

915A



Institut de recherche  
pour le développement

Agriculture Irriguée Durable

Claude Hammecker - [claude.hammecker@ird.sn](mailto:claude.hammecker@ird.sn)

Jean Delarivière - [jean.delariviere@ird.sn](mailto:jean.delariviere@ird.sn)

Jean Luc Maeght - [jean-luc.maeght@ird.sn](mailto:jean-luc.maeght@ird.sn)

centre IRD Hann-Dakar - BP 1386

Tel : 00221/849 35 38 - Fax : 00221/832 43 04

**Interactions entre oxydoréduction et dynamiques salines dans un  
vertisol irrigué par submersion**



Fonds Documentaire IRD

Cote : B\* 24682 Ex : unique

Rapport de stage de deuxième à l'ENSAR réalisé par Elise Besson

Professeur tuteur : Mr Walter

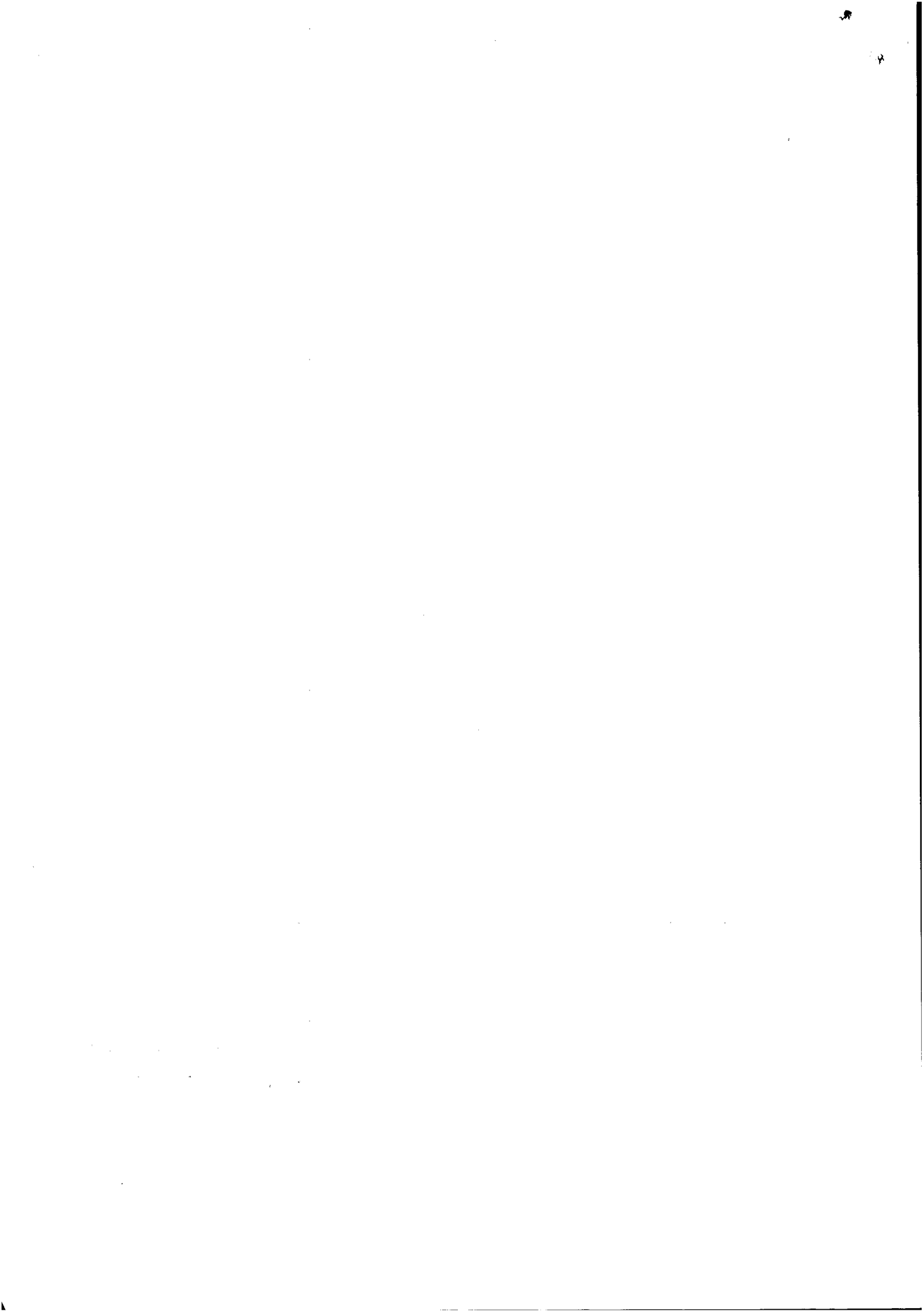
*Reuvers*

Sept 2000 - Fev 2001

Fonds Documentaire IRD



010024682



## Remerciements

Ce travail n'aurait pas abouti sans la participation de quelques personnes :

En premier lieu, je tiens à remercier Monsieur Walter, enseignant chercheur en pédologie à l'ENSA de Rennes qui m'a aidée dans la recherche de ce stage.

Je suis reconnaissante envers Pascal Boivin qui m'a permis de découvrir le monde de la recherche et envers Claude Hammecker qui a bien voulu m'accueillir au sein de son laboratoire.

Je pense aussi à ceux qui m'ont accompagnée dans mon travail au quotidien tel que Jean et Jean-Luc avec qui j'ai partagé les joies de la chimie et du terrain, sans oublier Gilles qui m'a ouvert les portes de son laboratoire de chimie.

Ma gratitude et ma reconnaissance vont à Pierre Tisnes et Monsieur Dandurand qui ont su me donner des conseils avisés en chimie.

Enfin, merci à tous ceux du laboratoire de pédologie qui ont créé une ambiance de travail agréable : Abass, Adamou, Augustin, Badiane, Clem, Codou, Demba, Karim, Matar, et Seydi.



## Sommaire

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : PRESENTATION DU SUJET : MILIEU NATUREL ET PROBLEMATIQUE</b> .....	2
I Milieu Naturel .....	3
II Synthèse des résultats obtenus par Fabienne Favre et problématique ...	7
<b>CHAPITRE II: LA METHODE DE MESURE DE CEC PAR ECHANGE AVEC LA COBALTIHEXAMMINE EST-ELLE SIGNIFICATIVE LORSQUE LES SOLS DE DONAYE SONT REDUITS ?</b> .....	10
I Problématique .....	11
II Matériel et méthode .....	12
III Résultats et discussion .....	15
<b>CHAPITRE III : LES CHLORURES SONT-ILS ABSORBES PAR LES RIZ ?</b> .....	17
I Introduction .....	18
II Matériel et méthode .....	18
III Résultats et discussion .....	22
<b>CHAPITRE IV : LA FORMATION DE ROUILLES VERTES CHLORUREES EST-ELLE POSSIBLE DANS LES SOLS DE LA REGION DE DONAYE ?</b> .....	27
I Que sont les rouilles vertes ?.....	29
II Matériel et méthode .....	30
III Résultats et discussion .....	40
<b>CONCLUSION</b> .....	47
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	48

## INTRODUCTION

La culture du riz par submersion fait aujourd'hui partie intégrante de l'agriculture dans la vallée du fleuve Sénégal. Elle représente 34 000 ha en superficie cultivée. Mais, il n'en a pas toujours été ainsi. Dans les années 70, la fréquence des sécheresses et des crues déficitaires dans la vallée ont incité les villageois à abandonner les cultures traditionnelles au profit des cultures irriguées. L'aménagement de périmètres irrigués s'est ensuite accéléré avec la mise en service du barrage de Diama en 1987 de Manantali en 1988. De par leur situation, le premier à trente kilomètres en amont de S<sup>t</sup> Louis bloquant la remontée de la langue salée en saison sèche, le second au Mali faisant office de retenue, ils ont permis de réguler le débit du fleuve Sénégal et d'irriguer les terres de la vallée alluviale. Le département de Podor très touché par les sécheresses successives a notamment beaucoup développé la riziculture par submersion. Jusqu'en 1993, l'importance économique et sociale des aménagements s'est accrue alors qu'on disposait de peu d'informations pour gérer le devenir du milieu physique : les principaux risques de la dégradation liés à la pratique de l'irrigation étaient mal appréhendés, sous estimés voire ignorés. En effet, les risques de salinisation (bien connus en sol sableux) ont été peu étudiés en sol argileux. Or la région du fleuve est composée essentiellement de vertisols. Un programme d'évaluation des voies d'évolution des sols irrigués a donc été initié par le laboratoire de pédologie de L'ORSTOM au Sénégal. Notamment, Fabienne Favre a réalisé une thèse sur les interactions entre oxydoréduction et dynamiques salines dans les vertisols irrigués par submersion. Mon travail constitue une suite logique à la thèse de Fabienne Favre.

Dans une première partie, nous détaillons le milieu naturel et les résultats obtenus par Fabienne Favre afin de mieux expliquer mon sujet et ses problématiques. Puis, nous présentons le matériel et la méthode de chacune de mes expériences. Enfin, nous commentons les résultats obtenus en essayant de répondre au mieux aux différentes problématiques.

Chapitre I : Présentation du sujet : milieu naturel et problématique.

<b>I MILIEU NATUREL</b> .....	<b>3</b>
<b>I.A Situation géographique</b> .....	<b>3</b>
<b>I.B Caractéristiques des sols de la région de Podor</b> .....	<b>4</b>
<b>I.C La culture de riz par submersion</b> .....	<b>5</b>
<b>II SYNTHÈSE DES RESULTATS OBTENUS PAR FABIENNE FAVRE ET PROBLÉMATIQUE</b> .....	<b>7</b>
<b>II.A Première problématique : fiabilité de la méthode de mesure de CEC</b> .....	<b>7</b>
II.A.1 Influence du potentiel redox sur la CEC du sol .....	7
II.A.2 Nouvelle problématique.....	7
<b>II.B Deuxième problématique : la disparition de chlorures</b> .....	<b>7</b>
II.B.1 Influence du potentiel redox sur la solution du sol.....	7
1.1 matériel et méthode.....	7
1.2 résultats .....	8
II.B.2 Explication du phénomène et nouvelle problématique.....	9

## I Milieu Naturel

### I.A Situation géographique

Cette étude a été menée au Nord du Sénégal, dans la moyenne vallée du fleuve Sénégal, plus précisément dans la région de Podor.

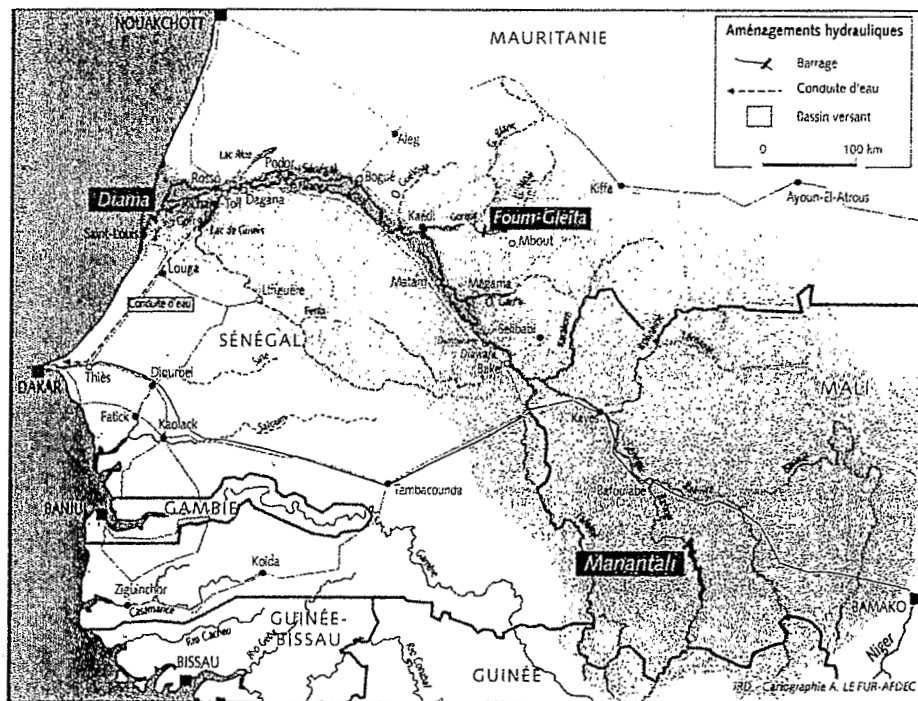


figure 1 : carte de présentation de la vallée du fleuve Sénégal

Cette zone s'insère dans la partie sud du Sahel, dont le climat est marqué par l'alternance de deux saisons, qui se caractérisent par l'abondance de leurs précipitations :

- ◆ Une saison des pluies, aussi appelée « hivernage » qui dure trois à quatre mois (de juillet-août à octobre), pendant laquelle tombe la majorité des précipitations de l'année, de 150 à 350 mm/an pour les années 1989 à 1992 (ZANOLIN, 1996).
- ◆ Une saison sèche qui dure huit à neuf mois (de novembre à juin-juillet).



Diagramme ombrothermique (Podor, moyennes sur la période 1981 -1993)

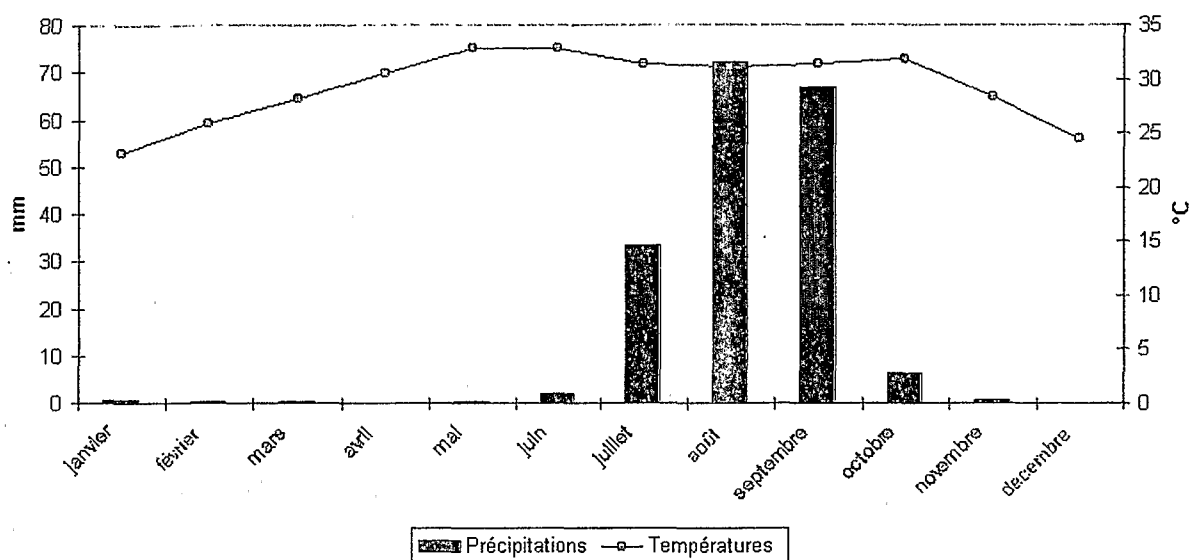


Figure 2: diagramme ombrothermique

### I.B Caractéristiques des sols de la région de Podor

La formation des sols de la moyenne vallée du Sénégal est récente du point de vue des temps géologiques. Avant la transgression du Nouakchottien (5.500 BP), le fleuve circulait entre des cordons dunaires développés en conditions arides. Lors de la transgression, le golfe marin a envahi la vallée jusqu'à Boghé. Durant cette période marine, une importante terrasse de sable s'est mise en place. Ce sont les sables Nouakchottiens, que l'on rencontre vers 1 m de profondeur dans toute la moyenne vallée.

L'estuaire a accompagné la mer dans son recul jusqu'à la position actuelle. Des mangroves se sont développées dans des conditions fluvio-marines, puis des sédiments fluviaux se sont déposés. Ils sont de deux catégories :

- les cuvettes de décantation correspondant à des sédiments argileux à argiles gonflantes dominantes.

- les levées fluviales (Bourrelets de berge) à texture argilo-sablo-limoneuse, actuelles ou plus anciennes.

P Michel mentionne une troisième catégorie : les petites levées qui seraient des figures de remaniement des levées.

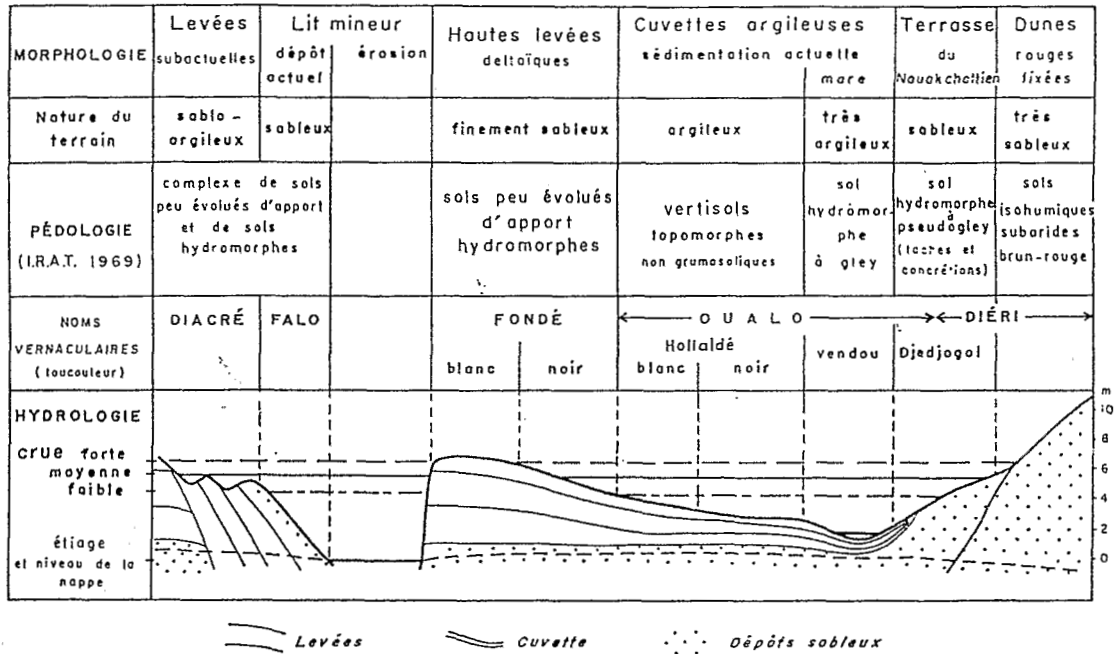


Figure 3 : Coupe schématique de la basse vallée du Sénégal dans la région de Podor. Les relations et entre micro relief, la submersion et les sols (d'après MICHEL, 1973)

A chaque unité morphologique correspond un profil textural :

- les faibles teneurs en argile (moins de 17 %) sont rares. Elles correspondent à de minces bandes de sols, principalement des bourrelets de berge. On peut généralement s'attendre à trouver à trouver près de 30% d'argile dans les hautes levées.
- La transition entre bourrelets de berge et cuvette est progressive mais elle est mal corrélée à la topographie. Du point de vue granulométrique, on rencontre rarement une limite nette entre un dépôt argileux et un dépôt limono-argilo-sableux.
- La moitié environ des sols de petites levées correspondent à des sols vertiques non différents des sols des cuvettes. Le terme de petite levée serait du uniquement à une cote topographique légèrement supérieure à celle des fonds de cuvettes.
- Les sols des cuvettes contiennent de 45 à 90% d'argile, et des caractères vertiques apparaissent à partir de teneur en argile de l'ordre de 50 %.

### I.C La culture de riz par submersion

Jusqu'en 1998, les agriculteurs de la région de Donaye réalisaient deux campagnes de riz successives par an : une culture d'hivernage et une culture de contre saison chaude. Mais depuis la crue de 1999 qui a inondé le village et détruit la culture d'hivernage, ils ont abandonné la culture de contre saison chaude. Actuellement, ils ne font plus qu'une culture d'hivernage précoce.

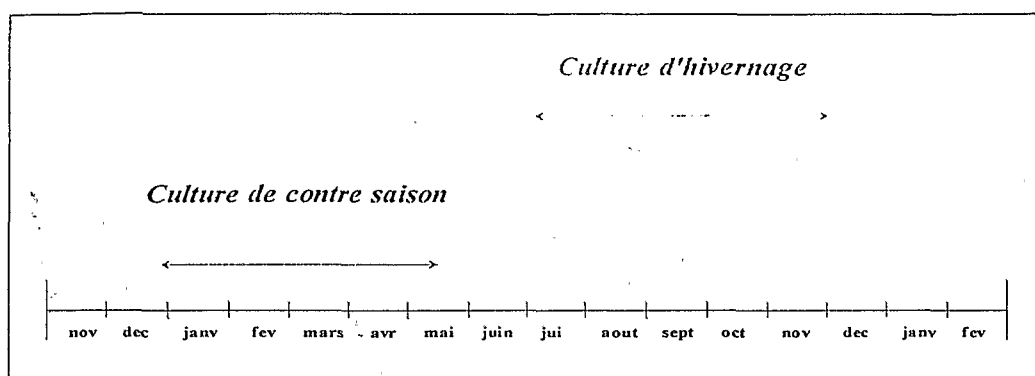


Figure 4 : calendrier culturel

Pour chaque cycle culturel, les sols sont recouverts d'une lame d'eau de 15 cm environ. Ils sont donc inondés et saturés en eau sur une période supérieure à 100 jours (de la levée du riz à sa maturité). Le sol n'étant plus en contact avec l'air, les microorganismes oxydent la matière organique du sol et le potentiel redox baisse fortement. Ainsi pour mieux comprendre les conséquences de l'irrigation sur le sol de la région, Fabienne Favre a étudié lors de sa thèse les interactions entre l'oxydoreduction et les dynamiques salines d'un vertisol irrigué par submersion.

## II Synthèse des résultats obtenus par Fabienne Favre et problématique

---

L'étude de Fabienne Favre s'est portée plus particulièrement sur une parcelle représentative de la riziculture irriguée dans la région de Podor. Elle est située sur le périmètre de IT1 du village de Donaye, dans une cuvette de décantation. Nous présentons ici une synthèse des résultats de Fabienne Favre et les problématiques qui en découlent.

### II.A Première problématique : fiabilité de la méthode de mesure de CEC

#### II.A.1 Influence du potentiel redox sur la CEC du sol

Dans un premier temps, Fabienne Favre a étudié plus précisément la composition minéralogique de ce sol de façon à mieux discuter de ses propriétés d'échanges. Elle a identifié une phase argileuse gonflante importante proche de la famille des beidellites. Puis, elle a précisé les formes de fer présentes dans le sol : la moitié sous forme d'oxyde, l'autre moitié incluse dans le réseau argileux. Elle a alors supposé qu'une diminution du potentiel redox pourrait entraîner une modification de la CEC soit par réduction du fer structural induisant une augmentation de la charge du feuillet (argileux) soit par dissolution des oxydes en revêtements induisant une libération des sites de fixation. Pour vérifier cette hypothèse, elle a mesuré la CEC du sol in situ à plusieurs reprises au cours de la culture. Elle a constaté que la diminution du potentiel redox était corrélée à une augmentation de la CEC.

#### II.A.2 Nouvelle problématique

Pour réaliser ces mesures de CEC, Fabienne Favre a utilisé la méthode de dosage à la cobaltihexammine. Toutes les étapes du protocole sont réalisées dans une boîte à gant, à l'abri de l'oxygène, sous atmosphère d'azote. Le potentiel redox du sol mis en contact avec la solution de cobaltihexammine est donc faible (il atteint -100 mv en fin de culture). On ne sait pas si à ce potentiel, la stabilité de la cobaltihexammine n'est pas remise en cause. Or, ceci biaiserait les résultats obtenus.

**La première partie de mon travail a donc consisté à vérifier la fiabilité de cette méthode à de faibles potentiel redox.**

### II.B Deuxième problématique : la disparition de chlorures

#### II.B.1 Influence du potentiel redox sur la solution du sol

##### 1.1 matériel et méthode

La composition chimique du sol de Donaye a été analysée pendant trois saisons de culture : l'hivernage 1996, l'hivernage 1997, et la contre-saison 1998. Dans un premier dispositif, la solution de sol est prélevée par la méthode des bougies poreuses à pression variable. De façon à évaluer l'influence des transferts d'eau et de solutés sur la composition chimique de la solution du sol, un deuxième dispositif est aménagé. Sur celui-ci, les transferts latéraux et

verticaux sont rendus impossibles par l'implantation dans le sol d'un film plastique en dessous et aux alentours des bougies.

En parallèle, le pH et le pot redox sont mesurés in situ.

### 1.2 résultats

A partir de cette étude, elle a montré que dans un sol argileux irrigué, la solution du sol et le potentiel d'oxydoréduction du sol évoluent fortement selon un cycle, qui comprend une période de culture et une période de jachère. Pour chaque cycle cultural, le potentiel redox baisse de environ de 0.3V, le pH passe de 6,5 à 4. L'alcalinité augmente de 15 meq l-1. La solution du sol s'enrichit en carbonates et en magnésium. En revanche, elle s'appauvrit en chlorures et en Sulfates qui atteignent de très faibles concentrations en fin de culture (0.05 meql-1). Durant l'inter-culture, la solution retrouve sa composition initiale, le pH et le potentiel redox remontent.

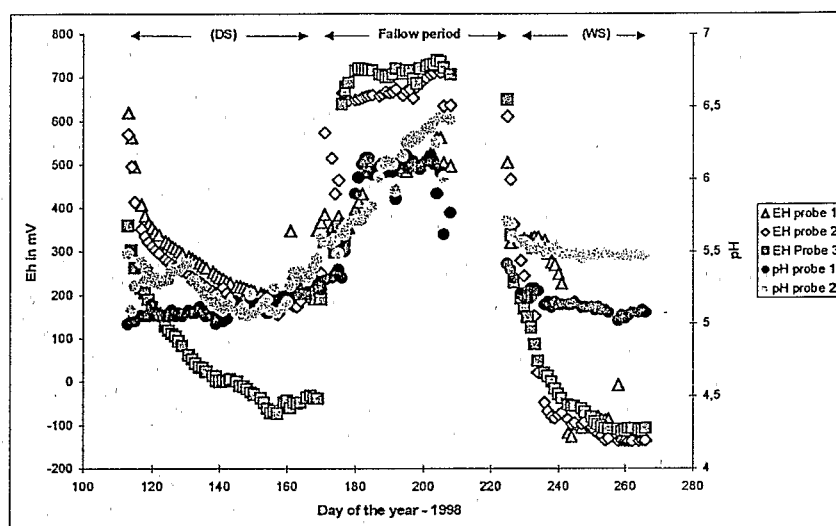


Figure 5 : In-situ EH and pH monitoring during the 1998 DS, Donaye, Senegal

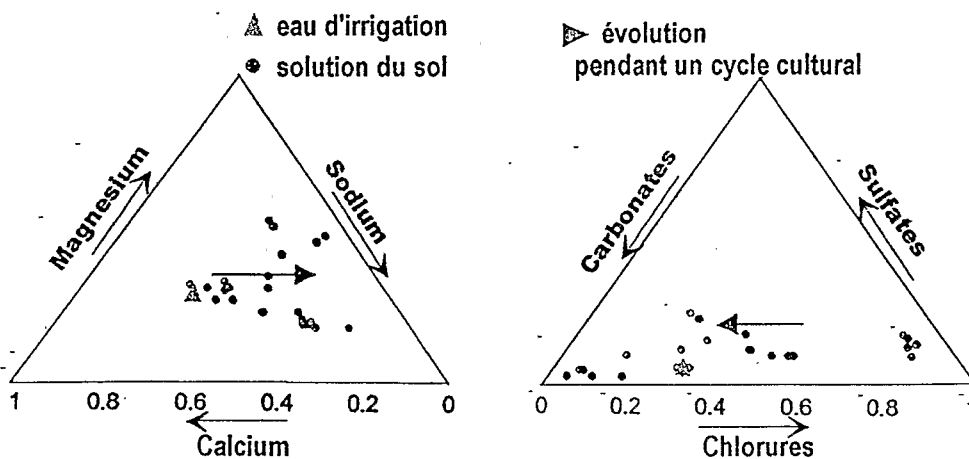


Figure 6 : Evolution de la solution du sol, prélevée par bougies poreuses, au cours d'une campagne de riziculture. Hivernage 1994, périmètre de Donaye IT1.

## II.B.2 Explication du phénomène et nouvelle problématique

L'évolution cyclique de la composition chimique de la solution du sol ne peut être expliquée par les transferts hydriques verticaux et latéraux entre l'eau de surface et l'eau de la nappe phréatique car ils sont négligeables. D'ailleurs, il n'y a pas de différence d'évolution entre les deux dispositifs ( avec et sans transferts).

L'augmentation de l'alcalinité et de la concentration en Mg serait due à deux phénomènes différents. D'une part, Les apports successifs d'eau d'irrigation en l'absence de tout lessivage peuvent expliquer une part de l'apport d'alcalinité et de magnésium. D'autre part, l'augmentation du fer ferreux en solution dû à la réduction des oxydes de fer tels que la goëthite pourrait faciliter la fixation du fer ferreux sur le complexe d'échange et donc provoquer un relargage du magnésium dans le milieu.

En revanche, il est beaucoup plus difficile d'expliquer la chute de la teneur en chlorure. Pourtant, ce phénomène n'est pas négligeable car selon Favre et al (2000), cette baisse serait de 2400 M ha<sup>-1</sup> à 2700 M ha<sup>-1</sup>. Plusieurs hypothèses ont été émises.

Première hypothèse :

Cette baisse pourrait être due à l'absorption des chlorures par le riz au cours de la culture. Selon Yoshida, ils seraient principalement fixés par les pailles et les racines. Les pailles sont laissées sur les champs et brûlées avant le semis. Ceci peut expliquer le retour des chlorures au sol et donc la remontée de leur teneur (dans la solution du sol) en début de culture suivante. Mais cette hypothèse n'est pas totalement satisfaisante. D'une part, la baisse de chlorures dans le sol continue après floraison alors qu'à cette période les prélèvements en nutriments par le riz sont très faibles. D'autre part, cela suppose des % de Cl dans la MS assez élevés dont on ne sait pas s'ils sont réellement atteints à Donaye.

**La deuxième partie de mon travail a donc consisté à vérifier cette hypothèse. Pour cela, j'ai réalisé des mesures du taux de chlorures dans le riz de la région de Donaye en tenant compte de la salinité des sols.**

Deuxième hypothèse :

La disparition des chlorures dans le milieu serait liée à la dynamique du potentiel d'oxydoréduction et à son impact sur les formes du fer. Selon Favre, une phase minérale type rouilles vertes consommatrice de chlorures et de fer ferreux pourrait se former au cours de la culture. Si l'on suppose que la concentration en fer ferreux augmente progressivement au fur et à mesure de la réduction du sol, il est possible que le produit de solubilité de ce minéral soit atteint. Sa précipitation provoquerait alors une diminution de la concentration en chlorures.

Fabienne Favre n'ayant pas mesuré les concentrations en fer ferreux dans les prélèvements réalisés par bougies poreuses, elle n'a pas pu tester l'équilibre chimique de ce minéral avec la solution du sol.

**Dans un troisième temps, par la réalisation d'expériences sur le terrain comme en laboratoire, nous avons cherché à savoir si la présence de rouilles vertes dans le sol de Donaye était thermodynamiquement possible.**

**Chapitre II : La méthode de mesure de CEC par échange avec la cobaltihexammine est-elle significative lorsque les sols de Donaye sont réduits ?**

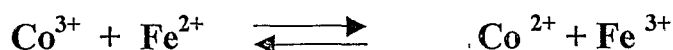
<b>I PROBLEMATIQUE</b> .....	<b>11</b>
<b>II MATERIEL ET METHODE</b> .....	<b>12</b>
<b>II.A Analyse des contraintes</b> .....	<b>12</b>
II.A.1 Quelle argile faut-il utiliser afin de simplifier les expériences ? .....	12
II.A.2 Quelle quantité de fer faut-il ajouter dans la solution de kaolinite ?.....	12
II.A.3 Quelle solution de fer II faut-il ajouter dans la solution de kaolinite ?.....	12
II.A.4 Comment éviter la réoxydation du fer ferreux durant l'expérience ?.....	12
II.A.5 Comment se fait l'extraction de la solution de cobaltihexammine après échange ? ..	13
II.A.6 Que dose-t-on ? .....	13
<b>II.B Protocole expérimental</b> .....	<b>13</b>
<b>III.C Tableau récapitulatif des différents essais</b> .....	<b>14</b>
<b>III. RESULTATS ET DISCUSSION</b> .....	<b>15</b>
<b>III.A Tableau des résultats</b> .....	<b>15</b>
<b>III.B Discussion</b> .....	<b>15</b>

## I Problématique

---

Lors de ses mesures de CEC, Fabienne Favre a utilisé la méthode de détermination avec échange au chlorure de cobalthexammine (norme AFNOR NF X 31-130). Le principe de cette méthode est de réaliser un échange entre les cations retenus par l'échantillon de sol et les ions cobalthexammine d'une solution aqueuse. Classiquement, les échantillons de sol utilisés sont séchés puis broyés avant d'être mis en contact avec la solution. Mais, Fabienne Favre a conservé les échantillons (connaissant leur teneur en eau) tels quels et réalisé toutes les étapes du protocole sous azote. Ceci a été fait dans le but de conserver le pot redox du sol in situ et voir son influence sur la CEC. Ainsi, la solution de cobalthexammine a été mise en contact avec des sols dont les pot redox étaient faibles (jusqu'à -100 mV)

A ces potentiels, une partie du fer du sol est réduit en fer ferreux. Au cours de l'échange entre la cobalthexammine et le sol, les ions cobalts III sont donc susceptibles de réagir avec les ions Fer II pour donner des ions Cobalt II.



Le couple  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  a un potentiel redox de 1.81 V

Le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  a un potentiel redox de 0.77 V

Or si des ions cobalt II se fixent sur le complexe d'échange cela entraîne une surestimation de la CEC. Car on a supposé que seuls des ions cobalt III se fixaient sur le complexe.

Ce protocole expérimental a donc pour but de mettre en évidence l'influence de la concentration en fer ferreux dans le sol sur la mesure de CEC avec la cobalthexammine.



## II Matériel et méthode

---

Cette expérience consiste à réaliser des mesures de CEC avec la cobaltihexammine sur une argile simple dont la CEC ne change pas en fonction du potentiel redox. Lors de ces mesures, on ajoute du fer ferreux dans la solution eau/poudre de sol. Or, s'il y a des variations de CEC celles-ci seront dues uniquement à la méthode utilisée et non à une modification réelle de la CEC.

### II.A Analyse des contraintes

#### II.A.1 Quelle argile faut-il utiliser afin de simplifier les expériences ?

Il faut choisir une argile dont la CEC ne change pas en fonction du potentiel redox. C'est à dire une argile qui ne contient pas de fer structural ni d'oxydes de fer. On a utilisé une kaolinite en poudre.

La quantité de Kaolinite par prise d'essai dépend de sa CEC. On a donc réalisé une première expérience classique de mesure de CEC : la kaolinite choisie a une CEC de l'ordre de 3 meq. Pour une si faible valeur, les échantillons de sol sont de 10 g.

#### II.A.2 Quelle quantité de fer faut-il ajouter dans la solution de kaolinite ?

Pour essayer de faire un parallèle entre la kaolinite utilisée et les sols de Donaye (contenant 60% d'argile), on raisonnera en pourcentage de CEC : on ajoutera du fer ferreux (en meq) équivalent à 20 %, 40%, 60%, 80% de la CEC de la kaolinite.

Puis connaissant la concentration en fer ferreux des sols de Donaye, on pourra supposer de l'influence du fer ferreux sur les dosages réalisés par Fabienne Favre.

On a supposé que plus la quantité de Fer II est élevée plus il se formera de cobalt II. Plus les ions Cobalt II auront de chance de se fixer sur le complexe adsorbant. C'est pour cela qu'on réalise plusieurs essais à des concentrations en fer différentes.

#### II.A.3 Quelle solution de fer II faut-il ajouter dans la solution de kaolinite ?

Il faut ajouter une solution de Fe II dont l'anion ne précipitera pas avec les cations présents dans le sol. On utilise donc une solution de chlorure de fer ferreux car les Cl<sup>-</sup> sont très peu réactifs.

#### II.A.4 Comment éviter la réoxydation du fer ferreux durant l'expérience ?

D'une part, les solutions de fer ferreux et de cobaltihexammine sont préparées avec de l'eau dégazée. Ainsi, il n'y a pas d'oxygène dissout dans l'eau susceptible de réagir avec le fer ferreux.

D'autre part, l'agitation du mélange kaolinite/solution de Fe (II) puis l'agitation du mélange kaolinite/solution de Fe (II)/cobaltihexammine se fait sous azote. Ainsi, il n'y a pas de risque d'oxydation du fer par l'oxygène de l'air.

#### II.A.5 Comment se fait l'extraction de la solution de cobaltihexammine après échange ?

On a utilisé deux méthodes d'extraction différentes :

Soit par centrifugation des pots contenant le mélange solution de fer II, cobaltihexammine, kaolinite ce qui permet de conserver la solution sous azote.

Soit par filtration lente sans dépression (avec un filtre sans cendre) qui ne peut pas se faire sous azote.

#### II.A.6 Que dose-t-on ?

Sur les solutions obtenues après échange, on réalise deux dosages :

- un dosage du fer ferreux au Di-2-pyridyl Ketone Benzoylhyrazone (DPKBH) de façon à voir s'il a réagi avec le cobalt,
- un dosage de l'ion cobaltihexammine pour mesurer la CEC.

##### 6.1 dosage du fer ferreux au DPKBH

Cette technique de dosage est détaillée dans le **chapitre III** : II.A.5.1

Pour réaliser ce dosage, on procède de deux façons :

Dans la première, on effectue une filtration à 0.45  $\mu$  avant de mettre la solution à doser en contact avec le DPKBH. Cette filtration n'est pas faite sous azote: elle est donc faite le plus rapidement possible.

Dans la deuxième, on fait le dosage directement, sans filtration à 0.45  $\mu$ .

##### 6.2 dosage de la cobaltihexammine

La cobaltihexammine est dosée par absorption atomique. On prend soin de réaliser notre propre gamme de façon à ce qu'elle soit beaucoup plus fine. On obtient ainsi des résultats plus précis. Ceci est d'autant plus important que la CEC de la Kaolinite n'est pas élevée. Il peut donc s'avérer difficile de bien apprécier les différences.

## II.B Protocole expérimental

### Préparation des différentes solutions mères.

Dégazer l'eau distillée.

Préparer de la solution de cobaltihexammine à 8.88g/L.

Préparer la solution mère de FeCl<sub>2</sub> à 760.45 mg/100 ml.

### Pesée des 12 échantillons de Kaolinite.

### Préparation des mélanges : sol (Kaolinite), eau et solution mère de fer de ferreux.

Ajout de la kaolinite, de l'eau et de la solution fer ferreux pour avoir le pourcentage voulu de fer en meq. (cf. II.C Tableau récapitulatif).

Mise sous azote des récipients contenant du fer ferreux.

Agitation du mélange en va et vient 88A/R/mn (graduation 120) pendant 15 mn (20 +/- 1°C).

Addition de la solution cobalthexammine (25 ml à 8.88 g/l)

Les récipients contenant du fer ferreux sont remis sous azote.

Agitation du mélange en va et vient 88A/R/mn (graduation 120) pendant 1h (20 +/- 1°C) pour saturer le complexe adsorbant en cobalthexammine.

Extraction de la cobalthexammine par filtration ou par centrifugation.

Dosage du fer au DPKBH.

Dosage du cobalt à l'absorption atomique.

### III.C Tableau récapitulatif des différents essais.

N° essai	Kaol (g)	Eau (ml)	Sol FeCl <sub>2</sub> en ml	Sol <sup>a</sup> Co	Traitement	Fe % CEC
1	0	25	0	25 ml	/	0
2	0	25	0	25 ml	/	0
3	10	25	0	25 ml	Centri puis Fe avec (a) et sans (s) filtre 0.45 μ	0
4	10	25	0	25 ml	Centri puis Fe avec (a) et sans (s) filtre 0.45 μ	0
5	10	25	0	25 ml	Filtre papier puis Fe avec (a) et sans (s) filtre 0.45 μ	0
6	10	25	0	25 ml	Filtre papier puis Fe avec (a) et sans (s) filtre 0.45 μ	0
7	10	24	1	25 ml	Centri puis Fe avec (a) et sans (s) filtre 0.45 μ	25
8	10	24	1	25 ml	Centri puis Fe avec (a) et sans (s) filtre 0.45 μ	25
9	10	24	1	25 ml	Filtre papier puis Fe avec (a) et sans (s) filtre 0.45 μ	25
10	10	24	1	25 ml	Filtre papier puis Fe avec (a) et sans (s) filtre 0.45 μ	25
11	10	23	2	25 ml	Centri puis Fe avec (a) et sans (s) filtre 0.45 μ	50
12	10	23	2	25 ml	Centri puis Fe avec (a) et sans (s) filtre 0.45 μ	50
13	10	23	2	25 ml	Filtre papier puis Fe avec (a) et sans (s) filtre 0.45 μ	50
14	10	23	2	25 ml	Filtre papier puis Fe avec (a) et sans (s) filtre 0.45 μ	50

Figure 7 : tableau récapitulatif des différents essais

Les essais 1 et 2 permettent de connaître la concentration exacte de la solution de cobalthexammine préparée. Ceci est nécessaire pour faire des calculs de CEC précis.

Les essais 3, 4, 5, 6 sont les témoins, ils nous permettent de calculer la valeur exacte de la CEC de la kaolinite et de la comparer à celles des essais suivants.

### III. Résultats et discussion

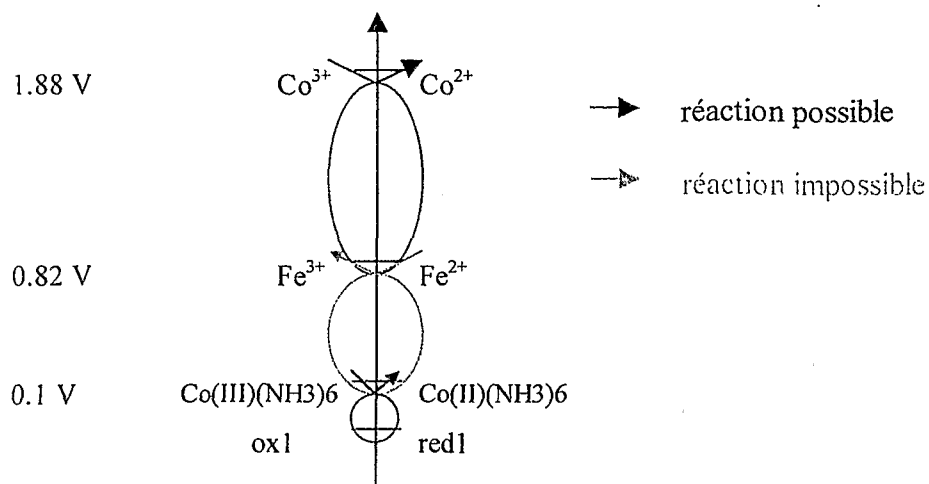
#### III.A Tableau des résultats

Extraction	Filtre 0.45 $\mu$	Fer II % CEC	CEC mesurée	concentration en fer II
centrifugation	avec (a)	0	3.158	0
centrifugation	(a)	0	3.158	0
centrifugation	(a)	25	3.220	3.03E-05
centrifugation	(a)	25	3.030	3.00E-05
centrifugation	(a)	50	3.030	6.33E-05
centrifugation	(a)	50	3.262	6.25E-05
centrifugation	sans (s)	0	3.521	0
centrifugation	(s)	0	3.282	0
centrifugation	(s)	25	3.343	3.19E-05
centrifugation	(s)	25	3.220	3.06E-05
centrifugation	(s)	50	3.480	6.27E-05
centrifugation	(s)	50	3.148	6.25E-05
Filtre papier	(a)	0	3.220	0
Filtre papier	(a)	0	3.343	0
Filtre papier	(a)	25	3.030	2.76E-05
Filtre papier	(a)	25	2.898	3.14E-05
Filtre papier	(a)	50	3.089	6.25E-05
Filtre papier	(a)	50	3.205	6.30E-05
Filtre papier	(s)	0	3.343	0
Filtre papier	(s)	0	3.282	0
Filtre papier	(s)	25	3.158	3.16E-05
Filtre papier	(s)	25	3.158	3.19E-05
Filtre papier	(s)	50	3.318	6.38E-05
Filtre papier	(s)	50	3.205	6.87E-05

Figure 8 : tableau des résultats des mesures de CEC et des mesures de fer ferreux après échange

#### III.B Discussion

Quelles que soient les concentrations en Fe II de la solution, on ne constate aucune variation significative sur les mesures de CEC. Tout le fer reste sous forme de fer ferreux. Mais en réalité, ces résultats étaient prévisibles. On a réalisé cette expérience en supposant que le  $\text{Co}^{3+}$  pouvait réagir avec l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ . Pourtant, on travaille pas avec du cobalt pur mais de la cobalthexammine de formule  $\text{Co(III)(NH}_3)_6$ . L'ammoniac a pour conséquence d'abaisser le potentiel redox du cobalt. Le couple  $\text{Co(III)(NH}_3)_6 / \text{Co(II)(NH}_3)_6$  a un potentiel redox de 0.1V. Donc d'après la règle du gamma, la réaction entre  $\text{Co(III)(NH}_3)_6$  et le  $\text{Fe}^{2+}$  n'est pas possible alors qu'elle l'était entre  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .



Ces résultats ne sont donc pas très significatifs, ils ne prouvent en rien que la méthode de mesure de CEC avec la cobaltihexammine est fiable sur des sols à potentiels réduits.

Lors de ces mesures, Fabienne Favre a mis en contact des sols dont les potentiels redox atteignent -0.1V. avec la solution de cobaltihexammine. On peut donc supposer qu'il existe un couple (ox1/red1) dans la solution du sol dont le potentiel redox est inférieure à 0.1 V. Le réducteur de ce couple pourrait donc réagir avec la cobaltihexammine. Il serait donc intéressant d'identifier de couple et de recommencer le protocole précédent avec une solution contenant red1.

Pour pallier ce manque d'information, on propose le protocole suivant :

Prendre un échantillon de sol dont le pot redox est faible (inférieur à 0.1 V), le centrifuger, récupérer la solution de sol, vérifier que son potentiel redox est inférieur à 0.1V et que son pH n'a pas varié. Puis recommencer le protocole précédent (décrit dans matériel méthode) en remplaçant la solution de FeCl<sub>2</sub> par la solution récupérée par centrifugation.

## Chapitre III : Les chlorures sont-ils absorbés par le riz ?

I INTRODUCTION.....	18
II MATERIEL ET METHODE .....	18
II.A Dates et lieux de prélèvement.....	18
II.B Mode de prélèvement des échantillons de riz et de sol .....	20
II.C Préparation des échantillons : mode opératoire.....	20
II.D Extraction des chlorures dans le riz et mesures de salinité.....	21
II.D.1 Mode opératoire pour les végétaux d'après Jean Petard.....	21
II.D.2 Mesures de la salinité du sol.....	21
II.E Dosage des espèces en solution.....	21
III RESULTATS ET DISCUSSION.....	22
III.A Evolution du taux de chlorures dans le riz en fonction du stade du riz et des caractéristiques chimiques du sol. ....	22
II.A.1 Evolution du taux de chlorure en fonction du stade.....	22
1.1 dans les racines et dans les nœuds.....	22
1.2 dans les grains.....	22
1.3 dans les pailles.....	23
II.A.2 Evolution des taux de chlorures dans les différentes parties du riz en fonction des caractéristiques salines du sol .....	23
2.1 au stade floraison.....	24
2.2 au stade récolte.....	24
III.B. Evaluation du taux chlorures dans les différentes parties du riz.....	25
III.B.1 Tableau des résultats .....	25
III.B.2 Comparaison des taux de chlorures dans les pailles à la baisse de chlorures dans le sol .....	26

## I Introduction

Le but de cette expérimentation est de déterminer si la baisse de la concentration en chlorure dans les sols de Donaye peut être due à une absorption des chlorures par le riz. Pour cela, on étudie le taux de chlorures dans le riz en fonction du temps et de la salinité du sol : on prélève des échantillons de riz dans des parcelles de salinités différentes à des stades de culture différents.

## II Matériel et méthode

### II.A Dates et lieux de prélèvement

Lieu de prélèvement	Nom de la parcelle	Date	Stade de culture du riz
IT1 Donaye	Parcelle d'Alpha Samba Sall	04/10/00	récolte
	Parcelle d'Oumar + 9	04/10/00	récolte
IT3 Donaye	Parcelle d'Oumar Diack	04/10/00	récolte
	Parcelle de Silaye	04/10/00	récolte
Guédé Chantier	Site 1	30/11/00	une semaine après floraison
		19/12/00	3 semaines après floraison
	Site 2	30/11/00	qq jours après floraison
		19/12/00	2 semaines après floraison
	Site 3	30/11/00	une semaine après floraison
		19/12/00	3 semaines après floraison
	Site 4	30/11/00	une semaine après floraison
		19/12/00	3 semaines après floraison
Parcelles expérimentales de l'ADRAO	Parcelle météo	28/11/00	Floraison
	Pépinière d'observation 66	28/11/00	Récolte

Figure 9 : tableau des dates et lieux de prélèvement

Nous prélevons des échantillons sur Guédé Chantier et sur Donaye IT3, IT1. Ce sont des sols équivalents à ceux sur lesquels Fabienne a fait ses analyses. Nous supposons donc que les dynamiques salines de ces sols sont identiques à celles décrites par Fabienne dans sa thèse notamment en ce qui concerne la baisse des chlorures en période d'irrigation.

Par contre, les sols des parcelles expérimentales de l'ADRAO ne sont pas tout à fait équivalents à ceux de Donaye car ils sont un peu plus sableux. Mais cela permet d'avoir une plus grande gamme de salinité car ces sols sont assez salés.

Pour repérer des parcelles dont les salinités sont différentes, nous utilisons deux méthodes : Lorsque les sols sont secs (stade de récolte), on évalue la salinité du sol avec un conductivimètre électromagnétique.

Lorsque les sols sont recouverts d'une lame d'eau, on mesure la conductivité de l'eau de surface avec un conductivimètre électrique équipé d'une sonde de température (pour ramener la conductivité à 25°C).

Les valeurs de conductivité mesurées sur le terrain varient de 55 à 122  $\mu\text{s}/\text{cm}$  pour les mesures sur sol sec et de 94 à 270  $\mu\text{s}/\text{cm}$  pour les mesures en eau de surface.

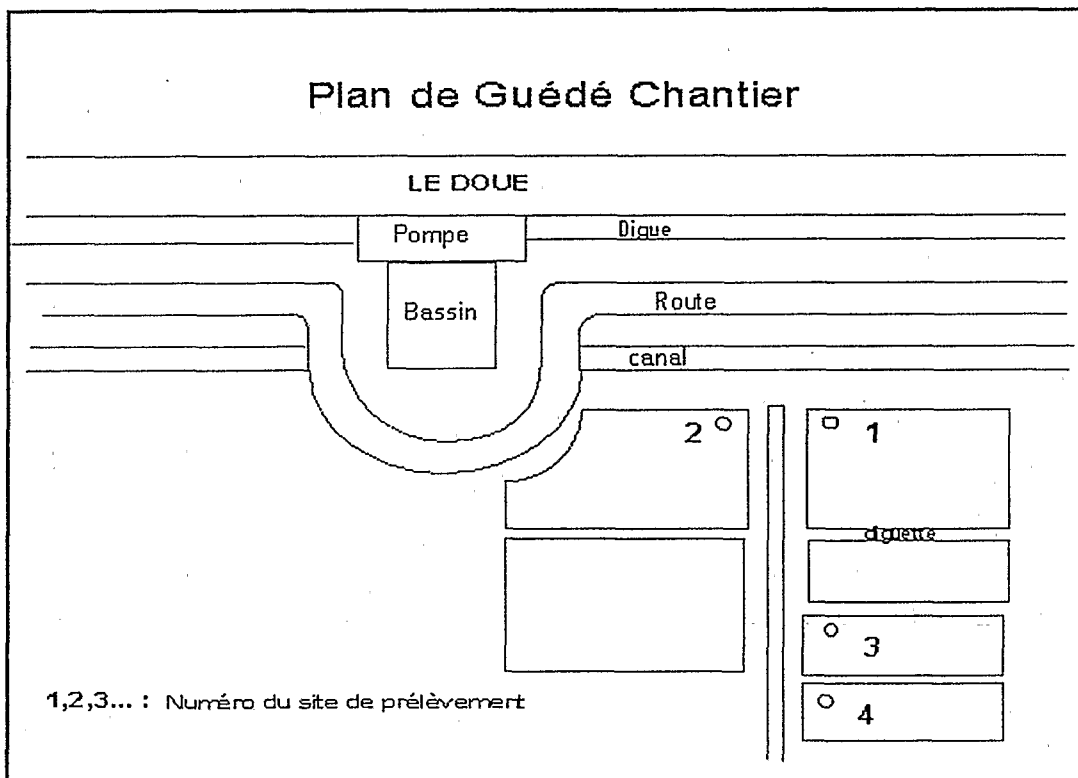


Figure 10 : localisation des parcelles sur Guédé Chantier



## II.B Mode de prélèvement des échantillons de riz et de sol

Après avoir repéré les lieux de prélèvement grâce aux conductivités, une touffe de riz de deux ou trois pieds est coupée au niveau du plateau de tallage (cf. schéma). Il y a entre 3 et 6 talles par pied. Puis, le sol contenant les racines est prélevé sur les 20 premiers centimètres à l'aide d'une pelle. On conserve le riz et le sol dans des sacs en plastique.

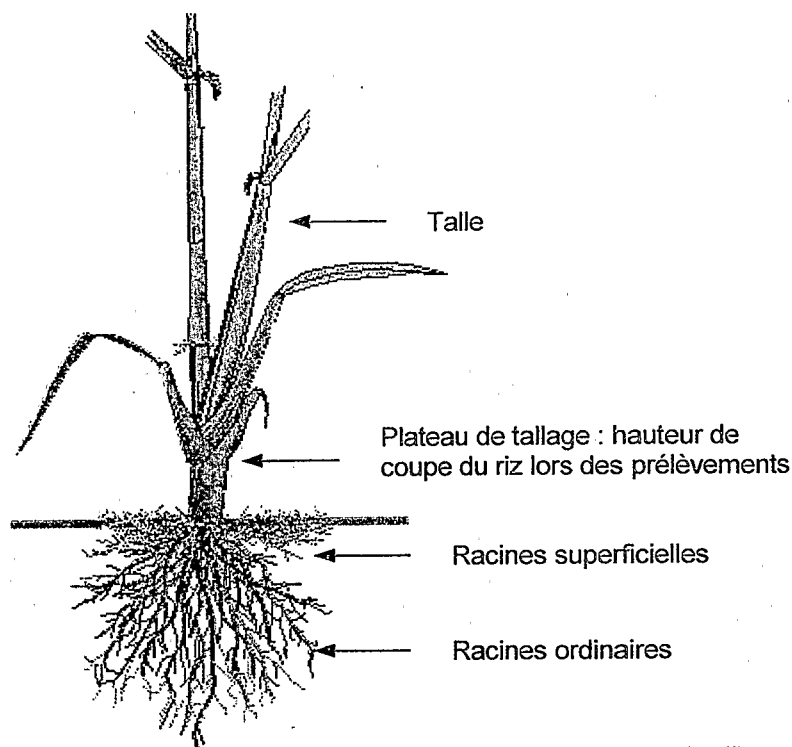


Figure 11 : schéma d'un pied de riz

## II.C Préparation des échantillons : mode opératoire

- Séparation des grains et des pailles de riz.
- Découpage de la zone de tallage (ou nœuds) restée dans le sol : elle est étudiée à part car elle n'est pas exportée comme les pailles (utilisées comme alimentation pour le bétail). De plus, cette zone n'est pas aussi propre que les pailles. Donc si on l'analyse en même temps que les pailles, cela risque d'introduire des erreurs sur les mesures de masse des pailles sèches.
- Extraction grossière des racines du sol, lavage des racines à l'eau du robinet puis à l'eau distillée.
- Découpage des racines et des pailles en morceaux faciles à broyer.
- Prélèvement d'un échantillon de sol sans racine.
- Mise à l'étuve des racines, des nœuds, des pailles, de grains et du sol pendant 48 heures. La température de l'étuve est de 105 °C
- Broyage à 2 mm de tous les échantillons : sols, racines, nœuds, pailles et grains

## II.D Extraction des chlorures dans le riz et mesures de salinité

### II.D.1 Mode opératoire pour les végétaux d'après Jean Petard

- Introduire dans un erlen de 250 ml à large ouverture environ 0,5 g (à +/- 0.2 mg) de poudre végétale.
- Ajouter 80 ml d'eau déminéralisée et porter à ébullition.
- Maintenir 10 min à douce ébullition, sans couvrir en évitant les dépôts sur les parois de l'eren.
- Laisser refroidir à température ambiante.
- Filtrer le jus obtenu avec un filtre rapide (directement dans une fiole jaugée de 100 ml)
- Rincer l'eren et filtrer l'eau de rinçage afin de récupérer tous les chlorures puis rincer le filtre.
- Compléter à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

### II.D.2 Mesures de la salinité du sol

Pour évaluer la salinité du sol, nous réalisons un extrait aqueux au 1/5 avec le sol séché à l'étuve et broyé à 2 mm. Puis nous mesurons la conductivité de l'extrait ainsi que sa concentration en chlorures et en sulfates.

#### Mode opératoire

- peser 10 g de poudre de sol sec.
- ajouter les 10 g de sol et 50 ml d'eau déminéralisée dans un pot
- agitation du mélange en va et vient 88A/R/mn (graduation 120) pendant 15 mn (20 +/- 1°C).
- filtration du mélange sur filtre lent (3 à 5 µm)

## II.E Dosage des espèces en solution

Dans tous les extraits qu'ils soient de sol ou de végétaux, les espèces sont dosées par électrophorèse capillaire.

### III Résultats et Discussion

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats de l'évolution du taux de chlorures dans le riz en fonction du stade, de la salinité du sol, et du taux de chlorures et de sulfates présents dans le sol.

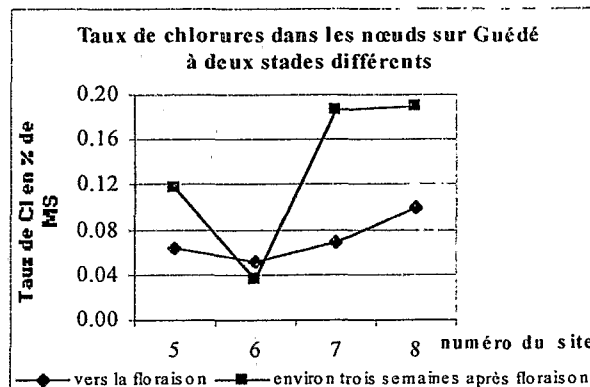
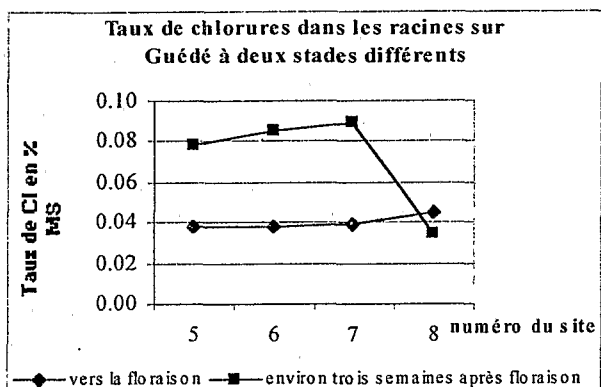
Puis, on calculera la quantité de chlorures totale présente dans les différentes parties du riz pour un ha. Ainsi, on pourra la comparer à la quantité de chlorures qui disparaît durant une saison de culture sur un ha.

#### III.A Evolution du taux de chlorures dans le riz en fonction du stade du riz et des caractéristiques chimiques du sol.

##### II.A.1 Evolution du taux de chlorure en fonction du stade

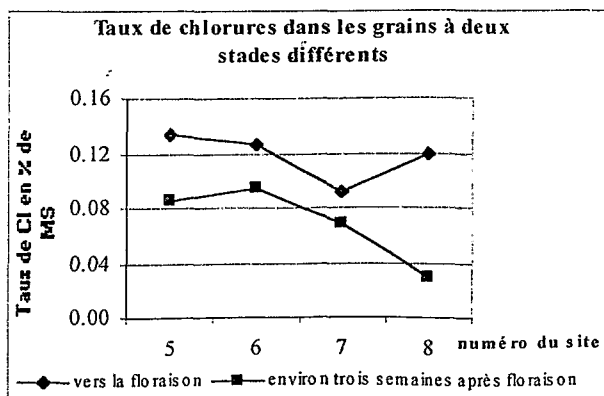
Ces résultats ne tiennent compte que des prélèvements faits sur Guédé Chantier car c'est le seul endroit où nous avons deux stades de culture pour une même parcelle.

##### 1.1 dans les racines et dans les nœuds



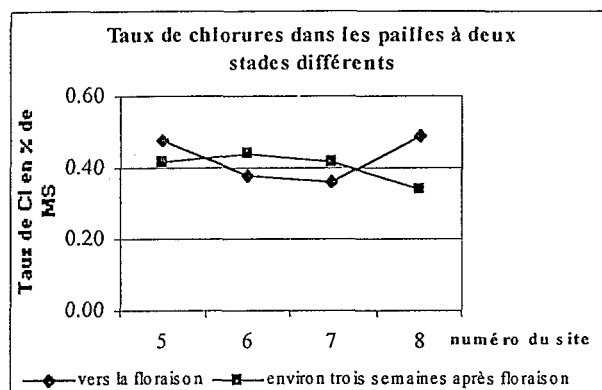
D'après ces graphiques, on constate que le taux de Cl en % de MS dans les racines et dans les nœuds, est en général plus élevé au stade trois semaines après floraison qu'au stade floraison (environ deux fois plus élevé). Mais les taux de chlorures en question sont tellement faibles (0.04% dans les racines et les nœuds contre 0.4 % pour les pailles) que cette différence n'est pas très significative.

##### 1.2 dans les grains



On constate une différence entre les deux stades : dans ce cas là, le taux de Cl diminue en fin de culture. Mais, de même que pour les racines et les nœuds, cette différence n'est pas très significative.

1.3 dans les pailles



Dans les pailles, on ne constate pas de différences entre les deux stades.

La différence entre les stades quelques soient les parties du riz n'est pas flagrante. Mais, il aurait été intéressant de faire cette expérience en case lysimétrique de façon à multiplier les prélèvements de riz au cours d'une culture.

II.A.2 Evolution des taux de chlorures dans les différentes parties du riz en fonction des caractéristiques salines du sol

Pour mieux étudier cette problématique, on représente graphiquement le taux de chlorures en % de matière sèche (MS) dans les racines, les pailles, les nœuds et les grains en fonction des caractéristiques salines du sol. On réalise un graphique pour chacune d'elle : le taux de Cl en meq % g de sol, le taux de sulfates en meq % g de sol et la conductivité en meq de l'extrait aqueux.

Pour mieux voir l'influence des autres facteurs, on fait une distinction selon le stade de culture et le lieu de prélèvement.

Lieu géographique	Stade de culture	En fonction du :	Situation dans le document
Tous sols	stade floraison	taux de Cl <sup>-</sup> dans le sol	Figure 13
		taux de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> dans le sol	Annexe 1
		conductivité du sol	Annexe 1
	stade récolte	taux de Cl <sup>-</sup> dans le sol	Annexe 2
		taux de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> dans le sol	Annexe 2
		conductivité du sol	Figure 14
Guédé	stade floraison	taux de Cl <sup>-</sup> dans le sol	Annexe 3
		taux de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> dans le sol	Annexe 3
		conductivité du sol	Annexe 3
	stade récolte	taux de Cl <sup>-</sup> dans le sol	Annexe 4
		taux de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> dans le sol	Annexe 4
		conductivité du sol	Annexe 4
Donaye	stade récolte	taux de Cl <sup>-</sup> dans le sol	Annexe 5
		taux de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> dans le sol	Annexe 5
		conductivité du sol	Annexe 5

Figure 12 : détails des graphiques effectués

2.1 au stade floraison

### 2.1 au stade floraison

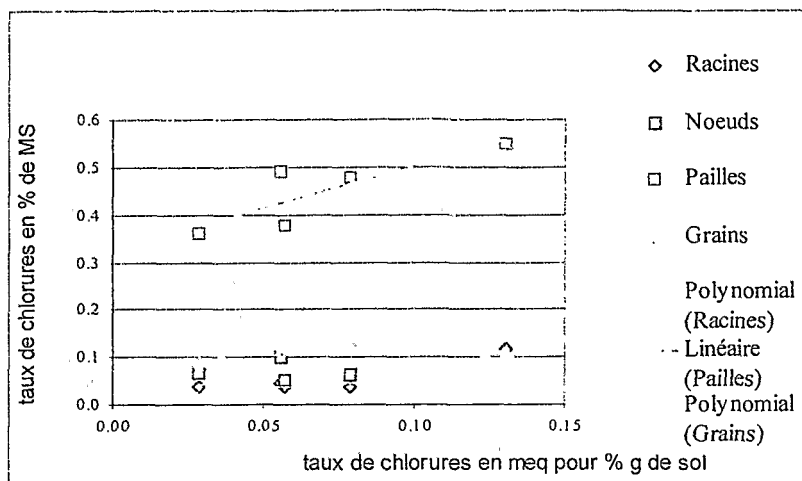


Figure 13 : taux de chlorures en fonction du taux de chlorures dans le sol au stade floraison, tous sols

Au stade floraison, il semblerait que le taux de chlorures dans le sol influe sur le taux de chlorures dans le riz. Dans les racines, la teneur en Cl augmente légèrement pour des concentration en chlorures dans le sol élevées. Mais cette augmentation ne repose quasiment que sur un seul point, il faut donc prendre ce résultat avec précaution. Dans les grains de même que dans les racines, on constate une augmentation qui est trop légère pour être significative. Par contre, dans les pailles, la teneur en chlorures est corrélée positivement à la teneur en Cl du sol.

### 2.2 au stade récolte

Au stade récolte, les résultats sont difficilement interprétables, on ne constate aucune corrélation quelque soit le graphique. Voici un exemple des résultats obtenus, les autres sont représentés en annexe.

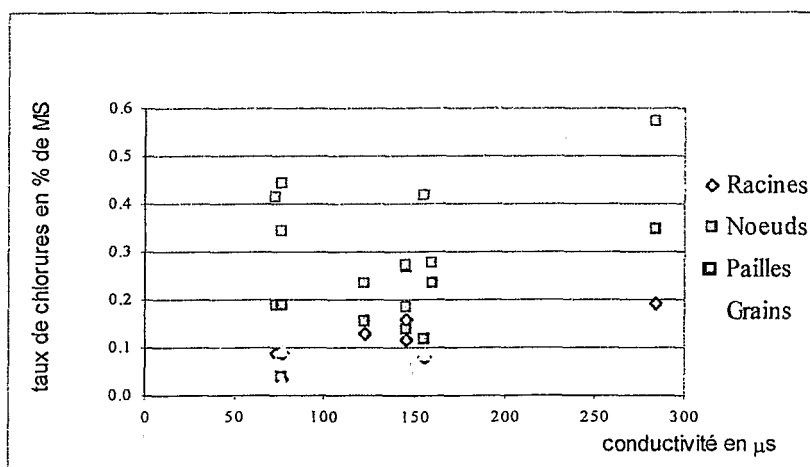


Figure 14 : taux de chlorures en fonction de la conductivité au stade de récolte, tous sols


Les résultats de corrélation entre taux de chlorures dans le riz et salinité du sol ne sont pas probants. Mais cela peut s'expliquer. D'une part, la salinité varie fortement dans le temps, il est donc impossible d'affirmer que les salinités mesurées au moment du prélèvement sont révélatrices de toute la période de croissance qui précède le prélèvement. D'autre part, on a tenu compte uniquement de la salinité du sol. Or, la salinité de la zone de croissance racinaire (où se fait l'absorption en chlorures) dépend aussi de la salinité de la lame de submersion. Enfin, on obtient une meilleure corrélation (Tx Cl/ Salinité) au stade floraison qu'au stade récolte car ce sont les 50 premiers jours de culture qui assurent la plus forte croissance du riz (donc la plus grande absorption en chlorures).

### III.B. Evaluation du taux chlorures dans les différentes parties du riz

On présente ici tous les résultats sans se soucier de la salinité du sol de façon à avoir une fourchette des taux de chlorures pour chaque partie du riz.

#### III.B.1 Tableau des résultats

		Racines	Noeuds	Pailles	Grains
	n° éch	Taux de chlorures en % de matière sèche (MS)			
Donaye stade récolte	1	0.130	0.154	0.23	0.065
				0.23	0.022
				0.19	
	2	Valeur non cohérente	0.233	0.27	0.055
	3	0.115	0.136	0.27	0.058
	4	0.160	0.267	0.18	0.069
Guédé vers floraison	5	0.038	0.063	0.48	0.133
	6	0.038	0.052	0.38	0.127
	7	0.039	0.069	0.36	0.091
	8	0.045	0.099	0.49	0.119
ADRAO récolte	9	0.193	0.348	0.57	0.128
ADRAO floraison	10	0.115		0.55	0.109
Guédé Recolte	11	0.079	0.117	0.42	0.086
	12	0.086	0.037	0.44	0.094
	13	0.089	0.186	0.41	0.068
	14	0.035	0.189	0.34	0.028

 taux de Cl maximum


 taux de Cl minimum

Figure 15 : tableau des taux de chlorures dans les différentes parties du riz

Les taux de chlorures varient de 0.03 à 0.2% de MS dans les racines, de 0.04 à 0.3% dans les noeuds, de 0.2 à 0.6% dans les pailles et de 0.2 à 0.1% dans les grains.

En général, on constate que ce sont essentiellement les pailles qui accumulent les chlorures alors que les taux de chlorures dans les grains et les racines sont, eux, beaucoup plus faibles.

### III.B.2 Comparaison des taux de chlorures dans les pailles à la baisse de chlorures dans le sol

D'après Favre et al (2000), la quantité de chlorures qui disparaît dans de la solution du sol a pu être estimée à  $1800 \text{ M ha}^{-1}$ .  $900 \text{ M ha}^{-1}$  en saison sèche et  $600 \text{ M ha}^{-1}$  en saison humide sont apportées par l'eau d'irrigation. La quantité totale de chlorures qui disparaît varie donc de  $2400 \text{ M ha}^{-1}$  à  $2700 \text{ M ha}^{-1}$  soit de  $85 \text{ kg ha}^{-1}$  à  $95.7 \text{ kg ha}^{-1}$

Or, à Donaye, d'après les analyses de Jean-Christophe Poussin, le rapport rendement en grains sur matière sèche totale est en moyenne de 54.05%. Pour des rendement en grains variant 5 à  $7 \text{ t ha}^{-1}$ , on obtient des rendements en pailles ( déduits par différence) variant de 4.25 à  $5.95 \text{ t ha}^{-1}$ .

Pour un rendement de 4.25 t de pailles, la quantité de chlorures contenus dans les pailles est au minimum de 8.5 kg et au maximum de 25.5 kg.

Pour un rendement de 5.95 t, elle est de 11.9 kg au minimum et 35.7 kg au maximum.

Pour faire ces calculs, on a utilisé les taux de chlorures en % de MS dans les pailles.

Ces valeurs sont trop faibles pour expliquer entièrement la baisse des Chlorures dans la solution du sol et excluent donc le seul rôle du riz dans ce phénomène. Il est donc nécessaire de chercher une autre explication telle que la formation d'un minéral contenant des chlorures: **les rouilles vertes chlorurées ( RV(Cl)**.

Chapitre IV : La formation de rouilles vertes chlorurées est-elle  
thermodynamiquement possible dans le sol de la région de Donaye ?

I QUE SONT LES ROUILLES VERTES ? .....	29
II MATERIEL ET METHODE .....	30
II.A Première méthode.....	30
II.A.1 Choix du sol .....	30
II.A.2 Dates des expériences.....	31
II.A.3 Lieux de prélèvement .....	32
II.A.4 Expériences de terrain réalisées sur chaque site .....	32
4.1 mesure de pH.....	32
4.2 mesure de Eh .....	32
4.3 une mesure de la température .....	32
4.4 extraction de la solution sol .....	33
4.5 dosage du fer sur le terrain.....	34
II.A.5 Conservation des solutions .....	34
II.A.5 Méthode de dosage de toutes les espèces chimiques présentes dans les solutions .....	34
5.1 le dosage du fer ferreux : dosage au DPKBH.....	34
5.2 méthode de dosage des autres espèces présentes dans la solution du sol .....	35
II.B Deuxième méthode.....	36
II.B.1 Choix du sol .....	36
II.B.2 Dates des prélèvements.....	36
II.B.3 Lieux de prélèvement .....	36
3.1 première mission, le 04/10/00 : .....	36
3.2 deuxième mission, le 29/11/00 : .....	36
3.3 troisième mission, le 19/12/00 : .....	36
II.B.4 Prélèvement et conservation des échantillons de sol.....	37
4.1 mode de prélèvement.....	37
4.2 conservation .....	37
II.B.5 Expériences réalisées en laboratoire sur les échantillons de sol .....	37
5.1 mesure de pH.....	37
5.2 mesure de Eh .....	37
5.3 extraction de la solution sol .....	37
5.4 dosage du fer .....	37
II.B.6 Conservation des solutions.....	38
II.B.7 Méthode de dosage de toutes les espèces présentes dans les solutions .....	38
7.1 dosage du fer .....	38
7.2 méthode de dosage des autres espèces présentes dans la solution du sol .....	38
II.C Méthode de calcul des activités ioniques.....	38
II.C.1 Aspect théorique.....	38
II.C.2 Utilisation du logiciel PHREEQC.....	39



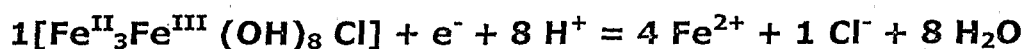
## I Que sont les rouilles vertes ?

Selon Bourrié et al (1999), les rouilles vertes sont des minéraux que l'on trouve généralement dans les sols hydromorphes. Elles ont une couleur bleu-vert devenant ocre au contact de l'oxygène car ce sont des composés à valence mixte de Fe (II) et de Fe (III). En effet, la détermination des stœchiométries définies par Olowe et Genin (1991), Refait et Genin (1993), Drissi et al. (1995) a permis d'établir que ses composés sont effectivement constitués de feuillets  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , de type brucite, à charge positive compensée par des anions et des molécules d'eau interfoliaires amenant à la formule générale :

$[\text{FeII}_{1-x}\text{FeIII}_x(\text{OH})_2]_x \cdot [x/z \text{A}^{-z}]_x$  où l'anion compensateur peut être  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$ , avec x variant de 0 à 1.

Nous avons émis l'hypothèse que la disparition des chlorures dans le sol de Donaye pouvait être due à la formation de ce minéral (ou précipité). Nous nous intéressons donc à la rouille verte chlorurée.

La rouille verte chlorurée est un précipité qui se forme dans des conditions de pH et de Eh particulières. D'après Génin et al. (1998), son équation de dissolution est la suivante :



Lorsque le précipité est présent en solution : la solution est dite saturée, on a alors atteint un équilibre. La loi d'action de masse est respectée. C'est à dire que le produit d'activité ionique (PAI) est égal à une constante ( $K_{\text{eq}}$ )

Cette constante d'équilibre dépend de la température.

Dans ce cas là, la constante d'équilibre est appelée produit de solubilité, elle est noté  $K_s$ .

D'après l'équation de dissolution, on a :

$$\text{PAI} = [\text{Fe}^{2+}]^4 * [\text{Cl}^-]^1 / ([\text{H}^+]^8 * [e^-])$$

soit  $\log \text{PAI} = 4 \log [\text{Fe}^{2+}] + \log [\text{Cl}^-] + 8 \text{pH} - \text{pe}$   
avec  $\text{pe} = (\text{Eh} * F) / (2,303 * R * T)$

A l'équilibre, on a  $\text{PAI} = K_{\text{eq}} = K_s$  d'où  $\log \text{PAI} = \log K_s$

Dans tous ces calculs, il est important de préciser que c'est l'activité des espèces qui intervient et non leur concentration.

Notre objectif est de déterminer s'il peut y avoir présence de rouilles vertes dans le sol de Donaye

Pour cela, on calcule le produit d'activité ionique (PAI) dans la solution de sol. S'il est égal au  $K_s$ , on pourra conclure que la présence de rouilles vertes chlorurées est thermodynamiquement possible dans les sols de Donaye.

Il nous faut mesurer pH, Eh,  $[\text{Fe}^{2+}]$ , et  $[\text{Cl}^-]$ .

## II Matériel et méthode

Nous avons mis en place deux méthodes pour tester l'équilibre rouilles vertes / solution du sol : la première se base sur une extraction de la solution de sol directement sur le terrain. Dans la deuxième, l'extraction de la solution se fait en laboratoire à partir d'échantillons de sol prélevés sur le terrain.

### II.A Première méthode

#### II.A.1 Choix du sol

Nous voulions tester l'équilibre rouilles vertes / solution du sol à Donaye IT1 sur la parcelle où Fabienne Favre a réalisé ses expériences. Mais, cette année les agriculteurs de Donaye ont avancé la mise en culture du riz pendant la saison des pluies. Ils n'ont donc pas fait de contre saison. Ainsi début octobre, lors de ma première mission, le riz de cette parcelle avait déjà été récolté. Sur les périmètres irrigués IT1 de Donaye, il ne restait qu'une parcelle dont le sol était encore engorgé . Mais elle était en fin de culture. On a donc réalisé toutes nos expériences sur des parcelles situées à Guédé Chantier où il y avait deux cultures de riz successives. Le 4 octobre, le stade du riz était moins avancé : il venait juste d'être repiqué.

Le sol de Guédé Chantier se rapproche de celui de Donaye : il est lui aussi situé dans une cuvette de décantation. En comparant les analyses granulométriques de ces deux sols sur l'horizon 0-30 cm, nous constatons que le sol de Guédé est légèrement plus sableux et moins argileux. Mais cette différence ne change pas significativement les propriétés du sol. Par ailleurs, du point de vue des bases échangeables, leur taux sur Donaye sont sensiblement plus élevés. Cependant, leur répartition en % de CEC est comparable à celle de Guédé. Enfin, le taux de chlorures par meq pour % g sol après extrait aqueux 1/5, ainsi que la conductivité sur Guédé sont proches de ceux de Donaye.

Nous avons donc supposé que les dynamiques salines de ces deux vertisols étaient les mêmes. Notamment en ce qui concerne la baisse de la concentration en chlorures du sol en période d'irrigation.

	Guédé	Donaye
argile	56.2	57.4
limon fin	7.86	15.9
limon grossier	15.7	15.2
sable fin	13.8	11.2
sable grossier	1.86	0.1

Figure 16 : tableau comparatif des granulométries de Donaye et de Guédé

Périmètre	Ca		Mg		Na		K		CEC	Taux de sat %	EC mS 20°C	Cl meq % g de sol
	meq % g de sol	% de CEC	meq % g de sol	% de CEC	meq % g de sol	% de CEC	meq % g de sol	% de CEC				
Guédé	10.33	45.1	7.58	33.1	0.79	3.5	0.57	2.5	22.88	84.52	0.11	0.5
Donaye	14.43	49.9	10.17	35.2	0.66	2.3	0.49	1.7	28.92	88.94	0.11	0.6

Figure 17 : Tableau comparatif des caractéristiques chimiques des sols de Guédé et Donaye.

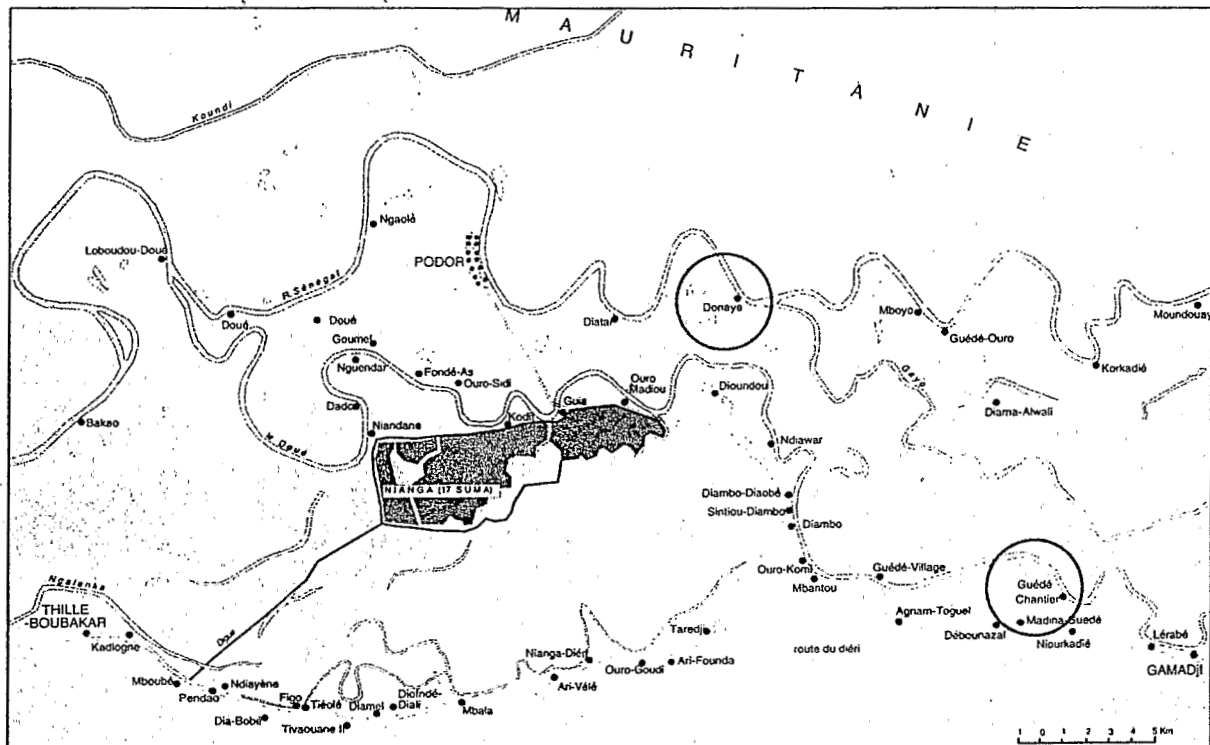


Figure 18 : carte de localisation des périmètres irrigués étudiés

### II.A.2 Dates des expériences

Il y a deux séries d'expériences :

- une première série le 29/11/00,
- une deuxième série le 19/12/00.

A cette époque, le riz est en fin de culture, le sol est réduit (les potentiels redox mesurés varient entre 61 et 172). Ainsi, la concentration en Fer ferreux dans la solution du sol doit être assez élevée pour qu'on puisse prétendre à la formation de rouilles vertes.

### II.A.3 Lieux de prélèvement

Le 29/11/00, sur une même parcelle de Guédé chantier, nous choisissons 5 sites dont les potentiels redox sont faibles.

Sur chaque site, nous prélevons la solution du sol, nous mesurons Eh, pH et Température

Le 19/12/00, les mêmes expériences sont refaites à quelques différences près, sur les sites choisis le 29/11/00.

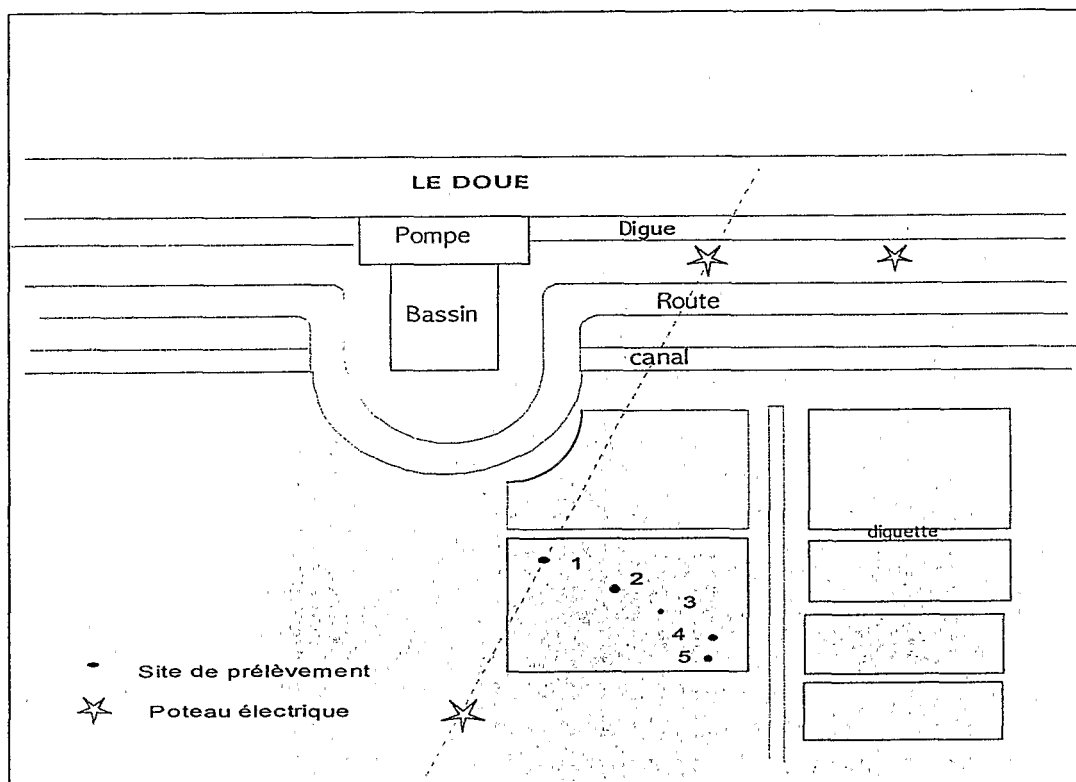


Figure 19 : plan des sites de prélèvement sur Guédé Chantier

### II.A.4 Expériences de terrain réalisées sur chaque site

#### 4.1 mesure de pH

Pour chaque site, nous relevons seulement 4 mesures de pH car il varie peu dans le temps et dans l'espace. Le pH-mètre utilisé est un pH-mètre de terrain à électrode ISFET (Ion Selective Field Effect Transistor). Les électrodes sont implantées à une distance raisonnable du lieu d'implantation des bougies (cf ci dessous) de façon à ne pas trop perturber le sol.

#### 4.2 mesure de Eh

Sur chaque site, 8 mesures de Eh sont faites car le potentiel redox est beaucoup moins stable dans le temps et varie dans l'espace. Le potentiomètre utilisé est un potentiomètre de terrain avec une électrode (Ag/AgCl) dont le potentiel de référence est de 207 volts.

#### 4.3 une mesure de la température

Elle est mesurée à l'aide d'un thermocouple.

#### 4.4 extraction de la solution sol

Après avoir mesuré Eh et pH, on prélève la solution de sol à l'aide de micro-préleveurs (polymère poreux) reliés à des vacutainers sous vide. Ce système est appelé système **RHIZON**. Un cylindre en PVC de 30 cm de diamètre est implanté dans le sol pour vider une partie de l'eau d'irrigation. Ainsi, les vacutainers ne trempent pas dans l'eau. Il reste tout de même 4 cm d'eau en surface pour éviter la réoxydation du sol pendant le prélèvement. Implantés en surface, les deux micro-préleveurs sont distants d'environ cinq cm.

#### Le système **RHIZON**

Il consiste en une partie poreuse longue de 5 cm sur un diamètre de 2.5 mm à l'intérieur de laquelle se trouve une fine tige en acier INOX. Cette tige permet de rigidifier la gaine poreuse et permettre ainsi l'insertion du système sans écrasement de cette gaine. La partie supérieure est faite d'un bouchon étanche. Cette partie reçoit une seringue hypodermique. Par simple piqure de l'aiguille dans le bouchon du vacutainer, la solution liquide du sol transite du sol vers l'intérieur du tube. Le placement de l'aiguille hypodermique est garanti sous vide et permet au tube échantillonneur de conserver sous vide durant le prélèvement. Le vide appliqué dans les vacutainer n'est pas négligeable : il crée une dépression de 43 kPa ( par rapport à la pression atmosphérique) ce qui fait une pression dans le vacutainer de 58.7 kPa. On ne sait pas quelle peut être l'influence de cette dépression sur les équilibres chimiques. On en tiendra compte dans l'interprétation des résultats.

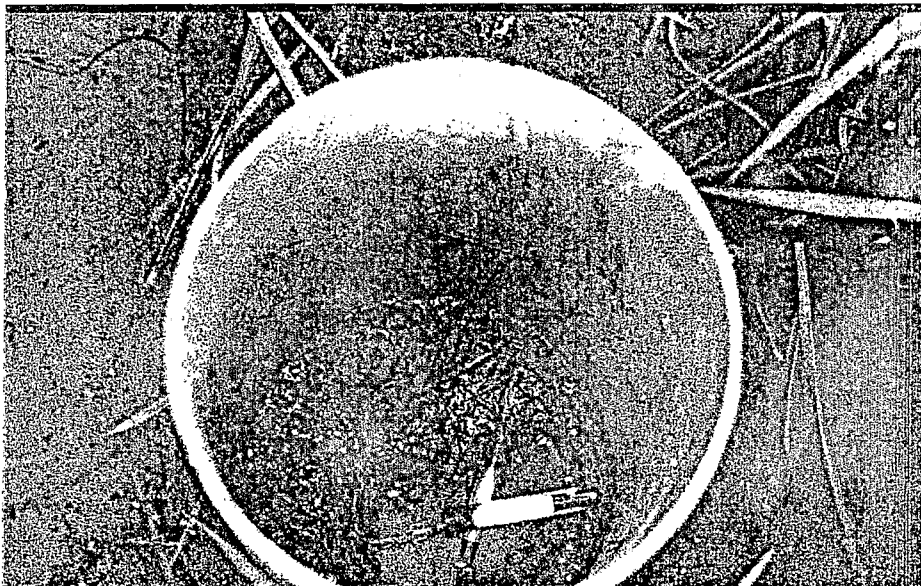


Figure 20 : photo du dispositif de prélèvement par méthode **RHIZON**

Comment éviter au maximum l'oxydation du Fer Ferreux durant le prélèvement ?

Pour chacune des bougies, un premier vacutainer sert d'amorce pour aspirer l'air contenu dans la bougie. Lorsque la solution du sol commence à couler : on le remplace par un deuxième dans lequel est conservée la solution.

Comment éviter la photoréduction du fer ?

Lors de notre deuxième série d'expériences, le 19/12/00, les prélèvements sont effectués à l'abri de la lumière à l'aide d'un cache posé sur le cylindre de PVC.

#### 4.5 dosage du fer sur le terrain

Le dosage de fer ferreux est effectué sur le terrain, directement après le prélèvement de façon à ce que  $\text{Fe}^{2+}$  ne s'oxyde pas. Pour cela, nous avons utilisé le premier vacutainer plein.

Lors de notre première série d'expériences sur le terrain le 29/11/00, la solution du sol obtenue est filtrée à  $0.4 \mu$  par dépression avant d'être dosée.

Lors de la deuxième série d'expériences, le 19/12/00, plusieurs essais sont faits avec et sans filtration. Or la filtration modifie le résultat (la coloration bleue du au DPKBH est beaucoup plus claire avec filtration). Comme la solution extraite est limpide, les dosages du 19/12/00 sont faits sans filtration.

La méthode de dosage est détaillée dans la partie II.A.5 intitulée méthode de dosage de toutes les espèces présentes en solution.

#### II.A.5 Conservation des solutions

Une fois extraite, la solution du sol est conservée à l'abri de la lumière pour éviter la photoréduction. Elle est transportée dans une glacière jusqu'au laboratoire, puis elle est mise au réfrigérateur.

Elle n'est donc pas conservée sous azote. Mais nous supposons que cela n'a pas d'influence sur les différentes concentrations qu'il nous reste à mesurer. C'est à dire :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , AL ainsi que  $\text{SiO}_2$  dissoute.

Quelle peut être l'incidence de cette conservation sur les espèces chimiques de la solution ?

D'une part, il risque de se former un précipité d'hydroxyde de fer III. Cette précipitation rapide peut entraîner avec elle de nombreux autres métaux ou métalloïdes en trace. Cela ne doit pas avoir une grande importance sur les éléments majeurs cités ci dessus, à l'exception, peut-être, de l'aluminium. Mais, il est en général en trop faible quantité pour que cela ait une incidence sur nos résultats.

D'autre part, le dosage de  $\text{NO}_2^-$  n'est pas très significatif car dans des conditions oxydantes sa transformation en  $\text{NO}_3^-$  est rapide.

#### II.A.5 Méthode de dosage de toutes les espèces chimiques présentes dans les solutions

##### 5.1 le dosage du fer ferreux : dosage au DPKBH d'après Marla E.V

###### Principe

Le dosage au DPKBH est un dosage colorimétrique. Il est beaucoup plus rapide et pratique que la méthode classique par complexation avec la bathophenanthroline. Le DPKBH est actuellement synthétisé industriellement.

Cette méthode dose le Fe II total et non uniquement l'espèce ionique  $\text{Fe}^{2+}$ . Il faudra donc tenir compte de cette information dans le calcul des activités ioniques. Tout le fer qu'il soit ferreux ou ferrique complexe avec le DPKBH :

- avec le fer ferreux, il se forme un complexe de couleur bleue,
- avec le fer ferrique il se forme un complexe de couleur jaune.

Le spectre d'absorbance du complexe ferII-DPKBH montre deux pics d'absorbance : l'un à 370 nm, l'autre à 660 nm. A 370 nm, l'absorbance dépend du complexe fer II-DPKBH mais aussi fer III-DPKBH ainsi que d'autres métaux tel le CuII et ZnII. Alors qu'à 660 nm seul le

complexe Fe II-DPKBH absorbe. C'est donc à cette longueur d'onde qu'ont été faites toutes les mesures de densité optique (DO).

Mode opératoire :

- préparation d'une solution de DPKBH à  $9.9E-6$  M : dissolution de 85.7 mg de DPKBH préparé industriellement dans 100 ml d'éthanol 95-96% vol rectapur.
- préparation d'une gamme de fer ferreux assez large : Préparation d'une solution mère de Fer ferreux à  $10^{-2}$  M en utilisant du sel de fer ferreux ( $FeCl_2$ ).

Préparation de 8 solutions filles de concentrations connues dites solutions étalons dont les concentrations varient de  $6E-6$  à  $8E-8$  M.

Dans un tube en verre pour la colorimétrie, ajouter de 3.5 ml de DPKBH et 2.5 ml d'une des solutions étalons. Répéter l'opération pour chacune des solutions.

- préparation d'un blanc : dans un tube en verre, ajouter 3.5 ml de DPKBH et 2.5 ml d'eau permutée.

- préparation des échantillons à passer dans le colorimètre :

Dans un tube colorimétrique, ajouter 3.5 ml de DPKBH et une prise d'essai de la solution à doser comprise entre 100  $\mu$ l et 2.5 ml, puis compléter à 6 ml avec de l'eau permutée.

- Mesure de la densité optique (DO) de tous les étalons et des échantillons en calant le 0 sur le blanc. Vérifier régulièrement que l'appareil ne dérive pas.
- Tracer la courbe d'étalonnage (Concentration en fer en fonction de la DO) et déduire les concentrations des solutions.

Faut-il filtrer la solution avant le dosage ?

Lors de notre première série d'expériences sur le terrain le 29/11/00, la solution du sol obtenue est filtrée à 0.4  $\mu$  par dépression avant de la mettre en contact avec le DPKBH.

Lors de la deuxième série d'expériences, le 19/12/00, plusieurs essais sont faits avec et sans filtration. Or la filtration modifie le résultat : la coloration bleue est beaucoup plus claire avec filtration. Comme la solution extraite est limpide, les dosages du 19/12/00 sont faits sans filtration

Problèmes liés au dosage sur le terrain

Etant donné qu'il est difficile de préparer la gamme directement sur le terrain, elle est faite avant de partir en mission. La DO des étalons est mesurée deux fois, une fois avant le départ et une deuxième fois au retour de mission le départ de façon à vérifier que la gamme est stable dans le temps. De même, pour les échantillons, nous mesurons leur DO qu'une fois de retour sur Dakar.

### 5.2 méthode de dosage des autres espèces présentes dans la solution du sol

Utilisation de l'électrophorèse capillaire pour mesurer les concentrations en  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $F^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ .

Utilisation l'absorption atomique pour l'aluminium.

Utilisation de la colorimétrie pour doser la silice :  $SiO_2$

## II.B Deuxième méthode

Cette deuxième méthode, contrairement à la première est réalisée essentiellement en laboratoire à partir d'échantillons de sol prélevés sur le terrain. Cela permet d'utiliser une autre méthode d'extraction de la solution du sol, d'avoir une plus grande gamme d'échantillons, et de faciliter certaines manipulations. En effet, cette méthode ne nécessite pas de rester longtemps sur le terrain ni d'emporter beaucoup de matériel.

### II.B.1 Choix du sol

Contrairement à la première méthode, les échantillons de sol sont prélevés aussi bien sur Donaye (IT1) que sur Guédé Chantier. Car, lors de notre première mission début octobre, nous ne pouvions pas prélever la solution de sol sur Donaye faute de matériel mais nous avons tout de même prélevé des échantillons de sol.

### II.B.2 Dates des prélèvements

	Date	lieu	Nombre de prélèvements	Stade du riz
Mission 1	04/10/00	Donaye IT1	2	récolte
Mission 2	29/11/00	Guédé Chantier	5	quelques jours après floraison
Mission 3	19/12/00	Guédé chantier	5	deux semaines après floraison

### II.B.3 Lieux de prélèvement

#### 3.1 première mission, le 04/10/00

Sur Donaye IT1, nous prélevons deux échantillons de sol sur une parcelle encore engorgée. Elle est située de l'autre côté du canal à 9 parcelles de la parcelle où Fabienne Favre a réalisé ses expériences. Les sites de prélèvement sur la parcelle sont choisis en fonction de leur potentiel redox (le plus faible possible).

#### 3.2 deuxième mission, le 29/11/00

Sur Guédé chantier, sur chacun des 5 sites où a été prélevé la solution de sol, un échantillon de sol est prélevé de façon à pouvoir comparer les résultats des deux méthodes. (cf. schéma II.A.3)

#### 3.3 troisième mission, le 19/12/00

Les lieux de prélèvement sont les mêmes que lors de la mission du 29/11/00.



## II.B.4 Prélèvement et conservation des échantillons de sol

### 4.1 mode de prélèvement

Lorsqu'il y a extraction de solution de sol, les échantillons de sol sont prélevés à la suite. Sinon, ils sont prélevés après les mesures de pH, Eh et température (ex: échantillons de sol prélevé à Donaye). Pour cela, nous utilisons un grand cylindre PVC pour vider l'eau recouvrant le sol en surface. Puis à l'aide d'un cylindre PVC plus petit enfoncé dans le sol, nous obtenons un échantillon de sol peu perturbé et protégé de l'air.

Lors des prélèvements, des mesures de pH et de Eh sont faites. Ainsi, on peut les comparer aux mesures faites en laboratoire et vérifier que les sols n'ont pas trop évolué entre le moment du prélèvement et les analyses en laboratoire.

### 4.2 conservation

Les échantillons du 04/10/00 et du 29/11/00 sont conservés sous azote, au réfrigérateur pour éviter leur réoxydation à l'air.

Les échantillons du 19/12/00 (faute d'azote) sont conservés sous du papier cellophane collé au cylindre PVC de façon à éviter tout contact l'air.

## II.B.5 Expériences réalisées en laboratoire sur les échantillons de sol

### 5.1 mesure de pH

4 mesures de pH

Utilisation du pH-mètre de terrain

### 5.2 mesure de Eh

On a fait uniquement 6 mesures de Eh car l'échantillon de sol était plus petit que l'espace où ont été faites les mesures Eh sur le terrain.

Durant les mesures de Eh et pH, le sol n'était pas conservé sous azote. Les mesures de Eh et pH en laboratoire ont été comparées au mesure de Eh et pH faites sur le terrain de façon à vérifier que le sol n'avait pas été réoxydé.

### 5.3 extraction de la solution sol

La solution du sol est extraite par centrifugation du sol, à 8000 tours. Elle est faite sous azote pour éviter au fer ferreux de se réoxyder.

### 5.4 dosage du fer

Le fer est dosé immédiatement après la centrifugation sans que la solution du sol n'ait été filtrée.

## II.B.6 Conservation des solutions

Une fois extraite, la solution du sol est conservée dans des vacutainers mis sous azote, à l'abri de la lumière et au réfrigérateur. Ainsi, on suppose que la solution prélevée est restée telle qu'elle était dans le sol.

## II.B.7 Méthode de dosage de toutes les espèces présentes dans les solutions

### 7.1 dosage du fer

Le principe et le mode opératoire sont les mêmes que dans la première méthode si ce n'est que la gamme est faite sur le moment.

### 7.2 méthode de dosage des autres espèces présentes dans la solution du sol

voire chapitre II.A.5.2

## II.C Méthode de calcul des activités ioniques

### II.C.1 Aspect théorique

La relation de l'activité à la concentration réelle des ions présents se fait par l'intermédiaire des coefficients d'activité, suivant la formule :  $a_i = m_i \cdot \gamma_i$

Avec  $a_i$  : activité des ions,  $m_i$  : concentration molale (mole\*kg<sup>-1</sup> eau pure) des ions  
et  $\gamma_i$  : coefficient d'activité des ions

L'activité de l'eau est égale à la somme des activités des ions en solution par l'intégration de l'équation de Gibbs-Duhem. On écrit donc, pour reprendre la forme de Bourrié et Pédro (1979)

$$n_w = d(\ln(a_w)) = - \sum n_i d(\ln(a_i))$$

avec  $a_w$  : activité de l'eau,  $a_i$  : activité des ions et  $n_w, n_i$  : nombres de moles.

Il existe un certain nombre d'expressions pour calculer ces coefficients d'activité, expressions dérivées de la forme de Hückel (Hückel, 1925). En géochimie, l'expression la plus répandue est celle élaborée au laboratoire de Géochimie Théorique de l'Université de Berkeley (Helgeson et al., 1981, 1992) qui s'écrit de façon générale :

$$\log \gamma_i = - (A_\gamma Z^2 I^{0.5}) / (1 + a B_\gamma I^{0.5}) + \Gamma_\gamma + b_\gamma I$$

$A_\gamma, B_\gamma$  : coefficients de Debye-Hückel du solvant,  $Z$  : charge ionique,  $I$  : force ionique,  
 $a$  : paramètre de taille ionique,  $\Gamma_\gamma$  : facteur de conversion en molalité,  $b_\gamma$  : paramètre de Setché

Une autre méthode d'évaluation de l'activité de l'eau à partir des coefficients osmotiques dans le cas des solutions d'électrolytes est celle proposée par Helgeson (1969) et développée par Fritz (1975, 1981). Elle revient à calculer l'activité d'une solution quelconque comme l'activité de l'eau dans une solution de NaCl de même force ionique à la même température.

## II.C.2 Utilisation du logiciel PHREEQC

PHREEQC est un logiciel programmé pour simuler les réactions chimiques et les processus de transfert dans les eaux naturelles ou polluées. Il se base sur les équilibres chimiques des solutions aqueuses en interaction avec les minéraux, les gaz, les solutions solides et les surfaces d'adsorption. PHREEQC peut s'utiliser comme un programme de spéciation ionique pour calculer les indices de saturation et la distribution des espèces aqueuses. A partir des résultats des différents dosages et des mesures faites sur le terrain, nous avons défini les caractéristiques des solutions prélevées. C'est à dire pH,  $p_e$ , les concentrations en mol L<sup>-1</sup> de Ca, Mg, K, Na, NH<sub>4</sub>, Fe II, SO<sub>4</sub> et l'alcalinité en meq. On obtient ainsi les activités de toutes les espèces présentes en solution (y compris CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), les log (IAP) des minéraux susceptibles de se former.

### III Résultats et discussion

#### III.A Résultats de la première méthode

##### III.A.1 Les concentrations en Fer II : traitement des résultats du dosage au DPKBH

Dans un premier temps, on représente graphiquement la DO en fonction de la concentration des solutions étalons. Ensuite, on cherche la courbe de tendance la plus adaptée au graphique. Enfin, on calcule les concentrations des solutions dosées en utilisant l'équation de cette courbe.

On présente ici les calculs des concentrations en Fer pour la deuxième série d'expériences du 19/12/00.

Numéro étalon	Concentration en mol L <sup>-1</sup>	Densité optique à 660 nm * 100
0	6E-6	0
1	1E-5	44
2	2E-5	71
3	3E-5	131
4	4E-5	194
5	5E-5	264
6	6E-5	321
7	7E-5	379
8	8E-5	493

Figure 21 : tableau des résultats de la gamme

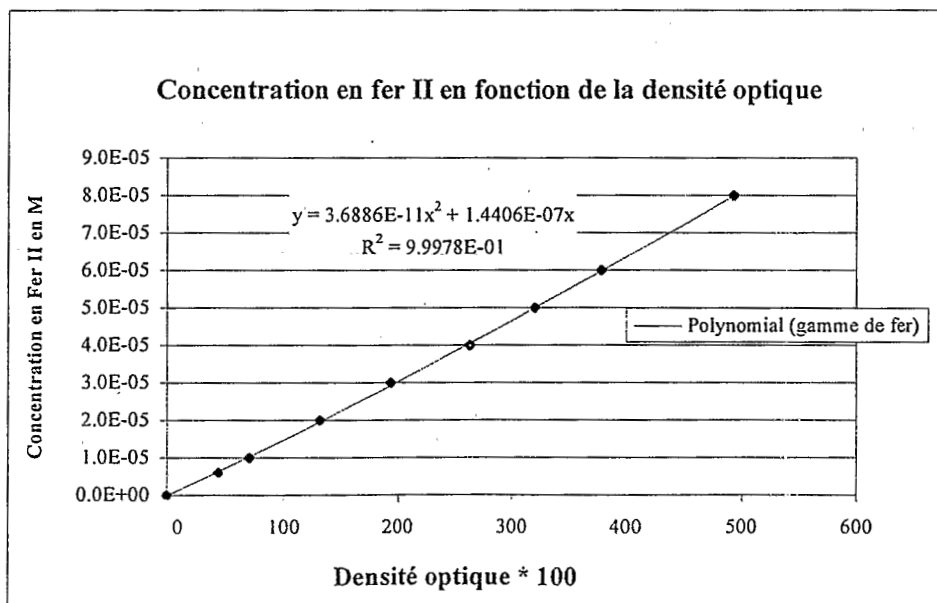


Figure 22 : courbe d'étalonnage

Date de prélèvement	Site de prélèvement	Densité Optique * 100	Prise d'essai en ml	Concentration en mmol/L
19/12/00	1	448	0.5	0.360
19/12/00	1	242	0.25	0.370
19/12/00	1	224	0.25	0.341
19/12/00	3	146	0.25	0.218
19/12/00	3	150	0.25	0.224
19/12/00	4	170	0.25	0.256
19/12/00	4	181	0.25	0.273
19/12/00	2	206	0.25	0.312
19/12/00	2	199	0.25	0.301
19/12/00	5	35	0.25	0.051
19/12/00	5	40	0.25	0.058

Figure 23 : concentrations en Fe II dans les solutions prélevées sur le terrain le 19/12/00

### III.A.2 Résultats du dosage de toutes les espèces chimiques présentes dans les solutions de sol

Le tableau de tous les résultats est présenté en annexe 7

#### 2.1 les anions

Tous les anions sont dosés par électrophorèse capillaire. L'interprétation des résultats est complexe car certains pics sont mal identifiés. En effet, les espèces correspondantes n'étant pas présentes dans la solution d'étalonnage, on réalise des ajouts dosés dans nos échantillons. C'est à dire que l'on ajoute à notre échantillon une solution contenant l'espèce susceptible de correspondre au pic non identifié puis on recommence le dosage et on regarde si la hauteur du pic augmente (cf. annexe 6).

Après identification, les différentes espèces présentes dans la solution sont les chlorures, les sulfates, les bromures et l'oxalate. Les sulfates et les chlorures sont présents en faible quantité (de 0.04 à 0.08 mmol/L pour les chlorures et de 0.003 à 0.01 pour les sulfates). (cf. annexe 7) Les bromures et l'oxalate n'ont pas pu être dosés faute de temps et d'avoir le volume d'échantillon suffisant. Mais quantitativement, les bromures sont dans les mêmes proportions que les chlorures voire un peu moins concentrés alors que les oxalates sont présents en quantité négligeable (cf. graphe en annexe 6).

Il n'y a pas de nitrates dans la solution ce qui élimine le problème de l'oxydation de  $\text{NO}_2^-$ .

On ne dose pas les carbonates ni les hydrogencarbonates, on déduit l'alcalinité en meq par différence entre  $\Sigma$  anions en meq et  $\Sigma$  cations en meq. Dans la  $\Sigma$  cations, on prend en compte le fer ferreux dosé sur le terrain.

#### 2.2 les cations

Les cations présents en solution sont Ca, Mg, K, Na dosés par absorption atomique, et  $\text{NH}_4^+$  en très faible quantité (de l'ordre de 0.008 mmol/L) dosé par colorimétrie. (cf. tableau en annexe 8)

Tous les échantillons n'ont pas pu être pas analysés complètement car au départ on devait doser les cations par électrophorèse mais pour des raisons techniques cela n'a pas été possible. Or les dosages par absorption atomique et colorimétrie demandent une quantité de solution

beaucoup plus importante. Donc, pour certains échantillons notamment ceux prélevés le 29/11/00, la quantité de solution de sol n'était pas suffisante

### III.A.3 Résultats des données traitées par le logiciel PHREEQC

Seuls les résultats des dosages des solutions prélevées le 19/12/00 ont été traités par le logiciel PHREEQC car d'une part nous ne disposons pas des résultats complets pour les solutions prélevées le 29/11/00 et d'autre part, les dosages du Fer Ferreux pour cette date ne sont pas significatifs (cf. II.A.5.1).

Les activités des ions déduites de la composition chimique des solutions de sol ainsi que le log IAP sont présentés dans le tableau en annexe 9.

Afin de tester l'équilibre rouilles vertes chlorurées (RV (Cl)/ solution du sol, on représente le log IAP en fonction des variables suivantes : pH, pe,  $\log [Fe^{2+}]$ , et  $\log [Cl^-]$ .

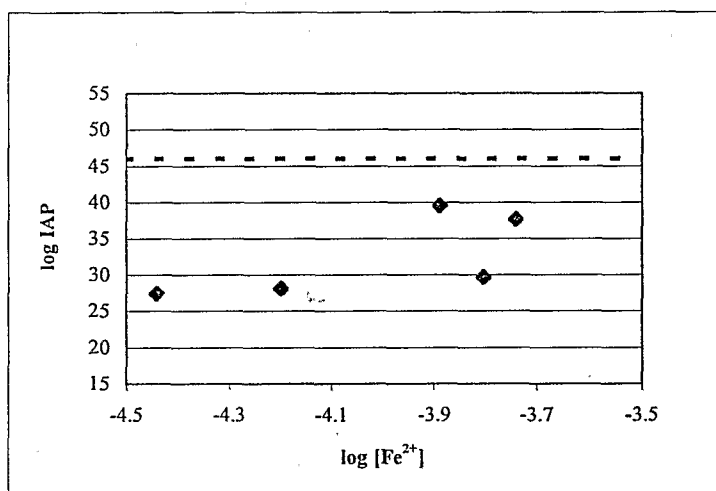


Figure 24 :  $\log IAP$  de RV (Cl) en fonction du  $\log [Fe^{2+}]$ , expériences in situ

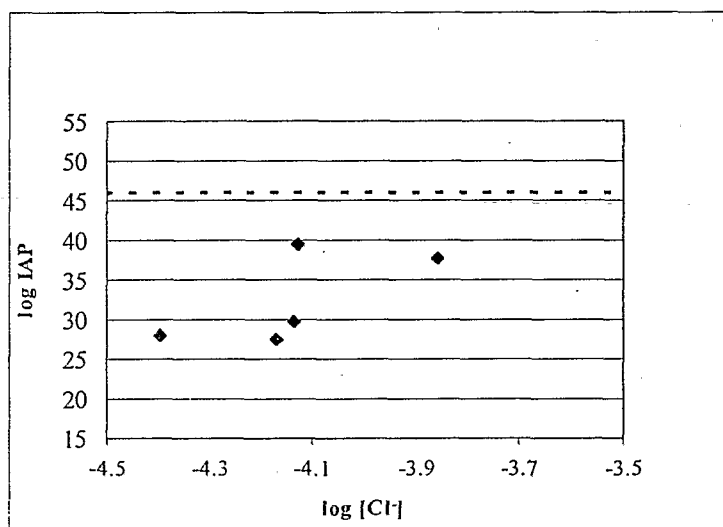


Figure 25 :  $\log IAP$  des RV (Cl) en fonction de  $\log [Cl^-]$ , expériences in situ

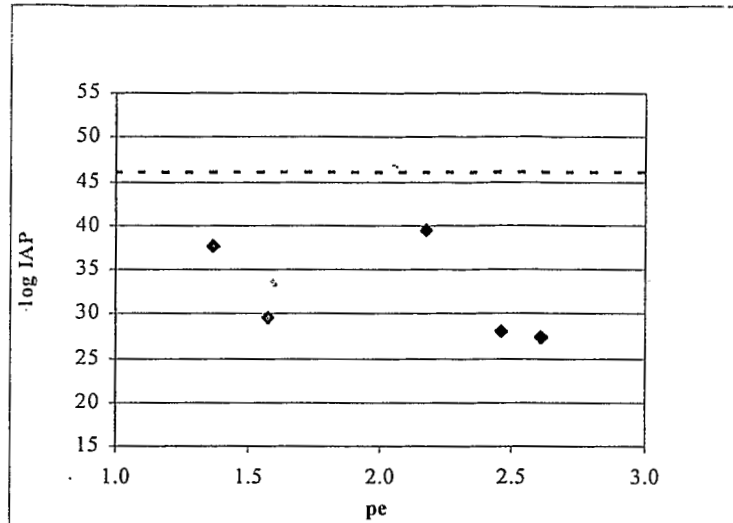


Figure 26 : Log IAP des RV (Cl) en fonction de  $pe$ , expériences in situ

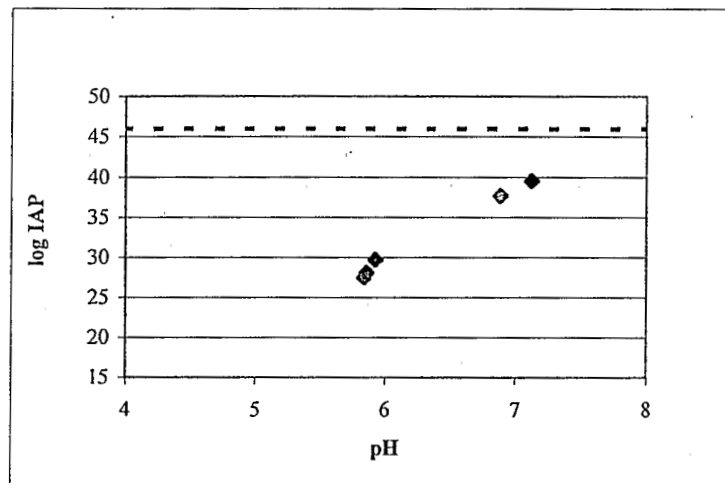


Figure 27 : Log IAP des RV (Cl) en fonction du pH, expériences in situ

On constate que dans tous les cas, les solutions de sol sont sous saturées en ce qui concerne les rouilles vertes chlorurées. Le log de IAP a tendance à augmenter avec le pH. Ceci confirme le fait que la baisse des chlorures dans la solution ne peut pas s'expliquer pas la formation des RV(Cl) dans le sol au fur et à mesure du cycle cultural. Plus on avance dans le cycle cultural, plus le pH diminue. Selon Favre, il est de 4 en fin de culture. Ceci est donc défavorable à la formation RV(Cl).

### III. B. Résultats de la deuxième méthode

#### II.B.1 Résultats des dosages de toutes les espèces chimiques présentes en solution

##### 1.1 les anions

Tous les anions sont dosés par électrophorèse capillaire. L'interprétation des résultats est plus facile que dans la méthode précédente. En effet, toutes les espèces présentes dans les solutions à doser sont présentes dans la solution d'étalonnage. Dans ces solutions extraites par centrifugation, il n'y pas de bromures ni d'oxalate. On peut donc supposer que les bromures présents dans les solutions prélevées par vacutainers sont dus à une pollution de la bougie. En revanche, les concentrations en chlorures sont plus élevées d'un facteur 10 : elles varient de 0.22 à 0.86 mmol/L (contre 0.04 à 0.08 mmol/L pour la première méthode).

Elles n'atteignent jamais les faibles valeurs mesurées par Fabienne Favre dans les solutions prélevées par bougies poreuses (0.05 meq L<sup>-1</sup>).

On peut donc supposer que la baisse de chlorure dans la solution de sol est due au mode de prélèvement et non à une modification du pot redox du sol. En effet, dans la méthode Rhizon (première méthode) comme dans la méthode par bougie poreuse, la solution est prélevée par dépression. Cette dépression peut entraîner une modification de l'équilibre chimique. Selon D.L. Suarez, quand le vide est appliqué dans vacutainer, la pression partielle en CO<sub>2</sub> diminue proportionnellement à la diminution de la pression totale. Quand la solution du sol entre dans le vacutainer, elle dégaze du CO<sub>2</sub> (qui était présent dans la solution sous forme de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Cette perte de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entraîne une augmentation de pH. Or, nous avons montré que log de IAP pour les RV (Cl<sup>-</sup>) avait tendance à augmenter avec le pH. **Le mode de prélèvement entraînerait donc une hausse du pH dans la solution du sol prélevée et de ce fait une baisse de la concentration en Cl<sup>-</sup> par précipitation de rouilles vertes chlorurées.**

##### 1.2 simulation d'une augmentation de pH dans les solutions prélevées par la méthode Rhizon (première méthode)

Pour tester notre hypothèse, on réalise une simulation d'augmentation de pH dans les solutions prélevées par Vacutainer (toujours à l'aide du logiciel PHREEQC) . On choisit deux solutions prélevées le 19/12/00 :

- l'une est presque saturée en ce qui concerne les RV (Cl<sup>-</sup>) : c'est la solution prélevée sur le site 3

- l'autre au contraire est vraiment sous saturée : c'est la solution prélevée sur le site 5

Pour chacune, on maintient les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution et le pe constants et on fait augmenter le pH. Pour chaque valeur de pH, on recalcule à l'aide du logiciel PHREEQC le log IAP pour les RV (Cl<sup>-</sup>) et on regarde si on peut atteindre la saturation de la solution.



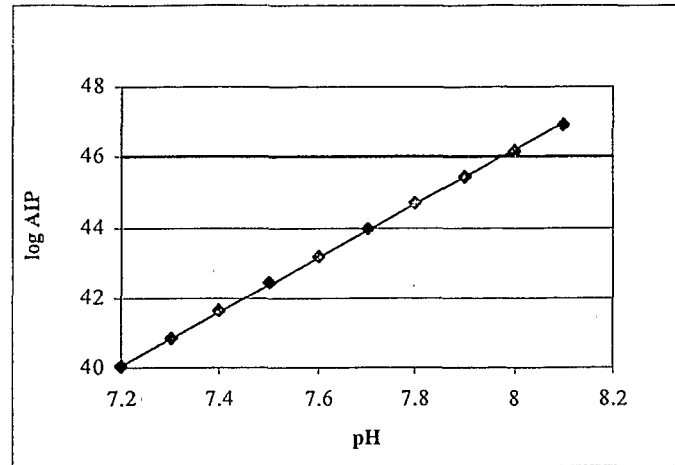


Figure 28 : simulation d'une augmentation de pH dans la solution prélevée par vacutainer sur le site 3

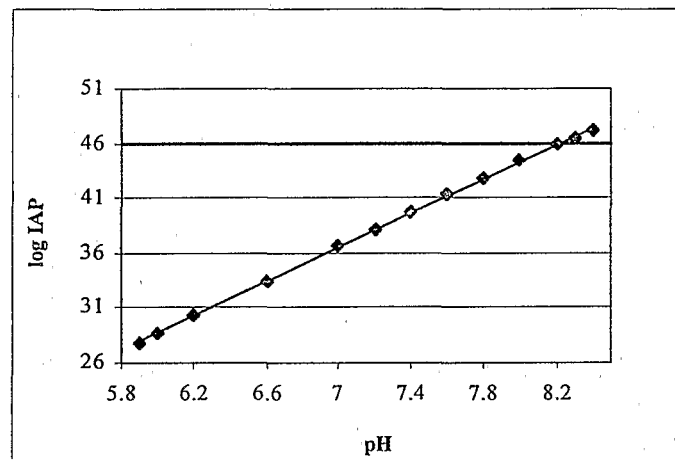


Figure 29 : simulation d'une augmentation de pH dans la solution prélevée par vacutainer sur le site 5

Dans les deux cas, on remarque qu'une augmentation de pH peut entraîner la précipitation des rouilles vertes chlorurées. Dans le premier cas, le produit de solubilité est atteint pour un pH de 8 et dans le deuxième, pour un pH de 8.3. Cela suppose une augmentation de pH de 0.87 unité pH au minimum et de 2.45 unité pH au maximum.

Selon Suarez, cette augmentation dépend du volume prélevé sur volume de l'extracteur ( $V_p/V_e$ ), de la pression partielle en  $CO_2$  dans l'extracteur et de la pression partielle en  $CO_2$  du sol. Il a montré que pour un  $V_p/V_e$  de 0.8 et pour une pression dans l'extracteur de 20.2 kpa, l'augmentation de pH serait de 0.3 unité pH.

Ces valeurs ont été mesurées pour des sols non saturés, dans lesquels la pression en  $CO_2$  est égale à celle de l'atmosphère. Dans les vertisols durant la saison de culture, les sols sont saturés, la pression partielle en  $CO_2$  dans le sol augmente donc beaucoup à cause de l'activité biologique.

Pour avoir une idée de cette pression partielle dans nos sols, nous l'avons calculée d'après la formule suivante :

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-7.8} * P \text{ CO}_2 / [\text{H}^+] \text{ d'après C.A.J Appelo}$$

Les valeurs de  $[\text{H}^+]$  et  $[\text{HCO}_3^-]$  utilisées sont celles des solutions prélevées par centrifugation (plus révélatrices du milieu que les solutions prélevées par bougie). On obtient des  $\text{PCO}_2$  variant de 0.03 à 0.09 atm soit de 100 à 300 fois la  $\text{PCO}_2$  atmosphérique (0,00032 atm). Cela signifie que la quantité de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dissout dans nos solutions de sol est beaucoup plus élevée que pour un sol non saturé, la quantité de  $\text{CO}_2$  dégazé lors de l'entrée de la solution dans l'extracteur sera donc beaucoup plus importante. Cela provoquera une augmentation de pH encore plus forte.

Une autre donnée renforce cette hypothèse : lorsque Fabienne Favre a fait ces prélèvements par bougies poreuses sur sols réduits en laboratoire, elle atteint des pH de l'ordre de 8.4 dans les solutions de sol ( cf thèse).

Si l'on suppose que la chute des chlorures est due à la formation de  $\text{RV}(\text{Cl}^-)$ , cela implique en parallèle une précipitation de fer. On a essayé d'évaluer la quantité de fer qui précipite. On sait qu'elle est 4 fois supérieure en mole à la quantité de chlorures qui disparaît. On évalue la quantité de Chlorures qui disparaît par différence des concentrations entre prélèvement par vacutainer et prélèvement par centrifugation. La quantité de fer qui précipite est en moyenne de 4.17 mmol/L. Pourtant on ne constate pas une baisse de la concentration en fer ferreux, le fer qui précipite proviendrait donc de la dissolution d'un autre minéral contenant du fer (tel que la goéthite).

Remarque: à aucun moment, on ne constate la formation d'un précipité dans les vacutainers, le précipité de  $\text{RV}(\text{Cl}^-)$  se formerait donc à l'extérieur de la bougie et modifierait la solution qui l'entoure.

Malgré toute cette argumentation, on ne peut pas affirmer à 100% que la baisse des chlorures est due à la formation des  $\text{RV}(\text{Cl}^-)$  lors du mode de prélèvement. Car on ne sait pas exactement quelle est l'influence de la conservation des sols ( à l'abri de l'air) sur les équilibres chimiques. On ne connaît donc pas la fiabilité des résultats obtenus par la deuxième méthode (par centrifugation des sols). Il serait donc intéressant de mettre en place un protocole permettant de vérifier cette hypothèse.

On pourrait par exemple:

- extraire la solution d'un sol réduit par centrifugation,
- conserver une partie de cette solution pour réaliser un dosage des chlorures
- mettre une bougie poreuse reliée à un vacutainer (méthode RHIZON) dans le reste de la solution, le tout étant mis sous azote.
- regarder s'il se forme un précipité autour de la bougie (vu que la solution obtenue est claire) et doser les chlorures dans la solution obtenue par les vacutainers.

## Conclusion

L'essentiel de notre étude s'est porté sur la disparition des chlorures dans les solutions prélevées par bougies poreuses. Tout d'abord, on a supposé que cette baisse était due à l'absorption des chlorures par le riz. Mais aux vues des résultats obtenus dans notre première expérience, les taux de Cl en % de MS dans la région de Donaye (de 0.2 à 0.6 %) sont trop faibles pour expliquer entièrement cette baisse. Ceci est confirmé par les résultats de notre deuxième expérience. Car il semble que la baisse des chlorures dans les solutions obtenues par bougies poreuses soit due à la méthode de prélèvement par dépression. En effet, la dépression modifierait les équilibres chimiques via le pH et provoquerait la précipitation des rouilles vertes chlorurées autour de la bougie (méthode Rhizon) ou dans la bougie poreuse (méthode classique). On ne peut tout de même affirmer cette hypothèse sans mettre quelques bémols car on ne connaît pas la fiabilité des résultats obtenus par extraction de la solution du sol par centrifugation. Par ailleurs, ces expériences qui révèlent plus de la chimie des solutions que de la pédologie sont difficiles à réaliser en toute rigueur lorsque le lieu d'expérience est situé à 400 km du laboratoire d'analyse.

Il serait donc intéressant de mettre en place un protocole expérimental permettant d'infirmer ou de confirmer cette hypothèse.

Ensuite, il est évident que les rouilles vertes chlorurées ne sont pas présentes dans le sol de Donaye, tout au moins en fin de culture à cause du faible pH. En revanche, il est possible que les hydroxy rouilles vertes ( $\text{Fe}_3(\text{OH})_7$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_5$ ,  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ ) interviennent dans le contrôle de la solution des vertisols réduits. Car si on retrace les résultats obtenus par centrifugation avec PHREEQC et qu'on calcule le log IAP des hydroxy rouilles vertes, on est proche de l'équilibre.

Enfin, en ce qui concerne la fiabilité de la méthode de mesure à la cobaltihexammine, mon travail, ici, n'aura abouti qu'à l'ébauche d'un protocole.

## Bibliographie

- Appelo C.A.J, Postma D., 1996, *Geochemicals groundwater and pollution*
- Boivin P., Dia I., Lericollais A., Poussin J.-C., Santoir C., et Seck S. M., 1995, Nianga, laboratoire de l'agriculture irriguée en moyenne vallée du Sénégal – Atelier ORSTOM-ISRA à St Louis (Sénégal) du 19 au 21 octobre 1993, Paris ORSTOM, 562 p.
- Bourrié G., Trolard F., Génin J.-M.R., Anne Jaffezic, Maître V., Abdemoula M., Maître V., 1999, Iron control by equilibria between hydroxy-green rusts and solution in hydromorphic soils, *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Favre F., 2000, *Interactions entre oxydoréduction et dynamiques salines dans un vertisol irrigué par submersion*, Thèse n° 2132, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)
- Favre F., Hammecker C., Maeght J.L., Delarivière J., Poussin J.C., Wopereis M.C.S., and Boivin P., 2000, *Processes driving soil solution chemistry in a vertisol under irrigated rice*.
- Genin J.R., Bourrié G., Trolard F., Abdemoula M., Jaffezic A., Refait P., Maître V., Humbert B., and Herbillon A., 1998, Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)-Fe(III) Green Rusts : occurrences of the mineral in hydromorphic soils. *Environ. Sci. Technol.*
- Kim H.T., 1998, *Principles of soil chemistry*, Department of Crop and Soil Sciences, The University of Georgia, Athens, Georgia
- Marla E. V. Suarez Iha, Simo O. Pehkonene, and Michael R. Hoffmann, 1994, Stability, Stoichiometry, and structure of Fe II and Fe III Complexes with Di-2-pyridyl Ketone Benzoylhydrazone : Environmental Applications, *Environ. Sci. Technol.*
- Miézan K.M., Wopereis M.C.S, Dingkuhn M. Deckers J., Randolph T.F. , 1997, *Irrigated rice in the Sahel : Prospects for sustainable development*, West Africa Rice Development Association (WARDA)
- Pétard J., 1993, *Les méthodes d'analyse*, Tome 3: analyse des végétaux, ouvrage ORSTOM (centre de Nouméa)
- Ponnamperuma F.N, 1964, *Dynamic Aspects of Flodded Soils and Nutrition of Rice Plant*, The mineral nutrition of the rice plant, The International Rice Research Institute (IRRI).
- Ponnamperuma F.N, Estrella M., Teresita Loy, 1967, *Redox equilibria in flodded soils : I. The iron hydroxyide systems*, *Soil Science* Vol.103.
- Shigenori A., 1961, *A review of research on redox potentials of paddy soils in Japan*
- Suarez D.L, 1987, *Prediction of pH in soil-water Extractors due to degassing*, *Soil Sci. Soc. Am.*, Vol. 51.
- Tan Kim H. , 1998, *Principles of soil chemistry*, Third Edition Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc.
- Trolard F., Abdemoula M., Bourrié G., Humbert B., 1996, Génin J.M.R, *Mise en évidence d'un constituant de type "rouilles vertes" dans les sols hydromorphes. Proposition de l'existence d'un nouveau minéral : la "fougérite"*. *C.R Acad. Sci. Paris, serie II a*

## Liste des annexes

Annexe 1 : Taux de Chlorures en fonction des caractéristiques salines du sol au stade floraison, tous sol (Guédé , ADRAO)

Annexe 2 : Taux de Chlorures en fonction des caractéristiques salines du sol au stade récolte, tous sol (Guédé , Donaye, ADRAO)

Annexe 3 : Taux de Chlorures en fonction des caractéristiques salines du sol de Guédé au stade floraison.

Annexe 4 : Taux de Chlorures en fonction des caractéristiques salines du sol de Guédé au stade récolte.

Annexe 5 : Taux de Chlorures en fonction des caractéristiques salines du sol de Donaye au stade récolte

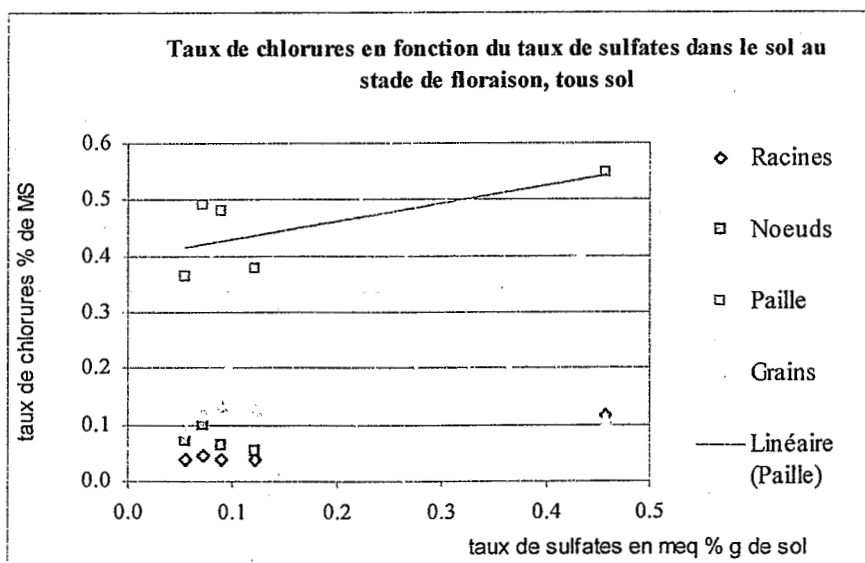
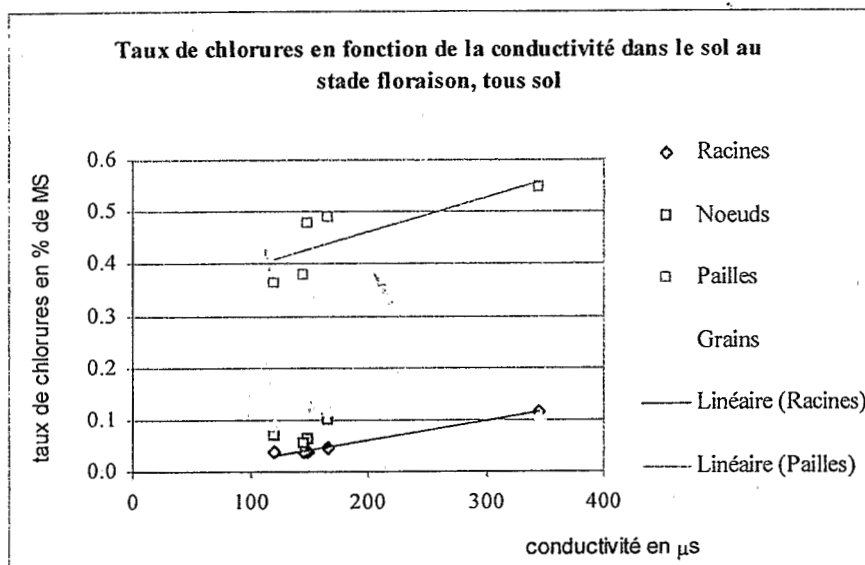
Annexe 6 : Graphiques des résultats de l'électrophorèse avec les ajouts dosés

Annexe 7 : Tableau des résultats de dosage de toutes les espèces chimiques présentes dans les solutions prélevées sur le terrain.

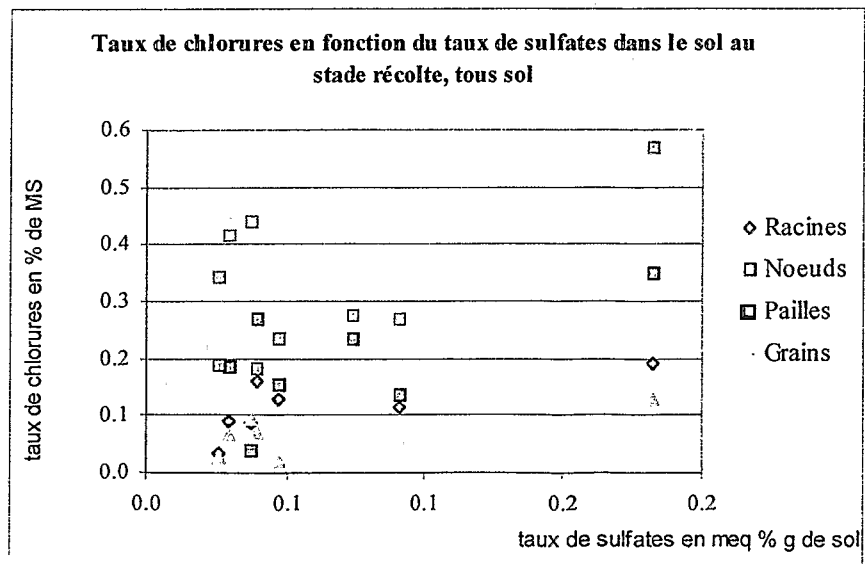
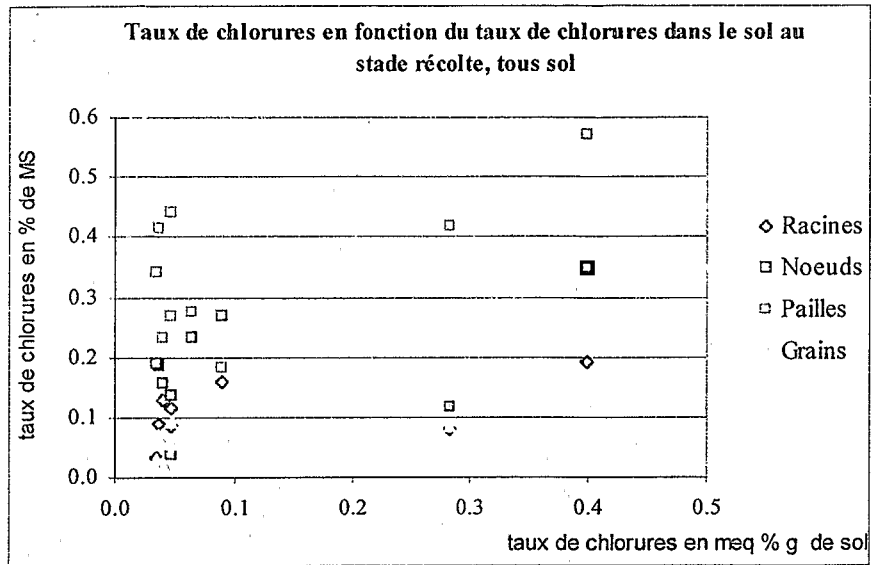
Annexe 8 : Tableau des résultats de dosage de toutes les espèces chimiques présentes dans les solutions prélevées en laboratoire

Annexe 9 : tableau des résultats après traitement des données par le logiciel de chimie PHREEQC

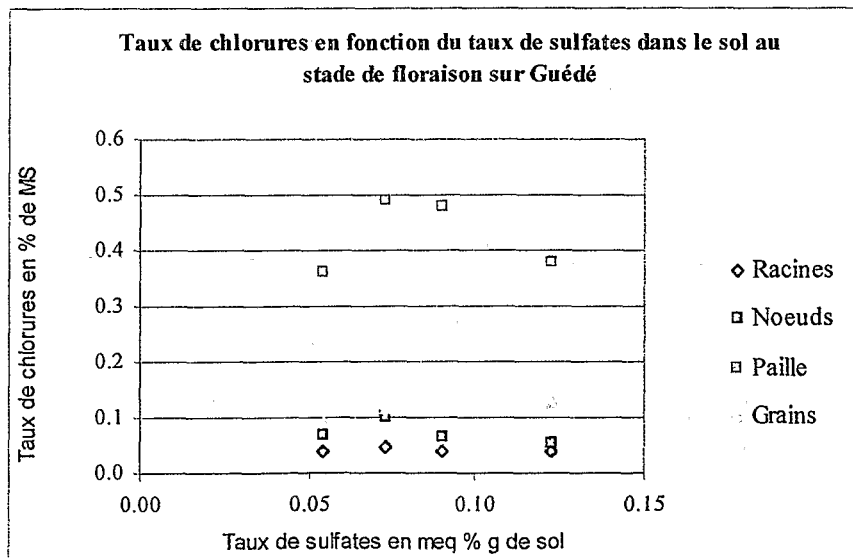
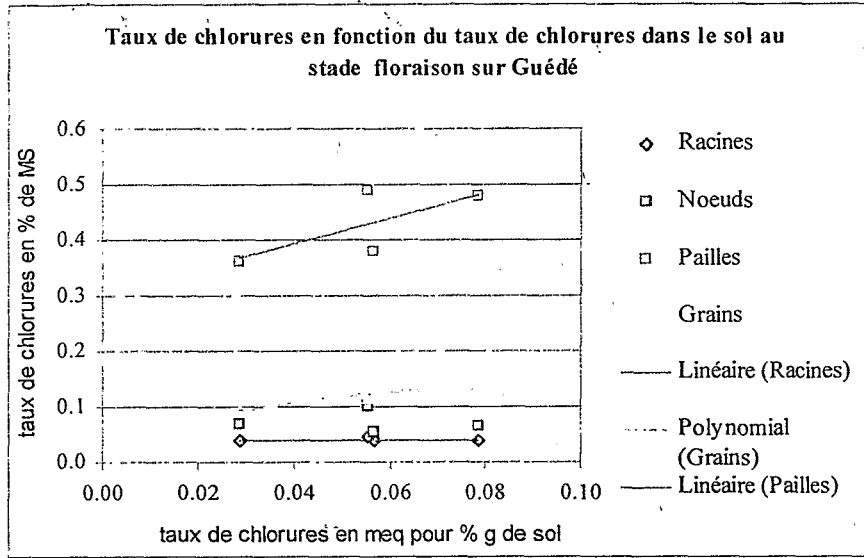
Annexe 1 : Taux de Chlorures en fonction des caractéristiques salines du sol au stade floraison, tous sol (Guédé , ADRAO)



Annexe 2 : Taux de Chlorures en fonction des caractéristiques salines du sol au stade récolte, tous sol (Guédé , Donaye, ADRAO)

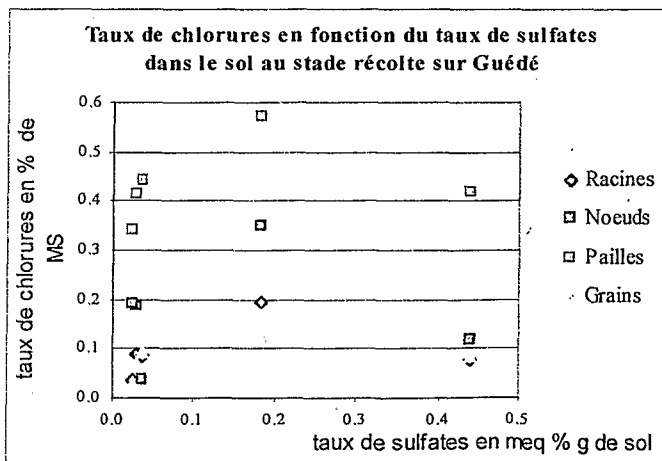
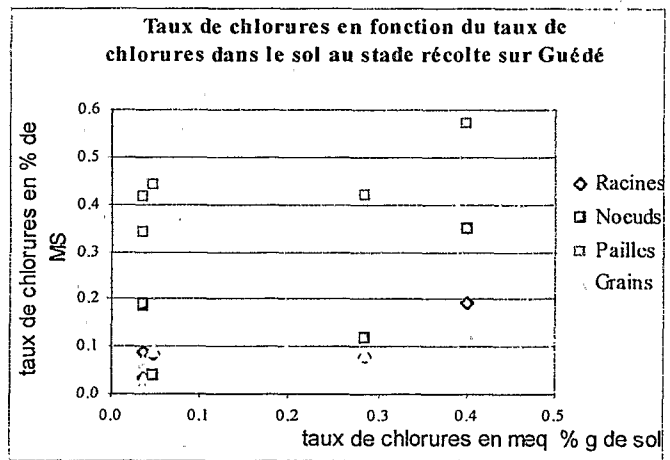
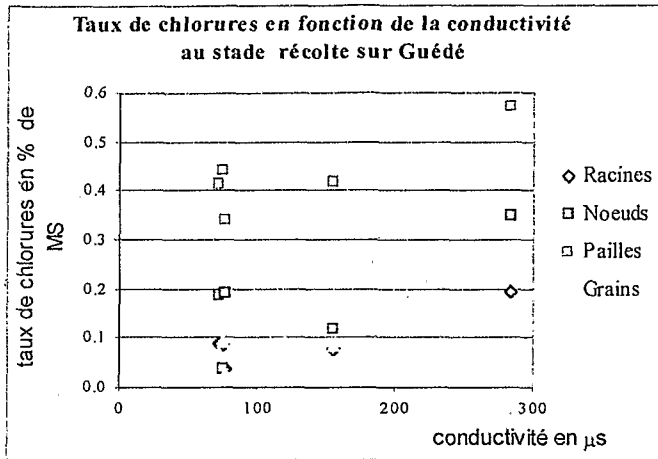


Annexe 3 : Taux de Chlorures en fonction des caractéristiques salines du sol de Guédé au stade floraison.

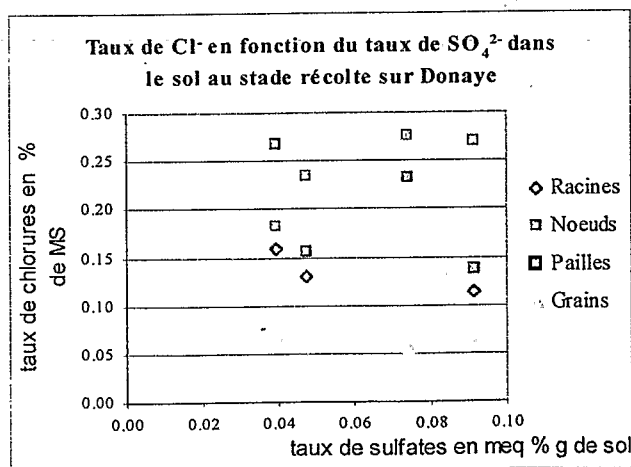
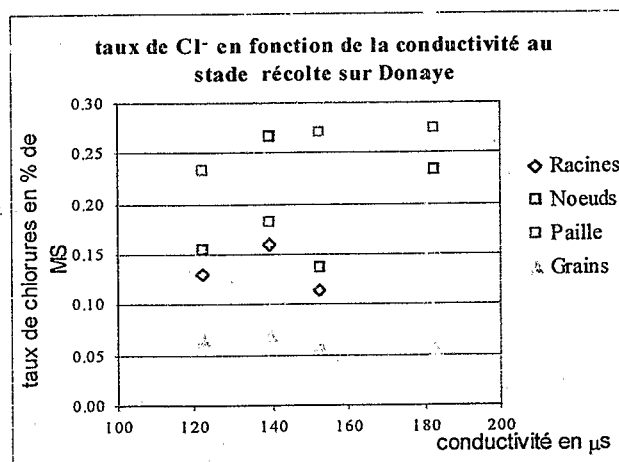
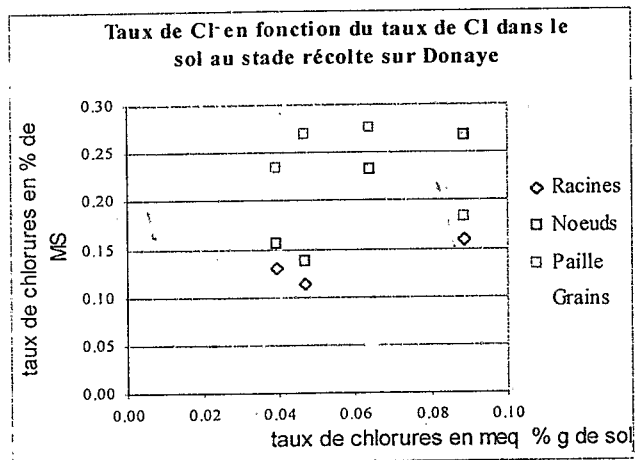




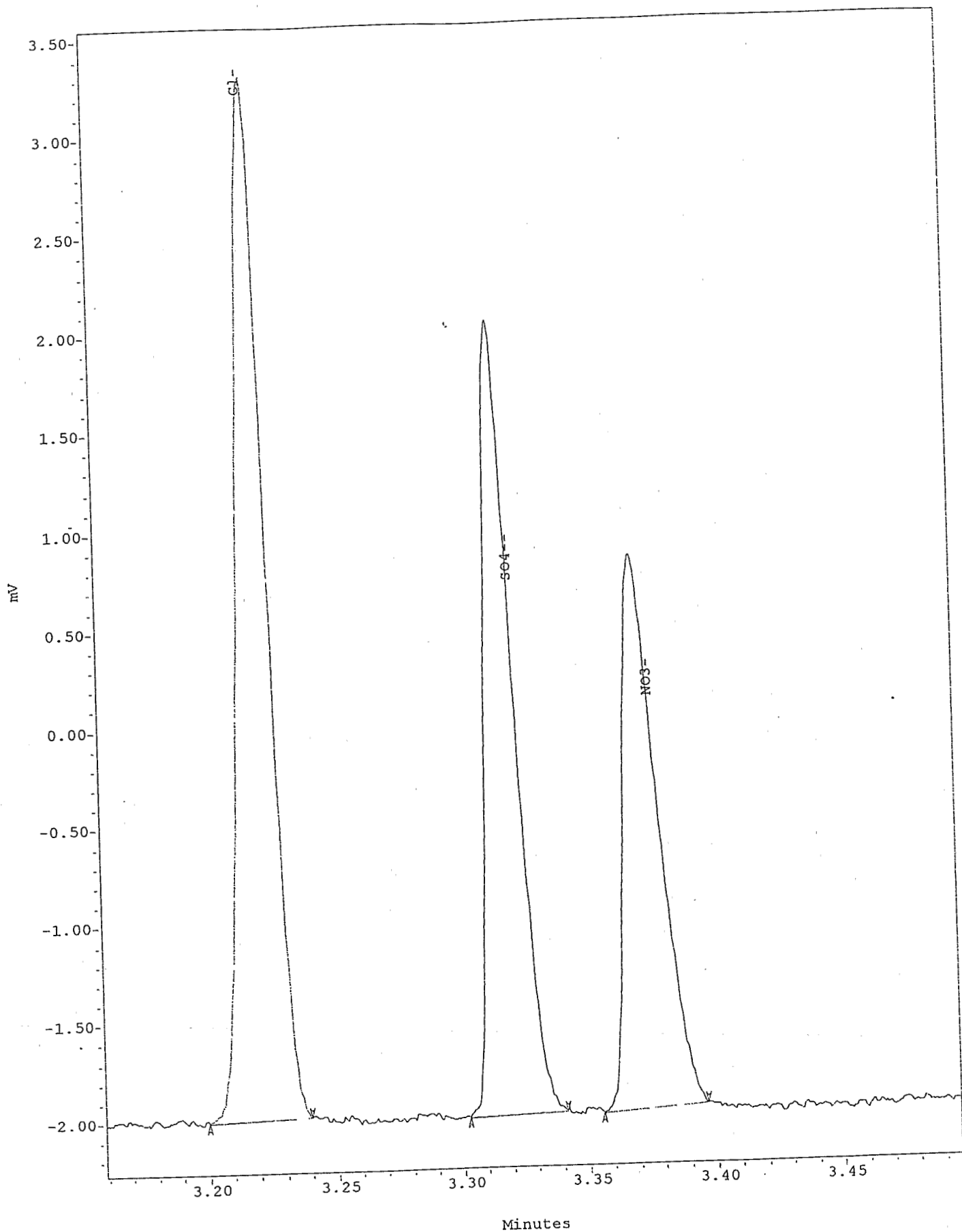
Annexe 4 : Taux de Chlorures en fonction des caractéristiques salines du sol de Guédé au stade récolte.



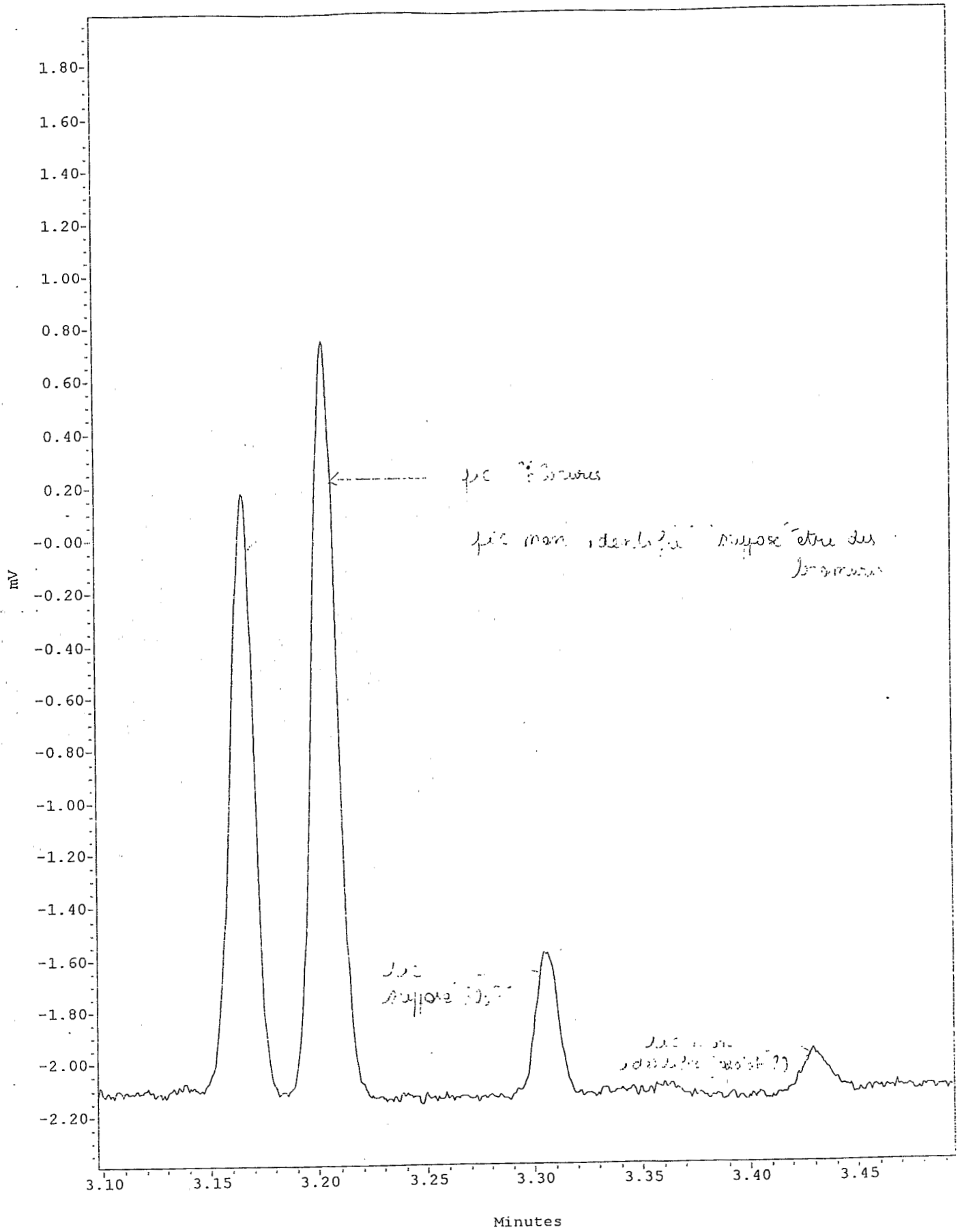
## Annexe 5 : Taux de Chlorures en fonction des caractéristiques salines du sol de Donaye au stade récolte



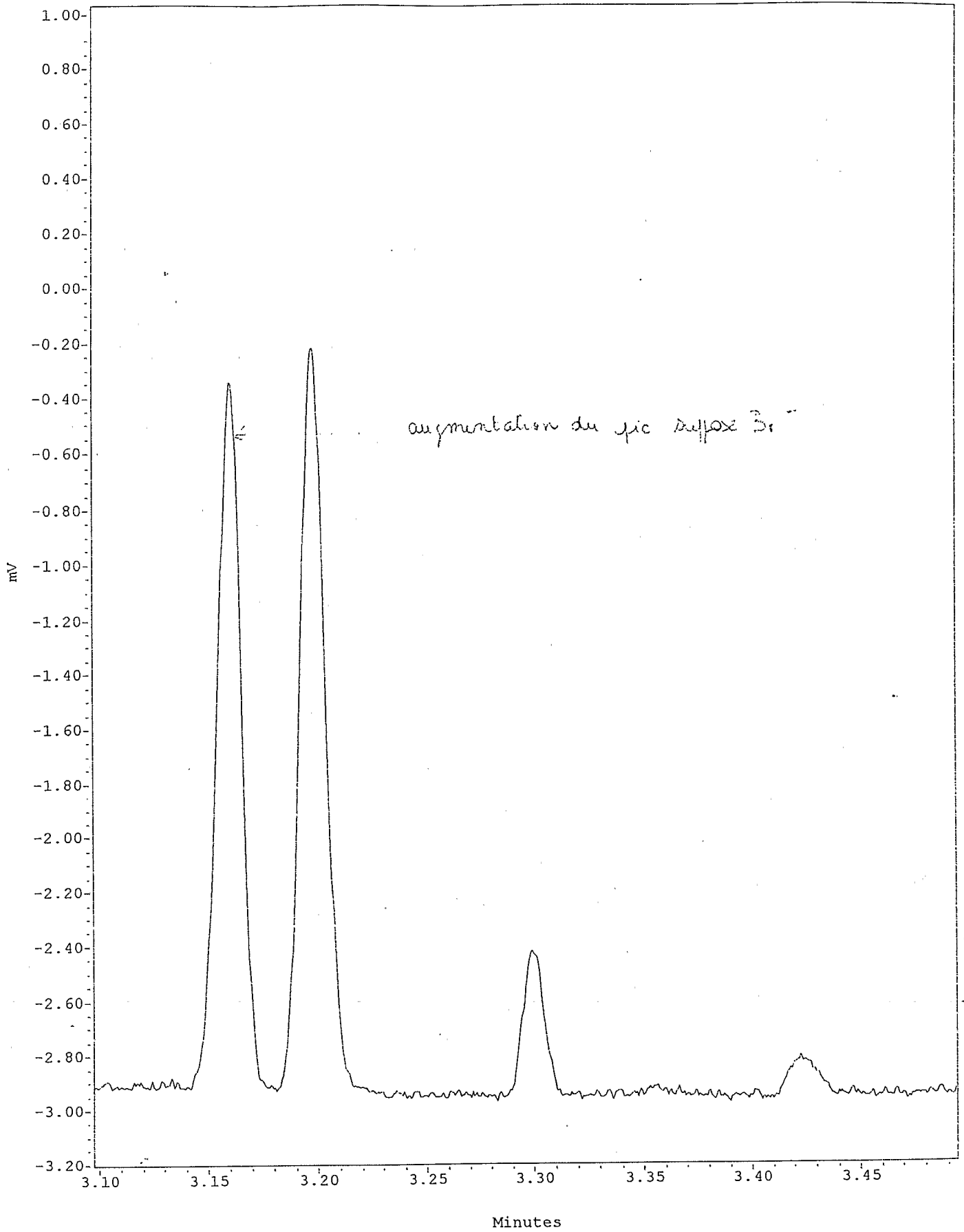
Annexe 6 : Graphiques des résultats de l'électrophorèse avec les ajouts dosés



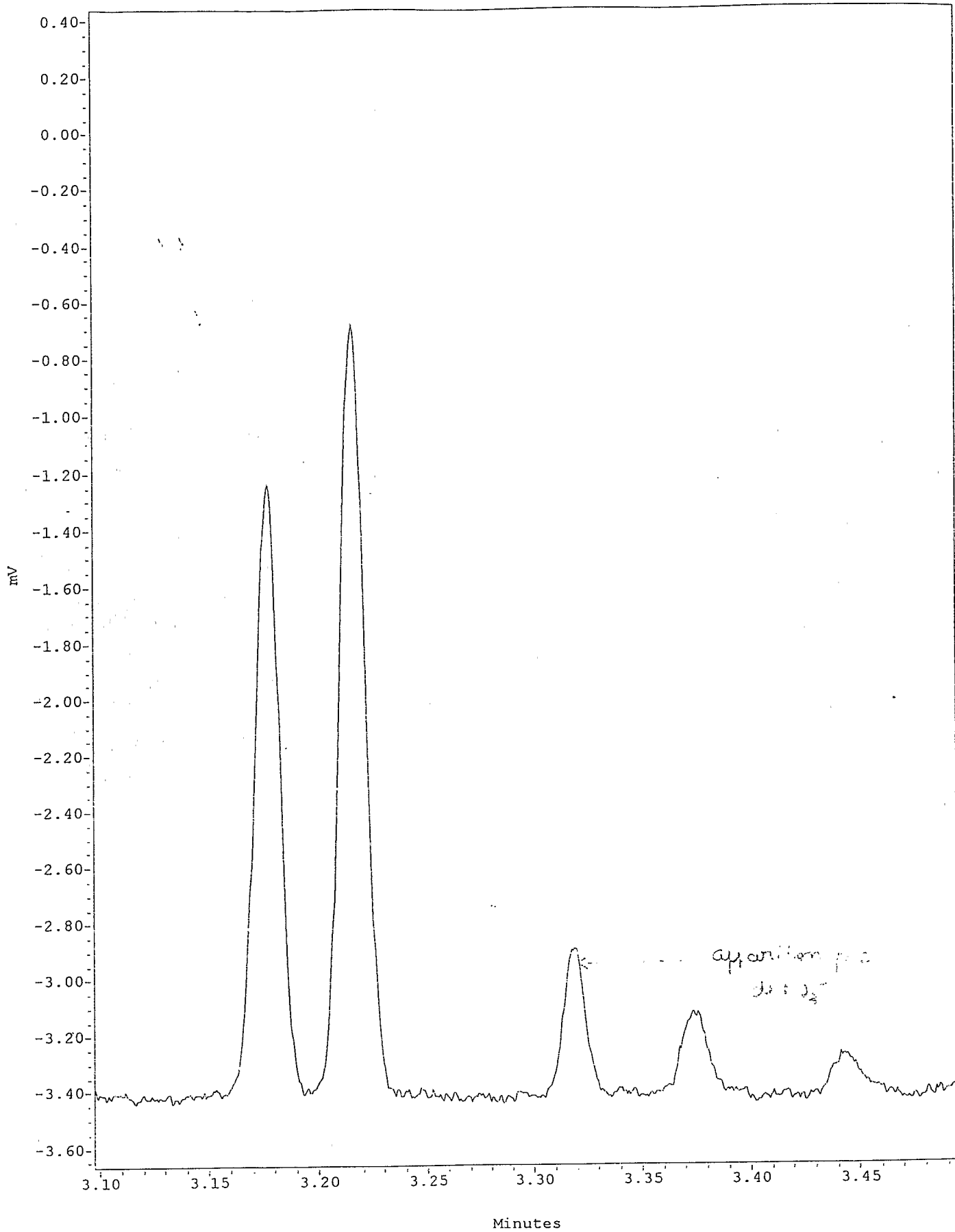
SampleName: STD10 Vial: 1 Inj: 1 Ch: SATIN Type: Hydrostatic Standard



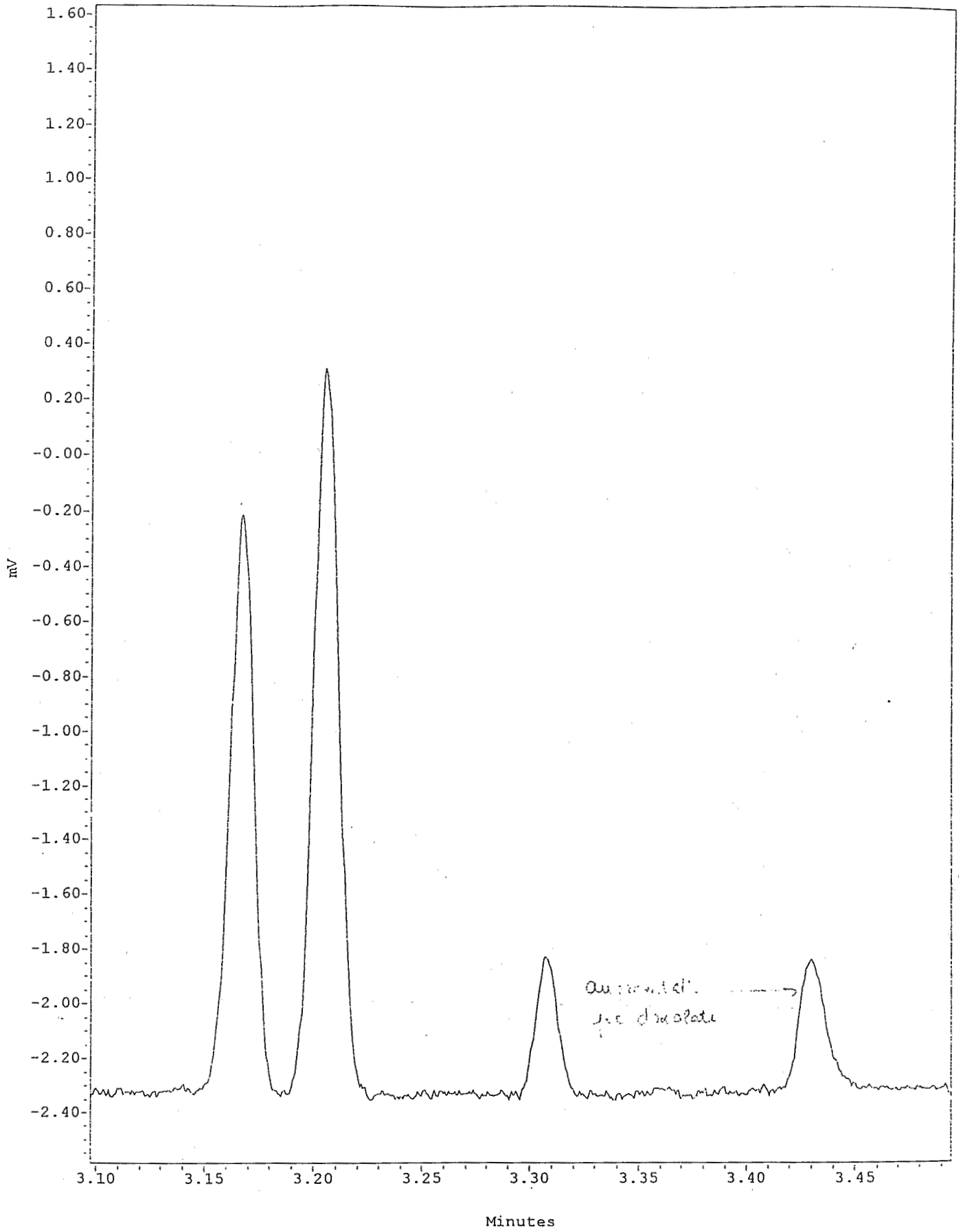
SampleName: pur Vial: 2 Inj: 1 Ch: SATIN Type: Hydrostatic Unknown



SampleName: +Br Vial: 5 Inj: 1 Ch: SATIN Type: Hydrostatic Unknown

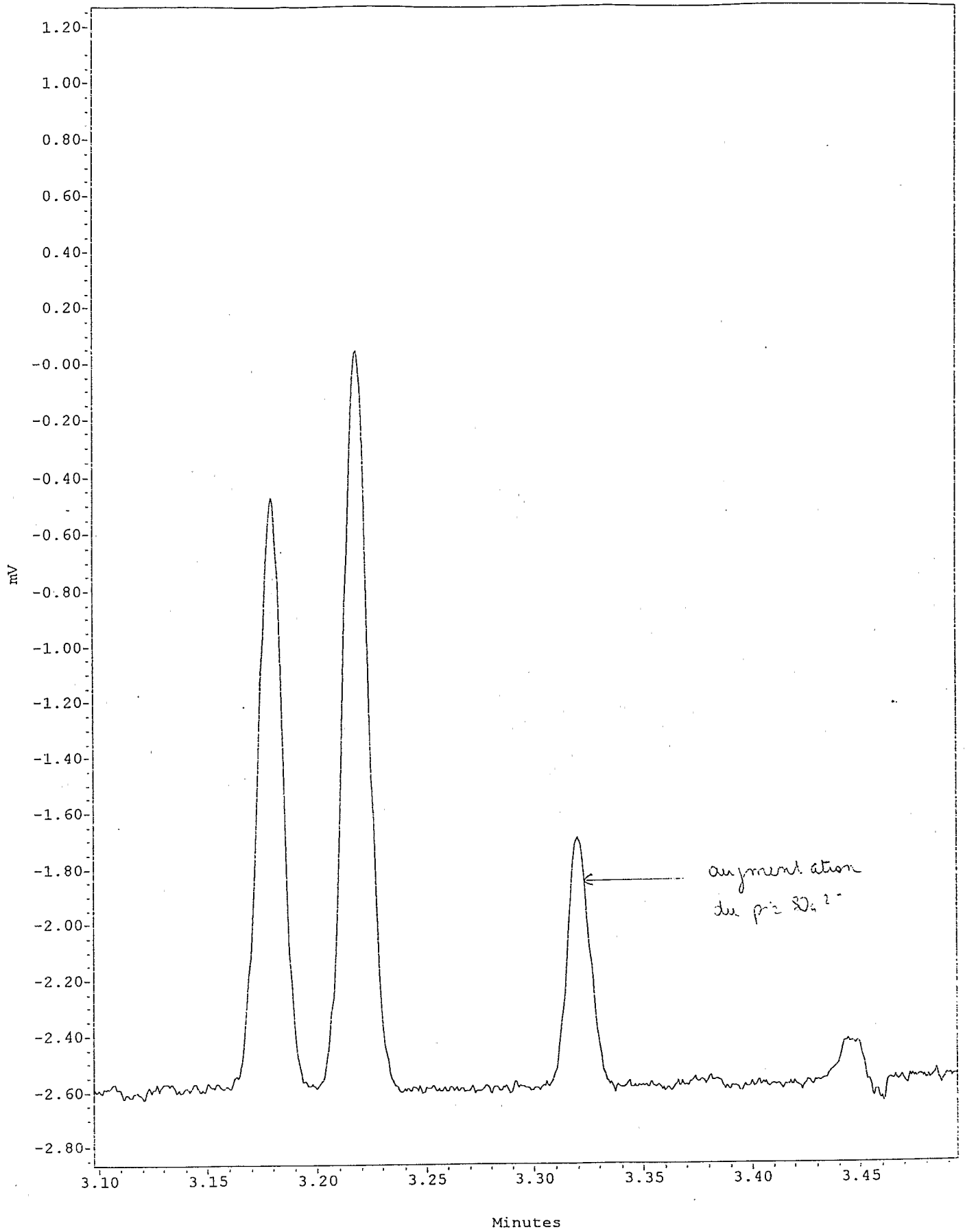


SampleName: +NO3 Vial: 6 Inj: 1 Ch: SATIN Type: Hydrostatic Unknown



SampleName: +oxalate Vial: 3 Inj: 1 Ch: SATIN Type: Hydrostatic Unknown





SampleName: +sulfate Vial: 4 Inj: 1 Ch: SATIN Type: Hydrostatic Unknown

Annexe 7 : Tableau des résultats de dosage de toutes les espèces chimiques présentes dans les solutions prélevées sur le terrain.

	mmol/L anions				mmol/L cations						mmol/L	mé/L
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<b>Prélèv<sup>t</sup> 29/11/00</b>												calculé
Guédé site 1	0.04	1.21E-02	0.00	0.00	0.60	1.09	0.113	0.83	ep	d inc	ep	n cal
Guédé site 2	ep	ep	ep	ep	ep	ep	ep	ep	ep	d inc	ep	n cal
Guédé site 3	0.04	1.90E-03	ep	ep	ep	ep	ep	ep	ep	d inc	ep	n cal
Guédé site 4	0.01	6.05E-03	0.00	0.00	1.01	0.90	0.118	0.81	0.033	d inc	0.08	n cal
Guédé site 5	0.03	7.25E-03	0.00	0.00	0.88	1.15	0.097	0.43	0.009	d inc	0.11	n cal
<b>Prélèv<sup>t</sup> 19/12/00</b>												
Guédé site 1 tube 3	0.15	5.47E-03	0.00	0.00	0.80	1.21	0.092	0.61	0.011	0.3570	0.12	5.28
Guédé site 3 tube 5	0.08	7.15E-03	0.00	0.00	0.47	0.78	0.095	0.45	0.006	0.2213	0.14	3.41
Guédé site 4 tube 10	0.06	6.20E-03	0.00	0.00	0.82	1.29	0.046	0.82	0.017	0.2642	0.13	5.55
Guédé site 4 tube 11	0.11	5.30E-03	n a	n a	n a	n a	n a	n a	n a	0.2642	na	0.41
Guédé site 2 tube 13	0.08	5.59E-03	0.00	0.00	1.08	1.06	0.077	0.57	0.008	0.3068	0.16	5.45
Guédé site 2 tube 16	0.08	4.43E-03	0.00	0.00	0.40	0.60	0.049	0.35	0.008	0.3068	0.15	2.94
Guédé site 5 tube 19	0.07	5.30E-03	0.00	0.00	0.43	0.53	0.043	0.30	0.007	0.0545	0.16	2.29
Guédé site 5 tube 20	0.06	3.75E-03	0.00	0.00	0.40	0.50	0.038	0.33	0.007	0.0545	0.16	2.23

n a : échantillon non analysé.

ep : échantillon épuisé.

n cal : non calculable (car il manque des valeurs).

d inc : les données ne sont correctes car les dosages de fer ont été faits avec filtration.

Annexe 8 : Tableau des résultats de dosage de toutes les espèces chimiques présentes dans les solutions prélevées en laboratoire.

	mmol/L anions				mmol/L cations						mmol/L	mé/L
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<b>Prélèv<sup>†</sup> 29/11/00</b>												calculé
Guédé site 1	0.67	4.34E-02	0.00	0.00	0.70	0.58	0.107	1.62	0.0277	0.0041	0.17	3.58
Guédé site 2	0.57	1.84E-02	0.00	0.00	0.36	0.32	0.046	0.78	0.0017	0.0023	0.19	1.58
Guédé site 3	0.67	6.46E-03	0.00	0.00	0.51	0.47	0.077	0.81	0.0050	0.0194	0.16	2.22
Guédé site 4	0.51	3.44E-03	0.00	0.00	0.38	0.44	0.035	0.60	0.0017	0.0039	0.10	1.78
Guédé site 5	0.22	9.48E-03	0.00	0.00	0.76	0.77	0.036	0.79	0.0000	0.1215	0.09	3.90
<b>Prélèv<sup>†</sup> 19/12/00</b>												
Guédé site 1	2.15	0.00E+00	0.00	0.00	1.11	1.25	0.087	1.41	0.0166	0.4174	0.13	4.92
Guédé site 2	0.61	1.39E-02	0.00	0.00	0.84	0.99	0.073	0.86	0.0133	0.1549	0.15	4.29
Guédé site 3	0.67	1.35E-03	0.00	0.00	1.03	1.03	0.109	0.69	0.0338	0.4051	0.13	5.10
Guédé site 4	0.39	0.00E+00	0.00	0.00	0.78	0.91	0.028	0.98	0.0072	0.0618	0.12	4.13
Guédé site 5	1.30	0.00E+00	0.00	0.00	0.87	0.86	0.041	0.47	0.0072	0.1897	0.13	3.04
<b>Prélèv<sup>†</sup> 04/10/00</b>												
IT1 1	0.75	0.00E+00	0.00	0.00	0.73	0.78	0.019	1.18	0.0133	0.1423	0.08	3.77
IT1 2	0.86	0.00E+00	0.00	0.00	0.87	0.93	0.005	0.76	0.0044	0.1762	0.10	3.86

## Annexe 9 : tableau des résultats après traitement des données par le logiciel de chimie PHREEQC

	[H+]	[HCO3-]	PCO2	log [Fe2+]	log[Cl-]	log IAP de RV(Cl-)	pH terrain	pH labo	pe terrain	pe labo
			en atm							
<b>Labo : extraits en centrifugeuse 8000g sur sols conservés sous azote (calculs PHREEQC avec pH et Eh labo)</b>										
<b>Prélèv' 29/11/00</b>										
Guédé site 5	1.29E-07	3.53E-03	0.0287	-4.17	-3.69	36.58	6.64	6.89	1.78	1.81
<b>Prélèv' 19/12/00</b>										
Guédé site 1	1.74E-07	4.27E-03	0.0469	-3.67	-2.71	37.79	6.89	6.76	1.36	1.12
Guédé site 3	2.04E-07	4.48E-03	0.0577	-3.98	-3.22	37.54	7.13	6.69	2.17	1.96
Guédé site 4	3.72E-07	3.74E-03	0.0877	-4.46	-3.45	32.97	5.86	6.43	2.46	2.83
Guédé site 5	4.37E-07	2.73E-03	0.0752	-3.95	-2.92	34.57	5.85	6.36	2.61	2.40
<b>Prélèv' 04/10/00</b>										
IT1 1	2.09E-07	3.40E-03	0.0448	-4.09	-3.16	35.69	6.65	6.68	1.03	1.78
IT1 2	1.20E-07	3.45E-03	0.0262	-4.01	-3.10	37.6	4.78	6.92	1.78	1.38
<b>Terrain : extraits in situ par micro-bougies poreuses, sans azote (calculs PHREEQC avec pH et Eh terrain)</b>										
<b>Prélèv' 19/12/00</b>										
Guédé site 1 tube 3	nc	nc	nc	-3.74	-3.86	37.65	6.89	/	1.36	/
Guédé site 3 tube 5	nc	nc	nc	-3.89	-4.13	39.52	7.13	/	2.17	/
Guédé site 4 tube 10	nc	nc	nc	-4.20	-4.40	28.1	5.86	/	2.46	/
Guédé site 4 tube 11	nc	nc	nc					/		/
Guédé site 2 tube 13	nc	nc	nc	-3.80	-4.14	29.67	5.93	/	1.58	/
Guédé site 2 tube 16	nc	nc	nc	-3.72	-4.13	30.03	5.93	/	1.58	/
Guédé site 5 tube 19	nc	nc	nc	-4.44	-4.17	27.46	5.85	/	2.61	/
Guédé site 5 tube 20	nc	nc	nc	-4.18	-4.25	27.41	5.85	/	2.61	/