

HUITIEME REUNION DU GROUPE DE REFLEXION
SUR L'ETUDE DE LA SOLUTION DU SOL
EN RELATION AVEC L'ALIMENTATION DES PLANTES
(GRESSAP)

ORSTOM Montpellier - 12 septembre 1995

**Compte rendu de la 8^{ème} réunion du
Groupe de Réflexion sur l'Etude de la Solution du Sol
en relation avec l'Alimentation des Plantes**

Mardi 12 Septembre 1995 - Montpellier

La 8^{ème} réunion du GRESSAP s'est, pour la première fois, déroulée dans les locaux d'Agropolis international, que nous remercions ici. Comme chaque année, cette réunion a rassemblé des chercheurs d'origine diverse (CIRAD, CNRS, INRA, ORSTOM.). Mais nous avons également eu le bonheur d'accueillir Joseph DUFEY et José GENON de l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve, ainsi que Quentin PONETTE, ancien étudiant de cette même Université.

La séance a été ouverte par Jean François VIZIER qui a brièvement rappelé les objectifs de ce groupe et son évolution depuis 1988, date de sa création. Il soulignait en particulier que l'activité du GRESSAP est aujourd'hui suivie par une centaine de chercheurs, chaque équipe étant chaque année le plus souvent représentée par l'un au moins de ses membres. Cette façon de procéder répond bien à l'objectif initial du GRESSAP, qui était d'améliorer les échanges entre chercheurs s'intéressant à la solution du sol.

La session *Interactions sol-solution: conséquences sur le pH du sol*, qui nous a occupé la matinée, a été présidée par Roland POSS. Elle a compris les exposés suivants:

- *Quelques considérations sur les notions de pH et d'alcalinité, ainsi que sur le bilan acido-basique des échanges minéraux/solution/plantes.* Présenté par V VALLES (INRA, Avignon), (INRA, Avignon), cet exposé introductif, de portée générale, a été suivi d'une large discussion sur la notion même d'alcalinité d'une solution.

- *Effets de la production d'acidité par oxydation de pyrite sur la végétation et l'érosion dans le bassin versant du Rio Bocono, Andes vénézuéliennes* (M CORNIELES, Ministère de l'Environnement et des Ressources renouvelables, Caracas, et V VALLES, INRA, Avignon), présenté par M CORNIELES,

- *Bilan de protons et de l'alcalinité dans un écosystème forestier tropical humide* (C GRIMALDI, INRA, Rennes), présenté par C GRIMALDI,

- *Dynamique anionique et mobilisation des ions H et Al après application de fertilisants magnésiens à un sol forestier acide* (Q PONETTE, INRA, Champenoux et JE DUFEY, UCL, Louvain-la-Neuve), présenté par Q PONETTE.

Ces trois exposés ont bien montré l'intérêt de la notion d'alcalinité (ou d'acidité) dans la compréhension de la dynamique des écosystèmes naturels, et son importance dans le déterminisme du pH de la solution du sol. Ils ont en particulier souligné, d'une part le rôle joué par les minéraux du sol sur le pH de sa solution, d'autre part le rôle joué par les matières organiques dans le bilan d'alcalinité et la mobilité des éléments minéraux du sol. Ce dernier point sera repris et développé l'après-midi par le groupe du CPB de Nancy, représenté par JP BOUDOT et J ROULLER.

L'après-midi a été consacré à des aspects plus méthodologiques. Cette session, présidée par Benoît JAILLARD, a compris 3 exposés:

- *Méthodologie pour la spéciation de Al dans les eaux naturelles. Applications aux sols et aux eaux naturelles* (JP BOUDOT, D MERLET, J ROULLER et O MAITAT, CNRS, Vandoeuvre-les-Nancy), présenté par JP BOUDOT,

- *L'aluminium dans la solution du sol: étude des conditions d'extraction au laboratoire, effet de l'humidité des échantillons* (D BABRE et C BREYSSE, CIRAD Montpellier, et J VILLARET, Département de Chimie, IUT Montpellier), présenté par P FALLAVIER.

- *Qualité de trois appareils de terrain (Horiba-pH, Horiba-conductivité, Merck RQFlex) pour la détermination du pH, de la conductivité, des teneurs en NO_3^- et NH_4^+* . (D BABRE, CIRAD Montpellier, et C FAIN, Département de Chimie, IUT Montpellier), présenté par D BABRE.

Plusieurs des exposés traitant de la dynamique de Al dans les eaux naturelles et les sols, une discussion s'est engagée sur le problème pratique d'évaluation de la phytotoxicité des eaux ou des sols, compte-tenu des connaissances mais surtout des méconnaissances dont nous font part les meilleurs spécialistes de la chimie de l'aluminium. Si elle n'a pas apporté de réponse à la question posée, cette discussion a eu le mérite de bien mettre en évidence le malaise qu'éprouvent les chercheurs contraints dans la pratique d'utiliser des outils ou des concepts dont ils perçoivent fort bien les faiblesses théoriques et les limites pratiques.

Cette réunion du GRESSAP s'est terminée sur le traditionnel *Questions diverses et objectifs du groupe pour 1996*, animé par Benoît JAILLARD. Il a d'abord été l'occasion d'annoncer une information qui nous touche tous, le départ à la retraite prévu pour cette fin d'année 1995 de Jean François VIZIER, directeur de Recherche à l'ORSTOM et responsable du laboratoire d'Etude du Comportement des Sols cultivés de Montpellier. Au nom de tous les participants, nous tenons ici à lui témoigner notre reconnaissance pour avoir assumé depuis 1988 l'animation et le développement du GRESSAP.

Par ailleurs, Roland POSS, autre animateur du groupe, annonçait son départ imminent pour la Thaïlande pour un séjour d'une durée de 3 ans. Il est clair que l'équipe d'animation devra donc être renouvelée et renforcée d'ici l'automne 1996.

Enfin, une discussion sur la préparation de la réunion 1996 a fait ressortir 3 thèmes d'intérêt:

- rôle des Etres vivants sur la composition de la solution du sol,
- relation entre avancées des connaissances en chimie minérale et évolution des méthodes de diagnostic en Agronomie et Science du Sol,
- problèmes de prélèvement, conditionnement et conservation des échantillons d'eau et de sol en vue de leurs analyses.

Ces thèmes viennent s'ajouter à ceux proposés précédemment, à savoir:

- la solution du sol: méthodes d'extraction, problèmes d'échantillonnage, biais méthodologiques et représentativité,
- modélisation des transferts d'eau et de solutés dans les sols: échelles d'investigation, structure des modèles, problèmes de validation et limites de l'approche numérique,
- structure et organisation des sols: caractérisation, évolution, relations avec les propriétés physico-chimiques et l'activité biologiques des sols,
- la matière organique des sols: définition, caractérisation, rôle sur le fonctionnement hydrique et physico-chimique des sols.

B.J., R.P., J.F.V., Montpellier, Octobre 1995

RESUME DES COMMUNICATIONS

- Quelques considérations sur les notions de pH et d'alcalinité ainsi que sur le bilan acido-basique des échanges minéraux/solution/plantes (V. VALLES, INRA Avignon).
- Effet de la production d'acidité par oxydation de la pyrite sur la végétation et l'érosion dans le bassin versant du Rio Bocono - Andes Venezueliennes (M. CORNIELES et V. VALLES, INRA Avignon).
- Influence de la végétation sur l'alcalinité et le pH en milieu tropical humide (C. GRIMALDI, INRA Rennes).
- Dynamique anionique et mobilisation des ions H et Al après application de fertilisants magnésiens à un sol forestier acide (Q. PONETTE* et J.E. DUFÉY**, * INRA Champenoux, ** Université Catholique de Louvain).
- Méthodologie pour la spéciation de l'Al dans les eaux naturelles. Application aux sols et aux ruisseaux acides (J.P. BOUDOT, D. MERLET, J. ROUILLER, O. MAITAT, CPB/CNRS Vandoeuvre les Nancy).
- L'aluminium dans la solution du sol : étude des conditions d'extraction au laboratoire, effet de l'humidité des échantillons (J. VILLARET*, D. BABRE**, M. BREYSSE**, * IUT Chimie Montpellier, ** CIRAD/GERDAT/URA).
- Qualité de trois appareils de terrain (HORIBA Ph, HORIBA Cond., MERCK RQ Flex), pour la détermination du pH, de la conductivité et des teneurs en NO₃ et NH₄ en solution (C. FAIN*, D. BABRE**, P. CAZEVIEILLE**, M. SZWARC**, * IUT Chimie Montpellier, ** CIRAD/GERDAT/URA).

QUELQUES CONSIDERATIONS SUR LES NOTIONS DE pH ET D'ALCALINITE;
AINSI QUE SUR LE BILAN ACIDO-BASIQUE DES ECHANGES MINERAUX /
SOLUTION / PLANTES

Vincent VALLES**

* INRA Unité de Science du Sol , Domaine St Paul, Site Agroparc, 84914 Avignon
Cedex 9

La notion de pH est ancienne est communément utilisée. Cependant elle recouvre bien des mécanismes.

Dans les solutions naturelles et particulièrement dans la rhyzosphère où les équilibres carbonatés jouent un rôle important, le pH ne dépend pas que de l'acidité ou de l'alcalinité minérales. La pression en CO₂ intervient aussi sur le pH sans pour autant modifier la réserve acide ou alcaline de la solution. Les techniques analytiques simples et la modélisation thermodynamique permettent de faire la part des échanges de protons de l'acidification liée à la modification de la pCO₂. Il est aussi possible de mesurer l'importance de différentes composantes de la réserve alcaline.

D'autre part l'alcalinité d'une solution possède un caractère conservatif.

Aussi, convient-il d'être précis dans la terminologie et de bien maîtriser les différents paramètres lors du calcul du bilan de proton.

Ainsi, la dissolution ou la perte de gaz carbonique, la dissolution de sels d'acides forts et de bases fortes ne modifient pas la réserve alcaline. En revanche la dissolution de sels de bases ou d'acides faibles, l'oxydation de composés dissous ou solides est susceptible d'affecter le bilan de protons. De même, les échanges racines/solution peuvent modifier la réserve alcaline.

mots clef: acidité, alcalinité, pH, pouvoir tampon, échanges de protons, bilans acido-basiques.

Les notions d'acide et de base (lat. acidus) (arabe al kali) sont anciennes puisque connues depuis l'antiquité, mais c'est au 18^{ème} siècle qu'elles se sont précisées. Des savants illustres tels que Arrhénius, Lavoisier,..puis Lewis ont attaché une grande importance à cette notion et ont fait progresser sa définition.

1 LA DIVERSITE DES PROCESSUS INFLUENÇANT LES EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES DANS LES SOLS

Dans le système solution du sol/phases minérales et gazeuse du sol/plante de nombreux mécanismes sont susceptibles d'influer sur les équilibres acido-basiques:

+ processus physico-chimiques abiotiques: entre solution du sol et phases solides:

- dissolution de calcaire: production d'alcalinité carbonatée
- dissolution de feldspaths et précipitation de minéraux argileux: production d'alcalinité
- dissolution de pyrite et production d'acidité
- échanges ioniques entre solution et complexe argilo-humique: (échanges d'ions H_3O^+)
- sorptions/désorption de fonctions OH^- ou H^+ sur des surfaces minérales (d'oxydes par exemple)

+ processus physico-chimiques entre solution et atmosphère du sol:

- dissolution de gaz carbonique et modification de l'activité de H_3O^+
($CO_2 + 2H_2O \rightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$)

+ processus biologiques dans le sol:

- respiration racinaire et respiration des micro-organismes: production de CO_2
- réduction des nitrates (et des sulfates): alcalinisation physiologique des nitrates.

2 LA DIVERSITE DES PARAMETRES ET CONCEPTS PERMETTANT DE QUANTIFIER LES ECHANGES DE PROTONS EST PARFOIS SOURCE DE CONFUSION ENTRE CHERCHEURS.

+ diversité des paramètres et concepts:

Echelle d'acidité, pH, alcalinité, constante d'acidité, pouvoir tampon,....

+ évolutions parfois contradictoires en apparence:

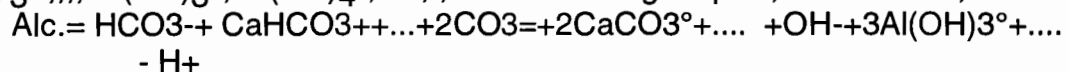
- la présence d'une plante dans la solution du sol induit la respiration qui fait diminuer le pH et l'alcalinisation physiologique qui le fait augmenter.
- un pH stable n'indique pas une absence d'échanges au niveau acido-basique.
- évolution différente des échanges acido-basiques en système ouvert ou fermé par rapport au CO_2

d'où la nécessité de clarifier quelques termes et quelques idées pour pouvoir mieux communiquer.

+ des variables extensives et des variables intensives

- le pH: est l'activité chimique de H_3O^+ en échelle logarithmique (c'est à dire un potentiel chimique); ce n'est pas une réserve d'acidité ou d'alcalinité.

- l'alcalinité est la somme des équivalents de bases faibles susceptibles de réagir avec des ions H_3O^+ . Elle comporte des éléments tels que HCO_3^- , CO_3^{2-} , $CaHCO_3^+$, ..., $Al(OH)_3^0$, $Al(OH)_4^-$,, des anions organiques, des borates,...



L'alcalinité peut se décomposer en alcalinité carbonatée et en alcalinité non carbonatée (alcalinité organique, boratée,..). Elle se dose par titration et fonction de Gran. Cette fonction de Gran, $F(V) = (V_0 + V)10^{-pH}$, représente la quantité de H^+ (en fait son activité) dans la solution en cours de dosage par l'acide. Son extrapolation pour $F(V)=0$ donne le volume V équivalent d'acide qui a été nécessaire pour neutraliser l'alcalinité totale. Un dosage en retour (NaOH) après un bullage qui élimine le CO_2 produit par la neutralisation de l'alcalinité carbonatée permet de doser cette dernière.

L'alcalinité est une réserve (variable extensive) d'anions susceptibles de consommer une fonction alcaline. Elle peut être négative dans le cas des eaux acides (on parle alors d'acidité minérale et non d'alcalinité dans ce cas).

L'alcalinité est constante tant qu'un sels d'acide faible ou de base faible ne précipite pas (ou ne se dissout pas). En particulier lorsque la teneur en CO_2 d'une solution change, la teneur en HCO_3^- et en H^+ change mais l'alcalinité ne change pas.

Ainsi, une eau de sol chargée en CO_2 qui perd du gaz au contact avec l'atmosphère voit son pH augmenter mais son alcalinité est constante. La mesure du pH et de l'alcalinité permet de calculer sa teneur en CO_2 .

Ainsi, une plante qui respire dans le sol chargeant la solution en CO_2 abaisse le pH mais n'augmente pas l'alcalinité. Elle conduit à un enrichissement en HCO_3^- , mais n'accroît pas l'alcalinité carbonatée (par la respiration).

- l'échelle d'acidité permet de comparer la force des acides par leur pK.

le pK est le pH que doit atteindre la solution pour que l'acide présente la même teneur en molécule dissociée qu'en molécule non dissociée.

- le pH est une résultante: on peut obtenir un même pH avec une eau peu acide mais chargée de CO_2 ou bien avec une eau acide faiblement chargée en CO_2 .

Par exemple l'eau pure (alcalinité=0, acidité minérale=0) en équilibre avec l'air ($\log_{10}(pCO_2) = -3.5$) présente un pH de 5.6. Même pH pour une eau chargée de 2.51 micromoles d'un acide fort mais dépourvue de CO_2 .

Ainsi, il est délicat de réaliser des bilans de protons à partir de la seule mesure de pH, sauf en pH très acide. Un système ouvert au CO₂, qui maintient log(pCO₂) constant facilite cette opération de bilan.

EFFETS DE LA PRODUCTION D'ACIDITE PAR OXYDATION DE PYRITE SUR LA VEGETATION ET L'EROSION DANS LE BASSIN VERSANT DU RIO BOCONO (ANDES VENEZUELIENNES)

Mirla CORNIELES* et Vincent VALLES**

* Ministère de l'Environnement et des Ressources Renouvelables, Caracas, Venezuela et INRA Unité de Science du Sol , Domaine St Paul, Site Agroparc, 84914 Avignon Cedex 9

** INRA Unité de Science du Sol , Domaine St Paul, Site Agroparc, 84914 Avignon Cedex 9

L'oxydation de la pyrite est un mécanisme bien connu responsable de la production d'acidité et peut être éventuellement couplé à la dénitrification. Dans les sols peu tamponnés au niveau acido-basique, la production d'acidité conduit à des pH extrêmement bas puisqu'ils atteignent 3 voire moins.

Dans le bassin versant du rio Bocono (Andes Vénézuéliennes) ce processus conduit à des pH de l'ordre de 2.7. Cette acidité conduit à une solubilisation importante de l'aluminium et accessoirement du fer. La végétation, particulièrement affectée par ces caractéristiques chimiques est quasiment absente malgré le climat tropical propice à la production d'une biomasse élevée. Le sol, soumis aux orages tropicaux est alors érodé et la roche mère pyriteuse se retrouve proche de la surface. Ainsi, le processus d'acidification se développe jusque en surface interdisant toute germination.

A l'opposé l'altération des roches cristallines situées dans le reste du bassin conduit à la production d'eaux alcalines. Le mélange des eaux acides réductrices et riches en métaux avec les eaux alcalines oxydantes provoque la précipitation spectaculaire de gels d'aluminium et d'oxydes ferriques.

Au delà de la dynamique des métaux dans ces eaux hyper-acides, une campagne de prélèvements a été réalisée afin d'étudier le comportement des terres rares dans ces milieux.

mots clef: acidité, toxicité, aluminium, pyrite, érosion.

Introduction

Sols acides font l'objet de nombreuses études (sols tropicaux d'altération latéritiques, sols de savanes ou sols des zones tempérées: sols lessivés acides sols podzoliques). Les sols hyper-acides sont moins fréquents et moins connus. Les plus étudiés sont les sols de mangroves à sulfato-réduction. Il s'agit de sols de zones littorales avec faibles pentes.

Dans le cadre d'une étude sur le transport d'eau, d'éléments dissous et de Matières En Suspensions dans un bassin versant, une zone hyper-acide est apparue comme responsable d'une part importante de l'érosion. Une étude spécifique débute et la communication va faire une synthèse des observations de terrain.

objectifs et plan de la communication:

- description d'une zone continentale hyper-acide,
- description des processus observés au niveau local de la chimie et des interactions avec la végétation
- description des conséquences environnementales régionales des interactions sol/plante en milieu hyper-acide

Description de la zone d'étude:

- localisation:

La zone étudiée se situe dans les Andes vénézuéliennes, dans le bassin versant de la rivière Bocono et couvre 1 200 km². Les zones les plus acides sont localisées autour de l'agglomération de Niquitao.

- surface affectée:

La cartographie des zones affectées a permis d'estimer la surface affectée à environ 180 km² dans ce bassin versant, mais des sols comparables ont été observés à l'extérieur du bassin.

- une distribution non aléatoire: des grandes taches hyperacides sont localisées au voisinage de la grande faille de Bocono et concernent des zones sédimentaires. Les observations montrent des taches hyper-acides et une acidité moins extrême en périphérie de ces zones.

- mécanisme invoqué: altération de lutites noires riches en pyrites et de brèches charbonneuses

Si la bibliographie est assez abondante sur les mécanismes d'altération de la pyrite et son effet sur l'acidité, les travaux concernant les fortes acidités liées aux brèches charbonneuses sont moins fréquents.

Description des mécanismes à l'échelle locale:

- ordres de grandeur de l'acidité.

Les pH de terrain sont compris dans la fourchette 2.3 à 3.0, avec des pH avoisinant 5 en périphérie des taches hyperacides.

Les graphiques de la fonction de Gran indiquent une acidité minérales (alcalinité totale négative) et égale à 10^{-pH} ; le pH est constant sur les différentes saisons, ce qui montre la régularité de ce phénomène.

-solubilisation de l'aluminium:

Les phénomènes de toxicité sur la végétation, tant naturelle que les cultures, sont évidents.

La particularité des eaux hyper-acides est la teneur très élevée en aluminium dissous qui conduit à la formation de gels blancs en surface des sols et dans les écoulements d'eau. Ils sont abondants lors des mélanges entre eaux hyper-acides (pH=2.3) et les eaux moins acides (pH=5). Des études menées en Espagne, en Aragon, montrent que ces gels sont habituellement constitués de sulfate d'aluminium avec des traces d'éléments peu fréquents dans les sols (thorium, terres rares).

- toxicité aluminique et acidité extrême induisent une quasi-absence de végétation et appauvrissement de la diversité biologique. Le sol est dénudé dans les secteurs hyper-acides.

- effet d'auto-accélération et dégradation difficilement réversible:

Lorsque la végétation naturelle est maintenue, l'altération des pyrites se déplace en profondeur d'année en année libérant du sol acide (mais pas hyper-acide) en surface. Une culture ou la présence de végétation naturelle protectrice est possible. Mais s'il y a déforestation, les pluies tropicales induisent une érosion importante décapant la couche superficielle moins acide. La zone pyriteuse, siège de la production d'acidité, se retrouve près de la surface ce qui interdit toute végétation. L'érosion est d'autant plus forte et le retour vers la situation initiale est impossible.

Implication environnementales à l'échelle régionale:

- l'absence de végétation liée à l'acidité conduit à une accélération de l'érosion et les conséquences sur l'aval sont importantes. On observe après chaque pluie un recouvrement des routes (plusieurs mètres) par les sédiments. De plus le barrage important situé à l'aval présente un ensablement très rapide depuis sa création 10 ans auparavant. Sa viabilité est compromise à brève échéance sans possibilité de le vider.

- détérioration des ouvrages d'assainissement et destruction des dalles portant les maisons. L'eau hyper-acide dissout le béton des canaux. La destruction des dalles supportant les maisons et l'érosion conduit à la destruction des habitations dans toute la zone.

- non potabilité de l'eau de par son goût. A pH 2.3 les eaux très toxiques ont un goût acide marqué et sont impropres à la consommation.

- effet sur les cultures (bananiers, canne à sucre, caféier,..) on observe une zonation de la végétation directement dépendante de la zonation de l'acidité:

- + au centre des zones hyper-acides, le sol est presque nu, 2 à 3 espèces végétales seulement peuvent être observées (fougère, graminée, orchidée éparses): l'agriculture est impossible

- + sol peu couvert avec quelques arbustes et cultures rachitiques au contact avec une zone acide périphérique

- + sol couvert mais cultures affectées en zone acide périphérique

Conclusion:

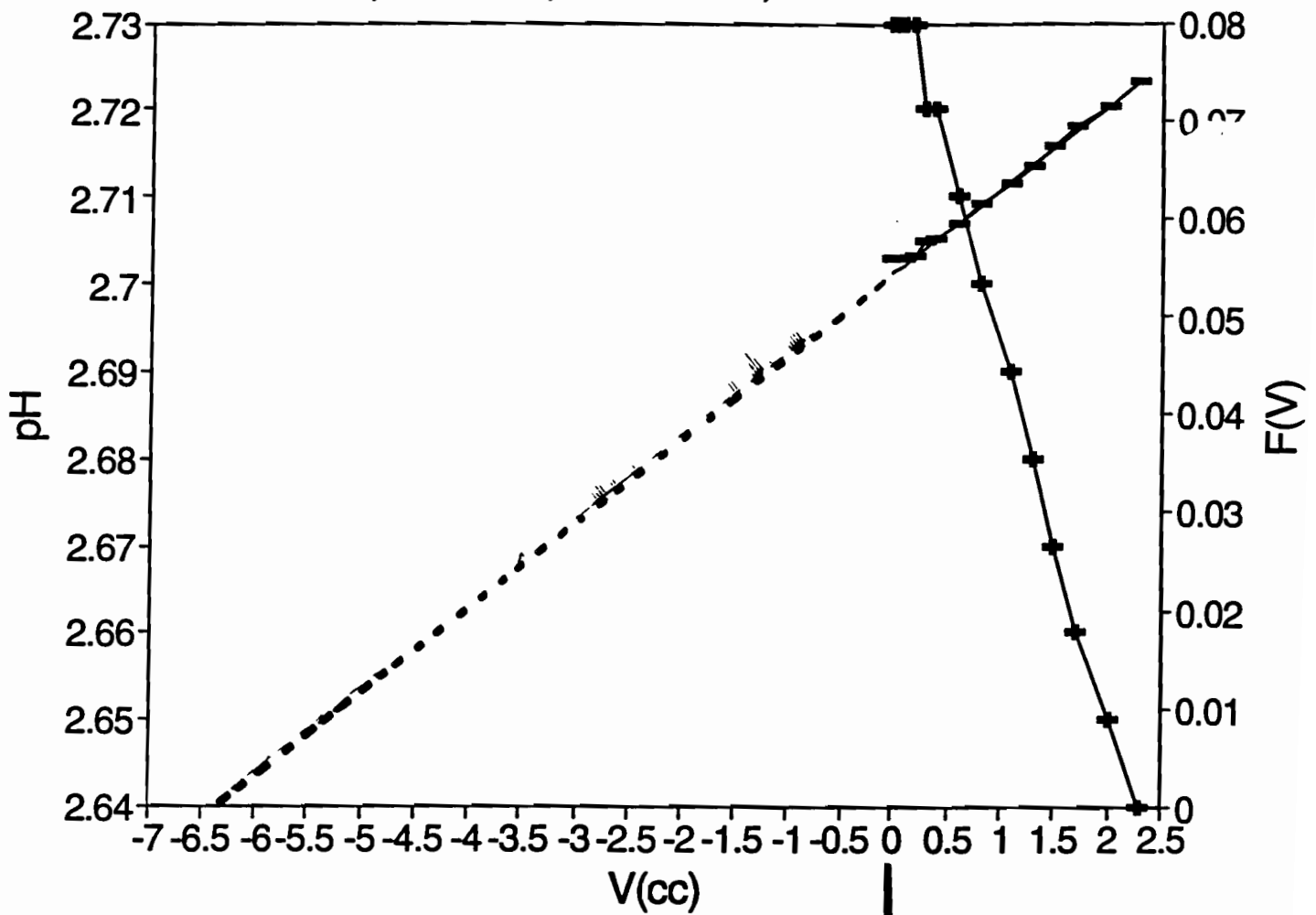
Ces observations de terrain ont montré l'importance du phénomène dans son intensité et son extension.

Ils mettent en évidence les difficultés de récupération de ces zones et des études spécifiques doivent être menées. En effet, les techniques de submersion des sols sulfatés acides de mangroves ou le chaulage paraissent bien difficiles à appliquer dans ce contexte montagnard.

Ce travail montre aussi l'originalité de ces sols par rapport aux sols sulfatés acides des zones littorales tropicales (pas de sel, pas de variations saisonnières, processus plus marqués, agronomie type de cultures très différents, présence de pentes et impact sur l'érosion)

Il ouvre des thématiques scientifiques intéressantes sur la chimie de la solution du sol: comportement des terres rares par exemple: Une campagne de prélèvements a été réalisée à cette fin, pour effectuer aussi une comparaison avec le comportement des terres rares dans les eaux hyper-acides aragonaises.

S7; $V_0=30\text{cc}$; $\text{HCl}=0.01\text{N}$; $\text{NaOH}=0.1\text{N}$



2,12 meq/l

acidité minérale.

Influence de la végétation sur l'alcalinité et le pH en milieu tropical humide

Catherine GRIMALDI, INRA Science du Sol, RENNES

Rappels sur l'alcalinité d'une solution :

1ère définition : somme des espèces titrables par un acide fort - (H⁺)

En milieu acide, certaines espèces sont négligeables :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(Alc)} = (\text{HCO}_3^-) + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + 2 [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + 2 [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^+] + (\text{RCOO}^-) \\ + 3 [\text{Al}(\text{RCOO})_3] - (\text{H}^+) \end{array} \right. \quad \text{(liste non exhaustive),}$$

Cette définition, associée à l'équation d'électroneutralité :

$$(\text{Na}^+) + (\text{K}^+) + 2 (\text{Ca}^{2+}) + 2 (\text{Mg}^{2+}) + (\text{H}^+) + 3 (\text{Al}^{3+}) + 2 [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + 4 [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] \\ + 2 (\text{Fe}^{2+}) + [\text{Fe}(\text{OH})^+] + (\text{NH}_4^+) - (\text{HCO}_3^-) - (\text{RCOO}^-) - (\text{Cl}^-) - (\text{NO}_3^-) - 2 (\text{SO}_4^{2-}) = 0 \quad ==>$$

2ème définition : somme des cations - somme des anions «minéraux» (d'acides forts)

$$\text{(Alc)} = (\text{Na}^+) + (\text{K}^+) + 2 (\text{Ca}^{2+}) + 2 (\text{Mg}^{2+}) + 3 (\text{Al}^{3+}) + 3 [\text{Al}(\text{OH})^+] + 3 [\text{Al}(\text{OH})_2^+] \\ + 6 [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] + 3 [\text{Al}(\text{RCOO})_3] + 2 (\text{Fe}^{2+}) + 2 [\text{Fe}(\text{OH})^+] + (\text{NH}_4^+) - (\text{Cl}^-) - (\text{NO}_3^-) - 2 (\text{SO}_4^{2-}) \\ ==>$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(Alc)} = (\text{Na}^+) + (\text{K}^+) + 2(\text{Ca}^{2+}) + 2(\text{Mg}^{2+}) + 3(\text{Al})_t + 2(\text{Fe})_t + (\text{NH}_4^+) - (\text{Cl}^-) - (\text{NO}_3^-) - 2(\text{SO}_4^{2-}) \end{array} \right.$$

L'alcalinité de la solution dépend donc des échanges d'éléments nutritifs entre la solution et la végétation (K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, étant les plus importants) : au niveau des racines, l'absorption en excès des cations sur les anions se traduit par une diminution de l'alcalinité. Celle-ci augmente à nouveau lorsque ces cations sont libérés en retour en excès sur les anions, par exemple lors de la décomposition de matière organique.

Le pH évolue, quant à lui, de manière plus complexe : il dépend en particulier de la nature des acides faibles ou des anions associés, présents en solution, qui influencent le pouvoir tampon de la solution.

L'exemple présenté ici a pour cadre une forêt primaire sur sols ferrallitiques en climat tropical humide (Guyane française : site expérimental ECEREX). La forêt représente une biomasse importante où se déroule, dans sa quasi totalité, le cycle des éléments nutritifs. Dans le sol, les échanges et les réactions minérales, pouvant libérer ces éléments, sont par contre limités.

Résultats : évolution de la composition chimique des eaux :

- des pluies aux pluviollessivats (Fig. 1) : on observe une forte libération de K^+ associé à des anions organiques ; l'alcalinité dans les pluies est faiblement positive et augmente dans les pluviollessivats ;

- des pluviollessivats aux eaux lessivant la litière (Fig. 2) : les cations (surtout Na^+) sont toujours libérés en excès sur les anions minéraux, le complément de charges négatives étant assuré par les anions organiques. Mais une partie importante des cations est déjà recyclée par la végétation (net pour K^+) et les H^+ libérés en échange servent à reprotoneer les anions organiques. Les eaux de ruissellement ont ainsi une alcalinité positive et un pH assez bien tamponné autour de 4,6 à 4,8 indiquant la présence d'anions et d'acides organiques associés, de pKa proche de ces valeurs ;

- les eaux de nappe (Fig. 3) : prélevées hors épisode pluvieux entre 1 et 5 m de profondeur dans un matériau composé essentiellement de kaolinite, quartz et oxydes de fer ; sodium et chlorure dominant largement, l'excès de Cl^- sur Na^+ étant compensé par des H^+ donnant un pH compris entre 4 et 4,5 ; l'alcalinité est négative; les autres cations et anions ont des concentrations de quelques $\mu mol/l$. Ces eaux témoignent de l'efficacité du recyclage des éléments nutritifs par la végétation. Leur acidité est a priori expliquée par l'absorption en excès des cations sur les anions par les racines, qui se traduit par une diminution de l'alcalinité et du pH.

Eaux de nappe (n=30)

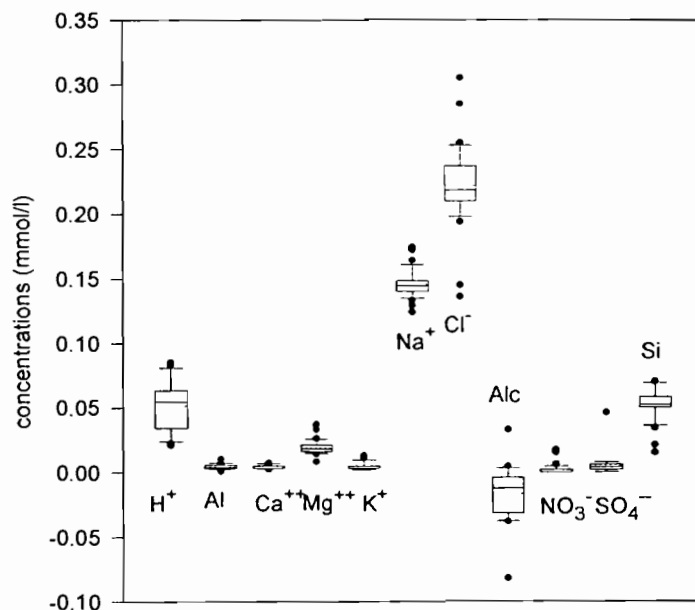
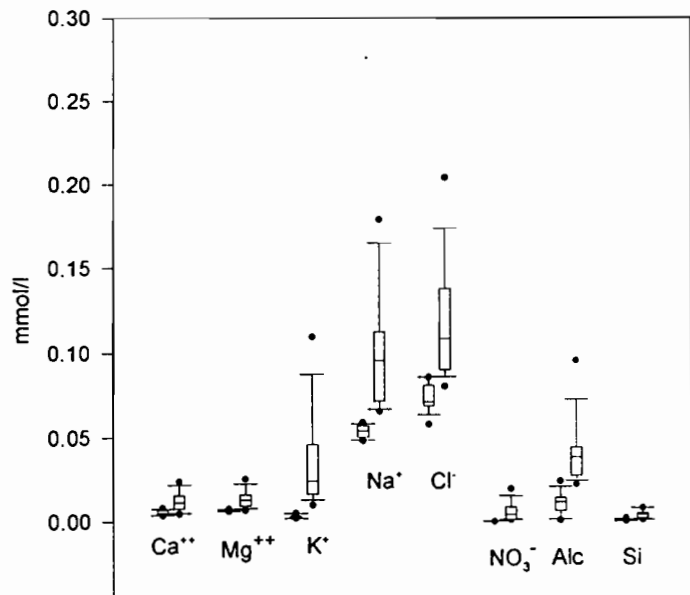


Figure 3

Cependant, à une échelle de temps suffisante pour prendre en compte le turnover complet de la végétation,
Apports. atm. + ΔSol + $\Delta Biomasse$ + $\Delta Mat. Org.$ = Exportations par les eaux
 \downarrow \downarrow
(Alc) > 0 (Alc) > 0

Comparaison pluies (n=13) / pluviollessivats (n=28)
8 janvier 1993



Comparaison pluviollessivats (n=16) / eaux de surface (n=62)
Crue du 24 mai 92 Bassin B

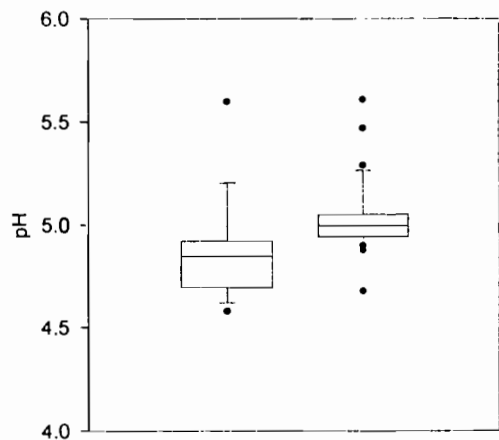
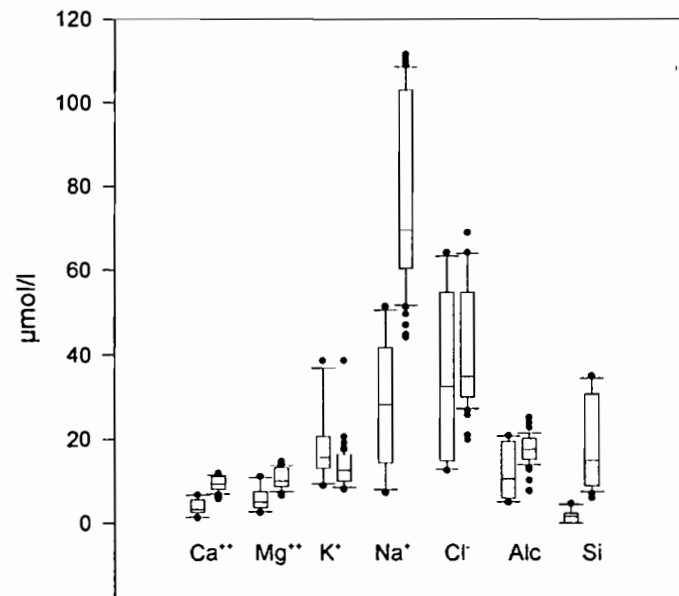


Figure 1

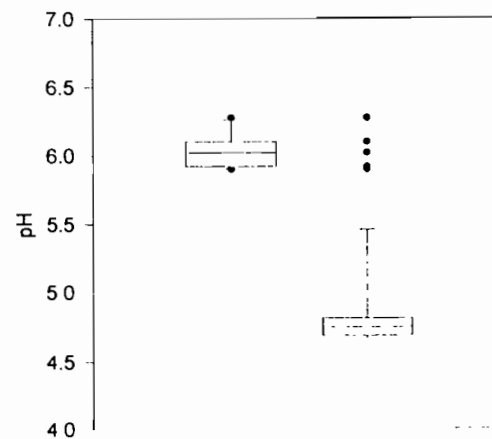


Figure 2

Pour une végétation à l'équilibre, Δ Biomasse ~ 0 et Δ Mat. Org. ~ 0 . Les exportations par les eaux des cations et anions minéraux, donc aussi de l'alcalinité, doivent être compensées par les apports atmosphériques et les dissolutions des minéraux du sol. Globalement, les eaux quittant cet écosystème forestier devraient donc avoir une alcalinité positive. Il faut en fait distinguer les eaux d'écoulement superficiel qui exportent un excès de cations par rapport aux anions «minéraux» (alcalinité positive) et qui représentent ici jusqu'à 30% de l'écoulement total (ROCHE, 1982), et les eaux de nappe à alcalinité négative. Une alcalinité négative diminue encore par évapotranspiration et la baisse du pH peut être accentuée par la libération de CO_2 au niveau des racines.

Ainsi, une végétation à l'équilibre comme la forêt tropicale peut acidifier progressivement le sol en profondeur. Cette acidification favorisant la dissolution de kaolinite explique peut-être l'existence de magasins de nappe sableux à quelques mètres de profondeur, fréquemment observés en Guyane (VEILLON, 1990).

Cette étude met en évidence l'intérêt de l'alcalinité pour paramétrer les échanges de cations et d'anions minéraux entre la végétation et la solution. Ces échanges nous renseignent sur les flux de protons liés à la nutrition végétale plus que l'évolution du pH, qui dépend aussi des réactions acidobasiques se produisant dans la solution elle-même.

Bibliographie :

NILSSON S.I., MILLER H.G. & MILLER J.D., 1982 - Forest growth as a possible cause of soil and water acidification : an examination of the concepts. *Oikos* 39, 40-49.

ROCHE M.-A., 1982 - Comportements hydrologiques comparés et érosion de l'écosystème forestier amazonien à ECEREX, en Guyane. *Cah. ORSTOM, sér. Hydrol.*, vol. XIX, n°2, 81-105.

VEILLON L., 1990 - Sols ferrallitiques et podzols en Guyane septentrionale. *Th. Univ. Paris VI*, 191 p.

Dynamique anionique et mobilisation des ions H et Al après application de fertilisants magnésiens à un sol forestier acide

Q. PONETTE* & J.E. DUFEY

Université Catholique de Louvain, Soil Science Laboratory, Place Croix du Sud 2/10, 1348

*Louvain-la-Neuve, Belgique et *INRA, Cycles Biogéochimiques, 54280 Champenoux, France*

Des apports de dolomie, de kiesérite ou d'un mélange CaCO_3 +kiesérite ont été réalisés sur des colonnes de sol (Oe, Oe/Oa, Oe/Oa/A11, Oe/Oa/A11/A12) reconstruites au départ d'un profil de sol brun acide forestier sous épicéa commun (*Picea abies* (L.) Karst.). Les apports et sorties en solution ont été suivis durant trois séquences incubation (20°C) / percolation (4°C, solution de pluviolessivat reconstituée).

Les anions SO_4^{2-} issus de la kiesérite sont rapidement exportés des différentes colonnes (Fig. 1). A l'exception de l'horizon Oe traité avec le mélange CaCO_3 +kiesérite, la redistribution initiale des SO_4^{2-} s'accompagne d'une diminution importante mais transitoire du pH par rapport au témoin (Fig. 2). La migration des anions $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ apportés par les amendements est très limitée, avec des augmentations de pH confinées aux percolats sous les deux horizons superficiels.

L'apport de dolomie entraîne une augmentation de la nitrification nette dans tous les types de colonnes relativement au témoin, dès le second cycle incubation (Fig. 3). L'apport de kiesérite ou du mélange CaCO_3 +kiesérite en revanche, diminue initialement la nitrification nette. Dans les colonnes comportant un horizon A11 et/ou A12, l'effet dépressif des SO_4^{2-} sur la production nette des NO_3^- est temporaire. Le chaulage augmente la mobilisation du carbone organique sous les deux horizons superficiels (Fig. 4). La charge organique, calculée par régression linéaire entre le déficit de charge et la concentration en carbone organique dissous augmente de 0,09 dans les couches Oe/Oa à 0,15 $\mu\text{mol}/\mu\text{mol C}$ dans l'A12. La contribution des anions organiques et de la nitrification nette à la mobilisation cationique totale s'accroît de l'Oe à l'A12. Au niveau de l'horizon A12, la mobilisation des anions organiques et la nitrification nette représentent entre 11,1% (traitement kiesérite) et 33,5% (traitement dolomie) des transferts cationiques totaux.

La redistribution des anions SO_4^{2-} apportés par la kiesérite et l'éluion des anions provenant de sources internes s'accompagnent d'une augmentation de la mobilisation des ions H/Al, avec d'autres cations (Fig. 5). Au niveau des horizons Oe et Oa, les concentrations totales en Al sont fortement corrélées à la teneur en carbone organique dissous (Fig. 6). Au niveau des horizons A11 et A12, les teneurs totales en Al tendent à diminuer exponentiellement avec l'augmentation du pH.

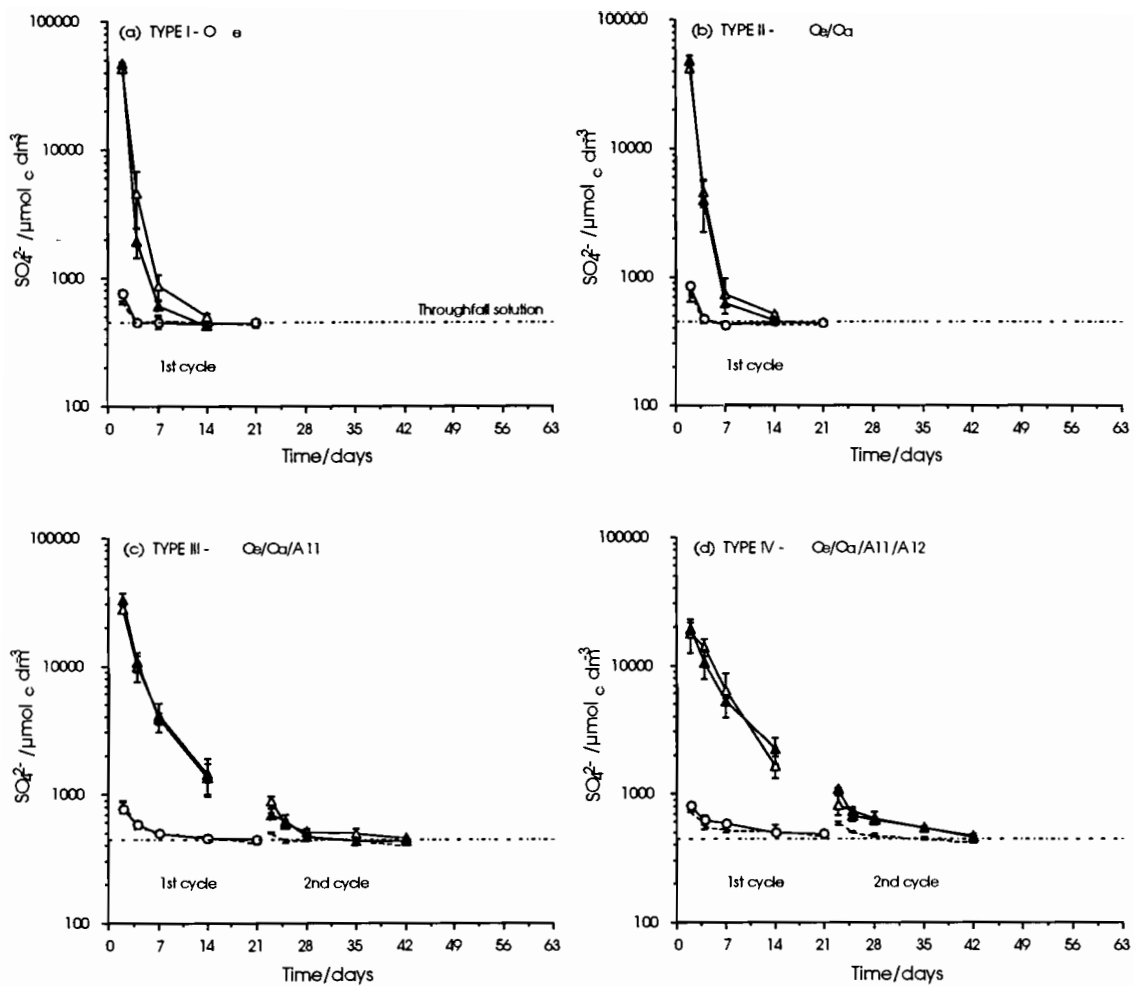


Fig. 1. Temporal variation of SO_4^{2-} concentrations in the leachates from type I (a), type II (b), type III (c) and type IV (d) columns. (---), control; (\circ), dolomite; (\triangle), CaCO_3 +kieserite; (\blacktriangle), kieserite. Vertical bars are standard deviations of the replicates.

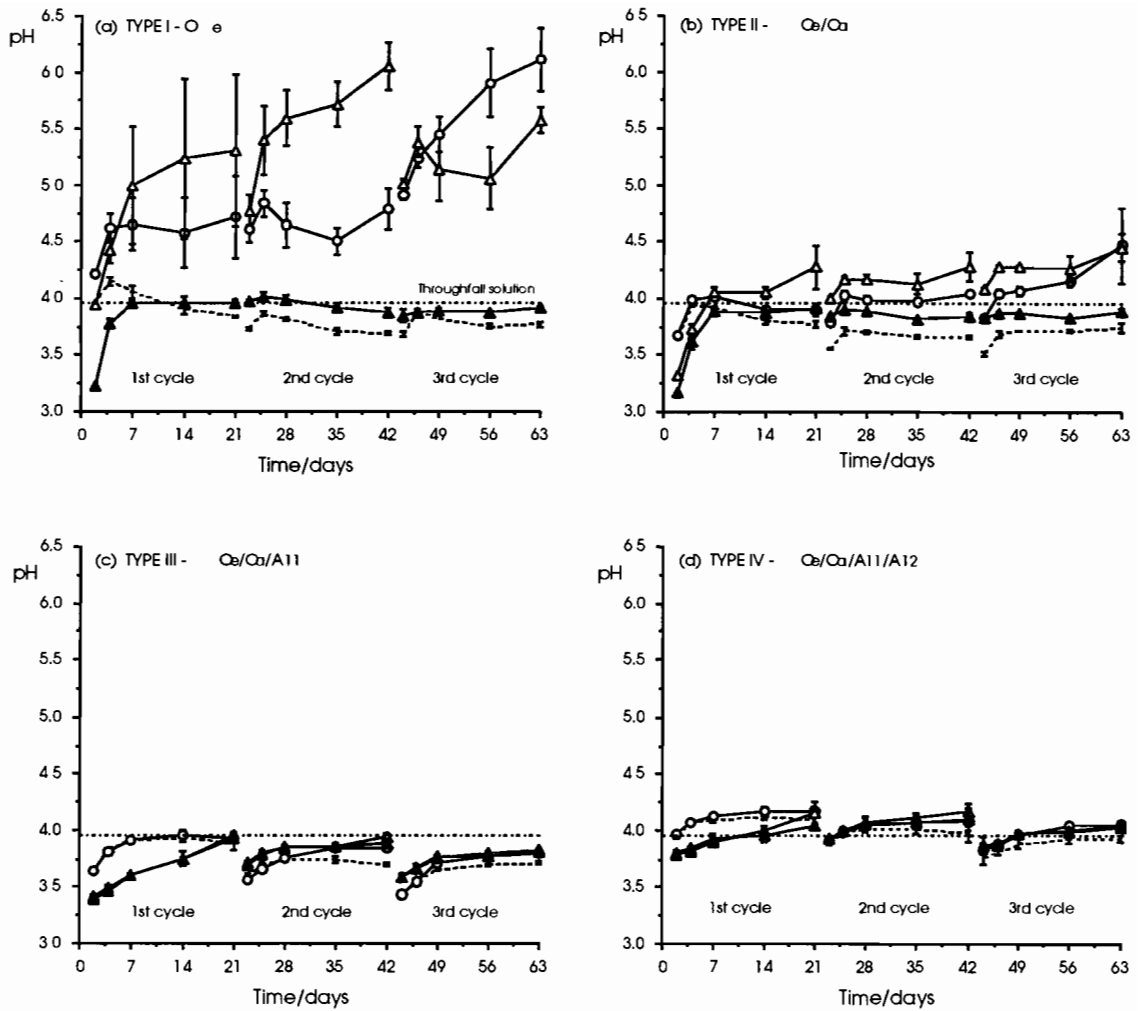


Fig. 2. Temporal variation of pH in the leachates from type I (a), type II (b), type III (c) and type IV (d) columns. (----), control; (○), dolomite; (△), CaCO₃+kieserite; (▲), kieserite. Vertical bars are standard deviations of the replicates.

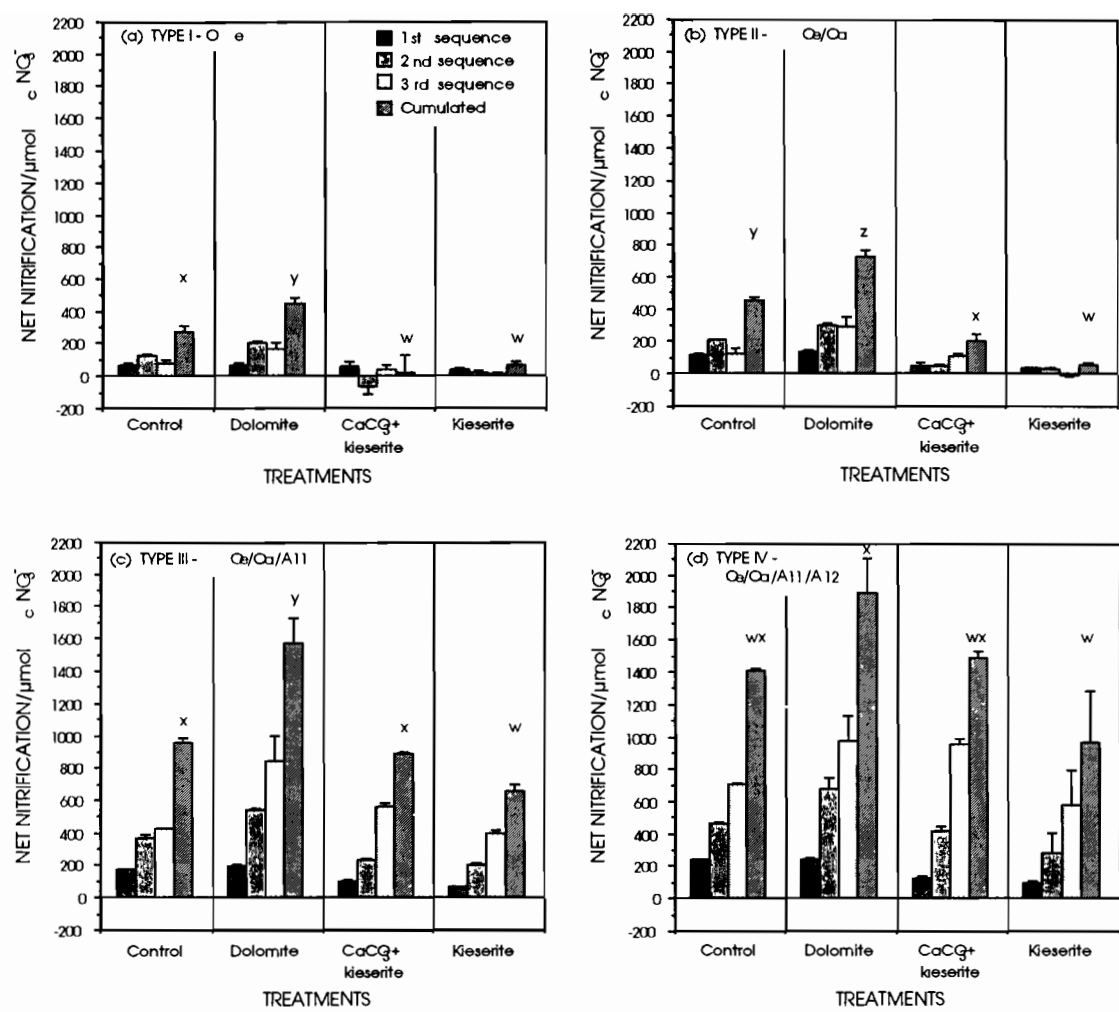


Fig. 3. Net nitrification (NO_3^- output minus NO_3^- input) in (a) type I, (b) type II, (c) type III and (d) type IV columns. ■, 1st, ▨, 2nd, □, 3rd incubation/leaching sequences; ▩, cumulated net nitrification over the three sequences. Dashed bars without common letters differ significantly at $P < 0.01$, using Duncan new multiple range test; w, x, y, z compare treatment means within a single column type. Vertical bars are standard deviations of the replicates.

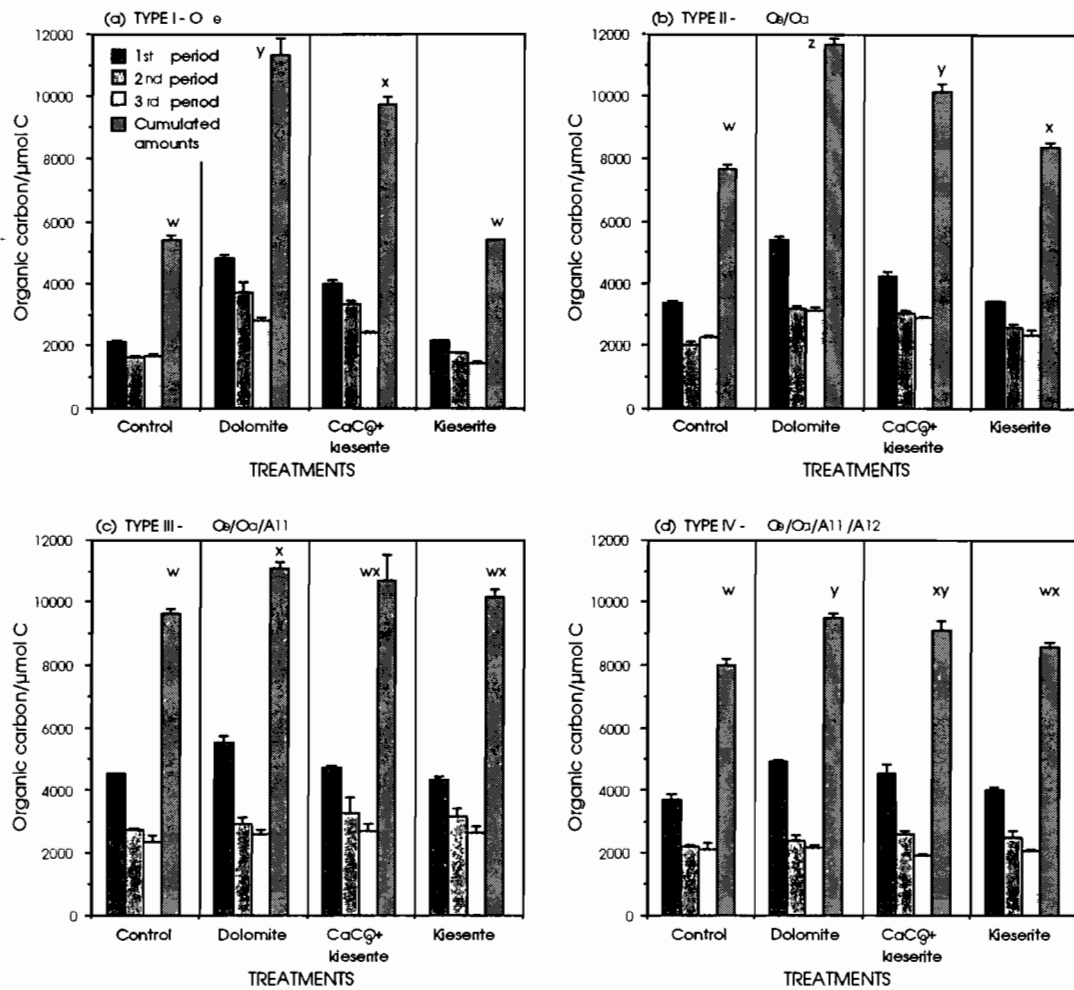


Fig. 4. Organic carbon leaching from (a) type I, (b) type II, (c) type III and (d) type IV columns. ■, 1st, ▨, 2nd, □, 3rd leaching periods; ▩, cumulated organic carbon leaching over the three periods. Dashed bars without common letters differ significantly at $P < 0.01$, using Duncan new multiple range test; w, x, y, z compare treatment means within a single column type. Vertical bars are standard deviations of the replicates.

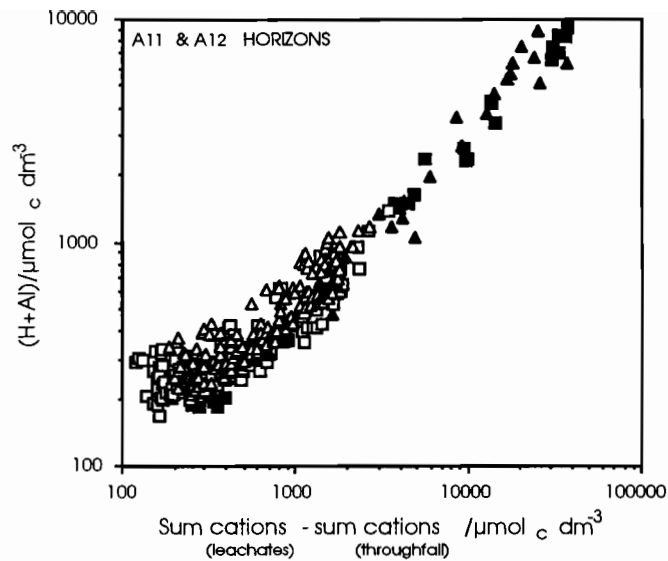


Fig. 5. Relationships between the sum of H+Al concentrations and the excess of cations in leachates over cations in throughfall. (■, ▲), kieserite and CaCO₃ + kieserite, 1st leaching period; (□, △), other treatments or cycles. (■, □), A11 horizon; (▲, △), A12 horizon.

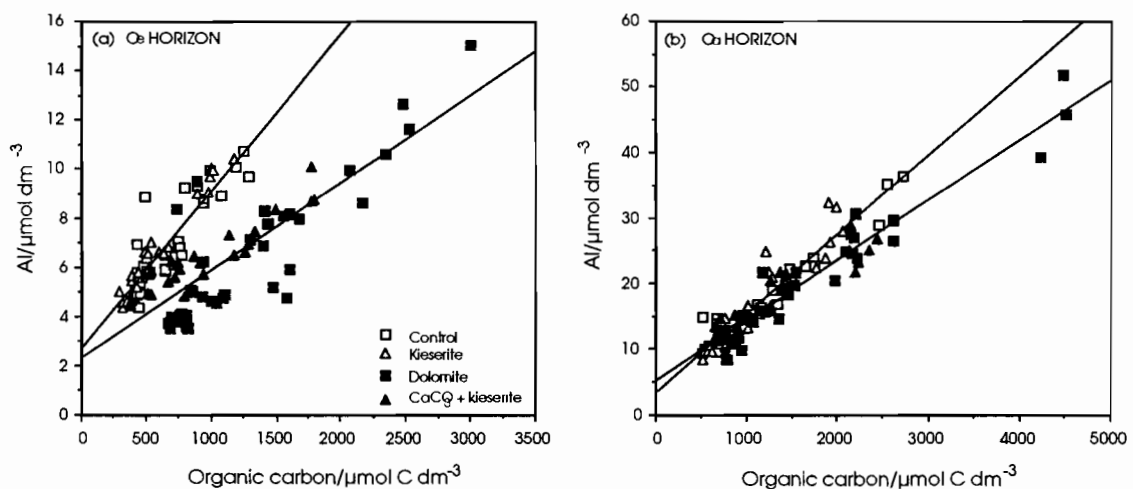


Fig. 6. Relationships between total Al and organic carbon concentrations in the leachates from (a) the Oe and (b) the Oa horizons. □, control, 3 leaching periods; △, kieserite, leaching periods 2 & 3; ■, dolomite, 3 leaching periods; ▲, CaCO₃ + kieserite, leaching periods 2 & 3. (a) (□, △), $y = 2.69 + 6.40 \times 10^{-3} x$, $r^2 = 0.838$, $n = 58$; (■, ▲), $y = 2.34 + 3.55 \times 10^{-3} x$, $r^2 = 0.716$, $n = 60$. (b) (□, △), $y = 3.37 + 1.21 \times 10^{-2} x$, $r^2 = 0.918$, $n = 60$; (■, ▲), $y = 5.30 + 9.16 \times 10^{-3} x$, $r^2 = 0.924$, $n = 60$.

Méthodologie pour la spéciation de l'Al dans les eaux naturelles

Application aux sols et aux ruisseaux acides

Jean-Pierre Boudot, Denis Merlet, James Rouiller et Ouafae Maitat

Centre de Pédologie Biologique, UPR 6831 du CNRS associée à l'Université de Nancy I, 17 rue Notre-Dame des Pauvres, F-54501 - Vandoeuvre-Les-Nancy Cédex

Connaître la distribution de l'Al présent en solution dans la solution des sols sous ses différentes formes chimiques est fondamental si l'on veut apprécier sa toxicité réelle. En effet, cet élément se combine avec de nombreux ligands pour former certaines espèces chimiques, dont seules certaines sont toxiques pour la végétation. On se reportera à une publication récente⁽¹⁾ pour avoir une vue synthétique sur cette question. La toxicité des espèces Al^{3+} , $AlOH$, $Al(OH)_2$, $Al(OH)_4$ et $AlSO_4^+$ peut être admise, même si de nombreuses contradictions subsistent dans la littérature. D'après un calcul de spéciation effectué sur certaines données^(2,3), il convient en outre d'admettre que les monomères et dimères Al-Si sont toxiques (au moins pour le coton et le soja), alors que ni les plus gros polymères Al-Si, ni les monomères, dimères et polymères Al- PO_4 ne semblent l'être. Nous résumons dans le tableau 1 les principales espèces d'Al pouvant être rencontrées dans les sols, ainsi que leur pouvoir de toxicité.

Tableau 1 - Spéciation et toxicité de l'aluminium vis à vis de la végétation

Espèces	Toxicité	Log β^*	$\Delta H,^\circ$ (enthalpie de la réaction) (Kcal/mole)	Références thermo.
Al^{3+}	+			
$AlOH^{2+}$	+	-5	11.490	(4)
$Al(OH)_2^+$	+	-10.1	26.904	(4)
$Al(OH)_3^0$	-	-16.8	39.893	(4)
$Al(OH)_4^-$	+ (indirecte)	-22.7	46.934	(4)
$Al_2(OH)_2^{4+}$?	-7.7	18.700	(5)
Polymères Al_{13}	+	-127	278.800	(6)
$AlSO_4^+$	+	3.5	2.294	(4)
$Al(SO_4)_2^-$	-	5	3.107	(4)
Polymères Al- SO_4	-	inconnu	inconnue	-
AlF^{2+}	-	7	1.061	(4)
AlF_2^+	-	12.7	1.979	(4)
AlF_3^0	-	16.8	2.161	(4)
AlF_4^-	-	19.4	2.199	(4)
AlF_6^{2-}	-	20.6	1.840	(4)
AlF_6^{3-}	-	20.6	1.673	(4)
$AlPO_4^0$	- ?	17.28	inconnue	(7)
$AlHPO_4^+$	- ?	19.75	inconnue	(7)
$AlH_2PO_4^{2+}$	- ?	22.65	inconnue	(7)
$Al_2PO_4^{3+}$	- ?	20.68	inconnue	(7)
$Al_2(OH)_2PO_4^+$	- ?	15.30	inconnue	(7)
Polymères Al- PO_4	-	20.3	inconnue	(7)
$AlOSi(OH)_3^{2+}$	+	-0.89	inconnue	(8)
$Al_2(OH)_2OSi(OH)_3^{3+}$	+	-4.84	inconnue	(8)
$Al_2(OH)_2(OSi(OH)_3)_2^{2+}$	+	-6.27	inconnue	(8)
Polym. Al-Si: proto-imogolite	-	-16.8	44.613	(9)
Polym. Al-Si: allophanes	-	-7.1	inconnue	(9)
$AlFulvate^0$	-	8.38	inconnue	(10)
$AlHFulvate^+$	-	13.1	inconnue	(10)
$AlHPO_4Fulvate^{2-}$	-	28.83	inconnue	(11)

* Log de la constante de formation, corrigée à force ionique nulle et à 25 °C quand nécessaire

La méthodologie retenue par notre équipe pour déterminer la spéciation de l'aluminium dans les eaux naturelles^(12,13) repose sur l'optimisation de diverses techniques préexistantes. Une extraction flash de seulement 5 s à la 8-hydroxy-quinoléine + 1,10 orthophénanthroline + chlorhydrate d'hydroxylamine permet d'extraire la totalité de l'aluminium monomérique inorganique plus d'éventuels dimères Al-Si, à l'exception des complexes Al-fluor. La spéciation de ce pool d'Al est déterminée à partir de calculs d'équilibres à l'aide du logiciel MINEQL⁺, après avoir mis sa base de données à jour (tableau 1). La totalité de l'Al monomérique, organique et minéral, ainsi que d'éventuels dimères Al-Si, sont obtenus par chromatographie ionique. La différence existant entre ce pool d'Al et celui extrait par la 8-hydroxy-quinoléine représente l'Al organique et les complexes Al-F, dont les proportions respectives peuvent être estimées avec une approximation acceptable par calculs d'équilibres. L'électrode spécifique au fluor souffre de trop d'interférences pour pouvoir être utilisée. La différence entre l'Al obtenu par chromatographie ionique (colonne Dionex CS3) et l'Al total, obtenu en ICP après acidification des échantillons à analyser, représente l'Al non monomérique (polymères et/ou colloïdes Al-OH, Al-Si, Al-PO₄, Al-SO₄, ...). Pour plus de détails, on se reportera aux références⁽¹²⁾ et⁽¹³⁾.

L'application de cette démarche au cas de 2 sols acides des Vosges permet de constater que l'Al des solutions drainant les horizons éluviaux d'un podzol est essentiellement présent sous forme d'Al organique et de complexes Al-F, et ne fait pas apparaître de risque de toxicité (Index de Toxicité Al (ITA)⁽¹⁾ < 1) (figure 1). Dans le cas d'un sol brun acide par contre (figure 2), on constate qu'une grande partie de l'Al des solutions gravitaires est présent sous forme d'espèces ioniques ou, accessoirement, d'Al complexé aux ligands OH, Si et SO₄. Ceci entraîne l'apparition d'un risque de toxicité (ITA > 1) à de multiples reprises tout au long de l'année.

Références

- (1) Boudot J.-P., Becquer T., Merlet D. and Rouiller J., 1994 - Aluminium toxicity in declining forests: a general overview with a seasonal assessment in a silver fir forest in the Vosges mountains (France). *Annales des Sciences Forestières*, 51: 27-51.
- (2) Li Y.C., Alva A.K. and Sumner M.E., 1989 - Response of cotton cultivars to aluminum in solutions with varying silicon concentrations. *Journal of Plant Nutrition*, 12 (7): 881-892.
- (3) Baylis A.D., Gragopoulou C., Davidson K.J. and Birchall J.D., 1994 - Effects of silicon on the toxicity of aluminium to Soybean. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 25 (5-6): 537-546.
- (4) Nordström D.K. and May H.M., 1989 - Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminum species. In : G. Sposito (Ed.), *The Environmental Chemistry of Aluminum*, CRC Press, Boca Raton, Florida, Chapter 2, pp 29-55.
- (5) Stumm W. and Morgan J.J., 1981 - *Aquatic chemistry*, 2nd ed.. John Wiley & sons, New York, 780 pp.
- (6) Bottero J.Y., Marchal J.-P., Poirier J.-E., Cases J.M. et Fiessinger F., 1982a - Etude, par RMN de l'Aluminium-27, des solutions diluées de chlorure d'aluminium partiellement neutralisées. *Bulletin de la société chimique de France*, 11-12 : I-439-444.
- (7) Duffield J.R., Edwards K., Evans D.A., Morrish D.M., Vobe R.A. and Williams D.R., 1991 - Low molecular mass aluminum complex speciation in biofluids. *Journal of Coordination Chemistry*, 23 : 277-290.
- (8) Browne B.A. and Driscoll C.T., 1992 - Soluble aluminum silicates : stoichiometry, stability, and implications for environmental geochemistry. *Science*, 256 : 1667-1670.
- (9) Bilinski H., Horvath L., Ingri N. and Sjöberg S., 1990 - Aluminosilicate phases during initial clay formation: H⁺-Al³⁺-oxalic acid-silicic acid-Na⁺ system. *Journal of Soil Science*, 41: 119-132.
- (10) Driscoll C.T., Lehtinen M.D. and Sullivan T.J., 1994 - Modeling the acid-base chemistry of organic solutes in Adirondack, New-York, lakes. *Water Resources Research*, 30 (2): 297-306.
- (11) Arp P.A. and Meyer W.L., 1985 - Formation constants for selected organo-metal (Al³⁺, Fe³⁺)-phosphate complexes. *Canadian Journal of Chemistry*, 63 : 3357-3366.
- (12) Boudot J.-P., Merlet D., Rouiller J. and Maitat O., 1994 - Validation of an operational procedure for aluminium speciation in soil solutions and surface waters. *The Science of the Total Environment*, 158: 237-252.
- (13) Boudot J.-P., Maitat O., Merlet D. and Rouiller J. 1995 - Occurrence of non-monomeric species of aluminium in undersaturated soil and surface waters. Consequences on the determination of mineral saturation indices. *The Journal of hydrology* (sous presse).

Figure 1 - Spéciation (figure du haut) et toxicité (figure du bas) de l'aluminium dans les eaux lysimétriques de l'horizon A₂ d'un podzol sur grès vosgien (ITA = Index de Toxicité Al. H, P, E et A identifient les saisons).

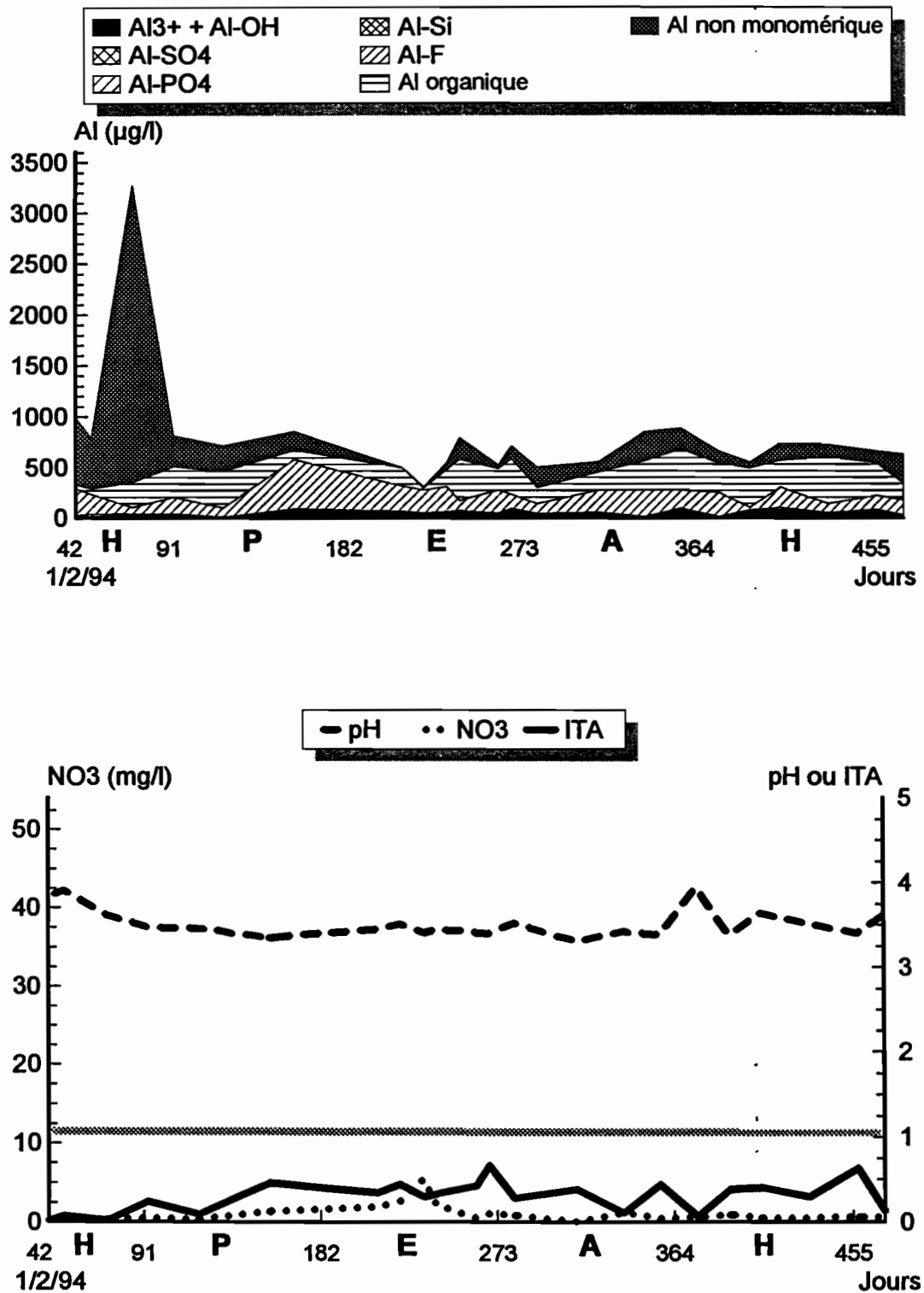
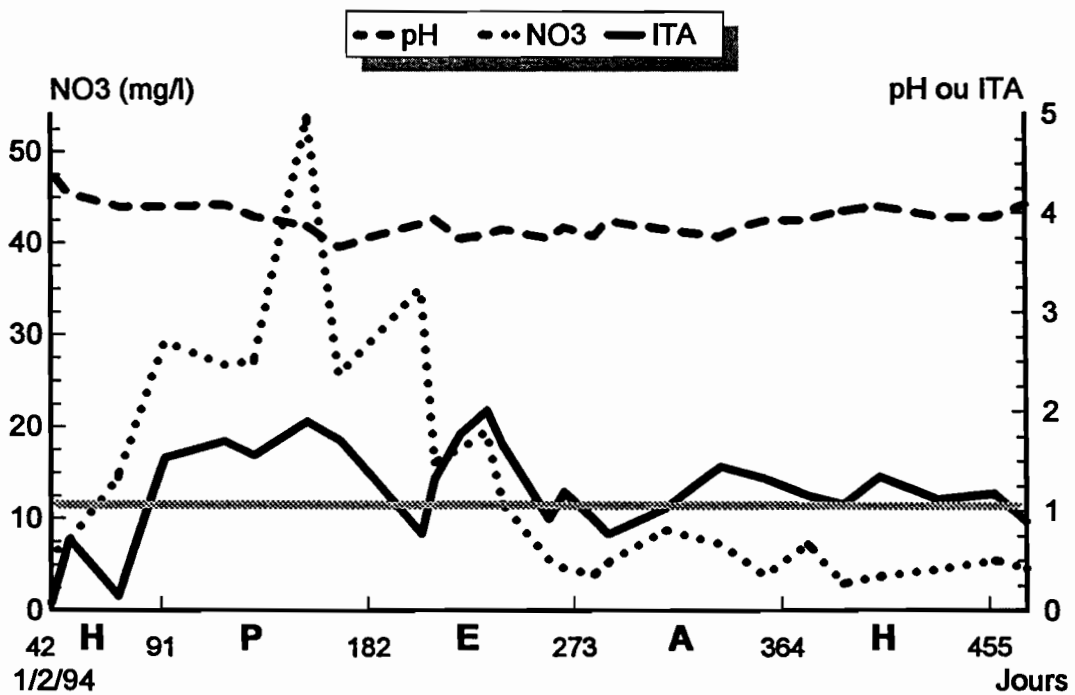
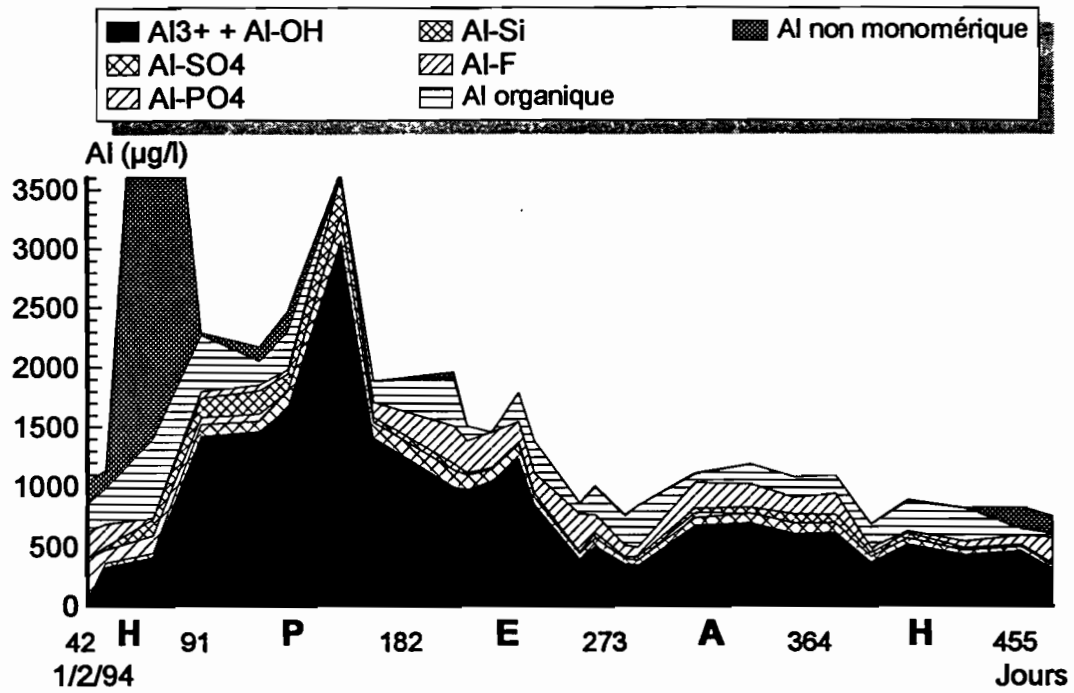


Figure 2 - Spéciation (figure du haut) et toxicité (figure du bas) de l'aluminium dans les eaux lysimétriques de l'horizon A₁ d'un sol brun acide sur grès intermédiaire (ITA = Index de Toxicité Al. H, P, E et A identifient les saisons).



L'aluminium dans la solution du sol : étude des conditions d'extraction au laboratoire, effet de l'humidité des échantillons

J. VILLARET, IUT Chimie Montpellier
D. BABRE, M. BREYSSE, CIRAD/GERDAT/URA

Le diagnostic de la toxicité aluminique dans les sols acides tropicaux repose sur l'analyse du sol et de la solution du sol. La spéciation de l'aluminium permet de quantifier la concentration des formes toxiques de l'aluminium et ainsi de porter un diagnostic.

On utilise à l'URA l'extraction d'une approximation de la solution du sol par agitation d'une prise d'essai avec de l'eau dans un rapport sol/solution de 1/1. Après centrifugation et filtration l'analyse complète de la solution (cations, anions, pH) est réalisée. La détermination de Al total en solution est essentielle avant d'entreprendre la spéciation de Al. Le protocole retenu repose sur des considérations pratiques : obtention d'un volume suffisant de solution afin de pouvoir effectuer les analyses (spectrométrie ICP, chromatographie ionique), sensibilité des méthodes.

La répétabilité dans le temps de la mesure de Al total sur des échantillons a priori identiques n'est pas bonne. Elle semble influencée par le passé de l'échantillon (tableau I), relativement à son humidité notamment. On se trouve dans cette situation lorsque, par exemple, on cherche à mesurer les besoins en chaux d'un sol par la méthode des ajouts. Malgré la cohérence des résultats individuels (pH, Al échangeable, Al solution), outre les problèmes d'hétérogénéité et de représentativité des échantillons, on peut se demander si la méthode d'extraction elle-même est fiable. C'est l'objet de l'étude méthodologique dont les premiers résultats sont brièvement présentés.

MATERIEL ET METHODE

Trois sols africains acides ont été utilisés (tableau II). Servant d'échantillons de référence pour le laboratoire d'analyses, ils sont parfaitement homogénéisés. R2 peut être considéré comme peu acide (11 micromole/l), R4 comme acide (47 micromole/l), R3 comme extrêmement acide (1130 micromole/l). Leur choix repose également sur la quantité disponible importante de ces sols.

Dans un premier temps, le protocole expérimental a été examiné. Deux paramètres ont été étudiés : le rapport sol/solution et le temps d'extraction. Trois rapports d'extraction ont été comparés : 1/1, 1/2.5 et 1/5. Trois durées d'extraction de 2, 6, et 24 heures ont été employées. Un dispositif factoriel avec 5 répétitions a été retenu, soit 45 échantillons par sol, plus les blancs. Des mesures additionnelles ont été ponctuellement réalisées, notamment sur pate saturée.

Le protocole dégagé de cette première étape a été utilisé pour mesurer Al en solution sur des échantillons maintenu à des humidités différentes avant d'être séchés et analysés. Les échantillons (5 répétitions) ont ainsi été incubés 1 mois à 0 %, 20 %, 40 % et 60 % de leur capacité maximum de rétention en eau.

RESULTAT ET DISCUSSION

Les résultats sont présentés dans le tableau III. Au seuil de 5 %, il n'y a pas d'effet significatif du temps d'extraction, ni sur le pH ni sur Al total. Par contre, comme on pouvait s'y attendre, le rapport d'extraction a un effet significatif aussi bien sur le pH que sur Al. La figure 1 résume les variations de Al en fonction de ces facteurs.

La concentration de Al décroît en fonction du rapport d'extraction, tandis que le pH croît. Il ne s'agit cependant pas du simple résultat de la dilution : il devrait augmenter de 0.3 entre les rapports 1/1 et 1/2.5 et de 0.7 entre les rapports 1/1 et 1/5. La diminution du rapport (de 1/1 vers 1/5) déplace les équilibres et les quantités absolues de protons et d'Al augmentent.

Si on reporte sur un diagramme $\log([Al])$ en fonction de pH les valeurs obtenues (figure 2) on voit que celles-ci pourraient découler de la solubilisation d'oxydes d'aluminium (les constantes utilisées dans ce diagramme sont proposées par Lindsay).

On constate par ailleurs une tendance à l'accroissement des coefficients de variation des analyses de Al lorsque le rapport d'extraction est de 1/5 et parfois 1/2.5. L'agitation des particules du sol est plus énergique dans ces conditions qu'au rapport 1/1 et il est possible que des microparticules soient alors détachées du sol. Par ailleurs la diminution de la concentration de Al dans les extraits rend les déterminations analytiques moins précises. La spectrométrie d'émission ICP utilisée ici permet de mesurer avec précision des concentrations de 0,02 mg/l, bien inférieures aux valeurs trouvées dans cette étude.

Le protocole proposé est donc le suivant :

- * rapport d'extraction 1/1 (40 g dans 40 ml) ;
- * temps d'agitation 16 h (une nuit) ;
- * centrifugation 8000 g ;
- * filtration sur papier ;
- * filtration sur membrane 0.01 ou 0.02 microns ;
- * congélation de 3 ml pour dosage des anions (IC) ;
- * acidification 1 goutte HCl pour dosage des cations (ICP).

Ce protocole est utilisé pour analyser les échantillons incubés. Les résultats sont présentés dans le tableau IV. On observe des variations importantes et cohérentes entre elles du pH et Al total en solution. Ces variations ne sont pas clairement reliées au taux d'humidité. Dans R2, seul le résultat correspondant au traitement « 60 % » est significativement plus élevé que ceux des autres traitements. Dans R3, seul le traitement « 0 % » est différent des autres et il donne le résultat le plus fort. Dans R4 la variation des résultats est telle qu'aucune différence n'apparaît. On note que les coefficients de variations des traitements 20 %, 40 % et 60 % sont très élevés. Les constatations que l'on a pu faire au laboratoire semblent indiquer cependant qu'en général on constate une augmentation du pH, et corrélativement une diminution de Al échangeable et Al en solution. La création d'un milieu réducteur lors des incubations est invoquée dans la littérature pour expliquer l'accroissement du pH : par exemple les réactions suivantes : $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$
 $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S + 4H_2O$ sont proposées par Pan Shu-Zheng, 1985.

Les coefficients de variations élevés de Al en solution pour les traitements ayant reçu de l'eau ne peuvent a priori provenir que de l'hétérogénéité des mélanges sol-eau préparés, malgré tout le soin apporté à l'homogénéisation des échantillons lors des apports d'eau. Ce

n'est pas l'hétérogénéité des échantillons qui est en cause mais la variabilité et l'hétérogénéité des interactions sol-eau.

CONCLUSION

Le protocole proposé pour l'extraction de Al soluble à l'eau est reproductible sur des échantillons séchés depuis plusieurs semaines. Sans doute peut-on penser que les réactions chimiques entre le sol et l'eau ont atteint un équilibre. Des durées d'extraction inférieures à 24 h, dans un rapport d'extraction de 1/1, conduisent à des résultats reproductibles.

Lorsque les échantillons sont humidifiés, un séchage de 24 heures tel qu'il est pratiqué avant les analyses (méthode AFNOR par exemple) ne permet pas de retrouver les paramètres initiaux de l'acidité. Dans ce laps de temps, les réactions chimiques mises en oeuvre ne sont sans doute pas réversibles. Des analyses de ces échantillons sont prévues après des périodes de séchage plus longues.

BRESIL Londrina

	série 1	série 2
pH	4.10	4.15
Al éch (mé/100g)	1.51	2.27
Al eau (micromole/l)	14.6	22.8

CAMEROUN Nkoemvone

	série 1	série 2
pH	4.01	3.98
Al éch (mé/100g)	1.44	1.07
Al eau (micromole/l)	29.3	17.8

AMBATOLAMPY

	init	incub 1 mois	incub 3 mois
pH	4.4	4.7	4.71
Al éch (mé/100g)	0.53	0.19	0.13
Al eau (micromole/l)	7.5	4.9	4.2

Tab. 1.

	R2 C.I.	R3 A.S.	R4 A.S.
Argile %	27.7	41.2	20.6
M.O. %	2.7	5.3	7.5
CEC cob. mé-100g	2.8	5.8	4
CEC ac. mé-100g	9.3	16.3	22.8
Al éch. mé 100g	0.54	2.47	1.12
pH eau	4.45	4.25	4.65
pH KCl	3.90	3.75	4.20
Al eau (mg/l)	0.3	30.5	1.3
pH extrait 1/1	4.65	4.10	4.70

Tab. 2.

		R2		R3		R4		
		pH	Al(mg/l)	pH	Al(mg/l)	pH	Al(mg/l)	
1/1	2H	Moyenne	4.60 ^a	0.37 ^a	4.00 ^a	23.83 ^a	4.72 ^a	0.93 ^a
		CV(%)	0.77	6.28	0.64	9.21	0.41	2.69
	6H	Moyenne	4.56 ^a	0.38 ^a	4.14 ^b	25.76 ^b	4.72 ^a	0.94 ^a
	CV(%)	0.74	8.26	1.01	7.90	0.44	4.16	
	24H	Moyenne	4.58 ^a	0.37 ^a	4.07 ^c	25.87 ^{ab}	4.69 ^a	0.92 ^a
	CV(%)	0.67	4.34	0.33	9.92	0.13	3.13	
1/2.5	2H	Moyenne	4.74 ^b	0.20 ^b	4.17 ^d	11.97 ^c	4.87 ^b	0.66 ^b
		CV(%)	0.92	19.60	0.24	7.27	0.15	4.08
	6H	Moyenne	4.76 ^b	0.21 ^b	4.25 ^e	13.10 ^c	4.86 ^b	0.67 ^b
	CV(%)	0.77	9.51	1.33	1.93	0.08	3.45	
	24H	Moyenne	4.80 ^b	0.19 ^b	4.27 ^{fe}	14.88 ^c	4.85 ^b	0.69 ^b
	CV(%)	0.43	2.44	0.40	1.99	0.10	2.33	
1/5	2H	Moyenne	4.84 ^{bc}	0.17 ^{bc}	4.35 ^f	6.41 ^d	4.98 ^c	0.45 ^c
		CV(%)	0.47	0.00	0.23	3.14	1.71	6.05
	6H	Moyenne	4.89 ^{bc}	0.19 ^{bc}	4.42 ^g	9.13 ^d	4.96 ^c	0.42 ^c
	CV(%)	1.35	4.30	0.68	21.11	0.13	25.04	
	24H	Moyenne	4.91 ^c	0.15 ^c	4.36 ^{fg}	9.53 ^d	4.97 ^c	0.51 ^c
	CV(%)	1.01	10.19	0.27	5.17	0.33	7.84	
PATES SATUREES			4.44	2.04	4.04	40.40	4.60	2.08

Tab. 3.

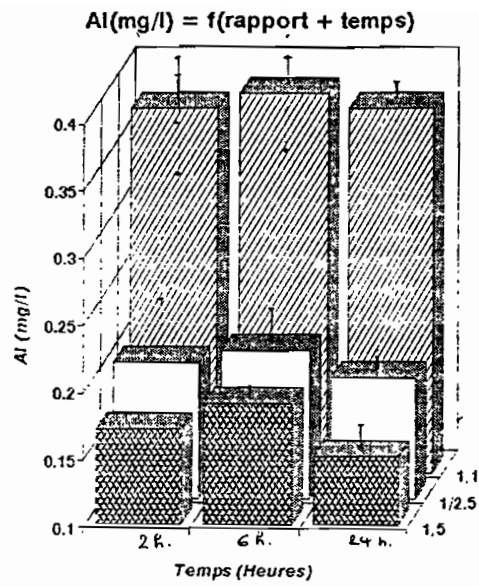


Fig 1.

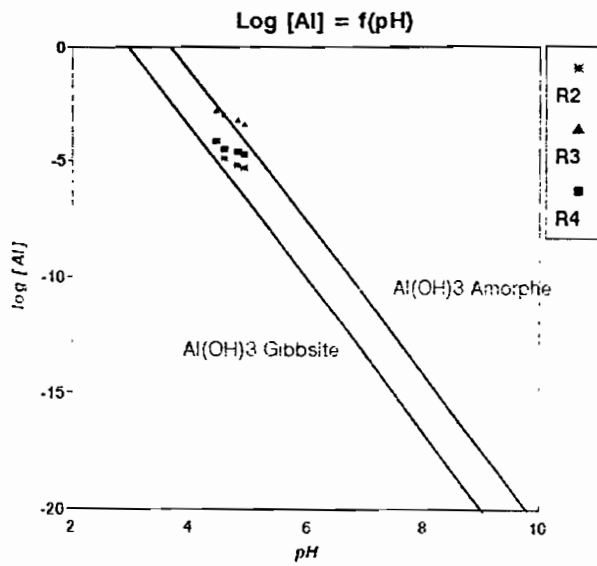


Fig. 2.

Humidit	R2		R3		R4	
	pH	Al mg/l	pH	Al mg/l	pH	Al mg/l
0%	4.67 a	0.36 a	4.21 a	29.03 a	5.20 a	0.93 a
CV %	0.31	5.56	0.27	4.85	0.22	7.84
20%	4.59 a	0.45 a	4.71 b	3.17 b	5.70 b	2.00 a
CV %	0.44	5.81	0.37	27.32	0.20	64.24
40%	4.65 a	0.60 a	4.76 c	2.33 b	5.83 c	0.32 b
CV %	0.30	11.23	0.52	25.95	1.12	43.54
60%	5.59 b	6.92 b	5.27 d	4.04 b	5.35 d	1.76 c
CV %	1.91	12.40	0.37	64.46	1.26	32.19

Tab. IV

Qualité de 3 appareils de terrain (HORIBA pH, HORIBA cond., MERCK RQFlex) pour la détermination du pH, de la conductivité et des teneurs en NO_3^- et NH_4 en solution

Cette étude a été réalisée par C. FAIN (IUT CHIMIE MONTPELLIER) dans les laboratoires de l'URA, avec le concours de D. BABRE, P. CAZEVIEILLE, M. SZWARC (CIRAD/GERDAT/URA) sur des appareils prêtés par R. POSS (ORSTOM).

INTRODUCTION

Les coûts de conditionnement et de transport des échantillons, l'instabilité de certaines espèces chimiques, la nécessité de suivre en temps réel l'évolution de paramètres donnés sont quelques raisons qui incitent à réaliser des déterminations physico-chimiques "in situ".

Evaluer dans quelles limites les appareils dits "portables" ou "de terrain" peuvent satisfaire cette demande constitue l'objectif de cette étude.

Après une présentation rapide des 3 appareils testés sera exposée la méthode mise en oeuvre, qui suscite quelques interrogations : sur quels types de solutions, dans quelles fourchettes de teneur et de variation, par rapport à quelles références et avec quels critères d'appréciation ? Les résultats obtenus dans les différents cas seront présentés et commentés.

MATERIEL ET METHODES

1- Les appareils testés

Voici résumées quelques caractéristiques des 3 appareils étudiés; si les 2 premiers mettent en jeu des techniques spécifiques, le 3^{ème} fait appel à un principe plus général, la **réflectométrie**, qui peut être utilisée pour la détermination de nombreux paramètres.

	CONDUCTIMETRIE HORIBA B-173	pH-METRIE HORIBA B-112	REFLECTOMETRIE MERCK RQFlex
encombrement (cm)	15*2.7*1.6	15*2.7*1.6	19*8*2.7
poids (g)	46	46	275
t°C d'utilisation	5 à 35°C	5 à 40°C	5 à 40°C
plages de mesure	0 à 19.9mS/cm	2 à 12	pH : 4 à 9 NO ₃ : 3 à 90 mg/l NH ₄ : 2 à 180 mg/l
modalités de mesure	immersion (IM) dépôt de goutte (DG)	immersion (IM) dépôt de goutte (DG)	bandelette
volume minimum de liquide (ml)	IM : 25ml DG : 0.15ml	IM : 25ml DG : 0.3ml	5ml
étalonnage	1.410mS/cm	4.01 6.86	code-barre

2- La méthode

2-1 Principe

Il repose sur :

- la **préparation**, à partir de **solutions synthétiques** de teneur garantie, de **solution de mesure**, de concentrations connues et croissantes, couvrant la totalité de la plage de travail de chaque appareil; ces solutions sont réparties en **gammes** de mesure qui correspondent à des **domaines pratiques** d'utilisation.

Voici le détail de ces solutions pour la mesure de la conductivité :

GAMMES	CONDUCTIVITÉ DES SOLUTIONS (microS/cm)				
0-180	20	60	100	140	180
200-1800	200	600	1000	1400	1800
2000-1800	2000	6000	10000	14000	18000

et des autres paramètres :

pH : 4 gammes de 5 points toutes les 0.5 unités : 2-4 / 4-7 / 7-9 / 9-12

NO₃ (mg/l) : 3 gammes de 5 points : 3-15 / 10-50 / 20-100

NH₄ (mg/l) : 3 gammes de 5 points : 0.2-2 / 2-7 / 20-165

□ La mesure de ces solutions avec les appareils à tester et des appareils pris comme références :

- ✓ CONSORT K-120 pour la colorimétrie
- ✓ METROHM E 532 pour la pH-métrie
- ✓ TECHNICON à flux continu pour la colorimétrie de NO₃ et NH₄

□ L'appréciation des résultats par rapport à 2 critères :

- ✓ la **répétabilité** des mesures, exprimée par le **coefficient de variation (cv)**, calculé à partir de 5 à 10 répétitions effectuées sur chaque solution
- ✓ l'**exactitude**, appréhendée par la comparaison graphique des mesures effectuées, dans chaque gamme, avec les appareils à tester et de référence et le calcul des paramètres (a, b, r²) de la régression linéaire : $Y_{\text{référence}} = a + b * X_{\text{test}}$

2-2 Application

Des mesures sont réalisées sur des extraits à l'eau (R = 1/5) de 7 sols de différentes origines choisis pour la diversité de leurs caractéristiques physico-chimiques :

Argile : 20 à 65%
 Carbone : 0.17 à 4.38%
 Azote : 0.32 à 3.03%
 pH-eau : 4.20 à 8.45

3- RESULTATS

Vue la multitude des données obtenues, sont présentés ici les résultats synthétiques les plus représentatifs agrémentés de quelques illustrations graphiques.

3-1 dans les solutions synthétiques

□ conductivité

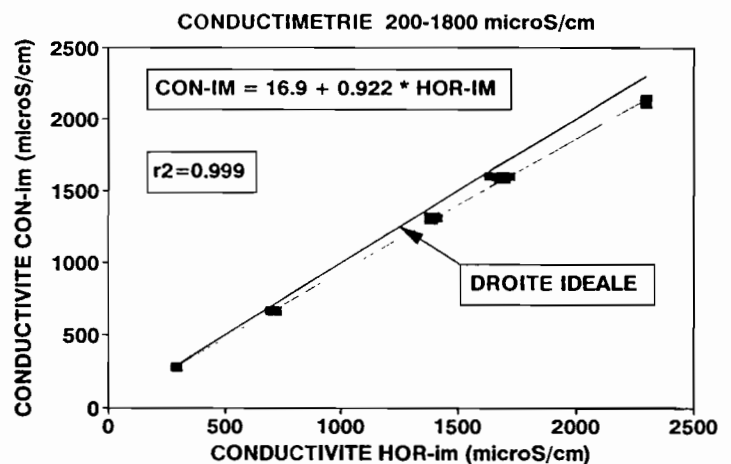
✓ répétabilité (cv%)

Appareils	Gammes de mesures (microS/cm)			
	20-180	200-1800	2000-18000	cv moyen (%)
HOR-im	2.1	0.6	1.0	0.2
HOR-dg	2.7	2.1	1.6	2.2

✓ exactitude

b : 0.92 à 1.05

R² > 0.99



■ POINTS REELS — REGRESSION — DROITE IDEALE

Graphique 1

☐ pH

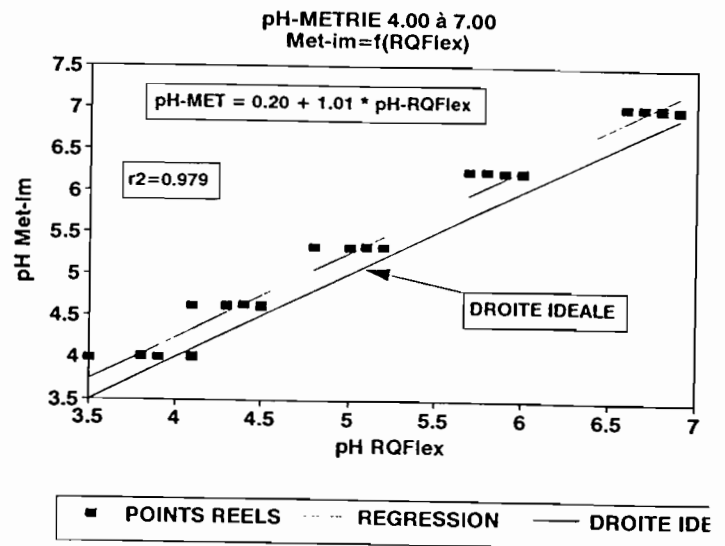
✓ répétabilité (cv%)

	2 à 4	4 à 7	7 à 9	9 à 12	cv moyen (%)
HOR-im	1	1.1	0.6	0.4	0.8
HOR-dg	4.7	1.6	0.5	0.6	1.8
RQFlex		2.9	0.6		1.8

✓ exactitude

b : 0.96 à 1.03

r² : 0.96 à 1



Graphique 2

☐ NO₃

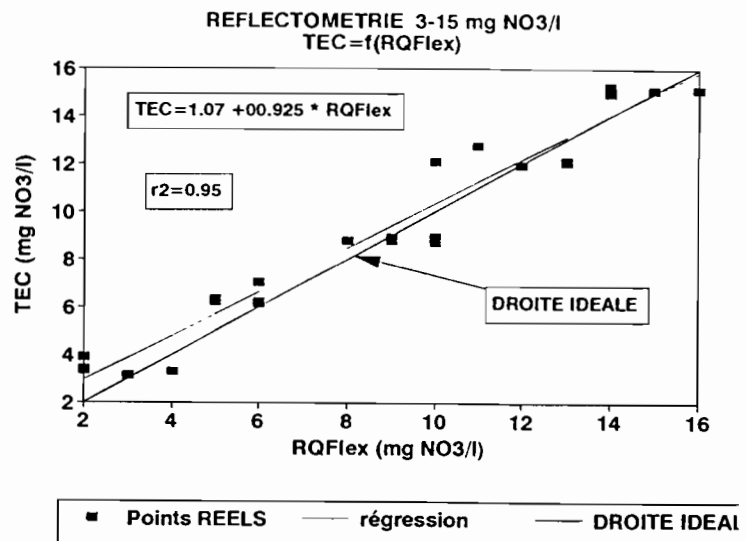
✓ répétabilité (cv%)

	3 à 15	10-50	20-100	cv moyen (%)
RQFlex	12.6	8.4	7.4	9.5

✓ exactitude

b : 0.9 à 1.01

r² : 0.88 à 0.95



Graphique 3

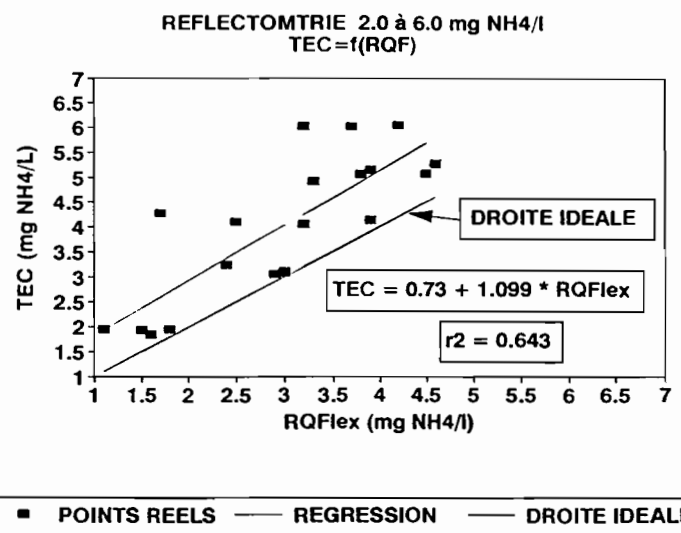
✓ répétabilité (cv%)

	0.2-2	2 à 6	20-165	cv moyen (%)
RQFlex	54.5	15.8	12.2	27.5

✓ exactitude

b : 0.98 à 1.1

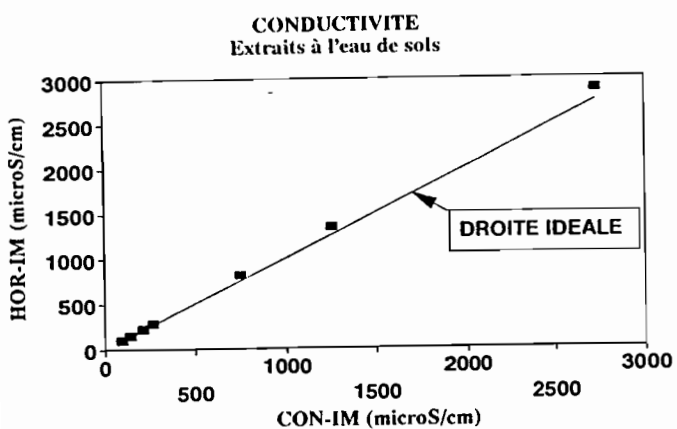
r² : 0.64 à 0.94



Graphique 4

3-2 dans les extraits de sols

□ conductivité

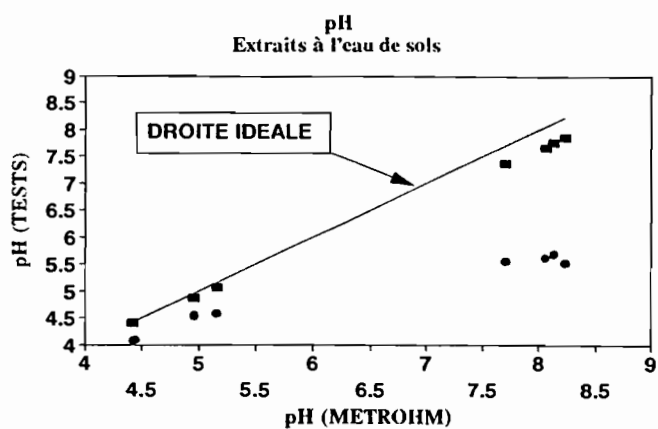


Graphique 5

□ NH₃ (mg/l)

N°	TECHNICON	RQFlex
1	33.4	28.5
2	7.9	13.8
3	6.7	10.6
4	2.7	4.5
5	5.2	8.8
6	40.4	26.4
7	14.4	24.6

□ pH



Graphique 6

□ NH₄ (mg/l)

N°	TECHNICON	RQFlex
1	7.1	1
2	10.1	4.1
3	6.7	3.8
4	0.9	5.0
5	2.2	1.1
6	25.3	34.3
7	03.1	7.3

COMMENTAIRES ET CONCLUSION

Quelques points-clés peuvent être tirés de ces essais de comparaison :

- ✓ Ils sont **partiels** puisqu'ils ne traitent que de solutions synthétiques simples et d'extraits à l'eau.
- ✓ Ils mettent en évidence la **supériorité** des appareils **spécifiques** à la mesure d'un paramètre.

✓ **Les appareils HORIBA :**

- donnent de **meilleurs résultats** en mode IMMERSION qu'en dépôt de goutte mais les volumes nécessaires sont alors plus importants (25ml contre 0.30ml)
- sont **excellents** aussi bien en conductimétrie (graphique 1) qu'en pH-métrie dans toutes les plages de mesure; seuls des écarts de l'ordre de 0.2 unités pH sont observés dans les pH élevés (>8) malgré l'absence de contre-indication signalée par le constructeur (graphique 6).
- aucune consigne particulière d'entretien n'étant donnée par le fabricant, la **durée de vie des électrodes** et leur **comportement** dans des milieux particuliers (extraits KCl, sols carbonatés par exemple) sont totalement inconnus.

✓ Le réflectomètre MERCK RQFlex présente quelques **avantages** comme son **élégance** de fonctionnement ou son aptitude à mesurer de **nombreux paramètres** mais affiche de nombreux **inconvénients** :

- sa **délicatesse** d'utilisation
- son **coût** de fonctionnement (4 à 8 F par mesure)
- le **volume** de liquide minimum qu'il nécessite (plus de 5 ml)
- et surtout la **qualité** des résultats qu'il donne, aussi bien sur la répétabilité que sur l'exactitude :
 - **acceptable** pour les mesures de pH dans les solutions synthétiques (graphique 2), sur toute la plage de mesure (4 à 9), elle est **médiocre** dans des extraits réels pour des pH élevés (graphique 6) où les écarts peuvent dépasser 2 unités
 - **acceptable** pour la détermination des NO₃ en solutions synthétiques (graphique 3) malgré une répétabilité très moyenne, elle est **très médiocre** (graphique 4) pour l'analyse des NH₄ (grande dispersion des mesures).
 - dans les extraits réels enfin, l'analyse des NO₃ et du NH₄ ne permettent, tant par la répétabilité que par l'exactitude des mesures, de donner que des **ordres de grandeur** (cf. Tableaux).

Ces quelques résultats incitent à quelques conseils :

- ☛ **prudence** dans la mise en oeuvre d'appareillages disponibles sur le marché
- ☛ "**calage**" indispensable des appareils à tester par rapport à des matériels fiables de laboratoire en se rapprochant au maximum des conditions réelles d'utilisation (type de sol, nature du milieu, ...) pour déceler d'éventuelles interférences et appliquer, si possible, un moyen de les corriger.

LISTE DES PARTICIPANTS

Noms & Prénoms	Organisme	Adresse
AVENTURIER A.	CIRAD	URA-GERDAT Montpellier
BABRE D.	CIRAD	URA-GERDAT Montpellier
BARTHES B.	ORSTOM	LCSC Montpellier
BOUDOT J.P.	CNRS	CPB Nancy
BREYSSE M.	CIRAD	URA-GERDAT Montpellier
CORNIELES M.	INRA	Science du Sol Avignon
DE FREITAS P.L.	EMBRAPA	ORSTOM-LCSC Montpellier
DENIS B.	ORSTOM	MAA Paris
DUFÉY J.	UCL	Louvain-La-Neuve
FALLAVIER P.	CIRAD	URA-GERDAT Montpellier
FARDOUX J.	ORSTOM	LCSC Montpellier
GENON J.	UCL	Louvain-La-Neuve
GRIMALDI C.	INRA	Science du Sol Rennes
HINSINGER P.	INRA	Science du Sol Montpellier
JAILLARD B.	INRA	Science du Sol Montpellier
LARRE-LARROUY M.C.	ORSTOM	LCSC Montpellier
LE BITOUX J.F.	MARI AUDE	Leucate
MARLET S.	CIRAD	CA Montpellier
MIGNARD E.	INRA	Sci. du Sol Montpellier
MOREAU R.	ORSTOM	LCSC Montpellier
PANSU M.	ORSTOM	LCSC Montpellier
PETARD J.A.	ORSTOM	LCSC Montpellier
PONETTE Q.	INRA	CNRF Champenoux
POSS R.	ORSTOM	s/c IBSRAM Thaïlande
ROUILLER J.	CNRS	CPB Nancy
SICOT M.	ORSTOM	LCSC Montpellier
VALLES V.	INRA	Sci. du Sol Avignon
VIZIER J.F.	ORSTOM	LCSC Montpellier
ZANTE P.	ORSTOM	Hydrologie Montpellier.