HAL
open science

Analyse des flux hydriques et des processus biogéochimiques sur des colonnes de sol suite à l'enfouissement de pommes

M. Gasc

To cite this version:

M. Gasc. Analyse des flux hydriques et des processus biogéochimiques sur des colonnes de sol suite à l'enfouissement de pommes. Sciences du Vivant [q-bio]. 1997. hal-02841501

HAL Id: hal-02841501

https://hal.inrae.fr/hal-02841501v1

Submitted on 7 Jun 2020

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

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

TH-CE 12

Université Louis Pasteur
Strasbourg

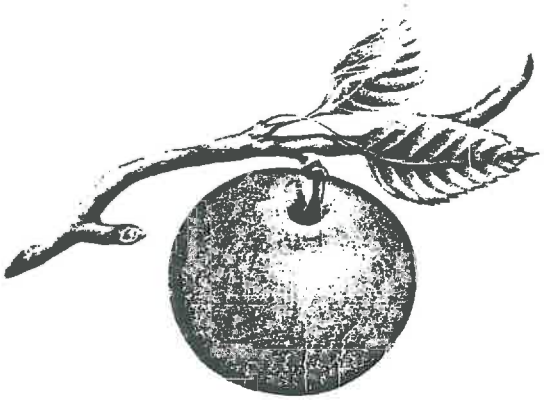
Institut National de la Recherche Agronomique
Unité de Science du Sol
Avignon

INRA
STATION DE SCIENCE DU SOL
12 SEP. 1997
Domaine Saint Paul - Site Agroparc
84914 AVIGNON CEDEX 9

DESS Instrumentation et Méthodes d'Analyse Chimiques, Spectroscopiques, Electroniques et Nucléaires
Promotion 1996-1997

Analyse des flux hydriques et des processus biogéochimiques sur des colonnes de sol suite à l'enfouissement de pommes

Magali GASC



Responsables : Anne-Marie de COCKBORNE
Vincent VALLES
Laurent BRUCKLER

AVANT-PROPOS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein de l'unité de science du sol de l'Institut National de la Recherche Agronomique de Montfavet, dans le cadre du stage de D.E.S.S. "Instrumentation et Méthdes d'Analyse Chimique, Spectroscopique, Electronique et Nucléaire" de Strasbourg.

Je tient à exprimer tout particulièrement ma reconnaissance à Laurent BRUCKLER, Directeur de la station de Science du Sol à Monfavet pour m'avoir accueilli dans son unité de recherches. Je le remercie pour avoir manifesté un intérêt permanent pour mon travail et pour m'avoir apporté une aide précieuse lors la rédaction de mon rapport.

Je tiens à remercier Anne-Marie de COCKBORNE, Ingénieur INRA, pour son appui dans la saisie des données expérimentales.

Je suis reconnaissante à Vincent VALLES, Chargé de Recherche, pour l'ensemble de ces conseils scientifiques qui m'ont permis de comprendre les mécanismes impliqués dans les réactions et m'avoir donné goût à la géochimie.

Merci à François LAFOLIE pour ces conseils concernant les transfert hydriques.

Un grand merci à Géraldine CHAPET, Ghislain SEVENNIER et David BIDAL pour leur entière collaboration lors de l'acquisition des données par titrimétrie, électrophorèse capillaire et analyseur de carbone organique.

Enfin merci à toutes les personnes de l'Unité de Science du Sol pour leur accueil et leur bonne humeur.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....3

I. Le sol.....3
I.1. Caractérisation.....3
I.1.1. La texture.....3
I.1.2. La structure.....3

I.2. Transfert hydrique : le transport convectif dispersif.....3
I.2.1. La convection.....3
I.2.2. La diffusion moléculaire.....4
I.2.3. La dispersion mécanique.....4
I.2.4. Les courbes d'élution.....4

II. Processus bio-géochimiques.....5
II.1. La fermentation des pommes.....5
II.2. Le cycle de l'azote.....6
II.3. Les métaux dans le sol.....7
II.4. Résumé des mécanismes généraux.....8

III. Modélisation des processus bio-physico-chimiques.....9
III.1. Modèles géochimiques d'interaction avec la matrice solide.....9
III.2. Couplage des modèles géochimiques et
des modèles de transfert de solutés.....10

CHAPITRE II : PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET METHODOLOGIE.....11

I. Dispositif expérimental.....11
I.1. Reconstitution du sol en colonnes.....11
I.2. Système d'irrigation.....12
I.3. Analyse de la solution du sol.....14
I.4. Choix du traceur.....15

II. Equilibre ionique.....16

III. Utilisation du modèle bio-géochimique.....17

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....18

I. Les transferts hydriques.....18
I.1. Volume poral.....18
I.2. Les résultats.....18

II. Caractérisation de l'état d'asphyxie et des phénomènes de réduction...20
II.1. Influence de l'activité des micro-organismes.....20
II.2. Influence de la fréquence d'irrigation.....20
II.3. Influence de l'eau d'irrigation.....21
II.4. Phénomène de réduction.....21

III. Processus bio-géochimiques.....23
III.1. Les anions.....23
III.2. Les cations.....25
III.3. Les métaux.....25

CONCLUSION.....27

BIBLIOGRAPHIE.....28

LISTE DES FIGURES.....30

ANNEXES.....32

INTRODUCTION

La filière fruits et légumes est soumise à d'importantes fluctuations annuelles, tant en ce qui concerne la production que la commercialisation. Cette situation induit la mise en place de procédures de régularisation des marchés qui passent par des mesures de retrait, d'élimination et de valorisation des productions. Dans le cas des pommes, la part représentée par les retraits est importante et une grande partie de ces retraits est mise en décharge. Cependant cette pratique pose un double problème :

- la mise en décharge de produits organiques fermentescibles sera interdite à partir du 1er Juillet 2002 (loi du 13/07/1992).
- les dépôts incontrôlés de matières organiques fortement biodégradables peuvent engendrer des problèmes environnementaux plus ou moins graves particulièrement les années où les quantités stockées sont importantes.

Sous l'impulsion de la DDAF (Direction Départementale de l'Agriculture Française) du Vaucluse, l'INRA Unité de Science du Sol d'Avignon a élaboré un programme de recherche, qui a fait l'objet d'une convention entre l'INRA et le CEAFL (Centre Economique Agricole des Fruits et Légumes) de Provence Alpes Cote d'Azur. Les objectifs de ce programme sont :

- caractériser la dégradation de la matière organique et ses conséquences sur l'environnement (transfert d'éléments dans la nappe phréatique),
- caractériser les processus mis en jeu ainsi que leurs relations avec les conditions physico-chimiques du milieu,
- optimiser les méthodes d'épandage en fonction de la qualité du sol et des eaux.

<u>Prévu sur deux ans, ce programme fait l'objet d'une étude en trois volets :</u>

La première étude, exclusivement développée dans une **expérimentation in situ dans des conditions proches de la pratique agricole**, a débuté en Automne 1995. La parcelle d'une surface de 0.65 hectare est située dans la commune des Vignères (84) au lieu dit "Château Vert".

Trois traitements ont été mis en expérimentation : une parcelle témoin, et deux parcelles ayant respectivement reçu 500 et 1000 tonnes de pommes par hectare de sol. D'importantes quantités ont volontairement été choisies de façon à extrémiser les résultats dès la première année expérimentale.

Ces travaux préliminaires ont montré que les apports de pommes induisent des conditions fortement réductrices, provoquant la solubilisation du fer et du manganèse. Dans ce contexte, l'évolution de la matière organique est incomplète et libère des anions organiques solubles qui peuvent complexer les cations. Il y a alors formation de complexes organo-métalliques susceptibles de migrer vers les nappes et d'induire une contamination (Cabibel et *al.*, 1996).

La deuxième expérience est effectuée en **système fermé** au laboratoire à humidité et température constantes. Pour cette étude en milieu contrôlé, le sol témoin et les mélanges sol-pommes sont placés dans des bocaux hermétiques.
L'incubation en système fermé permet l'analyse des gaz qui n'a pu être réalisée sur le terrain, ainsi que l'étude des divers processus qui se développent au sein des différentes phases (respiration aérobie, fermentations diverses, réduction, solubilisation et dégagement de gaz tels que CO_2, H_2, O_2,...)
L'objectif de cette étude est la détermination des différentes étapes et des transformations qui affectent les éléments chimiques présents dans le milieu tant au niveau des gaz que de la solution du sol.

La troisième étape qui constitue mon sujet de stage traite des transferts de solutés en **système ouvert**. Ainsi, l'étude des mécanismes biogéochimiques n'est pas le seul objectif car on s'intéresse à la quantification des flux en dessous de la zone de prélèvement de l'eau par les racines.
Le sol témoin et le mélange sol-pommes sont reconstitués en laboratoire dans des colonnes ouvertes.

Il s'agit donc de mettre en évidence des mécanismes réactionnels et d'étudier les transferts hydriques d'éléments dissous sur une profondeur de 90 cm. L'hypothèse avancée est que si les éléments dissous traversent cette épaisseur de terre, ils ne sont plus retenus par les plantes et risquent de polluer la nappe phréatique.

CHAPITRE I :

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Le sol :

I.1. Caractérisation :

Le sol est un système hétérogène multiphasique (gaz, liquide, grand nombre de phases solides). A l'intérieur de la matrice, les particules sont de compositions chimique et minéralogique différentes. Leur agencement détermine les caractéristiques, non seulement de l'espace poral, mais aussi des fluides y circulant. De manière générale, on fait référence à la structure et à la texture d'un sol pour le décrire.

I.1.1. La texture

La texture correspond à la répartition des minéraux par taille, qualitativement par le toucher et quantitativement par la proportion relative des diverses tailles de particules (HILLEL, 1974). Trois gammes de tailles ont été définies comme référence : le sable, le limon et l'argile. Un sol est défini par sa proportion en ces trois éléments. La texture du sol étudié, déterminée par une étude sur le terrain, est la suivante :

Tableau 1 : Texture du sol sur une profondeur de 1 m :

	Horizon 0-50 cm	Horizon 50-100 cm
Argile (< 2 µ)	22.7%	12.8%
Limon fin (2-20 µ)	24%	8.9%
Limon grossier (20-50 µ)	13.4%	15.5%
sable fin (50-200 µ)	28.7%	51.3%
sable grossier (200-2000 µ)	11.2%	11.5%

I.1.2. la structure

La structure désigne l'arrangement des particules dans le sol. Elle détermine la répartition dans l'espace de la matière solide et des pores. La structure peut être extrêmement variable au cours du temps. Elle est le siège des transferts et influence l'ensemble des propriétés physiques du sol. On distingue trois types de structure ayant des limites floues.

On parle d'un sol :

- sans structure ou à particules isolées
- à structure massive si les particules sont liées en gros blocs
- à structure en agrégats lorsque les particules sont liées en petits grumeaux

Le sol étudié est un sol remanié avec une structure en agrégats.

I.2. Transfert hydrique : le transport convectif-dispersif

Divers phénomènes sont à prendre en compte lors de l'écoulement d'une eau dans un sol.

I.2.1. La convection

La convection est l'entraînement des particules en solution dans le mouvement de l'eau.

LA DISPERSION MECANIQUE

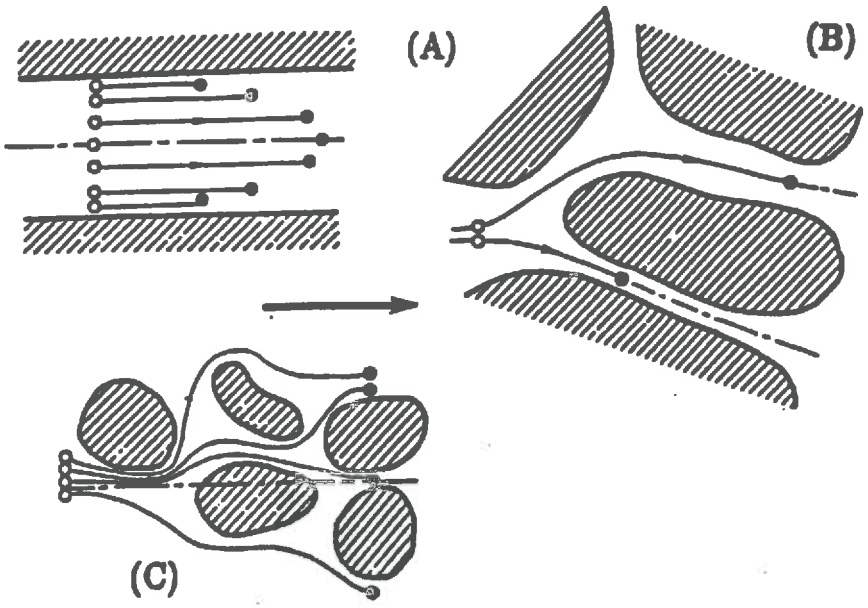


Figure 1

COURBES D'ELUTION

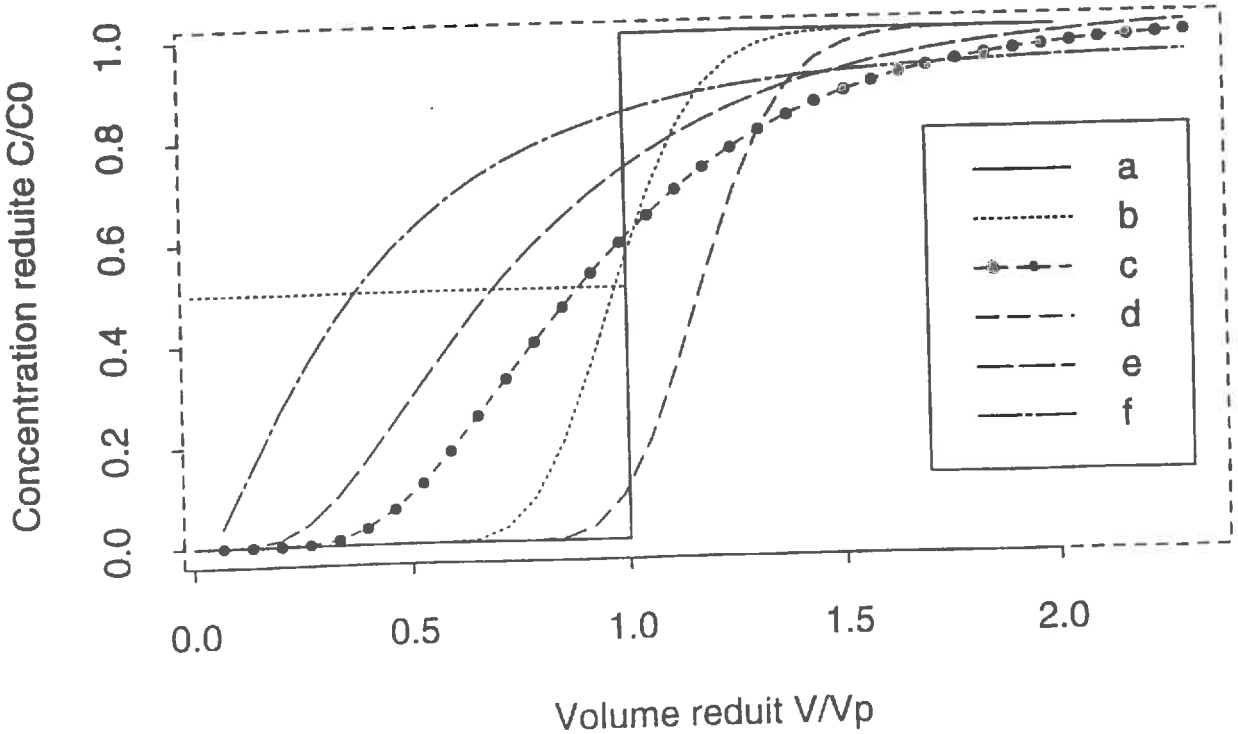


Figure 2

L'effet piston est un transfert strictement convectif : chaque couche d'eau pousse devant elle celle qui la précède.

I.2.2. La diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire est le flux de soluté qui s'établit d'un milieu concentré vers un milieu moins concentré lorsque deux solutions de concentrations différentes sont mises en contact. Ce phénomène est le seul moyen d'atteindre les zones à écoulement nul (Taylor, (1954); Pfannkuch, (1963); Koch et Brady, (1985)).

I.2.3. La dispersion mécanique

La dispersion mécanique résulte de perturbations de la vitesse et de la direction d'écoulement de l'eau par rapport à la vitesse moyenne de l'écoulement de la solution du sol. FRIED et COMBARNOUS, (1971) l'expliquent par trois phénomènes (fig. 1) :

(A) l'existence d'un profil de vitesse dans chaque pore

(B) la variabilité de dimension des sections des pores

(C) la fluctuation des lignes de courant par rapport à la direction principale de l'écoulement.

La diffusion moléculaire est prépondérante pour les faibles vitesses d'écoulement et la dispersion mécanique n'apparaît que pour les vitesses plus élevées. La résultante de la dispersion mécanique et de la diffusion moléculaire est appelée dispersion hydrodynamique.

I.2.4. Les courbes d'élution :

On appelle courbe d'élution la courbe représentant la concentration relative d'un traceur dans l'eau éluée(C/C_0), en fonction du volume relatif d'eau déplacée (V/Vp), C_0 étant la concentration du traceur de l'apport et Vp le volume poral total.

Si l'eau d'irrigation contient un traceur comme le chlore qui ne réagit pas avec le sol, cette courbe nous donne des informations sur la porosité offerte aux écoulements.

Pour un sol hypothétique complètement homogène et isotrope, l'eau qui s'infiltre déplacera toute l'eau présente initialement dans le sol avant de percoler. La concentration du traceur subira un saut de zéro à C_0 quand V/Vp=1. Ce type de transport purement convectif signifie qu'il n'y a pas de mélange entre la solution apportée et l'eau présente dans le milieu.

Mais, au lieu d'une sortie en échelon, on observe une courbe sigmoïde plus ou moins aplatie. Ceci résulte de la distribution microscopique des vitesses dans les pores de tailles différentes qui induit un mélange progressif de l'eau apportée avec l'eau présente dans le milieu. La théorie de la dispersion en milieu poreux prédit que C/C_0=0.5 doit être atteint pour V/Vp=1 et que la courbe est symétrique centrée en ce point. Dans ce cas, l'écoulement purement convectif est associé à une dispersion hydrodynamique et il y a mélange entre l'eau apportée et l'eau initialement présente dans le sol.

L'allure de la courbe d'élution peut donc être reliée aux caractéristiques du milieu poreux. On peut ainsi définir des courbes types (fig. 2) :

(a) : courbe typique d'un déplacement piston où toute l'eau se déplace à la même vitesse. Ceci est impossible dans le sol.

(b) : courbe en S typique du milieu poreux homogène (sable, billes de verre).

(c) : courbe caractérisant un transport dans une large gamme de vitesses.

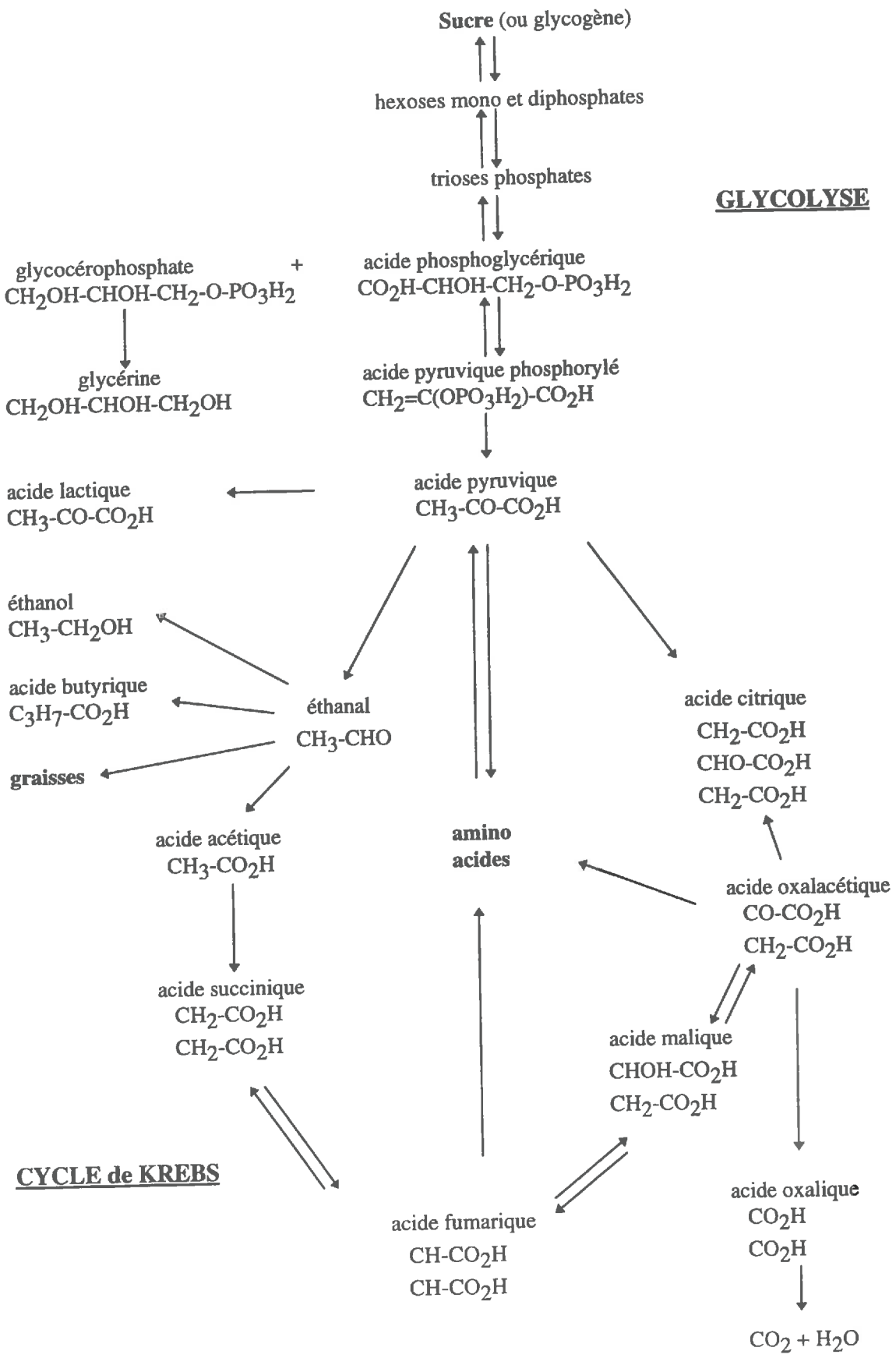

Sucre (ou glycogène)
hexoses mono et diphosphates
trioses phosphates
GLYCOLYSE
glycocérophosphate
CH_2OH-$CHOH$-CH_2-O-PO_3H_2
+
acide phosphoglycérique
CO_2H-$CHOH$-CH_2-O-PO_3H_2
glycérine
CH_2OH-$CHOH$-CH_2OH
acide pyruvique phosphorylé
CH_2=C(OPO_3H_2)-CO_2H
acide lactique
CH_3-CO-CO_2H
acide pyruvique
CH_3-CO-CO_2H
éthanol
CH_3-CH_2OH
acide butyrique
C_3H_7-CO_2H
éthanal
CH_3-CHO
graisses
acide citrique
CH_2-CO_2H
CHO-CO_2H
CH_2-CO_2H
acide acétique
CH_3-CO_2H
amino acides
acide oxalacétique
CO-CO_2H
CH_2-CO_2H
acide succinique
CH_2-CO_2H
CH_2-CO_2H
acide malique
CHOH-CO_2H
CH_2-CO_2H
CYCLE de KREBS
acide fumarique
CH-CO_2H
CH-CO_2H
acide oxalique
CO_2H
CO_2H
CO_2 + H_2O

Figure 3

(d) : courbe décrivant un transport couplé avec un processus de sorption ou d'échange d'ions.
(e) : courbe typique d'adsorption négative donc de désorption.
(f) : courbe représentative d'un écoulement préférentiel dans les macropores et de la présence d'une phase immobile.
Les courbes d'élution qui seront présentés dans les résultats correspondent à un lessivage, l'allure sera donc inversée par rapport à celles de la figure 2.

II. Processus biogéochimique :

II.1. La fermentation des pommes :

La pomme est essentiellement constituée par un mélange de sucres (fructose, glucose), d'oligosaccharides, de polysaccharides, d'acide malique, quinique, de tanins (ou composés phénoliques), de composés azotés et de divers esters qui donnent l'arôme spécifique de la pomme (Jarvis et *al.*, 1995; Lea et Ford,1991).
Lors de la dégradation de la pomme, un certain nombre de produits vont évoluer : certains vont disparaître ou apparaître au profit d'autres composés. Toutes ces réactions sont dues à la présence de bactéries, d'enzymes ou de levures, et vont être conditionnées par un certain nombre de paramètres :

- le pH
- la température
- la teneur en sucres
- la quantité de micro-organismes présents dans le sol, dans les pommes et susceptibles de se former

Les phénomènes impliqués lors de la fermentation sont des oxydations, des réductions, des phosphorylations, des phosphorolyses, enfin des isomérisations et des hydrolyses. Lors de ces réactions, il y a dégagement de CO_2, d'hydrogène et formation de molécules d'eau. La présence de ces composés peut modifier les conditions de Eh, de pH et peut donc perturber les mécanismesqui se produisent dans des conditions normales.

Dans notre étude, nous sommes en présence d'un mélange sol-pommes où les pommes sont enfouies sous la terre donc, dans un premier temps, la fermentation s'effectue dans des conditions aérobies puis, une fois que les micro-organismes ont consommé tout l'oxygène, les conditions de fermentation deviennent anaérobies provoquant la formation de complexes organo-métalliques.
Mais quelles que soient les conditions, le schéma général de la fermentation du glucose reste inchangé.

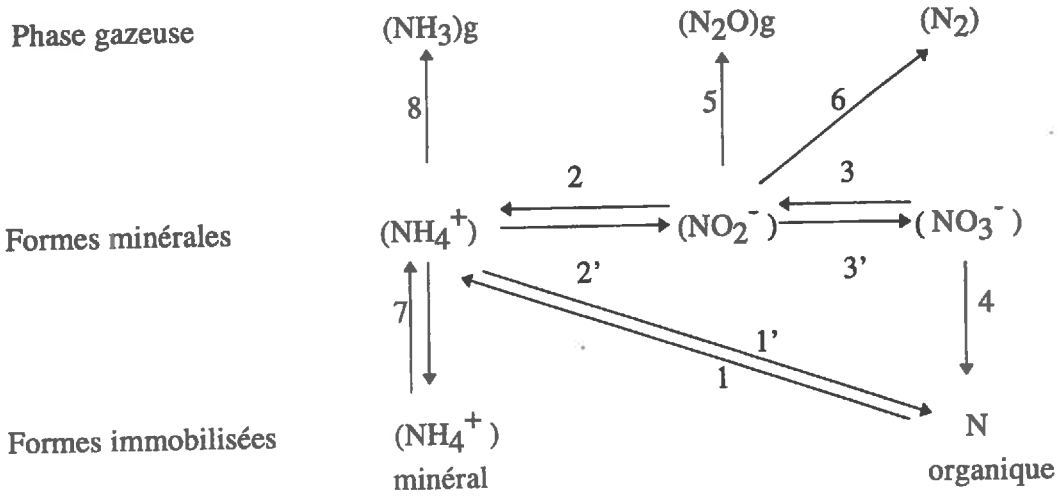
La dégradation totale des glucides comprend deux étapes fondamentales (fig. 3):

➢ la Glycolyse correspond à une oxydation partielle du glucose et conduit à la formation de 2 molécules d'acide pyruvique.

➢ le Cycle de krebs comprend l'oxydation de l'acide pyruvique en dioxyde de carbone (l'oxydation n'est pas totale dans des conditions d'anaérobie). Ce cycle ne se limite pas à la

PRINCIPALES TRANSFORMATIONS DE L'AZOTE

(d'après le schéma de C. NEEL 1996)



1	Minéralisation	3, 5 et 6	Dénitrification
1' et 4	Organisation	3'	Nitratation
2 et 3	Réduction dissimilative	2'	Nitritation
7	Immobilisation	8	Volatilisation

Figure 4

fermentation des glucides mais il inclut aussi les oxydations des acides gras et de nombreux aminoacides.

II.2. Le Cycle de l'AZOTE (fig.4)

Dans le sol, l'azote se présente sous deux formes :

- azote organique dans une proportion de 95 %
- azote minérale (N_2 , NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-...) dans une proportion de 5%

Ces deux formes et les différents éléments qui les composent sont regroupés dans le "cycle de l'azote" et sont liées par des modifications biologiques, chimiques, et physiques.

Leurs formations et leurs transformations sont conditionnées par l'action de micro-organismes et par l'état d'aération du système, c'est à dire la teneur en O2, qui est directement liée au degré de saturation en eau du sol. Un autre facteur important qui intervient dans la modification du cycle de l'azote est la nature et la quantité de matière organique qui se dégrade dans le sol.

L'azote organique est synthétisée soit :

- par le diazote atmosphérique par fixation bactérienne ;
- à partir de l'azote minéral qui est apporté par les précipitations ;
- à partir de la décomposition d'animaux ou végétaux ;
- à partir de la fertilisation azotée ;

L'azote minéral du sol provient, soit de la minéralisation de l'azote organique du sol, soit de la fertilisation azoté.

La fixation

Le passage de l'atmosphère à la Terre s'appelle la "Fixation". C'est un phénomène qui peut être d'origine naturelle, industrielle ou électrochimique.

L'assimilation ou la réorganisation.

Elle permet la transformation de la matière azotée minérale en matière vivante.Cette réaction est catalysée par des enzymes Nitrate-réductase ($NO_3^- \rightarrow NO_2^-$)

La minéralisation ou ammonification : N organique $\rightarrow$ NH_3 + produits carbonés

Cette transformation est provoquée par des germes très nombreux et par certains enzymes libres (uréase).

La nitrification : $NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$

Elle se déroule en deux étapes

- La nitritation ($NH_4^+ \rightarrow NO_2^-$)

Elle est réalisée par des bactéries nitreuses : Nitrosomonas, Nitrosococcus, Nitrosospira.

- La nitratation : ($NO_2^- \rightarrow NO_3^-$)

Elle est réalisée par des bactéries nitriques et elle permet l'oxydation de l'ion nitrite en ion nitrate.

NH_4^+ peut aussi subir d'autres transformations que la nitrification :

- si le pH est élevé et s'il y a présence de composés organiques en cours de fermentation, on peut avoir "volatilisation de l'ammoniac" ;

- il peut être adsorbé sur les colloïdes électronégatifs du sol (argiles, complexe argilo-humique) ;

- dans des conditions fortement réductrices, l'ammonium peut persister dans la solution du sol. A ce stade, le nitrate NO_3^- est soit assimilé par les plantes et les micro-organismes (immobilisation), soit lessivé lors de fortes pluies. Dans le cas d'une condition anaérobie, le nitrate va subir le processus de dénitrification.

La dénitrification

C'est le seul phénomène qui permet le passage de la terre à l'atmosphère. Il peut être d'origine chimique ou biologique. Il pourrait apparaître comme un moyen efficace pour éviter les pollutions dans le sol et les nappes, mais il va engendrer une pollution atmosphérique, avec attaque de la couche d'ozone qui est due à la formation de N_2O.

Le fait d'apporter une quantité importante de matières organiques sur le sol entraîne une augmentation de la population microbienne. Cette dernière va donc consommer beaucoup plus d'oxygène et produire du gaz carbonique : respiration microbienne (D.J Mc KENNEY 1995). Une fois que la pression partielle en O_2 est très faible, les bactéries vont s'attaquer aux autres composés oxydés, le nitrate en l'occurrence qui agit comme un accepteur d'électrons terminal. On obtient alors la séquence suivante :

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$

Ce processus est appelé "respiration nitrate" (MARIOTTI 1982).

Les bactéries capables d'utiliser les oxydes d'azote comme accepteurs d'électrons en l'absence d'oxygène sont biochimiquement très diverses, et la majorité sont hétérotrophes. Elles commencent leur action lorsqu'il y a un peu d'oxygène dans le milieu. Elles oxydent la matière organique qui apporte l'énergie et le carbone nécessaires à leur métabolisme (GOUNOT 1991). Leur activité est contrôlée par la disponibilité des électrons présents dans la matière organique.
Ces résultats montrent que la dénitrification apparaît très rapidement dans les deux premiers jours de l'incubation ; par la suite, elle évolue très lentement.

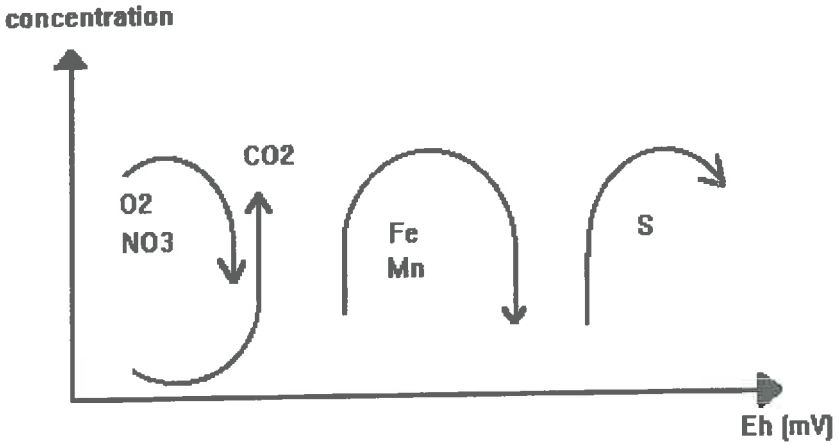
La dénitrification va donc engendrer une diminution du taux de nitrate mais cette baisse peut être également liée à l'immobilisation qui résulte de la croissance des micro-organismes qui vont transformer le nitrate en protéines. La mort de ces micro-organismes donnent de l'ammonium qui dans des conditions thermodynamiques stables, va rester sous cette forme (Mc KENNEY 1993).

II.3. Les métaux dans le sol

Plusieurs études ont montré que l'apport de matière organique fraîche sur le sol engendre des réactions de complexation et de chélatation avec les métaux présents dans la roche. Ces métaux communs dans l'écorce terrestre, se trouvent dans les sédiments sous la forme de minéraux primaires et secondaires (oxydes, carbonates, silicates). A faible concentration ils sont considérés comme non toxiques (GOUNOT 1991).

La présence de complexes ou de chélates peut modifier les équilibres physico-chimiques rencontrés dans des milieux normaux. Les éléments vont ainsi subir une évolution :

VARIATION DES PRINCIPALES ESPECES EN FONCTION DU POTENTIEL REDOX



Evolution en fonction du potentiel d'oxydoréduction des différents élements (Eh en valeurs négatives)

Figure 5

Minéraux complexes

formes ioniques → formes amorphes → formes cristallines ou complexées

Cycle biologique

Cette évolution est due à des phénomènes réducteurs qui se développent lors de la fermentation de la matière organique au sein du sol. Ainsi l'évolution vers un potentiel d'oxydoréduction très faible va, par exemple, transformer les formes insolubles oxydées de fer et de manganèse : Fe(III) et Mn(III)-Mn(IV) (hydroxydes, oxydes et produits amorphes), en formes solubles réduites stables en milieu réducteur, formes nuisibles pour l'environnement : Fe(II) et Mn(II), ceci en condition anaérobie (CHAMP et al. 1978).

Cependant, lorsque le taux d'oxygène contenu dans le sol augmente, les ions Fe2+ et Mn2+ disparaissent de la solution du sol et vont reprendre leur forme initiale d'oxydes sous l'influence des phénomènes de réoxydation et de précipitation. Cette transformation est un phénomène naturel qui permet d'éviter l'accumulation des ions toxiques susceptibles d'être entraînés vers les nappes lors de lessivages. Les métaux ne sont mobiles et solubles dans le sol que sous la forme réduite. Il faut donc des conditions réductrices et des valeurs de Eh et de pH particulières pour rencontrer ces formes dans le sol. Une étude de MEEK et al. (1968), montre que la température et le type de matière organique incorporée au sol sont aussi des paramètres importants dans la dissolution du fer et du manganèse. La matière organique a pour effet d'augmenter le processus de dissolution des minéraux.

La compléxation des ions métalliques par la matière organique se fait grâce à des réactions d'échange ionique, d'adsorption de surface, de chelatation, de coagulation, et de peptidization. Un certain nombre de composés organiques de faible poids moléculaire capables de chelater les métaux a pu être isolé. La plupart des composés possèdent une fonction succeptible de donner des électrons, tels que les groupes amino, imino, cetone, hydoxyle, carboxylate, et phosphonate.

II.4. Résumé des mécanismes généraux (fig.5)

Suite à l'étude bibliographique présentée dans les paragraphes précédents, il est clair que l'apport au sol de matière organique facilement dégradable et fermentescible (dans notre étude, les pommes), engendre certains mécanismes qui évoluent au cours du temps. Ces processus favorisent la mise en solution d'un certain nombre d'éléments toxiques qui auront des conséquences néfastes s'ils atteignent la nappe phréatique.

Les variations des principales espèces sont fonction du potentiel d'oxydoréduction (Garcia, 1997).

Toutes ces séquences sont régies par des principes thermodynamiques (Champ et *al.*, 1978). Les réactions mises en jeu ne sont pas indépendantes les unes des autres. En condition anaérobie, une série de réactions rédox, qui sont fonction de la variation de la valeur de l'énergie libre, peuvent être envisagées. Les espèces oxydées seront réduites dans l'ordre suivant : O_2, NO_3^-, Mn(IV), Fe(III), SO_4^{--}, HCO_3^-, et N_2. Cet ordre est défini en fonction de la valeur de l'enthalpie

libre $\Delta G°$: plus elle est faible, plus la réaction est probable. Si on utilise CH_2O comme acide organique, les réactions seront :

		ΔG
1-	$CH_2O + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$	-120.0
2-	$CH_2O + (4/5)NO_3^- + (4/5)H^+ \rightleftharpoons CO_2 + (2/5)N_2 + (7/5)H_2O$	- 13.9
3-	$CH_2O + 2MnO_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 2Mn_2^+ + 3H_2O + CO_2$	- 81.3
4-	$CH_2O + 8H^+ + 4Fe(OH)_3 \rightleftharpoons 4Fe_2^+ + 11H_2O + CO_2$	- 27.7
5-	$CH_2O + (1/2)SO_4^{--} + (1/2)H^+ \rightleftharpoons (1/2)HS^- + H_2O + CO_2$	- 25.0
6-	$CH_2O + (1/2)CO_2 \rightleftharpoons (1/2)CH_4 + CO_2$	- 22.2
7-	$CH_2O + H_2O + (2/3)N_2 + (4/3)H^+ \rightleftharpoons 4/3NH_4^+ + CO_2$	- 19.2

1- Respiration aérobie
2- Dénitrification
3- Réduction de Mn(IV)
4- Réduction de Fe(III)
5- Réduction du sulfate
6- Fermentation du méthane
7- Fixation de l'azote

III. Modélisation des processus bio-physico-chimiques :

Les déplacements de solutés en milieux poreux.sont sous la dépendance :

- de processus physiques de transport de l'eau et des sels
- de processus géochimiques d'interaction de la solution du sol avec la matrice solide sous la forme de phénomènes de précipitation-dissolution ou de sorption, susceptibles d'influencer les équilibres chimiques au sein de la solution.

III.1. Modèles géochimiques d'interaction avec la matrice solide

Ces modèles permettent d'apprécier les conditions d'équilibre par rapport :

- Aux minéraux susceptibles de se dissoudre ou de précipiter.
- Aux phénomènes de sorption, notamment sur les surfaces chargées des minéraux argileux.

Il existe plusieurs types de modèles thermodynamiques dont deux principaux : les modèles d'association ionique et les modèles d'interaction ionique. Le premier tient compte de la formation des espèces complexes au sein de la solution, le deuxième au contraire ne reconnaît pas l'existence des complexes.

Le logiciel de géochimie AQUA (Valles et de Cockborne, 1992) utilisé dans notre étude et appliqué à l'étude de la qualité des eaux permet de réaliser les différents calculs des activités des espèces dissoutes. Il dérive du programme informatique « GYPSOL » (Valles, 1987; Valles et Bourgeat, 1988) fondé sur la loi de Debye-Hückel (Debye et Hückel, 1923) et étendue à la fonction de déviation de Scatchard (1936). Il s'agit d'un modèle d'association ionique. Il comprend plusieurs modules :

- des modules de calculs d'activité et d'équilibre entre les solutions.

• des modules cinétiques simulant l'interaction entre les solutions et les minéraux (ceux-ci utilisent les premiers modules).

La détermination des activités de l'eau et des espèces aqueuses présentes en solution permettra de tester l'état de la solution par rapport à tout minéral susceptible de se former ou de se dissoudre et pour lequel un produit de solubilité est connu.

Pour calculer l'activité des différentes espèces aqueuses en solution, le modèle utilise des lois thermodynamiques présentées en annexe 1.

III.2. Couplage des modèles géochimiques et des modèles de transfert de solutés

Le devenir des solutés dans les sols fait intervenir différents phénomènes hydrologiques, physiques, chimiques et biologiques entre la solution du sol et la matrice solide. Quelle que soit la valeur des modèles géochimiques utilisés, ils ne permettent ni de localiser les solutés, ni de déterminer la vitesse d'évolution du processus. Parallèlement, si les modèles de transfert des solutés donnent de bons résultats dans les milieux artificiels peu réactifs ou dans des conditions de lessivage rapide alors que le sol est maintenu proche de la saturation, ils ne permettent pas de rendre compte des interactions de la solution du sol avec la matrice solide qui peuvent jouer un rôle important dans les sols argileux, en milieu non saturé, lorsque les écoulements sont lents ou encore lorsqu'il s'agit de prévoir à long terme le devenir des solutés.

Il serait intéressant d'associer le modèle géochimique AQUA utilisé dans l'étude sur l'épandage des pommes à un modèle de transfert de soluté puisque le transport des solutés est affecté simultanément par la cinétique des processus physiques et chimiques. Cependant les modèles hydrogéochimiques sont encore peu nombreux bien qu'ils puissent être plus facilement extrapolés aux diverses conditions du terrain. Ce constat apparaît lié à deux causes majeures :

① Ils nécessitent des moyens de calculs relativement importants pour des méthodes complexes de résolution;

② Ils nécessitent une connaissance approfondie des mécanismes d'interaction avec la matrice solide pour lesquels il n'existe encore que peu de modèles performants.

CHAPITRE II :

PROCOCOLE EXPERIMENTAL

ET

METHODOLOGIE

Chapitre II : Prococole expérimental et méthodologie

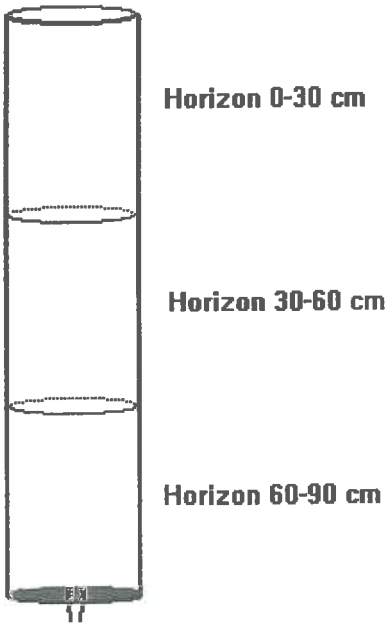
Le sol qui a servi de base à cette expérimentation provient de la parcelle utilisée lors de l'étude effectuée *in situ* et en système fermé. Il s'agit d'un sol alluvial, sableux, calcaire et fersialitique. Ce sol a été prélevé jusqu'à une profondeur de 90 cm.

I. Dispositif expérimental :

I.1. Reconstitution du sol en colonnes :

• Descriptif des colonnes :

Diamètre interne : 9.4 cm
Hauteur : 90 cm
Chacune des 6 colonnes est constituée de 3 horizons de terre représentatifs du sol de la commune des Vignères (horizon 0-30, 30-60 et 60-90 cm). Pour 4 colonnes, l'horizon 0-30 cm est mélangé à des pommes broyées (Golden, Grany Smith et Royal Gala).



Représentation d'une colonne

• Remplissage des colonnes :

Ce remplissage s'effectue en plusieurs étapes :

① A la base de la colonne est placée une grille plastique d'une porosité de 200 µ sur laquelle est disposé un lit de billes en verre d'un diamètre de 1 mm afin de permettre un meilleur drainage.

② Les deux derniers horizons (90-60 et 60-30 cm) sont ajoutés successivement dans les six colonnes.

La terre prélevée sur le terrain a été broyée en agrégats d'un diamètre maximum de 2 mm, séchée à l'air puis tamisée pour éliminer les grains d'un diamètre inférieur à 630 µm. Ainsi la taille des agrégats de terre s'échelonne entre 630 µm et 2 mm.

Afin de tasser la terre sur chaque horizon, celle-ci est humidifiée par ascension capillaire. Cette montée capillaire ne doit pas être trop rapide pour ne pas piéger de bulles d'air.

③ Des pommes broyées sont incorporées par couches dans l'horizon 0-30 cm afin de ne pas détruire les agrégats de terre (la quantité de pommes introduite dans l'horizon 0-30 cm est exprimée en tonnes par hectare de sol sec).

* Deux colonnes, notées I0 et II0, correspondent à un sol témoin sans pommes.
* Deux colonnes, notées I200 et II200, ont une quantité équivalente de 200 tonnes de pommes par hectare de sol sec soit environ 114 g.
* Deux colonnes, notées I500 et II500, ont une quantité équivalente de 500 tonnes de pommes par hectare de sol sec soit environ 285 g.

Tableau 2 : Densité de chaque horizon pour les 6 colonnes

	I0	II0	I200	II200	I500	II500
60-90 cm	sol seul					
Densité	1.090	1.022	0.979	1.010	0.988	0.997
30-60 cm	sol seul					
Densité	1.095	1.104	1.142	1.069	1.129	1.103
0-30 cm	sol seul → 0 T/ha		sol-pommes → 200 T/ha		sol-pommes → 500 T/ha	
Densité	1.098	1.033	1.072	1.075	1.083	1.015

Les études sur le terrain (CABIBEL et al., 1996 ; COCKBORNE et al., 1997) et en système fermé (BOUISSON, 1997) montrent que la quantité 1000 T/ha induit une forte dissolution des oxydes de fer et de manganèse : la teneur en manganèse dissout atteint 21 mg/l sur le terrain et 110 mg/l en système fermé. Ces teneurs sont largement supérieures à la limite de potabilité qui est de 50 µg/l pour le manganèse. Le traitement 500T/ha indique toujours des teneurs en métaux dissout supérieures aux normes de potabilité cependant, le risque de pollution de la nappe phréatique est très diminué. Ainsi, la quantité de pomme équivalente à 500T/ha est maintenue pour l'étude sur colonnes et celle à 1000T/ha est remplacée par 200T/ha afin de tester une dose intermédiaire et de voir si elle constitue une limite.

④ Une fois les colonnes remplies, l'eau s'écoule par ressuyage pendant trois jours.

⑤ Les colonnes sont isolées de la lumière par un film plastique noir pour éviter tout processus photochimique et limiter le développement de végétation.

I.2. Système d'irrigation :

Une fois toutes les colonnes remplies, un système d'irrigation est mise en place. Il s'agit d'un tuyau en spirale, percé de quelques trous et relié à une pompe. Afin d'obtenir une meilleure répartition de l'eau d'irrigation, le tuyau est placé sur des billes en verre, elles-mêmes disposées sur une grille en plastique pour éviter qu'elles ne se mélangent à la terre.

Deux séries de colonnes sont irriguées à deux fréquences différentes :

- série 1 : colonnes I0, I200, I500 irriguées une fois tous les quinze jours.

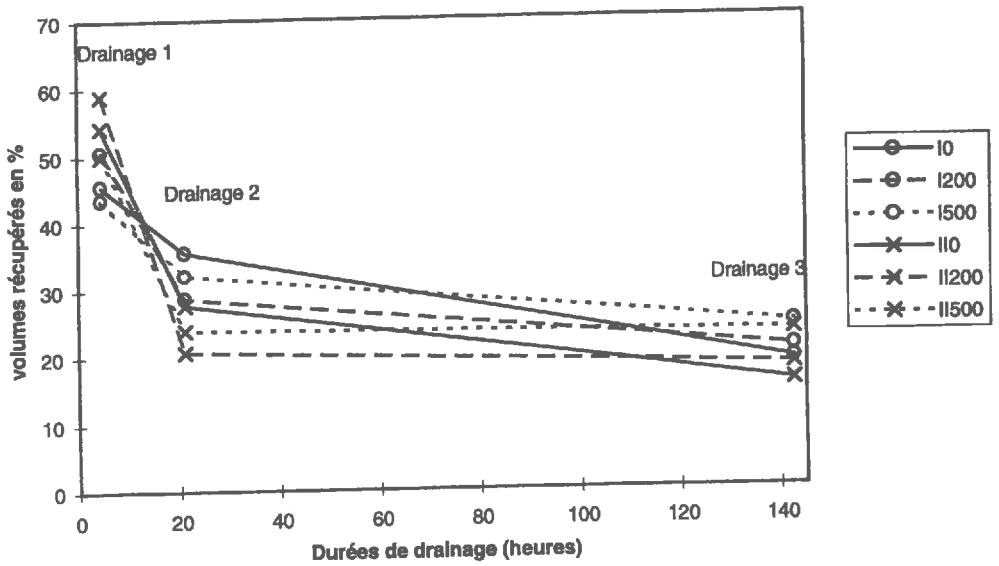

Volumes moyens récupérés par colonne et par drainage
volumes récupérés en %
70
60
50
40
30
20
10
0
Drainage 1
Drainage 2
Drainage 3
0
20
40
60
80
100
120
140
Durées de drainage (heures)
I0
I200
I500
II0
II200
II500

Figure 6

- série 2 : colonnes II0, II200, II500 irriguées une fois par semaine.

Chaque colonne reçoit un volume de 500 ml ± 25 ml avec un débit de 5 ml/min donc chaque irrigation apporte 72 mm ± 4mm d'eau (excepté pour l'irrigation 1 de la série 1 où le volume d'eau apportée est 250 ml).

• Calendrier d'irrigations :

Tableau 3 : Récapitulatif du plan de travail (irrigations et quantité d'eau apporté)

Dates des irrigations	Durée de l'étude (Jours)	SERIE 1 Colonnes I0, I200, I500.	SERIE 2 Colonnes II0, II200, II500.	SERIE 1 Eau cumulée (mm)	SERIE 2 Eau cumulée (mm)
28/04/1997	0	✗	✗	36	72
05/05/1997	7		✗		144
12/05/1997	14	✗	✗	108	216
20/05/1997	22		✗		288
26/05/1997	28	✗	✗	180	360
02/06/1997	35		✗		432
09/06/1997	42	✗	✗	252	504
16/06/1997	49		✗		576
23/06/1997	56	✗	✗	324	648
30/06/1997	63		✗		720
07/07/1997	70	✗	✗	396	792

• Eau d'irrigation :

Pour les deux premières dates d'irrigation (28/04/1997 et 05/05/1997), l'eau apportée est une eau de nappe alluviale. Cependant les premières analyses ont montré que cette eau était fortement chargée en chlorures (30 mg/l) et en sulfates (103 mg/l); aussi, dès la 3ème irrigation (12/05/1997), cette eau a été diluée au 1/5 par de l'eau déminéralisée.

La composition de l'eau après dilution est la suivante :

[Ca] = 20 mg/l [Cl] = 4.45 mg/l
[Mg] = 3 mg/l [SO4] = 18.72 mg/l
[K] = 0.5 mg/l [NO3] = 0.50 mg/l
[Na] = 3 mg/l

• Eau de drainage :

D'après une observation visuelle, on remarque que l'écoulement est rapide pendant quelques heures puis diminue progressivement jusqu'à être inexistant au bout d'une semaine. Ainsi, dès l'irrigation 3, l'eau de drainage est récupérée à la base de chaque colonne en trois fractions (fig. 6) (l'eau est récupérée en 2 drainages pendant les deux premières semaines).

- la première fraction correspond à un drainage d'une durée de 4h30 et constitue 60 à 40% du volume récupéré.
- la deuxième fraction correspond à un drainage d'une durée de 21h et constitue 40 à 20% du volume récupéré.

- la troisième fraction correspond à un drainage d'une durée de 142h30 et constitue 30 à 10% du volume récupéré.

La fin de la troisième fraction correspond au démarrage de l'irrigation suivante.

I.3. Analyse de la solution du sol :

Après avoir mesuré le volume de chaque fraction, la solution récupérée est organisée de la façon suivante :

Un volume de 12 ml est utilisé pour les mesures du Eh et du pH

Un volume d'environ 100 ml est microfiltré sur microfiltre de 0.45 µm.

Ce filtrat est réparti comme suit :

* 20 ml sont acidifiés par 10 µl de HCl à 0.5N pour le dosage des cations et des métaux.
* 30 ml sont mélangés à 300 µl d'une solution d'azide NaN_2 à 30g/l pour le dosage du carbone organique.
* le volume restant est utilisé pour la détermination des anions minéraux et de l'alcalinité.

➢ Mesure des paramètres physico-chimiques

- Le potentiel redox :

C'est le paramètre le plus utilisé pour rendre compte des propriétés oxydantes ou réductrices du milieu. Il varie entre 900 mV (conditions oxydantes) et -300 mV (conditions réductrices) pour l'ensemble des sols terrestres (Duthil, 1971).

Le potentiel rédox dépend des concentrations en oxydants et en réducteurs, il est principalement fonction de l'état d'oxygénation du milieu mais d'autres facteurs peuvent induire une variation de Eh :

- le pH (pour un système rédox donné c'est-à-dire pour une pression partielle en oxygène constante, la diminution de pH provoque une augmentation de Eh).
- la microflore (la présence de bactéries sulfato-réductrices engendre des Eh très bas)
- les substances organiques (elles favorisent un milieu réducteur)

Le Eh est mesuré à l'aide d'une électrode au platine avec un électrolyte Ag/AgCl.

Dès le début du drainage, la mesure du Eh doit être immédiate car l'état d'oxygénation de la solution évolue rapidement au contact de l'air.

- Le pH :

Dans les sols calcaires du Midi de la France, le pH du sol dépend principalement de la pression partielle du CO_2.

Le pH des sols calcaires dépend de l'équilibre suivant :

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

L'expression du pH est la suivante :

$$2pH = K - pCa + pCO_2 - 2pHCO_3^-$$

Ainsi, l'augmentation de la pression en CO_2 provoque une dissolution de la calcite qui contribue à l'augmentation d'alcalinité et à une baisse du pH.

Dans notre étude, le pH est mesuré à l'aide d'une électrode de verre préalablement étalonnée avec des solutions étalons de pH égal à 4 et 7.

La prévision des réactions ainsi que des conditions de stabilité des différents éléments peuvent être obtenues grâce au diagrammes de Pourbaix du fer, de l'azote et du soufre.
De plus, les valeurs de Eh et pH interviennent dans le modèle AQUA comme beaucoup d'autres données afin d'affiner l'interprétation des résultats.

➢ Dosages :

Pour l'irrigation une fois par semaine : un drainage est analysé pour la première irrigation, deux drainages sont dosés de la deuxième à la septième irrigation et trois de la huitième à la onzième irrigation.
Pour l'irrigation une fois tous les 15 jours : un seul drainage est analysé pour la première irrigation, deux drainages sont dosés de la deuxième à la quatrième irrigation et trois de la cinquième à la sixième irrigation.

75 échantillons sont récupérés pour une irrigation effectuée une fois par semaine et 39 pour une irrigation une fois tous les quinze jours.

Il y a en tout 114 échantillons dont l'analyse permet de déterminer les teneurs en cations majeurs, anions, métaux, carbone organique et alcalinité. Un échantillon nécessite donc 5 analyses différentes.

L'analyse des solutions nécessite l'utilisation de plusieurs techniques :

- l'absorption atomique (annexe 2).pour le dosage des métaux (Fer, Manganèse).
- l'électrophorèse capillaire (annexe 3) pour l'analyse des anions minéraux (chlorures, sulfates, nitrates et nitrites) et des cations majeurs (potassium, calcium, magnésium, sodium).
- l'analyseur de carbone total (annexe 4) pour le dosage du carbone organique et inorganique.
- la titrimétrie (annexe 5) pour le dosage de l'alcalinité carbonatée et non carbonatée.

I.4. Choix du traceur :

L'étude des transferts hydriques nécessite l'utilisation d'un traceur qui soit inerte vis à vis des divers processus bio-géochimiques (adsorption, réduction, complexation ...).
Le chlorure considéré comme traceur parfait du nitrate (Wetsellaar, 1962), ne réagit pas avec le milieu et subit uniquement l'effet du lessivage. Cet élément, naturellement présent dans le sol et dans l'eau d'irrigation, est en quantité suffisante dans le milieu pour être facilement détectable à l'électrophorèse capillaire.

II. Equilibre ionique :

Afin de vérifier la cohérence des résultats expérimentaux, nous avons calculé la balance ionique selon l'expression :

$$\frac{\sum \text{cations} - \sum \text{anions}}{\sum \text{cations} + \sum \text{anions}} \times 200 = B\%$$

L'unité utilisée est le milli-équivalent (meq).
On considère les résultats acceptables si $B\% \leq 25\%$.
L'utilisation d'un modèle géochimique nécessite une balance ionique parfaitement équilibrée : $B\% = 0\%$. Or il est très rare d'atteindre un tel résultat car en sommant les anions et les cations, on additionne également les erreurs inhérentes aux analyses. De plus, les formes mineures ne sont pas toujours analysées. Pour satisfaire à la condition d'une balance nulle, il est souvent utilisé un modèle d'ajustement de données. Plusieurs peuvent être utilisés et leur choix est lié à la nature de l'échantillon analysé ou aux données disponibles.

Méthode 1 : cette méthode est principalement utilisée lorsqu'un sel domine l'ensemble des autres composés. Dans ce cas, le cation majeur est associé à l'anion majeur. Dans ce type de méthode, on reporte l'erreur d'ajustement sur l'élément majoritaire. Cette erreur est d'autant plus faible que l'élément est présent en forte quantité. Par exemple, si le défaut de balance est un déficit de cations, on ajoute la quantité nécessaire du cation majeur pour satisfaire à la balance ionique.

Méthode 2 : L'erreur d'ajustement est reportée de façon identique sur l'ensemble des cations et des anions.

Le facteur correctif de la balance est : $\pm(\frac{Br}{2}+1)$ avec $Br = \frac{\sum \text{cations} - \sum \text{anions}}{\sum \text{cations} + \sum \text{anions}}$

Réestimation des cations en méq/l :

$$\text{Concentration estimée du cation} = \text{concentration du cation} \times (-(\frac{Br}{2}+1))$$

Réestimation des anions en méq/l :

$$\text{Concentration estimée de l'anion} = \text{concentration de l'anion} \times (\frac{Br}{2}+1)$$

Dans notre cas, beaucoup trop de résultats présentent une balance supérieure à 25% en particulier ceux des traitements avec pommes. Ceci est probablement lié aux composés de la pomme qui sont pour l'essentiel des ions organiques que nous n'avons pas analysé. Mais ce n'est pas la seule source d'erreur et en raison du nombre important d'incohérences, aucune des deux méthodes n'est utilisée. Il semble que l'erreur soit due à l'alcalinité carbonatée dont la mesure reste aléatoire du fait de la transformation rapide des carbonates et bicarbonates en dioxyde de carbone.

Un réajustement systématique est donc effectué sur l'alcalinité carbonatée de façon à obtenir une balance nulle :

$$\sum \text{anions} + \text{alcalinité totale} - \sum \text{cations} = 0$$

l'alcalinité totale étant la somme de l'alcalinité carbonatée et non carbonatée, nous utilisons la relation suivante :

$$\text{Alcalinité carbonatée} = \sum \text{cations} - (\sum \text{anions} + \text{alcalinité non carbonatée})$$

III. Utilisation du modèle bio-géochimique AQUA

Ce modèle, conçu pour la chimie de l'eau (eau de nappe, eau de rivière, eau de mer...) donne trois types d'informations :

- L'estimation de la quantité des gaz en fugacité.
- L'état de saturation de la solution du sol. Lorsque l'indice de saturation est négatif, on est en conditions de sous-saturation et il y a possibilité de dissolution des minéraux. A l'inverse, quand l'indice de saturation est positif, il y a risques de précipitation et si l'indice de saturation est nul, le système est en équilibre.
- Les différentes formes de chaque élément : complexation organique, complexation minérale, oxydes, forme libre...

Un certain nombre de données doivent être précisées : le pH, le Eh (V), le carbone organique (mg/l), l'alcalinité (éq/l), les cations et les anions (mol/l) mais le logiciel AQUA peut intégrer des données supplémentaires (constantes électriques, teneurs en oxygène dissout, autres ions...).

CHAPITRE III :

RESULTATS

ET

DISCUSSION

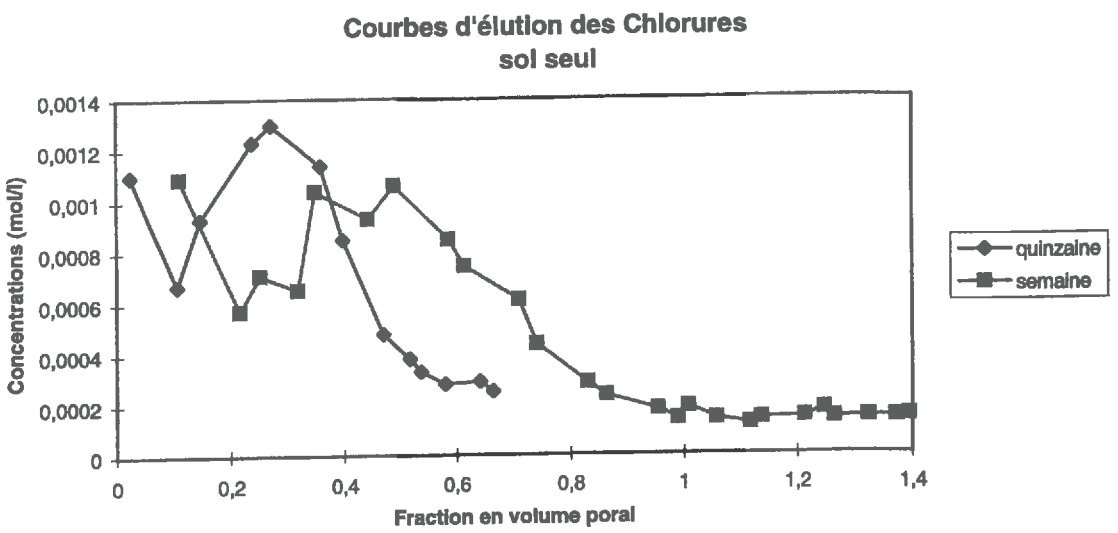


Figure 7

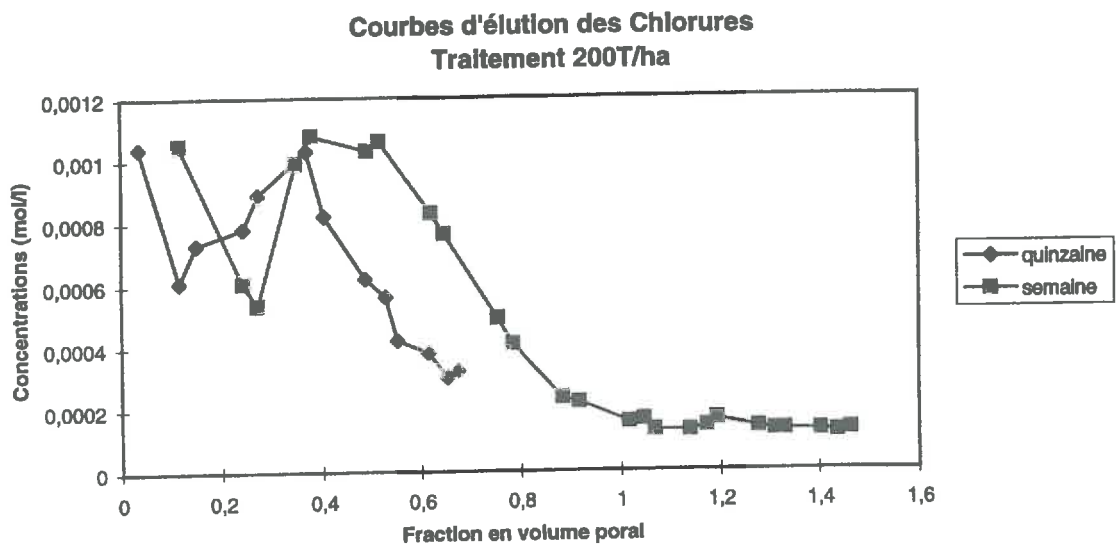


Figure 8

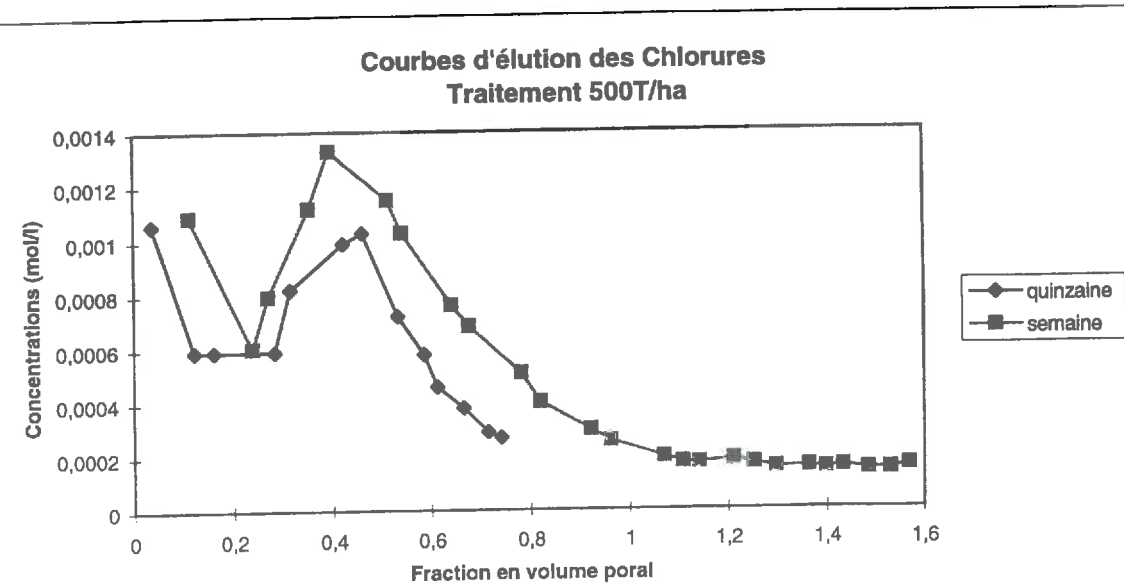


Figure 9

Chapitre III : Résultats et discussion

Du fait du nombre important de données et de la diversité de leur nature, les résultats seront classés par traitement : 0, 200 et 500 T/ha et par fréquence d'irrigation (à la semaine et à la quinzaine).

I. Les transferts hydriques :

I.1. Le volume poral :

Le calcul du volume poral pour l'horizon 0-30 cm a soulevé un problème car, pour les traitements avec pommes, il a fallu faire un choix quant au rôle joué par celle ci au niveau de la porosité. La pomme étant constituée de 90% d'eau, sa densité humide est définie comme étant égale à 1. Ce fruit est donc constitué d'une micro porosité non fonctionnelle et l'on considérera par la suite que cette porosité ne participe pas aux écoulements.
Le calcul du volume poral est le suivant :

$$V_p = V_h - V_s - V_{pom} \text{ avec } V_s = \frac{M_s}{\rho_s}$$

V_p : volume poral
V_h : volume occupé par un horizon de 30 cm soit 2081.933 cm^3
V_s : volume occupé par le sol
M_s : masse de terre introduite dans un horizon
ρ_s : densité du solide soit 2.7 g/cm^3
V_{pom} : volume occupé par la pomme

Tableau 4 : Pourcentage du volume poral total pour les 3 horizons de chaque colonne

V_D (%)	I0	II0	I200	II200	I500	II500
60-90 cm	19.87%	20.67%	21.24%	20.86%	21.13%	21.02%
30-60 cm	19.80%	19.71%	19.23%	20.14%	19.39%	19.71%
0-30 cm	19.77%	21.16%	18.96%	18.91%	17.93%	17.08%
V_D colonne	59.44%	61.54%	59.43%	59.91%	58.45%	57.81%

La *porosité totale* qui occupe environ 60% du volume total se compose de la *porosité efficace* offerte aux écoulements et de la *porosité inefficace* occupée par l'air ou l'eau stagnante.

I.2. Résultats :

La comparaison des courbes d'élution pour un même traitement soumis aux deux fréquences d'irrigation (fig.7, 8, 9) révèle un décalage systématique entre ces deux courbes qui conservent cependant la même allure.

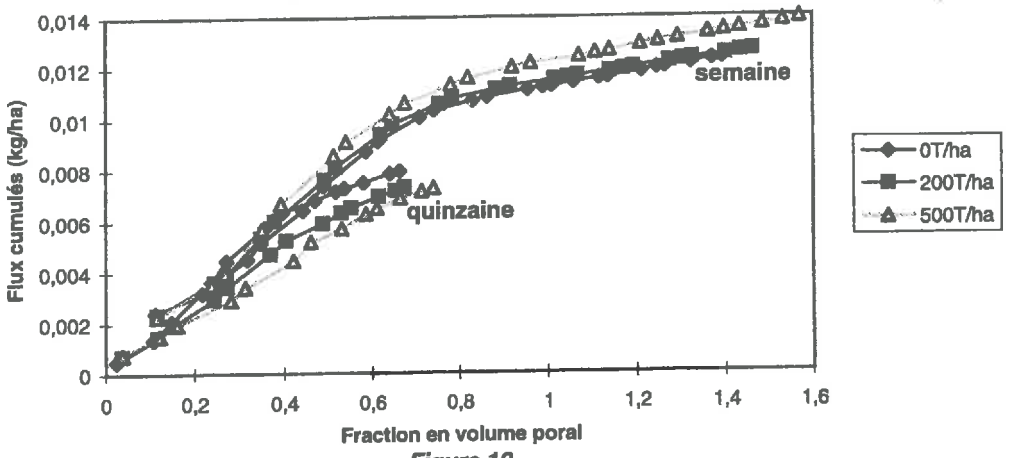


Figure 10

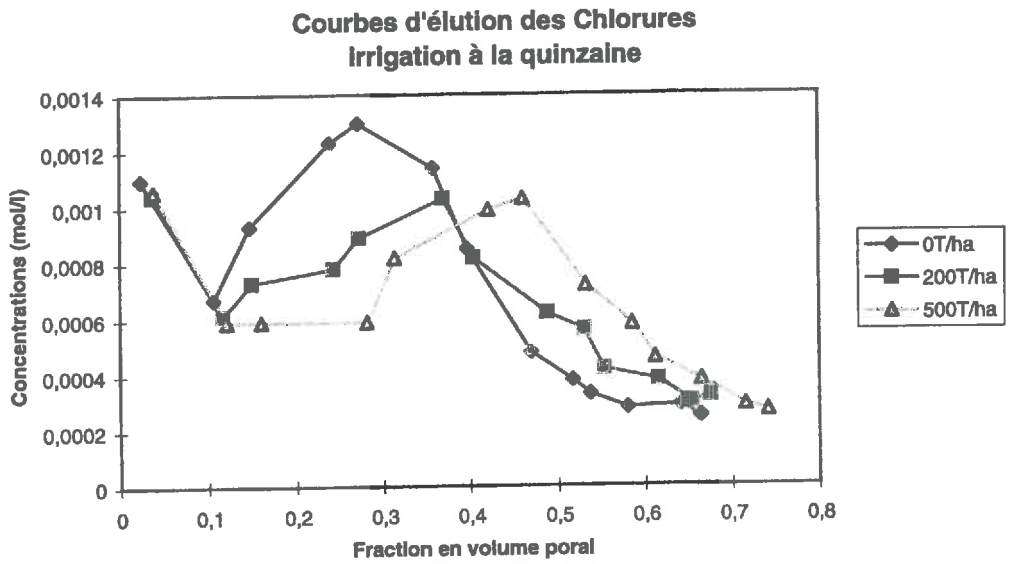


Figure 11

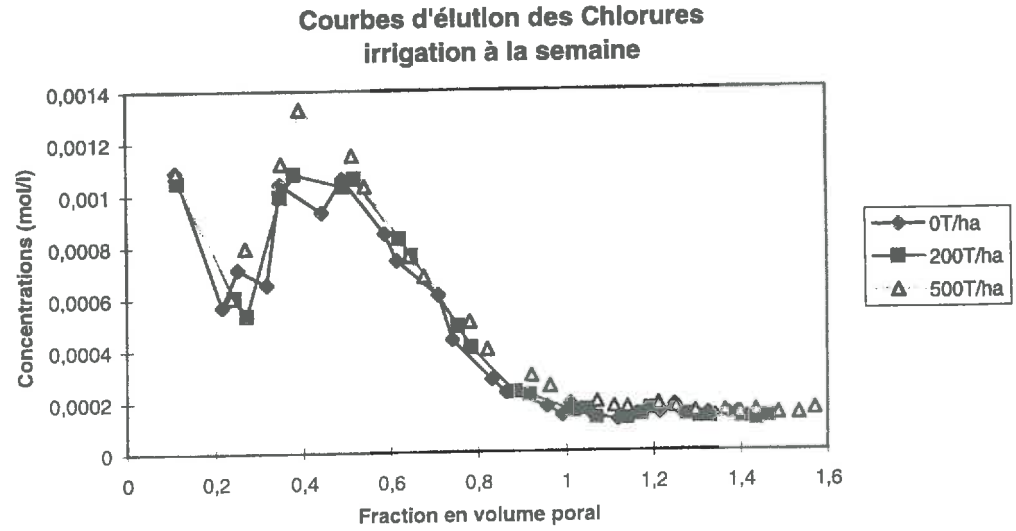


Figure 12

Pour l'irrigation à la semaine et indépendamment du traitement, on atteint un palier vers 1.3×10^{-4} mol/l qui correspond à la concentration en chlorures de l'eau apportée dès l'irrigation 3 (le point zéro est donc assimilé au premier drainage de cette troisième irrigation).
Ainsi le lessivage complet de la colonne nécessite 6 irrigations.
On remarque une sortie précoce du soluté puisque la demi-concentration en chlorures, qui est d'environ 6×10^{-4} mol/l, est atteinte à 0,7 Vp c'est à dire bien avant l'apport d'un volume correspondant au volume poral. Ce résultat signifie que 70% de la porosité participe aux écoulements et que 30% de cette même porosité n'intervient pas dans ces processus d'écoulement, elle est occupée par l'air ou l'eau immobile.

Pour l'irrigation à la quinzaine, la concentration en chlorures de l'eau d'irrigation n'est pas atteinte au bout de 4 irrigations. Il se pourrait que deux irrigations supplémentaires suffisent pour lessiver la colonne.
Quels que soient le traitement et la fréquence d'irrigation, on observe une pente importante dès 0,4 Vp pour la quinzaine et dès 0,5 Vp pour la semaine ; de plus, la queue de drainage pour l'irrigation à la semaine est peu prononcée car le palier est atteint dès 1 Vp, il semble donc que le système soit peu dispersif. En outre, le sol introduit dans les colonnes est un sol remanié qui possède une faible gamme en taille d'agrégats (entre 630 µm et 2 mm). Le milieu est donc relativement homogène ce qui signifie un faible champ de vitesses d'écoulement et des cheminements de longueur peu différente.

La surface de la courbe qui correspond à l'irrigation à la quinzaine est plus faible que celle correspondant à la semaine et ceci quel que soit le traitement. De plus, pour l'irrigation à la semaine, la demi-concentration en chlorures est atteinte pour un volume équivalent à 70% du volume poral total alors que, pour l'irrigation à la quinzaine, le volume oscille entre 40 et 55% du volume poral total. Il semble donc qu'il existe une différence de porosité efficace entre les deux séries qui ont pourtant un volume poral total équivalent (cf.tab 3).

Tout se passe comme si la porosité efficace ou porosité offerte aux écoulements était plus importante pour les colonnes irriguées une fois par semaine. En effet, pour un même nombre d'irrigations, il apparait que les quantités de chlorures exportées sont inférieures pour l'irrigation à la quinzaine (fig.10). Ce résultat semble confirmer que la surface d'échange entre l'eau apportée et le sol est plus grande pour l'irrigation à la semaine.

Il se pourrait donc que la teneur en eau immobile soit plus importante pour la série irriguée à la quinzaine. Cette hypothèse permet d'expliquer l'élution précoce observée pour l'irrigation à la quinzaine car l'eau mobile diffusant moins dans la colonne, la vitesse de celle ci est plus élevée. Ainsi une diminution de la porosité efficace est peut être due à la formation de zones d'eau immobile en diminuant la connectivité entre les gros pores, responsables du transfert convectif du soluté (Charlaix et al., 1987).
Ce résultat met en évidence l'existence de deux régions aqueuses distinctes (Coats et Smith, 1964) :

- une région dite mobile constituée de macropores ou pores structuraux et située entre les agrégats où le transport s'effectue par convection et dispersion.
- une région d'eau immobile constituée de micropores ou pores texturaux où la diffusion est le seul processus de transfert de soluté.

De plus, après chaque irrigation, l'eau de drainage s'écoule rapidement pendant quelques heures (1 à 2 gouttes par seconde) ; cependant, cinq jours après, le goutte à goutte persiste avec

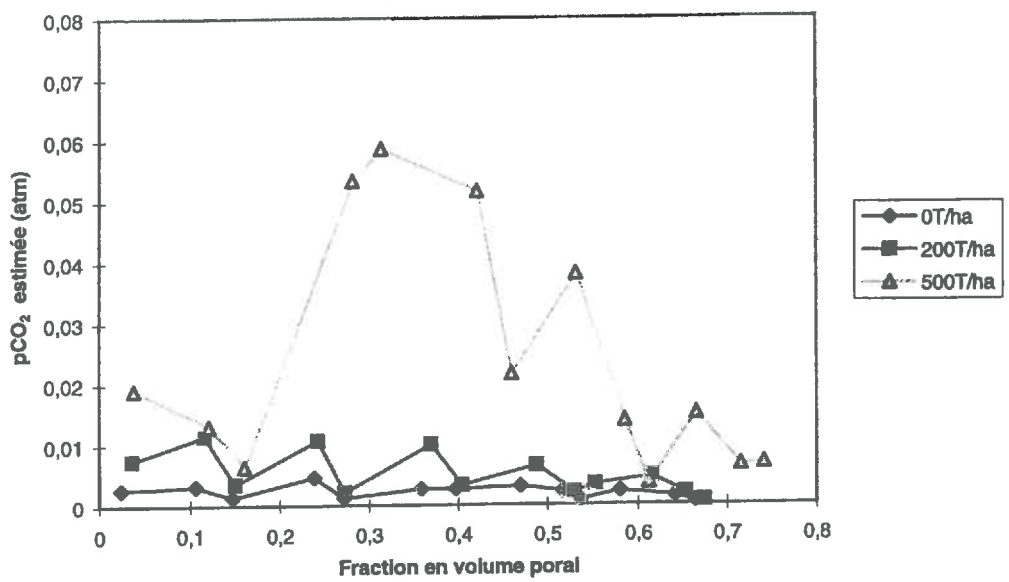


Figure 13

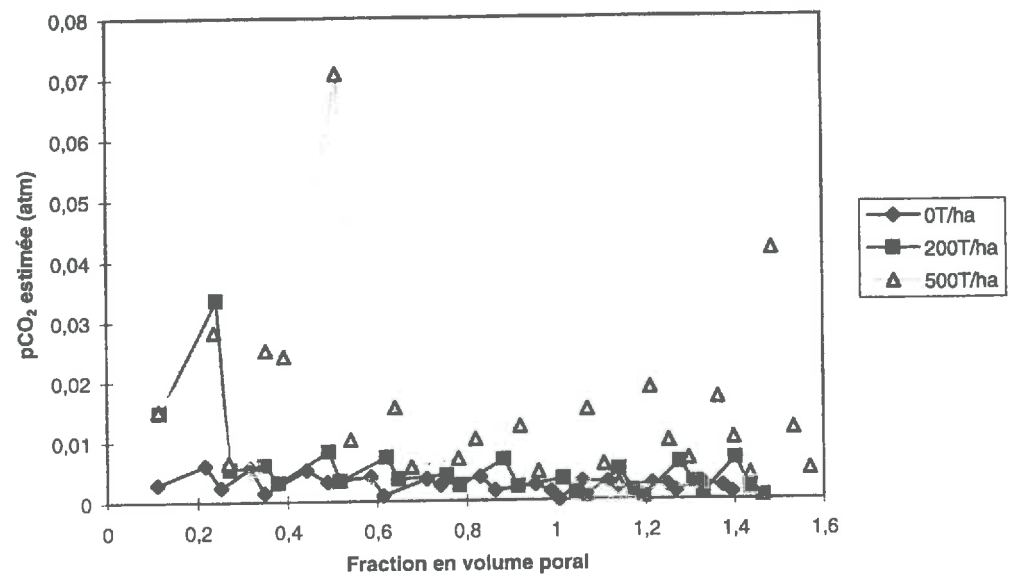


Figure 14

un débit très diminué. Ce retard, observé quel que soit la série considérée, montre l'existence d'un phénomène de diffusion beaucoup plus lent que les autres processus.

Hormis la différence de porosité efficace observée pour les deux séries, celles ci n'ont pas le même comportement suivant le traitement considéré. En effet, pour la série irriguée à la quinzaine (fig.11), le volume poral efficace est d'autant plus grand que la dose de pomme est importante alors que, pour la série irriguée à la semaine (fig.12), le volume poral efficace semble le même quelle que soit la quantité de pommes. Il est difficile d'interpréter ce résultat car les courbes d'élution qui sont fonction d'autres paramètres comme le débit d'alimentation, pourraient présenter un décalage différent les unes par rapport aux autres tout en conservant la même allure.

Autre remarque, la capacité d'infiltration d'un sol homogène diminue au cours du temps (Phillip, 1957) c'est à dire que la teneur en eau augmente jusqu'à saturation de la porosité. Dans notre cas, nous n'atteignons pas la saturation mais l'humidité est certainement plus élevée pour l'irrigation à la semaine et il semble que le ressuyage, incomplet avant chaque nouvelle irrigation, contribue à accroître l'humidité du sol ; ainsi les échanges sol-eau mobile et eau mobile-eau immobile paraissent plus importants pour la série irriguée à la semaine alors que le système irrigué à la quinzaine est probablement moins humide du fait d'une irrigation moins fréquente. On peut donc suppposer que l'humidité favorise la diffusion et permet une exportation de matières dissoutes plus importante.

II. Caractérisation de l'état d'asphyxie et des phénomènes de réduction :

II.1. Influence de l'activité des micro-organismes :

Tableau 5 : maxima des pressions partielles de CO_2

pCO_2 max (atm)	quinzaine	semaine
0 T/ha	0.0047	0.006
200 T/ha	0.0115	0.0335
500 T/ha	0.07	0.06

L'effet dose est très important dans cette étude puisque la quantité de pommes augmente de façon considérable la teneur en pCO_2 (fig.13, 14).

La pomme a un pouvoir doublement asphyxiant :

① la présence de pomme favorise le développement des micro-organismes qui consomment l'oxygène du sol (oxygène gazeux dans un premier temps puis oxygène contenu dans la structure des molécules).

② l'addition de pommes provoque une augmentation de l'humidité. Cet accroissement entraîne une diminution de la porosité à l'air et donc un ralentissement des échanges gazeux à la surface du sol. Le sol devient alors hydromorphe, état caractéristique d'une faible quantité d'oxygène et le milieu tend vers un système réducteur.

II.2. Influence de la fréquence d'irrigation :

Un sol saturé en eau devient anoxique et cette asphyxie est une condition favorable pour des processus de réduction. Les résultats relatifs à l'étude sur le terrain (Cabibel, 1995) ont

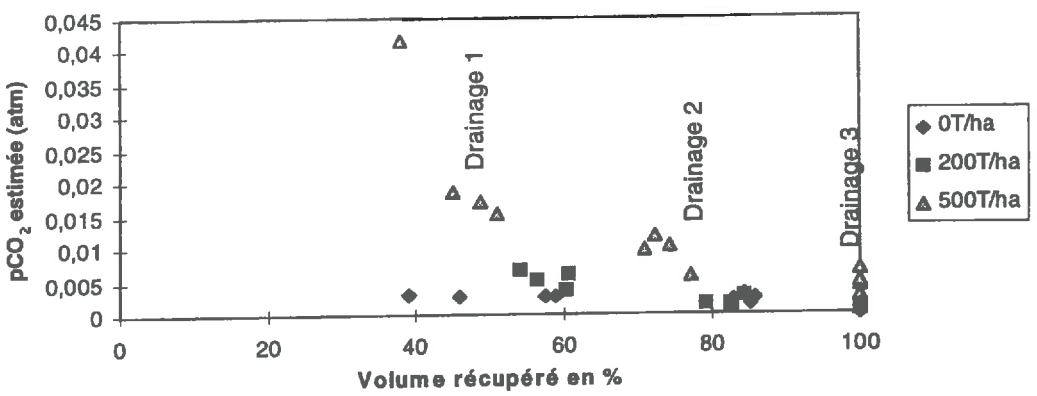


Figure 15

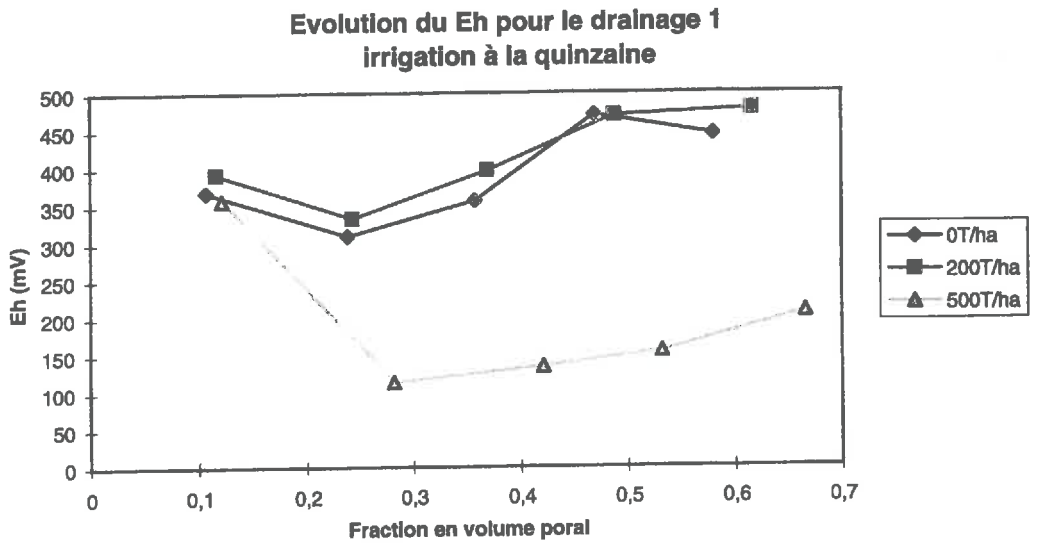


Figure 16

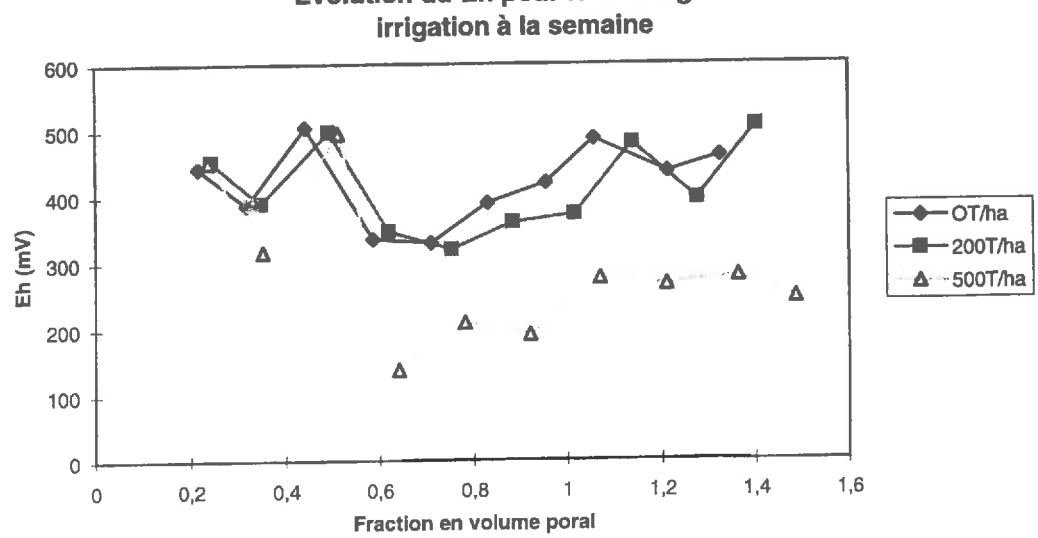


Figure 17

montré qu'il s'agissait d'un sol filtrant avec une texture légère (tab.1). Ainsi l'état de saturation qui dure le temps d'une irrigation influence peu l'état d'asphyxie du sol.
La pCO_2 est légèrement plus élevée pour l'irrigation à la semaine que pour celle à la quinzaine. Cependant il est difficile de comparer les deux fréquences d'irrigation car il n'existe pas de courbe moyenne mais plutôt des pics correspondant à des flush d'asphyxie. On peut cependant supposer que l'humidité du sol est plus importante pour les colonnes irriguées à la semaine et donc que le milieu est légèrement plus asphyxiant.

II.3. Influence de l'eau d'irrigation :

La pression partielle en CO_2 pour chacun des trois drainages récupéré (fig.15) fait apparaître clairement que le premier drainage est plus chargé en CO_2 que le deuxième drainage, lui même plus chargé en CO_2 que le troisième (les résultats correspondant à l'irrigation à la quinzaine ne sont pas présentés car ils n'apportent pas d'information supplémentaire par rapport à l'irrigation à la semaine). Ce résultat met en évidence deux processus :

- Le premier drainage, récupéré au bout de 4h30, reste moins au contact de l'air que le deuxième récupéré au bout de 21h et que le troisième récupéré au bout de 142h30. Ainsi, plus le temps de récupération est long et plus le système a tendance à se réoxygéner.
- L'eau apportée, diluée au 1/5 par de l'eau déminéralisée initialement sous pression, est certainement fortement chargée en oxygène et peu en CO_2 ; cette faible teneur en CO_2 serait confirmée par la pCO_2 des solutions récupérées au troisième drainage qui avoisine le taux contenu dans l'atmosphère ($3{,}5\times10^{-4}$ atm). Ainsi la solution du sol riche en éléments dissous c'est-à-dire l'eau présente dans le sol entre deux irrigations ou eau ancienne serait en majorité récupérée lors du premier drainage et celle récupérée lors du troisième drainage correspondrait à l'eau d'irrigation ou eau nouvelle. Cette variabilité temporelle de pCO_2 à l'échelle de l'irrigation peut être liée à l'existence de court-circuits c'est à dire que l'eau apportée en fin d'irrigation ne s'échangerait pratiquement pas avec la solution du sol en raison d'écoulements rapides et de chemins préférentiels.

Il est difficile de privilégier une hypothèse par rapport à une autre d'autant plus qu'il pourrait exister une compétition entre une anoxie, provoquée par la teneur en pomme et l'humidité ambiante, et une oxygénation due à l'apport d'une eau fortement chargée en oxygène dissous. Il s'agit donc de savoir si l'apport d'eau est un facteur limitant de réduction ou non.

II.4. Phénomène de réduction :

- Le potentiel rédox est le paramètre essentiel pour rendre compte d'un milieu réducteur.

D'une façon générale, les valeurs du potentiel rédox relevées pour le premier drainage sont plus faibles que pour le deuxième drainage car le potentiel rédox, essentiellement fonction de l'état d'oxygénation du sol et des couples rédox en solution, varie rapidement au cours du temps. Ainsi la solution du sol qui correspond à la deuxième fraction, laissée plus longtemps au contact de l'air; provoque une remontée du potentiel rédox qui peut aller jusqu'à plusieurs dixaine de millivolts pour le 500T/ha.

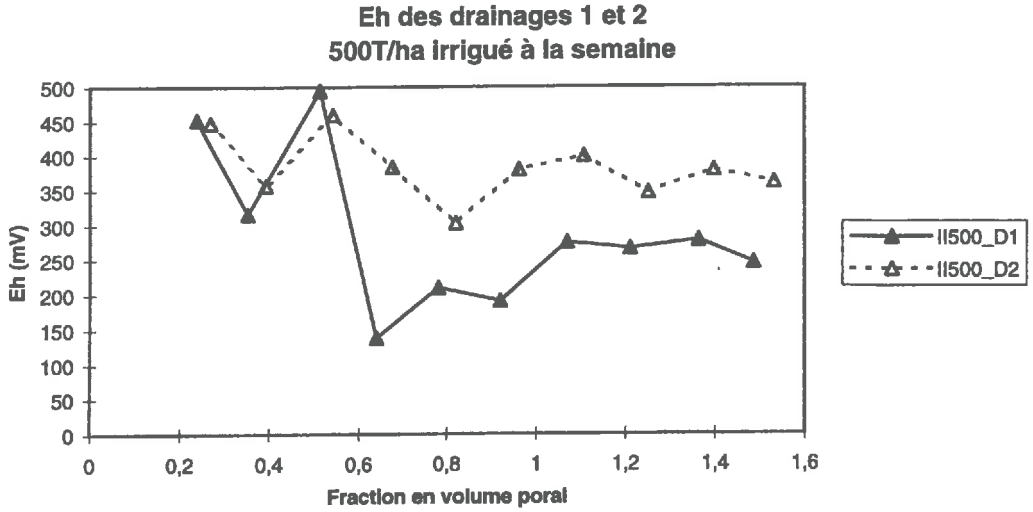


Figure 18

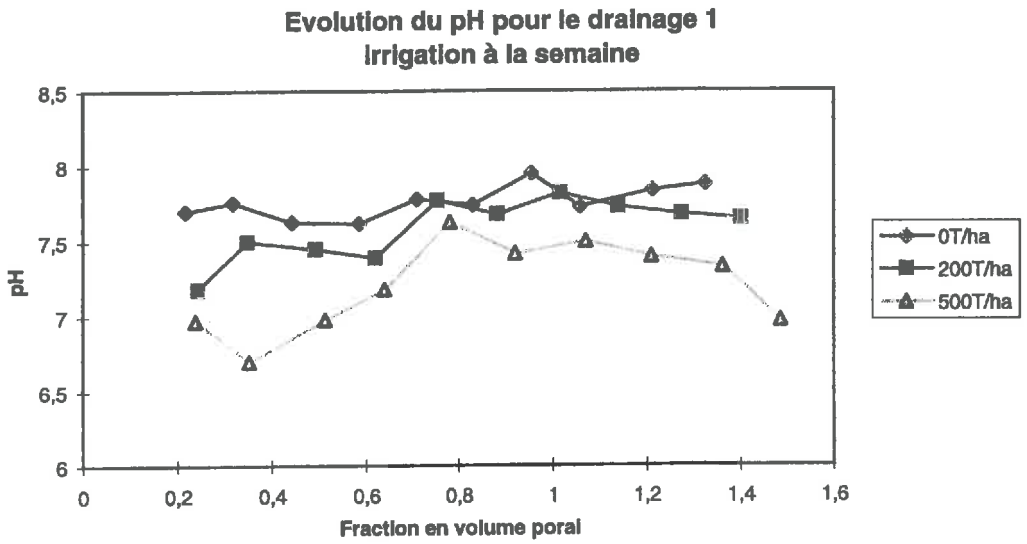


Figure 19

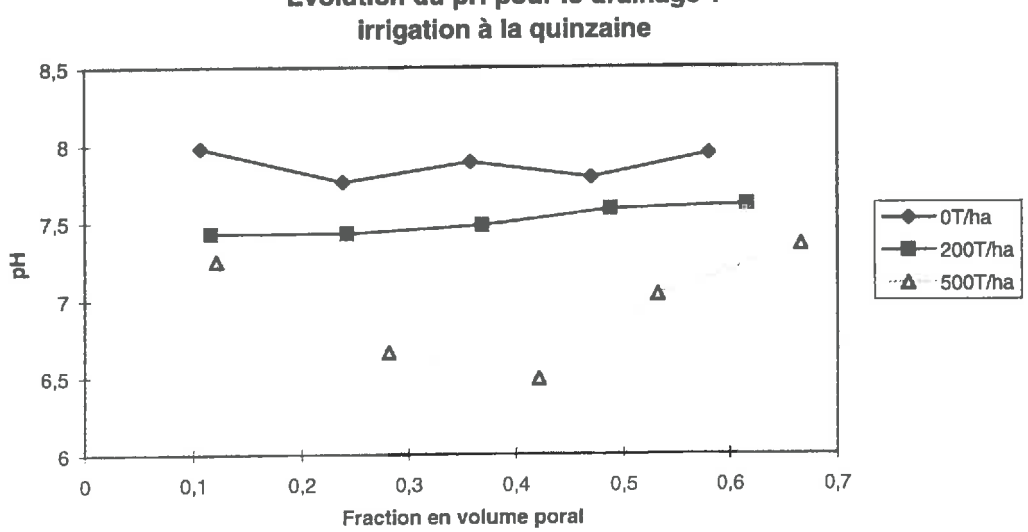


Figure 20

De plus, indépendamment de la fréquence d'irrigation (fig.16, 17), le régime à 500T/ha se démarque assez rapidement des régimes à 0 et 200T/ha du fait de potentiels rédox plus faibles, le milieu est donc beaucoup plus réducteur.

Traitement de 0 et 200T/ha :

Quelle que soit la fréquence de l'irrigation, on observe la même évolution du potentiel rédox pour ces deux régimes : dans un premier temps, le Eh diminue, il se stabilise puis augmente progressivement de 300 à 500 mV. Cependant, les mesures de Eh lors de l'irrigation 4 pour les trois traitements à la semaine indiquent la présence d'un pic de Eh qui n'était pas apparu pour l'étude sur le terrain et en système fermé. Il peut s'agir d'un paramètre physique comme une variation de température, un écoulement préférentiel ou un dysfonctionnement de l'électrode.

Traitement de 500T/ha :

Hormis les valeurs inexpliquées pour l'irrigation 4 à la semaine, on observe une chute assez brutale du Eh (minima atteints : environ 115 mV pour I500 et 140mV pour II500) puis une remontée progressive dès l'irrigation 3 pour la quinzaine et dès l'irrigation 5 pour la semaine (irrigations qui correspondent à la même durée d'incubation depuis le début de l'étude). Quelle que soit la fréquence de l'irrigation, les deux drainages successifs suivent la même évolution (fig.18) mais, dès l'irrigation 4, on observe une séparation avec une remontée de Eh beaucoup plus importante pour la solution du second drainage. L'étude des courbes représentatives des flux cumulés en composés dissout (documents non présentés) montre que, dans la quasi majorité des éléments considérés, on observe une augmentation correspondant à une exportation importante de matières dissoutes puis un plateau dès l'irrigation 4 qui indique un ralentissement de ces exportations. Ce résultat signifie que les composés dissout, présents en quantités égales dans les drainages 1 et 2, apparaissent en grandes quantités pour les premières irrigations. Dès l'irrigation 4, il ne sort plus de la colonne que de faibles concentrations en éléments dissout qui résultent de l'activité des micro-organismes entre deux irrigations. Cette faible concentration en composés dissout observée pour le deuxième drainage pourrait expliquer cette remontée de Eh.

De plus, les valeurs minimales du potentiel rédox sont plus faibles pour l'irrigation à la quinzaine. Ce résultat peut paraître surprenant car, à quantité de pommes égale, c'est le système le moins humide qui semble le plus réducteur. Ceci peut s'expliquer par la compétition entre l'humidité du sol qui favorise les milieux réducteurs et l'apport d'oxygène lors de l'irrigation qui s'oppose au premier effet. L'apport d'eau constituerait donc un facteur limitant à la réduction.

- La variation temporelle du pH (fig.19, 20) montre une relative stabilité de ce paramètre pour le 0 et le 200T/ha (le pH pour le 200T/ha étant légèrement plus acide que le 0T/ha) et un comportement différent du 500T/ha (observation qui avait déjà été faite pour le Eh).

Dès les premières irrigations, le pH relatif aux traitements 500T/ha chute assez rapidement puis amorce une remontée progressive. Les pH les plus acides sont obtenus pour l'irrigation à la quinzaine avec une valeur minimale de 6,49 contre 6,7 pour la semaine. De plus, le pH reste à des valeurs inférieures à 7 pendant une période plus longue à la quinzaine qu'à la semaine. Les paramètres physico-chimiques (Eh et pH) semblent donc indiquer un milieu plus réducteur pour une irrigation à la quinzaine.

A la différence du Eh, le pH rend compte d'un équilibre carbonaté entre la calcite (naturellement riche en calcium) et le calcium sous sa forme libre ; cet équilibre dépend de la pression partielle en CO_2. Le sol étudié est essentiellement constitué de carbonates de calcium qui s'opposent à l'effet de la pCO_2 sur le pH. Ainsi, lorsque la pCO_2 augmente, le pH diminue ce qui

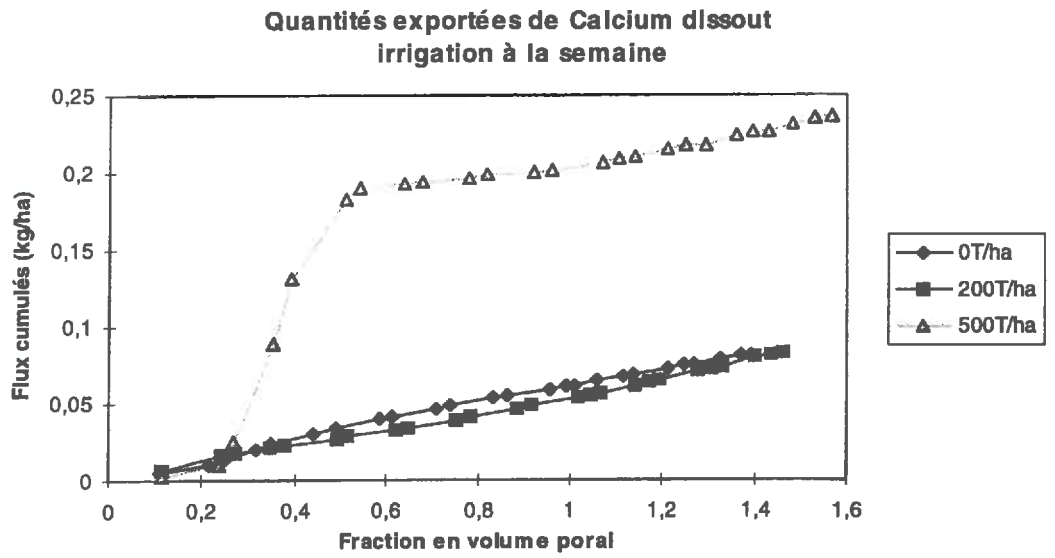


Figure 21

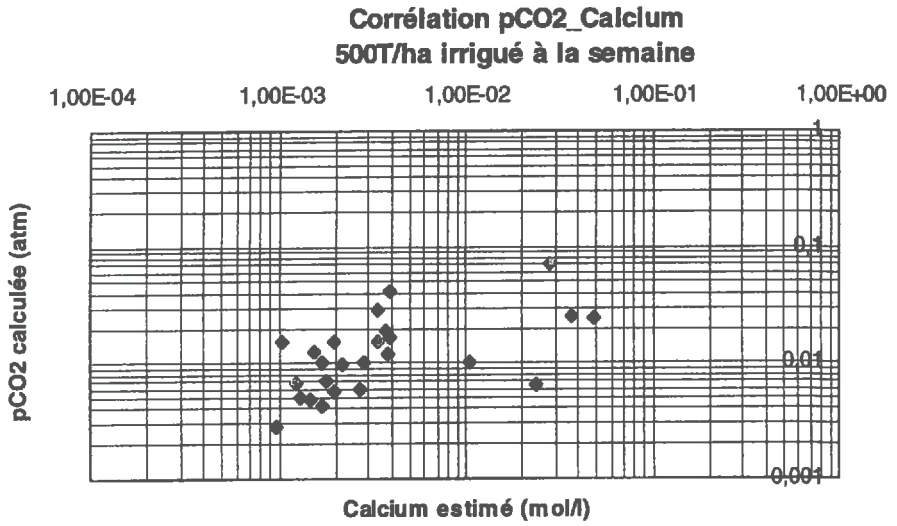


Figure 22

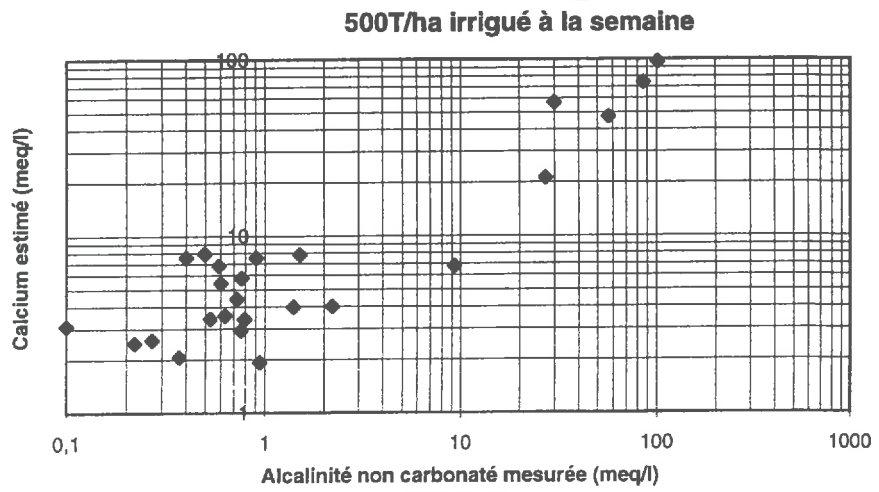


Figure 23

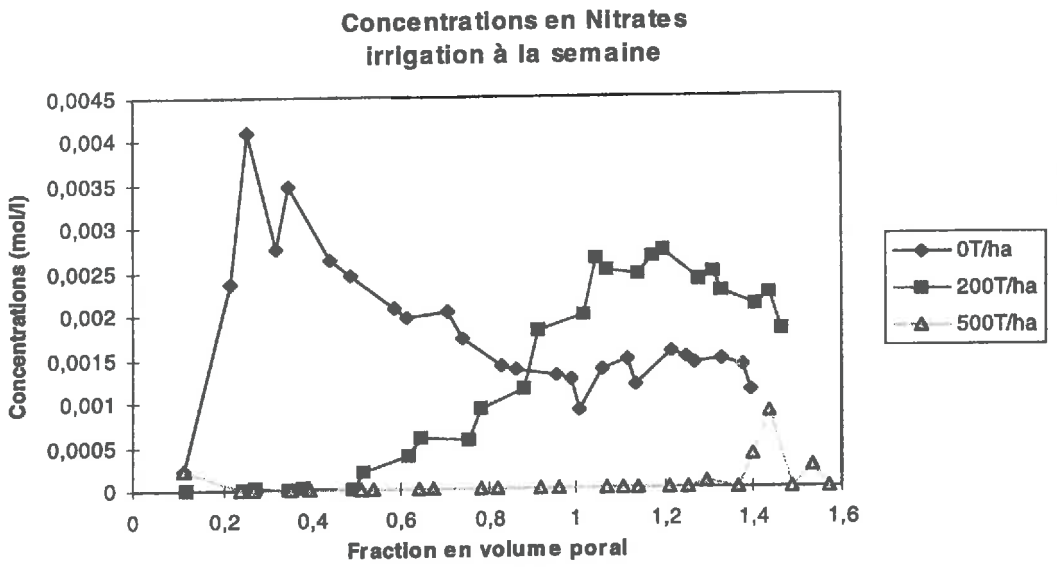


Figure 24

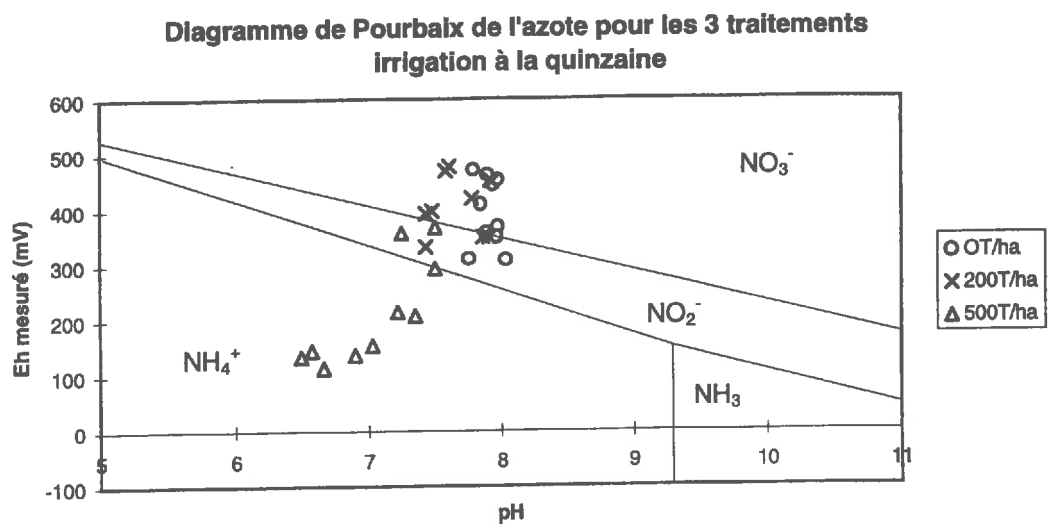


Figure 25

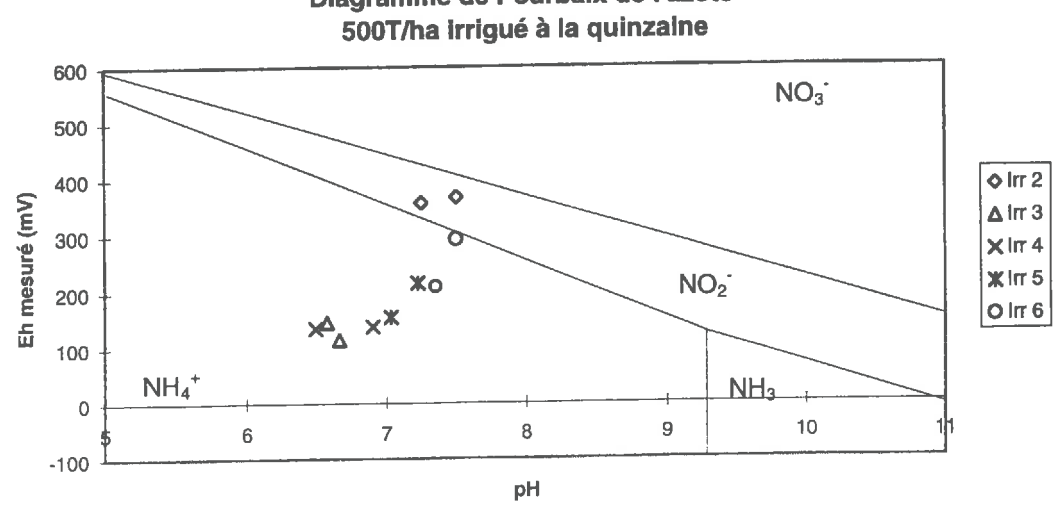


Figure 26

implique une dissolution de la calcite, dissolution qui a tendance à tamponner le système et donc à augmenter le pH. La résultante de ces processus correspond à une légère diminution du pH. Ainsi, même pour des milieux réducteurs, on observe une faible variabilité de pH. Cependant, l'évolution du calcium et de la pCO_2 montre que la corrélation entre ces deux paramètres présente une forte variabilité pour les traitements 0 et 200T/ha (document non présenté). Pour le 500T/ha, les quantités exportées de calcium sont presque trois fois supérieures aux deux autres traitements (fig.21) et le pic de dissolution de la calcite correspond à une forte augmentation de la pCO_2. Une meilleure corrélation Calcium-pCO_2 (fig.22) est donc observée montrant que l'asphyxie est un facteur favorable à la dissolution de la calcite. De plus, il existe une corrélation entre l'alcalinité non carbonatée et le calcium (fig.23) et la variabilité est moindre pour des valeurs élevées d'alcalinité. Ce résultat montre que l'asphyxie n'est pas, à elle seule, responsable de l'augmentation de la dissolution et qu'il intervient un nouveau paramètre lié à la présence de pommes, il s'agit des anions organiques issus de la fermentation de la pomme qui se complexent avec le calcium et accroissent la dissolution de la calcite.

Les corrélations observées sont moins bonnes que pour l'étude en système fermé (Bouisson, 1997) car le mélange sol-pommes étant moins homogène et le milieu moins asphyxiant, il se peut que les éléments dissous et la pCO_2 présentent une forte variabilité spatiale qui se répercute au niveau de la corrélation.

III. Processus bio-géochimiques :

III.1. Les anions :

➢ Nitrates

D'un traitement de pommes à un autre, les nitrates ont un comportement différent (fig.24) mais, d'une fréquence d'irrigation à une autre, ils évoluent de la même façon. A la différence des autres éléments, les traitements du 0 et du 200T/ha se distinguent facilement.

Pour le 0T/ha, la concentration des nitrates augmente très rapidement dès la première irrigation puis elle diminue progressivement. Cette augmentation provient de la décomposition de la matière organique naturellement présente dans le sol : il s'agit d'un processus de minéralisation qui apparaît pour les premières irrigations et se produit dans des conditions suffisamment oxydantes. Deux phénomènes peuvent expliquer la diminution des nitrates dès l'irrigation 3 : le lessivage et la dénitrification. Le diagramme de Pourbaix de l'azote (fig.25) montre que l'on atteint un équilibre thermodynamique nitrate-nitrite qui correspond aux conditions favorables d'une dénitrification (Bouisson, 1997).

Pour le 200T/ha, la sortie des nitrates est retardée. En effet la présence de pommes donc de sucres favorise le développement des micro-organismes qui transforment le nitrate en protéines pour leur propre croissance. A ce processus d'immobilisation peut s'ajouter celui de la dénitrification qui serait confirmé par l'équilibre nitrate-nitrite observé sur le diagramme de Pourbaix (fig.25).

Pour le 500T/ha, il ne sort pratiquement plus de nitrates excepté une faible quantité lors des dernières irrigations. Le diagramme de Pourbaix (fig.26) indique que la réduction est maximale pour la troisième et la quatrième irrigation et que le milieu redevient oxydant

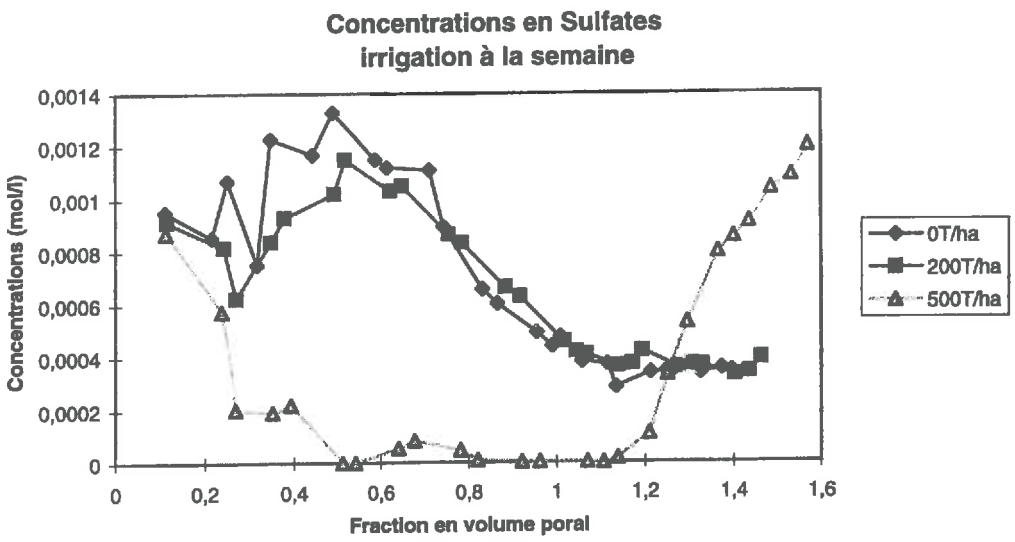


Figure 27

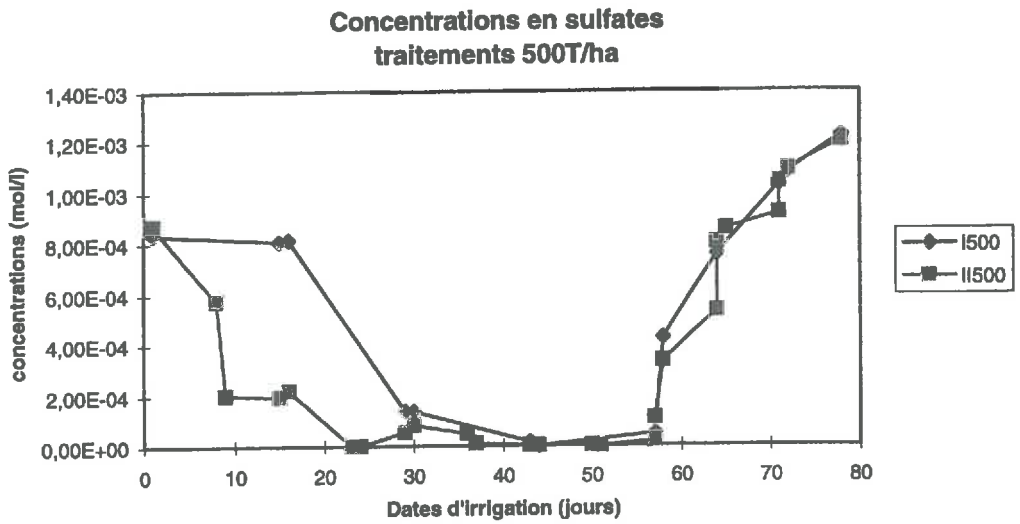


Figure 28

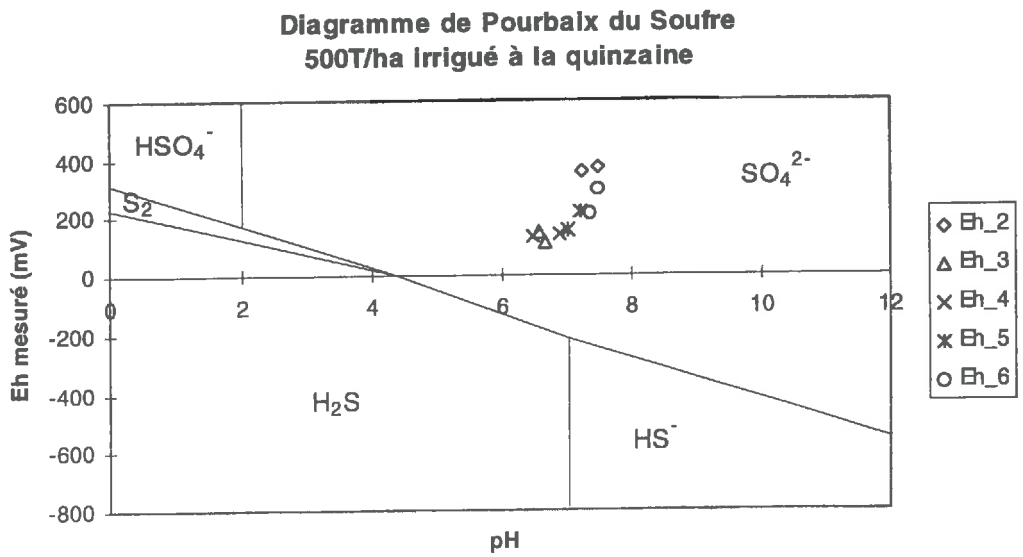


Figure 29

progressivement. La forme stable de l'azote est l'ammonium, mais celui-ci, synthétisé par minéralisation ou réduction dissimulative, ne peut se former en grandes quantités même dans des conditions très réductrices. Les équilibres rédox sont donc gouvernés par d'autres processus comme la réduction du manganèse.
Le pic de nitrate observé lors des deux dernières irrigations indique que le milieu redevient oxydant et que, lorsque les micro-organismes meurent, leur décomposition libère les nitrates stockés lors de la phase d'immobilisation.

➢ Sulfates

Pour les 0 et 200T/ha, les sulfates suivent la même évolution que les chlorures avec un léger décalage qui marque un retard par rapport à ce traceur (documents non présentés). Les sulfates sont donc lessivés et semblent retenus par le sol même si ceux-ci ne sont pas prioritaires vis à vis des échanges ioniques au niveau des complexes argilo humiques.
La comparaison des trois traitements (fig.27) montre que, pour le 500T/ha, on observe une tout autre évolution : il y a disparition puis apparition de sulfates dans des conditions plus oxydantes. Si l'on compare les deux traitements 500T/ha (fig.28), cette brutale augmentation de sulfate se manifeste pour un nombre d'irrigations différent mais pour un même temps écoulé. Il semble qu'il s'agisse d'un processus bio-géochimique dépendant de conditions particulières du milieu à un instant donné, plutôt que de phénomènes de transfert. Lors de l'étude précédente (Bouisson, 1997), il avait été avancé la .possibilité d'une sulfato-réduction pour des milieux fortement réducteurs (500 et 1000T/ha). Cependant il existe une contradiction car l'hypothèse d'une sulfato-réduction n'est pas appuyée par d'autres documents :

- Les diagrammes de Pourbaix du soufre montrent que, même si l'on s'approche de la zone de stabilité des sulfures, on reste dans le domaine de stabilité du sulfate, signe que les sulfures précipitent peut être en faibles quantités (fig.29).
- Les indices de saturation de la solution par rapport aux sulfures restent négatifs, les conditions ne sont donc pas favorables à la précipitation de ceux-ci (document non présenté).
- La spéciation du soufre qui donne les différentes formes dissoutes de cet élément ne laisse apparaître que le sulfate car celui-ci est très soluble à l'inverse du sulfure qui ne l'est pratiquement pas (document non présenté).

Ainsi le processus de sulfato-réduction n'est mis en évidence que par la variation des teneurs en sulfate mesurées par l'électrophorèse capillaire. Les paramètres physico-chimiques et les résultats issus d'AQUA ne font pas apparaître ce phénomène de réduction des sulfates en sulfures. On peut supposer que le sulfure se forme en quantités tellement faibles qu'il n'est pas observable lors des mesures effectuées, mais il ne faut pas négliger l'hétérogénéité du mélange sol-pommes. Lors de l'étude en milieu fermé (Bouisson,1997), le système était plus homogène et le milieu, maintenu dans des conditions asphyxiantes, devenait beaucoup plus réducteur ; ainsi, divers documents appuyaient l'hypothèse d'une sulfato-réduction (diagrammes de Pourbaix, spéciation du soufre et courbes d'indices de saturation des minerais). Dans notre cas, le système est beaucoup plus hétérogène et seule l'eau circulante est analysée. Il est donc possible que la sulfato-réduction ne se produise qu'en certains points fortement réducteurs situés dans la microporosité du sol qui est remplie d'une eau qualifiée d'immobile. L'eau circulante qui ne traverse pas ces micropores ne reflète donc pas les processus qui se produisent en milieu très réducteur.

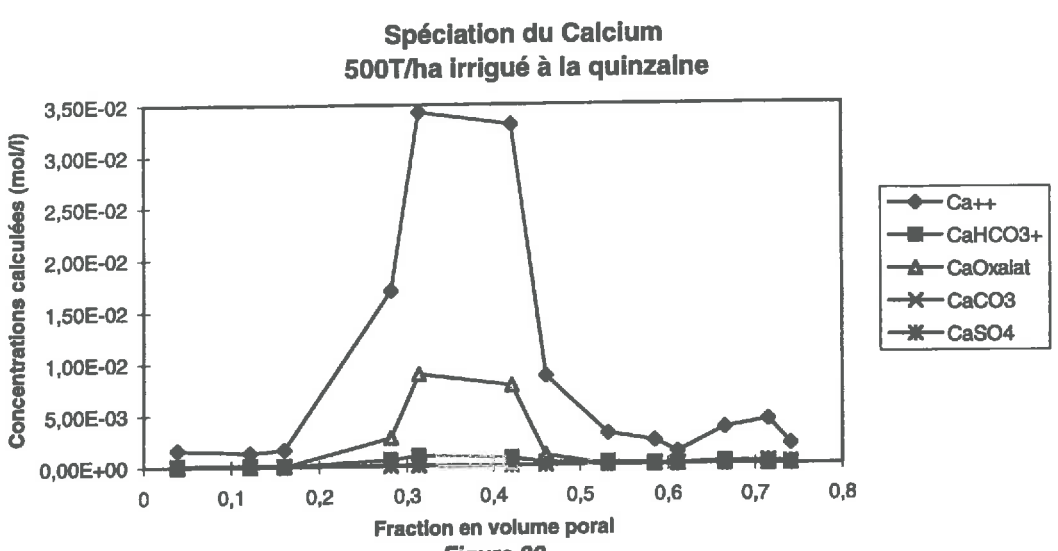


Figure 30

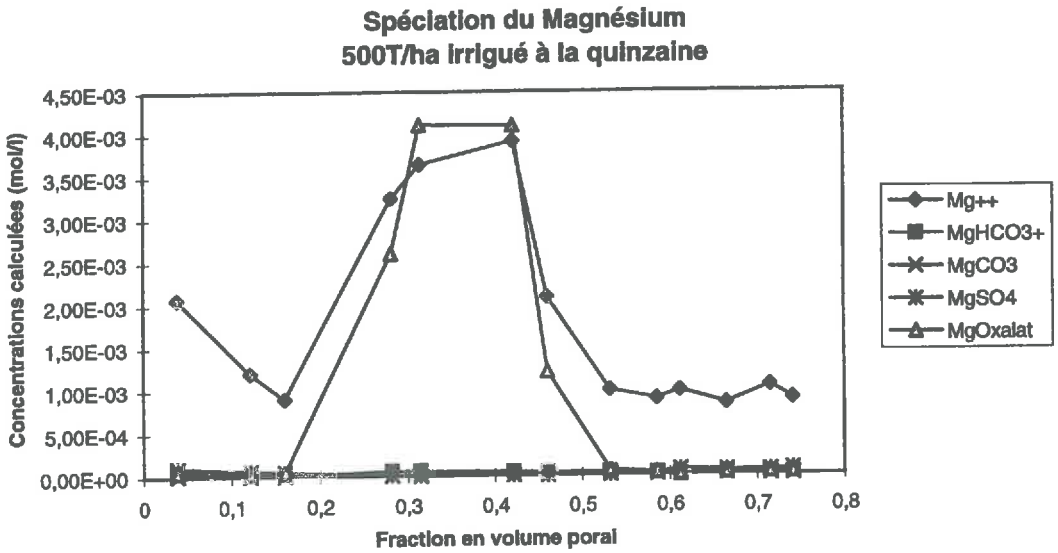


Figure 31

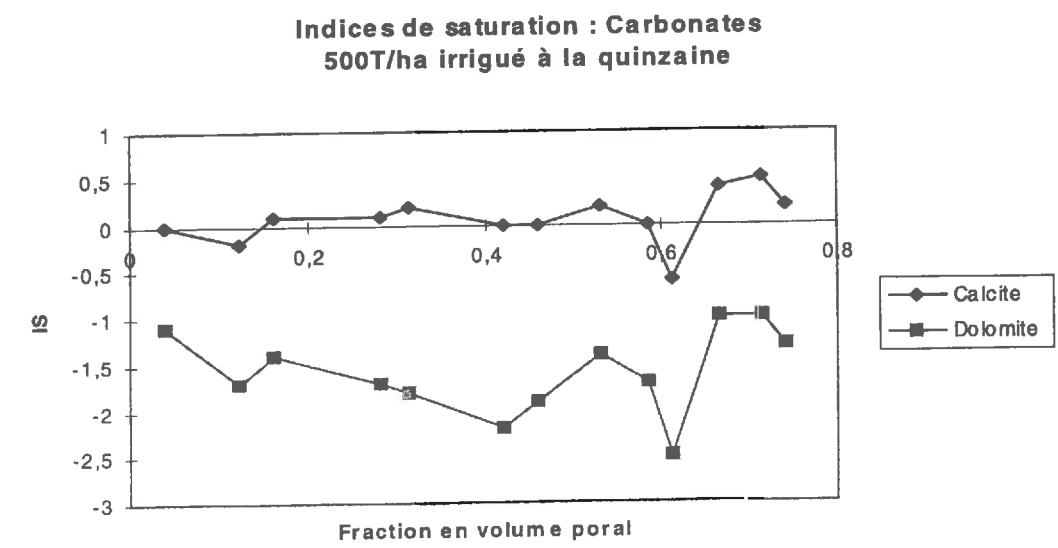


Figure 32

III.2. Les cations :

Seuls les résultats du calcium et du magnésium seront interprétés (ceux du potassium et du sodium n'apportent pas d'information supplémentaire).

Les traitements 0 et 200T/ha (documents non présentés) sont en milieu faiblement réducteur et ces conditions n'entraînent aucune modification notoire sur les concentrations des cations. Pour un élément donné, l'ordre de grandeur est le même quel que soit le traitement et la fréquence d'irrigation. La spéciation du calcium et du magnésium indique que ces cations sont en grande majorité sous leur forme libre et dans une moindre mesure sous la forme complexée avec le sulfate.

Quelle que soit la fréquence d'irrigation, le traitement 500T/ha présente les mêmes caractéristiques. Les courbes de spéciation du calcium (fig.30) et du magnésium (fig.31) présentent un pic de dissolution qui correspond aux conditions réductrices du milieu. En plus de l'élément sous sa forme libre, il apparaît une complexation organique qui intensifie la dissolution. On peut interpréter ce résultat de deux façons :

D'après les indices de saturation des minéraux carbonatés (fig.32), la calcite est en équilibre avec le calcium (IS proche de 0). Il y a une dissolution de la Dolomite (IS négatifs mais peu éloignés de l'équilibre) avec libération de calcium et de magnésium dont une part reste sous forme libre et l'autre sous forme complexée avec des anions organiques (issus de la fermentation des pommes). A cette dissolution de Dolomite succède, en général, une précipitation de la Calcite qui permet de rétablir l'équilibre entre la forme dissoute et la forme précipitée. Cette deuxième étape, non visible sur la courbe des indices de saturation, est observée une fois que le milieu redevient très oxydant c'est-à-dire une fois que le système est sec. La dissolution de la Dolomite provoquée par des conditions réductrices (pCO_2 et quantité de pommes importantes) est le processus majoritaire car le seul capable de provoquer une telle augmentation en éléments dissous.

Du fait de la forte pCO_2, il y a aussi dissolution de la Calcite et donc augmentation de la teneur en Ca^{2+} dans la solution du sol ; on peut donc supposer qu'il y a adsorption de Ca^{2+} par le complexe d'échange ionique (feuillets d'argile chargés négativement) et désorption de Mg^{2+}. L'échange étant supposé instantané, aucun décalage temporel n'est observé entre la courbe du calcium et du magnésium.

III.3. Les métaux :

➢ Le manganèse :

D'après la spéciation du manganèse pour le 0 et le 200T/ha (documents non présentés), la forme dissoute prédominante est le complexe carbonate de manganèse. Les pCO_2 sont plus faibles pour ces deux traitements, mais il y a tout de même dissolution de la Calcite et libération des carbonates qui peuvent servir de complexants minéraux.

La quantité de pommes a une grande influence sur la dissolution du manganèse. En effet, pour le traitement de 500T/ha irrigué une fois par semaine, les quantités exportées sont environ 20 fois supérieures à celle observées pour le 0 et le 200T/ha (fig.33). Cet écart est plus faible pour une irrigation à la quinzaine puisque le facteur est d'environ 9 entre le 0, 200T/ha et le 500T/ha (document non présenté).

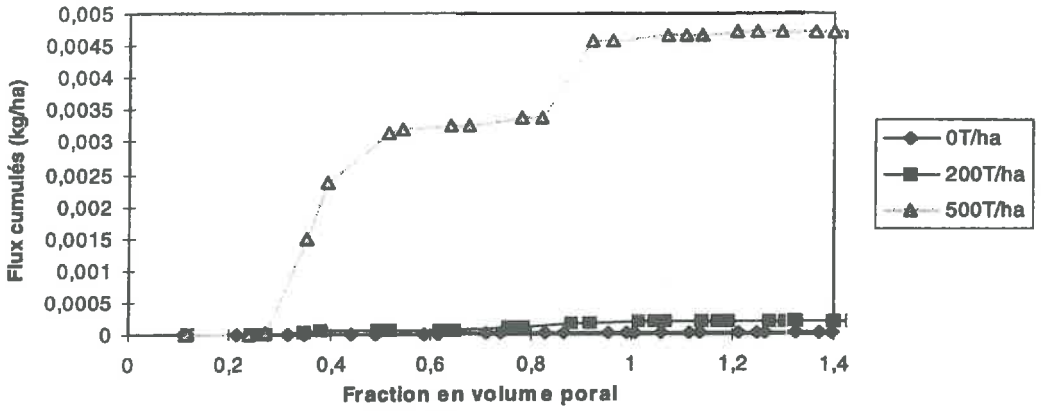


Figure 33

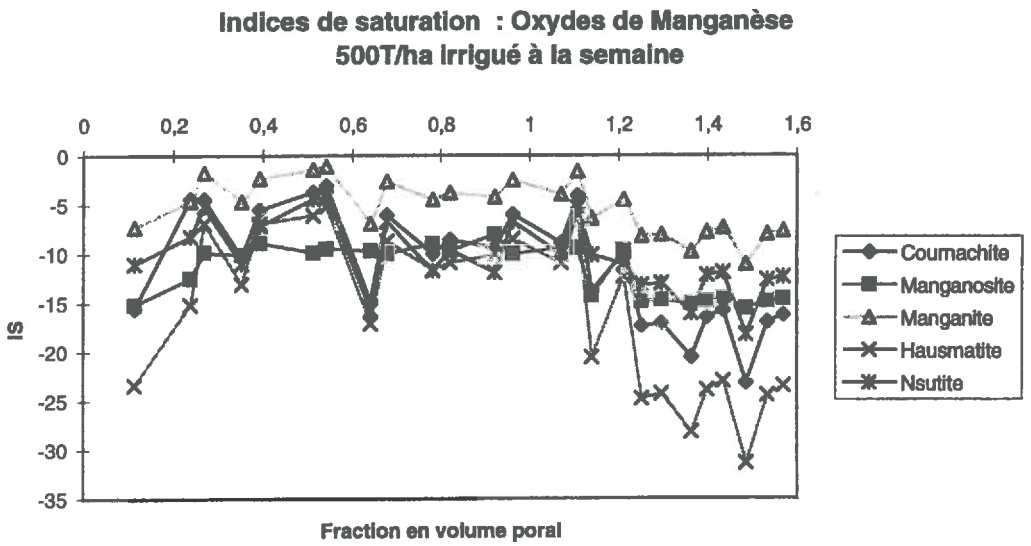


Figure 34

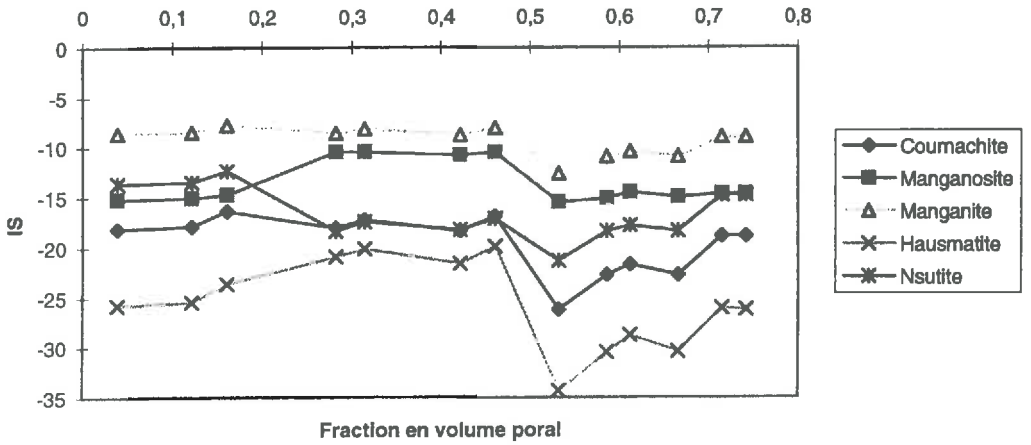


Figure 35

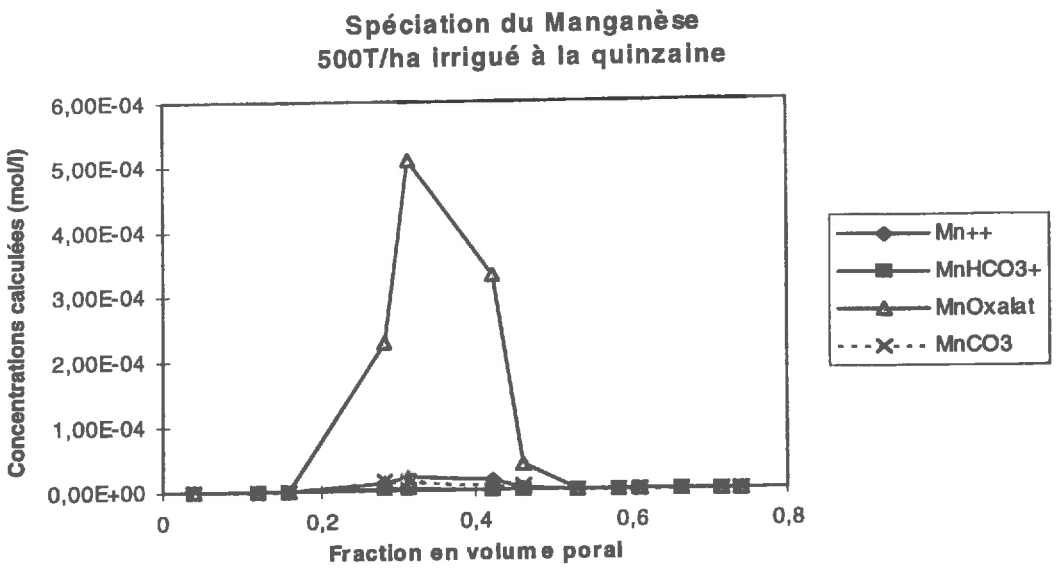


Figure 36

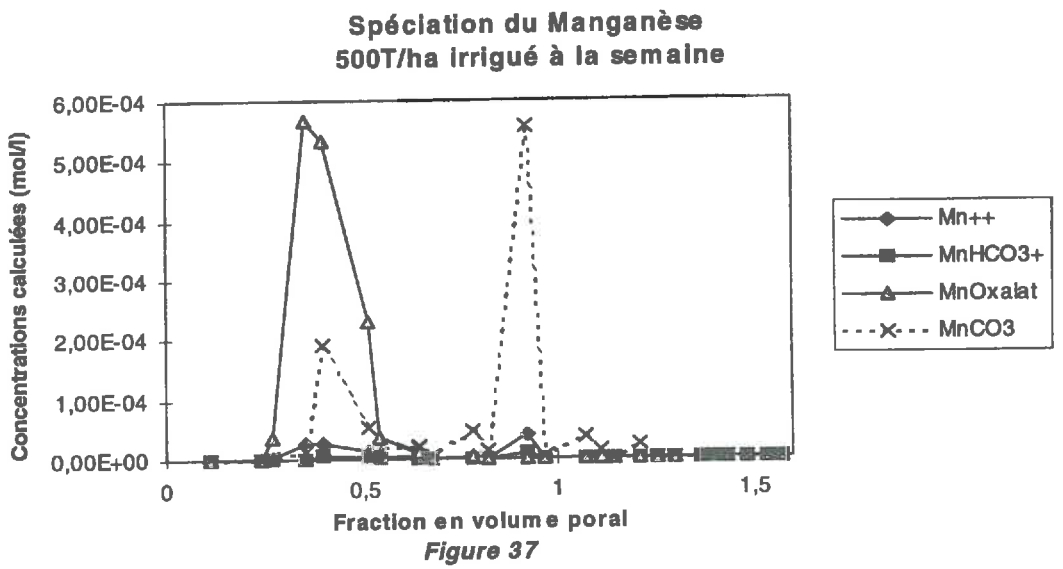


Figure 37

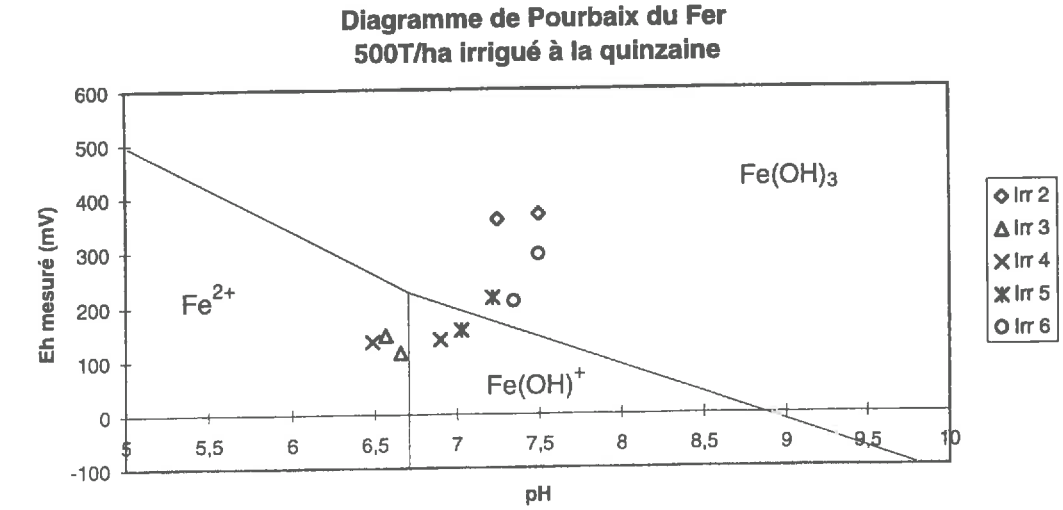


Figure 38

Les indices de saturations (fig.34, 35) confirment que la dissolution des oxydes de manganèse (surtout Manganite) est plus importante pour l'irrigation à la semaine. En effet, les indices de saturation négatifs augmentent jusqu'à atteindre l'équilibre avec le manganèse dissout (indice de saturation proche de zéro) alors que pour une irrigation à la quinzaine, les indices de saturation varient peu et sont maintenus à des valeurs faibles en raison d'un potentiel rédox plus faible.

Le traitement 500T/ha se distingue par une complexation organique très majoritaire devant la complexation minérale $MnCO_3^0$ et la forme libre Mn^{2+} qui ont elles mêmes des concentrations supérieures aux traitements 0 et 200T/ha. Pour l'irrigation à la quinzaine (fig.36), seule la complexation organique est observée ; par contre pour l'irrigation à la semaine (fig.37), il apparaît deux sortes de complexations : la première est organique et la deuxième inorganique. Dans les deux cas, la complexation organique coïncide avec la période de réduction la plus intense. La complexation minérale apparaît au bout de la septième irrigation lors d'une asphyxie plus modérée. On peut supposer que, si la manipulation avait été prolongée, ce pic de complexation aurait été observé pour le 500T/ha irrigué à la quinzaine. Lors de l'étude menée en système fermé, la complexation organique du manganèse succédait à la complexation minérale cependant, la forte pCO_2 et les faibles valeurs de Eh coïncidaient aussi avec la période de complexation organique. Le système mettait seulement plus de temps a atteindre des milieux fortements réducteurs.
Il faut préciser que l'on ne connaît pas la nature exacte du ou des oxalates qui se complexent avec les formes libres des divers éléments. Le logiciel AQUA ne fonctionne qu'avec une estimation moyenne des pKa des différents complexants organiques.

➢ Le fer :

Le diagramme de Pourbaix du fer indique que l'on se situe dans la zone de stabilité de l'oxyde ferrique pour les traitements 0 et 200T/ha (documents non présentés).
Pour le traitement 500T/ha irrigué à la quinzaine (fig.38), l'équilibre thermodynamique entre les formes ferriques insolubles et les formes ferreuses solubles est atteint. Pour l'irrigation à la semaine, on s'approche de cet équilibre sans toutefois l'atteindre.
La spéciation montre l'existence d'une complexation organique pour l'irrigation à la quinzaine et minérale pour l'irrigation à la semaine. Ce résultat est très surprenant car même si les paramètres physico-chimiques semblent indiquer un milieu légèrement plus réducteur à la quinzaine, l'humidité plus importante à la semaine, favorise l'asphyxie du milieu.
Autre résultat surprenant, les concentrations en fer dissout sont supérieures à celles obtenues lors de l'étude en système fermé (Bouisson, 1997) où, pour une quantité de pomme équivalente, le potentiel rédox était bien plus faible et donc le milieu plus réducteur.

Ces résultats relatifs au fer sont à considérer avec prudence car il reste encore quelques problèmes quant au dosage du fer dissout dans la solution du sol. En effet, dans ce sol fersiallitique, le fer à l'état solide se trouve en grande partie sous forme colloïdale d'oxydes et d'hydroxydes ferriques. Lors de la filtration, ces formes amorphes peuvent passer au travers de pores de 0.45 µm et induire de fortes valeurs à l'absorption atomique. Nous n'irons donc pas plus loin dans interprétation de ces résultats qui pourraient constituer une source d'erreur.

CONCLUSION

L'apport au sol de grandes quantités de matière organique est à l'origine d'un enchaînement de processus biogéochimiques qui sont susceptibles d'engendrer une pollution des nappes phréatiques.

Les études menées sur le terrain (A.M. de Cockborne et al., 1996) et en système fermé (Bouisson, 1997) ont mis en évidence, qu'au delà d'une dose de pommes de 500T/ha, les risques de contamination des nappes étaient considérables. L'étude sur colonne a permis d'estimer les teneurs en matières dissoutes lessivées au delà de 90 cm de profondeur. Pour une quantité de pommes équivalente à 500T/ha et suite à des irrigations régulières, la solution du sol atteint des concentrations en manganèse dissout d'environ 4 mg/l, teneur qui est supérieure aux normes de potabilité (50 µg/l).

La nouveauté de ce travail réside dans l'étude du traitement 200T/ha, celui-ci est peu différenciable du traitement sans pommes et ne constitue donc pas un risque environnemental. Ainsi, la dose de pommes à ne pas dépasser oscille entre 200T/ha et une teneur de pommes à déterminer inférieure à 500T/ha.

De plus, cette étude a permis de montrer que :

- la dose de pommes a un impact considérable sur le déclenchement de processus réducteurs pouvant entrainer la dissolution de minerais divers (oxydes, carbonates...).
- la fréquence d'irrigation ne semble pas constituer un paramètre déterminant dans le déroulement de processus biogéochimiques cependant il semblerait qu'elle induise une modification de la porosité efficace et qu'elle ait des répercutions sur les quantités de matières dissoutes exportées.

Malgrè l'homogénéité du sol, le mélange sol-pomme crée un milieu relativement hétérogène qui engendrerait des foyers fortement réducteurs dans la microporosité du sol.

Ainsi la meilleure compréhension des processus de transferts hydriques repose sur une étude plus approfondie de l'activité microbienne (dynamique des populations, distribution spatiale) ; il serait intéressant d'associer le modèle géochimique AQUA à un modèle de transfert hydrique puisque le transport des solutés est affecté simultanément par la cinétique des processus physiques et chimiques.

Ce travail ouvre diverses perspectives d'un point de vue analytique :

- l'identification et la quantification des anions organiques par électrophorèse capillaire afin de mettre en évidence la variation temporelle des différentes formes organiques au cours des fermentations et d'étudier ainsi l'impact de ces évolutions sur la complexation des éléments alcalino-terreux et métalliques.
- l'étude de l'évolution de l'azote par traçage isotopique afin de définir les processus prédominants responsables de son apparition ou de sa disparition.
- l'analyse du sol par rayons X afin de mettre en évidence l'évolution des différentes formes solides des éléments métalliques lors des transformations biogéochimiques.

BIBLIOGRAPHIE

AUBEL E., 1967. Les fermentations. Que sais-je?. Presses Universitaires de France.

BORIES A. et MAUGENET J., 1979. Intérêts de la fermentation anaérobie appliquée aux eaux résiduaires à forte concentration en carbone, 453-461.

BOUISSON V., 1997. Etude des processus biogéochimiques responsables de la dégradation de la qualité de la solution du sol lors d'un épandage de pommes de retrait. DEA.

BOURGEOIS C.M., 1996. Aliments fermentés et fermentation alimentaire. Microbiologie Alimentaire.Tome 2, 142-147.

BOURGEOIS C.M., 1997. Microbiologie alimentaire.Tome 2.

BREMNER, J.M., SHAW, K., 1958. Denitrification in soil. II Factors affecting denitrification, Journal of Agricultural Science.p, 40-52

CABIBEL B., DE COCBORNE A-M, VALLES V., BRUCKLER L., SEVENNIER G., BOURLET M., 1996. Elimination des pommes de retraits par épandage : impact sur les sols et les eaux. INRA.

CADY F.B., BARTHOLOMEW, W.V., 1961. Influence of low pO2 on denitrification process and products. Soil Science Society Proceeding, 362-365.

CATROUX G., GERMON J.C., HEITZ F. et BIDAN P., 1974. L'épandage des eaux résiduaires de sucreries. Anna. agro. 25 (2-3), 307-337.

DI PIETRO L., 1990. Transfert d'eau en milieu structuré. Thèse.

DRILLEAU J.F., 1985. Transformation des pommes et production du cidre en France. Conférence du 6 mars. IAA. septembre, 885-888.

DOMMERGUES.Y, MANGENOT F.,1970. Ecologie microbienne du sol. Masson et Cie, 271-289.

GARCIA B., 1996. Etude des mécanismes de distribution spaciale des formes minérales de l'azote dans un aquifère. Application à la plaine alluviale méditerranéenne de la Vistrenque (Gard, FRANCE). Thèse

GOTOH S., PATRICK W.H. Jr., 1974. Transformation of Iron in a Waterlogged soil as influenced by redox potentiel and pH. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. n° 38, 66-71.

GOUNOT A., DI-RUGGIERO J., 1991. Rôle géochimique des bactéries dans les eaux souterraines : exemple du cycle du manganèse dans les nappes aquifères. Hydrogéologie n°3, 249-246..

GREFFARD J., SARCIA C, BOURG A., 1985. Etude de la contamination des sols sous les champs d'épandage d'Achères. Hydrogéologie, n°1, 1985, 55-64.

HILLEL D., 1974. L'eau et le sol : principes et processus physiques. Vander, 11-138.

KNOWLES, R. 1982. Dénitrification. Microbiological Rewiews, 43-70.

MARIOTTI, A. 1982. Apports de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. Thèse

McKENNEY, S. W. WANG, C. F. DRURY, W. I. FINDLAY. 1995. Dénitrification, immobilisation, and minéralization in nitrate limited and nonlimited residue-amended soil. Soil Sci. Soc. Am. J., n° 59, 118-124.

McKENNEY, S. W. WANG, C. F. DRURY, W. I. FINDLAY., 1993. Dénitrification, and minéralization in soil amended with legume, grass, and corn residues. Soil Sci. Soc. Am. J., n° 57, 1013-1020.

MEEK B.D, MacKENZIE B.D., GRASS J. B., 1968. Effect of organic matter time, and temperature on the dissolution of iron and manganèse from soil in situ. Soil. Sci. Amer. Proc., n° 32, 634-638.

MULLER J.C., LEDAIN C., 1992. Epandage des eaux résiduaires des industries alimentaires et agricoles et valorisation agronomique en Champagne-Ardenne : évolution des idées et solutions techniques. Actualités techiques et industrielles. Juillet/août 92, 532-536.

NEEL C., 1996. Modélisation couplée du transfert et des transformations de l'azote : paramétrisation et évaluation d'un modèle en sol nu. Thèse INRA.

OUAR S., 1994. Etude des mécanismes chimiques liés à la dénitrification dans un sédiment de la vallée de la Vistrenque (Gard). D.E.A.

PATRICK W.H. Jr, HENDERSON R.E., 1981. Reduction and reoxydation cycles of manganese and iron in flooded soil and water solution. Soil Sci. Soc.Am.J., n° 45, 855-859.

PHILIPS J.D., POLLARD A., WHITING G.C., 1956. Organic acid metabolism in cider and perry fermentations. J.Sci. Food Agric., Jannuary, n° 7, 31-40.

QUEROLLE R., 1993. Induction de la dénitrification au laboratoire. INRA.

SOUDAIX P., 1995. Transfert de solutés en sol non remanié. Thèse.

VALLES V., 1985. Etude et modélisation des transferts d'eau et de sel dans un sol argileux. Application au calcul des doses d'irrigation. Thèse.

VAN LAER M.H., 1949. La chimie des fermentation, tome I, 306-400.

WEIL J.H., 1994. Biochimie générale. Masson, 207-217.

WEIL J.H.,1994. Biochimie générale, 207-217

ZOUGGARI H., 1996. Modélisation des interactions ioniques dans les solutions concentrées d'électrolytes à partir de l'étude expérimentale de la solubilité des sulfates de sodium et de magnésium. INRA.

Liste des figures

Figure 1 : La dispersion mécanique.
Figure 2 : Différents types de courbes d'élution.
Figure 3 : Glycolyse et cycle de Krebs.
Figure 4 : Principales transformations de l'azote.
Figure 5 : Evolution des différents éléments en fonction du potentiel d'oxydo-réduction.
Figure 6 : cinétique d'écoulement pour les deux fréquences d'irrigation.
Figure 7 : Comparaison des courbes d'élution des chlorures pour les traitements 0T/ha.
Figure 8 : Comparaison des courbes d'élution des chlorures pour les traitements 200T/ha.
Figure 9 : Comparaison des courbes d'élution des chlorures pour les traitements 500T/ha.
Figure 10 : Quantités exportées de chlorure dissout pour les 3 traitements et les 2 fréquences d'irrigation.
Figure 11 : Comparaison des courbes d'élution des chlorures pour les 3 traitements irrigués à la quinzaine.
Figure 12 : Comparaison des courbes d'élution des chlorures pour les 3 traitements irrigués à la semaine.
Figure 13 : Teneur en CO_2 pour les 3 traitements irrigués à la quinzaine.
Figure 14 : Teneur en CO_2 pour les 3 traitements irrigués à la semaine.
Figure 15 : Teneurs en CO_2 des 3 drainages pour les traitements irrigués à la semaine.
Figure 16 : Evolution du potentiel rédox du drainage 1 pour les traitements irrigués à la quinzaine.
Figure 17 : Evolution du potentiel rédox du drainage 1 pour les traitements irrigués à la semaine.
Figure 18 : Evolution du potentiel rédox des drainages 1 et 2 pour le 500T/ha irrigué à la semaine.
Figure 19 : Evolution du pH du drainage 1 pour les traitements irrigués à la semaine.
Figure 20 : Evolution du pH du drainage 1 pour les traitements irrigués à la quinzaine.
Figure 21 : Quantités exportées de calcium dissout pour les traitements irrigués à la semaine.
Figure 22 : Corrélation entre la teneur en CO_2 et le calcium dissout pour le 500T/ha irrigué à la semaine.
Figure 23 : Corrélation entre l'alcalinité non carbonatée et le calcium dissout pour le 500T/ha irrigué à la semaine.
Figure 24 : Concentrations en nitrates pour les traitements irrigués à la semaine.
Figure 25 : Diagramme de Pourbaix de l'azote pour les traitements irrigués à la quinzaine.
Figure 26 : Diagramme de Pourbaix de l'azote pour le 500T/ha irrigué à la quinzaine.
Figure 27 : Concentrations en sulfates pour les traitements irrigués à la semaine.
Figure 28 : Concentrations en sulfates pour les 2 traitements 500T/ha.
Figure 29 : Diagramme de Pourbaix du soufre pour le 500T/ha irrigué à la quinzaine.
Figure 30 : Spéciation du calcium pour le 500T/ha irrigué à la quinzaine.
Figure 31 : Spéciation du magnésium pour le 500T/ha irrigué à la quinzaine.

Figure 32 : Indices de saturation de la solution du sol par rapport aux Carbonates pour le 500T/ha irrigué à la quinzaine.
Figure 33 : Quantités exportées de manganèse dissout pour les traitements irrigués à la semaine.
Figure 34 : Indices de saturation de la solution du sol par rapport aux Oxydes de Manganèse pour le 500T/ha irrigué à la semaine.
Figure 35 : Indices de saturation de la solution du sol par rapport aux Oxydes de Manganèse pour le 500T/ha irrigué à la quinzaine.
Figure 36 : Spéciation du manganèse pour le 500T/ha irrigué à la quinzaine.
Figure 37 : Spéciation du manganèse pour le 500T/ha irrigué à la semaine.
Figure 38 : Diagramme de Pourbaix du fer pour le 500T/ha irrigué à la quinzaine.

ANNEXES

Annexe 1 :
Lois thermodynamiques utilisées pour le modèle AQUA

1-) Calcul de l'activité des ions :

a / Théorie

L'étude des équilibres entre la solution du sol et les minéraux composant la matrice solide du sol nécessite la connaissance de l'activité des ions présents en solution. Ce modèle repose sur la description de l'état énergétique du système à partir de l'enthalpie libre de Gibbs (G). C'est la valeur minimale de cette fonction qui détermine l'état d'équilibre entre la solution du sol et les minéraux. Pour un système à température et pression constante, contenant des composants (i) dont le nombre de moles est noté (n_i), l'enthalpie libre molaire partielle (G_i) ou potentiel chimique (μ_i) est défini par :

$$\mu_I = \left(\frac{\partial G}{\partial n_I}\right)_{T,P,n_{J\neq I}}$$

L'activité (a_i) de l'espèce ionique i est reliée à son potentiel chimique par :

$$\mu_i = \mu^0 + Rt\ln(a_i)$$

R (constante des gaz parfaits) = 8,3145 ; T est la température absolue (°K) ; et μ^0 est le potentiel standard (constante thermodynamique).

La relation entre l'activité (a_i) et la molalité (m_i) de l'espèce i est :

$$a_i = m_i\,\gamma_i$$

γ_i est le coefficient d'activité.

Les molalités des différentes espèces chimiques peuvent être déterminée par analyse.Le calcul des activités nécessite la connaissance des coefficients d'activité qui reflètent les interactions ioniques dans la solution. Deux types de forces sont appliqués :

- des interactions de caractère coulombien. Elles sont proportionnelles à l'inverse du carré de la distance et sont prises en compte dans la loi de Debye-Hückel (1923) qui est adaptée aux solutions peu concentrées.
- des interactions faisant intervenir des forces de dispersion de London et des phénomènes de polarisation. Elles sont dominantes en ce qui concerne les interactions de courte distance qui interviennent les solutions les plus concentrées (forces ioniques élevées).

b / Modèle d'association ionique

En dehors des solutions hyper-salines non tolérées par les cultures, le modèle d'association ionique, éventuellement étendu aux solutions salées, est le plus couramment utilisé (Vallès, 1985).

Il repose sur les principes suivants :

• La loi de Debye-Hückel, étendue aux solutions salées, permet de calculer le coefficient d'activité d'un ion (i) reliant sa molalité (m_i) mesurée par l'analyse à son activité (a_i) :

$$\log \gamma_i = \frac{A.z_i.\sqrt{I}}{1 + a_i^0.B.\sqrt{I}} + C.I$$

avec $I = 0{,}5.\sum m_i.z_i^2$: force ionique de la solution

a_i^0, z_i, m_i : rayon ionique, charge, molalité de l'espèce i

A, B, C : constantes (fonction de la température)

• La reconnaissance des espèces complexes au sein de la solution. Les équilibres entre espèces complexes et espèces libres sont appréhendés par la loi d'action de masse et la connaissance des constantes de dissociation correspondant aux espèces étudiées (Fritz, 1975). Seules les espèces majeures et les espèces simples sont généralement considérées afin de limiter les calculs géochimiques nécessaires à la caractérisation de la situation d'équilibre du système.

De nombreux programmes existent, susceptibles de calculer l'activité des espèces ioniques en solution. Certains modèles prennent en compte différentes conditions de pression et de température et nécessitent un grand nombre de données thermodynamiques relatives au grand nombre d'espèces chimiques prises en compte. D'autres comme GYPSOL (Vallès et Bourgeat, 1988) ne prennent en compte que les espèces majeurs et permettent la réalisation de calculs plus rapides.

2-) Précipitation ou dissolution des minéraux :

La connaissance des activités des espèces dissoutes permet de tester l'état de saturation de la solution du sol par rapport à différents minéraux. Pour un minéral AB, le produit ionique Q est défini à partir de l'équation de dissociation de ce minéral :

$$AB \Leftrightarrow A + B \text{ et } Q = \frac{(A).(B)}{(AB)}$$

où (A), (B) et (AB) représentent les activités des différentes espèces.

Pour chaque minéral, le produit de solubilité (K) est une constante thermodynamique, définie pour une température et une pression données, qui caractérise l'état d'équilibre de la solution du sol par rapport au minéral AB :

- si Q=K, il y a équilibre thermodynamique ; la solution est saturée par rapport à ce minéral qui ne se dissous pas ni ne précipite.
- si Q<K, la solution est sous saturée par rapport à ce minéral qui est susceptible de se dissoudre si il est présent. La dissolution du minéral alimente la solution du sol en A et B (fonction "source").
- si Q>K, la solution est sursaturée par rapport à ce minéral qui précipite jusqu'à ce que Q=K soit atteint. La précipitation soustrait les éléments A et B de la solution du sol (fonction "Puit").

Ce retour à l'équilibre n'est pas instantané. Aussi différents modèles récents ont été développés pour décrire la cinétique de ces réactions. Le mécanisme qui limite la vitesse de dissolution ou de

précipitation d'un minéral, est soit la diffusion moléculaire aqueuse d'une entité élémentaire, soit la réaction de surface. De plus la croissance des minéraux secondaires peut être simulée, soit à l'équilibre thermodynamique, soit en domaine de sursaturation lorsque le point de sursaturation critique est atteint.

3-) L'activité de l'eau :

Lorsqu'une équation de dissociation ou une équation exprimant le produit de solubilité d'un minéral fait intervenir l'eau, l'activité de celle-ci doit être prise en considération dans les calculs.

Pour des solutions diluées, où le nombre de moles de solvant H_2O est largement supérieur au nombre de moles de sels dissous, l'activité de l'eau est très voisine de 1. Tout se passe, alors, comme si l'eau n'intervenait pas dans l'expression de la loi d'action de masse. Par contre, si la solution devient plus concentrée, l'activité de l'eau diminue sensiblement. L'eau n'a plus les caractéristiques d'une phase pure. A ce moment-là, il faut tenir compte de cette variation dans les calculs de solubilité des minéraux et des sels. L'activité de l'eau est calculée à partir du coefficient osmotique Φ d'une solution de chlorure de sodium, ayant la même force ionique que la solution considérée :

$$\sigma = (1 + b_1\sqrt{I}) - 2\,\mathrm{Ln}(1 + b_1\sqrt{I}) - (1 + b_1\sqrt{I})^{-1}$$

$$\Phi = 1 - \frac{2.303A}{b_1^3 I}\,\sigma + \frac{b_2 I}{2} + \frac{2b_3 I^2}{3} + \frac{3b_4 I^3}{4}$$

L'activité de l'eau s'exprime alors :

$$\mathrm{Ln}\ a(H2O) = -0.036\ m\Phi$$

avec b_1, b_2, b_3, b_4 : coefficients dépendant de la température

A : constante carctéristique du solvant, variant avec la pression et la température.

Annexe 2 : L'absorption atomique

" Tout corps chimique peut absorber les radiations qu'il émet lui-même dans des conditions déterminées "; cette loi établie par **KIRCHHOFF** en 1859 revêt aujourd'hui une importance considérable puisqu'elle est le fondement même d'une méthode d'analyse chimique : la spectrométrie d'absorption atomique.

La spectrométrie d'absorption atomique constitue une méthode d'analyse quantitative aux nombreuses applications puiqu'elle permet de doser environ 70 éléments (métaux et non-métaux) à des concentrations souvent inférieures au mg/l (ppm).

1-) Principe physique et instrumental de la méthode.

Le principe de cette méthode d'analyse élémentaire impose que les mesures soient faites à partir d'un échantillon transformé à l'état d'atomes libres. C'est ainsi qu'en absorption atomique, la prise d'essai est portée à une température de 2 à 3000 degrés pour que les éléments présents passent sous forme de gaz à l'état atomique.

Le dispositif thermique est constitué par un brûleur alimenté par un mélange gazeux comburant/combustible (ex: Air/Acétylène); l'échantillon, en solution aqueuse, est nébulisé avant d'être entraîné dans la flamme d'atomisation. Cette zone chaude dans laquelle les éléments présents dans l'échantillon passent à l'état atomique est située sur le parcours optique de l'appareil, en aval d'une source lumineuse. Les mesures sont faites aux longueurs d'onde spécifiques d'absorption des éléments recherchés. En absorption atomique, on mesure l'absorption optique des atomes restés à l'état fondamental de l'élément lorsqu'il est éclairé par une source de longueur d'onde convenable.

Les appareils d'absorption atomique utilisent des lampes à décharge (à cathode creuse) en présence d'argon ou de néon servant de gaz de remplissage. Le spectre d'émission comporte des raies intenses qui dépendent de l'élément constituant la cathode (un atome ne peut absorber que les radiations qu'il est capable d'émettre). De ce fait, pour doser un élément tel que le plomb, la cathode doit contenir du plomb. Il existe une centaine de lampes différentes avec des cathodes creuses constituées d'éléments purs mais aussi d'alliages ou de poudres frittées pour les lampes multiéléments. L'anode est en zirconium ou en tungstène et la fenêtre de la lampe est en verre borosilicaté ou en verre de silice, suivant les longueurs d'onde d'émission de la cathode.
Lorsqu'on applique une tension d'environ 300V entre les électrodes, les électrons provoquent l'ionisation du néon (ou de l'argon). Certains ions acquièrent assez d'énergie cinétique pour arracher des atomes de la cathode qui devient équivalente, en surface, à un gaz atomique. En appelant M(S) l'élément M à l'état de métal (cathode) et M(G) lorsqu'il est à l'état atomique, l'émission correspond à un enchaînement d'étapes.

$$M(S) \xrightarrow{Ne^+} M(G)^* \rightarrow M(G) + \text{photon}$$

Le schéma optique d'un spectromètre d'absorption atomique est de type monofaisceau. Le faisceau lumineux issu de la source, qui doit émettre la radiation requise pour le dosage, traverse la flamme dans laquelle se trouve porté l'élément à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la

fente d'entrée d'un monochromateur. Celui-ci a pour rôle de sélectionner un intervalle très étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du photomultiplicateur.

2-) Dosages par absorption atomique.

Soit un milieu homogène absorbant A, soumis à un faisceau monochromatique de longueur d'onde λm', d'intensité I (I est égal au nombre de photons incidents par unité de surface et par unité de temps). Le signal mesuré par l'appareil traduit l'absorbance de l'élément dans la flamme, on obtient ainsi la loi de Beer-Lambert :

$\text{Log } Io/I = C.k = A.$

- Io correspond à l'intensité initiale du faisceau monochromatique;
- A, absorbance;
- C, concentration de l'élément;
- k, coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie.

L'appareil affiche l'absorbance en faisant le rapport des intensités transmises en l'absence, puis en présence de l'échantillon. La linéarité n'est effective que pour les concentrations faibles (typiquement en dessous de 3 ppm).

3-) Conditions opératoires.

L'absorption atomique est une méthode d'analyse physico-chimique qui s'appuie sur un étalonnage linéaire. Il faut donc, avant tout dosage, tracer une courbe d'étalonnage que l'on établit à partir de solutions standarts. Ensuite, au cours du dosage, tous les 20 échantillons, un contrôle est effectué sur un étalon interne afin de vérifier la précision du dosage. Les conditions opératoires pour le dosage de chaque élément sont récapitulées dans le tableau qui suit :

Eléments	Domaine de mesure mg/l	Nature du milieu	Longueur d'onde nm
Fe	0-5 mg/l	HCL 2%	248.3
Mn	0-2 mg/l	HCL 2%	279.5

REMARQUES :
-La flamme air-acétylène utilisée est oxydante.
-Le lanthane et la solution d'acide chlorhydrique à 2% jouent le rôle de tampon spectral.

4-) Précision et fiabilité de la méthode.

Pour une période d'analyse de 3 jours et des valeurs théoriques de 1.5 mg/l, les résultats des solutions de contrôle donnent une moyenne et écart type de 1.49 ± 0.05 pour le fer et 1.64 ± 0.12 pour le manganèse. Les coefficients de variation sont respectivement de 3.36 % et 7.32 %. La variabilité étant très forte pour le manganèse, celui-ci est aussi dosé par électrophorèse capillaire (Cf.annexe 3).

Annexe 3 : L'électrophorèse capillaire

L'électrophorèse capillaire Water-Milliport ou C.I.A. (Capillary Ion Analyser) est un système intégrateur automatique piloté par ordinateur.

1) Principe de séparation

Le principe est de séparer les anions ou les cations en leur appliquant un potentiel électrique qui les fera migrer dans un capillaire (cf. figure 1).

En fonction de leur mobilité, due à leur poids moléculaire, leur rayon, leur charge, une discrimination va se réaliser et le dosage est alors possible.

Après injection de l'échantillon, un potentiel est appliqué et la migration des ions est provoquée, soit vers la cathode pour les cations, soit vers l'anode pour les anions. Les facteurs de séparation des anolytes sont leur vitesse, leur mobilité et leur migration vers l'anode ou la cathode. Or, la vitesse de migration des ions dépend de la mobilité des espèces, ce qui se traduit par :

$$v = \mu . E$$

μ : mobilité de l'anolyte, E : force du champ électrique (V) avec E = V/L

En électrophorèse capillaire, on observe que la "mobilité électrophorétique" et le "flux (ou écoulement électro-osmotique) sont les principaux facteurs lors de la séparation des constituants d'un mélange. Ainsi la mobilité totale d'un anolyte se calcule grâce à la formule suivante :

$$\mu = \mu m + \mu o$$

μm : mobilité électrophorétique, $\mu 0$: mobilité électro-osmotique

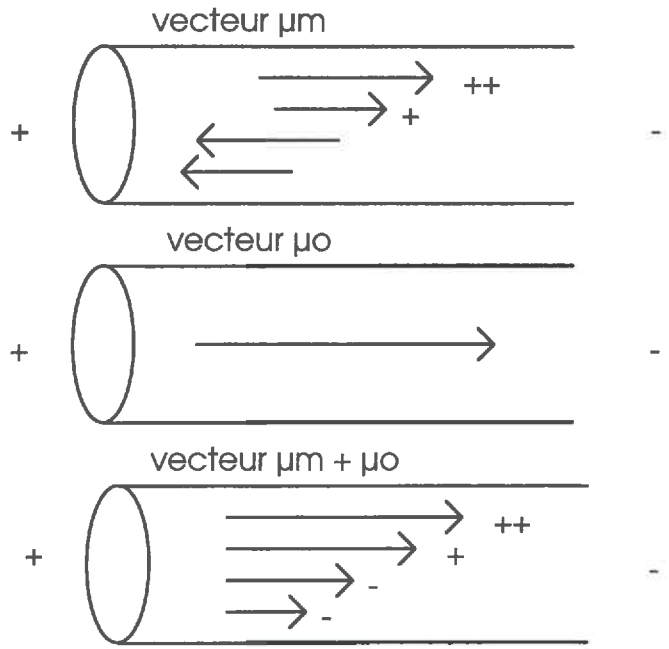


Figure 1 : Déplacement des anolytes dans le capillaire

La mobilité électrophorétique provoque la séparation. Elle est fonction de la charge et du rayon moyen de la molécule, alors que la mobilité électro-osmotique contrôle la migration des molécules. Le flux électro-osmotique à l'intérieur du capillaire rallonge le temps de migration des ions. Il impose, à l'ensemble des espèces chargées de l'échantillon, une même direction de migration, dont le sens va de l'anode (+) vers la cathode (-). En fait, il est lié à l'état de surface du capillaire. Pour contrôler ce flux, un réactif, le C.I.A. PAK™ , est ajouté à l'électrolyte. Il permet de raccourcir le temps de migration et également d'avoir une excellente séparation en affinant les pics. La détection est réalisée en mode U.V. inverse : c'est la plus performante parmi toutes celles existantes.

Ce mécanisme de séparation, basé sur la mobilité des espèces, modifie totalement l'ordre d'élution obtenu en chromatographie d'échange d'ions. Cependant, l'ordre de migration peut être déterminé prévisible en fonction des tables de conductivité limite équivalente; ainsi, la faisabilité ou non d'une séparation peut être déterminée. Ceci a pour avantage d'éviter, par exemple, les interférences entre les acides organiques et les ions inorganique, problème rencontré en chromatographie ionique. De même, les interférences entre cations et anions sont inexistantes et les risques de précipitation d'hydroxydes métalliques pratiquement nuls.

Parmi les autres avantages, et parfois désavantages, de l'électrophorèse capillaire, on compte le grand nombre de paramètres pouvant influencer une séparation. Ainsi, les facteurs pouvant influencer la séparation des éléments sont :

- la mobilité des produits à analyser
- la présence ou l'absence de constituants organiques
- les électrolytes, leur pH, leur concentration
- l'ajout de produits à effet tensioactif ou de solvants organiques
- l'utilisation de capillaires fonctionnalisés ou remplis
- la longueur du capillaire, son diamètre
- le potentiel d'application (cf. fiche technique *WATERS*).

2) Description de l'appareillage (cf. figure 2) :

L'appareil est constitué de deux récipients remplis d'électrolytes. Ils sont reliés entre eux par un capillaire en silice fondue et recouvert de polymère pour assurer sa solidité et faciliter sa manipulation. Pour les dosages ioniques réalisés au laboratoire, le capillaire utilisé a une longueur de 60 cm et un rayon interne de 75 µm. Cette faible section évite les dissipations de chaleur. Ce capillaire se situe entre le carrousel des échantillons et le carroussel de réception.

Une alimentation haute tension permet d'appliquer une différence de potentiel pouvant atteindre 30 kV, entre les deux compartiments. Les tensions les plus couramment utilisées pour l'analyse des ions se situent entre 15 et 20 kV, mais elles sont fonction de la nature des ions et de leur temps de rétention. En analyse anionique, l'alimentation sera négative, et inversement, pour l'analyse des cations.

A la "sortie" du capillaire un déctecteur U.V est installé . Le capillaire est dénudé et il fait alors office de cellule pour le détecteur. Le chemin optique est donc de 75 µm : il n'y a aucune interférence possible, et il est très direct.

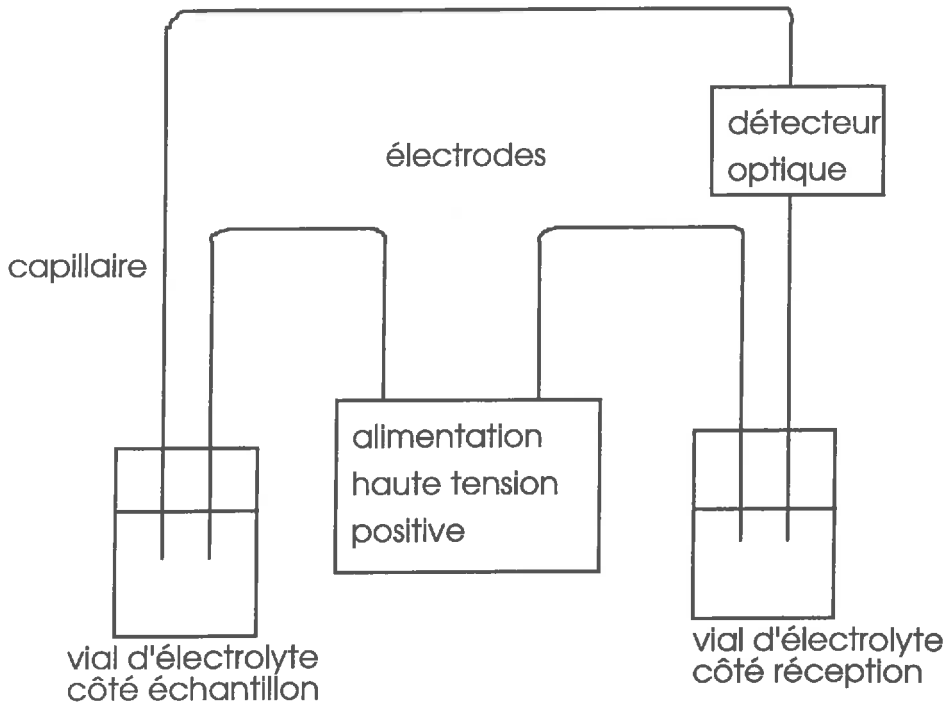


Figure 2 : Description de l'appareillage.

3) Mode d'injection

Sur l'électrophorèse capillaire, l'injection est automatique. Il existe deux modes d'injection : le mode hydrostatique et le mode par électromigration. Le mode hydrostatique consiste à surélever l'échantillon de 10 cm pendant un temps préalablement choisi, généralement 30 secondes. La solution est alors aspirée par siphonage dans le capillaire. Le mode par électromigration, quant à lui, utilise l'effet d'un potentiel donné, appliqué pendant un certain temps, afin de faire "prémigrer" les ions dans le capillaire en fonction de leur charge et de leur mobilité. Ce mode est à utiliser lorsque l'échantillon est un peu concentré, mais sa reproductibilité est moins bonne que le mode hydrostatique. Celui-ci, en effet, permet d'injecter un volume d'échantillon proportionnel à la durée de surélévation. Il est donc constant, reproductible et représentatif de l'échantillon d'origine. Après chaque migration, une purge automatique permet de renouveler l'électrolyte contenu dans le capillaire et d'éliminer ainsi les éléments qui s'y trouvent encore.

4) Précision et fiabilité de la méthode

A chaque analyse, une gamme étalon avec des concentrations en solution cationique et anionique de 1, 4, 10 et 20 mg/litre est placée dans le carrousel ainsi que des solutions de contrôle en début et en fin d'analyse de 10 mg/litre. Une analyse des résultats des solutions de contrôle est faite afin d'estimer la fiabilité des mesures au cours du temps (du 16/07/97 au 30/07/97 pour les cations et du 28/04/97 au 31/07/97 pour les anions).

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

	Moyenne ± écart type mg/l	Coefficient de variation %
Cl^-	10.04 ± 0.06	0.60 %
SO_4^{2-}	10.07 ± 0.09	0.90 %
NO_3^-	10.06 ± 0.08	0.80 %
NO_2^-	10.06 ± 0.11	1.09 %
K^+	9.79 ± 0.26	2.68 %
Ca^{2+}	9.89 ± 0.30	3.03 %
Mg^{2+}	9.86 ± 0.30	3.09 %
Na^+	10.16 ± 0.50	4.92 %
Mn^{2+}	10.3 ± 0.40	3.88 %

5) Mode opératoire et conditions d'analyse

La configuration de l'appareil et la préparation de l'électrolyte sont indiquées dans la fiche technique du constructeur.

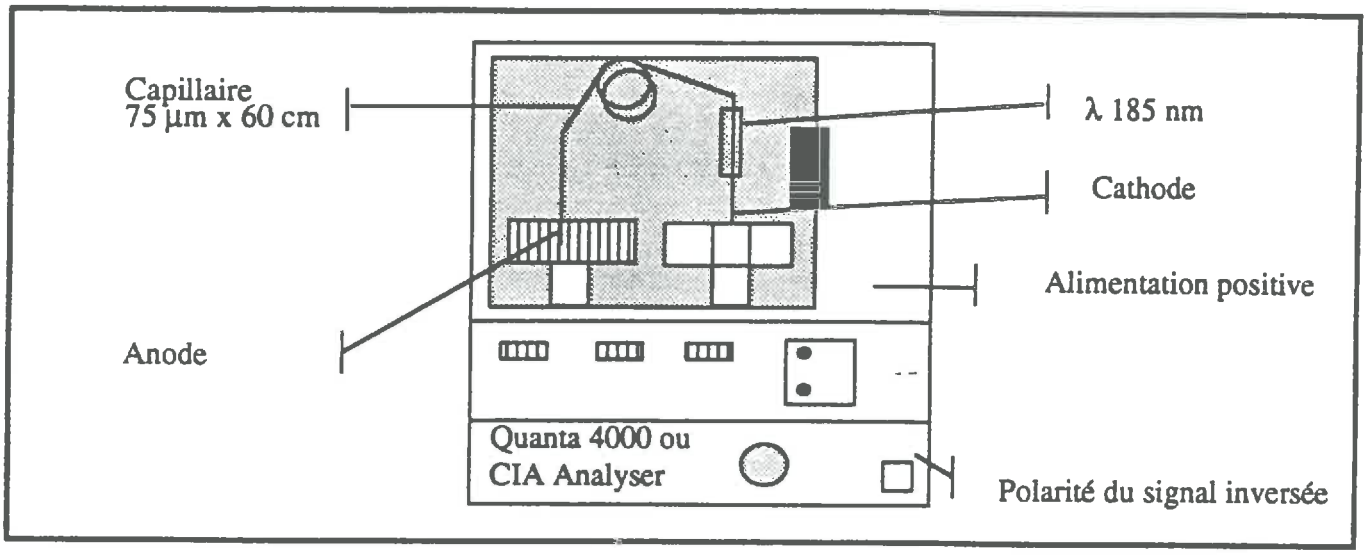
WATERS

CAPILLARY ION ANALYSIS METHODS

ANALYSE DES CATIONS ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

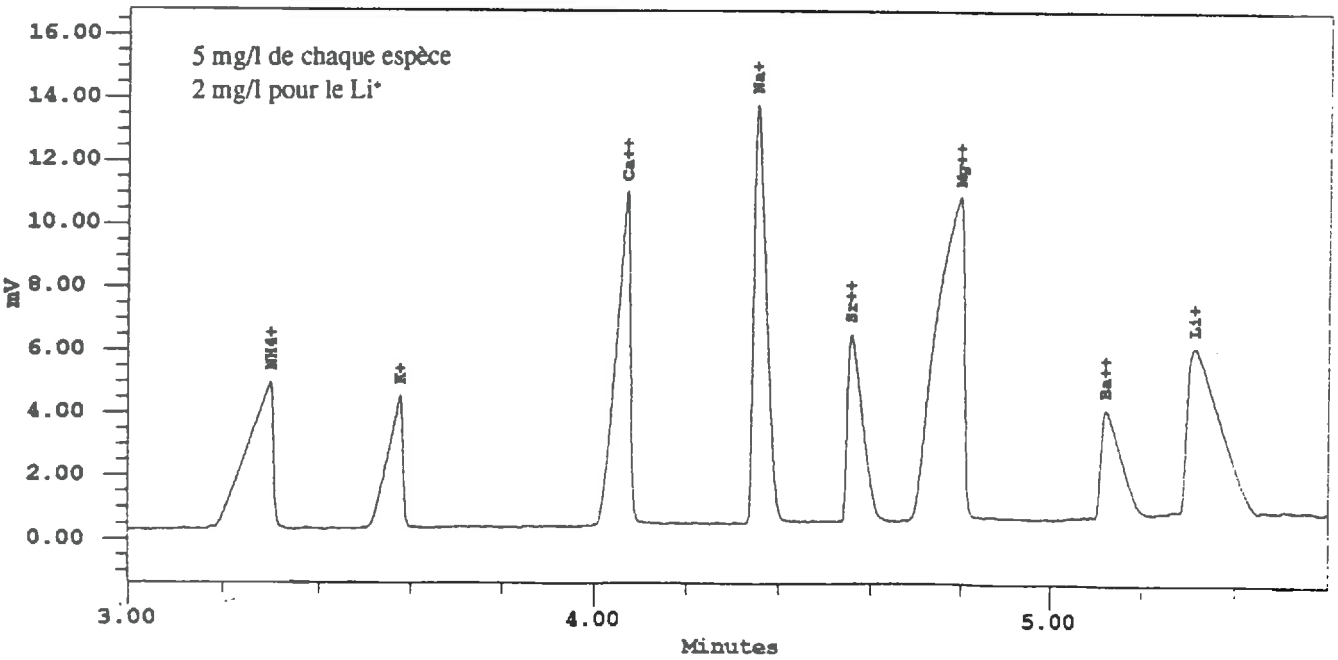
Version 2.3

INSTRUMENTATION



CONDITIONS

Instrument :	QUANTA 4000 ou CIA Analyser	***Détection*** :	UV inverse 185 nm/Lampe Mercure
Electrolyte :	UV-CAT 2	***Température*** :	25 °C ou ambiante
Capillaire :	Silice fondue (75 µm x 60 cm)	***Alimentation*** :	positive
Potentiel d'Analyse :	20 Kv	***Constante de temps*** :	0,3 seconde
Courant :	11 µA	***Acquisition*** :	20 points / seconde
Mode d'injection :	Hydrostatique	***Durée d'injection*** :	de 20 à 30 secondes
Isomigration :	non	***Delta de DO*** :	0.310



Le dosage des cations alcalins et alcalino-terreux ainsi que l'ammonium par UV CAT2 offre sensibilité et facilité de mise en oeuvre.

PREPARATION DE L'ELECTROLYTE :

Pour préparer 100 ml d'électrolyte :

1 - Peser : 50 mg de tropolone
50 mg d'UV CAT2
52 mg de 18-Crown-6-Ether

2 - Les mettre en solution dans 100 ml d'eau ultrapure type Milli Q (18 MΩ)

Le dégazage sous vide de cet électrolyte n'est pas indispensable et peut s'avérer une source de contamination si le kit de filtration a servi à filtrer auparavant un électrolyte anions contenant de l'OFM.
Rincer les flacons d'eau du côté injecteur (flacon 4ml) et détecteur (flacon "poubelle") pour éviter toute contamination de l'électrolyte par le précédent.

Cet électrolyte peut être conservé et réutilisé plusieurs jours sans problème.

COMMENTAIRES :

• L'ajout d'éther-couronne 18C6 dans l'électrolyte crée une complexation spécifique des ions K^+, Sr^{++} et Ba^{++} qui permet de séparer ces trois espèces des autres.

• Dans le cas d'analyses d'eaux présentant de fortes concentrations en Ca^{++} et HCO_3^-, l'acidification de l'échantillon permet de conserver une forme correcte de pic pour le Ca^{++}. L'acidification s'effectue en ajoutant à l'échantillon de l'HNO_3 afin d'obtenir une concentration en acide de 10 à 20 mM. Le traitement est similaire pour les étalons servant à la calibration.
Important : dans ce cas, préparer 200ml d'électrolyte et travailler en "carousel mapping", c'est-à-dire associer 4 réservoirs d'électrolyte côté détecteur aux 4 côté injecteur.

• La teneur en UV CAT2 dans l'électrolyte peut varier de 30 à 70 mg/100 ml. La concentration proposée ici (50 mg/100 ml) offre un bon pouvoir de capacité de l'électrolyte et une résolution optimisée. Une trop grande concentration en UVCAT2 génére une plus faible réponse des pics.

• Des conditions spécifiques existent pour le dosage de traces de ces mêmes cations entre 1 et 1000 µg /l (ppb). (Voir note d'application s'y rapportant.)

Waters

Méthode CIA™
Dosage des anions
Electrolyte chromate / CHES

Version 1.0

INSTRUMENTATION

Capillaire Silice Fondue

Carrousel 20 pos

Cathode

CIA analyseur ou
Quanta 4000

Lampe Hg

Alim. négative

Anode

Polarité du signal : inversée

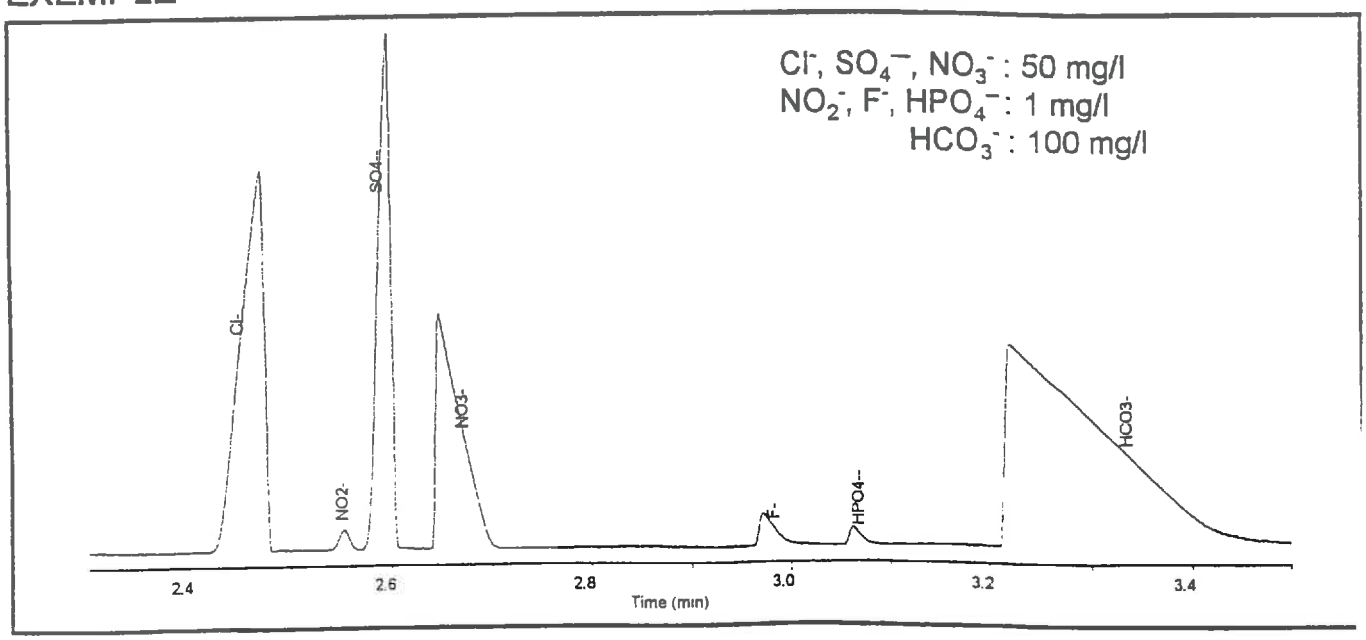
CONDITIONS ANALYTIQUES

Electrolyte : Chromate / OFM / CHES
Capillaire : 75 µm x 60 cm
Potentiel de travail : 20 KV
Courant : 20 µA
Isomigration (Contrôle du courant) : 120 sec
Mode d'injection : Hydrostatique
Temps d'injection : 30 sec

Mode de détection : UV inverse
Longueur d'onde : 254 nm
Constante de temps : 0.1 sec
Saut de DO : 0.050

Température : 25 deg C

EXEMPLE



Commentaires

La gamme des électrolytes à base de sel de chromate est complétée par cette formulation, issue d'une recherche menée par nos spécialistes. La concentration en inverseur de flux OFM-OH-, nettement plus importante que d'habitude, génère une sélectivité nouvelle qui apporte une meilleure résolution pour le premier massif ainsi qu'une inversion entre les pics de nitrite et sulfate. Le tampon CHES qui est ici employé assure par ailleurs une plus grande stabilité des temps de migration. Cet électrolyte est surtout préconisé pour le dosage des anions dans les eaux. Sa sélectivité peut toutefois s'avérer moins bonne que celle des autres électrolytes chromate en ce qui concerne le dosage et la caractérisation d'acides organiques.

Préparation des solutions-mères d'électrolytes

1- Solution-mère de chromate (0.1 M)

Dans une fiole d'un litre, verser 23.41 g de Na_2CrO_4 tétrahydrate.
Compléter à 1000- ml avec de l'eau ultra-pure
Agiter
Cette solution peut être conservée plusieurs mois sans problème.

2- Solution-mère de CHES (0.1 M)

Le CHES [cyclohexylamino)ethanesulfonic acid] , 99% est référencé chez Aldrich sous le n. 22,403-0.
Dans une fiole de 100 ml, verser 2.07 g de CHES
Compléter à un litre avec de l'eau ultra-pure
Agiter
Cette solution peut également être conservée plusieurs mois sans problème.

Préparation de l'électrolyte

Dans une fiole de 100 ml,

Verser 5 ml de solution-mère de chromate
Verser 12.5 ml d'OFM-OH-
ajouter environ 50 ml d'eau ultra-pure
verser 10 ml de solution-mère de CHES
compléter à 100 ml avec de l'eau ultra-pure.
dégazer sous vide pendant au moins 10 mn

Cet électrolyte (5 mM chromate, 3 mM OFM-OH-, 10 mM CHES, pH 8.9) peut être conservé et utilisé plusieurs jours de suite.

Conseils pratiques

• Comme pour les autres variantes de cet électrolyte, la concentration en chromate peut être modulée en fonction des séparations à obtenir, dans une gamme allant de 4.5 à environ 8 mM. L'augmentation de la concentration en chromate tend à améliorer le pouvoir de résolution de l'électrolyte, aux dépens de l'augmentation du courant qui nécessite de diminuer le potentiel de travail.

• Ne pas hésiter à purger quotidiennement le capillaire à la soude 1M pour éviter des phénomènes d'encrassement des sites.

Annexe 4 :
Dosage du carbone organique soluble
SHIMADZU TOC-5000/5000A

Principe de la mesure

Il existe deux méthodes de détermination des concentrations en carbone organique soluble (TOC ou NPOC). La première consiste à doser le carbone total (TC) puis le carbone inorganique (IC), le carbone organique soluble est égal à la différence entre le carbone total (TC) et le carbone inorganique (IC). Cette méthode est utilisée dans le cas d'un sol riche en composés organiques volatils. La deuxième méthode, plus précise puisque directe, consiste à éliminer le carbone inorganique (IC) par acidification du milieu. Elle est utilisée dans le cas de sols pauvres en composés organiques volatils.

1-) Mesure du carbone total (TC).

Le carbone total (TC) se compose du carbone organique total (TOC) et du carbone inorganique (IC) qui sont les carbonates et les bicarbonates. .

Le tube à combustion du carbone total (TC) est rempli de catalyseur d'oxydation et chauffé à 680°C. Le gaz vecteur, air ultra pur, est introduit dans ce tube après humidification par un humidificateur et régulation du débit à 150 ml/mn (contrôleur de pression et de flux massique).

Une fois l'échantillon introduit via un injecteur, dans le tube à combustion TC, tout le carbone de l'échantillon est brûlé et décomposé en CO_2. Le gaz vecteur contenant le produit de la combustion issu du tube à combustion passe à travers le récipient contenant le réactif carbone inorganique, puis est refroidi et asséché par un humidificateur (effet Pelletier). Il passe en suite à travers un piège halogène, puis dans la cavité échantillon de la cellule de détection à infrarouge non dispersif (NDIR), où a lieu la détection du CO2. La cellule NDIR génère un signal de détection (analogique) qui représente un pic dont la surface est calculée par unité de traitement de données. Cette aire est proportionnelle à la concentration de carbone total dans l'échantillon. On aura donc des courbes d'étalonnage exprimant la relation entre la surface du pic et la concentration des solutions standards de carbone total (TC), auxquelles on référera les échantillons de concentration inconnue.

2-) Mesure du carbone inorganique (IC).

L'échantillon est introduit par injection dans un récipient carbone inorganique IC, ou le gaz vecteur passe sous forme de fines bulles dans la solution acidifiée par le réactif IC. Seuls les carbones inorganiques de l'échantillon sont transformés en CO_2 qui est détecté par la cellule NDIR. La concentration en IC se détermine de la même façon que celles en TC, par référence à une droite d'étalonnage.

3-) Mesure du carbone organique total (TOC).

La concentration carbone organique total (TOC) s'obtient en soustrayant la concentration en IC calculée, suivant le mode opératoire II-) de la concentration en TC calculée suivant le mode opératoire I-).

4-) Mesure du carbone organique non purgeable (NPOC).

La concentration en carbone organique total s'obtient de façon différente si l'échantillon a été acidifié avant d'être quantifié par l'appareil. Ce dernier fait barboter automatiquement l'échantillon acidifié avec de l'air ultra pur de façon à éliminer le carbone inorganique (IC) avant de mesurer la concentration en carbone organique total en procédant suivant I-), comme pour le TC. La mesure obtenue est généralement considérée comme le carbone organique total. Ce carbone organique est non volatil, c'est-à-dire le carbone qui ne sera pas chassé pendant le barbotage, comme le seront au contraire, à température ordinaire, les carbones organiques volatils (solvants organiques par exemple) que peut contenir l'échantillon. Ces carbones organiques chassés au barbotage sont appelés carbones organiques purgeables (POC).

Mode opératoire

1-) le catalyseur

Il existe deux types de catalyseur :

-Catalyseur normal -Catalyseur de platine avec support sphérique d'aluminium. Dans ces conditions on peut injecter un volume maximum d'échantillon de 100 µl (catalyseur utilisé au laboratoire).

-Catalyseur haute sensibilité sera utilisé pour des teneurs inférieures à 5 mg/l. Dans ses conditions on peut injecter un volume d'échantillon maximum de 2100 µL.

2-) Solutions étalons.

-La solution d'hydrogénophtalate de potassium sera utilisée pour établir les droites d'étalonnage du carbone total (TC).

La solution standard est préparée à 10 g de carbone par litre, soit 1,0625 g d'hydrogénophtalate de potassium à dissoudre dans 50 ml (utilisation d'une fiole jaugée certifiée). La solution sera stockée à l'abri de la lumière et à 4°C.

-La solution de carbonate de sodium et de bicarbonate de sodium sera utilisée pour établir les droites d'étalonnage du carbone inorganique (IC).

La solution standard est préparée à 5 g de carbone par litre, soit de 1,104 g carbonate de sodium et 0,875 g de bicarbonate de sodium à dissoudre dans 50 ml (utilisation d'une fiole jaugée certifiée). La solution sera stockée à l'abri de la lumière et à 4°C.

La durée de conservation de ces solutions ne devra pas excéder 4 mois (d'après les contrôles de Shimadzu).

3-) Droites d'étalonnage

La gamme de mesure s'étale entre 1 ppm à 1000 ppm. Dans notre cas, la bibliothèque contient les droites d'étalonnage pour le carbone total (TC) et le carbone inorganique (IC) suivantes :

C_total	étalon_1	étalon_2	étalon_3	étalon_4
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Gamme_1	0	4	10	20
Gamme_2		20	40	100
Gamme_3		100	200	400
Gamme_4		400	800	1000

C_inorganique	étalon_1	étalon_2	étalon_3	étalon_4
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Gamme_1	0	5	10	20
Gamme_2		20	50	100
Gamme_3		100	200	500
Gamme_4		500	800	1000

Lors de la constitution de la bibliothèque d'étalonnage, vérifier la continuité de 0 à 1000 mg/l.

Reproductibilité pour des concentrations inférieures à 1000 ppm : l'écart-type est inférieur à 2 % de la gamme de détection pleine échelle. Des tests de reproductibilité ont été effectués sur 5 échantillons (cf. tableau).

Concentrations	Moyenne	Ecart-type	Concentrations	Moyenne	Ecart-type
TC 10 mg/l	10,79	0,20	IC 10 mg/l	11,59	0,05
TC 40 mg/l	39,33	0,26	IC 50 mg/l	51,03	0,17
TC 200 mg/l	199,63	2,99	IC 200 mg/l	201,28	1,31
TC 800 ml/l	848,98	16,22	IC 800 ml/l	805,21	5,62

4-) Contrôle.

Chaque jour en début et fin de journée, on vérifiera la validité de l'étalonnage avec des échantillons de contrôle. Pour ce faire, on utilisera la démarche de vérification de la continuité de l'étalonnage, à savoir :

Pour le carbone inorganique

Un étalon de concentration 20 mg/l sera mesuré avec les droites : Gamme_1 et Gamme_2

Un étalon de concentration 100 mg/l sera mesuré avec les droites : Gamme_2 et Gamme_3 ;

Un étalon de concentration 500 mg/l sera mesuré avec les droites : Gamme_3 et Gamme_4 ;

Pour le carbone total

Un étalon de concentration 20 mg/l sera mesuré avec les droites : Gamme_1 et Gamme_2

Un étalon de concentration 100 mg/l sera mesuré avec les droites : Gamme_2 et Gamme_3 ;

Un étalon de concentration 400 mg/l sera mesuré avec les droites : Gamme_3 et Gamme_4 ;

5-) Préparation de l'échantillon.

Il est possible de procéder à l'extraction de la solution du sol par dilution du sol avec H_2O déminéralisée ou une solution de K_2SO_4.

L'extraction à l'eau (rapport sol/eau déminéralisée ≈ ½) solubilisera d'avantage les grosses molécules. L'extraction à partir d'une solution de K_2SO_4, favorise plutôt la mise en solution des petites molécules qui sont plus facilement métabolisables par les micro-organismes. Lors de l'extraction de la solution du sol par dilution dans l'eau ou une solution de K_2SO_4, on effectuera une préfiltration sur filtre rapide dégraissé à l'éther, suivie d'une microfiltration sur membrane 0,45 µm.

Dans tous les cas, la solution sera conservée à 4°C en présence d'azide de sodium : à savoir, pour 30 ml de solution échantillon, 300 µl de solution d'azide à 30g/l.

Annexe 5 :
La titrimétrie pour le dosage de l'alcalinité

1-) Principe du dosage.

Ce dosage compte trois étapes :

1° La titration par l'acide fort (HCl) de toutes les formes alcalines, c'est à dire de toutes les espèces susceptibles de réagir avec l'ion H^+ (HCO_3^-,CO_3^{--} les anions organiques d'acides faibles,...), et dans ce cas là on utilisera la fonction de GRAN lors des calculs.

2° Le dégazage de l'échantillon acidifié par un gaz dépourvu de CO_2 (ici, de l'azote) permettra d'éliminer le CO_2 produit lors de la neutralisation des carbonates.

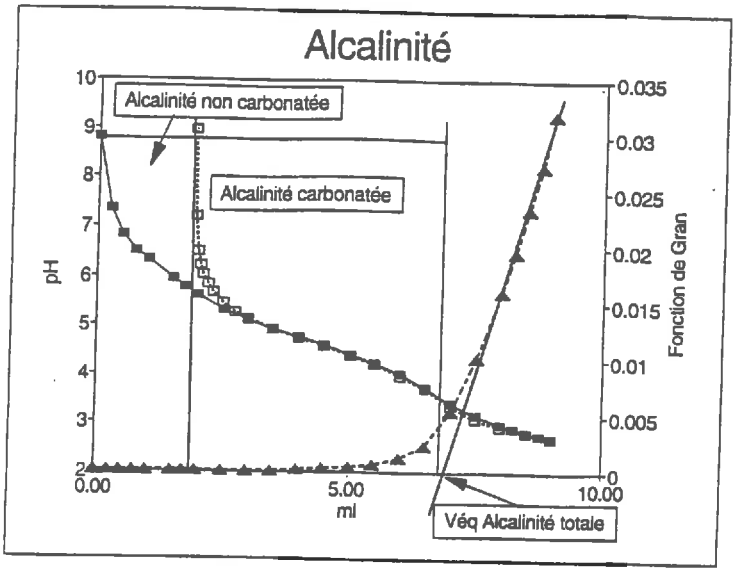
3° Le dosage en retour par la soude permettra de déterminer, par différence, l'alcalinité non carbonatée.

2-) Mode opératoire.

- Prélever, à la pipette, 20 ml de solution échantillon ; ce volume pourra être variable selon la quantité de solution disponible.
- Verser dans un bécher de 250 ml de forme haute et ajouter 100 ml d'eau milliQ (ainsi l'électrode trempera bien dans la solution).
- Agiter la solution (agitateur magnétique).
- Verser par de faibles volumes l'acide chlorhydrique à 0.1 N jusqu'à pH 2.7 et noter simultanément la température, le pH et le volume cumulé d'acide correspondant.
- Dégazer durant 15 à 20 minutes (à pression de 1-1.5 bars), avec de l'azote pur.
- Attendre que la solution revienne à sa température initiale.
- Agiter la solution, de la même façon que précédemment et verser la soude, par faibles fractions, de même concentration que l'acide jusqu'à obtention du pH initial de la solution. Noter simultanément le pH et le volume cumulé de base correspondant.

3-) Calcul : principe de la fonction de Gran pour le dosage de l'alcalinité totale.

La détermination du volume équivalent nécessaire pour neutraliser l'alcalinité est réalisée grâce à la recherche du point d'inflexion de la courbe de neutralisation d'une monobase, soit de l'alcalinité totale. Mais pour une plus grande précision, il est préférable d'utiliser la fonction de Gran, qui s'avère plus adéquate à la lecture du point d'équivalence, en particulier lorsque nous ne sommes pas en présence d'une monobase et lorsque le point d'inflexion ne coincide pas avec celui-ci. Cette fonction représente le nombre de protons libres dans le milieu. Ainsi, nous tracerons une fonction proportionnelle aux ions H^+ en ordonnée (pH), et le volume d'acide ajouté en abscisse. Lorsque tous les ions H^+ ont neutralisé toutes les bases en présence, l'alcalinité s'annule et devient négative, alors la fonction de Gran devient linéaire, et son extrapolation à l'origine nous permet de connaître le volume équivalent de l'alcalinité totale.



Graphique représentant les courbes de dosage pour la détermination de l'alcalinité

<u>La fonction de Gran est régie suivant la relation :</u>

Fonction de Gran = Nombre de protons libres dans le milieu

Fonction de Gran = $V_{solution} \cdot [H+]$

<u>La fonction de Gran se calcule comme suit :</u>

Fonction de Gran = $(V_a+V_o) \cdot 10^{-pH}$

avec V_a : volume d'acide ajouté en ml.

V_o : volume de prise d'essai de l'échantillon en ml.

On effectue un ajustement linéaire de type : $Y=aX + b$

avec $Y=(V_a + V_o) \cdot 10^{-pH}$

$X=Va$

a et b sont des paramètres d'ajustement.

On calcule alors le volume équivalent pour Y=0, à savoir, $V_a=\frac{b}{a}$.

A partir de la fonction de Gran, on détermine l'alcalinité totale.

<u>-L'alcalinité totale :</u>

Nous avons vu que l'équation de GRAN s'exprime comme suit :

$$F = (V_o + V_a) \cdot 10^{-pH}$$

Dans sa partie linéaire, cette équation n'est plus liée qu'au volume d'acide et a pour expression :

$$F = aV_a + b$$

En posant F égal à 0, on en déduit le volume équivalent :

on a alors $V_a = \frac{b}{a}$

Cette détermination pourrait se faire graphiquement par extrapolation de la droite jusqu'au point d'intersection de celle-ci avec l'axe des abscisses, mais on perdrait en précision.

-L'alcalinité carbonatée :

Connaissant la valeur initiale du pH de la solution, on détermine le volume équivalent en alcalinité carbonatée par ajustement des mesures finales du dosage en retour. Pour ce faire, il est important de disposer des deux mesures encadrant cette valeur initiale de pH.

$$pH = f(V_{acide\ final} - V_{NaOH})$$

-L'alcalinité non-carbonatée :

L'alcalinité non-carbonatée s'obtient par simple différence de l'alcalinité carbonatée à l'alcalinité totale :

$$Alc_{nc} = Alc_t - Alc_c$$

4-) Précision de la mesure.

A partir d'une reproductibilité de trois essais sur solution synthétique, il a été estimé le coefficient de variation C.V de la mesure pour l'alcalinité totale, avec des échantillons contenant uniquement de l'alcalinité carbonatée (NaHCO3) et des échantillons contenant uniquement de l'alcalinité non carbonatée (NaCH3COO). Les résultats sont donnés ci-dessous :

	Valeur théorique	Moyenne ± écart type	C.V %
$NaCH_3COO$	500 µéq	499,00 ± 1,15 µéq	0,23 %
$NaHCO_3$	500 µéq	488 ± 17 µéq	3,48 %