

Étude géochimique de solutions riches en anions organiques

Application aux chernozems

Vincent VALLES (1), Anne BERNADAC (1) et Yves TARDY (2)

(1) Laboratoire de Pédologie-Aménagement ENSAT, 145 avenue de Muret, F 31076 Toulouse cédex

(2) Institut de Géologie ULP, 1, rue Blessig, F67084 Strasbourg

RÉSUMÉ

Des solutions déplacées de l'horizon carbonaté de chernozems présentent une forte teneur en anions organiques. A partir de données expérimentales issues de la littérature, un modèle d'équilibre est calé puis appliqué aux conditions en place en utilisant les valeurs de pressions en gaz carbonique mesurées dans le sol avant prélèvement des échantillons. Pour les échantillons n'ayant pas été perturbés par l'irrigation ayant précédé le prélèvement, le modèle indique l'équilibre des solutions avec la calcite.

MOTS-CLÉS : Calcite — Anions organiques — Modélisation — Chernozem.

ABSTRACT

GEOCHEMISTRY OF ORGANIC ANION DISSOLVED IN SOIL SOLUTIONS - APPLICATION TO CHERNOZEMS

Solutions out of carbonate horizon chernozems show an important amount of organic anions. From experimental data, picked up in the literature, an ion-pair model has been adjusted and applied to in situ conditions using carbon dioxide pressures measured in the soil. As for the samples, undisturbed by the irrigation preceding the sampling, the model points forwards the equilibrium of the solution with calcite.

KEY WORDS : Calcite — Organic anions — Modeling — Chernozem.

INTRODUCTION

Dans un travail récent, PONIZOVSKY *et al.* (1985) ont proposé un modèle thermodynamique qui permet d'estimer l'activité des ions dans des solutions de sols riches en matière organique.

Ils possédaient deux types de données :

- des mesures de $p\text{CO}_2$ et de température,
- l'analyse chimique, le pH et les activités en Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- et NO_3^- des solutions extraites.

A partir des données de l'analyse chimique, ils ont estimé la quantité d'anions organiques solubles, en l'assimilant au déficit de charge. Le programme LIBRA (MIRONENKO *et al.*, 1981) est un modèle d'association ionique assez simple par le nombre des espèces consi-

dérées. Il a été modifié pour prendre en compte les anions organiques et les complexes organo-minéraux 1/1 ; l'estimation des activités en Na^+ et Ca^{2+} sont voisines des valeurs mesurées dans six cas sur huit. L'état de saturation des solutions par rapport à la calcite a été calculé à partir de la pression partielle en CO_2 et des activités en Ca et HCO_3^- , et traduit un état proche de l'équilibre.

On se propose d'établir un modèle qui prend en compte des espèces organo-minérales 1/1 (par ex. : $\text{L}^- + \text{Ca}^{++} \rightarrow \text{LCa}^+$) et 2/1 (par ex. : $2\text{L}^- + \text{Mg}^{++} \rightarrow \text{L}_2\text{Mg}^0$), donnant une estimation correcte des activités ioniques pour tous les échantillons. Pour cela, on adopte la démarche suivante : en premier lieu, on procède à une étude des relations existant entre les

molalités des ions majeurs, le pH et les activités dans les solutions extraites. Ceci nous permet d'estimer les formes complexes les plus probables dont on détermine les constantes de dissociation par calage.

Enfin, on applique le modèle aux conditions *in situ* pour étudier l'état de saturation des solutions du sol par rapport à la calcite. En effet, d'après les études de INSKEEP et BLOOM (1986 a et b) sur des solutions riches en anions organiques dissous, la matière organique provoquerait un retard cinétique de la précipitation et de la dissolution de calcite ainsi qu'une sursaturation des solutions par rapport à ce minéral. Le mécanisme invoqué est la contamination de la surface du minéral par du carbone organique ; le produit de solubilité de la calcite serait alors affecté. On se propose de confronter ces conclusions aux solutions de l'horizon carbonaté des chernozems.

1. CARACTÉRISTIQUES DES SOLUTIONS

1.1. Données expérimentales

Les mesures ont été effectuées sur l'horizon A1 carbonaté de chernozems. Cet horizon est reconnaissable par son effervescence à HCl. Les prélèvements ont eu lieu dans la steppe Khomutovokaya (région de Priazov — URSS). Le sol a été irrigué la veille des prélèvements avec 200 mm d'eau. Avant prélèvement des sols, des échantillons d'atmosphère du sol ont permis de mesurer par dosage à la potasse leurs teneurs en CO₂, suivant la technique de MAKAROV et MATSKEVICH (1966). La température du sol a également été mesurée en place. Les solutions du sol ont été déplacées par de l'éthanol, conformément aux recommandations de KOMAROVA (1956).

On a procédé à l'analyse des éléments suivants : Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻ et SO₄²⁻. Le dosage de l'ion SO₄²⁻ est gravimétrique, le sodium est dosé en photométrie de flamme et les autres éléments y compris Ca²⁺ et Mg²⁺, dont HCO₃⁻, sont dosés par titrage potentiométrique. La mesure de la molalité en HCO₃⁻ est donc surestimée car elle comprend à la fois la teneur en HCO₃⁻ et les anions organiques de pK voisins de l'acide carbonique. Les activités du calcium, sodium, nitrate et chlore ont été mesurées par des électrodes spécifiques. Dans les solutions riches en anions complexants, la mesure des molalités par les électrodes spécifiques est imprécise contrairement à celle des activités.

Cet ensemble de données expérimentales déterminées par PONIZOVSKY *et al.* (1985) est porté dans le tableau I.

1.2. L'alcalinité

L'alcalinité est définie comme l'ensemble des espèces

aqueuses susceptibles d'accepter des protons (STUMM et MORGAN, 1970 ; AL-DROUBI, 1976 ; BOURRIE, 1976).

En couplant cette définition à l'équation de neutralité électrique de la solution, on obtient l'équation suivante :

$$\text{Alcalinité} = \sum_i Z_i \cdot C_i$$

où Z_i et C_i sont respectivement la valence et la concentration totale de l'espèce i, la sommation portant sur les cations et anions non susceptibles de jouer le rôle d'accepteur de protons. On peut donc estimer précisément cette quantité à partir de la composition chimique.

Pour les solutions qui nous intéressent, l'alcalinité comprend plusieurs composantes :

— l'alcalinité carbonatée regroupe les équivalents des ions HCO₃⁻ et CO₃²⁻ libres et complexes ; la connaissance de cette alcalinité et du pH permet d'estimer la pression partielle en CO₂ (BOURRIE, 1978). De même il est possible de calculer le pH des solutions connaissant pCO₂ et l'alcalinité carbonatée.

— l'alcalinité organique composée d'anions organiques de composition diverse (acides fulviques, humiques et acides simples tels que les acides maliques, succiniques,...). La mesure de l'alcalinité carbonatée est sur-estimée, et l'alcalinité organique est de ce fait sous-estimée. Ainsi, aux erreurs expérimentales près, l'alcalinité organique peut être estimée par la balance anion/cation. Compte tenu des techniques utilisées, l'imprécision commise sur cette balance est de l'ordre de 10 %.

1.3. Relations liant les différents paramètres chimiques

Les anions organiques étant connus pour leur propriété complexante, on se place dans le formalisme des modèles d'association ionique qui reconnaissent l'existence de ces complexes.

Ainsi,
molalité totale = molalité de l'espace ionique + somme des molalités des espèces complexes.

Les espèces complexes représentent aussi bien les complexes minéraux que les formes organo-minérales. Dans ce formalisme, le coefficient d'activité représente le rapport entre l'activité et la molalité de l'espèce aqueuse. Celui-ci peut être estimé par la loi de Debye-Hückel étendue aux solutions salées (tabl.II).

La composition chimique des solutions extraites (tabl.I) indique que les forces ioniques sont comprises dans une fourchette de 0.03 à 0.1. Dans ces conditions, le coefficient d'activité des nitrates varie de 0.8798 à 0.9047, d'après la loi de Debye-Hückel étendue aux solutions salées, ce qui permet d'estimer la molalité en nitrate à partir de la mesure de son activité. En effet, cette espèce est connue pour ses faibles propriétés complexantes. On en déduit le déficit de charge attribué

TABLEAU I
Composition des solutions de sol

n°	pCO ₂ (.10 ⁻³) (1)	pH (1)	NO ₃ (1)	Activités des ions (.10 ⁻³)			
				Cl (1)	Ca (1)	Na (1)	
1	0.71	7.95	0.33	3.67	1.01	0.733	
2	0.71	7.91	0.52	4.27	1.17	0.653	
3	0.90	7.99	1.00	7.85	1.81	1.74	
4	0.90	7.70	0.96	5.98	1.54	1.07	
5	0.80	7.07	1.32	4.84	1.27	0.525	
6	0.64	8.22	2.75	4.32	1.04	0.447	
7	0.91	8.04	1.41	3.85	0.98	0.462	
8	0.98	8.03	1.58	4.79	1.37	0.550	

Concentration des ions (mM/l)						NO ₃ (2)	Ecat - Ean. (meq/l) (2)	Ecat - Ean. Ecat (%) (2)
HCO ₃ (1)	SO ₄ (1)	Cl (1)	Ca (1)	Mg (1)	Na (1)			
4.95	0.311	3.81	6.35	0.80	0.95	0.398	5.47	35.9
3.95	0.449	4.34	7.70	0.40	0.83	0.630	7.21	42.3
3.05	1.09	8.38	14.10	2.30	2.15	1.307	20.03	57.3
2.80	0.685	6.72	9.85	1.90	1.65	1.207	13.05	51.2
3.80	0.373	5.10	7.13	1.50	0.75	1.600	6.76	37.5
3.60	0.226	4.34	5.50	1.25	0.62	3.274	2.45	17.4
2.50	0.162	3.86	4.75	0.80	0.67	1.669	3.42	29.1
2.30	0.132	4.88	7.45	0.55	0.67	1.904	7.32	43.9

(1) PONIZOVSKY et al. (1985).

(2) Valeurs calculées dans cet article.

aux anions organiques (tabl.III). On constate que l'alcalinité organique varie au même titre que les autres ions dans des solutions plus ou moins concentrées. Elle représente jusqu'à 40 % des charges négatives de la solution, ce qui est largement supérieur aux erreurs cumulées sur les analyses. Le déficit de charge est significatif pour toutes les solutions. La présence des anions organiques a été mise en évidence par ailleurs grâce à un chromatographe IC-1000 Biotronik, selon la méthode préconisée par IVANOV *et al.* (1986). De même, on peut estimer que le coefficient d'activité du sodium varie de 0.8797 à 0.9047 suivant la concentration totale et que celui du calcium libre varie de 0.6175 à 0.6827. Les molalités des espèces libres sont égales au rapport entre l'activité de l'espèce (mesurée au moyen d'électrodes spécifiques) et son coefficient d'activité. Les valeurs obtenues (tabl.III, IV), soustraites aux molalités totales, représentent les molalités de l'ensemble des espèces complexées, minérales et organo-minérales.

Le sodium est relativement peu complexé ; les complexes sodiques représentent environ 15 % du sodium total que l'on peut attribuer aux formes classiques. En

effet, dans cette gamme de pH et de teneurs en carbonates, la molalité des complexes minéraux du sodium est négligeable.

A l'inverse, le calcium est fortement complexé, le taux de complexation dépendant essentiellement de la teneur en anions organiques. La solution n° 6 contient une quantité de calcium complexé supérieure à la teneur en anions organiques. De même, la solution n° 7 présente un déficit de charge insuffisant par rapport à la quantité de calcium et de sodium complexés. Aussi, la prise en compte des espèces du type LCa, LNa et LMg, où L représente un anion organique, ne suffit pas à décrire l'état de complexation de ces cations. De plus, on note que ces solutions n° 6 et n° 7 sont celles qui présentent les plus forts pH. Pour ces raisons, il paraît intéressant d'introduire l'espèce LCa₂(OH)₂ dans le modèle.

D'autre part, dans les cas des solutions n° 3 et n° 4, la quantité d'anions organiques est fortement supérieure à celle du calcium complexé, et comparativement aux autres solutions, la quantité de calcium complexé est faible par rapport à la teneur en anions organiques. On remarque qu'il s'agit des solutions les plus riches en magnésium.

TABLEAU II
Equations et données décrivant le modèle VEGACT 3

Section A : Coefficient d'activité des espèces chargées
Loi de Debye-Hückel étendue aux solutions salées :

$$\log i = - \frac{A \cdot z_i \cdot \sqrt{I}}{1 + a_i^* \cdot B \cdot \sqrt{I}} + C \cdot I$$

- avec * I : force ionique : $I = 0.5 \sum_i m_i \cdot z_i^2$
 * a_i^* : coefficient d'activité de l'espèce chargée i
 * z_i : charge électrique de l'espèce i
 * m_i : molalité de l'espèce i
 * a_i^* : rayon ionique de l'espèce i

Pression = 1 atmosphère ; SOURCE : HELGESON (1969)				
	T=0°C	T=25°C	T=60°C	T=100°C
A	0.4884	0.5095	0.5471	0.6019
Bx10 ⁻⁸	0.3241	0.3283	0.3347	0.3425
C	0.0174	0.041	0.044	0.046

Section B : Activité de l'eau (aw)
Ln aw = - 0.03603 . I . ϕ (NaCl)

$$\phi = 1 - \frac{2,303 A}{b_1 \cdot I} \left(U - 2 \ln U - \frac{1}{U} \right) + \frac{b_2}{2} I + \frac{2b_3}{3} I^2 + \frac{3b_4}{4} I^3$$

avec $U = 1 + b_1 \sqrt{I}$

Pression = 1 atmosphère ; SOURCE : FRITZ (1975 et 1981)				
	T=0°C	T=25°C	T=60°C	T=100°C
b1	1.220	1.454	1.595	1.555
b2 x 100	3.492	4.472	5.800	7.296
b3 x 100	1.50	1.396	1.35	0.965
b4 x 1000	-6.666	-7.149	-9.866	-9.509

Section C : Coefficient d'activité des espèces neutres
Le coefficient d'activité des espèces neutres est supposé égal à celui du CO₂ aqueux dans une solution de même force ionique (m). Les coefficients sont obtenus par intrapolation curviligne des valeurs du tableau suivant :

Pression = 1 atmosphère ; SOURCE : HELGESON (1969)				
	T=0°C	T=25°C	T=60°C	T=100°C
m = 0	1.0	1.0	1.0	1.0
m = 1	1.31	1.27	1.23	1.20
m = 2	1.67	1.57	1.49	1.44
m = 3	2.06	1.93	1.78	1.74

TABLEAU III
 Comparaison entre l'activité du calcium, la molalité de calcium libre,
 la molalité de calcium complexé et la teneur en anions organiques

Solution n°	Na Total NaT (mM/l)	a Na ⁺⁺ mesurée (.10 ⁻³)	mNa = aNa/ Na (mM/l)	Na complexé = NaT-mNa (mM/l)	Σcat - Σan (meq/l)
1	0.95	0.733	0.815	0.135	5.47
2	0.83	0.653	0.726	0.104	7.21
3	2.15	1.740	1.970	0.177	20.03
4	1.65	1.070	1.220	0.430	13.05
5	0.75	0.525	0.588	0.162	6.76
6	0.62	0.447	0.502	0.118	2.45
7	0.67	0.462	0.512	0.158	3.42
8	0.67	0.550	0.608	0.062	7.32

TABLEAU IV
 Comparaison entre l'activité du sodium, les molalités en sodium libre et en sodium complexé
 et la teneur en anions organiques

Solution n°	Ca Total CaT (mM/l)	a Ca ⁺⁺ mesurée (.10 ⁻³)	mCa = aCa/ Ca (mM/l)	Ca complexé = CaT-mCa (mM/l)	Σcat - Σan (meq/l)
1	6.35	1.01	1.51	4.84	5.47
2	7.70	1.17	1.75	5.95	7.21
3	14.10	1.81	2.91	11.19	20.03
4	9.85	1.54	2.49	7.36	13.05
5	7.13	1.27	1.95	5.18	6.76
6	5.50	1.04	1.61	3.89	2.45
7	4.75	0.98	1.45	3.30	3.42
8	7.45	1.37	2.01	5.44	7.32

Cet élément semble concurrencer le calcium pour la formation de complexes organo-minéraux. Une forte teneur en magnésium semble diminuer la teneur en complexant organique et augmenter le taux de calcium libre. Ainsi, la présence d'espèce du type L2Mg et LMg sera envisagée.

On considère enfin la possibilité de dissociation incomplète de l'acide organique et la présence d'une espèce LH.

L'étude de la composition chimique des solutions et la comparaison avec la teneur en acide organique permet donc d'envisager les espèces complexes organo-minérales les plus probables, soit des espèces 1/1 (LCa, LMg, LNa et LH) mais également des espèces 1/2 et 2/1 (LCa₂(OH)₂ et L2Mg).

2. CALAGE DU MODÈLE VEGACT 3 SUR LES SOLUTIONS EXTRAITES

Nous proposons un modèle d'association ionique (VEGACT 3) qui prend en compte les espèces mi-

nérales suivantes :

K⁺, KSO₄⁻, Na⁺, NaSO₄⁺⁻, Ca⁺⁺, CaHCO₃⁺, Mg⁺⁺, MgHCO₃⁺, MgOH⁺, CO₃⁻, HCO₃⁻, OH⁻, H⁺, Cl⁻, SO₄⁻, NO₃⁻, NaHCO₃^o, CaCO₃^o, CaSO₄^o, MgSO₄^o, H₂CO₃^o, H₂O, CO_{2(g)}.

Leurs constantes de dissociation sont portées dans le tableau V. Ces constantes sont supposées indépendantes de la force ionique, comme dans la plupart des modèles de ce type EQUIL(T), FRITZ (1981), EQ.3/6, WOLERY (1979), ce qui différencie VEGACT 3 du modèle LIBRA. La structure du programme informatique est portée sur la figure 1 et les équations utilisées sont détaillées dans le tableau II.

Conformément au chapitre précédent, on prendra en compte les espèces organo-minérales suivantes : L⁻, LCa⁺, LMg⁺, LNa^o, LCa₂(OH)₂, LH^o, L₂Mg^o.

Les constantes de dissociation de ces dernières espèces restent à déterminer ; en effet, la nature des anions organiques restant inconnue, on ne peut se référer aux données de la bibliographie.

TABLEAU V
Constantes de dissociation des complexes minéraux

Réactions	logK (25°C)
$\text{KSO}_4^- = \text{K}^+ + \text{SO}_4^{--}$	-0.84
$\text{NaSO}_4^- = \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{--}$	-1.06
$\text{NaHCO}_3^+ = \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$	+0.25
$\text{CaHCO}_3^+ = \text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^-$	-1.26
$\text{CaCO}_3^+ = \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	-3.20
$\text{CaSO}_4^+ = \text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^{--}$	-2.31
$\text{MgHCO}_3^+ = \text{Mg}^{++} + \text{HCO}_3^-$	-0.90
$\text{MgOH}^+ = \text{Mg}^{++} + \text{OH}^-$	-2.58
$\text{MgCO}_3^+ = \text{Mg}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	-3.40
$\text{MgSO}_4 = \text{Mg}^{++} + \text{SO}_4^{--}$	-2.25
$\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{--}$	-10.32
$\text{H}_2\text{CO}_3^+ = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-6.35
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14.00
$\text{H}_2\text{CO}_3^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.46

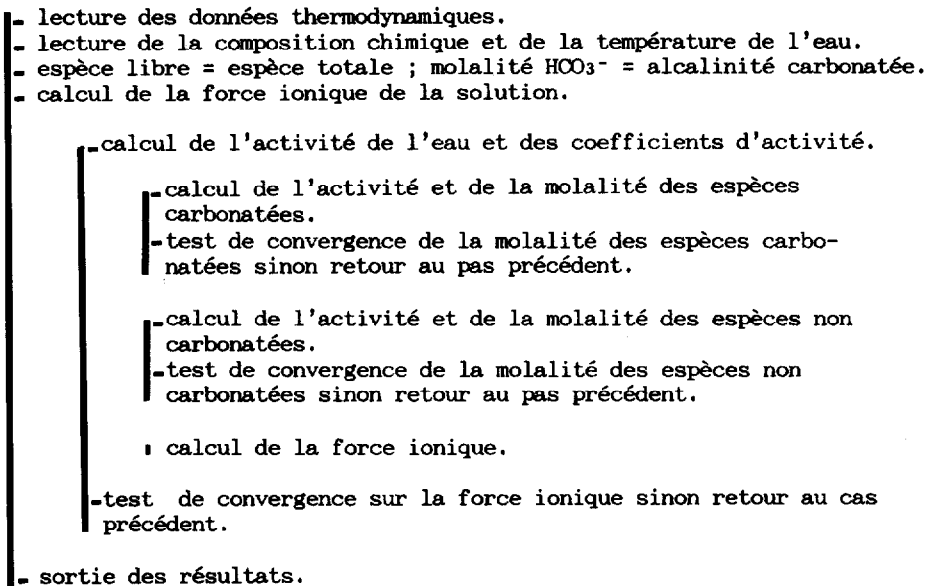


FIG. 1. — Organigramme simplifié du calcul des activités des ions en solution

On dispose, pour le calcul, de six paramètres de calage correspondant aux constantes de dissociation inconnues. On recherche une bonne estimation des activités en calcium et en sodium, soit seize valeurs à ajuster.

Le résultat de l'ajustement est donné dans le tableau VI. Les activités estimées du calcium et du sodium sont proches des données expérimentales, à l'exception de l'activité du calcium de la solution n° 3.

Les constantes de dissociation obtenues pour les différents complexes (tabl.VII) ont été comparées à celles

de quelques acides organiques. La constante de dissociation du complexe acide organique/calcium, LCa, est voisine de celle du complexe fulvique correspondant ; pour le magnésium, la constante de dissociation est intermédiaire entre celle de l'acide fulvique et celles des acides simples ; les constantes de dissociation de LNa et de LH sont comprises dans la fourchette des données bibliographiques relatives à l'acide acétique ; celle de l'espèce L_2Mg est du même ordre de grandeur. Nous ne disposons pas de point de comparaison biblio-

TABLEAU VI
 Comparaison entre les activités en calcium et sodium mesurées et calculées par les modèles VEGACT 3 et LIBRA

Solution n°	Activité en Ca ⁺⁺ (.10 ⁻³)			Activité en Na ⁺ (.10 ⁻³)		
	mesuré (1)	calculé (1)	calculé (2)	mesuré (1)	calculé (1)	calculé (2)
1	1.01	1.30	1.16	0.73	0.75	0.772
2	1.17	1.25	1.16	0.65	0.62	0.646
3	1.81	2.07	0.86	1.74	1.71	1.340
4	1.54	1.19	1.59	1.07	1.21	1.210
5	1.27	1.41	1.38	0.53	0.59	0.603
6	1.04	-	1.21	0.45	-	0.537
7	0.98	-	1.04	0.46	-	0.567
8	1.37	1.16	0.90	0.55	0.49	0.518

(1) PONIZOVSKY et al., 1985.

(2) Valeurs calculées dans cet article.

graphique pour le complexe $LCa_2(OH)_2$. Ces complexants organiques (acides humiques et fulviques, acides organiques simples tels l'acide malique, l'acide succinique,... ainsi que des acides aminés) ont été mis en évidence dans les solutions de sols isohumiques russes et plus particulièrement dans leur horizon organique (SKTYNNIKOVA, 1948 ; ALEXANDROVA, 1960 ; KHAN et SOWDEN, 1972 ; VOLKOVA, 1983). Ceci montre la pertinence des résultats du calage.

Le produit ionique des solutions extraites par rapport à la calcite indique une sur-saturation (tabl.VIII). On remarque que les valeurs de la pression partielle en $CO_2(pCO_2)$ mesurées sont supérieures aux valeurs de la pCO_2 calculées par le modèle, à partir du pH et de l'alcalinité carbonatée des solutions extraites (tabl.VII). On peut penser que, lors de l'extraction, les solutions ont perdu du gaz carbonique, ce qui a conduit à une augmentation du pH et à un état de sursaturation pour la calcite.

Le modèle étant calé, mais non validé; sur des solutions déplacées et donc perturbées, on se propose de l'appliquer aux conditions in situ en introduisant dans le calcul les valeurs de pCO_2 mesurées, et non le pH des solutions extraites, pour essayer de s'affranchir du problème de dégazage.

3. APPLICATION DU MODÈLE AUX CONDITIONS IN SITU

Le calcul de l'activité des ions a été repris. On suppose que les molalités des espèces majeures minérales et organiques n'ont pas été modifiées par l'extraction. On utilise la valeur de la pCO_2 mesurée sur des prélèvements d'atmosphère du sol, et on en déduit le pH alors que précédemment on estimait la pCO_2

en équilibre avec les solutions perturbées par l'extraction.

Dans ces conditions, les huit solutions présentent un produit ionique $\log Q = \log(Ca^{++}) + \log(CO_3^{--})$ moyen de -8.15 , avec un écart-type de 0.235 ; l'intervalle de confiance à 5 % est $(-8.35 ; -7.95)$ (tabl.IX). Ces valeurs sont proches de celles de la littérature, mais on note une tendance à la sursaturation.

On remarque que l'état de saturation des solutions est lié à la pression en CO_2 (fig.2). Les échantillons présentant des fortes pCO_2 sont en équilibre avec la calcite. Les solutions peu chargées en gaz carbonique sont sursaturées. Ce phénomène a été observé par différents auteurs (AL-DROUBI, 1976 ; GAC, 1980 ; DOSSO, 1980). De plus, dans le cas de sols soumis à l'irrigation, on assiste à une baisse de la pression en CO_2 dans les premières heures, ce qui provoque une sursaturation provisoire de la solution par rapport à la calcite (VALLES, 1985). Le chernozem étudié a été abondamment irrigué le jour précédant l'échantillonnage, on est vraisemblablement en présence du même phénomène.

S'il en est ainsi, les solutions caractéristiques de la solution du sol avant irrigation sont celles qui présentent une forte pression en CO_2 , c'est-à-dire les solutions n° 3, 4, 7 et 8. Pour ces échantillons, le produit ionique moyen est de -8.348 et l'écart-type est de 0.137 , ce qui est faible. L'intervalle de confiance est $(-8.462 ; -8.234)$ et recouvre donc tous les chiffres du produit de solubilité rencontrés dans la bibliographie à l'exception d'un (tableau X). Ceci constitue une validation du modèle VEGACT 3. Les solutions considérées comme caractéristiques de la solution du sol sont donc en équilibre avec la calcite alors que 22 à 57 % du calcium total est complexé par les anions organiques.

TABLEAU VII
Constantes de dissociation de complexes organo-minéraux

Réactions	logK estimé	logK Acide fulvique	logK Acide acétique	logK Acide formique	logK Acide succinique	logK Acide malique
FCa ⁺ Ca ⁺⁺ + F ⁻	-3.097	-4.1(1)	-1.24(2) -1.12(1)	-1.43(1) -1.43(1)	-1.20(1)	
FMg ⁺ Mg ⁺⁺ + F ⁻	-2.523	-4.1(1)	-1.25(2) -1.28(1)	-1.43(1)		-0.30(1) -0.28(1)
FNa ⁺ Na ⁺ + F ⁻	-2.155		+0.18(1) -6.68(3) -3.9 -4.77(8)	-7.19(3)	-0.30(12)	
FH ⁺ H ⁺ + F ⁻	-7.999		-4.55(4) -4.64(5) -4.30(1) -4.52(1) -6.97(6) -6.01(6) (1) -14.45(7) -8.42(8) -9.73(8) -10.88(8) -11.14(8) -13.02(8)	-4.75(1)	-4.88(1) -5.28(1) -5.21(10) -5.20(11) -5.05(1)	-4.78(1) -5.11(13) -4.71(1) -4.86(1) -4.72(14)
FCa ₂ OH ₂ ⁺ 2Ca ⁺⁺ + 20 H ⁻ + F ⁻	-18.222					
F ₂ Mg Mg ⁺⁺ + F ⁻	-6.301		-9.92(9)			

- (1) :SILLEN L.G. et MARTELL A.E. (1971)
 (2) :NANCOLLAS G.N. (1956)
 (3) :JONES M.M. et GRISWOLD E. (1954)
 (4) :KOLAT R.S. et POWELL J.E. (1962)
 (5) :FELDMAN I. et KOVAL L. (1963)
 (6) :GRENTHE I. et WILLIAMS D.R. (1967)
 (7) :BRUCKENSTEIN S. et KOLTHOFF I.M. (1956)
 (8) :KILPI S. et LINDELL E. (1965)
 (9) :PROLL P.J. et SUTCLIFFE L.H. (1961)
 (10):MURO H. et TSUCHIYA R. (1966)
 (11):RAJAN K.S. et MARTELL A.E. (1967)
 (12):ARCHER D.W., EAST D.A. et MONK C.B. (1965)
 (13):RYABCHIKOV D.I., MAROV I.N., ERMAKOV A.N. et
 BELYAEVA V.K. (1964)
 (14):TIMBERLAKE C.F.(1964)

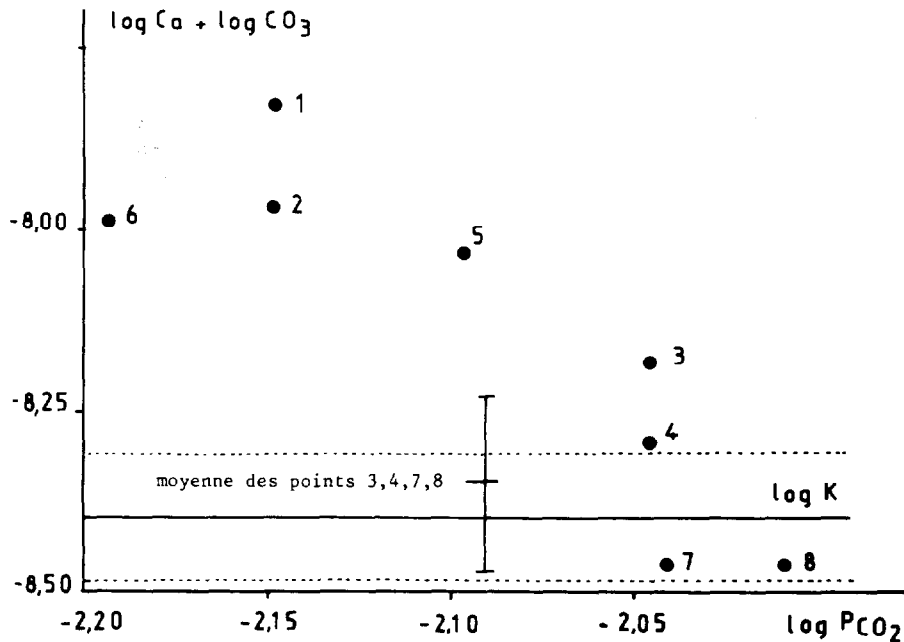
TABLEAU VIII

Comparaison entre les pressions en CO₂ mesurées en place et les valeurs calculées pour les solutions après extraction

Solut. n°	pCO ₂ mesurée(1) (.10 ⁻²)	pCO ₂ calculée(2) (.10 ⁻²)	logQ= log(aCa ⁺⁺) + log(aCO ₃ ⁻⁻)
1	0.71	0.307	-7.68
2	0.71	0.395	-7.81
3	0.90	0.171	-7.98
4	0.90	0.303	-8.05
5	0.80	0.279	-7.80
6	0.64	0.119	-7.55
7	0.91	0.250	-7.93
8	0.98	0.120	-8.04

(1):PONIZOVSKY et al., 1985.

(2):Valeurs calculées dans cet article.

FIG. 2. — Etat de saturation des solutions de sol par rapport à la calcite.
Valeurs calculées à partir de la pression en CO₂ mesurée sur place

CONCLUSION

On a établi un modèle de calcul des activités des ions de type association ionique, étendu à des complexants organiques, et donc applicable à des solutions du sol riches en matière organique dissoute. Ce modèle permet une approche de la solubilité de la calcite dans des conditions in situ. On a pu conclure à un état d'équilibre par rapport à la calcite. Cette étude a permis de mettre en évidence les problèmes inhérents

au calcul faisant intervenir la pression en CO₂ du fait de la modification de cette donnée lors de la mesure. Dans le cas étudié, le modèle suggère une baisse de pression en gaz carbonique liée à une irrigation juste avant les prélèvements.

La détermination des espèces organo-minérales les plus probables montre que l'hypothèse d'association 1/1 n'est pas suffisante et qu'il est nécessaire de prendre en compte des espèces du type 1/2 et 2/1.

TABLEAU IX

Produit ionique des solutions pour la calcite calculées à partir de la pression en CO₂ mesurée en place

Solut. n°	logQ= log(aCa ⁺⁺) + log(aCO ₃ ⁻⁻)
1	-7.83
2	-7.97
3	-8.18
4	-8.29
5	-8.03
6	-7.99
7	-8.46
8	-8.46
moyenne	-8.15
écart-type	0.24
-8.35 < logQ < -7.95	

Les constantes de dissociation estimées sont du même ordre de grandeur que celles données par la bibliographie et concernant les acides fulviques ou acides simples dont la présence dans les solutions de sol a été montrée par divers auteurs.

Il a été possible de préciser le rôle des composés organiques solubles sur la dynamique du calcaire dans ces sols : la présence des anions organiques ne modifient pas le produit de solubilité de la calcite, les valeurs obtenues sont voisines de celles observées dans des solutions d'électrolytes minéraux. Ce résultat montre que l'effet d'inhibition de la précipitation de la calcite par des composés organiques solubles (INSKEEP et BLOOM, 1986 a et b) n'est pas la règle dans tous les sols. Il semble que l'adsorption de matière organique sur la calcite ne soit pas le facteur provoquant la sur-saturation apparente des solutions par rapport au minéral. En revanche, les composés organiques complexent fortement le calcium ce qui permet de maintenir une molalité élevée en calcium total. Celle-ci peut être de 2 fois supérieure à la valeur attendue dans une solution exempte d'anions organiques et de composition chimique comparable. La présence d'anions organiques dissous est en partie responsable de la faible quantité de calcite précipitée.

A l'instar de PONIZOVSKY et VALLES (1988), il serait utile de vérifier si l'importance des anions organiques dissous présente des variations régionales.

TABLEAU X

Produit ionique des solutions riches en CO₂, calculées pour la calcite et à partir des mesures de pression en CO₂ *in situ*

Solut. n°	logQ= log(aCa ⁺⁺) + log(aCO ₃ ⁻⁻)
3	-8.18
4	-8.29
7	-8.46
8	-8.46
moyenne	-8.35
écart-type	0.137
-8.462 < logQ < -8.234	
produit de solubilité : -8.343(1) ; -8.473(2) ; -8.31(3) ; -8.37(4) ; -8.365(5) ; -8.365(6) ; -8.40(7) ; -8.36(8) ; -8.409(9) ; -8.397(10, 11,12,13) ; -8.352(14) ; -8.44(15) ; -8.48(16).	

- (1):LATIMER (1952) ;
 (2):ROBIE and WALDBAUM (1968) ;
 (3):WAGMAN et al. (1968) ;
 (4):HEGELSON (1969) ;
 (5):BERNER (1971) ;
 (6):NAUMOV et al. (1971) ;
 (7):WIGLEY ;
 (8):KHARAKA and BARNES (1973) ;
 (9):PLUMMER and MAC KENZIE (1974) ;
 (10):LANGMUIR (1968) ;
 (11):FREAR and JOHNSTON (1929) ;
 (12):SHTERNINA and FROLOVA (1952) ;
 (13):YANAT'YENA (1954) ;
 (14):GREZES and BASSET (1965) ;
 (15):GARRELS et al. (1960) ;
 (16):PLUMMER and BUSENBERG (1982).

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient les Docteurs PACHEPSKY, MIRO-NENKO et PONIZOVSKY, de l'Institut des Sciences du Sol et de Photosynthèse de Puschino (Région de Moscou), pour leurs conseils et leurs encouragements.

Manuscrit accepté par le Comité de Rédaction le 10 mai 1989

BIBLIOGRAPHIE

- AL-DROUBI (A.), 1976. — Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tchad. *Sci. Géol. Mém.*, 46, 177 p.
- ALEXANDROVA (I.V.), 1960. — On methods for studying qualitative composition of organic substances in soil solutions. *Pochvovedeniye*, 11 : 85-87 (en Russe).
- ARCHER (D.W.), EAST (D.A.) et MONK (C.B.), 1965. — Ion-pair constants of some chloropentamminecobalt (III) salts from pH (glass electrode) and solubility measurements. *J.Chem.Soc.* : 720-724.
- BERNER (R.A.), 1971. — Principles of chemical sedimentology. Mc Graw-Hill, New-York, 240 p.
- BOURRIE (G.), 1976. — Relation entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO₂ dans les eaux naturelles. *Sciences du Sol*, 3 : 141-159.
- BOURRIE (G.), 1978. — Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux gránites des Vosges et de la Margeride. *Sci. Géol., Mém.*, 52, 174 p.
- BRUCKENSTEIN (S.) et KOLTHOFF (I.M.), 1956. — Acid-base equilibria in glacial acetic acid. III : acidity scale. Potentiometric determination of dissociation constants of acids, bases and salts. *J.Amer.Chem.Soc.*, 78 : 2974-2979.
- DOSSO (M.), 1980. — Géochimie des sols salés et des eaux d'irrigation. Aménagement de la basse vallée de l'Euphrate en Syrie. Thèse de Docteur-Ingénieur, U.P.S. Toulouse, 175 p.
- FELDMAN (I.) et KOVAL (L.), 1963. — Reaction of the uranyl ion with amino acids-Bidendate carboxylate chelation. *Inorg. Chem.*, 2 : 145-150.
- FREAR (G.L.) et JOHNSTON (J.), 1929. — The solubility of calcium carbonate (calcite) in certain aqueous solutions at 25°. *J. Amer. Chem. Soc.*, 51 : 2082-2093.
- FRITZ (B.), 1975. — Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. *Sci. Géol. Mém.*, 41, 152 p.
- FRITZ (B.), 1981. — Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagraphiques. *Sci. Géol., Mém.*, 65, 197 p.
- GAC (J.Y.), 1980. — Géochimie du bassin du lac Tchad. *Trav. et doc. de l'ORSTOM*, Paris, 251 p.
- GARRELS (R.M.), THOMPSON (M.E.) et SIEVER, 1960. — Stability of some carbonates at 25° and one atmosphere total pressure. *Amer. J. Sci.*, 258 : 402-418.
- GRENTHE (I.) et WILLIAMS (D.R.), 1967. — The stability constants of the proton acetate complexes in 5 volumes per cent water/ethanol. *Acta Chem. Scand.*, 21 : 341-346.
- GREZES (G.) et BASSET (M.), 1965. — Contribution à l'étude de la solubilité du carbonate de calcium. *C.R.Acad. Sci.*, 260 : 869-872.
- HELGESON (H.C.), 1969. — Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267 : 724-804.
- INSKEEP (W.P.) et BLOOM (P.R.), 1986a. — Kinetics of calcite precipitation in the presence of water-soluble organic ligands. *Soil Sci.Soc.Am.J.*, 50 : 1167-1172.
- INSKEEP (W.P.) et BLOOM (P.R.), 1986b. — Calcium carbonate supersaturation in soil solutions of Calciaquolls. *Soil Sci.Soc.Am.J.*, 50 : 1431-1437.
- IVANOV (A.A.), CHPIGOUNAU (O.A.) et ZOLTOV (You. A.), 1986. — Dosage des anions organiques par chromatographie. *Journal de Chimie Analytique*, 46-1 : 134-139 (en russe).
- JONES (M.M.) et GRISWOLD (E.), 1954. — Conductances of some salts and ion-pair equilibria in acetic acid at 30°. *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 : 3247-3249.
- KHAN (S.U.) et SOWDEN (F.J.), 1972. — Distribution of nitrogen in fulvic acid fraction extracted from black solonchic and black chernozemic soils of Alberta. *Can.J.Soil.Sci.*, 52 : 116-118.
- KHARAKA (Y.K.) et BARNES (I.), 1973. — SOLMNEQ : Solution-mineral Equilibrium Computations. U.S. Dept of the interior, Geol. Surv. Computer Contribution, report n° USGS-NRD-73-002.
- KILPI (S.) et LINDELL (E.), 1965. — Coulombsche krafte bei der saure-Badendissziation in eissessiggemischen. *Acta Chem. Scand.*, 19 : 1420-1430.
- KOLAT (R.S.) et POWELL (J.E.), 1962. — The solid rare earth chelates of ethylenediaminetetraacetic acid. *Inorg. Chem.*, 1 : 485-490.
- KOMAROVA (N.A.), 1956. — Displacement of soil solutions by liquid substitution and utilisation of the method in soil studies. *Dokuchaev Pochv. Inst. Proc.*, 51 : 5-97 (en russe).
- LANGMUIR (D.), 1968. — Stability of calcite based on aqueous solubility measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32 : 835-851.
- LATIMER (W.M.), 1952. — The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. Prentice. Hall Inc. Ed., New-York 3rd ed., 392 p.
- MAKAROV (B.K.), MATSKEVICH (V.B.), 1966. — Methods for determining soil air composition and gas-exchange intensity between soil and air. In : *Physico-Chemical Methods in Soil Studies*. Nauka, Moscow : 140-170 (en russe).
- MIRONENKO (E.V.), PACHEPSKY (Ya.A.) et PONIZOVSKY (A.A.), 1981. — Mass exchange simulation of soil phases on the basis of thermodynamic equations for physico-chemical equilibria. *Ecomodel*, n° 5, 52 p. (en russe).

- MURO (H.) et TSUCHIYA (R.), 1966. — Formation constants of malanato and succinatochromium (III) complexes. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39 : 1589-1591.
- NANCOLLAS (G.N.), 1956. — Thermodynamics of ion association. III : Alkaline-earth acetates and formates. *J. Chem. Soc.* : 744-749.
- NAUMOV (G.B.), RYZHENKO (B.N.) et KHODAKOVSKY (T.L.), 1971. — Atlas de données thermodynamiques, Moscou Atomizdat, 239 p.
- PLUMMER (N.L.) et MAC KENZIE (F.T.), 1974. — Predicting mineral solubility from rate data : application to the dissolution of magnesian calcites. *Amer. J. Sci.*, 274 : 61-83.
- PLUMMER (N.L.) et BUSENBERG (E.), 1982. — The solubilities of calcite aragonite and valerite in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ solutions between 0 and 90° and a evaluation of the aqueous model for the system $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46 : 1011-1040.
- PONIZOVSKY (A.A.), MIRONENKO (E.V.) et PACHEPSKY (Ya.A.), 1985. — Calculations of ion activities in soil solutions from humic horizons. *Geoderma*, 36 : 37-44.
- PONIZOVSKY (A.A.) et VALLES (V.), 1988. — Calcul de l'activité des ions dans des solutions de sol issues de divers chernozems. *Biolgitcheski nauki*, 12 : 24-29 (en russe).
- PROLL (P.J.) et SUTCLIFFE (L.H.), 1961. — Dissociation constants of some inorganic acetates in anhydrous acetic acid. *Trans. Faraday Soc.*, 57 : 1078-1087.
- RAJAN (K.S.) et MARTELL (A.E.), 1967. — Equilibrium studies of uranyl complexes. Iv : reactions with carboxylic acids. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 : 523-529.
- ROBIE (R.A.) et WALDBAUM (D.R.), 1968. — Thermodynamic properties of the ion pairs MgCO_3 and CaCO_3 from 10 to 50°. *Amer. J. Sci.*, 274 : 599-612.
- RYABCHIKOV (D.I.), MAROV (I.N.), ERMAKOV (A.N.) et BELYAeva (V.K.), 1964. — Stability of some inorganic and organic complex compounds of zirconium and hafnium. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 : 965-980.
- SHTERNINA (E.B.) et FROLOVA (E.V.), 1952. — The solubility of calcite in the presence of CO_2 and NaCl. *Iz. Sek. Fiz. Khim. Anal. Inst. Ob. Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR*, 21 : 271-287.
- SILLEN (L.G.) et MARTELL (A.E.), 1971. — Stability constants of metal-ion complexes. The Chem. Soc., London, spec. publ. n° 25, 865 p.
- SKTYNNIKOVA (I.N.), 1948. — On studies of soil solutions of grey podzolic soils of Moscow region and their role in the process of soil formation. *Pochvovedeniye* 5 : 229-311 (en russe).
- STUMM (W.) et MORGAN (J.J.), 1970. — Aquatic chemistry. Wiley Interscience Ed., New-York, 583 p.
- TIMBERLAKE (C.F.), 1964. — Iron-malate and iron-citrate complexes. *J. Chem. Soc.* : 5078-5085.
- VALLES (V.), 1985. — Etude et modélisation des transferts d'eau et de sels dans un sol argileux. Application au calcul des doses d'irrigation. Thèse de Docteur de l'INP, Toulouse, 146 p.
- VOLKOVA (V.V.), 1983. — Regime of soil solutions in chernozems. In Russian Chernozem. 100 Years after Dokuchaev. Nauka. Moscow : 69-79 (en russe).
- WAGMAN (D.D.), EVANS (W.H.), PARKER (V.B.), HALOW (I.), BAILEY (S.M.) and SCHUMM (R.H.), 1968. — Selected values of chemical thermodynamical properties. U.S. Nat. Bur. Stand., Tech. Note 270-3, 264 p.
- WIGLEY (T.M.L.), 1971. — Ion pairing and water quality measurements. *Can. J. Earth Sci.*, 8 : 468-476.
- WOLERY (T.J.), 1979. — Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals : the EQ 3/6 software package : Lawrence Livermore Laboratory. Pub. URCL-52658.
- YANAT'YENA (O.K.), 1954. — Solubility in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at different temperatures and pressures of CO_2 . *Dokl. Acad. Nauk. SSSR* 96 : 777-779.