de l'influence que les métaux, initialement associés à la matière organique, avaient sur l'évolution thermique de celle-ci.

Les études abordées dans ce second mémoire visaient un double but :

- (1) suivre le devenir des métaux au cours de la maturation thermique des divers composés organo-métalliques étudiés, et replacer les phénomènes observés dans le cadre plus vaste de processus métallogéniques importants dans lesquels la matière organique joue un rôle majeur.
- (2) apprécier les possibilités offertes pour la caractérisation des associations organo-minérales obtenues à l'issue des expériences de maturation thermique, par diverses méthodes classiquement utilisées en géochimie organique ; le but ultime de ces analyses étant de voir dans quelle mesure les

composés organiques naturels peuvent être utilisés comme marqueurs des processus métallogéniques auxquels ils ont participé.

En ce qui concerne le 1er point, nous avons montré que la décomposition thermique des composés organiques étudiés, conduit initialement à la formation de carbonates ou d'oxydes métalliques, par un mécanisme bien connu en chimie organique (réaction de Piria). De cette manière, le produit contenant du manganèse aboutit à la formation de rhodochrosite. Un oxyde (uraninite) est obtenu dans le cas du composé contenant de l'uranium, ce qui suppose la réduction du métal qui passe de l'état d'oxydation VI à IV. Nous avons souligné l'importance que ce phénomène peut revêtir sur le plan métallogénique, lorsque des solutions transportant des espèces uranylées et percolant dans les roches arrivent au contact de matériaux carbonés susceptibles, au cours de leur évolution propre, de fixer et de réduire ces espèces, en conduisant ainsi à la formation de gîtes métalliques uranifères.

Le caractère réducteur de la matière organique se manifeste aussi vis-à-vis des sulfates qui sont progressivement transformés en  $H_2S$ . Dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré, ce phénomène semble débiter à des températures voisines de  $150^{\circ}C$ , température à laquelle ce dernier composé apparaît. Il réagit avec cinq des sept éléments métalliques que nous avons employés (Cu, Zn, Ni, Co, Pb), conduisant aux minéraux sulfurés suivants : chalcocite, blende, heazlewoodite, pentlandite et galène.

Alors qu'il était généralement admis que la réduction chimique directe des sulfates par des composés organiques nécessitait des températures élevées (de l'ordre de  $250$  à  $300^{\circ}C$ ), ces résultats, confirmant et complétant les travaux de Orr (1975), montrent que ce phénomène peut prendre dès  $100$  à  $150^{\circ}C$ , le relais de la production d' $H_2S$  par la voie bactériologique. Cette possibilité élargit d'une manière importante, le champ des conditions de formation de gîtes sulfurés hydrothermaux pour la genèse desquels l'importance du rôle joué par la matière organique a été soulignée (gîtes Pb-Zn : Germanov, 1965 ; Dunsmore, 1973 ; Aubague et al., 1981).

D'autre part, une proportion parfois importante (1,4 à 22,5 %) des divers métaux étudiés, initialement fixés par la matière algale, restent associés à la fraction organique extractible par le chloroforme, obtenue avec l'échantillon correspondant, à l'issue des expériences conduites à 250 et 300°C. Cet entraînement des métaux par les composés organiques solubles est sans doute à imputer aux produits lourds qui sont les constituants majeurs (> 90 %) des extraits chloroformiques. Ce résultat constitue un argument supplémentaire en faveur du rôle métallotectique que l'on accorde aux bitumes et qui est illustré, par exemple, par l'association fréquemment observée de minéraux uranifères avec des produits organiques migrés.

En ce qui concerne le 2ème objectif visé par cette étude, l'analyse des n-alcanes isolés des extraits chloroformiques obtenus à l'issue des expériences conduites à 250 et 300°C, à partir des divers composés organo-métalliques étudiés, ne permet pas de mettre en évidence, entre eux, de différences réellement significatives.

Par contre, l'analyse des hydrocarbures gazeux (C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, saturés et insaturés), de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré émis au cours des expériences conduites à 300°, semble pouvoir offrir des perspectives intéressantes : (1) dans le domaine métallogénique (par l'analyse dans des inclusions fluides des gaz considérés, permettant une meilleure caractérisation des milieux de formation des gîtes minéraux dans lesquels la matière organique a pu jouer un rôle), et (2), en prospection géochimique des gîtes minéraux où, mis à part, le cas de H<sub>2</sub>S, il semble que l'on ait peu ou pas porté d'attention aux composés gazeux mentionnés ci-dessus.

Nous devons cependant pondérer ces conclusions en remarquant que la transposition de résultats obtenus par la voie expérimentale, aux milieux naturels n'est pas toujours immédiate.

La mesure des P.R. des divers résidus carbonés obtenus à l'issue des expériences conduites à 300°C, montre que le contenu métallique des échantillons peut, par deux effets antagonistes, influencer sur les résultats obtenus :

- (1) la présence de très fines particules minérales fortement réfléchissantes, est une source d'erreurs positives ;
  
- (2) comme l'ont montrés tous les résultats obtenus au cours de cette étude, les métaux associés à la matière organique retardent l'évolution de celle-ci, en fonction de la nature de l'élément métallique considéré. Les mesures de réflectances s'accordent avec cette règle : une erreur de P.R négative plus ou moins importante doit donc être attendue lorsque l'on étudie un matériau organique ayant évolué en présence d'éléments métalliques.

Ces deux dernières observations soulignent les difficultés auxquelles il faut s'attendre lorsque l'on aborde le problème de la caractérisation des matériaux organiques sédimentaires disséminés.

BIBLIOGRAPHIE

- ALBRECHT P. et OURISSON G. (1969) - Diagenèse des hydrocarbures saturés dans une série sédimentaire épaisse.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 138-142.
- ANDREYEV P.F. et CHUMACHENKO A.P. (1964) - Réduction of uranium by natural processes.  
Geochem. Int., 1, 3-7.
- AUBAGUE M., COUMOL A., LENINDRE Y.M., L'HOMER A., SUREAU J.F. (1981) - Recherche de guides de prospection pour les gîtes Pb-Zn liés aux strates en environnement carbonaté. C.R. d'étude D.G.R.S.T, n° 78.07. 0211 (Responsables scientifiques : Aubague M. et Leleu M.).
- BARBER C. (1974) - Major and trace element association in limestones and dolomites.  
Chem. Geol., 14, 273-280.
- BARTON P.B.Jr (1967) - Possible role of organic matter in the precipitation of the Mississippi Valley ores.  
Econ. Geol. Monogr., 3, 371-378.
- BONDARENKO G.P. (1968) - An experimental study of the solubility of galena in the presence of fulvic acids.  
Geochem. Int., 5, 525-531.
- BRANCHE G., CALIFET Y., DEBYSER J. et SCEMAMA C. (1964) - Observations sédimentologiques et géochimiques sur le Bassin Permien de Lodève. In "Advances in Organic Geochemistry, 1964" (eds G.I. HOBSON et M.C. LOUIS), pp 173-187. Pergamon Press.
- BRAY E.E. et EVANS E.D. (1961) - Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 22, 2-15.

- BREGER I.A. (1974) - The role of organic matter in the accumulation of uranium : the organic geochemistry of the coal-uranium association. In : "Formation of uranium ore deposits", A.I.E.A., Athènes, pp 99-124.
- CAPUS G. (1979) - Matières organiques et minéralisations uranifères : exemples des Bassins Permo-Carbonifères de l'Aumance (Allier) et de Lodève (Hérault). Thèse de Docteur-Ingénieur - Nancy (France).
- CASAGRANDE D.J., IDOWU G., FRIEDMAN A., RICKERT P. SIEFERT K. et SCHLENZ D. (1979) - H<sub>2</sub>S incorporation in coal precursors : origins of organic sulfur in coal. Nature, 282, 599-600.
- CAYE R. et RAGOT J.P. (1971) - Progrès récents dans la mesure de la réflectance des particules carbonées solides disséminées dans les roches. In "Advances in Organic Geochemistry, 1971" (eds H.R. v Gaertner et H. Wehner), pp 591-600. Pergamon Press.
- CONNAN J. et ORGEVAL J.-J. (1977) - Un exemple d'application de la géochimie organique en métallogénie : la mine des Malines (Gard, France). Bull. Centres Rech. Explor.- Prod. Elf-Aquitaine, 1, 59-105.
- DISNAR J.-R. et TRICHET J. (1981) - Etude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire actuel d'origine algaire - I. Isolement, purification et caractérisation de la matière organique. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 353-362.
- DISNAR J.-R. et TRICHET J. (à paraître (1)). Pyrolyse de complexes organo-métalliques formés entre un matériau organique actuel d'origine algaire et divers cations métalliques divalents (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup>).
- DISNAR J.-R. et TRICHET J. (à paraître (2)) - Maturation thermique de composés organo-métalliques formés à partir d'un matériau

organique sédimentaire d'origine algale et de divers cations métalliques ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ). I. Evolution générale des principaux produits formés ( $\text{CO}_2$ , CO, extrait chloroformique et résidu carboné) et étude physico-chimique des résidus carbonés (analyse élémentaire, pyrolyse Rock-Eval et spectroscopie I-R).

DUNSMORE H.E. (1973) - Diagenetic processes of lead-zinc emplacement in carbonates.

Inst. Mining and Metallurgy Trans., 82(B), B168-B173.

DYCK W. (1974) - Simple gases and their relevance in mineral exploration.

Geol Surv. Can., paper 74-1B, 57-59.

DYCK W., GARRISON E.W., WELLS G.S. et GODOI H.O. (1975) - Well water uranium reconnaissance in Eastern Maritim Canada.

Geol. Surv. Can., paper 75-1C, 313-315.

ELDERFIELD H. (1981) - Metal-organic associations in interstitial waters of Narragansett bay sediments.

Am. J. Sci., 281, 1184-1196.

ERDMAN J.G. et HARJU P.H. (1963) - Capacity of petroleum asphaltenes to complex heavy metals.

J. Chem. Eng. Data, 6, 252-258.

ERICKSON R.L., MYERS A.T. et HERR C.A. (1954) - Association of uranium and other metals with crude oil, asphalt, and petroliferous rocks.

Am. Ass. Petr. Geol. Bull., 38, 2200-2218.

GARRELS R.M. et POMMER A.M. (1959) - Some quantitative aspects of the oxidation and reduction of the ores. In "Geochemistry and Mineralogy of the Colorado Plateau uranium ores".

U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 320, pp. 157-264.

- GERMANOV A.I. (1965) - Geochemical significance of organic matter in the hydrothermal process.  
Geochem. Int., 2, 643-652.
- GUILHAUMOU N. (1981) - Analyse ponctuelle non destructive des inclusions fluides : analyse thermo-optique, analyse moléculaire (Mole). Application aux minéraux néoformés du Trias évaporitique de la Tunisie septentrionale, étude particulière des fluides du système N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.  
Thèse de Docteur d'Université. Orléans, France.
- HAJI-VASSILIOU A. et KERR P.F. (1973) - Analytic data on nature of uranium-organic deposits.  
Am. Ass. Petr. Geol. Bull., 57, 1291-1296.
- HALLBERG R.O. (1974) - Paleoredox conditions in the eastern Gotland basin during the recent century.  
Merentutkimuslait Julk., 238, 3-16.
- HALLBERG R.O., BUBELA B. et FERGUSON J. (1979) - Metal chelation in sedimentary systems. Geomicrobiol. J., 2, 99-113.
- HAN J., Mc CARTHY E.D., CALVIN M. et BENN M.H. (1968) - Hydrocarbon constituents of the blue-green algae *Nostoc mucorum*, *Anacystis nidulans*, *Phormidium luridum* and *Chlorogloea fritschii*.  
J. Chem. Soc. (C), 2785-2791.
- HUC A.Y., ROUCACHE J., BERNON M., CAILLET G. et DA SILVA M. (1976) - Application de la chromatographie sur couche mince à l'étude quantitative et qualitative des extraits de roches et des huiles.  
Rev. Inst. Fr. Pétr., 31, 67-98.
- HYDEN H.J. (1961) - Distribution of uranium and other metals in crude oils.  
U.S. Geol. Surv., bull. 1100-A., 17-97.

- JACKSON K.S. et SKIPPEN G.B. (1978) - Geochemical dispersion of heavy metals via organic complexing : a laboratory study of copper, lead, zinc and nickel behaviour at simulated sediment-water boundary.  
J. Geochem. Expl., 10, 117-138.
- JACKSON K.S., JONASSON I.R. et SKIPPEN G.B. (1978) - The nature of metals-sediment-water interactions in freshwater bodies, with emphasis on the role of organic matter.  
Earth-Sci. rev., 14, 97-146.
- JENSEN M.L. (1967) - Sulfur isotopes and mineral genesis. In "Geochemistry of hydrothermal ore deposits" (ed. H.L. Barnes), pp. 143-165. Holt, Rinehart and Winston, Inc.
- KAPLAN I.R., SWEENEY R.E. et NISSENBAUM A. (1969) - Sulfur isotope studies on Red sea geothermal brines and sediments. In "Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea" (eds. E.T. DEGENS et D.A. ROSS), pp. 474-498. Springer-verlag.
- KIYOSU Y. (1980) - Chemical reduction and sulfur-isotope effects of sulfate by organic matter under hydrothermal conditions.  
Chem. Geol., 30, 47-56.
- KOCHENOV A.V., KOROLEV K.G., DUBICHUK V.T. et MEDVEDEV Yu.L. (1977) - Experimental data on the conditions of precipitation of uranium from aqueous solutions.  
Geochem. Int., 14, 82-87.
- KOLODNY Y. et KAPLAN I.R. (1973) - Deposition of uranium in the sediment and interstitial water of an anoxic fjord. Proc. Int. Symp. Hydrogeochem. Biogeochem. Tokyo 1970 (ed. E. INGERSON), pp. 418-442. Washington Clark Corp..
- MARTIN CALVO M. (1974) - Consideraciones sobre el papel que desempeñan las sustancias orgánicas naturales de carácter húmico en la concentración del uranio. In "Formation of uranium ore deposits" A.I.E.A., Athènes, pp. 125-137.

- MOORE G.W. (1954) - Extraction of uranium from aqueous solution by coal and some other materials.  
Econ. Geol., 49, 652-658.
- MULOWAYI W. (1980) - Etude expérimentale de la fixation des métaux (Cu, Ni, Zn) par des résines et des asphaltènes extraits de sables bitumineux de l'Athabasca. Thèse de Doctorat de Spécialité. Orléans, (France).
- ORR W.L. (1975) - Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas. In "Advances in organic geochemistry, 1975". (eds R. Campos et J. Goni) pp 571-597 ENADIMSA.
- ORUZINSKY V. et KRIBEK B. (1981) - Extractable organic compounds associated with the metamorphosed stratiform Cu-deposit of Tisova (Czechoslovakia).  
Mineral. Deposita, 16, 437-446.
- LOUDIN J.L. (1970) - Analyse géochimique de la matière organique extraite des roches sédimentaires. I. Composés extractibles au chloroforme.  
Rev. Inst. Fr. Pet., 25, 3-15.
- PAULI F.W. (1975) - Heavy metal humates and their behavior against hydrogen sulfide.  
Soil. Sci., 119, 98-105.
- PRESLEY B.J., KOLODNY Y., NISSENBAUM A. et KAPLAN I.R. (1972) - Early diagenesis in a reducing fjord, Saanicht Inlet, British Columbia - II. Trace element distribution in interstitial water and sediment. Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 1073-1090.
- RASHID M.A. et LEONARD J.D. (1973) - Modifications in the solubility and precipitation of various metals as a result of their interaction with sedimentary humic acid. Chem. Geol., 11, 89-97.

- RAYNAUD J.-F. et ROBERT P. (1976) - Les méthodes d'étude optique de la matière organique.  
Bull. Centre Rech. Pau - SNPA, 10, 109-127.
- RICKARD D.T. (1973) - Limiting conditions for synsedimentary sulfide ore formation. Econ. Geol., 68, 605-617.
- ROEDDER E. (1979) - Fluid inclusion evidence on the environments of sedimentary diagenesis, a review. In "Aspects of diagenesis" (eds P.A. Scholle et P.R. Schluger) S.E.P.M. spec. pub. N° 26, pp. 89-107.
- ROUZAUD J.-N. (1979) - Etude structurale de matières carbonées associées à des minéralisations uranifères. Thèse de Docteur de spécialité. Orléans, (France).
- SAXBY J.D. (1973) - Diagenesis of metal-organic complexes in sediments : formation of metal sulphides from cystine complexes. Chem. Geol., 12, 241-248.
- SERPINET J. (1969) - Applications and techniques. In "Practical manual of gas chromatography" (ed. J. Tranchant), pp. 287-378. Elsevier.
- SIEGBAHN K., NORDLING C., FAHLMAN A., NORDBERG R., HAMRIN K., HEDMAN J., JOHANSSON G., BERGMARK T., KARLSSON S.-E., LINGREN I. et LINDBERG B. (1967) - Esca-atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. Uppsala, Ser. IV, 20, 282 p. Almquist and Wiksells.
- TISSOT B.P. et WELTE D.H. (1978) - Petroleum formation and occurrence 538 p. Springer-verlag.
- TOLAND W.G. (1960) - Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate. J. Am. Chem. Soc., 82, 1911-1916.
- TREIBS A. (1934) - Chlorophyll und Hämin-derivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Erdwachsen und Asphalten.  
Ann. Chem., 510, 42-62.

- TRICHET J. (1966) - Etude des premiers stades d'évolution de la matière organique dans des mares en milieu récifal (Polynésie française). In "Advances in organic geochemistry, 1970" (ed. G.D. Hobson), pp. 265-284. Pergamon press.
- TRICHET J. (1972) - Etude du mécanisme de la nucléation du carbonate de calcium dans les dépôts algaires. Lien avec la biogéochimie comparée de quelques types de dépôts dus à des cyanophycées (Polynésie française). Proc. 24th. Int. Geol. Congr., Montréal, 7, 631-638.
- VINE J.D. (1962) - Geology of uranium in coaly carboniferous rocks. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 356D, pp. 110-170.
- WINTERS K., PARKER P.L. et Van BAALEN C. (1969) - Hydrocarbons of blue-green algae : geochemical significance. Science, 163, 467-468.
- YEN T.F. (1974) - Structure of petroleum asphaltene and its significance. Energy Sources, 1, 447-463.



CONCLUSION GENERALE

---

Les résultats présentés dans ce mémoire constituent une contribution à la connaissance : (1) de la nature d'un matériau sédimentaire actuel d'origine algale, (2) de l'aptitude présentée par ce matériau à fixer diverses espèces métalliques cationiques ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) et anioniques ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$  et  $\text{GeO}_3^{2-}$ ), et (3) de la décomposition thermique des composés organo-métalliques formés par la matière organique avec les cations mentionnés ci-dessus.

L'analyse chimique et physico-chimique de la matière organique purifiée montre que celle-ci est riche en composants d'origine biologique : glucides (20 à 30 %) et polypeptides (13 à 17 %), et qu'elle se distingue des géopolymères d'origine libéro-ligneuse par la quasi-absence de groupements phénoliques et de structures aromatiques. Elle présente, du point de vue physico-chimique, des propriétés de gel polyélectrolytique et possède une capacité d'échange cationique (C.E.C.) de l'ordre de  $1 \text{ meq.g}^{-1}$ .

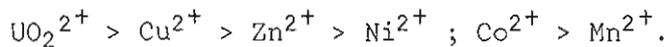
Les expériences de fixation de cations métalliques ont été effectuées dans des milieux aqueux faiblement acides ou neutres, selon deux modes opératoires différents: (a) pH variable et fortes teneurs de cations en solution ( $\approx 1 \times 10^{-2} \text{ eq. l}^{-1}$ ) ; (b) pH constant ( $\approx 4$ ) et faibles teneurs de cations en solution ( $\approx 10^{-6} \text{ M.l}^{-1}$ )..

Les résultats de ces expériences permettent de proposer un mécanisme général de la fixation de ces espèces et de préciser la nature des composés organo-métalliques ainsi formés. Le mécanisme de fixation proposé résulte en fait, du jeu de deux processus élémentaires distincts. Le premier est l'ionisation des groupements acides du substrat organique au pH considéré. Il détermine la "capacité de fixation" (N) du cation étudié à ce pH. La variation de cette "capacité de fixation" en fonction du pH peut ainsi être décrite par une relation linéaire dans la formulation de laquelle interviennent : (a) la "capacité de fixation maximale" ( $N_t$ ) de l'espèce métallique étudiée et (b), les constantes  $n_0$  et  $\text{pK}'_0$  provenant de la relation d'Henderson-Hasselbalch étendue à l'ionisation des polyacides. La "capacité de fixation maximale"  $N_t$  est égale à la C.E.C. du gel algale, multipliée par un facteur de proportionalité dépendant de la stoechiométrie du composé organo-métallique formé. Le second processus correspond à la complexation proprement dite. En effet,

au cours de cette étape réactionnelle, mise en évidence dans les conditions opératoires (b), les cations étudiés se fixent sur les sites carboxyliques ionisés (apparus lors de l'étape d'ionisation), d'une manière qui dépend de la stabilité des complexes formés et selon un processus qui peut être décrit par le modèle d'adsorption de Langmuir.

L'"effet de pH" observé lors de cette complexation permet de classer les composés formés en deux groupes : (1) complexes internes ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ), (2) composés de la sphère externe ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ).

L'affinité des divers cations étudiés pour la matière organique algale a pu être appréciée soit (1) d'après les constantes conditionnelles d'adsorption (= fixation) de ceux-ci et d'après leur "facteur d'enrichissement géochimique" (G.E.F.) respectif, déterminés dans les conditions opératoires (b), soit encore (2) d'après des expériences de compétition entre deux des cations considérés, effectuées dans les conditions (a). L'ensemble des résultats obtenus permet de classer de la manière suivante les espèces étudiées, d'après la stabilité des combinaisons qu'elles forment avec la matière organique algale :



$\text{Pb}^{2+}$  n'a pu être inclus dans cette série, les constantes de fixation de cet ion n'ayant pu être mesurées à cause de la réaction de ce cation avec des impuretés minérales (sulfates) présentes dans la matière organique algale. Les expériences réalisées indiquent cependant la très forte affinité des ions  $\text{Pb}^{2+}$  pour le matériau étudié, lorsque le plomb est présent à des teneurs faibles dans la solution ( $\approx 10^{-6} \text{ M.l}^{-1}$ ).

Par rapport à la fixation d'espèces métalliques cationiques, celle d'entités anioniques ( $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{GeO}_3^{2-}$ ) se révèle faible et labile. Cette différence de réactivité des anions et des cations permet de supposer que la corrélation de U, V et Mo, fréquemment observée dans les sédiments carbonés, ne proviendrait pas de la fixation conjointe d'espèces anioniques de ces trois métaux mais, au contraire, de celle de formes cationiques de ces éléments. En effet, les trois espèces :  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{VO}_2^{2+}$  et  $\text{MoO}^{3+}$ , ont des propriétés chimiques voisines, et présentent vraisemblablement une grande affinité pour la matière organique algale, à l'image de celle qui a été constatée pour l'ion uranyle.

Les expériences de décomposition thermique des composés organo-métalliques formés entre la matière organique algale et les cations métalliques mentionnés ci-dessus, ont été effectuées selon deux modes opératoires distincts : (1) pyrolyse sous atmosphère inerte dans une thermobalance et (2) maturation thermique en tubes scellés à des températures et pendant des durées croissantes.

Malgré ces différences de mode opératoire, ces deux séries d'expériences conduisent au même résultat fondamental : les métaux associés à la matière organique retardent le début de la décomposition thermique de celle-ci. L'ordre de stabilité thermique suivant a ainsi pu être établi :

Mn > Pb > Ni > Co > Zn > U > Cu > M.O.

(M.O. matière organique pure).

Les expériences d'ATG indiquent que la stabilité thermique des composés étudiés dépend aussi de la teneur en métal de ces produits, mais dans une moindre mesure que de la nature même de celui-ci.

Les importantes quantités de CO<sub>2</sub> émises au cours de la décomposition thermique des produits révèlent l'immaturation de la matière organique algale employée, très riche en composants oxygénés et corrélativement pauvre en éléments structuraux hydrocarbonés.

L'émission de ce gaz qui est observée pendant toute la durée de la pyrolyse (ATG) des composés étudiés, avec une intensité qui dépend de la vitesse à laquelle progresse cette dernière, confirme parfaitement l'importance de ce produit de la décomposition de la matière organique algale.

L'étude particulière des résidus carbonés insolubles dans le chloroforme obtenus à partir des divers produits étudiés, aux différentes étapes du traitement thermique en tubes scellés, permet d'aller plus loin que le résultat général énoncé plus haut, en ce qui concerne l'influence retardatrice qu'a le métal sur la décomposition thermique du composé organo-métallique correspondant. En effet, l'analyse élémentaire, la pyrolyse Rock-Eval et l'étude spectroscopique (I-R) de ces résidus, conduisent aux observations suivantes :

- (a) La décomposition thermique de la matière organique s'effectue par étapes distinctes au cours desquelles les divers constituants de ce matériau sont successivement dégradés. Ainsi, la décomposition des glucides se produit dès 150 à 200°, alors que celle des polypeptides n'intervient qu'entre 200 et 250°.
- Les métaux retardent d'une manière spécifique le début de ces différentes étapes de la dégradation de la matière organique.
- (b) Ce qui précède n'est plus valable pour les expériences conduites à 300°. En effet, à cette température, la matière organique subit un craquage au cours duquel les éléments de structure du matériau original qui avaient jusqu'alors résisté au traitement thermique, disparaissent en quasi-totalité.
- (c) Les transformations affectant les résidus carbonés au cours du chauffage, semblent aussi dépendre des métaux présents. Ainsi, les proportions de fonctions éther et d'ions ammonium apparaissant au cours du chauffage, ne semblent pas être les mêmes suivant le métal testé.

L'influence des métaux fixés sur la matière organique se lit également dans le déroulement de la pyrolyse Rock-Eval des matériaux étudiés. En effet, lors de la pyrolyse R-E des produits non-chauffés, le craquage de la matière organique ne conduit pas à un pic ( $S_2$ ) unique, mais à un ensemble de pics, qui peuvent, à l'instar de  $S_2$ , être repérés par la température à laquelle ils culminent ( $T_m$ ). Or, on constate que les températures  $T_m$  correspondant à ces différents pics ne sont pas les mêmes pour les divers produits testés, révélant ainsi la possibilité qu'offre la méthode de pyrolyse R-E d'identifier divers composés organo-métalliques.

En ce qui concerne le devenir des métaux initialement fixés par la matière organique, il apparaît qu'une part importante (< 22 %) de ceux-ci se retrouve associée aux composés solubles dans le chloroforme, très vraisemblablement liée aux composés polaires émis lors de la maturation thermique. Une autre part de ces métaux est retrouvée sous forme de composés minéraux cristallisés : carbonate (Mn), oxyde (U) ou sulfures (Cu, Pb, Ni, Co, Zn).

Les conditions réductrices qui se développent lorsque la matière organique subit son évolution thermique sont révélées par la réduction de l'uranium (qui passe de l'état d'oxydation VI à IV entre 200 et 250°C), et par l'apparition des phases sulfurées. La formation de celles-ci apparaît liée à la réduction directe des sulfates associés à la matière organique sous forme d'impuretés minérales non-éliminées lors de la purification de celle-ci. Ce processus qui interviendrait, contrairement à ce qui était admis jusqu'à présent, dès 150°C environ, donnerait donc une grande importance à la matière organique dans la genèse de certains gîtes métalliques sulfurés hydrothermaux.

Parmi les processus mettant en jeu le comportement mutuel des métaux et de la matière organique étudiée, trois nous semblent susceptibles d'avoir des conséquences métallogéniques importantes :

- le premier est la (pré-)concentration des métaux dans des sédiments riches en composés organiques d'origine algale.
- le second est le partage de ces métaux entre les fractions mobiles et la fraction résiduelle issues de la décomposition thermique des composés organo-métalliques. La migration de métaux avec des composés organiques mobiles, ouvre des possibilités de concentration épigénétiques pour ceux-ci.
- le troisième processus concerne la capacité de réduction qu'exerce la matière organique, au cours de sa maturation thermique, sur certains éléments métalliques et sur le soufre des sulfates.

La prospection géochimique minière peut, elle aussi, tirer profit de ces études : l'analyse de l'hydrogène, des hydrocarbures gazeux (C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>) et des hydrocarbures non-volatils, ainsi que la mesure de la réflectance de résidus carbonés obtenus à l'issue de la maturation thermique des divers composés étudiés, permettent en effet d'envisager des possibilités d'application de méthodes de la géochimie organique à la prospection de gîtes métalliques dans lesquels la matière organique initialement associée aux métaux aurait connu une évolution thermique.

TABLE DES MATIERES

|   | <u>PAGES</u> |
|---|--------------|
| <u>1er chapitre</u>   |              |
| ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FIXATION DE METAUX PAR UN MATERIAU<br>SEDIMENTAIRE ACTUEL D'ORIGINE ALGAIRE   |              |
| I - ISOLEMENT, PURIFICATION ET CARACTERISATION DE LA MATIERE<br>ORGANIQUE.....  | 5            |
| I - INTRODUCTION.....   | 7            |
| II - MATERIAUX ET METHODES.....   | 9            |
| 1) Provenance et description des échantillons.....  | 9            |
| 2) Composition organo-minérale globale des sédiments.....   | 12           |
| 3) Isolement de la matière organique.....   | 12           |
| 4) Caractérisation de la matière organique.....   | 14           |
| III - RESULTATS ET DISCUSSION.....  | 18           |
| 1) Perte au feu.....  | 18           |
| 2) Analyse élémentaire.....   | 18           |
| 3) Acidité forte (A.F.) et faible (A.f).....  | 18           |
| 4) Groupements carbonyles et sucres.....  | 21           |
| 5) Acides et sucres aminés et ammoniac.....   | 21           |
| 6) Composition de la matière organique soluble.....   | 27           |
| 7) Spectroscopie infra-rouge.....   | 27           |
| 8) Test de gonflement.....  | 29           |
| IV - CONCLUSION.....  | 31           |
| Bibliographie.....  | 33           |
| <u>2ème chapitre</u>  |              |
| ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FIXATION DE METAUX PAR UN MATERIAU<br>SEDIMENTAIRE ACTUEL D'ORIGINE ALGAIRE   |              |
| II - FIXATION "IN VITRO" DE $UO_2^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Co^{2+}$ ,<br>$Mn^{2+}$ , AINSI QUE DE $VO_3^-$ , $MoO_4^{2-}$ ET $GeO_3^{2-}$ ..... | 41           |
| I - INTRODUCTION.....   | 43           |
| II - METHODES EXPERIMENTALES.....   | 44           |
| III - RESULTATS DES EXPERIENCES DE FIXATION D'ESPECES CATIONIQUES   | 50           |
| A) Fixation de $Cu^{2+}$ à pH constant.....   | 50           |
| B) Réversibilité de la fixation des cations.....  | 54           |
| C) Variations de la capacité de fixation cationique en fonction du pH.....  | 54           |
| D) Nature de la fixation des cations.....   | 57           |
| E) Mécanisme de la fixation des cations.....  | 57           |
| F) Influence de la fixation de $Cu^{2+}$ sur le gonflement de la matière<br>organique.....  | 63           |
| G) Compétitions entre deux cations.....   | 63           |

|   |    |
|---|----|
| IV - RESULTATS DES EXPERIENCES DE FIXATION D'ESPECES ANIONIQUES...                  | 70 |
| A) Fixation des espèces vanadiques et molybdiques.....                              | 70 |
| B) Fixation des espèces germaniques.....  | 73 |
| V - DISCUSSION SUR L'ASSOCIATION DE U, V ET MO DANS LES SEDIMENTS<br>CARBONES.....  | 74 |
| A) Analogies entre espèces chimiques et U, V et Mo.....                             | 74 |
| B) Milieu favorable à l'association de U, V et Mo avec la matière<br>organique..... | 75 |
| C) Stabilité des associations organo-métalliques dans les sédiments.....            | 76 |
| VI - CONCLUSION.....  | 77 |
| Bibliographie.....  | 80 |

### 3ème chapitre

#### ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FIXATION DE METAUX PAR UN MATERIAU SEDIMENTAIRE ACTUEL D'ORIGINE ALGAIRE

|  |     |
|--|-----|
| III - ADSORPTION DE $UO_2^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Co^{2+}$ ET $Mn^{2+}$<br>PAR UN GEL POLYACIDE ORGANIQUE HETEROGENE..... | 85  |
| I - INTRODUCTION.....  | 86  |
| A) Dissociation de mono et (homo) poly-acides faibles.....   | 86  |
| B) Cas des polyélectrolytes naturels.....  | 89  |
| C) Modifications conformationnelles des polyélectrolytes.....  | 89  |
| D) Propriétés de ligands des polyélectrolytes naturels.....  | 89  |
| II - CAPACITES ET CONSTANTES DE FIXATION D'ESPECES METALLIQUES<br>CATIONIQUES PAR UNE MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE D'ORIGINE<br>ALGAIRE.....             | 93  |
| A) Capacité de fixation de $UO_2^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Co^{2+}$ et $Mn^{2+}$<br>par la matière organique algale.....    | 93  |
| B) Constantes de fixation.....   | 98  |
| 1°) Méthodes expérimentales.....   | 100 |
| 2°) Résultats et discussion.....   | 104 |
| a) Cas de $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Cu^{2+}$ .....   | 104 |
| b) $UO_2^{2+}$ et $Pb^{2+}$ .....  | 107 |
| c) Effet de pH.....  | 111 |
| d) influence du pH sur la fixation des ions $Cu^{2+}$ .....  | 114 |
| e) Influence de la force ionique du milieu sur la fixation des<br>ions $Cu^{2+}$ .....   | 116 |
| III - CONCLUSION.....  | 118 |
| Bibliographie.....   | 120 |

4ème chapitre

PYROLYSE DE COMPLEXES ORGANO-METALLIQUES FORMES ENTRE UN  
MATERIAU ORGANIQUE ACTUEL D'ORIGINE ALGAIRE ET DIVERS CATIONS  
METALLIQUES DIVALENTS

( $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Co^{2+}$ )..... 125

I - INTRODUCTION..... 126

II - METHODES EXPERIMENTALES..... 128

    A) Origine de la matière organique..... 128

    B) Isolement et composition de la matière organique utilisée pour cette  
        étude..... 129

    C) Préparation des complexes organo-métalliques..... 130

    D) Pyrolyses..... 133

III - RESULTATS ET DISCUSSION..... 135

    A) Analyse thermogravimétrique..... 135

        1) Forme générale des thermogrammes..... 135

        2) Analyse des thermogrammes..... 137

        3) Reproductibilité des mesures..... 138

        4) Influence de la vitesse de chauffage sur la pyrolyse de la matière  
            organique algaire..... 138

        5) Influence de la nature du métal engagé dans un complexe avec la  
            matière organique algaire, sur la pyrolyse de celle-ci..... 139

        6) Influence de la teneur en métal des complexes sur la pyrolyse  
            de la matrice organique..... 141

    B) Analyse thermique différentielle..... 142

    C) Analyse des gaz émanants..... 144

    D) Etude des résidus carbonés par microscopie et microdiffraction  
        électroniques..... 151

IV - CONCLUSION..... 152

Bibliographie..... 155

5ème chapitre

MATURATION THERMIQUE DE COMPOSES ORGANO-METALLIQUES FORMES A  
PARTIR D'UN MATERIAU ORGANIQUE SEDIMENTAIRE D'ORIGINE ALGAIRE  
ET DE DIVERS CATIONS METALLIQUES

( $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ )

I - EVOLUTION GENERALE DES PRINCIPAUX PRODUITS FORMES ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  
EXTRAIT CHLOROFORMIQUE ET RESIDU CARBONE) ET ETUDE PHYSICO-  
CHIMIQUE DES RESIDUS CARBONES (ANALYSE ELEMENTAIRE, PYROLYSE  
ROCK-EVAL ET SPECTROSCOPIE I-R)..... 161

I - INTRODUCTION..... 162

II - MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES EMPLOYES..... 165

    A) Matériaux..... 165

    B) Méthodes expérimentales employées..... 167

|   |     |
|---|-----|
| III - RESULTATS ET DISCUSSION.....  | 171 |
| A) Evolution pondérale des composés gazeux, des produits extractibles par le chloroforme, ainsi que des résidus insolubles, obtenus lors du traitement thermique de la matière organique algale et de ses complexes formés avec divers cations métalliques..... | 171 |
| 1) Résidus insolubles.....  | 171 |
| 2) Composés gazeux et produits extractibles par le chloroforme.....   | 173 |
| a) composés extractibles par le chloroforme.....  | 173 |
| b) composés gazeux.....   | 175 |
| B) Etude des résidus insolubles.....  | 179 |
| 1) Analyse élémentaire.....   | 179 |
| 2) Pyrolyse "Rock-Eval" des résidus insolubles.....   | 183 |
| a) caractères généraux de l'évolution des résidus insolubles révélés par l'analyse Rock-Eval.....   | 183 |
| b) composés hydrocarbonés émis au cours de la pyrolyse (R-E) des résidus insolubles.....  | 187 |
| c) Mise en évidence, par la méthode Rock-Eval, du rôle joué par les métaux associés à la matière organique sur son évolution thermique, et sur l'émission des composés hydrocarbonés produits lors de la pyrolyse (R-E) des résidus insolubles.....             | 198 |
| 3) Etude par spectroscopie infra-rouge des résidus insolubles des expériences de maturation thermique.....  | 203 |
| a) Résidus issus de la matière organique.....   | 203 |
| b) Résidus chargés en métaux (séries M-MO).....   | 210 |
| (α) comparaison des spectres I-R des divers composés organo-métalliques étudiés avec celui de la matière organique algale pure non-chauffée.....  | 210 |
| (β) Evolution, en fonction de la température de traitement, de diverses bandes dans les spectres infra-rouge des composés organo-métalliques étudiés.....   | 212 |
| IV - CONCLUSIONS.....   | 215 |
| Bibliographie.....  | 219 |

## 6ème chapitre

### MATURATION THERMIQUE DE COMPOSES ORGANO-METALLIQUES FORMES A PARTIR D'UN MATERIAU ORGANIQUE SEDIMENTAIRE D'ORIGINE ALGAIRE ET DE DIVERS CATIONS METALLIQUES

( $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ )

|  |     |
|--|-----|
| II - DEVENIR DES METAUX LORS DE L'EVOLUTION THERMIQUE DES PRODUITS ET CARACTERISATION DES ASSOCIATIONS ORGANO-MINERALES OBTENUES A 250 ET 300 °C, PAR L'ANALYSE DE L'EXTRAIT CHLOROFORMIQUE, DES HYDROCARBURES GAZEUX ET PAR LA MESURE DE LA REFLECTANCE DES RESIDUS CARBONES..... | 225 |
| I - INTRODUCTION.....  | 227 |
| II - METHODES EXPERIMENTALES.....  | 230 |
| A) Principales caractéristiques chimiques des produits étudiés.....  | 230 |
| 1) Analyse élémentaire de la matière organique algale pure (M.O.).....   | 230 |
| 2) Teneurs en métaux des divers composés organo-métalliques étudiés....  | 231 |

|   |     |
|---|-----|
| B) Principe des expériences de maturation thermique.....  | 231 |
| C) Méthodes analytiques.....  | 231 |
| III - RESULTATS ET DISCUSSION.....  | 235 |
| A) Analyse des composés extraits par le chloroforme, issus de la maturation à 250° et 300°C de la matière organique pure (M.O) et de divers composés organo-métalliques étudiés.....            | 235 |
| 1) Etude quantitative des différentes classes de composés hydrocarbonés constituant les extraits chloroformiques.....   | 235 |
| 2) Analyse (c.p.g.) des hydrocarbures linéaires (saturés et insaturés) trouvés dans les extraits chloroformiques obtenus avec les divers produits étudiés, maturés à 250 et 300°C.....          | 239 |
| 3) Dosage des métaux associés aux composés extractibles par le chloroforme obtenus à l'issue des expériences conduites à 250 et 300°C, avec les divers composés organo-métalliques étudiés..... | 243 |
| B) Composés minéraux cristallisés formés au cours de la décomposition thermique des divers produits organo-métalliques étudiés.....   | 245 |
| 1) carbonates.....  | 247 |
| 2) sulfures.....  | 247 |
| 3) oxydes.....  | 253 |
| C) Hydrocarbures gazeux, sulfure d'hydrogène et hydrogène formés à partir des divers composés étudiés lors des expériences de maturation thermique conduites à 300°C.....                       | 255 |
| D) Pouvoir réflecteur (P.R.) des résidus carbonés insolubles obtenus à 300°C, à partir des divers produits étudiés.....   | 257 |
| IV - CONCLUSION.....  | 260 |
| Bibliographie.....  | 264 |
| Conclusion générale.....  | 272 |

