



UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG I

TH-CE13



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Centre de Géochimie de la Surface



ECOLE ET OBSERVATOIRE DES SCIENCES DE LA TERRE
CENTRE DE GEOCHIMIE DE LA SURFACE (UMR 7517)

THESE

présentée pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg
mention : géochimie de l'environnement

par

Nathalie FILLION - GUIGUES

**CONTRIBUTION DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUE A LA COMPOSITION
CHIMIQUE DES EAUX DE SURFACE.
Mesure de l'alcalinité et de l'acidité organique, application aux précipitations
atmosphériques et aux solutions de sols**

Soutenue publiquement le 9 Avril 1998 devant la commission d'examen :

- MM. E. DAMBRINE, Rapporteur externe
- B. FRITZ, Rapporteur interne
- B. GUILLET, Rapporteur externe
- M. LEROY, Examineur
- J.L. PROBST, Directeur de thèse
- E. ULRICH, Membre invité

AVANT - PROPOS

Un grand nombre de personnes ont contribué à ce travail de thèse et je tiens à les en remercier.

En premier lieu je voudrais remercier Norbert Clauer pour m'avoir fait apprécier la géochimie (tout d'abord au cours d'un séjour d'un mois en 1993 et ensuite lors de mon stage de DEA en 1994). Venant d'un univers chimiste, mon intégration au Centre de Géochimie de la Surface pendant mes 4 années passées a été facilitée par son accueil chaleureux. Je tiens à remercier aussi vivement Hélène Paquet pour sa gentillesse et son constant soutien ainsi que l'Association de Secours des Amis des Sciences, qui m'a permis de finir cette thèse dans de bonnes conditions.

Je remercie ensuite Jean Luc Probst et Anne Probst pour m'avoir accueillie dans leur équipe de recherche et permis de mener à bien cette thèse. Je remercie aussi vivement Maurice Leroy, Etienne Dambrine, Bertrand Fritz et Bernard Guillet d'avoir accepté de juger mon travail. Je tiens particulièrement à remercier Erwin Ulrich pour sa disponibilité et l'intérêt qu'il a manifesté pour mon travail au cours des différentes réunions et sans qui la moitié de cette thèse n'aurait pas vu le jour. Je voudrais aussi remercier le personnel de l'Office National des Forêts et plus particulièrement Jean Albert Bernard, Jean Pierre Chassagne, Joël Clamart, Gilles Fournel, Pierre Jaegy, Guy Monzo et François Mouchot qui ont prélevé consciencieusement et avec grand soin pendant un an les échantillons de pluies et de solutions de sols nécessaires à mon travail.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu se faire sans l'aide précieuse de James Rouillet du Centre de Pédologie Biologique de Nancy, qui m'a permis de dépasser certains problèmes techniques liés au titrages potentiométriques acido-basiques d'échantillons naturels. Je voudrais ensuite remercier chaleureusement Daniel Million pour sa gentillesse, sa grande disponibilité, sa patience et son soutien de tous les jours au Laboratoire de Géochimie des Eaux. Je remercie aussi Yvette Hartmeier et Gérard Krempp de m'avoir permis de faire mes analyses au Laboratoire. Je tiens à remercier particulièrement Jean Samuel, Robert Rouault, Daniel Tisserant, Jean Jacques Frey qui m'ont fait profiter de leur expérience et de leurs conseils tout au long de ma thèse, dans la bonne humeur et très souvent avec beaucoup d'humour.

Ma reconnaissance va à Betty Kieffer et Hannelore Sutter qui m'ont rendues de grands services lors de mes recherches bibliographiques, toujours avec bonne humeur. Je remercie Marie Camille Adloff d'avoir été très patiente avec moi lors de mes multiples incursions dans son bureau pour toutes les questions d'ordre administratif que j'ai rencontrées. Je voudrais dire aussi un grand merci à Alain Clément, Céline Gavet-Durr, Jane Salomon, Danielle Zill, Huguette Halle-Schmit, et le personnel du service général pour leur gentillesse et leur assistance.

Toute mon amitié va à Aude, Fred, Lydia et Clotilde qui m'ont supportés, écoutés et aidés pendant les diverses périodes critiques de ma thèse. Je les en remercie de tout coeur. Je n'oublie pas bien sur les autres étudiants du Centre de Géochimie de la Surface avec qui j'ai passé de bons moments : Véronique, Marie Eve, Khadija, Marie Claire, Pascale, Jean Paul, Dom, Samir, Amar, Marc, Fabrice, Yves ...

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE DANS LES EAUX DE SURFACE	5
1.1. Abondance, nature et structure de la matière organique dissoute dans le milieu naturel	6
1.1.1. Abondance	6
1.1.2. Nature et structure	8
1.2. Caractéristiques physico-chimiques de la matière organique dissoute	11
1.2.1. Propriétés acido-basiques de la matière organique	11
1.2.2. Complexation des métaux par les acides organiques	19
Conclusion	20
CHAPITRE 2 : MATIERE ORGANIQUE NATURELLE : TECHNIQUES ANALYTIQUES	21
2.1. Techniques analytiques employées pour fractionner et caractériser la matière organique dissoute dans les eaux de surface	21
2.1.1. Séparation, fractionnement et concentration	21
2.1.2. Caractérisation structurale	23
2.2. Séparation de la matière organique dissoute sur résine hydrophobe de type XAD	27
2.2.1. Principe de la séparation	27
2.2.2. Exemple de procédures de séparation	29
2.3. Séparation des acides organiques de faible poids moléculaire	32
2.3.1. Exemple de techniques employées	33
2.3.2. Identification et quantification des acides organiques de faible poids moléculaire dans des échantillons naturels	33
2.4. Alcalinité et acidité faible : concepts et déterminations	35
2.4.1. Définitions et propriétés de l'alcalinité	35
2.4.2. Définitions de l'acidité	38
2.4.3. Déterminations de l'alcalinité et de l'acidité des eaux de surface	38
Conclusion	44
CHAPITRE 3 : TITRAGE DE L'ALCALINITE ET DE L'ACIDITE FAIBLE	45
3.1. Mise au point de la méthode	45
3.1.1. Principe	45
3.1.2. Paramètres des titrages potentiométriques et conditions opératoires	51
3.2. Validation de la méthode	55
3.2.1. Répétabilité et reproductibilité	55
3.2.2. Sensibilité et domaines de linéarité - évaluation des limites de détection	70
3.2.3. Spécificité et justesse des titrages en retour	77

3.3. Protocole analytique pour une analyse en routine.....	86
3.3.1. Réactifs	86
3.3.2. Etalonnage de l'électrode pH	87
3.3.3. Détermination du titre exact de l'acide fort et de la base forte	87
3.3.4. Titration d'échantillons naturels	88
Conclusion	89
CHAPITRE 4 : SEPARATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUE	91
4.1. Résine hydrophobe de type XAD.....	91
4.1.1. Principe de la séparation par chromatographie sur résine XAD	91
4.1.2. Description des résines employées	92
4.1.3. Description du matériel	93
4.1.4. Séparation sur résine XAD-8	94
4.1.5. Séparation sur résines AG-MP-50 et AG-MP-1	100
4.2. Chromatographie ionique.....	101
4.2.1. Principe de la chromatographie ionique.....	101
4.2.2. Séparation de monoacides et de diacides organiques de faible poids moléculaire	104
Conclusion	118
CHAPITRE 5 : MATERIELS ET METHODES	121
5.1. Les échantillons naturels	121
5.1.1. Le réseau RENECOFOR et le sous réseau CATAENAT	121
5.1.2. Les placettes sélectionnées	121
5.1.3. Prélèvement des échantillons	128
5.1.4. Récapitulatif des échantillons prélevés dans le cadre de cette thèse.....	129
5.2. Analyse chimique.....	130
5.2.1. Filtration et conditionnement des échantillons	130
5.2.2. Eléments majeurs	130
5.2.3. Eléments Traces	132
5.2.4. Carbone organique dissous	132
5.2.5. pH et conductivité.....	132
5.2.6. Alcalinité et acidité faible.....	132
5.2.7. Hydrophobicité et hydrophilicité	133
5.2.8. Laboratoire Wolff-Environnement	133
CHAPITRE 6 : CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DES PRECIPITATIONS, HORS ET SOUS COUVERT FORESTIER, ET DES SOLUTIONS DE SOLS DU TERRITOIRE FRANÇAIS	135
6.1. Composition chimique des solutions : éléments majeurs	135
6.1.1. EPC 08 et SP 57	136
6.1.2. EPC 63 et EPC 87	136
6.1.3. PM 40 et HET 30.....	139
6.1.4. SP 05	139
6.1.5. Tendances générales	142
6.2. Hydroxydes métalliques.....	143
6.2.1. Aluminium	143
6.2.2. Manganèse	148
6.3. Matière organique naturelle	151

6.3.1. Carbone organique dissous	151
6.3.2. Hydrophobicité et hydrophilicité du COD	153
6.4. Pouvoir tampon des échantillons	156
6.4.1. pH.....	156
6.4.2. Alcalinité mesurée.....	158
6.4.3. Pouvoir tampon	159
Conclusion	160
CHAPITRE 7 : CONTRIBUTION DES ANIONS ORGANIQUES ET DE L'ALUMINIUM A L'ALCALINITE ET AU BILAN IONIQUE : MODELISATION EMPRIRIQUE	163
7.1. Anions organiques, aluminium et alcalinité.....	164
7.1.1. Modèles empiriques reliant le pH et l'alcalinité	164
7.1.2. Contribution de la matière organique et de l'aluminium à l'alcalinité.....	171
7.2. Anions organiques, aluminium et bilan ionique.....	176
7.2.1. Estimation du bilan ionique	176
7.2.2. Relation entre le bilan ionique et le COD	178
7.2.3. Relation entre le bilan ionique et l'aluminium	182
7.3. Concentration totale en anions organiques	183
7.3.1. Estimation de la concentration totale en anions organiques.....	183
7.3.2. Relations empiriques.....	184
Conclusion	188
CHAPITRE 8 : ACIDITE ORGANIQUE NATURELLE ET ACIDITE MINERALE ANTHROPIQUE	191
8.1. Acidité organique et alumineuse.....	192
8.1.1. Estimation de l'acidité faible due à la matière organique et aux hydroxydes d'aluminium et de manganèse	192
8.1.2. Relation entre l'acidité faible et le COD dans les précipitations.....	194
8.1.3. Relation entre l'acidité faible, l'aluminium et le COD dans les solutions de sols.....	196
8.1.4. Equations empiriques : récapitulatif	201
8.2. Constantes de dissociation des acides organiques.....	205
8.2.1. Détermination des constantes de dissociation des acides organiques (pKa).....	205
8.2.2. Relation entre le pKa et le pH	206
8.2.3. Modèles empiriques.....	208
8.3. Acidité organique et acidité minérale.....	211
8.3.1. Estimation de la teneur en sulfate d'origine non-marine	211
8.3.2. Prédominance de l'acidité organique ou l'acidité anthropique : cas des précipitations sous couvert forestier	212
8.3.3. Distribution des anions.....	216
Conclusion	216
CONCLUSION GENERALE.....	219
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	225
LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX	233

INTRODUCTION GENERALE

Le pH et l'alcalinité des eaux de surface sont couramment utilisés comme paramètres pour décrire l'état d'équilibre des eaux de surface, et plus particulièrement comme indicateurs de l'état d'acidification ou de la sensibilité des milieux naturels face aux dépôts atmosphériques acides. Cependant, dans le cas d'eaux de surface riches en matière organique dissoute ou en aluminium, ces deux paramètres ne sont pas suffisants pour décrire correctement leurs propriétés acido-basiques. En effet, la matière organique naturelle dissoute dans les eaux de surface est constituée d'un mélange complexe de composés organiques, différents par leur taille, leur composition élémentaire et leur groupes fonctionnels. De plus, les acides organiques peuvent représenter jusqu'à 90 % du carbone organique dissous, le reste étant principalement des carbohydrates, des acides aminés et des hydrocarbures. Ainsi, les principaux groupes fonctionnels à caractère acide qui sont le plus rencontrés parmi ces composés organiques, sont les groupes carboxyliques et phénoliques. La distribution des constantes de dissociation de ces acides (K_a) suit une courbe de Gauss à deux maxima caractéristiques des acides carboxyliques (pK_a environ de 3 - 5) et phénoliques (pK_a environ de 10 - 12). Par conséquent, les acides organiques peuvent contribuer de manière significative au pouvoir tampon des eaux de surface ayant une faible alcalinité (pH compris généralement entre 3.5 et 6.5). La détermination de la contribution des acides organiques à la composition chimique des eaux de surface en tant qu'acidité naturelle, apparaît comme nécessaire pour mieux connaître la qualité de ces eaux, en vue de leur restauration éventuelle, en particulier dans les régions sensibles au phénomène d'acidification.

De nombreuses difficultés sont cependant rencontrées pour déterminer précisément les propriétés acido-basiques, principalement en raison des faibles teneurs des composés organiques dans les milieux aqueux, mais aussi à cause de la nature complexe des différents composés formant la matière organique dissoute, et enfin parce qu'il n'existe pas de procédures analytiques standardisées. Cependant, différentes approches empiriques ont été développées dans la littérature, afin d'évaluer les propriétés acido-basiques de la matière organique dissoute dans les eaux de surface. Ainsi, un des moyens les plus simples pour estimer la concentration en anions organiques dans les eaux de surface riches en matière organique est de considérer que le déficit anionique observé (qui est égale à la différence entre la somme des cations inorganiques et la somme des anions inorganiques) est essentiellement dû à ces anions organiques. Une autre approche, consiste à déterminer la concentration totale en acides organiques ainsi que les constantes d'acidité moyennes associées à ces acides, au moyen de données potentiométriques (les titrages sont généralement effectués sur une ou des fractions isolées de la matière organique). La concentration en anions organiques peut ensuite être estimée à partir du pH et de la teneur en carbone organique dissous (en assimilant les acides organiques à un mélange de monoacides). Enfin, une dernière méthode pour évaluer les propriétés acido-basiques de la matière organique peut être de calibrer un modèle empirique (régressions multilinéaire entre différents paramètres, dont le pH, le COD, le bilan ionique, l'acidité organique etc.) à partir d'un grand nombre de données, en utilisant une combinaison des deux approches précédentes.

Ainsi les principaux objectifs de cette thèse sont :

- (i) de développer au Laboratoire une méthode analytique pour mesurer la contribution de la matière organique dissoute à l'alcalinité ainsi qu'à l'acidité faible ;
- (ii) de caractériser la nature des acides organiques dissous à l'aide de différentes techniques de séparation par chromatographie liquide ;
- (iii) d'appliquer les techniques mises au point pour déterminer les propriétés acido-basiques de la matière organique dissoute dans les précipitations et les solutions de sols au niveau du territoire

français, ce qui revient à estimer la concentration en anions organiques, l'acidité organique totale et les constantes de dissociation associées à la matière organique dissoute ;

(iv) de développer des modèles empiriques à partir des données acquises sur les échantillons d'un même type d'eau, dans le but d'estimer d'une manière simple les paramètres caractéristiques des propriétés acido-basiques de la matière organique dissoute ;

(v) de comparer l'acidité minérale d'origine anthropique et l'acidité organique d'origine naturelle des précipitations sous couvert forestier ;

(vi) et enfin d'étudier l'influence de la situation géographique, du climat et de la végétation sur les propriétés acido-basiques de la matière organique dissoute.

Le chapitre 1 de cette thèse concerne plus particulièrement l'état des connaissances plus ou moins avancé de la matière organique présente dans le milieu naturel, selon que la nature, la structure ou les propriétés physico-chimiques (réactions acido-basiques et de complexations) sont considérées. En effet, la structure de la matière organique dissoute dans les eaux de surface est loin d'être déterminée de manière satisfaisante, alors que les propriétés acido-basiques du carbone organique dissous sont relativement mieux connues, car elles ont fait l'objet d'un grand nombre d'études en raison de la prise de conscience de l'importance de la matière organique en tant qu'acidité naturelle dans les processus d'acidification des lacs et des ruisseaux. Une des conséquences, d'ailleurs, a été la modification substantielle de certains modèles développés pour prédire la qualité des eaux de surface, pour tenir compte de cette acidité organique.

Le chapitre 2 est plus spécifiquement consacré aux différentes techniques analytiques qui sont principalement utilisées pour déterminer soit la nature, soit la structure, soit les propriétés acido-basiques de la matière organique dissoute. Du fait des faibles teneurs des composés organiques dans les eaux de surface, il est souvent nécessaire de les concentrer et même de les isoler de la matrice inorganique (interférences possibles). Pour cela, la chromatographie d'adsorption sur résine macroporeuse non ionique ou anionique est particulièrement appropriée et efficace. De plus, les techniques chromatographiques permettant de déterminer les concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire, comme l'acide acétique, sont aussi passées en revue. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée aux définitions et à la détermination expérimentale de l'alcalinité et de l'acidité faible dans les eaux de surface par titrage potentiométrique acide ou basique. L'estimation des points équivalents des courbes de titrages par différentes méthodes est discutée, et en particulier celle proposée par Gran (1950, 1952).

Les chapitres 3 et 4 de cette thèse sont consacrés aux développements analytiques. Ainsi, le chapitre 3 concerne plus particulièrement la mesure de l'alcalinité et de l'acidité faible, alors que le chapitre 4 aborde les techniques chromatographiques pour concentrer, isoler et fractionner la matière organique, ou pour analyser les acides de faible poids moléculaire. Une fois les méthodes mises au point, c'est-à-dire, une fois les différents paramètres ajustés, leur validation est étudiée (avec l'évaluation de la répétabilité, de la reproductibilité, du domaine de linéarité, de la sensibilité, des limites de détection, de la justesse et de la spécificité). Enfin, un protocole analytique et/ou un mode opératoire sont proposés.

Les méthodes analytiques développées dans les chapitres précédents ont été appliquées à des échantillons naturels. Les données d'analyses chimiques des précipitations prélevées entre 1993 et 1995, dans le cadre du réseau RENECOFOR (REseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers) géré par l'Office National des Forêts, ont été utilisées pour sélectionner 7 placettes (station de prélèvement sous forêt) sur le territoire français, selon le type d'apport atmosphérique qu'elles reçoivent (acide, acide et riche en ammonium, neutre, neutre et enrichi en sels marins, basique). Des échantillons de précipitations hors et sous couvert forestier, ainsi que des solutions de sols ont alors été prélevés de juin 1996 à mai 1997 sur ces 7 placettes et ont été analysés au Centre de Géochimie de la Surface. Le descriptif des 7 placettes, des différents échantillons prélevés et des techniques d'analyses chimiques employées fait l'objet du chapitre 5.

Le chapitre 6 concerne la caractérisation géochimique des précipitations et des solutions de sols des 7 placettes choisies. Ainsi, l'analyse des données des concentrations en éléments majeurs des précipitations permet de définir de manière précise les types d'apports atmosphériques que reçoivent les 7 placettes. De plus, les relations entre les teneurs en aluminium, en fer et en manganèse et la concentration en protons sont particulièrement développés, ainsi que les résultats

obtenus sur les teneurs en carbone organique dissous et la séparation de la matière organique en composés hydrophobes et hydrophiles. Enfin, les variations du pH et de l'alcalinité, ainsi que l'étude qualitative du pouvoir tampon des différents échantillons sont abordées.

Le chapitre 7 est consacré à l'estimation de la concentration en anions organiques dans les précipitations et les solutions de sols. Pour cela, la détermination de la contribution de la matière organique et des hydroxydes d'aluminium à l'alcalinité et au bilan ionique est d'abord nécessaire. Une méthode de calcul est alors proposée pour chaque type d'eau (précipitations et solutions de sols), du fait de l'importance différente de la matière organique et des hydroxydes d'aluminium dans les échantillons. Enfin, les relations entre la concentration en anions organiques, la teneur en carbone organique dissous et le pH, sont étudiées en fonction du climat, de la végétation et des types d'apports atmosphériques.

Enfin, l'acidité organique des précipitations hors et sous couvert forestier et les solutions de sols, ainsi que l'acidité alumineuse des solutions de sols sont calculées à partir de l'acidité faible mesurée et du bilan ionique. Les constantes d'acidité associées à la matière organique dissoute sont estimées de deux manières différentes. Enfin le rapport entre la concentration en anions organiques et la teneur en sulfates d'origine non marine est déterminé dans les précipitations sous couvert forestier, afin de comparer l'importance relative des deux types d'acidité pour les 7 placettes du réseau RENECOFOR : l'acidité organique d'origine naturelle et l'acidité forte minérale principalement d'origine anthropique.

L'ensemble de ce travail de thèse a été réalisé en collaboration et grâce au soutien logistique sur le terrain de l'Office National des Forêts, dans le cadre d'un projet de recherche intitulé "Meilleure connaissance des apports atmosphériques acides et de la sensibilité des milieux forestier à l'échelle du territoire français / Utilisation du sous-réseau CATAENAT", financé par la Communauté Européenne (DG VI, programme n° 96.60.FR.004.0).

CHAPITRE 1

LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE DANS LES EAUX DE SURFACE

La matière organique dans les eaux de surface est arbitrairement séparée en deux catégories, selon la taille des molécules : (i) la matière organique dissoute, correspondant aux molécules organiques de taille inférieure à $0.45 \mu\text{m}$, c'est-à-dire à la quantité de carbone passant à travers un filtre de taille de pore $0.45 \mu\text{m}$; et (ii) la matière organique particulaire. Cependant il existe aussi une phase colloïdale qui correspond à des agrégats de molécules, souvent associés à des phases minérales telles que les argiles, les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. Cette fraction représente environ 10 % de la matière organique dissoute. La Figure 1, montre les différents types de matière organique présents dans les eaux de surface. La filtration à $0.45 \mu\text{m}$ permet donc d'éliminer de la phase aqueuse la matière organique telle que le zooplancton, le phytoplancton et la majeure partie des bactéries. La matière organique dissoute recueillie dans le filtrat est alors composée de quelques bactéries, de virus, de substances humiques, d'acides hydrophiles, d'acides gras, de carbohydrates, d'acides aminés et d'hydrocarbures.

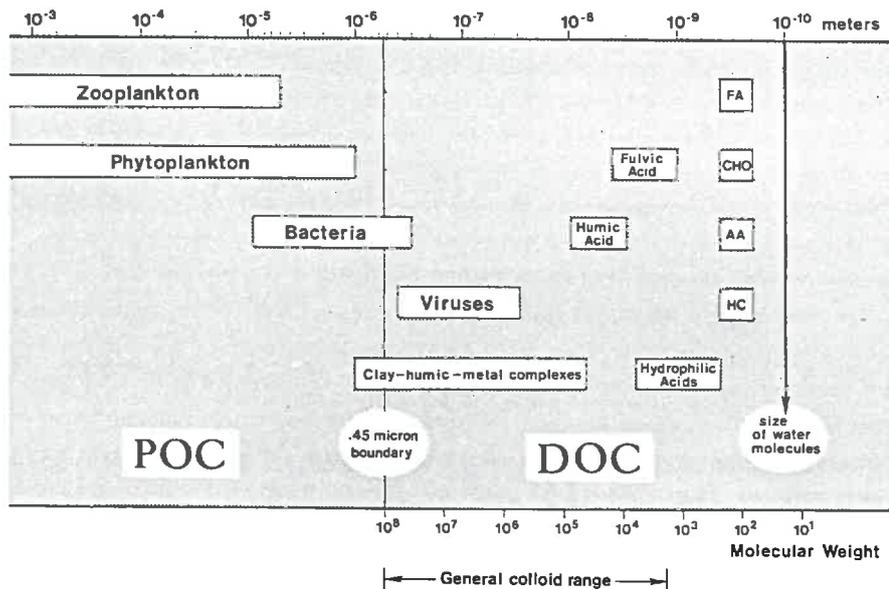


Figure 1 : Répartition de la matière organique dans le milieu naturel, d'après Thurman (1985)
(POC : carbone organique particulaire, COD : carbone organique dissoute, FA : acides gras et acides de faible poids moléculaire, CHO : carbohydrates, AA : acides aminés, HC : hydrocarbures)

1.1. ABONDANCE, NATURE ET STRUCTURE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUE DANS LE MILIEU NATUREL

1.1.1. ABONDANCE

1.1.1.1. Le carbone organique dissous

Une manière simple de quantifier la matière organique dissoute, particulaire ou totale (soit la somme des deux termes précédents) est de mesurer la concentration en carbone organique (en ppm, mg/l ou en mmol/l de C). En effet la technique d'analyse est relativement facile à mettre en oeuvre. Elle repose sur la transformation par oxydation de la matière organique en gaz carbonique et sur la détection par spectrophotométrie à infrarouge de ce dernier. Cependant, ce paramètre ne renseigne en rien sur la nature de cette matière organique, sur sa structure ou sa réactivité.

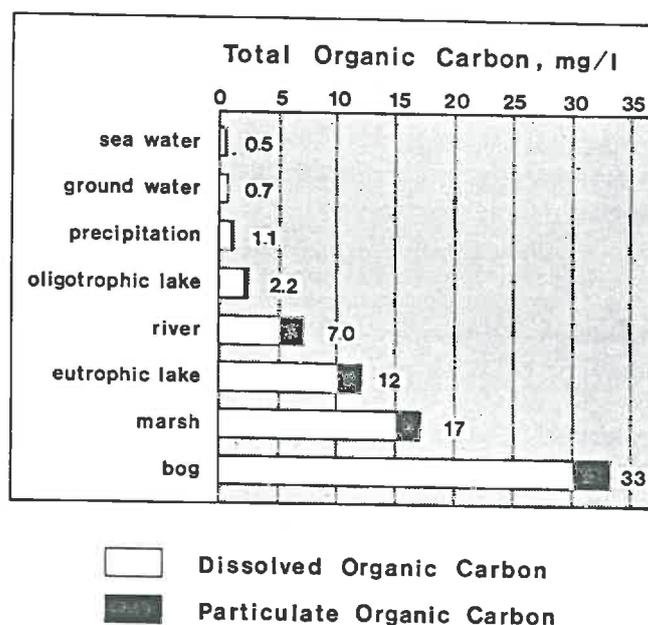


Figure 2 : Concentrations moyennes approximatives en carbone organique dissous et particulaire dans différents type d'eau d'après, Thurman (1985)

Le COD est utilisé comme traceur de processus hydrologiques, car sa teneur dépend du type d'écoulement et du temps de résidence dans les différents réservoirs d'un système (Idir S., 1998, par exemple). Il peut aussi être considéré comme paramètre pour modéliser les apports saisonniers des plantes et de la matière organique des sols aux ruisseaux et rivières.

La teneur en carbone organique dissous (COD) est souvent utilisée en géochimie pour comparer les concentrations en composés inorganiques et organiques. Ainsi dans l'eau de mer, la concentration en éléments inorganiques est largement dominante, alors que dans des eaux marécageuses ou tourbeuses, les composés organiques sont souvent très concentrés par rapport aux espèces inorganiques. La concentration en COD varie énormément en fonction du type d'eau de surface considéré (Figure 2). Par exemple, l'eau de mer et les nappes souterraines sont caractérisées par des teneurs très faibles en COD, en moyenne de 0.5 ppm. Par contre, la concentration en COD peut atteindre facilement 30-60 ppm dans les eaux de tourbières et dans les solutions de sols des horizons de surface. Le cas des précipitations, des ruisseaux et des solutions de sols est développé plus en détail, car ces types d'eaux ont fait l'objet de prélèvements particuliers, dans le cadre de cette thèse, afin de déterminer de manière précise les propriétés acido-basiques de la matière organique dissoute (voir chapitres 5 à 8).

1.1.1.2. Les précipitations

La concentration en COD est relativement différente selon le type de précipitations considéré : celles collectées en plein champ, sous la forêt avec lessivage ou non des feuilles, des aiguilles ou des troncs des arbres. Ainsi les concentrations moyennes des précipitations prélevées en plein champ et sous la canopée des arbres sont respectivement de 1 ppm et 3.5 ppm (Eaton et al., 1973 ; Hoffman et al., 1980 ; Likens et al., 1983 ; McDowell et Likens, 1988). Cette dernière teneur peut s'expliquer par la solubilisation de molécules organiques volatiles émises par les arbres (les résineux en particulier), telles que les terpènes, ou par la dissolution de poussières organiques contenues dans l'air. Par contre les pluviocessivats ont des teneurs en COD systématiquement supérieures (Eaton et al., 1973 ; Hoffman et al., 1980 ; Wallis et al., 1981 ; Likens et al., 1983 ; McDowell et Likens, 1988), pouvant atteindre 25 à 30 ppm. Un effet saisonnier peut être observé, avec en été et en automne, des teneurs plus importantes de matière organique, probablement dues au lessivage de matière végétale mature ou morte (Likens et al., 1983 ; McDowell et Likens, 1988). De plus, les variations des teneurs en COD des précipitations sous couvert forestier ruisselant sur les arbres, sont directement liées à la quantité d'eau précipitée et à la durée des précipitations. Enfin l'espèce d'arbre peut aussi être un facteur déterminant pour la teneur en COD, en raison de sa géométrie et de l'importance de sa canopée.

1.1.1.3. Les ruisseaux

La concentration en COD dans les ruisseaux varie généralement entre 1 et 4 ppm. Les facteurs principaux contrôlant la teneur en COD sont la quantité de précipitation incidente, la végétation et l'état hydrique du sol. En effet, plus le débit du ruisseau est important, plus la teneur en COD est forte. De plus, la concentration, suite à un orage, peut facilement être doublée à cause d'un lessivage important de matière organique par l'eau de pluie. Enfin, la concentration en COD est différente selon le type d'écoulement dans le sol. La teneur en COD est plus élevée si les eaux alimentant le ruisseau drainent les profils de surface des sols (horizon O) ou si l'apport d'eau provient des horizons plus profonds (B et C), voire de la nappe souterraine (Wallis et al., 1981 ; David et al., 1992).

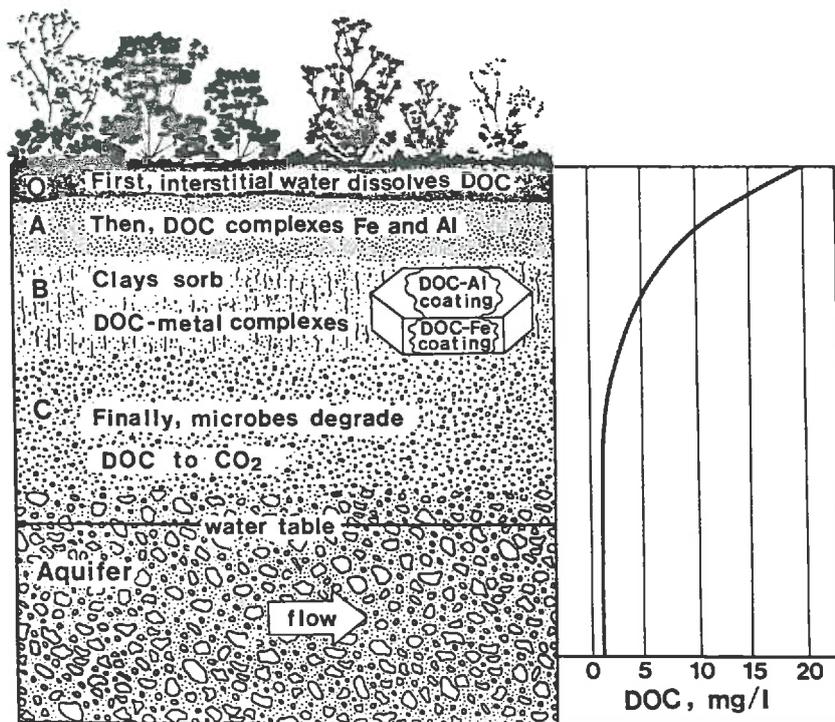


Figure 3 : Schéma simplifié de la podzolisation d'un sol et teneur en carbone organique dissous (DOC en anglais) dans les solutions de sols, d'après Thurman (1985)

1.1.1.4. Les solutions de sols

Les teneurs en COD dans les solutions de sols sont généralement comprises entre 1 et 30 ppm. La matière organique dissoute provient essentiellement de la dégradation des végétaux et des animaux dans l'horizon de surface. En effet le lessivage par les solutions de sols faiblement chargées en éléments permet de solubiliser une partie importante de matière organique contenue dans la litière. Quand la solution arrive en contact avec l'horizon A du sol, la matière organique forme des complexes avec le fer et l'aluminium qui sont ensuite adsorbés sur des particules argileuses ou/et des oxydes de fer et manganèse (horizon B). Ce phénomène de podzolisation des sols permet d'expliquer la décroissance de la teneur en COD dans les solutions de sols avec la profondeur (Figure 3). De plus, peut s'ajouter l'activité microbologique qui dégrade et transforme la matière organique (horizon C).

Wallis et al. (1981), David et Driscoll (1984), McDowell et Wood (1984), Cronan et Aiken (1985), Dambrine (1985) ; McDowell et Likens (1988) et Vance et David (1991) ont mesuré la concentration en COD dans différentes solutions de sols, et ont pu observer que celle-ci diminuait avec la profondeur. McDowell et Wood (1984) ont montré que la coprécipitation de la matière organique avec le fer était responsable de la diminution de la teneur en COD dans l'horizon B d'un sol podzolique (New Hampshire, Etats-Unis). Cronan et Aiken (1985) ont observé que les solutions de sols (Adirondack, Etats-Unis) prélevées en été (15 juin - 15 octobre) étaient largement plus concentrées en matière organique que celles prélevées en hiver, ce qui est probablement le résultat d'une activité biologique au ralenti en hiver. De plus, les solutions de sols prélevées sous des conifères sont pratiquement deux fois plus riches en COD que celles prélevées sous des feuillus, quelque soit la saison. Enfin ils ont montré que les variations des teneurs en COD sont très importantes en surface (horizon O/A), et dépendent de la quantité d'eau drainée, alors qu'elles sont faibles en profondeur (horizon B).

1.1.2. NATURE ET STRUCTURE

1.1.2.1. Fonctions organiques

Les composés organiques peuvent être classés selon leur capacité à donner ou accepter des protons, c'est-à-dire selon leur comportement acide, basique ou neutre. Dans le Tableau 1, les principales fonctions organiques qui sont présentes dans la matière organique naturelle dissoute, sont regroupées selon ce critère.

Parmi les fonctions acides, les groupes carboxyliques sont les plus représentés, avec ensuite les groupes phénoliques. En fait, environ 90 % du COD contient des fonctions carboxyliques ou phénoliques. En ce qui concerne les fonctions neutres, les alcools sont très répandus, en particulier parmi les carbohydrates et les sucres. Enfin les fonctions amines et amides sont présentes dans les acides aminés, les peptides et les protéines. Toutes ces fonctions contribuent largement à la solubilité de la matière organique. En effet, la présence importante d'atomes d'oxygène et d'azote dans les molécules organiques, en particulier sous forme de groupes fonctionnels à caractère acide ou basique, a pour effet d'augmenter la solubilité de la matière organique dissoute dans les eaux de surface. Ceci est en partie dû à l'électronégativité de ces atomes, à la possibilité de former des liaisons hydrogène avec l'eau et à la dissociation des fonctions acides et basiques selon le pH. Par conséquent, si les groupes fonctionnels sont classés selon leur solubilité, il apparaît que les carboxylates (forme anionique des acides carboxyliques) sont environ 1000 fois plus solubles que les acides carboxyliques (non dissociés), les alcools, les amines et les cétones. Les fonctions acides ou basiques mentionnées dans le Tableau 1, ont un caractère acide ou basique plus ou moins fort, c'est à dire qu'il existe un équilibre entre les formes dissociées et les formes non dissociées des molécules organiques et que cet équilibre varie en fonction du pH, contrairement aux acides forts, comme l'acide chlorhydrique, où les ions chlorures sont toujours dissociés des protons, quelque soit le pH. La dépendance avec le pH de la dissociation des acides et des bases faibles fait que la plus grande part des fonctions carboxyliques et seulement une faible partie des fonctions phénoliques sont sous forme anionique, au pH des eaux de surface (entre pH 4 et 8). Par contre les fonctions amines ou amides sont généralement protonées dans les eaux de surface. Comme ces derniers composés sont minoritaires, la charge de la matière organique dissoute est le plus souvent négative. Ainsi les eaux de surface contenant de la matière organique dissoute sont caractérisées par la présence d'anions organiques. Les réactions chimiques dans lesquelles sont impliqués les anions organiques sont d'une part des réactions acido-basiques, et d'autre part des réactions de complexation et d'adsorption. Une des conséquences directes pour le milieu naturel est la libération de protons et d'anions au pouvoir complexant plus ou moins important, ce qui peut contribuer, par exemple, aux processus d'altération des sols.

Tableau 1 : Inventaire des principales fonctions chimiques présentes dans la matière organique dissoute dans le milieu naturel

Groupes fonctionnels	Formule chimique
Acides	
acide carboxylique	R-COOH
acide phénolique	Ar-OH
acide énoïque	R-CH=CH-OH
quinone	Ar=O
Neutres	
alcool	R-CH ₂ -OH
éther	R-CH ₂ -O-CH ₂ -R
cétone	R-C=O(-R)
aldéhyde	R-C=O(-H)
ester	R-C=O(-OR)
Basiques	
amine	R-CH ₂ -NH ₂
amide	R-C=O(-NH-R)

R : chaîne aliphatique, Ar : cycle aromatique

Les composés principaux qui se trouvent dans le milieu naturel sont par ordre d'abondance, les substances humiques (constituées d'acides fulviques, d'acides humiques), les acides hydrophiles et les molécules simples telles que les carbohydrates, les acides carboxyliques de faible poids moléculaire, les acides aminés et les hydrocarbures (Figure 4). Les acides carboxyliques de faible poids moléculaire, tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide succinique, l'acide lactique et l'acide citrique, ont été identifiés dans des précipitations hors couvert forestier, traitées au chloroforme juste après le prélèvement d'une pluie (Galloway et al., 1982 ; Keene et al., 1983 ; Likens et al., 1983 ; Bachman et Peden, 1987). Ces acides, ainsi que les acides aminés et les carbohydrates, étant assimilables par les plantes ou biodégradables rapidement, leurs concentrations dans les eaux de surface sont généralement faibles, à l'exception des précipitations. De plus, certaines familles de molécules organiques caractéristiques ont pu être identifiées dans les eaux de surface, comme les lignines, les terpènes, les tannins, les stéroïdes, les dérivés de la chlorophylle etc.

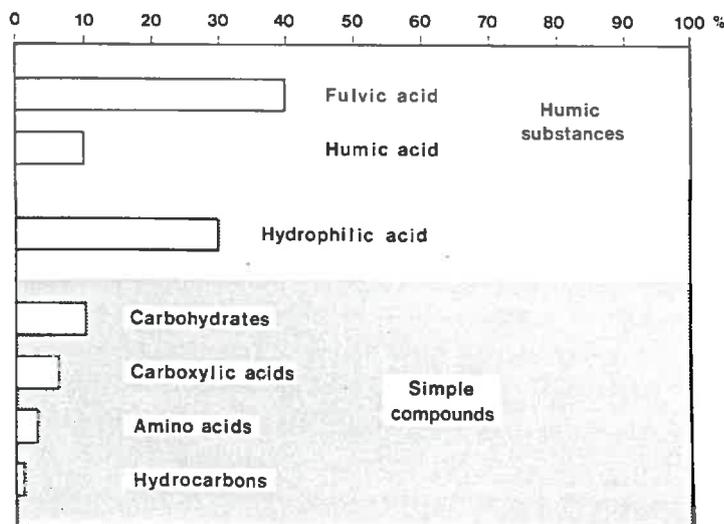
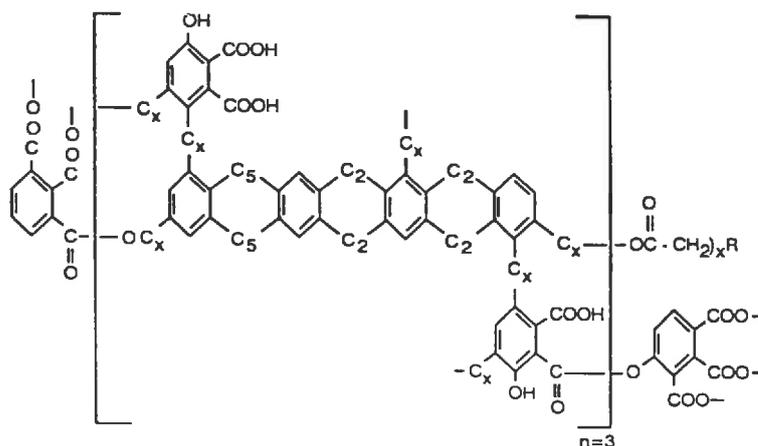


Figure 4 : Histogramme de distribution de la matière organique dissoute dans une eau de rivière moyenne (contenant 5 mg/l de COD), d'après Thurman (1985)

1.1.2.2. Les substances humiques

Par définition, les substances humiques sont les composés acides, colorés (jaune - brun), qui sont isolés de la phase aqueuse par adsorption sur des résines XAD et des résines échangeuses d'anions faibles, ou par une procédure comparable (Thurman, 1985). Ces substances sont non volatiles et ont des poids moléculaires variant entre 500 et 5000 g/mol. La composition élémentaire des substances humiques est environ de 50 % de carbone, 4-5 % d'hydrogène, 35-40 % d'oxygène et 1 % d'azote. Comme ces substances sont des macromolécules polyfonctionnelles, tous les types de fonctions sont représentés, en proportion plus ou moins importante (Figure 5). La structure complexe de ces macromolécules est d'ailleurs difficile à déterminer, même à l'aide des techniques spectroscopiques (voir chapitre 2, § 2.1.2.). De plus, ces substances humiques représentent une proportion élevée du carbone organique dissous (50 à 70 %). Ainsi, la forte densité de fonctions acides associées à ces molécules, fait que les substances humiques contrôlent les propriétés acido-basiques de la matière organique dissoute dans les eaux de surface. De cette polyfonctionnalité, il apparaît aussi, que ces molécules organiques peuvent être très réactives vis à vis de la complexation de métaux, du fait de la présence de groupes chélatants (deux fonctions carboxyliques sur des carbones voisins, par exemple).

a) Acide humique



b) Acide fulvique

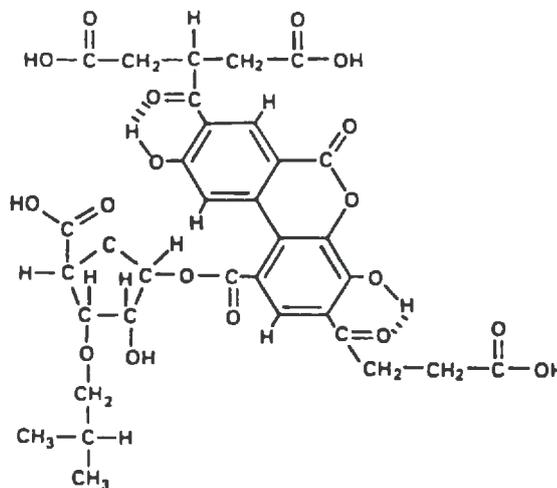


Figure 5 : Exemple de structure hypothétique d'un acide humique et d'un acide fulvique, d'après Stevenson (1994)

Les substances humiques peuvent être divisées en acides fulviques et acides humiques. Les substances humiques qui précipitent à pH 1 sont appelées acides humiques et celles qui restent en solution, les acides fulviques. En général, les acides fulviques sont plus solubles dans l'eau, car ils contiennent plus de groupes carboxyliques, phénoliques et alcooliques, et ont des poids moléculaires plus faibles (800 à 2000 g/mol). Les acides humiques ont par contre des poids moléculaires souvent supérieurs à 2000 g/mol et sont majoritairement sous forme colloïdale. De plus ces acides humiques sont parfois associés aux argiles et aux oxydes de fer et d'aluminium. La combinaison entre un poids moléculaire plus élevé, un nombre de groupes fonctionnels moins dense par unité de carbone, et les interactions avec les argiles et oxydes, font que ces acides humiques précipitent en milieu acide. Cependant, la séparation entre les deux familles d'acides n'est qu'arbitraire, car il peut arriver que des acides fulviques coprécipitent avec des acides humiques à pH 1.

Les substances humiques sont isolées de la phase aqueuse et concentrées par adsorption sur une résine de type XAD. Cette résine est un polymère organique non ionique et faiblement polaire, qui adsorbe la matière organique via la formation de liaisons hydrophobes de type Van der Waals. Les acides hydrophobes, c'est-à-dire les composés désorbés au moyen d'une solution de soude 0.1 N, comprennent les substances humiques. Les acides hydrophiles, par définition, sont donc les acides non adsorbés sur cette résine. Ces acides hydrophiles sont composés d'un mélange de molécules organiques tels que de simples acides organiques (comme l'acide acétique, l'acide oxalique etc.) et des acides plus complexes contenant plusieurs fonctions acides (carboxyliques, phénoliques et alcooliques). Ces acides peuvent être isolés de la fraction des composés hydrophiles, à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faibles. En utilisant les propriétés hydrophobes et acido-basiques des composés organiques, Leenheer et Huffman (1976) et Leenheer (1981) ont proposé de les classer en 6 catégories : (i) les acides et (ii) les bases hydrophobes, c'est-à-dire les composés organiques désorbés de la résine XAD par de la soude et de l'acide respectivement ; (iii) les molécules neutres hydrophobes, c'est-à-dire les composés qui restent adsorbés sur la résine XAD après l'éluion de soude et d'acide ; (iv) les acides et (v) les bases hydrophiles, déterminés par l'adsorption sur des résines anioniques et cationiques échangeuses d'ions respectivement (une fois les composés hydrophobes éliminés de l'échantillon) ; et finalement (vi) les composés neutres hydrophiles, c'est-à-dire ceux qui restent en solution après le passage sur les trois types de résines (pour plus de détails sur les procédures pour fractionner et isoler ces composés, voir chapitre 2, § 2.2.).

1.2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE

1.2.1. PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUES DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

1.2.1.1. Rôle de la matière organique dans l'acidification des eaux de surface

Les premières études sur l'acidification des lacs et des ruisseaux de régions sensibles ont montré que les dépôts atmosphériques acides étaient largement responsables des diminutions de pH et d'alcalinité observées. Henriksen (1980) a montré qu'une caractéristique commune des eaux de surface acidifiées était le remplacement des bicarbonates par les sulfates, et donc une baisse de l'alcalinité sans changement de concentrations en calcium et magnésium. Par exemple, si les analyses chimiques de lacs suédois échantillonnés en 1935 sont comparées à celles obtenues sur les mêmes lacs, mais cette fois échantillonnés en 1974, il apparaît que les concentrations en cations n'ont pratiquement pas évoluées, alors que les bicarbonates ont été remplacés intégralement par les sulfates, dont la concentration a été multipliée par 3 à 4 fois. Henriksen (1980) a proposé un postulat à partir de cette observation : l'acidification des eaux de surface est un processus continu, analogue au titrage d'une solution de bicarbonates par de l'acide sulfurique, l'altération des roches fournissant les bicarbonates, et l'atmosphère via les précipitations et les dépôts secs, l'acide sulfurique. Une des conséquences de l'acidification des ruisseaux et des lacs est la disparition des poissons due à la quantité importante d'aluminium dissous (Driscoll et al., 1980, Henriksen, 1988b ; Probst et al., 1990a). Comme les oxydes de soufre et d'azote peuvent être transportés et déposés loin des sites d'émission,

sur des zones géographiques relativement étendues, les politiques de réduction des émissions ne sont pas suffisantes pour enrayer le phénomène d'acidification. En effet, la connaissance des mécanismes d'acidification (un historique des recherches scientifiques réalisées sur l'acidification des eaux de surface est présenté par Gorham, 1989) ainsi que le développement de modèles permettant de prédire l'évolution de paramètres tels que le pH et l'alcalinité des eaux de surface, sont nécessaires pour restaurer la qualité des eaux de surface des régions sensibles.

Deux méthodes différentes existent pour estimer la réponse des eaux de surface à l'acidification. La première utilise une approche empirique par extrapolation à partir des données actuelles et de relations empiriques entre le pH et les concentrations en éléments des précipitations d'une part, et entre le pH, l'alcalinité et la teneur en sulfate des ruisseaux d'autre part (par exemple, Henriksen, 1988a). La deuxième méthode s'inspire de modèles hydrologiques et géochimiques pour établir des liens entre les dépôts atmosphériques et la composition chimique des eaux de surface. Christophersen et Seip (1982) ont développé un modèle permettant d'estimer le débit et les concentrations des éléments majeurs à l'exutoire d'un bassin versant du sud de la Norvège (Birkenes). Cette région de la Norvège reçoit des quantités importantes de dépôts atmosphériques acides et est relativement affectée par le processus d'acidification des eaux de surface. Le modèle a été calibré à partir des mesures d'entrées et de sorties sur le bassin, réalisées de 1973 à 1975, ainsi qu'à l'aide d'un modèle à deux réservoirs pour les mécanismes hydrologiques. Christophersen et Seip (1982) ont montré que la neutralisation des protons provenant des apports atmosphériques se faisait en deux étapes : la dissolution de la gibbsite dans le réservoir supérieur, puis l'altération des minéraux primaires dans le réservoir inférieur. Le modèle MAGIC (Cosby et al., 1985), utilise une approche simplifiée des processus géochimiques et hydrologiques. Il a été appliqué à un petit ruisseau, ce qui a permis de voir que l'alcalinité du ruisseau avait diminué de moitié depuis 140 ans. De plus la saturation en base du sol a légèrement baissé et le pH des solutions de sols est resté stable sur cette même période. Le principal effet de l'adsorption par le sol des sulfates est de retarder la réponse du bassin versant face à l'augmentation de dépôts atmosphériques acides. Le modèle a aussi été utilisé pour prédire la composition chimique du ruisseau à l'exutoire, suivant trois hypothèses (0, 50 et 100 % de réduction d'émission). Enfin, Wright et al. (1988) ont montré que l'acidification des sols et des ruisseaux était réversible. Pour cela, ils ont effectué des expériences sur des petits bassins versants pendant 3 à 4 ans : d'une part, deux bassins versants ont été acidifiés avec de l'acide sulfurique et un mélange d'acide sulfurique et nitrique, et d'autre part, les précipitations d'un bassin versant ont été purifiées. De plus, ces expériences ont permis d'acquérir des données qui sont utilisables pour calibrer des modèles de calcul tels que MAGIC.

Cependant, les études sur l'acidification des sols permettent de supposer que l'acidité minérale incidente n'est pas la seule acidité à considérer, et qu'il existe plusieurs sources de protons, dont les substances humiques, qui peuvent aussi être responsables de cette acidification. van Breemen et al. (1984) a montré qu'il était essentiel, lors de l'évaluation de l'acidification, de faire la différence entre les paramètres d'intensité, comme le pH, et les paramètres de capacité, comme l'alcalinité. L'acidification des sols est définie par une diminution de l'alcalinité, provoquée par une perte en cations basiques ou par l'ajout de composés acides. Les changements de l'alcalinité peuvent impliquer des phénomènes d'altération ou de formation de minéraux, ou encore des réactions d'adsorption et de désorption. Les différentes sources de protons sont : les dépôts atmosphériques acides, l'assimilation par la végétation de cations, la minéralisation des anions par la matière organique, la déprotonation d'acides faibles, les réactions d'oxydation, la précipitation de cations et l'altération minérale de composés anioniques. Si un sol neutralise complètement les apports de protons, alors les cations basiques sont soit assimilés par les plantes, soit exportés par l'eau circulant dans le sol vers le ruisseau. La source de protons la plus significative des écosystèmes, dont le taux d'acidification des sols est important (par exemple les sols calcaires), est la déprotonation du dioxyde de carbone. Par contre, la dissociation des acides organiques à des pH faibles (4-5) est la principale source de protons pour les sols podzoliques et les zones marécages. Cependant, le transport des anions organiques ne provoque une acidification uniquement si des cations basiques leur sont associés. Ainsi la présence d'acides organiques peut diminuer le pH sans pour autant avoir d'effet sur l'alcalinité. En effet, la matière organique dans les sols ne joue pas un rôle direct dans l'acidification des sols, mais agit plutôt comme un échangeur de cations. Pour les sols acides dont le taux d'acidification est faible ou modéré, les processus biologiques (comme la nitrification) peuvent être responsables d'une production non négligeable de protons. A ces différentes sources internes de protons s'ajoutent les dépôts atmosphériques acides dans certaines régions (Nord et Centre de l'Europe et Nord-Est des Etats-Unis). Pour les écosystèmes caractérisés par un taux d'acidification faible ou moyen, ces apports atmosphériques (secs ou humides) de protons peuvent devenir la source principale de protons. Une des conséquences de cet excès de protons est la libération d'aluminium sous forme inorganique, dans les sols et dans les

ruisseaux drainant ces sols. Probst et al. (1990b) ont montré que les différentes sources de protons des sols acides bruns des Vosges, dépendaient de la profondeur. Ainsi dans l'horizon O, la dissociation des acides organiques (COD environ de 20-40 ppm) est la principale source de protons, alors que dans les horizons minéraux, c'est la réaction de nitrification qui libère les protons. Un bilan sur un petit bassin versant des Vosges, montre que la source la plus importante de protons provient cependant des dépôts secs, et qu'environ la moitié de ces protons est neutralisée par la dissolution de composés alumineux. Krug et Frink (1983) ont montré d'autre part que les facteurs utilisés généralement pour classer les régions sensibles à l'acidification par les dépôts atmosphériques sont les mêmes facteurs responsables de l'acidification des sols (via les processus naturels de formation des sols). Ainsi l'acidification par les précipitations se superpose à l'acidification à long terme, provoquée par les changements d'utilisation des sols et de type de végétation. Les relations entre le sol, la roche mère et la végétation ont aussi été étudiées par Probst et al. (1990a et 1995) sur des bassins versants recevant des précipitations acides (Vosges - France). Les résultats ont montré que les ruisseaux qui ont perdu la plus grande partie de leur alcalinité drainaient des bassins versants couverts de forêts d'épicéa ou de sapin alors que ceux drainant des bassins couverts de prairie étaient neutres ou basiques. De plus, les ruisseaux acides drainaient des zones où le substratum géologique ne peut neutraliser les apports acides (grès pauvres en cations basiques par exemple), alors que les ruisseaux plus alcalins drainaient des granites riches en plagioclases.

La controverse qui existe sur l'origine de l'acidification des ruisseaux et des lacs par les dépôts atmosphériques ou par les processus naturels, a été mise à jour depuis seulement une quinzaine d'années. En effet, lorsque l'analyse des sulfates n'a plus été réalisée par colorimétrie mais par chromatographie ionique, un déficit anionique a été observé pour certains échantillons, de l'ordre de 10 à 30 % (par exemple, Oliver et al., 1983 ; Eshleman et Hemond, 1985 ; Driscoll et al., 1989 ; Probst et al., 1992 ; Wilkinson et al., 1992 ; Kortelainen, 1993). Comme ce déficit était fortement lié à la teneur en carbone organique dissous, il a été attribué à la présence d'anions organiques. De plus, il a été montré que la surestimation de la teneur en sulfate déterminée par colorimétrie était le résultat d'interférences spectrales dues à certains anions organiques. Gorham et Detenbeck (1986) ont mesuré la teneur en sulfate dans des eaux marécageuses de concentration variable en COD. Ils ont comparé les résultats obtenus pour deux techniques différentes dont la chromatographie ionique. Ils ont montré que celle-ci donnait des résultats systématiquement plus faibles, et que la différence entre les résultats des deux méthodes était fortement corrélée à la couleur des échantillons et donc à la teneur en COD.

Il est alors apparu important dans les études qui ont suivies, de tenir compte des acides organiques, comme source naturelle de protons et comme espèces augmentant le pouvoir tampon des échantillons. Ainsi, par exemple, Kramer et Davies (1988) ont étudié l'influence de la matière organique sur le pH des eaux de surface. Ils ont montré que le pH des eaux de surface dont l'alcalinité est inférieure à 0.1 meq/l, devient acide ($\text{pH} < 5$) lorsque la teneur en COD augmente faiblement (jusqu'à 4 ppm). Cette tendance est aussi valable pour des eaux plus alcalines et pour des teneurs en COD plus importantes. Par contre pour des eaux très alcalines (environ 2 meq/l), le pH n'est pas influencé par la teneur croissante en COD. Cependant, la part des anions organiques peut être très variable, selon les échantillons considérés. En effet, la concentration en anions organiques dépend non seulement de la teneur en COD, mais aussi du pH. Par exemple, David et Vance (1991) ont montré que pour des lacs et des ruisseaux du Maine (Etats-Unis), les anions organiques représentaient environ 6 à 46 % des anions, et que dans certains cas les anions organiques dominaient.

Pour les eaux de surface pauvres en COD, le rôle des acides organiques reste négligeable, face à l'acidité minérale. Gorham et al. (1986) ont essayé de prédire le pH de différents lacs canadiens situés à proximité d'une station thermique, en fonction du COD, de la teneur en sulfates d'origine non marine et des teneurs en cations basiques (Ca d'une part et Na+K+Mg d'autre part). Le meilleur résultat a été obtenu avec le COD. Cependant la part de l'acidité minérale reste importante, malgré l'influence des acides organiques. En fait il semblerait que les dépôts atmosphériques aient accentué le phénomène d'acidification naturelle des lacs canadiens (Nova Scotia, Canada). Un autre exemple de la faible influence de la matière organique sont les lacs norvégiens. En effet, la Norvège reçoit des précipitations acides relativement importantes. Le pH moyen annuel est d'environ 4.3, et une partie du pays reçoit des précipitations dont le pH est inférieur à 4.7 (Henriksen et al., 1988). Une des conséquences de la récente acidification est la disparition des jeunes poissons dans les lacs et les ruisseaux. Une étude réalisée dans les années 1974 - 1977 a montré que de nombreux lacs étaient acides dans le sud de la Norvège. De plus, cette acidification a été reliée à la teneur en sulfates (relation empirique entre le pH des lacs et les dépôts de sulfates). En 1986, une nouvelle campagne a été menée afin d'établir une base de données chimiques et de l'état de la faune aquatique (poissons) avant la mise en oeuvre des réglementations visant à diminuer les émissions de soufre et d'azote. Les

cations basiques, produits dans les bassins versants par altération et par réaction d'échanges permettent de caractériser la sensibilité des milieux à l'acidification. Les sulfates sont considérés comme étant les premiers responsables de la récente acidification de eaux de surface. Les lacs dont le pH est inférieur à 5 sont dominés par les acides forts et l'aluminium, ceux dont le pH est compris entre 5 et 5.5 peuvent être influencés soit par les précipitations acides soit par les acides organiques. Enfin, les lacs dont le pH est compris entre 5.5 et 6 ont des faibles alcalinités certainement dues à un phénomène naturel (faible production d'alcalinité) ou à une perte en raison des apports acides. Finalement, ceux dont le pH est supérieur à 6 présentent des conditions normales pour les poissons. Cependant dans certaines régions (sous forêt, avec ou sans tourbières), quelques rares ruisseaux peuvent contenir des concentrations en substances humiques importantes. Cependant, plus de 60% des lacs prélevés avaient des teneurs inférieures à 2 ppm de COD, et plus de 90 % des teneurs en COD < 6 ppm. Ainsi la contribution de la matière organique à l'acidification des lacs norvégiens est négligeable.

L'alternance selon les saisons, entre la prédominance de l'acidité minérale et l'acidité organique, a été observée dans certains cas. Eshleman et Hemond (1985) ont montré que la concentration en anions organiques est importante en été et en automne et ne peut être négligée alors qu'en hiver et au printemps, les acides organiques n'ont aucune influence sur l'état d'équilibre des ruisseaux alimentant le bassin versant de Bickford (Massachusetts, Etats-Unis). De même, Kerekes et al. (1986a et 1986b) ont comparé l'origine de l'acidité de ruisseaux ayant la même teneur en calcium et recevant la même quantité de dépôts acides. La principale différence entre les ruisseaux étudiés est la teneur en matière organique dissoute (certains drainent des zones tourbeuses et marécageuses). Ainsi ils ont pu observer que la matière organique dissoute avait tendance à faire diminuer le pH des ruisseaux. De plus, les teneurs en sulfates et anions organiques présentent des évolutions saisonnières opposées. Les concentrations maximales respectives sont atteintes, pour les sulfates au printemps (débits importants des ruisseaux), et pour les anions organiques en été (période d'évaporation importante, niveau de nappe bas et débit des ruisseaux faibles). De plus ils ont observé une augmentation de l'alcalinité quand la teneur en anions organiques était maximale. Ainsi, une alternance des origines de l'acidité peut être mise en évidence pour les ruisseaux contenant de la matière organique dissoute. Howell (1989) a aussi étudié les variations saisonnières des teneurs en sulfates et en COD dans deux ruisseaux canadiens (Nova Scotia). Il a montré que pour l'un des ruisseaux, il y avait une alternance entre la domination des anions organiques (été - automne) et les sulfates (hiver - printemps), mais que pour l'autre ruisseau, ces variations étaient perturbées par le stockage important de sulfates dans le bassin versant et que le pH s'expliquait par le changement de la concentration en sulfates.

Lors de l'étude d'un grand nombre de lacs sur une région relativement grande en superficie, une dépendance géographique a pu être observée. Brakke et al. (1987) ont déterminé la part de l'acidité organique naturelle et celle de l'acidité minérale anthropique, pour des lacs norvégiens situés sur du granite. Le pH des lacs localisés dans le Sud peut s'expliquer principalement par la teneur en sulfates d'origine non marine, alors que le pH des lacs du Nord de la Norvège est dû à la teneur en COD. En fait, la différence de pH entre deux lacs contenant la même concentration en COD peut s'expliquer par la différence de concentration en sulfates non marin. Ainsi les acides organiques contribuent à l'acidité des lacs, mais pas forcément au récent problème d'acidification de ces lacs. Herlihy et al. (1991) ont de même classer différents ruisseaux des Etats de l'est des Etats-Unis selon leur acidité dominante. Ainsi, par exemple, les ruisseaux de Floride sont principalement acides du fait de la présence de matière organique. Enfin, Wilkinson et al. (1992) ont montré que les lacs québécois étaient caractérisés par des déficits anioniques importants. Ils ont testé différents modèles pour estimer la concentration en anions organiques et ils ont pu comparer leur validité en intégrant ces anions organiques dans le calcul du bilan ionique. De plus ces auteurs ont mis en évidence la dominance des anions organiques par rapport aux sulfates pour le Nord du Québec (Labrador), quelque soit le pH des lacs. Par contre dans le sud, ce sont les sulfates qui sont prédominants, pour les mêmes valeurs de pH.

Les études scientifiques concernant des eaux de surface riches en matière organique dissoute ont mis en évidence l'importance et le rôle que ces substances pouvaient avoir quant à l'état d'équilibre chimique des eaux. Kahl et al. (1989) ont estimé les rôles relatifs des acides organiques et des acides minéraux à l'état d'équilibre acido-basique des lacs du Maine (Etats-Unis). La région du Maine est cependant caractérisée par un faible taux de lacs acides mais un grand nombre de lacs sensibles. De plus cette région reçoit des précipitations acides. Ces auteurs ont montré que les lacs de hautes altitudes sont largement dominés par l'acidité minérale et que, par contre, les tourbières ont une acidité dominante naturelle organique. De plus ils ont mis en évidence le lien entre la teneur en COD et l'origine de l'acidité : pour des teneurs entre 5 et 30 ppm, les lacs sont soit dominés par une acidité

naturelle, soit une acidité anthropique ; par contre pour des teneurs supérieures à 30 ppm, les lacs sont en majorité naturellement acides. Lam et al. (1989) ont développé un système mathématique (RAISON) afin d'extrapoler pour une région, et sur une période définie, les valeurs des paramètres caractérisant l'acidification (pH, alcalinité), à partir de données ponctuelles. Ce modèle a ensuite été appliqué à des lacs canadiens (Nova Scotia), contenant de la matière organique dissoute. Dans un premier temps, la contribution des acides organiques à l'acidité des lacs n'a pas été considérée. Les résultats ainsi obtenus ont été comparés avec ceux obtenus pour des lacs du sud du Québec ne contenant pas de COD. Dans un deuxième temps, les auteurs ont montré qu'une meilleure adéquation entre l'alcalinité calculée et l'alcalinité observée était obtenue quand la teneur en anions organiques était prise en compte dans le modèle mathématique. Kortelainen et al. (1989) et Kortelainen et Mannio (1990) ont estimé la part de l'acidité organique dans les lacs finnois. Le pH de ces lacs reflète les différentes interactions entre la sensibilité (c'est-à-dire la quantité de cations basiques), les dépôts atmosphériques (via la concentration en sulfates d'origine non marine) et la teneur en anions organiques présents (COD). Ainsi, 27 % des lacs sont dominés par les sulfates, 31 % par les bicarbonates et 42 % par les anions organiques, ces derniers étant situés dans le centre de la Finlande où les tourbières sont concentrées. Ces auteurs ont aussi montré que les anions organiques étaient les anions dominants pour les lacs dont le pH est inférieur à 6,5, et que la contribution des anions organiques augmentait pour des pH décroissants et que celle en sulfates suivait la même tendance, mais de manière moins forte. Kortelainen et Saukkonen (1995) ont aussi étudié le rapport entre acidité organique et acidité minérale pour 21 ruisseaux de bassins versants, et ils ont montré que 18 de ces ruisseaux étaient dominés par les anions organiques, non seulement en automne mais aussi au printemps où les teneurs en sulfates sont maximales. En comparaison avec les autres études sur l'acidification naturelle et anthropique, la contribution en anions organiques pour les lacs et les ruisseaux finnois est relativement importante. Ceci peut être dû à la forte proportion de zones tourbeuses en Finlande, en particulier dans le centre du pays. Hemond (1990b) et Bishop et al. (1994) ont montré que la matière organique dissoute dans les ruisseaux provenait principalement du drainage de zones tourbeuses et marécageuses. Enfin, les acides organiques ont été incorporés dans les modèles d'acidification, comme ILWAS (Gherini et al., 1985) et MAGIC (Cosby et al., 1995), afin de mieux prédire le pH des eaux de surface contenant des quantités variables de matière organique.

Une pratique courante de la politique environnementale de la Suède est de considérer les eaux de surface acides comme étant le résultat d'une acidification par dépôts atmosphériques acides, et par conséquent aptes à subir un chaulage (Bishop, 1991 et 1995). Cette approche de la gestion de l'acidité des eaux de surface provient d'une mauvaise compréhension des phénomènes d'acidification, car les études ont principalement été réalisées sur des eaux pauvres en matière organique (cas des lacs et ruisseaux du sud de la Suède). Bishop (1995) a montré que certains ruisseaux du Nord de la Suède (Västerbotten) étaient acides en raison des dépôts atmosphériques acides, et que d'autres ruisseaux étaient naturellement acides. En effet, le COD permet de mieux prédire le pH des ruisseaux que la teneur en sulfates (il n'existe pas de relation entre les concentrations en sulfates et en protons). Bishop (1995) a mis en évidence la neutralisation rapide d'une part des apports acides, et d'autre part, le drainage des ruisseaux de zones très riches en matière organique. Le pH du ruisseau à l'exutoire du bassin versant est donc le résultat, non pas d'une mauvaise neutralisation des apports atmosphériques, mais de la dissolution d'acides organiques. De plus, il a montré que la chute d'alcalinité observée à la fonte des neiges était due principalement au phénomène de dilution, et que les acides organiques abaissent le pH d'autant plus que les eaux sont diluées (faibles valeurs de l'alcalinité).

La connaissance du comportement acido-basique de la matière organique dissoute apparaît donc comme nécessaire, dès que la teneur en COD est significative. Ainsi Bishop (1995) a montré que la politique de chaulage engagée par le gouvernement suédois sur les critères d'acidité tels que le pH et l'alcalinité, pouvait conduire à des aberrations, en particulier dans le nord du pays où les lacs sont naturellement acides.

1.2.1.2. Concentration en anions organiques dans les eaux de surface

1.2.1.2.1. Constantes d'acidité de la matière organique

La force des acides est en général caractérisée par la constante de la réaction d'équilibre entre la forme dissociée et la forme non dissociée :



La constante d'équilibre associée à ce type de réaction est :

$$K_a = [A^-] [H^+] / [AH] \quad (1)$$

K_a est appelée constante de dissociation acide. Quand la réaction est totale, c'est à dire quand l'acide est entièrement dissocié, alors K_a est largement supérieur à 1. C'est le cas des acides dits forts tels que l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique. Par contre quand le pK_a ($-\log K_a$) d'un acide est compris entre 0 et 14, il est dit faible, car partiellement dissocié dans l'eau. L'acide acétique, par exemple, a un pK_a de 4.75, et l'acide carbonique un pK_a de 6.33. Selon les valeurs du pK_a des acides faibles, un classement des couples acido-basiques peut être réalisé, permettant de comparer leur acidité relative. Ainsi l'acide acétique est "plus fort" que l'acide carbonique car son pK_a est plus petit, le pK_a des acides forts étant nul ou négatif.

Il est possible de connaître facilement la fraction d'acide sous forme anionique dans un système aqueux dilués (les activités et les concentrations des différentes espèces chimiques étant équivalentes), à partir de son pK_a et du pH du système :

$$\text{Si } \alpha = [A^-] / ([AH] + [A^-]) \quad (2)$$

$$\text{alors } \text{pH} = pK_a - \log ((1-\alpha)/\alpha) \quad (3)$$

Ce qui veut dire que pour $\text{pH} = pK_a + 2$, environ 99% de l'acide considéré est sous forme anionique et par contre, que pour $\text{pH} = pK_a - 2$, seulement 1 % est sous forme anionique. Enfin, si le pH est égal au pK_a , alors 50% de l'acide est sous forme anionique.

De cette propriété fondamentale, il apparaît que la concentration en anions organiques est largement dépendante de la force des acides présents dans la matière organique naturelle. La nature des fonctions acides, leur nombre par unité de carbone et leur position sont les facteurs principaux déterminant le pK_a moyen des molécules organiques. Ainsi, pour les fonctions carboxyliques, le pK_a peut varier entre 1 et 8, selon que le groupe carboxylique est rattaché à une chaîne carbonée ou à cycle aromatique, que deux groupes carboxyliques sont en position α sur une chaîne carbonée ou en position ortho sur un cycle aromatique (Figure 6). De même, les pK_a des acides phénoliques varient entre 7 et 13. En raison des domaines relativement bien distincts de ces deux types d'acides, les acides carboxyliques sont souvent considérés comme les acides organiques forts, et les acides phénoliques comme les acides organiques faibles.

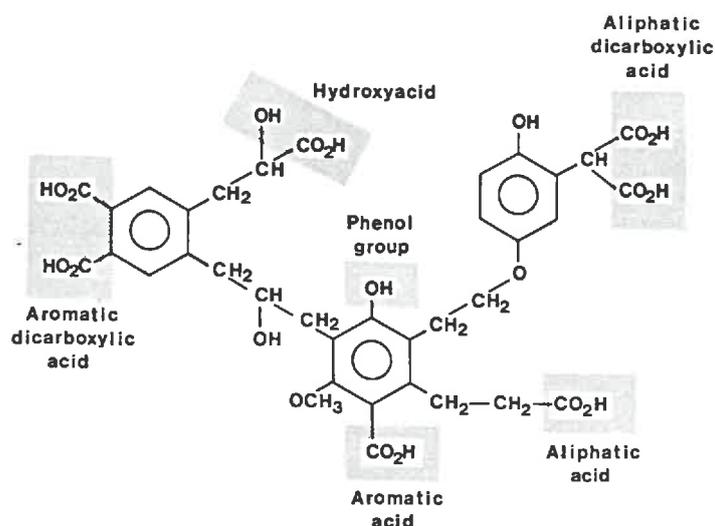


Figure 6 : Exemple de différents types de fonctions carboxyliques, d'après Thurman (1985)

La détermination des propriétés acido-basiques de la matière organique repose sur l'évaluation de plusieurs paramètres comme la densité de fonctions acides (carboxyliques et phénoliques) et leurs constantes d'acidité associées. Perdue et al. (1984) ont construit des histogrammes de distribution des constantes d'acidité d'un grand nombre d'acides organiques connus, soit 409 d'acides carboxyliques et 95 d'acides phénoliques et 63 autres (Figure 7). De ces

diagrammes, il apparaît que la majorité des acides carboxyliques ont un pK_a entre 3 et 5, et que les acides phénoliques ont un pK_a moyen de 10. L'allure des histogrammes permet aussi de supposer que la distribution des constantes d'acidité est continue, de pK_a 1 à 13. Ces auteurs ont aussi modélisé la distribution des fonctions acides des substances humiques aquatiques, à partir des données de titrage, par une loi de Gauss bimodale. Les maxima de cette courbe sont respectivement 3.7 et 12.5, ce qui est en bon accord avec les histogrammes de la Figure 7.

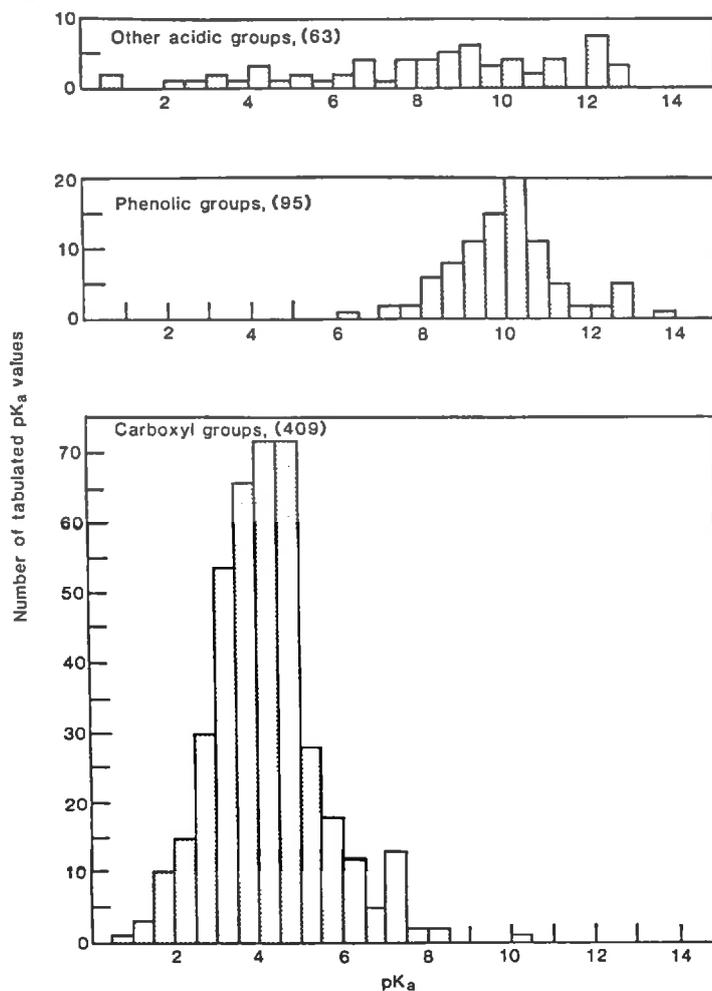


Figure 7 : Histogrammes de distribution des pK_a d'acides organiques connus (de bas en haut, carboxyliques, phénoliques et autres), d'après Perdue (1985)

Plusieurs autres types de modèles mathématiques sont utilisés pour décrire la distribution complexe des fonctions acides des substances humiques et rendre compte des effets statistiques, des interactions électrostatiques et des phénomènes de délocalisation (Perdue, 1985 et 1990). Cependant, selon le but recherché, un simple modèle assimilant toutes les fonctions acides à des acides monoprotiques peut être utilisé. Perdue et al. (1984) ont montré qu'il n'était pas possible de faire la différence, à partir seulement des données de titrage, entre un acide hexaprotique et 6 acides monoprotiques ayant les mêmes constantes d'acidités. Une constante apparente moyenne peut être calculée et estimée à partir de données de titrage, si un mélange d'acides monoprotiques est considéré (Gamble, 1970 et 1972). En fait la constante d'acidité moyenne est une moyenne pondérée de plusieurs constantes d'acidité indépendantes. Gamble (1970) a posé comme hypothèse qu'une distribution continue de sites acides non identiques caractérise les substances humiques, et que la concentration stoechiométrique pour chaque classe de fonctions acides peut être déterminée indépendamment. Cependant comme il est difficile de séparer correctement les différents types de fonctions acides, seules les fonctions carboxyliques sont considérées. Kramer et al. (1990) ont proposé un modèle assez proche de celui de Gamble (1970), décrivant la distribution des constantes d'acidité comme un spectre discret d'affinité. Un calcul itératif à partir des données de titrage permet d'estimer la concentration associée à chaque constante d'acidité.

1.2.1.2.2. Estimation de la concentration en anions organiques

Il existe plusieurs méthodes pour calculer la concentration en anions organiques dans les eaux de surface. Trois d'entre elles seront brièvement développées dans les paragraphes suivants (voir pour plus de détails les chapitres 7 et 8).

✧ 1^{ère} méthode

La première des approches, s'appuie sur la technique développée par Gamble (1970, 1972) pour calculer les constantes de dissociation moyennes des acides organiques à partir des données de titrage basique. Ainsi, Oliver et al. (1983) ont déterminé l'acidité organique des acides humiques et fulviques isolés, entre autre, au moyen de résines XAD-8, ainsi que les valeurs des pK_a moyens. Ils ont de plus mis en évidence la relation qui existe entre ces pK_a et le pH des échantillons. Une relation empirique (équation du deuxième degré) permet donc de calculer simplement la constante d'acidité moyenne des substances humiques contenue dans des lacs, rivières etc. à partir du pH :

$$pK_a = a + b \text{ pH} + c \text{ pH}^2 \quad (4)$$

En utilisant un modèle monoprotique de dissociation des acides organiques, la concentration en anions organiques (ORG) peut être alors estimée :

$$\text{ORG } (\mu\text{eq/l}) = m \text{ COD (ppm)} \frac{10^{-pK_a}}{(10^{-pK_a} + 10^{-\text{pH}})} \quad (5)$$

Soit, avec pour densité de site $m = 10 \mu\text{eq/mg}$ de C et $a = 0.96$, $b = 0.90$ et $c = -0.039$:

$$\text{ORG } (\mu\text{eq/l}) = 10 \text{ COD (ppm)} / (1 + 10^{0.96-0.10\text{pH}-0.039\text{pH}^2}) \quad (6)$$

Vance et David (1991), David et Vance (1991), Kortelainen et al. (1992) et Kortelainen (1993), reprenant le principe de cette méthode, ont estimé la densité de site des acides hydrophobes et des acides hydrophiles dans les solutions de sols et les eaux de lacs et de ruisseaux (Maine, Etats-Unis), d'un lac expérimental en Suède et d'un grand nombre de lacs finnois respectivement.

✧ 2^{ème} méthode

Une deuxième méthode consiste à considérer la concentration en anions organiques comme étant égale à la différence entre la somme des cations et la somme des anions inorganiques, en eq/l :

$$\begin{aligned} \text{Bilan ionique} = & [\text{Na}] + [\text{K}] + 2[\text{Mg}] + 2[\text{Ca}] + [\text{NH}_4] + 2[\text{Fe}] + 2[\text{Mn}] + n[\text{Al}] + [\text{H}] \\ & - [\text{Cl}] - [\text{NO}_3] - 2[\text{SO}_4] - [\text{F}] - [\text{PO}_4] - [\text{HCO}_3] - [\text{CO}_3] - [\text{OH}] \end{aligned} \quad (7)$$

Une des principales difficultés rencontrées avec cette méthode est la détermination exacte de la teneur en bicarbonates. En effet, si l'alcalinité est utilisée pour estimer la concentration en bicarbonates et carbonates, une correction de la fraction non négligeable d'anions organiques titrés en mêmes temps est nécessaire. De plus, la teneur en bicarbonates et carbonates peut être aussi estimée à partir des données de pH, de concentration en carbone inorganique dissous (CID) et des constantes d'équilibres des différentes réactions acido-basiques. Dans les deux cas la détermination de la concentration en bicarbonates et carbonates est indirecte, et peut, par conséquent, être plus ou moins précise. Une autre difficulté est la valeur de la charge de l'aluminium, qui dépend fortement du pH de l'échantillon, ainsi que de sa complexation avec les substances humiques. D'après Sullivan et al. (1989), pour des eaux de surface faiblement concentrées, la charge moyenne est $n = 2$. Enfin, l'erreur associée à ce type de calcul est difficile à évaluer, du fait de la somme d'un nombre important de paramètres. A partir de la concentration en anions organiques, il est possible de calibrer des modèles empiriques afin de déterminer, par exemple, l'acidité organique totale (ou la densité de site de fonctions acides) et les constantes de dissociation associées à ces acides. Par exemple, Driscoll et al. (1989), Wilkinson et al. (1992), Kortelainen (1992) et Bishop (1996) ont recalculé partiellement (m) ou totalement (a, b, c et m) les paramètres du modèle de Oliver et al. (1983) en utilisant les valeurs du bilan ionique comme référence pour la concentration en anions organiques (équations 4 et 5).

✧ 3^{ème} méthode

La troisième approche est en fait une combinaison des deux autres. En effet, la concentration en anions organiques peut être estimée au moyen du bilan ionique, et l'acidité totale à partir de titrage

basique sur l'échantillon acidifié. Cependant, l'acidité organique mesurée doit être corrigée de la quantité d'anions organiques non protonés même en milieu acide. En effet ceux-ci ne peuvent pas être titrés par une base forte et peuvent conduire à une sous-estimation de l'acidité organique totale. Les constantes de dissociation moyennes sont alors obtenues facilement en utilisant un modèle monoprotique. Le problème majeur de cette méthode réside dans la mesure simultanée de l'acidité organique et des autres acides faibles présents en solution, comme l'ion ammonium, l'acide orthosilicique, l'acide phosphorique et les hydroxydes métalliques. De plus, l'acidité forte, calculée au moyen des fonctions de Gran, est surestimée en présence d'acides faibles dont les pK_a sont inférieurs à 5. Par conséquent, comme l'acidité totale est correctement déterminée, l'acidité faible est aussi sous-estimée. Glover et Webb (1979), Henriksen et Seip (1980), Kullberg et al. (1993) et Hruska et al. (1996) ont utilisé cette méthode pour caractériser la matière organique dissoute dans des ruisseaux norvégiens, écossais, suédois et tchèques.

Enfin, ces différentes méthodes utilisent toutes un modèle monoprotique pour la dissociation des acides organiques. Cependant, certains auteurs ont modélisé le comportement des acides organiques par des diacides ou des triacides (Kramer et Davies, 1988 ; Kramer et al., 1989 et 1990 ; Gherini et al., 1985 ; Cosby et al., 1995 ; Driscoll et al., 1994 ; Westin, 1994). Driscoll et al. (1994) ont comparé quatre modèles différents pour l'acidité de la matière organique naturelle : celui de Oliver et al. (1983), un modèle monoprotique, un autre diprotique et enfin un modèle triprotique. Les meilleurs résultats obtenus sont d'abord avec le modèle triprotique et ensuite avec celui de Oliver et al. (1983), les constantes d'acidité étant 2.6, 5.7 et 5.9 pour le modèle triprotique. Gherini et al. (1985) et Cosby et al. (1995) ont aussi utilisé un modèle triprotique ($pK_a = 4.0, 6.1$ et 9.3 dans le premier cas, et $pK_a = 2.1, 5.6$ et 7.0 dans le deuxième) pour les modèles d'acidification ILWAS et MAGIC respectivement. Les valeurs des constantes d'acidité employées dans les modèles MAGIC sont largement inspirées de celles utilisées par Driscoll et al. (1994). De plus, Les deux premières constantes d'acidité du modèle ILWAS sont voisines de celles de Driscoll et al. (1994), dans le cas de la modélisation diprotique ($pK_a = 4.0$ et 6.0). Kramer et Davies (1988) ont par contre utilisé une situation intermédiaire, avec une modélisation diprotique.

1.2.2. COMPLEXATION DES METAUX PAR LES ACIDES ORGANIQUES

Les substances humiques ont un fort pouvoir complexant en raison de la présence importante de fonctions acides telles que les groupes carboxyliques et phénoliques. Dans la littérature, plusieurs études ont déjà été réalisées et ont mis en évidence la complexation entre les substances humiques et les métaux comme Hg, Pb, Cd et Al (Nelson et Campbell, 1991). Comme la structure des substances humiques n'est pas entièrement connue, et comme ces substances sont caractérisées par un mélange de plusieurs composés organiques, les constantes thermodynamiques de leur complexation avec différents métaux sont relativement rares. Cependant, différents auteurs ont développés des relations empiriques permettant de déterminer la proportion d'un métal complexé par les substances humiques. Ainsi, Nilsson et Bergkvist (1983), Driscoll (1984 et 1985) et Driscoll et al. (1988) ont estimé la proportion d'aluminium monomérique complexé à la matière organique à l'aide de séparation sur résine échangeuse de cations et ont montré que cette fraction d'aluminium organique était proportionnelle à la teneur en COD des échantillons (coefficient compris entre 0.1 et 1.7 $\mu\text{eq/mg de C}$). De même, Tipping et al. (1998a) ont comparé la concentration en aluminium monomérique complexé à la matière organique mesurée pour différents échantillons naturels, à celle estimée au moyen d'une équation empirique de la forme :

$$[Al_{m\text{-org}}] = \alpha[HS] \{Al^{3+}\}^\beta \{H^+\}^\gamma \quad (8)$$

où [HS] est la teneur en substances humiques (en g) et où { } symbolise les activités des espèces.

D'autres auteurs, (Tipping et al., 1988b ; Tipping et Woof, 1990 ; Tipping et al., 1991), ont modélisé la complexation entre les substances humiques et les cations (aluminium, calcium et protons) au moyen de trois types de réactions chimiques. D'après Gamble et al. (1980), les fonctions acides des substances humiques peuvent être classées selon trois catégories : les fonctions carboxyliques fortes, de type I et II, dont la constante d'acidité associée (pK_a) est inférieure à 7, et les fonctions acides faibles, comprenant aussi bien des fonctions carboxyliques que phénoliques dont le pK_a est supérieur à 7 (Figure 8). Enfin, les constantes de complexation entre les métaux et les substances humiques sont généralement proches des constantes de complexation établies pour les ligands tels que les acides phtalique et salicylique, représentatifs des fonctions acides des substances humiques.

CHAPITRE 2 :

MATIERE ORGANIQUE NATURELLE : TECHNIQUES ANALYTIQUES

Ce chapitre concerne plus particulièrement l'aspect méthodologique et analytique appliqué à la matière organique naturelle. Ainsi, un aperçu des diverses techniques utilisées pour fractionner, concentrer, isoler et caractériser la matière organique dissoute dans les eaux de surface est d'abord présenté. Trois exemples de techniques analytiques appliquées aux eaux de surface, et en particulier aux eaux riches en matière organique sont abordés plus en détail car elles ont fait l'objet de développements au laboratoire dans le cadre de cette thèse (chapitres 3 et 4). Les techniques de séparation utilisant différentes résines (ioniques et hydrophobes) sont décrites et quelques procédures extraites de la littérature sont détaillées. Les techniques d'analyse des acides organiques de faibles poids moléculaires ainsi que quelques résultats concernant le milieu naturel sont ensuite présentés. Enfin, la détermination de l'alcalinité et des acidités faible et forte dans des échantillons naturels sont discutés.

2.1. TECHNIQUES ANALYTIQUES EMPLOYEES POUR FRACTIONNER ET CARACTERISER LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUE DANS LES EAUX DE SURFACE

2.1.1. SEPARATION, FRACTIONNEMENT ET CONCENTRATION

Les études concernant les substances humiques ont pendant longtemps été menées par des pédologues et la plupart des recherches ont été effectuées sur des substances extraites de sols ou de milieux tourbeux (Schnitzer et Khan, 1972 ; Stevenson, 1994). Depuis quelques années les techniques pour séparer et isoler les substances humiques provenant de différents milieux, comme les eaux de surface, ont été développées (Aiken, 1985). Cependant, en comparaison avec l'extraction des substances humiques des sols, l'obtention de quantités raisonnables de substances humiques aquatiques est souvent plus difficile du fait de leur très faible concentration dans les eaux naturelles. Enfin, les méthodes de séparation ne permettent pas de caractériser tous les composés organiques, elles ne s'appliquent qu'à des classes de composés spécifiques et un grand nombre de composés ne sont pas analysés (Leenheer et Huffman, 1976).

2.1.1.1. Matière organique dissoute et particulaire

La matière organique dans les milieux aqueux naturels peut être divisée en composés dissous et composés particuliers (voir chapitre 1). La séparation n'est définie que de manière opérationnelle,

car il existe en réalité un continuum de composés organiques (Thurman, 1985). La filtration à $0.45 \mu\text{m}$ a été adoptée arbitrairement pour séparer les composés dissous et particulaires. Cependant, le choix du type de filtre est relativement délicat. Il existe dans le commerce trois principaux types de filtre : les filtres à membranes en cellulose ou à base d'argent et les filtres en fibres de verre. Ces derniers ont l'avantage d'avoir de très bonnes caractéristiques de débit mais leur inconvénient majeur est que des particules de tailles supérieures à la taille nominale des pores définie ne sont pas retenues par le filtre alors que des particules de plus petites tailles que la taille nominale des pores peuvent être fixées sur le filtre. Les filtres à membrane ont des tailles de pores beaucoup plus uniformes et donc il est souvent préférable de les utiliser pour séparer correctement les composés dissous et particulaires. Les différences qui existent entre les membranes en cellulose et les membranes en argent, sont leur coût (économique et relativement cher respectivement), le débit de filtration (rapide et lent respectivement) et la rétention de certains composés organiques sur la matrice des filtres (importante et faible respectivement). Enfin, les filtres à membrane à base d'argent ont des propriétés bactéricides qui peuvent être utilisées afin de préserver les échantillons contenant des quantités importantes de matière organique dissoute (Aiken et al., 1985).

2.1.1.2. Méthodes de séparation de la matière organique dissoute

La caractérisation des composés organiques dissous dans les eaux de surface, et entre autres des substances humiques, nécessite de les concentrer et de les isoler des autres espèces. Depuis les 30 dernières années un grand nombre de méthodes de concentration ont été développées et testées, quant à leur efficacité, sur les substances humiques. Ces méthodes comprennent la distillation sous vide, la lyophilisation, la concentration par congélation, la précipitation en milieu acide, la coprécipitation avec un ion métallique, l'ultrafiltration, la filtration sur gel, l'osmose inverse, la dialyse, l'extraction liquide-liquide, l'électrophorèse et la chromatographie d'adsorption sur différents matériaux solides (alumine, Nylon et polyamide, charbon actif, résines échangeuses d'anions, résines hydrophobes de type XAD), etc. (Thurman et Malcolm, 1983 ; Thurman, 1985 ; Aiken, 1985).

Cependant, comme il n'existe pas de limite bien définie entre les substances humiques et les substances non humiques, il est parfois difficile d'obtenir des résultats cohérents en employant plusieurs méthodes parmi celles citées plus haut en ce qui concerne les substances humiques (Leenheer, 1985). En effet les substances humiques peuvent être associées à des composés organiques telles que les protéines et les polysaccharides (par le biais de liaisons covalentes, de liaisons hydrogènes ou d'interactions électrostatiques). Les conditions chimiques, dans lesquelles l'isolement et le fractionnement des composés organiques sont réalisés, déterminent le degré de séparation entre les substances humiques et les substances non humiques. Enfin, les procédures de fractionnement ne peuvent être complètement dissociées des procédures pour isoler la matière organique. Plusieurs essais ont été effectués pour appliquer les techniques chromatographiques classiques de fractionnement des hydrocarbures et des composés organiques mono fonctionnels aux substances humiques mais sans grand succès. De même, les techniques développées pour les biopolymères tels que les protéines et les polysaccharides, sont relativement insatisfaisantes, bien que déjà plus appropriées. Ceci est en fait dû à l'hétérogénéité des propriétés chimiques et physiques des substances humiques. Enfin, la complexité de ses substances humiques fait que lors de leur fractionnement, plusieurs mécanismes peuvent entrer en compétition, ce qui peut créer soit des interférences, soit des problèmes d'irréversibilité conduisant par conséquent à de faibles taux de recouvrement de ces substances. Cependant, quelques techniques de fractionnement sont caractérisées par un seul type de mécanisme, comme la chromatographie d'adsorption sur les résines échangeuses d'anions faibles ou sur les résines hydrophobes de type XAD.

Les résines macroporeuses échangeuses d'anions sont utilisées en routine pour éliminer la matière organique lors du traitement des eaux potables. Cette technique est relativement simple et les résines peuvent être facilement régénérées. Deux types de résines échangeuses d'anions sont communément utilisées pour isoler les substances humiques aqueuses : les résines fortes et les résines faibles, caractérisées respectivement par des groupes d'ions ammonium quaternaires et des groupes d'amines secondaires (Aiken, 1985). Cependant, dans le cas de la résine d'anions forts, cette adsorption est irréversible en raison de la très forte affinité de composés organiques tels que les phénols avec les ions ammonium quaternaires. De plus la matrice à base de divinylbenzène polystyrène peut parfois causer des problèmes d'élution. Enfin, les anions inorganiques sont aussi adsorbés sur ce type de résine échangeuse d'anions, ce qui fait que cette résine n'est pas conseillée pour isoler les anions organiques. Par opposition, les résines échangeuses d'anions faibles, du fait de leur matrice plus polaire (polycondensation du phénol et du formaldéhyde) sont caractérisées par une

désorption efficace (mécanisme d'exclusion ionique) et les anions inorganiques ne sont pas retenus sur ces résines. La résine Duolite A-7 présente des caractéristiques d'élution excellentes et permet d'obtenir des taux de recouvrement des acides organiques de l'ordre de 100 % (Leenheer, 1981).

L'adsorption sur les résines hydrophobes de type XAD permet d'isoler et de concentrer les substances humiques, ou plus généralement les composés hydrophobes. Ces résines se distinguent des adsorbants comme l'alumine, le charbon, le Nylon par leurs capacités élevées d'adsorption ainsi que leur facilité d'élution (Aiken, 1985). Cependant, la contamination de l'échantillon par des résidus de polymère est un des inconvénients majeurs rencontrés lors de leur utilisation. Ce phénomène peut être minimisé en effectuant une extraction intensive en continu avec différents solvants organiques (au moyen d'un Soxhlet). Le principe de la séparation repose sur l'effet hydrophobe. Le squelette carboné des composés organiques s'adsorbe sur la résine (liaisons de type Van der Waals), alors que les groupes fonctionnels polaires (hydroxyles et carboxyliques) s'orientent vers la phase aqueuse, permettant leur désorption (Thurman et Malcolm, 1983). L'adsorption sur ces résines est donc déterminée par la solubilité en milieux aqueux de chaque composé organique et par le pH de la solution (Thurman et al., 1978). Cette méthode ne permet d'isoler qu'une partie des composés organiques dissous dans les eaux de surface. Les composés qui contiennent un grand nombre de groupes fonctionnels polaires (1 pour 3 atomes de C) sont trop hydrophiles pour être adsorbés sur la résine hydrophobe de type XAD. Une résine échangeuse d'anions faibles est souvent utilisée pour les isoler.

Comme il n'existe pas de procédure permettant de séparer les substances humiques en constituants purs, les procédures classiques de fractionnement permettent seulement de séparer les substances humiques en groupes de composés plus homogènes définis opérationnellement selon le mécanisme impliqué dans la procédure. Un exemple est la séparation des composés organiques en composés hydrophobes acides, basiques et neutres et en composés hydrophiles acides, basiques et neutres (Leenheer et Huffman, 1976). Cependant, ce fractionnement ne permet de séparer les composés organiques que selon leurs groupes fonctionnels dominants. Ainsi, par exemple, les acides carboxyliques et les amines ayant au minimum 9 atomes de carbone par fonction sont contenus dans la fraction des composés hydrophobes neutres. Par conséquent, des procédures supplémentaires qui utilisent différentes formes de chromatographies peuvent conduire à obtenir des sous fractions de plus en plus homogènes.

2.1.1.3. Exemple de combinaison de méthodes

Afin de rendre plus efficace la concentration, la séparation et le fractionnement des composés organiques il est souvent intéressant d'utiliser plusieurs techniques (Aiken et al., 1985). Par exemple, la méthode recommandée par la Société Internationale des Substances Humiques (IHSS) pour isoler et fractionner la matière organique dissoute repose sur l'utilisation des résines macroporeuses non ioniques, comme les résines Amberlite XAD (Frimmel, 1990). La procédure proposée comporte une première étape de séparation de la matière dissoute et particulaire (filtration à 0.45 μm). La deuxième étape consiste à adsorber l'échantillon acidifié (à pH 2, avec de l'acide chlorhydrique) puis à désorber les composés acides organiques (avec de la soude à pH 13). Cette étape est de loin la plus délicate car elle peut engendrer des artefacts incontrôlables. Comme les résultats obtenus pour différents échantillons naturels sont relativement similaires, il est possible de se demander si ceci n'est pas dû à la procédure en elle-même. La troisième étape permet de protoner les acides organiques à l'aide d'une résine échangeuse de cations et enfin, la dernière étape correspond à la lyophilisation des acides organiques protonés. Cette méthode a permis d'obtenir des matériaux standards et de référence pour des eaux de surfaces spécifiques, ce qui rend les études inter laboratoires possibles.

Il existe de nombreuses procédures de séparation de la matière organique, les plus utilisées étant celles de Thurman et Malcolm (1981) et Leenheer (1981). Elles sont relativement complexes, selon qu'il est nécessaire d'obtenir des quantités suffisantes d'acides humiques et d'acides fulviques ou d'acides hydrophobes et hydrophiles (voir § 2.2.).

2.1.2. CARACTERISATION STRUCTURALE

Les différentes approches pour caractériser les acides organiques provenant de milieux aqueux sont résumées dans la Figure 9.

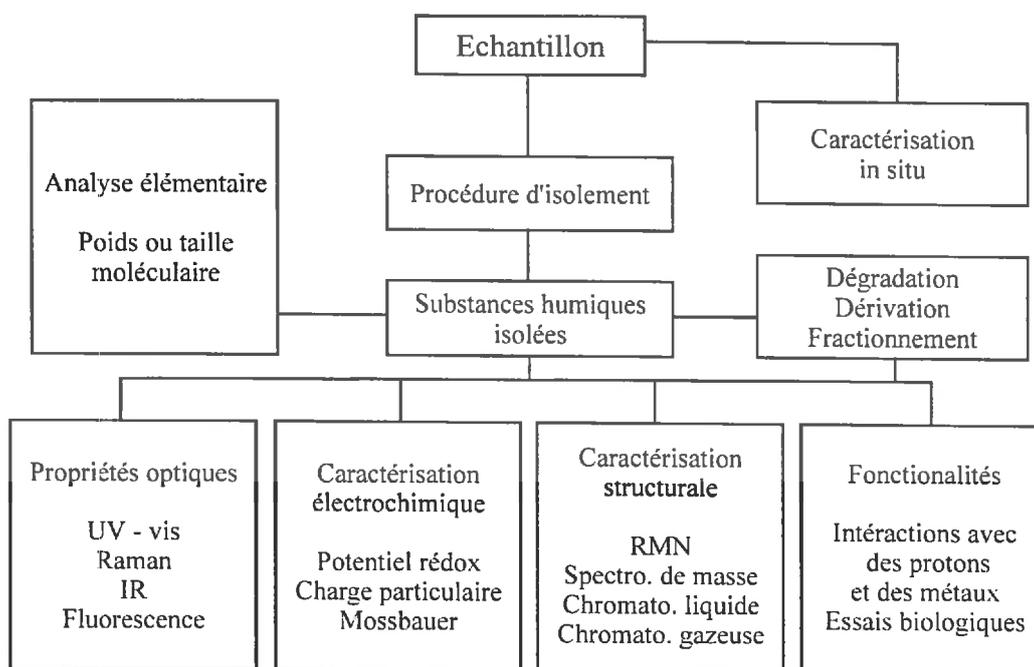


Figure 9 : Techniques de caractérisation de la matière organique dissoute. Cas particulier des substances humiques (d'après Frimmel, 1990)

2.1.2.1. Analyse élémentaire

Comme la structure des substances humiques reste relativement inconnue, il est souvent intéressant de déterminer la composition élémentaire de ces substances. Ceci nécessite d'avoir au moins environ 100 mg de matière sèche, contenant un minimum de résidus inorganiques (moins de 2 %). Généralement la quantité d'oxygène contenue est déterminée par différence et par conséquent est caractérisée par la plus grande incertitude. Comme la détermination des quantités d'hydrogène et de carbone est mesurée de manière relativement précise, le rapport H/C peut être utilisé sans grand risque, ce qui n'est pas le cas du rapport O/C (Frimmel, 1990). Ces deux rapports permettent d'avoir une idée du pourcentage d'insaturation des atomes de carbone, et de la densité de groupes fonctionnels par carbone respectivement.

Enfin, la mesure de la teneur en carbone organique dissous (COD), par combustion avec détection infrarouge, est devenu un paramètre important car très sensible (Thurman, 1985). De plus, comme les acides fulviques, qui représentent la fraction la plus importante des substances humiques, contiennent environ 50 % de carbone (en masse), il est assez facile de convertir la teneur en COD en quantité d'acides fulviques.

2.1.2.2. Poids et taille moléculaire

La taille et le poids moléculaire des substances humiques sont des caractéristiques fondamentales. En effet, le rapport entre la moyenne pondérée en masse et la moyenne arithmétique du poids moléculaire permet d'avoir une idée de la polydispersion des substances humiques (Frimmel, 1990). Le problème majeur rencontré lors de la détermination (principalement par ultrafiltration, ou chromatographie sur gel) du poids ou de la taille moléculaire est le manque de standard. Par conséquent, les résultats obtenus doivent être utilisés avec précaution.

2.1.2.3. Analyse des groupes fonctionnels

La détermination des groupes fonctionnels contenus dans les substances humiques permet de caractériser leur réactivité chimique dans le milieu naturel. Les résultats obtenus sur la fonctionnalité de ces substances sont relativement complets en comparaison avec ceux obtenus sur leur structure (Thurman, 1985 ; Frimmel, 1990). Schnitzer et Khan (1972) ont mis au point des procédures chimiques dans le but de quantifier les teneurs en groupes carboxyliques, phénoliques, hydroxyles et carbonyles par exemple.

2.1.2.4. Spectroscopies

La spectroscopie infrarouge (IR) permet de détecter qualitativement la présence de groupes fonctionnels spécifiques à la fois pour des substances pures et pour des mélanges complexes. Cependant, comme la réponse correspond à la superposition des réponses de chaque espèce, il est difficile d'obtenir des informations précises sur la structure des substances humiques. De plus cette méthode n'apporte pas plus de renseignements sur la structure que les techniques d'analyses des groupes fonctionnels. Elle permet tout de même de mettre en évidence l'absence de certains groupes fonctionnels (Thurman, 1985).

L'utilisation des spectres dans l'UV et le visible n'apporte pas une contribution significative à la détermination de la structure des substances humiques (Thurman, 1985). Cependant ces techniques peuvent permettre de comparer différents échantillons. Enfin, l'absorbance à 254 et 456 nm est utilisée pour mesurer leur coloration (jaune - brun).

Les spectres obtenus par spectroscopie de fluorescence peuvent être utilisés comme empreintes pour comparer différents échantillons (Frimmel, 1990).

Thurman et Malcolm (1983) ont montré que la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est un outil très intéressant pour caractériser les substances humiques. Ainsi, par exemple, le couplage entre la RMN du proton et celle du carbone 13 (liquide et/ou solide) permet de déterminer de manière fiable la teneur en fonctions carboxyliques, phénoliques et hydroxyles des substances humiques. En effet, les résultats obtenus par Thurman et Malcolm (1983) avec la spectroscopie RMN et à l'aide de titrages potentiométriques sont parfaitement cohérents en ce qui concerne les quantités en groupes carboxyliques et phénoliques. Enfin, de plus amples informations sur la structure des acides organiques peuvent être acquises à l'aide de la RMN, comme leurs degrés d'aromaticité et d'aliphaticité (Thurman, 1985 ; Frimmel, 1990).

2.1.2.5. Techniques de dérivation et de dégradation chimique

L'utilisation de la spectrométrie de masse et de la chromatographie en phase gazeuse pour déterminer la structure des acides organiques de poids moléculaires élevés est limitée, en raison de la faible volatilité de ces composés (Frimmel, 1990). Le but des méthodes de dérivation et de dégradation chimique est de convertir des substances non analysables en produits facilement identifiables à l'aide de techniques appropriées, comme par exemple la spectrométrie de masse et la chromatographie en phase gazeuse. Afin de pouvoir interpréter les résultats correctement il est cependant nécessaire de connaître les mécanismes réactionnels impliqués (ou du moins les intermédiaires) ainsi que les rendements (Thurman, 1985 ; Frimmel, 1990).

Il existe plusieurs types de réactions chimiques de dérivation, comme par exemple la réduction par le borohydrure de sodium, la méthylation des groupes carboxyliques, et l'acétylation (Leenheer, 1985 ; Thurman, 1985 ; Frimmel, 1990). Les techniques de dégradation qui sont appliquées aux substances humiques impliquent généralement des conditions d'oxydation fortes (utilisation de permanganate de potassium et d'oxyde de cuivre). Les produits de dégradation alors obtenus sont principalement des monoacides (12 %), des diacides carboxyliques (12%) et des acides benzoïques (55%), ce qui indique que la structure des substances humiques est constituée d'un corps aromatique avec des chaînes carbonées. Des conditions d'oxydation plus douces (hydrolyse en milieu alcalin) permettent d'obtenir des phénols et des acides phénoliques en plus des acides aromatiques et aliphatiques, ce qui suggère la présence de ponts ester ou éther entre les noyaux aromatiques. La chlorination permet de méthyler et d'oxyder les substances humiques, les différents produits obtenus étant généralement analysés par chromatographie gazeuse avec détection par spectrométrie de masse. Enfin, la pyrolyse est un cas particulier de dégradation qui permet d'obtenir des informations sur environ 60 % de l'échantillon (Frimmel, 1990).

Cependant, ces techniques sont relativement limitées en raison du degré important d'incertitude associé aux mécanismes réactionnels pour des composés organiques complexes (polyfonctionnalité) telles que les substances humiques.

2.1.2.6. Exemple d'application

Thurman et Malcolm (1983) ont utilisé différentes techniques pour caractériser les acides fulviques de la rivière Suwannee (Etats-Unis). L'analyse élémentaire montre que ces acides fulviques sont constitués à 51 % de C, 43 % de O et 4 % de H. Les quantités de fonctions carboxyliques et phénoliques sont en moyenne de 6.0 mmol/g (1 fonction pour 7 atomes de C approximativement), et de 2.5 mmol/g respectivement (la moyenne correspond à 3 méthodes d'analyse : titrage, RMN liquide et solide du ¹³C). Ces acides fulviques contiennent 8.6 mmol/g de groupes hydroxyles et 1.7 mmol/g

de groupes carbonyles. En résumé ces acides fulviques sont constitués grossièrement de 4 groupes fonctionnels oxygénés pour 9 atomes de carbone. Les spectres RMN permettent de caractériser la nature des liaisons formées par les atomes de carbone : environ 21 % du carbone est sous forme aromatique, 37 % sous forme aliphatique, 20 % lié à un groupe hydroxyle, 15 % lié à un groupe carboxylique et 4 % lié à un groupe phénolique. Enfin, une formule brute peut être déduite de l'analyse élémentaire et de la détermination des poids moléculaires : $C_{74}H_{72}O_{46}N_{0.7}$.

L'ensemble de ces données peut finalement être interprété pour évaluer la structure de ces acides fulviques. Ainsi, des composés tels que les lignines, les tannins hydrolysables, les terpènes et les stéroïdes répondent aux conditions définies par les résultats analytiques (Figure 10). L'identification de ces composés organiques en tant qu'acides fulviques est parfaitement plausible avec le fait que les acides fulviques sont certainement un mélange de composés organiques produits par les végétaux qui ont subi une oxydation ou provenant de la polymérisation de composés phénoliques (par les bactéries par exemple).

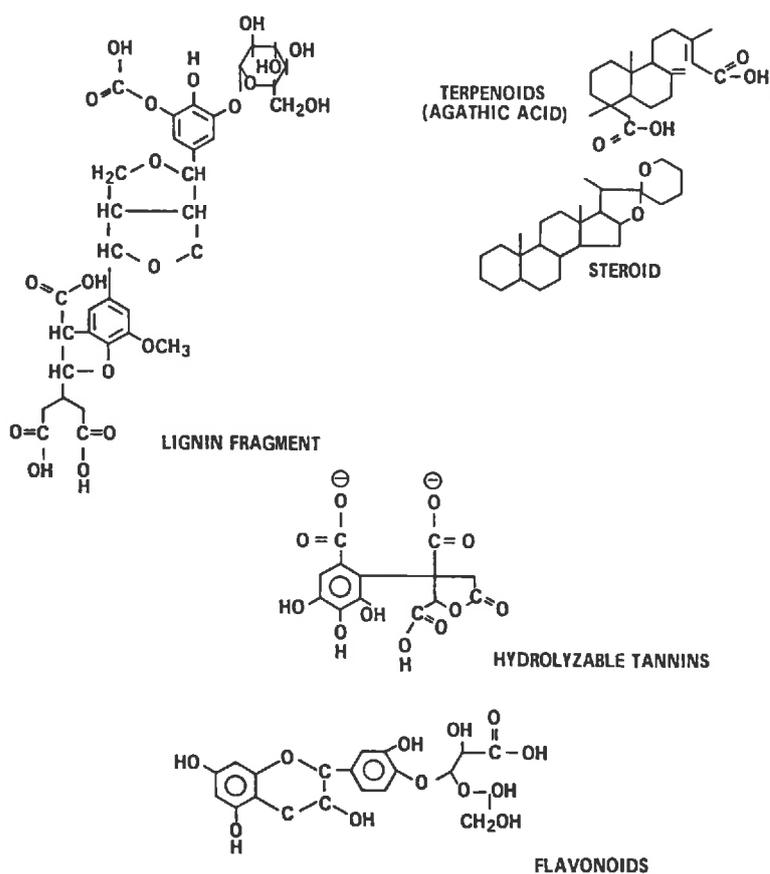


Figure 10 : Exemple de composés organiques répondant aux caractéristiques structurales des acides fulviques extraits de la rivière Suwannee (Etats-Unis), d'après Thurman et Malcolm (1983)

2.2. SEPARATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOLUE SUR RESINE HYDROPHOBE DE TYPE XAD

2.2.1. PRINCIPE DE LA SEPARATION

2.2.1.1. Mécanismes et isothermes d'adsorption

Mantoura et Riley (1975) ont étudié le processus d'adsorption des substances humiques sur une résine hydrophobe de type XAD-2 d'un point de vue physico-chimique. Pour cela des acides humiques et fulviques ont été extraits des sols tourbeux selon la méthode décrite par Schnitzer et Khan (1972). Les isothermes d'adsorption, de type Langmuir, et donc par conséquent les constantes d'équilibre, des acides humiques de poids moléculaire moyen d'environ 21000 g/mol ont été déterminées en faisant réagir une solution acidifiée (pH 2.2) de concentration variable en acide humique ou fulvique avec une quantité connue de résine pendant 24 h et en mesurant l'absorbance à 250 et 460 nm des solutions initiales et finales. La valeur relativement faible de l'enthalpie d'adsorption (-5.4 kJ/mol) est caractéristique des liaisons hydrophobes. De plus, ces expériences, effectuées pour des fractions d'acides humiques et fulviques ayant des poids moléculaires moyens différents ont montré qu'il existait une relation linéaire entre la constante d'équilibre d'adsorption et le poids moléculaire moyen des acides. Thurman et al. (1978) ont développé une méthode permettant de prédire les facteurs de capacité d'adsorption des composés organiques sur la résine hydrophobe XAD-8 à partir de leur solubilité. Les solutions de composés organiques de faibles poids moléculaires vendus dans le commerce ont été ajustées à une concentration en COD de l'ordre de 10 ppm ainsi qu'à un pH de 2. Ils ont montré que la résine XAD-8 permet d'adsorber préférentiellement les composés aliphatiques, par rapports aux composés aromatiques et aux composés alicycliques. Par exemple l'acide heptanoïque est caractérisé par une capacité d'adsorption deux fois plus importante que l'acide benzoïque. De même, les groupes fonctionnels peuvent être classés selon leur facteur de capacité d'adsorption, avec dans l'ordre les alcanes, les acides carboxyliques, les aldéhydes, les alcools et enfin les amines. Une relation linéaire existe entre le logarithme du facteur de capacité et la solubilité des 20 composés organiques étudiés, qui peut être attribuée à l'effet hydrophobe. En effet, d'une manière simple, les composés organiques non polaires sont caractérisés par une entropie négative en milieu aqueux, due à l'organisation de molécules d'eau autour d'eux. Cette entropie est en fait à l'origine de l'agrégation et de l'élimination des composés non polaires de la phase aqueuse. Des résultats similaires ont été obtenus pour les différentes résines XAD existantes (XAD-1, 2, 4, et 7).

2.2.1.2. Paramètres contrôlant l'adsorption et la désorption des composés organiques hydrophobes

Mantoura et Riley (1975) ont essayé d'optimiser l'adsorption et la désorption des composés organiques sur la résine XAD-2 à l'aide d'une série d'expériences. Ainsi les paramètres qui semblent régir l'adsorption des substances humiques sur cette résine sont principalement le pH de l'échantillon, le débit d'élution (maintenu constant à l'aide d'une pompe péristaltique), la géométrie de la colonne et le degré de saturation de la résine vis à vis des composés organiques à adsorber. En ce qui concerne l'optimisation de l'étape de désorption, seuls les paramètres tels que la nature, la concentration de l'éluant et son débit sont à prendre en compte. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption est maximale quand le pH de l'échantillon est acide. Cependant, comme des risques de dénaturalisation des acides humiques et fulviques augmentent quand le pH devient de plus en plus acide, un pH de 2.2 est préconisé par Mantoura et Riley (1975). De plus, plus le débit d'adsorption est faible, plus les substances humiques sont adsorbées sur la résine. Un débit inférieur à 35 volume de résine par heure (soit dans leur exemple, 5 ml/min) permet d'adsorber plus de 92 % de ces substances. Le rapport hauteur sur section de la colonne pour un volume de résine de 8 ml doit être de l'ordre de 14/1, l'efficacité de l'adsorption diminuant significativement pour des rapports plus grands. Enfin, ils ont montré que seulement 20 % de la capacité théorique d'adsorption de la résine doit être utilisée. Dans le cas de la désorption, le pH semble être le principal paramètre contrôlant son efficacité. Le taux de

recouvrement maximal (95 %) a été obtenu pour l'élution de 40 ml d'hydroxyde de sodium 0.2 N à un débit de 3 ml/min (la colonne contenait environ 10 ml de résine).

MacCarthy et al. (1979) ont étudié l'influence du pH de l'éluant utilisé pour la désorption de substances humiques sur la résine XAD-8. Dans ce but, le titrage d'une solution d'acide orthophosphorique 0.1 N par de l'hydroxyde de sodium 0.1 N a permis d'obtenir un éluant dont le pH varie graduellement entre pH 3 et pH 11. Ils ont pu mettre en évidence la présence seulement de deux fractions d'acides organiques, l'une élue entre pH 4 et 6 et l'autre entre pH 8 et 11. Ces deux domaines de pH correspondant respectivement à la neutralisation de la deuxième et de la troisième acidité de l'acide orthophosphorique. De plus, ces deux domaines de pH sont caractéristiques des valeurs de pK_a (logarithme négatif de la constante de dissociation acide) des deux principaux groupes fonctionnels acides, c'est-à-dire les groupes carboxyliques et phénoliques. Par conséquent, il apparaît que les acides organiques dont l'ionisation des groupes carboxyliques est suffisante pour les rendre hydrophiles et donc permettre leur désorption, sont élués entre pH 4 et 6. Par contre, les acides organiques élués dans le domaine de pH 8 - 11 correspondent aux acides qui ne sont suffisamment hydrophiles que quand les groupes phénoliques sont à leur tour ionisés.

2.2.1.3. Comparaison entre les différentes résines XAD

Leenheer et Huffman (1976) ont effectué différentes expériences afin d'approfondir les connaissances sur l'adsorption des composés organiques sur les résines XAD. Les taux de recouvrement obtenus pour des acides fulviques extraits d'un sol sont très faibles (11%) si une colonne contenant 10 g d'un mélange de résine XAD-2 et XAD-4. Cependant cette même colonne permet de séparer de manière relativement efficace l'acide benzoïque, le p-méthylbenzol et l'aniline (avec des taux de recouvrement de 65 à 90 %). La résine XAD-8 semble plus appropriée pour séparer les acides fulviques, en raison de sa polarité qui permet d'adsorber les parties des molécules ayant un caractère hydrophobe ou hydrophile. De plus la taille des pores est suffisamment grande pour permettre aux macromolécules de pénétrer à l'intérieur des billes de résine. Les résultats sont satisfaisants en ce qui concerne l'adsorption et la désorption des acides fulviques, compte tenu que ceux ci contiennent probablement environ 30 % des polysaccharides hydrophiles. Néanmoins les résultats obtenus pour les trois composés aromatiques de faible poids moléculaire sont nettement moins bons.

Aiken et al. (1979) ont évalué la capacité d'adsorption de cinq résines XAD pour concentrer et isoler des acides fulviques d'un milieu aquatique. Les mesures ont été effectuées selon deux procédures, dans un réacteur ou avec une colonne. Les résines XAD étudiées (XAD-1, 2, 4, 7 et 8) ont des tailles de pore, des surfaces spécifiques, des polarités différentes, de par leur composition spécifique. En effet, les résines XAD-1, XAD-2 et XAD-4 sont constituées de billes d'un copolymère à base de divinylbenzene et styrène, alors que les résines XAD-7 et XAD-8 sont fabriquées à partir d'esters acryliques de polarité intermédiaire. Les acides fulviques étudiés ont été extraits de l'horizon spodique d'un sol, selon la méthode décrite par Malcolm (1976) qui permet d'obtenir un taux de résidu minéral de l'ordre de 2 %. Les expériences sur colonnes (20 ml de résine) ont été réalisées en adsorbant 500 ml d'une solution contenant 10 ppm de COD et acidifiée à pH 2, avec un débit de 4 ml/min. Les effluents ont été récoltés par fraction de 15 ml et la teneur en COD, ainsi que l'absorbance à 460 nm ont été mesurées. L'efficacité de la désorption a été évaluée en éluant 50 ml de soude 0.1 N. Les expériences effectuées en réacteur ont permis de déterminer les facteurs de capacité d'adsorption pour les acides fulviques. Des phénomènes d'exclusion de taille ont été rencontrés lors de l'utilisation de la résine XAD-4, par comparaison avec la résine XAD-1 dont la taille des pores est 4 fois plus importante. Ainsi, il apparaît que la résine XAD-2 est plus efficace pour adsorber des composés organiques de poids moléculaires élevés alors que la résine XAD-4 semble plus appropriée pour adsorber des composés de faible poids moléculaire comme l'acide benzoïque, le phénol ou encore l'acide valérique. Cependant, de meilleurs résultats sont obtenus en ce qui concerne les résines XAD-7 et XAD-8, ce qui est probablement dû à leurs caractéristiques chimiques. En effet, les facteurs d'adsorption des acides fulviques sur ces résines sont nettement plus élevés que ceux correspondant à l'adsorption sur la résine XAD-2 (d'un facteur 2 à 10 selon le poids moléculaire des acides fulviques considérés). Enfin, la désorption des acides fulviques est largement plus efficace dans le cas des résines XAD-7 et 8, avec un taux de recouvrement de 98 % environ, alors que celui ci n'est que de 70 % pour les résines XAD-1, 2 et 4. Une des raisons possibles permettant d'expliquer cette différence est la présence de noyaux aromatiques dans la structure des résines XAD-1, 2 et 4, pouvant induire des complexes de transfert de charge entre les composés organiques et la résine.

2.2.2. EXEMPLE DE PROCEDURES DE SEPARATION

Il existe principalement deux types de procédures de séparation de la matière organique. La première permet de séparer en particulier les acides hydrophobes selon leur taille afin d'étudier plus précisément les substances humiques (Thurman et Malcolm, 1979 et 1981). La deuxième permet de classer les composés organiques dissous selon leur caractère hydrophobe et acido-basique (Leenheer et Huffman, 1976 ; Leenheer, 1981).

Thurman et Malcolm (1979) ont développé une procédure de séparation des acides hydrophobes contenus dans des eaux de surface. La première étape consiste à concentrer les composés hydrophobes de l'échantillon acidifié à pH 2, sur une colonne contenant de la résine XAD-8. La désorption des acides hydrophobes est alors réalisée au moyen d'une élution avec de la soude 0.1 N. Comme cette fraction d'acides hydrophobes contient différentes sortes d'acides dont des acides humiques et fulviques qui sont caractérisés par des poids moléculaires élevés, une séparation par exclusion de taille sur gel enzacyl est effectuée. Cette deuxième étape permet de récolter deux fractions d'acides hydrophobes, l'une contenant ceux de faibles poids moléculaires, et l'autre ceux de poids moléculaires élevés. Enfin une troisième étape de séparation sur résine XAD-8 est nécessaire afin de concentrer les deux fractions d'acides hydrophobes. Une élution à l'aide d'une solution tampon à pH 7.2 puis d'une solution de soude à pH 13 permet finalement de séparer les acides carboxyliques des acides phénoliques, que ce soit pour les composés de faibles poids moléculaires ou pour ceux de poids moléculaires plus élevés. Cette procédure a été testée pour 35 composés organiques standards, dont des acides fulviques et humiques, des tannins, diverses acides carboxyliques et phénoliques de faibles poids moléculaires et des acides gras (qui sont élués lors de la première étape par du méthanol). Enfin le fractionnement d'un échantillon d'eau de rivière (South Platte River, Colorado, Etats-Unis) a été étudié en détail. Le carbone organique dissous est alors constitué de 18 % d'acides hydrophobes, de 40 % de composés neutres hydrophobes et de 38 % de composés hydrophiles. Parmi les acides hydrophobes, 16 % ont des poids moléculaires élevés, soit 13 % et 3 % élués à pH 13 et 7 respectivement.

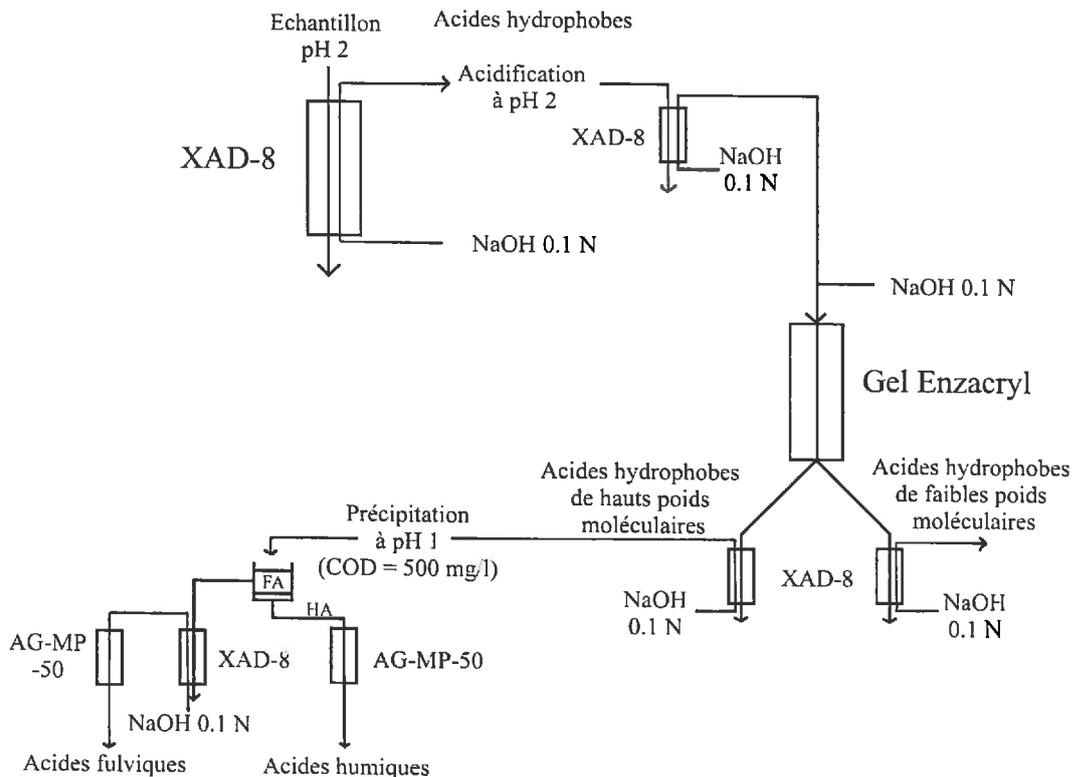


Figure 11 : Procédure de séparation proposée par Thurman et Malcolm (1981)

Thurman et Malcolm (1981) ont modifiée la procédure de séparation qu'ils ont décrite en 1979 pour obtenir des quantités suffisantes d'acides humiques et fulviques afin de les caractériser à l'aide

de différentes techniques analytiques (Figure 11). La fraction contenant les acides hydrophobes de poids moléculaires élevés est acidifiée à pH 1 pour faire précipiter les acides humiques. L'élimination des sels inorganiques est réalisée au moyen de lavage (pour les acides humiques) et d'une résine échangeuse de cations (AG-MP-50) (pour les acides fulviques). Cette méthode permet d'obtenir des quantités de l'ordre de 0.5 g d'acides humiques et fulviques après lyophilisation, provenant de milieux aquatiques très dilués comme les eaux de nappes dont la teneur en COD est inférieure à 1 ppm. Thurman et Malcolm (1981) ont ainsi montré qu'il est nécessaire d'effectuer entre 1 à 3 recyclages sur résine XAD-8 selon la concentration en COD dans les échantillons, avant la séparation sur gel enzacyl.

Leenheer et Huffman (1976) ont proposé de classer les composés organiques selon trois critères. Ainsi, une première séparation consiste à différencier les composés organiques dissous des composés organiques particulaires dans le milieu naturel, à l'aide d'une filtration à 0.45 μm . Les composés organiques dissous sont ensuite divisés en composés hydrophobes et composés hydrophiles. Enfin, le troisième niveau de classification est basé sur les propriétés acido-basiques des composés organiques. Ainsi, une distinction est réalisée entre les composés hydrophobes acides, neutres ou basiques et les composés hydrophiles acides, neutres ou basiques. Néanmoins, cette classification reste relativement opérationnelle à tous les niveaux, car les composés organiques sont définis comme hydrophobes s'ils sont adsorbés sur une résine macroporeuse à caractère hydrophobe, comme les résines XAD, et le caractère acide ou basique résulte en fait de l'adsorption des composés sur des résines échangeuses d'anions ou de cations respectivement. Afin de tester la validité de la procédure de fractionnement du COD, plusieurs composés organiques standards hydrophobes ou hydrophiles ont été utilisés. Ainsi des solutions contenant à la fois des composés organiques hydrophobes standards acides, neutres et basiques ont été préparées et acidifiées à pH 2 afin d'améliorer l'adsorption en diminuant la dissociation des acides. Les acides et les composés neutres sont alors adsorbés sur une première colonne contenant une résine XAD. Le pH de l'effluent est ensuite amené à 10 afin de déprotomer les composés hydrophobes basiques et permettre leur adsorption sur une deuxième colonne de résine XAD. Les composés hydrophobes acides, neutres et basiques sont alors désorbés des deux colonnes avec respectivement une solution d'hydroxylamine 0.05 N, un mélange d'éther et de méthanol, et enfin une solution d'acide chlorhydrique 0.1 N. Une colonne remplie par 5 g de résine XAD-2 et 5 g de résine XAD-8 a été réalisée afin que les composés de poids moléculaires élevés soient d'abord adsorbés sur la résine XAD-8 et qu'ensuite les composés de faible poids moléculaire s'adsorbent sur la résine XAD-2. Finalement trois échantillons naturels (ruisseaux) ont été analysés en suivant cette dernière procédure. D'une manière générale, les composés basiques hydrophobes sont peu représentés (< 2 % du COD) quelque soit le type de ruisseaux étudiés (avec des apports anthropiques importants, ou à proximité d'un gisement de pétrole). Par conséquent l'étape d'adsorption sur la deuxième colonne de résine n'est pas forcément nécessaire. En ce qui concerne les composés hydrophiles, des résines macroporeuses échangeuses d'ions ont été utilisées pour les séparer en composés acides, neutres ou basiques. Les résines choisies possèdent les mêmes caractéristiques structurales (taille de pore) et de composition (billes de polystyrène-divinylbenzène) que la résine XAD-2, la seule différence étant le greffage de groupes fonctionnels permettant l'échange d'ions, soit des ions sulfonates (AG-MP-50) ou des ions ammonium quaternaires (AG-MP-1). La fraction ne contenant que les composés organiques hydrophiles est successivement éluée sur la colonne contenant 5 g de résine échangeuse de cations (saturée en protons) et sur la colonne contenant 5 g de résine échangeuse d'anions (saturée en hydroxydes). De cette manière, les composés hydrophiles basiques sont adsorbés sur la résine AG-MP-50 et les composés hydrophiles acides sur la résine AG-MP-1, les composés hydrophiles neutres étant ceux restant en solution après le passage sur ces deux résines. L'analyse du COD permet de déterminer par différence le pourcentage de chaque classe de composés hydrophiles. Plusieurs essais ont été réalisés sans remporter beaucoup de succès pour désorber les composés hydrophiles basiques et acides des résines échangeuses de cations et d'anions.

Leenheer (1981) a modifié la procédure de fractionnement de la matière organique dissoute développée par Leenheer et Huffman (1976) afin d'améliorer les taux de recouvrement de chaque étape de la séparation (Figure 12). La résine échangeuse d'anions AG-MP-1 est remplacée par la résine Duolite A-7 qui est aussi une résine macroporeuse échangeuse d'anions (polycondensation du phénol et du formaldéhyde). Les liaisons ioniques qui peuvent s'établir entre les acides hydrophiles et les groupes fonctionnels de cette résine sont plus faibles qu'avec la résine AG-MP-1. Par conséquent la désorption de ces acides hydrophiles est plus efficace et les taux de recouvrement obtenus sont meilleurs.

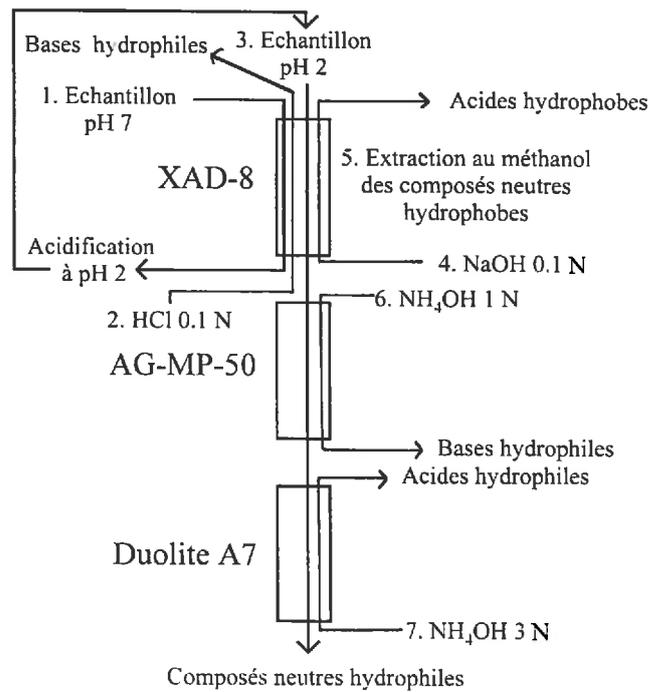


Figure 12 : Procédure de séparation proposée par Leenheer (1981)

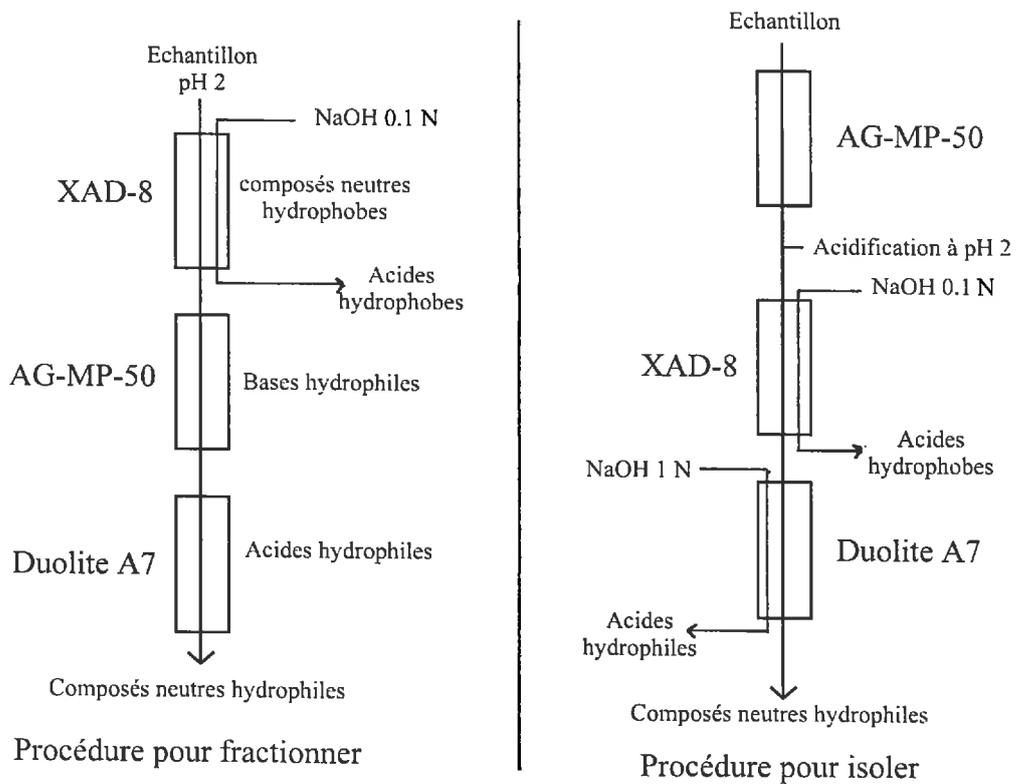


Figure 13 : Procédures pour fractionner et isoler la matière organique dissoute, d'après Vance et David (1991)

Plus récemment, Vance et David (1991) ont modifié la procédure proposée par Leenheer (1981) en la simplifiant de manière à obtenir deux procédures différentes selon que l'objectif est de fractionner le COD ou d'isoler suffisamment de composés (acides hydrophobes et acides hydrophiles) pour les caractériser chimiquement (analyse élémentaire, détermination des quantités de groupes carboxyliques et phénoliques, etc.) (Figure 13). D'une manière générale, l'étape concernant l'adsorption des composés hydrophobes basiques est supprimée car des premiers essais ont montré que cette fraction du COD ne représentait pas plus de 1 % dans des ruisseaux et des solutions de sols (Maine, Etats-Unis).

Malcolm et MacCarthy (1992) ont montré que l'utilisation combinée des résines XAD-8 et XAD-4 permet d'isoler plus de 85 % du COD pour des échantillons provenant du lac Skervatjern (Norvège). En effet, environ 65 % du COD est adsorbé sur la résine XAD-8, soit 40 % d'acides fulviques, 16 % d'acides humiques et 9 % de composés neutres hydrophobes. La résine XAD-4 permet d'adsorber environ 20 % du COD. Les composés hydrophiles, c'est-à-dire ceux qui ne sont pas adsorbés sur la résine XAD-8, sont généralement isolés de la phase aqueuse à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faibles (comme la Duolite A7). Cependant, bien que cette méthode ait été utilisée avec succès, la désorption de ces composés acides hydrophiles n'est pas très satisfaisante. Une technique alternative peut être l'utilisation de la résine XAD-4. En effet cette résine a un caractère plus hydrophobe (non polaire) que la résine XAD-8 et permet d'adsorber une quantité importante de composés de plus faible poids moléculaire que ceux adsorbés sur la résine XAD-8. La résine XAD-4 est inefficace quand elle est utilisée seule car la taille des pores est trop faible pour permettre aux macromolécules comme les acides fulviques et humiques d'inter-agir avec la matrice de la résine (Aiken et al., 1979). Par contre, elle permet d'adsorber en moyenne 20 à 30 % du COD si les composés hydrophobes sont d'abord éliminés (à l'aide d'une colonne de résine XAD-8). Ainsi, environ 85 à 90 % des acides hydrophiles sont adsorbés sur la résine XAD-4. En effet, comme environ 15 % du COD n'est pas adsorbé par les deux résines XAD-8 et XAD-4, et que les composés hydrophiles neutres et les composés basiques (hydrophobes et hydrophiles) représentent généralement entre 8 et 10 % et entre 2 et 4 % du COD respectivement, il est possible de dire que ces composés non adsorbés sont un mélange de composés neutres et basiques.

Kortelainen et al. (1992) ont comparé deux techniques dérivées de la méthode décrite par Leenheer (1981) pour isoler des acides hydrophiles. La première procédure correspond à celle développée par Vance et David (1991). La deuxième consiste à remplacer dans la procédure précédente la colonne de résine Duolite A-7 par une colonne contenant de la résine XAD-4 (d'après Malcolm et MacCarthy, 1992). Les acides hydrophobes et hydrophiles, obtenus par désorption avec de la soude des résines XAD-8 et XAD-4 respectivement, sont protonés à l'aide d'une résine échangeuse de cations (AG-MP-50). Les résultats ont pu mettre en évidence une différence de comportement de la densité de charge des acides hydrophiles en fonction du pH selon la résine employée pour les isoler. Ainsi, il semble que la résine échangeuse d'anions permet de retenir plus de composés organiques mais il est nécessaire d'utiliser une soude de normalité plus grande pour les désorber, ce qui peut conduire à un risque de dénaturation plus important.

2.3. SEPARATION DES ACIDES ORGANIQUES DE FAIBLE POIDS MOLECULAIRE

Différents auteurs ont identifié et quantifié un certain nombre d'acides organiques de faibles poids moléculaires dans plusieurs type d'eau de surface, en employant diverses techniques chromatographiques.

2.3.1. EXEMPLE DE TECHNIQUES EMPLOYEES

Les techniques chromatographiques nécessitent généralement une préconcentration par extraction et/ou une réaction chimique de dérivation avant l'injection. En effet, la faible sensibilité de ces techniques chromatographiques fait qu'elles sont peu adaptées pour l'étude des échantillons naturels aqueux où les concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire sont souvent très faibles.

Par exemple, Mueller et al. (1958) ont préalablement concentré les acides organiques par évaporation en milieu basique (afin d'éviter le dégazage des espèces volatiles), suivie d'une extraction à l'éther après acidification. La séparation est ensuite effectuée par chromatographie liquide (adsorption sur une colonne de silice et désorption avec, comme éluant, un mélange butanol / chloroforme en proportions variables). Cette technique de séparation a permis à Mueller et al. (1958) d'analyser les acides formique, acétique, propionique, butyrique, lactique, fumarique, gallique, succinique, malique et citrique avec des taux de recouvrement de 90 à 110 % environ. Kawamura et Kaplan (1983) ont séparé à l'aide d'une extraction avec différents solvants organiques suivie d'une séparation sur gel de silice (couche mince) les composés organiques tels que les hydrocarbures, les esters, les cétones, les aldéhydes, les alcools et les acides. Une analyse par chromatographie gazeuse capillaire a permis d'identifier la moitié des pics par intercomparaison avec des standards.

Un des inconvénients de la plupart des réactions de dérivation permettant d'obtenir des esters, est que ceux-ci sont souvent aussi volatiles que les acides originels et donc les risques de pertes sont assez importants. Cependant Barcelona et al. (1980) ont montré que l'utilisation d'un éther couronne comme catalyseur pour former des esters avec le p-bromophénacyle permet de minimiser ce problème. La séparation par chromatographie liquide haute performance en phase inverse des différents esters permet de doser les acides organiques en C_1 - C_{20} (molécules contenant 1 à 20 atomes de carbone) précisément jusqu'à des quantités de l'ordre de 50 ng. Barcelona et al. (1980) ont de plus montré que la détection par chromatographie gazeuse était plus sensible et plus sélective pour les espèces isomériques et ils ont développé une procédure utilisant cette technique de séparation pour analyser les acides organiques en C_1 - C_5 (après estérification). Une modification de cette méthode a été réalisée par Kawamura et Kaplan (1984), afin d'obtenir de meilleures limites de détection et une meilleure résolution (détermination des acides en C_6 et C_7 en supplément). Pour cela, une chromatographie gazeuse capillaire de haute résolution utilisant des colonnes de silice a été utilisée, avec une purification préalable sur gel de silice.

Enfin, la chromatographie par exclusion ionique peut être utilisée pour déterminer les concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire. Cette technique a l'avantage de ne nécessiter aucun prétraitement car elle est suffisamment sensible si la détection est effectuée par conductimétrie. Par exemple, Bachman et Peden (1987) ont mis au point une méthode d'analyse par chromatographie d'exclusion ionique pour déterminer les concentrations en acide citrique, acide acétique et acide formique, avec une limite de détection de 0.03 ng/l, des taux de recouvrement de 99% (pour des échantillons dopés) et une incertitude de l'ordre de 5 %.

2.3.2. IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES ACIDES ORGANIQUES DE FAIBLE POIDS MOLECULAIRE DANS DES ECHANTILLONS NATURELS

Barcelona et al. (1980) ont déterminé les concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire (C_1 à C_5) dans des milieux très dilués comme des eaux interstitielles de sédiments marins (Newport Canyon, États-Unis). Ils ont mis en évidence la dominance de l'acide formique et de l'acide acétique et la présence d'acide butyrique, et parfois d'acide pentanoïque. Ces résultats ont été confirmés par Barcelona (1980) pour d'autres échantillons d'eaux interstitielles provenant des mêmes sédiments marins. MacGowan et Surdam (1990) ont mis en évidence la présence d'acide formique, d'acide acétique, d'acide oxalique et d'acide succinique dans des eaux de formation par chromatographie d'exclusion ionique (Bassin San Joaquin, Golf Louisiana, États-Unis).

Mueller et al. (1958) ont mis en évidence la présence d'acide formique, d'acide acétique, d'acide propionique et d'acide lactique dans des ruisseaux (États-Unis). McDowell et Likens (1988) ont aussi analysé les acides organiques en C_1 - C_4 dans différents types d'eau d'un bassin versant (Hubbard Brook, New Hampshire, États-Unis), dont les précipitations hors et sous couvert forestier, les solutions de sols (horizons E et B), un ruisseau et un lac. Les résultats ont montré que les acides

organiques en C₁ - C₄ sont présents principalement dans les précipitations, dans le ruisseau et dans le lac. De plus, ces acides organiques représentent 11 % du COD pour les précipitations hors couvert forestier, 6.4 % du COD pour le lac, 4 % de COD pour les précipitations sous couvert forestier et enfin 3.5 % du COD pour le ruisseau.

Les acides organiques dans les précipitations ont fait l'objet de plusieurs études, afin de déterminer leur impact sur l'acidité totale. Barcelona et al. (1980) ont montré que les acides organiques présents dans les précipitations (Pasadena, Etats-Unis) sont essentiellement de l'acide formique et de l'acide acétique. Kawamura et Kaplan (1983) ont montré que les précipitations à Los Angeles (Etats-Unis) étaient très riches en composés organiques divers et variés tels que des hydrocarbures, des cétones, des esters, des aldéhydes, des alcools, des composés basiques et acides. Ils ont identifié plusieurs types d'acides organiques, les plus abondants étant les monoacides carboxyliques à chaîne aliphatique saturée (C₁₂, C₁₄, C₁₆ et C₁₈ principalement) ou avec une insaturation (C₁₆ et C₁₈). Certains diacides aliphatiques (C₄ à C₁₂) en concentration plus faible ont aussi été déterminés ainsi que des acides aromatiques (benzoïque, phtalique). De plus, Kawamura et Kaplan (1984) ont mis en évidence la présence d'acide formique, d'acide acétique et d'acide propionique dans les précipitations de Los Angeles. L'ensemble de ces trois acides constituent environ 98 % des acides organiques volatiles.

Galloway et al. (1982) ont analysé la quantité d'acides organiques de faible poids moléculaire dans des échantillons de précipitation provenant de différents endroits dans le monde (Venezuela, Australie, Alaska etc.). Ces échantillons ont été prélevés de telle manière à limiter au maximum les dépôts secs (changement des collecteurs toutes les 24h). Chaque échantillon a été divisé en deux aliquotes, une fois la mesure du pH effectuée. Du chloroforme a été ajouté à l'une des fractions afin de comparer l'influence de l'activité bactérienne sur l'acidité des précipitations. Les échantillons ont alors été acheminés aux Etats-Unis pour être analysés. Galloway et al. (1982) ont mis en évidence la relation linéaire qui existe entre le déficit anionique observé pour les échantillons traités au chloroforme et la différence de concentration en protons entre le moment du prélèvement et celui de l'analyse au laboratoire pour les échantillons non traités au chloroforme. Ils ont ensuite émis l'hypothèse que tous les anions n'ont pas été mesurés dans les échantillons traités et que certains ont été dégradés par les bactéries dans les échantillons non traités, provoquant le changement de pH observé pour ces échantillons. Il s'est avéré, après analyse par chromatographie d'exclusion ionique, que les quantités mesurées d'acide formique et d'acide acétique (échantillons traités) pouvaient expliquer de manière très satisfaisante le déficit anionique (échantillons traités) et l'écart de pH (échantillons non traités). Les concentrations en acides organiques varient de 0.05 à 1.63 mg/l selon les précipitations. Likens et al. (1983) ont identifié et mesuré dans des précipitations sous forêt sans contact avec la végétation et les arbres (New Hampshire et New York, Etats-Unis) différents acides organiques comme l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide lactique, l'acide glycolique, l'acide caproïque, l'acide succinique et l'acide citrique. Cependant, l'acide formique et l'acide acétique sont les deux acides les plus fréquemment rencontrés et les plus concentrés. La contribution de ces acides organiques à l'acidité totale des précipitations est relativement faible, souvent inférieure à 10 %. Enfin, ces acides organiques représentent environ 15 % du COD. Keene et al. (1983) ont analysé par exclusion ionique l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide glycolique, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique et l'acide valérique dans des précipitations (même provenance que les précipitations étudiées par Galloway et al., 1982). Cependant, l'acide lactique et l'acide glycolique n'ont pu être séparés avec suffisamment de résolution (élution simultanée). L'acide formique et l'acide acétique ont été mis en évidence dans pratiquement tous les échantillons traités au chloroforme. L'acide citrique, l'acide propionique, l'acide lactique ou glycolique ont été identifiés dans quelques échantillons, à des teneurs relativement faibles. Enfin, Bachman et Peden (1987) ont montré que les acides les plus répandus dans les précipitations traitées au chloroforme (Illinois, Etats-Unis) sont l'acide citrique, l'acide acétique et l'acide formique. Enfin, l'acidité due aux anions organiques représente environ 8 % de l'acidité totale des précipitations.

En résumé, l'acide formique et l'acide acétique sont de loin les acides organiques de faible poids moléculaire les plus présents dans le milieu naturel aquatique (par leur fréquence et leur concentration).

2.4. ALCALINITE ET ACIDITE FAIBLE : CONCEPTS ET DETERMINATIONS

2.4.1. DEFINITIONS ET PROPRIETES DE L'ALCALINITE

Il existe plusieurs manières de définir l'alcalinité d'une eau de surface. La plupart des définitions sont couplées à une méthode de détermination analytique ou à un calcul de bilan ionique. Certaines de ces définitions ne diffèrent les unes des autres qu'en raison du type d'eau différent considéré (Hemond, 1990a).

2.4.1.1. Couples acido-basiques faibles

La capacité de neutralisation acide (ANC) est en fait un paramètre qui permet de quantifier la concentration d'excès de base forte disponible en solution (Stumm et Morgan, 1996).

L'alcalinité est la plupart du temps assimilée à la capacité de neutralisation acide. Cependant, certains auteurs font une distinction entre ces deux paramètres, en considérant l'alcalinité comme étant exclusivement définie pour un système ne contenant que l'acide carbonique comme acide faible (par exemple Kramer et Davies, 1988 ; Clair et al., 1992). Dans la suite de ce paragraphe, le terme d'alcalinité sera utilisé à la place de capacité de neutralisation acide.

L'alcalinité correspond alors à la concentration en accepteurs de protons moins la concentrations en donneurs de protons (Munson et Gherini, 1993a et 1993b ; Stumm et Morgan, 1996). Dans le même ordre d'idée, Bourrié (1975 et 1976) a défini l'alcalinité comme la somme algébrique des équivalents de cations conjugués de bases faibles et d'anions conjugués d'acides faibles.

L'alcalinité est habituellement déterminée à l'aide d'un titrage par un acide fort. Ainsi, certains auteurs définissent l'alcalinité comme la somme équivalente des bases faibles titrables par un acide fort (Keller et al., 1987 ; Bourrié et Lelong, 1990). Cependant, Cantrell et al. (1990) ont montré qu'il était plus juste d'écrire que l'alcalinité mesurée correspond à un changement d'alcalinité entre le pH initial de l'échantillon et le pH à l'équivalence.

Enfin une autre approche terminologique est de définir l'alcalinité à partir de la notion de pouvoir tampon des différentes espèces chimiques. Ainsi elle peut être assimilée à la somme des composés ayant un pouvoir tampon et des ions hydroxydes moins les protons (Reynolds et Neal, 1987 ; Cantrell et al., 1990).

Pour la majorité des eaux de surface, l'alcalinité est souvent réduite aux bicarbonates et carbonates (Bourrié, 1975 et 1976 ; Stumm et Morgan, 1996) :

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (9)$$

De plus, si le pH des solutions est inférieur à 8, alors l'alcalinité peut être simplifiée et vaut :

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] - [\text{H}^+] \quad (10)$$

Une équation théorique peut être établie entre l'alcalinité, la pression partielle en CO_2 , les constantes de dissociation de l'acide carbonique (K_{a1} et K_{a2}), la constante de Henry qui caractérise la solubilité du CO_2 en milieu aqueux (K_H), la constante de protolyse de l'eau (K_w) et la concentration en protons (H) (d'après Stumm et Morgan, 1996 ; voir aussi chapitre 7, § 7.1.1.) :

$$\text{Alc} = K_{a1} K_H P_{\text{CO}_2} / \text{H} + 2 K_{a1} K_{a2} K_H P_{\text{CO}_2} / \text{H}^2 + K_w / \text{H} - \text{H} \quad (11)$$

Cependant, dans l'hypothèse où d'autres espèces chimiques que les bicarbonates et carbonates contribuent à l'alcalinité, celle-ci peut s'exprimer de la manière suivante (par exemple Kramer et Davies, 1988 ; Sullivan et al., 1989 ; Munson et Gherini, 1993a et 1993b ; Driscoll et al., 1994 ; Stumm et Morgan, 1996) :

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{autres accepteurs}] - [\text{autres donneurs}] - [\text{H}^+] \quad (12)$$

ou d'après Keller et al. (1987) et Cook et al. (1987) :

$$\text{Alc} = \text{Alc}_C + \text{Alc}_{nC} + \text{Alc}_h - [\text{H}^+] \quad (13)$$

Avec Alc_C l'alcalinité due aux bicarbonates et carbonates, Alc_{nC} l'alcalinité dues aux espèces non carbonatées et Alc_h l'alcalinité due aux ions hydroxydes.

ou encore d'après Driscoll et al. (1994) :

$$\text{Alc}_T = \text{Alc}_W + \text{Alc}_C + \text{Alc}_{\text{Ali}} + \text{Alc}_{\text{AIA}} + \text{Alc}_A \quad (14)$$

Avec Alc_T , l'alcalinité totale, Alc_W , l'alcalinité de l'eau ($[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$), Alc_C , l'alcalinité due aux bicarbonates et carbonates ($[\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}]$), Alc_{Ali} , l'alcalinité due à l'aluminium sous forme inorganique, Alc_{AIA} , l'alcalinité due à l'aluminium lié à la matière organique et Alc_A , l'alcalinité due aux anions organiques.

La distinction entre les espèces carbonatées et les autres acides et bases faibles dissoutes en solution peut se justifier par le fait que l'acide carbonique, du fait des échanges avec l'atmosphère et la lithosphère, est toujours présent, alors que la nature et la concentration des autres accepteurs et donneurs de protons varient avec le type d'eau étudié. Par exemple, dans le cas de l'eau de mer ou des saumures, les espèces comme l'ammoniaque (NH_3) l'acide borique ($\text{B}(\text{OH})_4$), l'acide orthosilicique (H_4SiO_4), l'acide sulfureux (H_2S) sont à prendre en compte dans l'alcalinité (par exemple Al-Droubi et al., 1980 ; Dyrssen et Sillen, 1967 ; Edmond, 1970 ; Bradshaw et al., 1981). Par contre, en ce qui concerne certaines eaux de surface comme les ruisseaux et les lacs, les acides organiques (substances humiques) ainsi que les hydroxydes d'aluminium sont les principaux autres accepteurs de protons. Dans ce cas particulier, le terme comprenant les autres accepteurs peut d'ailleurs devenir relativement important, voire prépondérant pour des eaux de faible alcalinité (Bourrié, 1975 et 1976 ; Reynolds et Neal, 1987 ; Hemond, 1990a ; Cantrell et al., 1990 ; Hongve, 1990 ; Munson et Gherini, 1993a et 1993b ; Morel et Hering, 1993 ; Roila et al., 1994 ; Stumm et Morgan, 1996).

En fait, la détermination des espèces chimiques à inclure dans l'alcalinité dépend de la composition chimique des échantillons mais aussi du choix du pH de référence (Sullivan et al., 1989 ; Cantrell et al., 1990 ; Morel et Hering, 1993 ; Stumm et Morgan, 1996). En général, le pH à l'équivalence du titrage par un acide fort est utilisé, c'est-à-dire un pH variant entre 4.5 et 5.5.

2.4.1.2. Définitions liées à la notion de cations et anions associés à des bases et acides forts respectivement

Une autre manière de définir l'alcalinité est de considérer la somme des cations associés à des bases fortes moins la somme des anions associés à des acides forts. En général, cette définition est plus appropriée car elle est indépendante du nombre et de la nature des acides et bases faibles présents dans le type d'eau considéré. De plus il existe peu d'ambiguïté quant à la séparation en acides forts et faibles, dans le domaine des pH des eaux naturelles, qui est typiquement compris entre pH 3.5 et 8 (Hemond, 1990a). En fait l'alcalinité ainsi définie est quelque fois appelée en anglais "charge balance alkalinity" ou CB-Alk (Hemond, 1990a ; Morel et Hering, 1993) :

$$\text{CB-Alk} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2 [\text{Ca}^{2+}] + 2 [\text{Mg}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] - [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-] - 2 [\text{SO}_4^{2-}] \quad (15)$$

Hemond (1990a) et Morel et Hering (1993) ont montré que cette alcalinité pouvait être reliée à l'alcalinité mesurée (titrage par un acide fort et utilisation de la méthode de Gran) Gran-Alk et au COD :

$$\text{CB-Alk} (\mu\text{eq/l}) = \text{Gran-Alk} (\mu\text{eq/l}) + 4.5 \text{ COD} (\text{ppm}) \quad (16)$$

D'autres auteurs (Bourrié, 1975 et 1976 ; Bourrié et Lelong, 1990 ; Kramer et Davies, 1988 ; Roila et al., 1994) ont obtenu en appliquant le principe d'électroneutralité, une relation proche de l'expression de CB-Alk :

Bourrié, 1975 et 1976 :

$$\text{Alc} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2 [\text{Ca}^{2+}] + 2 [\text{Mg}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-] - 2 [\text{SO}_4^{2-}] \quad (17)$$

Bourrié et Lelong (1990) ; Kramer et Davies (1988), Roila et al. (1994) :

$$\text{Alc} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2 [\text{Ca}^{2+}] + 2 [\text{Mg}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] - [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-] - 2 [\text{SO}_4^{2-}] \quad (18)$$

La différence entre ces deux relations s'explique par la nature des échantillons étudiés par Bourrié (1975 et 1976) qui ne contenaient pas ou très peu d'ammonium (ruisseaux et sources des Vosges et de Margeride, solutions de sols).

Enfin, Sullivan et al. (1989) ont défini la capacité de neutralisation acide (ANC) en considérant la somme des cations non hydrogénés et la somme des anions d'acides forts :

$$\text{ANC} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2 [\text{Ca}^{2+}] + 2 [\text{Mg}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + n [\text{Al}^{n+}] - [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-] - [\text{F}^-] - 2 [\text{SO}_4^{2-}] \quad (19)$$

Le coefficient devant chaque espèce correspond à la charge moyenne des formes non complexées prédominantes au pH de l'équivalence du titrage par un acide fort. En général, il n'existe peu d'incertitude pour déterminer la valeur de ces coefficients, sauf en ce qui concerne l'aluminium, en raison de la formation de complexes (OH, F, Org). La spéciation de l'aluminium a été effectuée sur des eaux de lacs (Adirondack, Etats-Unis) et la charge équivalente a été calculée au pH équivalent du titrage de l'ANC. Dans le domaine de pH 4.8 - 5.2, la charge moyenne est de 2+. Ainsi $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ a été choisi comme référence dans le calcul de l'ANC.

De la même manière, Munson et Gherini (1993a et 1993b) ont proposé une alternative pour définir l'ANC qui est de considérer la somme des cations moins la somme des anions d'acide fort :

$$\text{ANC} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2 [\text{Ca}^{2+}] + 2 [\text{Mg}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + 2 [\text{Al}^{2+}] + 2 [\text{Mn}^{2+}] + 2 [\text{Fe}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-] - [\text{F}^-] - 2 [\text{SO}_4^{2-}] \quad (20)$$

Cette dernière approche semble cependant valable dans le cas où les eaux de surface considérées ne sont pas très riches en aluminium.

2.4.1.3. Propriétés de l'alcalinité

De l'ensemble de ces définitions, il est possible de tirer certaines conclusions quant au comportement de l'alcalinité dans le milieu naturel en fonction des paramètres physico-chimiques et des conditions naturelles. L'alcalinité est un paramètre très utilisé pour quantifier les propriétés acido-basiques des eaux de surface et l'acidification est souvent mise en évidence au moyen de la diminution de l'alcalinité (voir chapitre 1, § 1.2.1.). L'alcalinité est nulle pour de l'eau pure ou une solution de sels neutres (Bourrié, 1975 et 1976 ; Morel et Hering, 1993 ; Stumm et Morgan, 1996). Les eaux de surface sont considérées comme acides quand elles sont caractérisées par une alcalinité négative (Sullivan et al., 1989).

L'alcalinité est un paramètre indépendant de la température et de la pression (Dyrssen et Sillen, 1967). De plus l'alcalinité est un paramètre conservatif en ce qui concerne la dissolution ou le dégazage de CO_2 (Bourrié, 1975 et 1976 ; Hemond, 1990a ; Munson et Gherini, 1993a et 1993b). De même, la précipitation ou la dissolution de sels forts ne provoquent aucun changement d'alcalinité. En fait Munson et Gherini (1993a) ont montré que l'alcalinité mesurée était fortement corrélée à la somme des cations basiques. Par conséquent, les processus, comme l'altération des minéraux, les réactions d'échange ionique et les réactions d'oxydo-réduction, peuvent influencer la concentration en cations basiques dans les eaux de surface et donc l'alcalinité. Enfin, l'alcalinité est aussi un paramètre conservatif en ce qui concerne le mélange de deux eaux de surface (par exemple à la confluence de deux ruisseaux), l'évaporation et la dilution d'une eau naturelle (Bourrié et Lelong, 1990 ; Hemond, 1990a ; Morel et Hering, 1993).

Comme la courbe de titrage est équivalente à une courbe pH - Alc (Henriksen, 1980), le pouvoir tampon correspond donc à la dérivée par rapport au pH de la relation pH - Alc (Stumm et Morgan, 1996). En général, les bicarbonates sont responsables du pouvoir tampon des eaux de surface. Cependant, les anions organiques peuvent avoir un pouvoir tampon important, en particulier dans le domaine de pH 4 - 5. Par conséquent, des eaux de surface acides contenant des quantités

importantes de matière organique dissoute, sont moins sensibles à un apport d'acide fort que des eaux de surface acides et pauvres en COD (Bourrié, 1975 ; 1976 ; Reynolds et Neal, 1987 ; Kortelainen, 1993 ; Roila et al., 1994 ; Mattsson et al., 1995).

2.4.2. DEFINITIONS DE L'ACIDITE

Il est important de bien faire la distinction entre les différents types d'acidité qui peuvent être rencontrés dans les eaux de surface. Ainsi, l'acidité libre correspond à la quantité de protons libres en solution et est mesurée à l'aide du pH. Cependant, cette acidité libre ne permet pas de connaître la nature des acides en solution et l'acidité potentielle des échantillons. Ainsi, il est souvent intéressant et nécessaire de différencier l'acidité forte et l'acidité faible (l'acidité totale étant l'acidité forte plus l'acidité faible). L'acidité totale peut être définie comme la capacité de neutralisation basique et peut être estimée à l'aide d'un titrage basique (Johnson et Sigg, 1985 ; Stumm et Morgan, 1996). Dans le cas des précipitations, et après simplification, l'acidité forte Aci-H et l'acidité totale Aci-T peuvent s'écrire :

$$\text{Aci-H} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - [\text{ORG}^-] \quad (21)$$

$$\text{Aci-T} = [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_4\text{SiO}_4] + [\text{HORG}] \quad (22)$$

Où ORG et HORG représentent respectivement les acides organiques sous forme dissociée et non dissociée.

2.4.3. DETERMINATIONS DE L'ALCALINITE ET DE L'ACIDITE DES EAUX DE SURFACE

2.4.3.1. Mesure de l'alcalinité

Il existe plusieurs façons de déterminer expérimentalement l'alcalinité d'une eau de surface. Cependant, la méthode la plus fréquemment utilisée est le titrage potentiométrique par un acide fort, du fait, en outre, de la définition même de l'alcalinité en tant que capacité de neutralisation acide. Un titrage en retour peut être aussi effectué, en particulier pour séparer l'alcalinité due aux bicarbonates de l'alcalinité due aux autres bases faibles.

2.4.3.1.1. Titration potentiométrique acide

Le principe du titrage potentiométrique par un acide fort est détaillé dans le chapitre 3 (§ 3.1.1.). L'alcalinité est calculée à l'aide du volume équivalent du titrage, de la concentration en acide fort et du volume d'échantillon. La plupart des scientifiques ont déterminé l'alcalinité avec cette méthode, pour différents types d'eaux de surface (par exemple Dyrssen et Sillen, 1967 ; Bradshaw et al., 1981 ; Bourrié, 1975 et 1976 ; Kortelainen, 1993 ; Morel et Hering, 1993 ; Munson et Gherini, 1993a et 1993b ; Roila et al., 1994 ; Mattsson et al., 1995 ; Stumm et Morgan, 1996). L'acide fort choisi, est en général l'acide chlorhydrique, ou quelque fois l'acide sulfurique. Les conditions opératoires dans lesquelles les titrages sont effectués sont établies afin d'augmenter la précision analytique. Ainsi, le titrage est réalisé dans un réacteur fermé, la température est souvent maintenue constante (à 25°C), un sel de fond est ajouté afin de stabiliser la mesure du pH et la dérive maximale de l'électrode pH est généralement comprise entre 0.01 et 5 mV/min. La méthode la plus utilisée pour déterminer les volumes équivalents à partir des courbes de titrage est celle proposée par Gran (voir § 2.4.3.3. et chapitre 3, § 3.1.1.).

2.4.3.1.2. Titration potentiométrique en retour

Keller et al. (1987) ont proposé d'utiliser un titrage en retour pour déterminer l'alcalinité totale et l'alcalinité due aux bicarbonates. Le titrage par un acide fort (H_2SO_4 , $C_a = 0.02 \text{ N}$) est effectué en système fermé jusqu'à pH 3 - 3.2 (V_f : volume total d'acide ajouté) puis l'échantillon est dégazé pendant 10-15 min. L'échantillon est enfin titré en retour avec une base forte de même concentration que l'acide fort (NaOH , 0.02 N), toujours en système fermé, jusqu'au pH initial de l'échantillon (V_r : volume total de base ajoutée). La température est maintenue à 25°C, l'ajout de réactif est régulier (50 - 100 μl) et la prise d'échantillon V_o de 25 ml.

L'alcalinité totale (Alc) et l'alcalinité due aux bicarbonates (Alc_C) sont alors calculées de la manière suivante :

$$\text{Alc} = \text{Ca Ve} / \text{Vo} \quad (23)$$

$$\text{et Alc}_c = \text{Ca (Vf - Vr)} / \text{Vo} \quad (24)$$

Où V_e est le volume équivalent du titrage acide. L'incertitude est d'environ 2 - 5 % pour des eaux acides diluées.

2.4.3.2. Mesure de l'acidité

L'acidité libre est estimée à l'aide de la mesure du pH et l'acidité totale, ainsi que l'acidité forte, sont généralement déterminées par un titrage basique.

2.4.3.2.1. Mesure du pH

Habituellement, la mesure du pH est effectuée en comparant la réponse d'une électrode de verre pour une solution standard de pH connu. Cette méthode peut donner lieu à de larges erreurs si la différence entre les forces ioniques de la solution standard et de l'échantillon est importante (à cause des valeurs différentes des facteurs d'activité et du potentiel de jonction liquide) (Bates, 1964 ; Stumm et Morgan, 1996 ; voir aussi chapitre 3, § 3.1.2.).

2.4.3.2.2. Titration potentiométrique acide

Brunelot et al., 1989 ont développé une méthode pour déterminer l'acidité forte et l'acidité totale de substances humiques à l'aide de titrage par un acide fort. Pour cela, une quantité connue de base forte (4 ml de NaOH 0.1 N) est ajoutée dans le réacteur avant d'effectuer le titrage, afin de déprotoner complètement les fonctions acides des substances humiques. Le titrage est ensuite effectué, sous atmosphère d'azote (afin d'éviter toute contamination par le CO_2 atmosphérique), à 25 °C, avec un sel de fond (KClO_4 0.1 N). Un blanc est effectué, ce qui permet de retrancher la contribution de la base forte ajoutée. La méthode de Gran permet de déterminer l'acidité totale et l'acidité forte, et donc par différence l'acidité faible. La méthode de la dérivée première est aussi utilisée, et elle permet de séparer l'acidité faible en acidité carboxylique et acidité phénolique.

2.4.3.2.3. Titration potentiométrique basique

Le principe du titrage potentiométrique basique est similaire à celui du titrage potentiométrique acide, sauf que le réactif utilisé est une base forte et non un acide fort. Ce type de titrage est couramment employé pour déterminer l'acidité totale d'un échantillon. De plus, si la méthode de Gran est utilisée pour évaluer les volumes équivalents, il est possible de déterminer en plus l'acidité forte (Johansson, 1970 ; Boiani, 1986 ; Barnard et Bisogni, 1985 ; Bisogni et Barnard, 1987). Généralement, les échantillons sont au préalable acidifiés, dans le but de protoner tous les acides faibles présents en solution. Le pH de début de titrage varie selon les études entre 3 et 4 (par exemple Hemond, 1980 ; Molvaersmyr et Lund, 1983 ; Henriksen et Seip, 1980).

2.4.3.2.4. Titration coulométrique

Liberti et al. (1972) ont développé des titrages coulométriques afin de déterminer l'acidité dans les pluies. Le principe de ce type de titrage est de générer des ions hydroxydes in situ, à l'aide d'un système de deux électrodes auxquelles un courant est imposé. Les deux électrodes sont généralement une électrode de platine (cathode) et une électrode d'argent (anode). Un sel de fond (KBr par exemple) est ajouté pour permettre au courant de passer entre les deux électrodes. Liberti et al., 1972 ont déterminé une incertitude de l'ordre de 5 % (à partir de 10 mesures sur un même échantillon d'eau de pluie) et une limite de détection d'environ 2 $\mu\text{eq/l}$. Johnson et Sigg (1985) ont de même évalué une incertitude de 3 $\mu\text{eq/l}$ et une limite de détection de 10 $\mu\text{eq/l}$. Molvaersmyr et Lund (1983) ont aussi déterminé une erreur de 0.5 $\mu\text{eq/l}$ et de 3 $\mu\text{eq/l}$ pour la mesure de l'acidité forte et de l'acidité faible respectivement.

Un des principaux avantages de cette technique est de limiter la contamination par le CO_2 atmosphérique, pendant les titrages (qui sont effectués en système fermé et sous atmosphère d'azote ou d'argon). En effet, Barnard et Bisogni (1985) ont montré que même en prenant beaucoup de précautions, la base forte utilisée lors des titrages potentiométriques basiques contient des quantités non négligeables de carbonates, ce qui induit une erreur dans la détermination de l'acidité totale (surestimation).

Krupa et al. (1976), Molvaersmyr et Lund (1983), Johnson et Sigg (1985) et Westin (1994) par exemple ont utilisé ce type de titrage pour déterminer l'acidité forte et l'acidité totale d'échantillons naturels. Afin d'améliorer les résultats, Molvaersmyr et Lund (1983) ont acidifié les échantillons à pH 3.6 et éliminé l'acide carbonique (dégazage pendant 10 minutes) avant de les titrer. Ainsi, l'acidité faible due à l'acide bicarbonique n'est pas mesurée. De même, Westin (1994) a acidifié des ruisseaux suédois et tchèques à pH 2.5 avant l'analyse.

2.4.3.3. Détermination de l'alcalinité et de l'acidité à partir des données de titrages

Il existe plusieurs méthodes pour calculer l'alcalinité ou l'acidité à partir des titrages. La méthode de Gran est largement la plus employée pour les eaux de surface, car elle permet de déterminer de manière précise des volumes équivalents faibles. Cependant, dans le cas d'eaux riches en matière organique, une erreur systématique est introduite. Les autres méthodes comme celle utilisant la courbe dérivée de la courbe de titrage, ou celle dite à point final sont aussi couramment utilisées, malgré certaines limites inhérentes pour les milieux très dilués.

2.4.3.3.1. Méthode du point final

Le principe de cette méthode est de déterminer la quantité de réactif utilisé pour amener le pH de l'échantillon à un pH prédéfini (Stumm et Morgan, 1996). Ce pH correspond approximativement au pH au point équivalent du titrage. Reynolds et Neal (1987) ont comparé cette méthode du point équivalent fixe et celle de Gran. Ils ont montré que la concentration en bicarbonates dans des eaux très diluées était surestimée, à cause de la variation du pH à l'équivalence en fonction de la concentration en carbone inorganique. Par exemple, un pH de 4.5 (pH habituellement choisi), correspond à la neutralisation d'une solution de bicarbonate environ 1 mM. Cependant le pH à l'équivalence augmente quand la concentration en carbone inorganique diminue (jusqu'à 5.6 pour une solution d'eau pure en équilibre avec l'atmosphère). De plus, si d'autres couples acido-basiques faibles sont présents, comme les acides organiques ou les hydroxydes d'aluminium, il apparaît qu'à pH 4.5, les différentes réactions de neutralisation sont incomplètes, d'où une sous-estimation de la concentration de ces espèces.

2.4.3.3.2. Méthode de la dérivée

Les différents points d'inflexion d'une courbe de titrage peuvent être déterminés à l'aide des dérivées première et deuxième de cette courbe. En effet, le point d'inflexion d'une courbe est caractérisé par une dérivée première maximale ou minimale et une dérivée seconde nulle. Dans le cas des titrages acido-basiques cette dernière condition est généralement vérifiée et seule la dérivée première est utilisée. Cette méthode est adaptée aux eaux de surface ne contenant que des bicarbonates ou des carbonates comme bases faibles, en concentration importante (voir chapitre 3, § 3.1.1.3.).

2.4.3.3.3. Méthode de Gran

Le principe de la méthode proposée par Gran (1950 et 1952) est de linéariser la courbe de titrage avant et après l'équivalence pour faciliter la détermination du volume équivalent. Les détails concernant les fonctions de calcul de Gran sont présentés dans le chapitre 3 (§ 3.1.1.). Cette méthode est préconisée pour déterminer l'alcalinité ainsi que les acidités forte et faible dans les milieux aquatiques naturels (Morel et Hering, 1993 ; Stumm et Morgan, 1996). De plus elle possède certains avantages pédagogiques et peut facilement être mise en oeuvre dans le cas de travaux pratiques au cours d'un cursus scolaire (Boiani, 1986).

Les avantages de la méthode de Gran par rapport à la méthode de la dérivée ou du point final sont nombreux. Ainsi, la détermination du volume équivalent est réalisée au moyen de droites et non à partir d'une courbe. Comme les points utilisés dans les fonctions de Gran ne sont pas ceux au voisinage même de l'équivalence, les titrages peuvent être effectués rapidement (Rossotti et Rossotti, 1965 ; Johansson, 1970 ; Boiani, 1986). De plus cette méthode permet de déterminer l'équivalence dans le cas où le saut de pH est très faible. Enfin, une distinction entre l'acidité forte et l'acidité totale peut être faite en utilisant différentes parties de la courbe de titrage (avant et après l'équivalence par exemple). Ainsi la détermination de l'acidité forte en présence d'acides faibles ou de métaux hydrolysables est possible (Johansson, 1970 ; Boiani, 1986). Enfin, les résultats obtenus sont généralement plus précis que si la méthode de la dérivée première est utilisée et l'automatisation du titrage et des calculs est facile à réaliser (Rossotti et Rossotti, 1965 ; Johansson, 1970 ; Boiani, 1986).

Enfin, une des applications indirectes de la méthode de Gran est la détermination des constantes d'acidité des acides faibles. Par exemple, Seymour et al. (1977) ont développé une méthode pour déterminer les concentrations et les pK_a (logarithme négatif de la constante de dissociation acide) des acides tels que HSO_4^- , H_2CO_3 et NH_4^+ en linéarisant par segments les fonctions de Gran (calcul itératif). De la même manière, Barnard et Bisogni (1985) ont déterminé pour des solutions d'acide acétique et d'acide succinique les concentrations à 3 % près et les constantes d'acidité à 0.2 unité logarithmique près.

La méthode de Gran présente cependant quelques inconvénients, liés au choix du domaine de pH définissant les points utilisés dans les régressions linéaires lors de l'extrapolation des fonctions de Gran pour calculer les volumes équivalents. Rossotti et Rossotti (1965) ont établi un inventaire concernant les différentes causes de non linéarité des fonctions de Gran. Dans le cas du titrage d'un acide fort par une base forte, la non linéarité dans les régions extrêmes de la courbe de titrage (domaine des pH très acides ou très basiques) peut être due au potentiel de jonction liquide qui devient non négligeable, surtout si les fonctions de Gran sont linéaires au voisinage de l'équivalence. De plus, la présence d'ions métalliques hydrolysables et d'acides faibles relativement fort induit une incurvation de la première fonction de Gran F_1 (avant l'équivalence) alors que la présence de carbonates dans la solution de base forte (contamination par le CO_2 atmosphérique) ou d'acide très faibles provoque l'incurvation de la deuxième fonction de Gran F_2 (après l'équivalence). En ce qui concerne le titrage d'un acide faible par une base forte, les différentes hypothèses faites pour simplifier le calcul des fonctions de Gran sont aussi à l'origine de la non linéarité de F_1 . Ainsi, les premiers points du titrage ne peuvent être utilisés et si l'acide faible est trop fort il y a incurvation de F_1 . Johansson (1970) a étudié le cas du titrage par une base forte, d'un acide fort (HCl), d'un acide faible (acétique), et d'un mélange contenant un acide fort et un acide faible. Il a pu mettre en évidence la surestimation de l'acidité forte et la sous-estimation de l'acidité faible pour un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide acétique en concentrations connues, l'acidité totale étant correctement déterminée. Il a montré qu'une correction peut être effectuée si la constante de dissociation de l'acide faible est connue car l'écart observé entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques est directement relié au degré de dissociation de l'acide faible (voir chapitre 3, § 3.1.1.). Ainsi, cette sous-estimation de l'acidité faible est d'autant plus grande que la concentration en acide faible diminue et que la constante de dissociation est grande.

Différents auteurs ont suggéré d'acidifier les échantillons naturels avant les titrages basiques afin de diminuer au maximum la fraction des acides faibles sous forme dissociée (Molvaersmyr et Lund 1983 ; Lindberg et al., 1984 ; Barnard et Bisogni, 1985 ; Sullivan et al., 1989). En effet, une des conditions d'utilisation des fonctions de Gran dans le cas d'un mélange d'acides faibles et d'acides forts est que tous les acides faibles doivent être sous forme protonée au début du titrage basique. De même, tous les acides faibles doivent être entièrement déprotonés à la fin du titrage basique. Cependant, l'acidification ne semble nécessaire que si les échantillons naturels contiennent des quantités non négligeable d'acides faibles dont les pK_a sont inférieurs à 5. Johnson et Sigg (1985) ont montré que l'incurvation de F_1 , due à la présence d'acides faibles dont la dissociation a lieu dans le domaine de pH décrit par cette fonction, comme les acides organiques ou les hydroxydes d'aluminium, ne perturbe pas excessivement la détermination de l'acidité forte dans les précipitations en raison des faibles teneurs en acides organiques et aluminium (de l'ordre de quelques $\mu eq/l$). Lindberg et al. (1984) ont analysé l'acidité forte et l'acidité faible dans des précipitations et dans des pluviollessivats. Ils ont montré en comparant l'acidité libre et l'acidité forte des échantillons acides ($pH < 4.5$) que cette dernière était particulièrement surestimée dans les pluviollessivats prélevés en été, en raison de la dissociation partielle des acides organiques dans le domaine de linéarisation de la première fonction de Gran F_1 .

Différentes expériences ont été menées sur des solutions fabriquées au laboratoire dans le but, d'une part, de définir précisément les meilleures conditions d'utilisation des fonctions de Gran et, d'autre part, de déterminer l'importance de l'erreur introduite par cette méthode (Molvaersmyr et Lund, 1983 ; Barnard et Bisogni, 1985 ; Bisogni et Barnard, 1987 ; Sullivan et al., 1989 ; Hongve, 1990). Molvaersmyr et Lund (1983) ont effectué différents essais à l'aide de solutions de concentration connue en acide acétique et ils ont pu montrer que de meilleurs résultats sont obtenus si le titrage basique est effectué entre $pH 3.6 - 10.3$ au lieu de $4.1 - 9.6$. Ainsi, la sous-estimation de l'acidité faible dépend des pH de début et fin des titrages basiques, ou autrement dit des domaines de pH des points utilisés pour les linéarisations des fonctions de Gran (celles ci étant effectuées pour les points extrêmes des titrages). De plus ils ont montré que le domaine de pH dépend fortement de la nature

des acides faibles présents en solution. Barnard et Bisogni (1985) ont introduit la notion d'excès d'acidité forte, qui correspond à la quantité surestimée de l'acidité forte déterminée par la méthode de Gran. En effet la principale source d'erreur de la méthode de Gran pour déterminer l'acidité forte et l'acidité faible d'un échantillon, provient de la présence d'une quantité suffisante d'acides faibles non dissociés au pH de l'échantillon. Ils ont montré à partir des résultats obtenus pour le titrage par un acide fort de solutions contenant des quantités connues d'acides organiques que cet excès d'acide fort est d'autant plus important (en %) que l'acide faible est fort et que sa concentration est faible. De plus, cet écart est plus grand si le titrage acide n'est poursuivi que jusqu'à pH 4 par rapport à pH 3.5 et pH 3. Ainsi, les domaines de linéarisation des fonctions de Gran doivent être les plus extrêmes possibles, que ce soit en milieu acide ou basique. L'acidification de l'échantillon à pH 3 en vue d'effectuer un titrage basique permet de diminuer l'erreur due à excès d'acide fort. A partir de ces résultats, Bisogni et Barnard (1987) ont proposé une méthode de calcul pour corriger les erreurs associées à l'utilisation des fonctions de Gran en présence d'acides faibles partiellement dissociés. Les résultats sur des solutions tests montrent que cette méthode est adaptée à un mélange simple d'acides faibles (acide acétique, acide succinique par exemple). Mais son utilisation pour un échantillon naturel riche en acides organiques n'est pas forcément évidente, du fait du nombre d'acides organiques différents et de la distribution continue de leurs constantes d'acidité (Perdue et al., 1984). Sullivan et al. (1989) ont montré que plus la teneur en acides organiques était importante, plus l'incurvation de la fonction de Gran F_1 était prononcée et plus le domaine de linéarité était décalé vers les pH acides. L'erreur due à l'incurvation de la fonction de Gran lors de la détermination de l'alcalinité par titrage acide est cependant minimisée si le titrage acide est effectué jusqu'à pH 3, par comparaison avec pH 3.5 ou 4. Ces résultats confirment donc ceux obtenus par Barnard et Bisogni (1985). Au dessous de pH 3, une erreur trop importante est introduite dans le calcul des fonctions de Gran, entre autre à cause de la mesure du pH qui est moins précise. Enfin, Hemond (1990a) a utilisé deux modèles empiriques permettant de calculer la concentration en anions organiques à partir de la teneur en COD et du pH des échantillons, pour évaluer l'importance de la sous-estimation de l'acidité faible lors du titrage basique d'un mélange d'acides faibles et d'acides forts. Ainsi, la sous-estimation de l'acidité organique est de l'ordre de 10 - 15 % ou de 3 - 12 % selon que le modèle de Oliver et al. (1983) ou celui de Driscoll et al. (1989) est respectivement employé. Hemond (1990a) a aussi vérifié que cette sous-estimation était plus faible si le domaine de linéarisation de la fonction de Gran F_1 était acide. Ainsi par exemple, cette sous-estimation est de 3 % et de 12 % pour des domaines de pH compris entre 2.6 et 3.1 et entre 4.0 et 4.5 respectivement (modèle de Driscoll et al., 1989). Finalement, il a suggéré que les conditions de linéarisation des fonctions de Gran soient identiques d'un titrage à un autre afin de minimiser les fluctuations de la sous-estimation de l'acidité organique, c'est-à-dire que le domaine de linéarité soit déterminé par un domaine de pH défini avec un nombre de points constant. En effet, il semble qu'un critère de linéarité des fonctions de Gran basé sur le coefficient de régression linéaire pour déterminer le meilleur ensemble de points successifs à considérer ne soit pas idéal car d'une part il n'est pas assez sensible, et d'autre part la sous-estimation de l'acidité faible serait plus ou moins importante pour chaque échantillon en fonction de la nature et de la concentration en acides faibles. La tendance générale des dernières années est de préférer l'intervalle de pH entre 3 et 4 pour calculer les régressions linéaires de la fonction de Gran en milieu acide, avec un nombre minimum entre 5 à 20 points (par exemple Sullivan et al., 1989 ; Cantrell et al., 1990 ; Mattsson et al., 1995), par rapport au domaine de pH 3.5 - 4.5 (par exemple Eshleman et Hemond, 1985 ; Kortelainen, 1993 ; Roila et al., 1994).

Une autre approche pour mettre en évidence l'influence des acides organiques naturels sur la détermination de l'alcalinité consiste à comparer l'alcalinité mesurée par la méthode de Gran et l'alcalinité calculée à partir de la somme des cations forts moins la somme des anions d'anions forts. Par exemple, Sullivan et al. (1989) ont montré que l'écart entre ces deux alcalinités était important dans le cas d'eaux de lacs (Adirondack, Etats-Unis) riches en aluminium et carbone organique dissous. Cet écart peut cependant être réduit dans le cas de l'aluminium, si une charge moyenne de 2+ est considérée dans le calcul de l'alcalinité, au lieu de 3+. En ce qui concerne l'écart dû au COD, il est possible de le diminuer, mais non de l'éliminer, en effectuant le titrage jusqu'à un pH suffisamment acide (pH 3). Munson et Gherini (1993a et 1993b) ont mis en évidence la sous-estimation de l'alcalinité mesurée en fonction de la teneur en COD pour des échantillons d'eaux de lacs (Adirondack, Etats-Unis). Ils ont attribué cette sous-estimation, d'une part, à l'incurvation de la fonction de Gran et, d'autre part, à la présence d'anions organiques non protonés au pH équivalent. En effet, une incurvation de la fonction de Gran est observée pour des concentrations en COD élevées. De plus, certains anions organiques se comportent comme les fluorures, c'est-à-dire qu'ils restent non protonés durant le titrage

et devraient être considérés dans le calcul de l'alcalinité comme des anions d'acides forts. La part relative de l'incurvation de la fonction de Gran et de la présence d'acides organiques forts peut être évaluée en considérant la relation entre le déficit anionique et le COD, et la relation entre le terme $C_B - C_A - Alc_{Gran}$ et le COD (C_B correspond à la somme des cations, C_A à la somme des anions d'acides forts et Alc_{Gran} à l'alcalinité mesurée). Si les échantillons dont le pH est compris entre 4 et 4.5 sont considérés (l'alcalinité due aux bicarbonates est nulle), alors 10 % de la sous-estimation de l'alcalinité mesurée est due à l'incurvation de la fonction de Gran et 90 % à la présence d'acides organiques forts. De plus le COD contribue pour environ 4.5 - 5 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C à l'acidité forte des échantillons. Westin (1994) a d'une autre manière mis en évidence la présence d'acides organiques forts dans des ruisseaux suédois. Les données des titrages coulométriques ont été ajustées à un modèle pour calculer les concentrations et les constantes d'acidité (pK_a) des acides organiques présents dans les échantillons. Pour cela, un modèle correspondant au mélange d'un diacide (approximativement $pK_{a1} = 4$ et $pK_{a2} = 6$) et d'un monoacide (approximativement $pK_{a3} = 8$) a été utilisé. Cependant les résultats concernant le bilan ionique des échantillons ne sont pas satisfaisants, même en incorporant la concentration en anions organiques calculée à partir des données de titrages. Westin (1994) en a déduit qu'une part considérable des acides organiques sont dissociés même en milieu très acide (pH < 3).

Hemond (1990a) a montré que la différence entre l'alcalinité mesurée par la méthode de Gran et l'alcalinité définie à partir de la somme des cations de bases fortes et de la somme des anions d'acides forts (CB-Alk) était proportionnelle à la teneur en COD. Pour cela il a utilisé le modèle empirique développé par Oliver et al. (1983) pour calculer la concentration en anions organiques. Ainsi chaque mg de COD abaisse l'alcalinité mesurée de 4.6 μeq . De plus CB-Alk peut être exprimée en fonction du pH, de la teneur en carbone inorganique dissous et du COD. De la même manière, Hongve (1990) a montré qu'entre 40 et 60 % des anions organiques étaient compris dans l'alcalinité mesurée, selon le domaine de pH considéré pour la linéarisation des fonctions de Gran et l'équation utilisée pour calculer la concentration des anions organiques (Oliver et al., 1983 et Driscoll et al., 1989). Enfin, Cantrell et al. (1990) a calculé la concentration en anions organiques au pH équivalent du titrage par un acide fort d'une solution contenant entre 0 et 0.200 meq/l de bicarbonates et entre 0 et 16 ppm de COD. L'équivalence a été déterminée par la méthode de Gran pour des linéarisations des fonctions de Gran effectuées entre pH 3 et 4 entre pH 3.5 et 4.5. Les acides organiques utilisés pour ces expériences provenaient de la rivière Suwannee (Etats-Unis), leur acidité totale et carboxylique étant respectivement de 15.6 et 8.2 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C. La concentration en anions organiques a été estimée au moyen de l'équation développée par Perdue et al. (1984), après avoir réajusté les différents coefficients à partir des données d'un titrage basique. Ainsi, pour des pH compris entre 4.6 et 5.5, ce qui correspond au domaine des pH à l'équivalence, environ 11 à 28 % des anions organiques sont protonés. L'alcalinité alors calculée au point équivalent est directement proportionnelle à la concentration en COD d'un facteur 4.5 ($\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C). Mattsson et al. (1995) ont évalué de la même manière l'alcalinité au point équivalent, en effectuant le même type de calcul et d'expériences. La seule différence majeure résidait dans la nature des acides organiques (acides hydrophobes provenant de lacs finnois) et dans l'équation empirique utilisée pour calculer la concentration en anions organiques. Mattsson et al. (1995) ont ainsi calculé une alcalinité à l'équivalence de 5.4 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C. L'ensemble de ces résultats tend à prouver qu'environ chaque mg de COD contribue pour 5 μeq d'acidité forte. De plus, la contribution des anions organiques à l'alcalinité mesurée est d'environ 2 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C (par exemple Hedin et al., 1990 ; Kortelainen, 1993 ; Roila et al., 1994 ; Mattsson et al., 1995).

En conclusion, il apparaît que la limite de l'utilisation de la méthode de Gran pour déterminer l'alcalinité, l'acidité forte et l'acidité faible est due à la présence dans les échantillons naturels de couples acido-basiques faibles dont les pK_a sont inférieurs à 5 (sous-estimation de l'alcalinité et de l'acidité faible, surestimation de l'acidité forte) ou supérieurs à 9 (surestimation de l'acidité faible). Cependant, des corrections peuvent être effectuées si les concentrations et les pK_a de ces composés chimiques sont connus, comme c'est le cas pour la plupart des acides faibles et bases inorganiques (NH_4^+ , H_4SiO_4 , $\text{B}(\text{OH})_4$, H_2PO_4^- , HS^- , HSO_4^- etc.). Par contre, en ce qui concerne les acides organiques naturels et l'aluminium, la sous estimation de l'alcalinité et de l'acidité faible peut être minimisée mais non éliminée.

Comme une fraction de ces acides organiques est caractérisée par des constantes de dissociation élevées ($pK_a < 3.5$), il est possible de se poser la question de la définition et de l'utilité des concepts d'ANC et d'alcalinité en présence de ces acides, qui ne sont jamais totalement ionisés ou protonés au pH des écosystèmes aquatiques. L'alcalinité mesurée par la méthode de Gran est

perturbée par la présence d'acides organiques, et ne permet pas de décrire correctement les propriétés acido-basiques de ces acides. C'est donc une mesure inadéquate ou incomplète de l'état d'équilibre des eaux de surface contenant des acides organiques.

CONCLUSION

Lors de l'étude du rôle de la matière organique dans les eaux de surface la question concernant le choix des différentes techniques à utiliser est essentielle. En effet, les difficultés qui sont généralement rencontrées lors de la caractérisation de la matière organique dissoute dans les eaux de surface sont dues au fait que cette matière organique est constitué d'un mélange complexe de composés organiques en faibles concentrations ainsi qu'à une absence de procédure analytique permettant d'isoler, de séparer ou de concentrer de manière satisfaisante ces composés.

Deux approches, du point de vue technique, peuvent être utilisées pour déterminer les propriétés acido-basiques de la matière organiques dans les eaux de surface. La première consiste à séparer, concentrer et isoler les différents acides organiques, puis à les caractériser en terme d'acidité à l'aide d'un titrage basique (nombre de fonctions acides par unité de carbone et constantes d'acidité associées). La deuxième méthode est basée sur des titrages potentiométriques effectués sur l'échantillon brut. Chacune de ces approches possède des avantages comme des inconvénients. Ainsi, par exemple, lors de la séparation des composés organiques à l'aide principalement d'une résine hydrophobe de type XAD, méthode largement utilisée par les géochimistes, le contrôle de l'étape de désorption est faible, voire inexistant, du fait de pertes, dénaturations, et contaminations possibles. De plus le nombre important d'étapes dans la procédure est quelque peu contraignant. En ce qui concerne les titrages acido-basiques des échantillons non traités, les interférences causées par les espèces inorganiques (généralement plus concentrées que les espèces organiques) sont particulièrement gênantes. En effet, même en utilisant la méthode de Gran pour déterminer les volumes équivalents, l'alcalinité et l'acidité faible (dont l'acidité organique) des eaux de surface riches en COD sont sous-estimées, c'est-à-dire, qu'une partie des acides organiques ne sont pas titrés parce qu'ils restent sous forme dissociée même en milieu acide ($\text{pH} < 3$).

Une comparaison entre ces méthodes sur un ensemble d'eaux de surface de composition chimique variée (en particulier en terme de pH et de COD) permettrait de mettre en évidence les différentes erreurs systématiques inhérentes à chacune d'elles. Dans ce but, la séparation sur résine XAD-8, en s'inspirant de la méthode proposée par Leenheer et Huffman (1976), a été développée, afin dans un premier temps de déterminer les proportions d'acides organiques hydrophobes et hydrophiles (voir chapitre 4). La mesure des paramètres caractérisant l'acidité des différentes fractions obtenues est relativement délicate à mettre en oeuvre, et nécessite l'emploi d'autres résines (cationiques, anioniques ou XAD-4) comme l'ont montré différents auteurs (par exemple Leenheer, 1981 ; Thurman et Malcolm, 1981 ; Vance et David, 1991). Enfin, une procédure analytique a été mise au point pour mesurer l'alcalinité et l'acidité faible à l'aide de titrages en retour sur des échantillons d'eaux de surface non traités (voir chapitre 3). Un effort particulier pour contrôler, minimiser et corriger de manière empirique a été effectué, en utilisant la méthode de Gran (pour la détermination des volumes équivalents) et une approche par le bilan ionique.

CHAPITRE 3

TITRAGE DE L'ALCALINITE ET DE L'ACIDITE FAIBLE

Le titrage de l'alcalinité et de l'acidité faible a fait l'objet d'une mise au point analytique en s'inspirant des méthodes existantes dans la littérature, afin de tenir compte de la contribution de la matière organique dissoute. Cette mise au point a consisté à définir un mode opératoire succinct de titrage en retour et à ajuster différents paramètres, tels que la stabilité de l'électrode pH, le mode d'ajout du réactif et les conditions d'arrêt. De plus, des conditions opératoires particulières ont été imposées dans le but d'améliorer et de comparer les résultats. Ensuite, les résultats de plusieurs séries d'expériences sont présentés, permettant d'évaluer la répétabilité et la reproductibilité de la méthode dans un premier lieu. La sensibilité et les domaines de linéarité des titrages acides et basiques ont été étudiés dans un deuxième temps à l'aide de solutions de concentrations connues. Enfin, la spécificité et la justesse des titrages en retour sont abordées. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à un protocole analytique pour des eaux de surface faiblement ou moyennement tamponnées.

3.1. MISE AU POINT DE LA METHODE

La mise au point de titrages potentiométriques, en système fermé, pour mesurer d'une part l'alcalinité totale, et d'autre part l'acidité faible totale, a consisté à déterminer les paramètres de titrage et les conditions opératoires.

3.1.1. PRINCIPE

3.1.1.1. Alcalinité et acidité

L'alcalinité d'une eau de surface peut être définie comme sa capacité de neutralisation acide, c'est-à-dire comme la quantité d'acide nécessaire pour neutraliser un litre d'échantillon (Stumm et Morgan, 1996). L'alcalinité est généralement déterminée à l'aide d'un titrage par un acide fort. Cependant l'alcalinité peut aussi être définie comme la différence entre la somme des cations et des anions de sels forts, l'ion ammonium est ici considéré comme un cation fort car au pH des échantillons naturels, la forme NH_3 est négligeable (Hemond, 1990a ; voir pour plus de détails chapitre 2, § 2.4.1.) :

$$\text{Alc.} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] - [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad (25)$$

Du fait de l'équation d'électroneutralité, l'alcalinité est alors égale à la somme de toutes les espèces chimiques protonables présentes en solution. Dans la plupart des cas, ces espèces sont réduites aux bicarbonates et carbonates, et dans le cas de solutions riches en carbone organique dissous (COD), il faut ajouter les anions organiques (ORG^-) :

$$\text{Alc.} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{ORG}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (26)$$

Une des particularités de l'alcalinité est qu'elle peut être négative, nulle ou positive. Dans le cas d'une eau ne contenant que des sels forts en équilibre avec la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère, l'alcalinité s'annule pour pH = 5.6. Ainsi les eaux de surface ayant des pH inférieurs à 5.6 ont généralement une alcalinité négative, et celles dont les pH sont supérieurs à 5.6 ont une alcalinité positive.

L'acidité d'un échantillon peut être définie comme sa capacité de neutralisation basique, c'est-à-dire l'opposé de l'alcalinité. Cependant, dans cette étude, l'acidité totale a été définie comme la quantité de base nécessaire pour neutraliser un échantillon acidifié à pH 3 (avec un acide fort) et dégazé (au moyen d'azote). Cette acidité totale peut être alors déterminée au moyen d'un titrage par une base forte et est égale à la somme de l'acidité forte et de l'acidité faible. Cette dernière acidité faible correspond alors à la somme des bases faibles, à l'exception de l'acide carbonique :

$$Aci_f = [ORGH] + [NH_4^+] + [H_4SiO_4] \quad (27)$$

3.1.1.2. Titrage potentiométrique acido-basique

La différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de référence au calomel saturée permet, après un étalonnage au moyen de solutions tampons dont le pH est certifié, de déterminer le pH d'une solution. Ainsi la mesure du pH d'un échantillon, après chaque ajout d'un volume v connu d'acide (base), de concentration connue, permet d'obtenir une courbe de titrage $pH = f(v)$. L'équivalence est atteinte quand les bases (acides) initialement présentes dans la solution à titrer sont neutralisées, c'est-à-dire quand la quantité d'acide (base) ajoutée est égale à la quantité de bases (acides) initialement en solution.

Afin de déterminer l'alcalinité et l'acidité faible d'un échantillon naturel, des titrages potentiométriques acido-basiques peuvent être utilisés. Pour cela une quantité connue d'échantillon ($V_0 = 50$ ml par exemple) est titré, dans un réacteur fermé par un acide fort (HCl de concentration C_a connue) jusqu'à pH 3. Le volume équivalent (V_e) permet alors de calculer l'alcalinité :

$$Alc. = C_a V_e / V_0 \quad (28)$$

L'échantillon est ensuite dégazé avec de l'azote pendant 5 - 10 minutes afin d'éliminer l'acide carbonique. Enfin, l'échantillon est titré en retour, sous azote (afin d'éviter toute contamination due au CO₂ atmosphérique), par une base forte (NaOH de concentration connue C_b) jusqu'à pH 11. Le calcul de l'acidité faible est délicat en raison du mélange d'acides forts et d'acides faibles. Cependant, si V_{e1} correspond à l'acidité forte et V_{e2} à l'acidité totale alors l'acidité faible est :

$$Aci_f = C_b (V_{e1} - V_{e2}) / V_0 \quad (29)$$

3.1.1.3. Détermination des volumes équivalents

Il existe plusieurs méthodes pour calculer le ou les volumes équivalents d'un titrage potentiométrique. Dans le cas de titrage par un acide fort ou par une base forte, la méthode de la dérivée première ou celle de Gran sont généralement utilisées (voir aussi chapitre 2, § 2.4.3.3.).

3.1.1.3.1. Dérivée première

La dérivée première de la courbe de titrage $pH = f(v)$, où v est le volume de réactif ajouté, peut être utilisée pour déterminer le volume équivalent du titrage. En effet, dans le cas de mélanges contenant uniquement des monoacides et des monobases, le maximum de la dérivée première correspond à l'équivalence (Keller et al. 1987). Cependant cette méthode n'est applicable que si le volume équivalent est élevé, c'est à dire que s'il existe un nombre suffisant de points avant l'équivalence permettant de déterminer le maximum de la courbe sans ambiguïté. Ainsi, pour des volumes équivalents inférieurs à 1 ml, cette technique n'est pas très précise. De plus, si l'échantillon est constitué d'un mélange d'acides faibles en faible concentration et d'acides forts en concentration plus importante, alors le volume équivalent déterminé correspond en réalité à un volume équivalent moyen. En général, la dérivée de la courbe de titrage est utilisée pour déterminer l'alcalinité d'échantillons ne contenant que des bicarbonates ou carbonates en concentration importante (Figure 14).

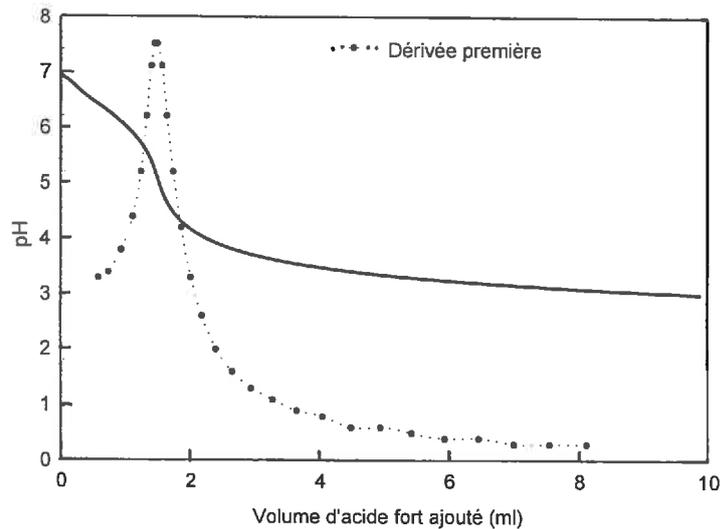


Figure 14 : Courbe de titrage par un acide fort (HCl 0.008018 M) d'une eau de ruisseau dont le pH est 7.16. La dérivée première permet de calculer un volume équivalent V_e de 1.515 ml, soit une alcalinité de 0.243 meq/l

3.1.1.3.2. Fonctions de Gran

La méthode de Gran est souvent utilisée pour calculer de manière précise le volume équivalent d'un titrage quand ce volume est faible. Ainsi, lors de la détermination de l'alcalinité d'une eau de surface faiblement tamponnée, cette méthode est particulièrement adaptée (Stumm et Morgan, 1996) (voir chapitre 2, § 2.4.3.3.).

Gran (1950 et 1952) a développé des fonctions mathématiques permettant de linéariser la courbe de titrage $\text{pH} = f(v)$, avant (F_1) et après (F_2) l'équivalence. De plus, ces fonctions s'annulant pour $v = V_e$, une extrapolation, au moyen de régressions linéaires, permet de déterminer précisément V_e .

◇ acide fort par base forte

Si V_0 (ml) d'une solution d'acide fort (par exemple HCl), d'une concentration C_a à déterminer, est titré par une base forte (par exemple NaOH) de concentration C_b connue, alors l'équation d'électroneutralité est :

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \quad (30)$$

et la concentration en protons, après l'ajout de v (ml) de base est, pour $\text{pH} < 5$ ($[\text{OH}^-]$ négligeable) :

$$[\text{H}^+] = (C_a V_0 - C_b v) / (V_0 + v) \quad (31)$$

Comme à l'équivalence, la relation $C_a V_0 = C_b V_e$ est vérifiée, alors l'équation précédente devient :

$$[\text{H}^+] = (C_b V_e - C_b v) / (V_0 + v) = C_b (V_e - v) / (V_0 + v) \quad (32)$$

ou encore :

$$(V_0 + v) [\text{H}^+] = C_b (V_e - v) \quad (33)$$

Si $F_1 = (v + V_0) 10^{-\text{pH}} \quad (34)$

alors la fonction F_1 est proportionnelle à $(V_e - v)$

Donc, à partir des données de V_0 , v et pH , la fonction F_1 peut être tracée en fonction de v avant l'équivalence ($\text{pH} < 5$, $v < V_e$). L'extrapolation pour $F_1 = 0$ permet de calculer V_e et par conséquent C_a .

De même, la fonction F_2 peut être tracée en fonction de v après l'équivalence ($\text{pH} > 9, v > V_e$) :

$$F_2 = (v + V_0) 10^{-14+\text{pH}} \quad (35)$$

Par exemple, pour le titrage de 10 ml d'acide chlorhydrique environ 0.008 N par la soude 0.015893 N (Figure 15), la linéarisation de F_1 et F_2 pour les points tels que $\text{pH} < 4$ et $\text{pH} > 10$ respectivement, permet de déterminer le volume équivalent précisément, soit 5.154 et 5.144 ml. Le volume équivalent estimé par la méthode de la dérivée première est 5.166 ml.

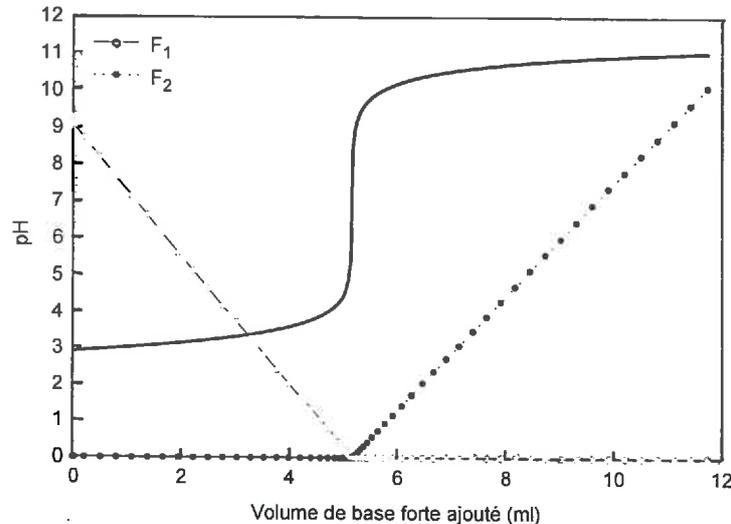


Figure 15 : Courbe de titrage par une base forte (NaOH 0.015893 N) de 10 ml d'acide chlorhydrique environ 0.008 N. Utilisation des fonctions de Gran pour déterminer le volume équivalent :
 $V_{e1} = 5.154 \text{ ml}$ et $V_{e2} = 5.144 \text{ ml}$

❖ base faible par acide fort

Si V_0 (ml) d'une solution de base faible (par exemple NaA, de constante de dissociation K_a), d'une concentration C_b à déterminer, est titré par un acide fort (par exemple HCl) de concentration C_a connue, alors l'équation d'électroneutralité est :

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (36)$$

et la concentration en protons, après l'ajout de v (ml) de base est (avec K_w la constante de dissociation de l'eau, égale à 10^{-14} , à 25°C et 1 atm) :

$$K_w / [\text{H}^+] - [\text{H}^+] = (C_b V_0 - C_a v - C_b V_0 K_a / (K_a + [\text{H}^+])) / (V_0 + v) \quad (37)$$

Comme à l'équivalence, la relation $C_b V_0 = C_a V_e$ est vérifiée, alors l'équation précédente devient :

$$(K_w / [\text{H}^+] - [\text{H}^+]) (V_0 + v) = -C_a v + C_a V_e [\text{H}^+] / (K_a + [\text{H}^+]) \quad (38)$$

ou encore :

$$v C_a K_a / [\text{H}^+] + (V_0 + v) (K_w / [\text{H}^+] - [\text{H}^+]) (1 + K_a / [\text{H}^+]) = C_a (V_e - v) \quad (39)$$

Si $F_1 = v C_a 10^{-\text{pKa}+\text{pH}} + (V_0 + v) (10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) (1+10^{-\text{pKa}+\text{pH}}) \quad (40)$

alors la fonction F_1 est proportionnelle à $(V_e - v)$

Donc, comme dans le cas précédent, F_1 peut être tracée en fonction de v avant l'équivalence ($v < V_e$) à partir des données de V_0 , v et pH . L'extrapolation pour $F_1 = 0$ permet de calculer V_e et par conséquent C_a . Cependant, une formule simplifiée de F_1 peut aussi être utilisée (Johansson, 1970), ne nécessitant pas de connaître la valeur de la constante d'acidité:

$$F_1 = v \cdot 10^{\text{pH}} \quad (41)$$

La linéarisation de cette fonction simplifiée F_1 se fait alors dans la partie descendante de la cloche (voir Figure 22 par exemple).

De même, une formule simplifiée de F_2 peut être utilisée ($v > V_e$) :

$$F_2 = (v + V_0) \cdot 10^{-\text{pH}} \quad (42)$$

Ce type de titrage correspond à la détermination de l'alcalinité d'une eau de surface contenant des bicarbonates et des carbonates. Cependant, la plupart du temps, la fonction F_1 n'est pas calculée car peu de points avant l'équivalence sont disponibles. Par conséquent, seule la fonction F_2 est utilisée pour calculer le volume équivalent et donc l'alcalinité de l'échantillon (Figures 16 et 17).

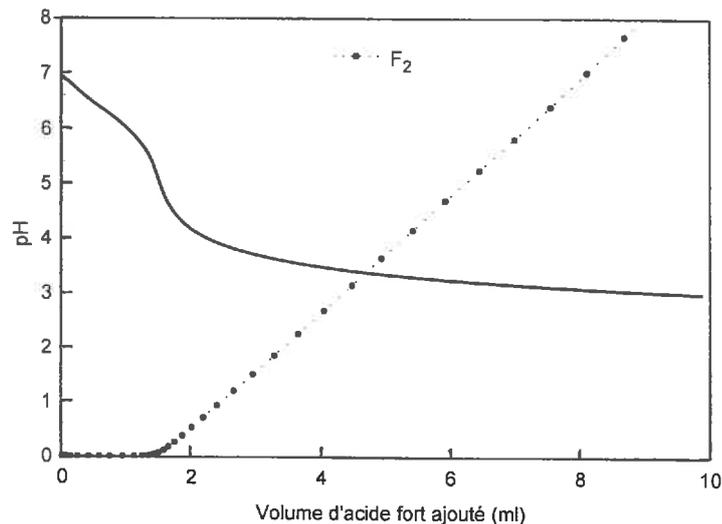


Figure 16 : Courbe de titrage par un acide fort (HCl 0.008018 M) d'une eau de ruisseau dont le pH est 7.16. La linéarisation de la fonction F_2 de Gran et son extrapolation pour $F_2 = 0$ permet de calculer un volume équivalent V_e de 1.535 ml, soit une alcalinité de 0.246 meq/l

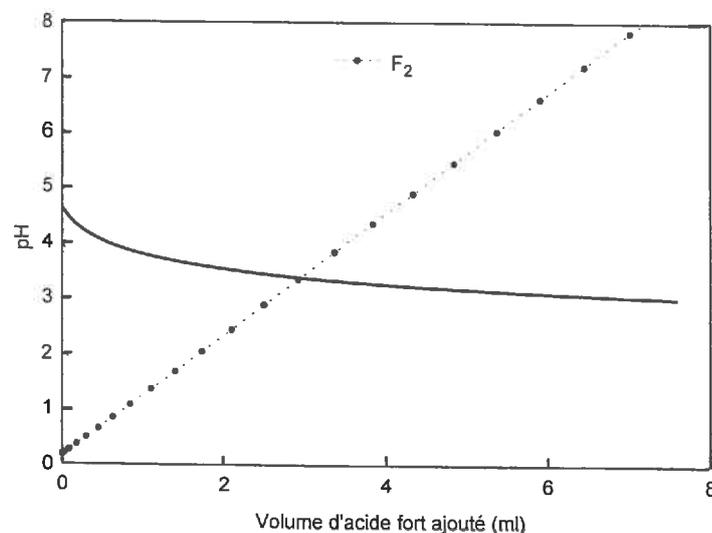


Figure 17 : Courbe de titrage par un acide fort (HCl 0.007894 M) d'une eau de pluie dont le pH est 4.64. La linéarisation de la fonction F_2 de Gran et son extrapolation pour $F_2 = 0$ permet de calculer un volume équivalent V_e de -0.139 ml, soit une alcalinité de -0.022 meq/l

De plus, les résultats obtenus par la méthode de la dérivée première et par celle de Gran sont similaires pour $V_e > 1$ ml (Figures 14 et 16) à 0.003 meq/l près. Par contre, dans le cas d'échantillon acide (Figure 17), la méthode de la dérivée première ne peut être utilisée. Par conséquent, la méthode de Gran est préférée, car elle peut s'appliquer à une grande variété d'échantillons dont l'alcalinité est faible ou importante (jusqu'à quelques meq/l).

◇ acide faible par base forte

Les formules simplifiées (Johansson, 1970) des fonctions de Gran pour le titrage de V_0 (ml) d'un acide faible, d'une concentration C_a à déterminer, par une base forte (par exemple NaOH) de concentration C_b connue, sont (voir Figure 27) :

$$F_1 = v \cdot 10^{-\text{pH}} \quad (43)$$

et

$$F_2 = (v + V_0) \cdot 10^{-14+\text{pH}} \quad (44)$$

◇ acide faible et acide fort par base forte

Le titrage d'un mélange d'acides par une base forte est plus compliqué. En effet, Johansson (1970) a mesuré l'acidité d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide acétique. Il a montré, que le volume équivalent pour l'acide chlorhydrique (déterminé en utilisant $F_1 = (v + V_0) \cdot 10^{-\text{pH}}$) dans le mélange était surestimé, en raison de la dissociation partielle de l'acide acétique. Par contre le volume équivalent pour l'acidité totale (déterminé en utilisant $F_2 = (v + V_0) \cdot 10^{-14+\text{pH}}$) est correctement déterminé (voir chapitre 2, § 2.4.3.3.).

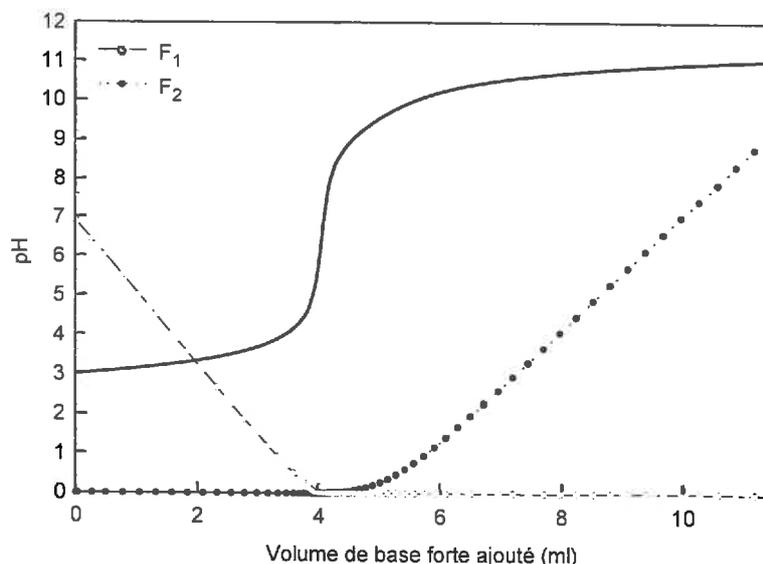


Figure 18 : Courbe de titrage par une base forte (NaOH 0.015893 N) d'une eau de pluie riche en COD (20.3 ppm) et en ammonium (0.277 meq/l), préalablement acidifiée avec 6.938 ml d'acide fort (HCl 0.007894 N). L'acidité faible est d'environ 0.450 meq/l

La présence d'acides faibles ayant des pK_a inférieurs à 5 (comme la plupart des acides carboxyliques) provoque l'incurvation de la fonction de Gran F_1 , rendant sa linéarisation par une régression linéaire susceptible d'induire une erreur non négligeable dans le calcul du volume équivalent (par exemple Rossotti et Rossotti, 1965 ; Molvaersmyr et Lund, 1983 ; Lindberg et al., 1984 ; Barnard et Bisogni, 1985 ; Johnson et Sigg, 1985 ; Sullivan et al., 1989 ; Munson et Gherini, 1993b). De même, la présence d'acides faibles ayant des pK_a supérieurs à 9 peut induire une incurvation de la fonction de Gran F_2 , et par conséquent une surestimation de l'acidité totale, et donc de l'acidité faible. Dans les eaux de surface, deux couples acido-basiques présents en quantité non négligeable et ayant des pK_a de 9.5 environ, sont NH_4^+ / NH_3 et $H_4SiO_4 / H_3SiO_4^-$. A cela, peut s'ajouter la contamination de la base forte par les carbonates (Rossotti et Rossotti, 1965 ; Barnard et Bisogni, 1985). Ceci est

illustré dans la Figure 18, où il est possible de voir que la fonction F_1 est légèrement incurvée près du volume équivalent, alors que F_2 l'est beaucoup plus. Le choix de domaine de linéarisation pour les deux fonctions de Gran est donc important, dès que les échantillons étudiés sortent de l'application directe de la méthode de Gran.

3.1.2. PARAMETRES DES TITRAGES POTENTIOMETRIQUES ET CONDITIONS OPERATOIRES

3.1.2.1. Description du matériel

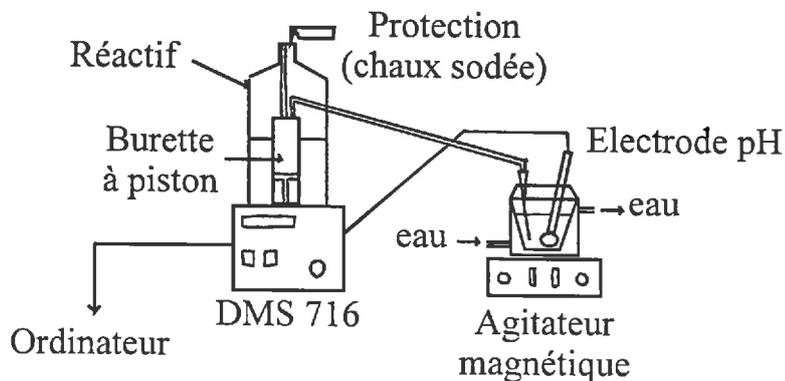


Figure 19 : Schéma du titrateur et du réacteur

3.1.2.1.1. Titrateur et électrode

Le titrateur (Titrimo DMS 716, Metrohm) est constitué d'un pH-mètre et d'une burette à piston (interchangeable) de 10 ou 20 ml. Un logiciel permet de programmer l'ensemble et les données sont sauvegardées dans un fichier informatique.

L'électrode utilisée pour mesurer le pH est une électrode combinée Orion Ross (Figure 19). Le contact entre le liquide de remplissage (KCl 3 N) et l'échantillon est réalisé au moyen d'un fritté en céramique. Ce type d'électrode est particulièrement sensible et atteint l'équilibre rapidement.

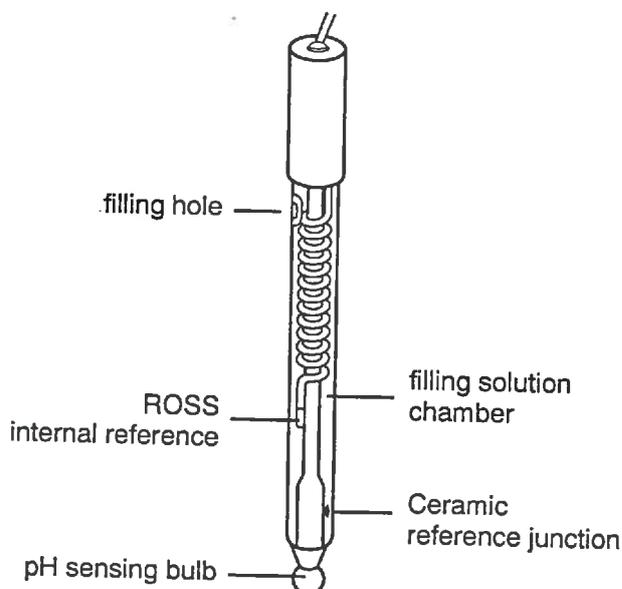


Figure 20 : Schéma simplifié de l'électrode combinée Orion Ross

3.1.2.1.2. Réacteur

Les titrages ont été effectués dans un réacteur en verre, d'une contenance de 150 ml. Une double paroi permet de maintenir la température constante dans le réacteur par circulation d'eau. Un couvercle muni de 5 rodages (1 central et 4 latérales) est ajouté au réacteur. L'étanchéité entre le réacteur et le couvercle est réalisé au moyen d'un joint plat en plastique.

La position respective de l'électrode, des réactifs, et de l'azote est étudiée afin de limiter les perturbations de l'électrode (par les bulles d'azote) et d'homogénéiser la solution le plus rapidement possible après chaque ajout de réactif (agitation magnétique) (Figure 20).

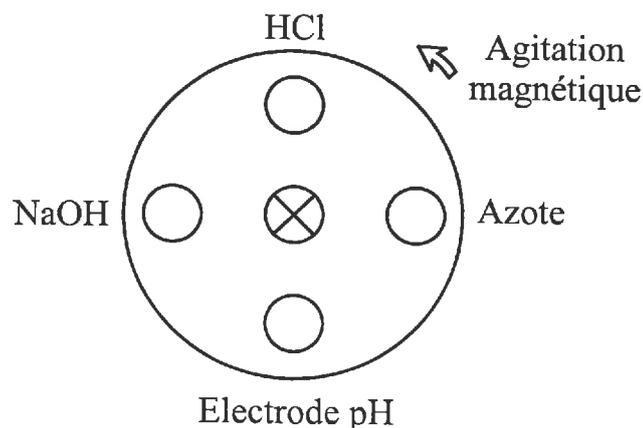


Figure 21 : Positions respectives de l'électrode, de l'arrivée d'azote et des réactifs, vue de dessus du réacteur

3.1.2.2. Paramètres standards

La différence de potentiel, le volume de réactif ajouté et la dérivée première correspondante ont été enregistrés après chaque ajout de réactif. Un étalonnage de l'électrode, à l'aide de trois solutions tampons (pH 4.01, 6.87 et 9.18), permet de calculer le pH pour chaque point, et donc de tracer la courbe de titrage $\text{pH} = f(v)$ et de calculer les fonctions de Gran nécessaires pour déterminer les volumes équivalents.

3.1.2.2.1. Stabilité de l'électrode

La mesure de la différence de potentiel est effectuée, après chaque ajout de réactif, dès que la dérive du signal est inférieure à un seuil de 0.5 mV/min, ce qui correspond à une dérive maximale d'un peu moins de 0.01 unité pH/min. La valeur du pH pour chaque point du titrage doit être suffisamment précise car elle est utilisée dans le calcul des fonctions de Gran. Enfin, afin d'éviter que le titrage soit trop long, un temps maximum de 2 minutes pour la mesure de la différence de potentiel est imposé. Ceci est particulièrement utile au voisinage de l'équivalence, où la différence de potentiel varie de manière importante.

3.1.2.2.2. Ajout de réactif

L'ajout de réactif se fait avec la burette à piston (10 ml pour l'acide forte, 20 ml pour la base forte). Le titrage potentiométrique est effectué en mode dynamique, c'est-à-dire que le volume de réactif ajouté est calculé à partir de la variation de potentiel des trois derniers points. Cette méthode permet d'ajouter des volumes plus importants quand la différence de potentiel évolue faiblement et des volumes de plus en plus petits autour de l'équivalence. De plus, un ajout minimum de 0.010 ml est imposé (en dessous, l'erreur sur le volume est trop importante).

3.1.2.2.3. Densité de points

Un facteur permet d'ajuster le nombre de points du titrage. Ce facteur rentre indirectement dans le calcul du volume de réactif à ajouter. Ainsi, pour le titrage de 10 ml d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N (pH initial de 4.1 environ) par de la soude 0.016 N, un nombre moyen de 65 points est réalisé. De même, pour le titrage de 2 ml de carbonate de sodium 0.02 N (pH initial de 10.1 environ) par de l'acide chlorhydrique 0.008 N, un nombre moyen de 75 points est effectué. Cette densité de points a été en réalité définie pour assurer un nombre suffisant de points avant et après l'équivalence, de manière à utiliser entre 15 et 20 points pour la linéarisation au moyen de régressions

linéaires des fonctions de Gran (F_1 et F_2 pour le titrage basique, et F_2 uniquement pour le titrage acide).

3.1.2.2.4. Conditions d'arrêt

La fin des titrages est déterminée soit quand la différence de potentiel dépasse une certaine valeur, soit quand 30 ml de réactif a été ajouté. La première condition d'arrêt est fixée à pH 3 pour les titrages acides et à pH 11 pour les titrages basiques. La deuxième condition est rarement atteinte avant la première, et est utilisée plutôt comme sécurité. En effet, que ce soit pour les titrages basiques ou acides, le volume total de réactif ajouté varie entre 7 et 15 ml dans le cas des eaux naturelles diluées.

Les valeurs de pH 3 et pH 11 comme conditions d'arrêt ont été choisies pour plusieurs raisons. Premièrement, le fait de définir des valeurs fixes permet de comparer tous les échantillons entre eux, les plus alcalins avec ceux dont l'alcalinité est faible voire négative, ou encore ceux riches en COD avec ceux ne contenant que des traces de matière organique. Deuxièmement, la réponse de l'électrode combinée n'est pas linéaire en milieu très acide ($\text{pH} < 2$) et en milieu très basique ($\text{pH} > 12$). Une marge d'une unité pH a été définie par sécurité, dans laquelle la mesure du pH est moins précise. Enfin troisièmement, la linéarisation des fonctions de Gran suppose que les réactions de neutralisation acido-basiques sont terminées ou n'ont pas encore commencées. En effet, comme cela a déjà été abordé au chapitre 2 (§ 2.4.3.3.), la présence d'acides ou de bases faibles partiellement dissociés peut généralement conduire à la sous-estimation ou à la surestimation de l'acidité faible respectivement, ainsi qu'à une incurvation des fonctions de Gran et donc à leur linéarisation moins précise. Ainsi, Barnard et Bisogni (1985), Keller et al. (1987), Sullivan et al. (1989), Hongve (1990) et Cantrell et al. (1990) ont suggéré pour la détermination de l'alcalinité, de poursuivre le titrage jusqu'à pH 3.

3.1.2.3. Conditions opératoires

3.1.2.3.1. Température

La température au cours des titrages potentiométriques a été maintenue à 25.0 ± 0.1 °C, à l'aide d'un bain marie. Cette précaution a été prise afin de limiter les variations de réponse de l'électrode particulièrement sensible aux changements de température pendant la journée. De plus comme la pièce où les titrages ont été réalisés n'est pas climatisée, ceci a permis de comparer les échantillons titrés en hiver (température moyenne de 20°C) et en été (température pouvant atteindre 30 °C).

3.1.2.3.2. Sel de fond

L'ajout d'un sel de fond dans les échantillons à titrer permet de maintenir la force ionique des échantillons à une valeur constante. Comme le liquide de remplissage de l'électrode est du chlorure de potassium, ce sel a été choisi, à une concentration de 0.1 N. L'ajout du sel de fond a pour effet principal de stabiliser la mesure du pH et d'augmenter sa précision (Liberti et al., 1972 ; Krupa et al., 1976 ; Bradshaw et al., 1981 ; Molvaersmyr et Lund, 1983 ; Johnson et Sigg, 1985 ; Westin, 1994). En effet, la différence de potentiel d'une électrode de verre combinée est directement relié au pH selon l'équation suivante :

$$E = E_o' + E_j + RT/F \ln a_{H^+} \quad (45)$$

E_o' est une constante qui inclut le potentiel fixe de l'électrode de référence, le potentiel fixe de la référence interne de l'électrode de verre, la différence de potentiel fixe entre la membrane de verre et le liquide de remplissage de l'électrode de verre. E_j est appelé le potentiel de jonction liquide entre l'électrode de référence et la solution dont le pH est mesuré. Enfin, le terme $RT/F \ln a_{H^+}$ décrit le potentiel entre la membrane de verre (sélective aux protons) et la solution à étudier ($\text{pH} = -\log a_{H^+}$, où a_{H^+} correspond à l'activité des ions H^+).

L'étalonnage de l'électrode permet d'évaluer le terme $E_o' + E_j$. Cependant, lorsque l'électrode est ensuite immergée dans un échantillon pour mesurer son pH, le terme E_o' reste bien constant, mais par contre le potentiel de jonction liquide E_j peut être différent en raison du changement de composition ionique entre les solutions tampons et l'échantillon à étudier (Bates, 1964). Il existe plusieurs possibilités pour s'affranchir de ce problème, dont maintenir constant E_j . Il est en effet possible d'éliminer ces variations en choisissant des solutions tampons de compositions ioniques similaires à celles des échantillons. Par exemple, une solution tampon peut être constituée d'un acide fort (HCl 0.001 M) et d'un sel de fond (KCl 0.05 N) (Johnson et Sigg, 1985). Ceci suppose que l'électrode utilisée ait une pente de 59.16 mV/unité pH à 25°C. Cependant, dans le cas de titrages

acido-basiques, le maintien de la force ionique à une valeur constante au cours du titrage permet d'éliminer les fluctuations de E_j . Ainsi E_j peut être compris dans le terme E_o' et la variation de pH est uniquement due à une variation de la concentration en protons. Comme le pH est uniquement utilisé pour calculer les fonctions de Gran et donc déterminer les volumes équivalents, s'il existe un écart entre les valeurs de E_j de l'étalonnage (les solutions tampons employées ont des forces ioniques comprises entre 0.02 et 0.1) et du titrage, celui-ci a un effet négligeable.

Enfin, l'ajout de sel de fond agit aussi sur la valeur des coefficients d'activité en les maintenant constants au cours du titrage, ce qui permet d'éliminer une erreur supplémentaire lors de l'utilisation des fonctions de Gran. De plus, la force ionique étant relativement élevée, l'électrode se stabilise plus vite que dans un milieu très dilué (ce qui est fréquemment le cas des eaux de surface). Ainsi, la durée du titrage est diminuée et la régularité des points est augmentée.

3.1.2.4. Intercalibration : titrage de l'alcalinité

Différents titrages acides ont été effectués afin de comparer deux électrodes (Ingold et Orion Ross), deux réactifs (H_2SO_4 et HCl) et l'influence du sel de fond (KCl = 0 ou 0.1 N). Ces titrages ont été réalisés à l'aide d'un titrateur Mettler-Toléro (DL 40), avec une prise d'échantillon de 25 ml. Deux échantillons de pluie, ayant des pH relativement acides (4.9 et 4.6) et ne contenant pas de COD (< 1 ppm) ont été utilisés. Un récapitulatif des titrages est donné dans le Tableau 2.

Les résultats obtenus montrent que l'utilisation des deux électrodes permet de déterminer sensiblement les mêmes valeurs pour l'alcalinité, la seule différence étant la durée du titrage qui est plus courte avec l'électrode Orion Ross. De même, aucune différence majeure ne peut être mise en évidence quant à l'emploi d'acide chlorhydrique ou sulfurique comme titrant. Par contre, la comparaison des titrages effectués avec ou sans KCl, montre que la présence du sel de fond augmente la régularité des points du titrage et que les régressions linéaires de la fonction de Gran (F_2) sont nettement améliorées. Enfin l'alcalinité déterminée avec du KCl s'annule en moyenne avec la concentration en protons, comme la théorie le prédit (concentration en bicarbonates négligeable).

Tableau 2 : Récapitulatif des différents essais de détermination de l'alcalinité pour deux eaux de pluie acides

Titrages	Exemple 1		Exemple 2	
	Alcalinité (meq/l)	Coefficient de régression (r^2) de F_2	Alcalinité (meq/l)	Coefficient de régression (r^2) de F_2
Ingold HCl 0.005 N	-0.041	0.99958	-0.061	0.99959
Ingold HCl 0.005 N KCl 0.1 N	-0.012	0.99996	-0.029	0.99994
Orion HCl 0.005 N KCl 0.1 N	-0.013	0.99997	-0.027	0.99997
Orion H_2SO_4 0.005 N KCl 0.1 N	-0.011	0.99996	-0.031	0.99997
Ingold H_2SO_4 0.005 N KCl 0.1 N	-0.008	0.99997	-0.027	0.99994
moyenne KCl 0.1 N	-0.011		-0.029	
[H⁺] (meq/l)	0.014		0.028	

3.2. VALIDATION DE LA METHODE

La validation d'une méthode analytique consiste en une suite d'études expérimentales qui permettent de prouver que la méthode est en accord avec son domaine d'application (Feinberg, 1996). Dans ce but, différentes expériences ont été effectuées pour évaluer, quelque fois de manière partielle seulement, la répétabilité, la reproductibilité, la sensibilité, le domaine de linéarité, les limites de détection, la spécificité et la justesse.

3.2.1. REPETABILITE ET REPRODUCTIBILITE

La répétabilité d'une méthode analytique peut être calculée à partir des résultats obtenus par un même opérateur, sur un même instrument, avec une méthode unique et dans un délai court, au regard de la durée de la mesure. Si un intervalle de confiance de 95 % est considéré, alors la répétabilité est égale à deux fois la valeur de l'écart-type de l'ensemble des mesures effectuées dans ces conditions (Feinberg, 1996).

La reproductibilité d'une méthode analytique peut être évaluée à partir des résultats obtenus lorsqu'une ou plusieurs des conditions de répétabilité changent, c'est-à-dire par des opérateurs différents, et/ou sur des instruments différents, et/ou avec des méthodes différentes, et/ou dans des délais variables. De même que pour la répétabilité, la reproductibilité est égale à deux fois la valeur de l'écart-type de l'ensemble des mesures effectuées, pour un intervalle de confiance de 95 % (Feinberg, 1996).

La répétabilité et la reproductibilité de trois types de titrage ont été évaluées : le titrage d'une base faible par un acide fort, le titrage d'un acide faible par une base forte et enfin le titrage d'un acide fort par une base forte. Les titrages ont été effectués avec les mêmes réactifs, exceptés ceux du 14/02/96 pour lesquels la base forte a été de nouveau préparée.

3.2.1.1. Titrage de Na_2CO_3 par HCl

5 ml (pipette à piston) d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N (préparée le 24/01/96) sont titrés par une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N (préparée le 4/01/96) jusqu'à pH 3 (Figure 22).

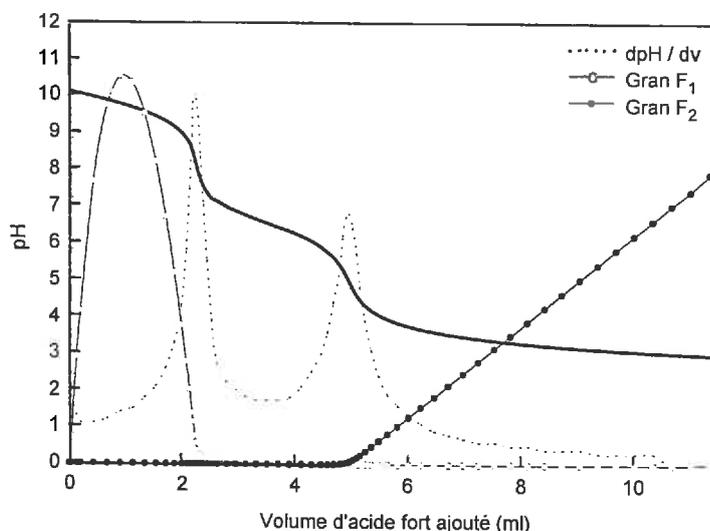


Figure 22 : Courbe de titrage par un acide fort (HCl 0.02 N) d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N. La dérivée première ainsi que les fonctions de Gran F_1 et F_2 sont représentées

Les volumes équivalents sont déterminés d'une part, par la méthode de la dérivée première de la courbe de titrage, et d'autre part, par celle de Gran (linéarisation de la fonction F_2 entre pH 3 - 3.5 et

entre pH 3 - 4). En moyenne, chaque titrage est caractérisé par un nombre total de points de 70, ce qui permet de linéariser F_2 à l'aide de 15 et 20 points respectivement.

L'étude de la répétabilité du titrage d'une base faible par un acide fort a été effectuée le 1/02/96 au moyen de 6 titrages. Les résultats montrent qu'une meilleure répétabilité est obtenue avec la méthode de Gran qu'avec celle de la dérivée première (Tableau 3). De plus, les résultats pour les deux domaines de linéarisation (pH 3 - 3.5 et pH 3 - 4) de la fonction de Gran sont similaires, avec un écart maximum entre les volumes de 0.004 ml (0.08%). Par conséquent, dans le cas du titrage de l'alcalinité d'une eau de surface ne contenant que des bicarbonates et des carbonates comme bases faibles, la linéarisation de la fonction de Gran F_2 peut être effectuée indifféremment entre pH 3 et 3.5 ou entre pH 3 et 4.

Tableau 3 : Volumes équivalents du titrage d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N par de l'acide chlorhydrique 0.02 N (1/02/96), déterminés par la méthode de la dérivée première et par linéarisation de la fonction de Gran F_2

N° d'essai	Ve (ml)	Ve (ml)	Ve (ml)
	(dpH/dv)	(Gran F_2 , pH 3 - 3.5)	(Gran F_2 , pH 3 - 4)
1	4.932	4.943	4.942
2	4.907	4.930	4.930
3	4.952	4.979	4.978
4	4.974	4.992	4.988
5	5.017	5.004	5.007
6	4.979	4.994	4.994
moyenne (1-6)	4.960	4.974	4.973
écart-type	0.039	0.030	0.031
moyenne (3-6)	4.980	4.992	4.992
écart-type	0.027	0.010	0.012

Enfin, l'évolution des volumes équivalents en fonction du numéro d'essai peut être utilisée afin de déceler tout comportement non aléatoire (Figure 23). Ainsi, il apparaît nettement que les deux premiers volumes équivalents sont plus faibles que les quatre autres. Ceci peut être dû à plusieurs facteurs, dont un pipetage plus faible, ou bien une mauvaise homogénéisation du réactif dans la burette, ou encore une micro bulle d'air dans le circuit d'ajout de réactif... En fait, il arrive souvent, que le premier titrage de la journée de travail (et ici le deuxième) doive être écarté.

Si les valeurs des essais 1 et 2 ne sont pas prises en compte dans le calcul de la moyenne et de l'écart-type, ce dernier est particulièrement amélioré et la répétabilité de ce type de titrage est alors de 0.025 ml pour un volume équivalent de 5 ml environ, soit 0.50 %. Par contre, si les 6 essais sont considérés, la répétabilité est alors de 0.060 ml (1.20 %).

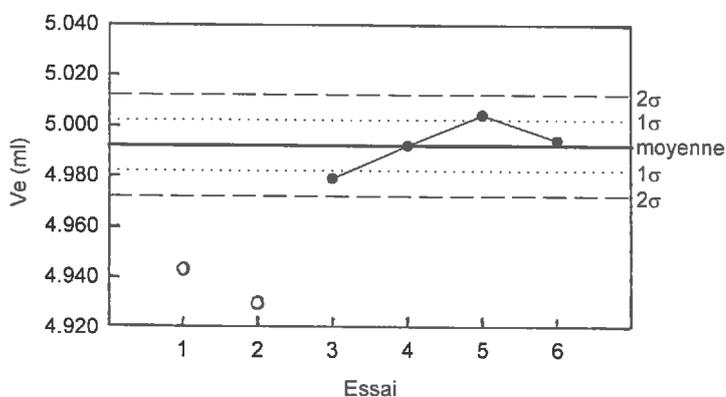


Figure 23 : Evolution au cours de la journée du 1/02/96, du volume équivalent du titrage d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N par un acide fort (HCl 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_2 entre pH 3 - 3.5). La moyenne, ainsi que les intervalles de confiance à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont visualisés (où σ est l'écart-type) pour l'ensemble des ronds noirs. Les ronds blancs représentent les valeurs aberrantes

La reproductibilité de ce type de titrage a été évaluée sur une durée de 3 semaines. Pour cela, entre 4 et 6 titrages ont été effectués à différentes dates pendant cette période, avec les mêmes réactifs. Les moyennes, avec leur écart-type correspondant, des volumes équivalents déterminés par la méthode de la dérivée première et par celle de Gran (linéarisation de F_2 uniquement entre pH 3 et 3.5) sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Volumes équivalents moyens du titrage d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N par de l'acide chlorhydrique 0.02 N, déterminés par la méthode de la dérivée première et par linéarisation de la fonction de Gran F_2

Date	Nombre d'essais	Ve (ml) (dpH/dv)	écart-type (%)	Ve (ml) (Gran F_2 , pH 3 - 3.5)	écart-type (%)
26/01/96	4	4.946	1.03%	4.975	1.12%
01/02/96	6	4.960	0.78%	4.974	0.61%
05/02/96	5	5.007	0.60%	5.027	0.77%
08/02/96	5	5.034	0.83%	5.056	0.87%
09/02/96	4	5.006	0.06%	5.022	0.23%
moyenne	24	4.990	0.94%	5.010	0.96%

L'écart-type correspondant à la moyenne des volumes équivalents des 24 essais réalisés est relativement élevé, de l'ordre de 1 %, ce qui conduit à une reproductibilité d'environ 2 %. De plus, dans la Figure 24, l'évolution du volume équivalent moyen déterminé par la méthode de Gran permet de se rendre compte qu'il n'existe pas de tendance systématique.

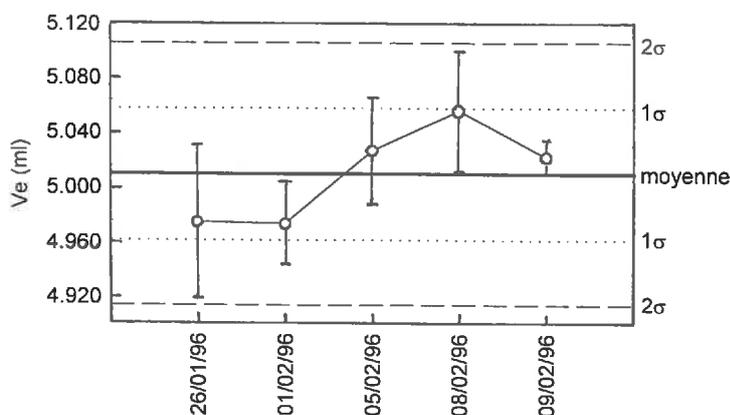


Figure 24 : Evolution du volume équivalent moyen de titrages d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N par un acide fort (HCl 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_2 entre pH 3 et 3.5) du 26/01/96 au 9/02/96. La moyenne, ainsi que les intervalles de confiance à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont visualisés (où σ est l'écart-type)

Tableau 5 : Volumes équivalents moyens du titrage d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N par de l'acide chlorhydrique 0.02 N, déterminés par la méthode de la dérivée première et par linéarisation de la fonction de Gran F_2 et corrigés des valeurs aberrantes

Date	Nombre d'essais	Ve (ml) (dpH/dv)	écart-type (%)	Ve (ml) (Gran F_2 , pH 3 - 3.5)	écart-type (%)
26/01/96	3	4.969	0.56%	5.000	0.54%
01/02/96	4	4.980	0.55%	4.992	0.21%
05/02/96	4	4.993	0.06%	5.010	0.17%
08/02/96	4	5.016	0.10%	5.037	0.31%
09/02/96	4	5.006	0.06%	5.022	0.23%
moyenne	19	4.994	0.45%	5.013	0.42%

Enfin, si les valeurs aberrantes des volumes équivalents (généralement dues à des problèmes de bulles d'air dans l'arrivée des réactifs) ne sont pas considérées dans le calcul de la moyenne et de l'écart-type pour chaque jour d'analyse, la reproductibilité est largement améliorée (Tableaux 5 et Figure 25). De plus les valeurs moyennes sur l'ensemble des titrages sont identiques, en tenant compte ou non des valeurs aberrantes, à 0.004 ml près. Ainsi, si la méthode de Gran est choisie pour déterminer cette reproductibilité, alors celle ci n'est plus que de 0.85 % (soit 0.042 ml pour un volume équivalent de 5 ml).

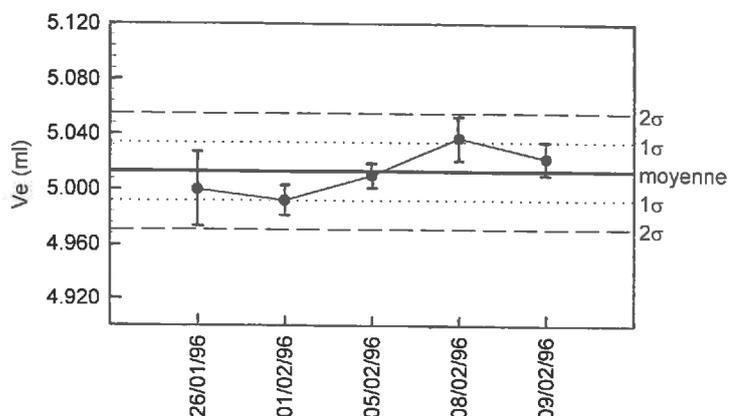


Figure 25 : Evolution, du 26/01/96 au 9/02/96, du volume équivalent moyen de titrages d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N par un acide fort (HCl 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_2 entre pH 3 et 3.5) et corrigé des valeurs aberrantes. La moyenne, ainsi que les intervalles de confiance à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont visualisés (où σ est l'écart-type)

Enfin, la Figure 26, permet cependant de voir que le volume équivalent de chaque titrage augmente légèrement en trois semaines. De plus, les volumes équivalents considérés comme aberrants sont tous situés à l'extérieur de l'intervalle centré sur la moyenne et défini par deux fois l'écart-type.

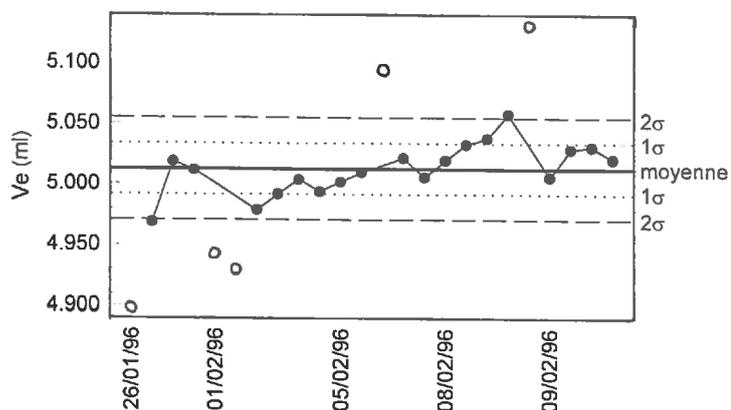


Figure 26 : Evolution, du 26/01/96 au 9/02/96, du volume équivalent du titrage d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N par un acide fort (HCl 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_2 entre pH 3 et 3.5). La moyenne, ainsi que les intervalles de confiance à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont visualisés (où σ est l'écart-type). Les valeurs aberrantes sont représentées par des ronds blancs

En conclusion, la répétabilité et la reproductibilité du titrage par un acide fort (HCl 0.02 N) d'une base faible (Na_2CO_3 0.02 N) sont respectivement 0.50 et 0.85 %.

3.2.1.2. Titrage de KHphthalate par NaOH

La répétabilité a été déterminée à l'aide de 10 titrages effectués le 31/01/96. 10 ml (pipette à piston) d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N (préparée le 31/01/96) sont titrés par une solution d'hydroxyde de sodium 0.02 N (préparée le 24/01/96), sous azote, jusqu'à pH 11 (Figure 27). Le volume équivalent est déterminé d'une part, par la méthode de la dérivée première de la courbe de titrage, et d'autre part, par celle de Gran. La linéarisation des fonctions de Gran a été réalisée pour F_2 entre pH 10.5 - 11 (10 points) et entre pH 10 - 11 (15 points).

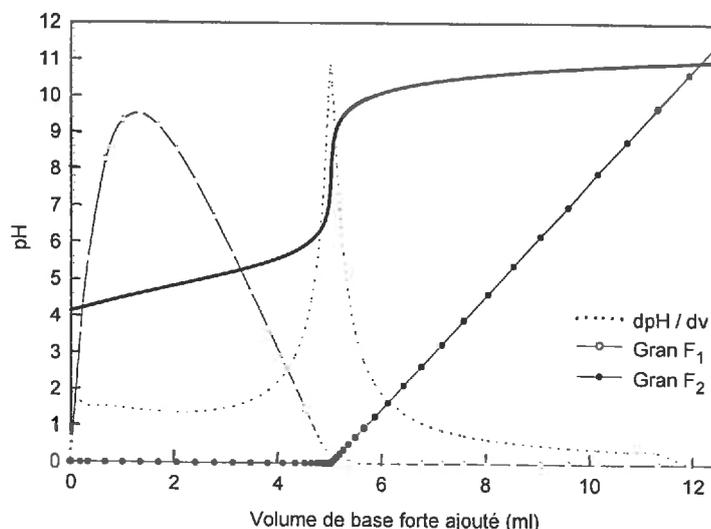


Figure 27 : Courbe de titrage par une base forte (NaOH 0.02 N) d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N. La dérivée première ainsi que les fonctions de Gran F_1 et F_2 sont représentées

Les résultats montrent que la répétabilité est du même ordre de grandeur pour les deux méthodes employées (Tableau 6). L'écart-type de l'ensemble des 10 mesures effectuées étant environ de 0.020 ml, la répétabilité est alors de 0.040 ml, soit 0.80 %, pour le titrage d'un acide faible par une base forte. De plus, il existe un écart systématique entre les volumes équivalents déterminés d'une part par la dérivée première et la fonction F_1 de Gran, et d'autre part, ceux déterminés par la fonction F_2 de Gran, de l'ordre de 0.030 ml. Cet écart peut être dû à la présence de carbonates dans le réactif titrant (NaOH), préparé le 24/01/96.

Tableau 6 : Volumes équivalents du titrage d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium par de l'hydroxyde de sodium (31/01/96), déterminés par la méthode de la dérivée première et par la linéarisation des fonctions de Gran

N° d'essai	Ve (ml) (dpH/dv)	Ve (ml) (Gran F_1)	Ve (ml) (Gran F_2 , pH 10.5 - 11)	Ve (ml) (Gran F_2 , pH 10 - 11)
1	5.052	5.045	5.123	5.115
2	5.031	5.032	5.071	5.074
3	5.065	5.061	5.081	5.097
4	5.051	5.042	5.094	5.101
5	5.082	5.080	5.105	5.117
6	5.064	5.064	5.057	5.077
7	5.089	5.083	5.109	5.119
8	5.065	5.066	5.076	5.094
9	5.082	5.082	5.068	5.095
10	5.083	5.082	5.095	5.111
moyenne	5.066	5.064	5.088	5.100
écart-type	0.018	0.019	0.021	0.016

Enfin, l'évolution des volumes équivalents en fonction du numéro d'essai permet de déceler les éventuels comportements non aléatoires. Ainsi, il apparaît que si le volume équivalent est déterminé au moyen de la linéarisation de la fonction F_1 de Gran, une tendance à l'augmentation peut être observée (Figure 28). Par contre, si la linéarisation de la fonction F_2 de Gran est utilisée, aucune tendance systématique n'est visible (Figure 29). De plus, comme les écarts-types sont du même ordre de grandeur si F_1 ou F_2 sont utilisées pour déterminer le volume équivalent du titrage, il est préférable de considérer F_2 et non F_1 , afin d'éviter d'introduire une erreur systématique.

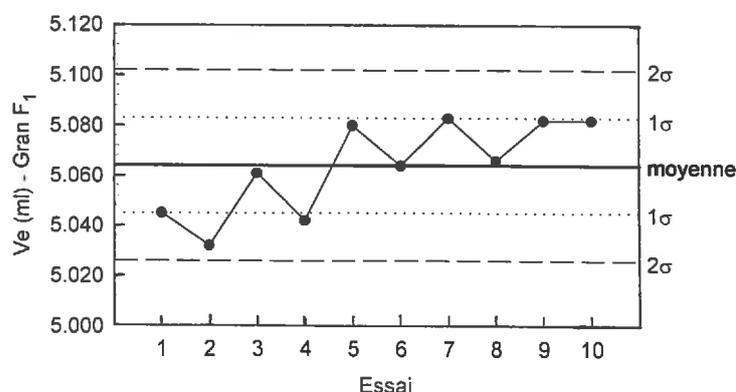


Figure 28 : Evolution au cours de la journée du 31/01/96, du volume équivalent du titrage d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_1). La moyenne ainsi que les intervalles de confiances à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont représentés (où σ est l'écart-type)

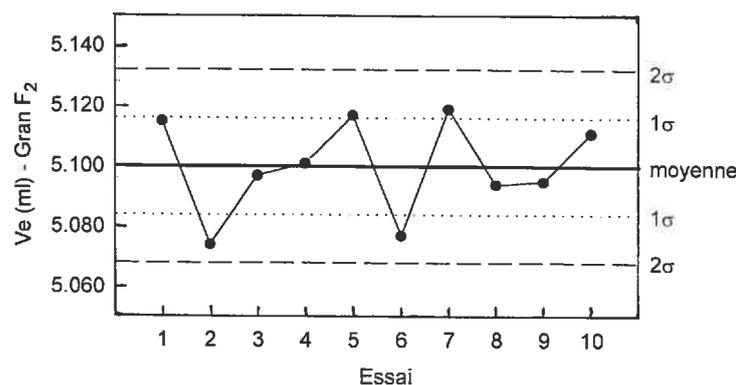


Figure 29 : Evolution au cours de la journée du 31/01/96, du volume équivalent du titrage d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_2 entre pH 10 et 11). La moyenne ainsi que les intervalles de confiances à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont représentés (où σ est l'écart-type)

La reproductibilité du titrage d'un acide faible (KHphthalate 0.01 N, préparé le 25/01/96 et le 31/01/96) par une base forte (NaOH 0.02 N, préparée le 24/01/96 et le 14/02/96) a été déterminée au moyen de titrages effectués sur 6 jours différents pendant une période de trois semaines. Les valeurs moyennes des volumes équivalents pour chaque journée de titrage, ainsi que les écarts-types correspondants, ont été calculés. Les résultats obtenus pour les deux méthodes de détermination des volumes équivalents (dérivée première et Gran) sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Volumes équivalents moyens et écarts-types du titrage d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium par de l'hydroxyde de sodium, déterminés par la méthode de la dérivée première et par la linéarisation des fonctions de Gran

Date	Nombre d'essais	Ve (ml) (dpH/dv)	écart-type (%)	Ve (ml) (Gran F1)	écart-type (%)	Ve (ml) (Gran F2, pH 10.5 - 11)	écart-type (%)	Ve (ml) (Gran F2, pH 10 - 11)	écart-type (%)
25/01/96	4	5.021	0.72%	5.025	0.61%	5.032	0.46%	5.035	0.61%
31/01/96	10	5.066	0.36%	5.064	0.37%	5.088	0.41%	5.100	0.31%
06/02/96	5	5.006	0.61%	5.000	0.67%	5.085	0.62%	5.080	0.58%
09/02/96	5	5.031	0.53%	5.023	0.48%	5.161	0.89%	5.143	0.78%
13/02/96	5	5.037	0.33%	5.020	0.36%	5.197	0.45%	5.175	0.37%
14/02/96	5	5.010	1.54%	5.031	0.64%	5.053	1.32%	5.044	1.40%
moyenne	34	5.037	1.00%	5.033	0.78%	5.105	1.39%	5.101	1.28%

Les valeurs moyennes des volumes équivalents déterminés par la méthode de la dérivée première ou par linéarisation de la fonction de Gran F_1 sont très proches, avec respectivement 5.037 et 5.033 ml. De même, les volumes équivalents moyens déterminés par linéarisation de la fonction de Gran F_2 , entre pH 10 - 11 et entre pH 10.5 - 11, sont similaires, à 0.004 ml près. Par conséquent, la linéarisation de F_2 peut être effectuée indifféremment pour ces deux domaines de pH. Cependant, l'écart-type associé au volume moyen de chaque journée de titrage est légèrement plus faible quand F_2 est linéarisé entre pH 10 - 11.

Les graphiques d'évolution des volumes équivalents moyens ont été tracés. Quand la linéarisation de F_1 (Figure 30) est utilisée pour déterminer le volume équivalent, il ne semble pas qu'il y ait de tendance quelconque prononcée permettant de dire que la méthode n'est pas fiable. Par contre, si la linéarisation de F_2 (Figure 31) est considérée, il apparaît que le volume équivalent moyen a tendance à augmenter plus ou moins régulièrement de 5.035 à 5.175 ml, du 25/01/96 au 13/02/96, c'est-à-dire avec l'âge de l'hydroxyde de sodium. De plus, si les écarts-types des volumes équivalents moyens calculés pour l'ensemble des données sont comparés, alors il apparaît que celui correspondant à la linéarisation de F_1 est de loin plus faible (0.78 %) que celui correspondant à la linéarisation de F_2 (1.28 %). Ceci montre que l'emploi des fonctions de Gran avant et après l'équivalence ne conduit pas à la même valeur de la reproductibilité. Ainsi, celle-ci est de 1.6 et de 2.6 % respectivement selon que F_1 ou F_2 est utilisée respectivement.

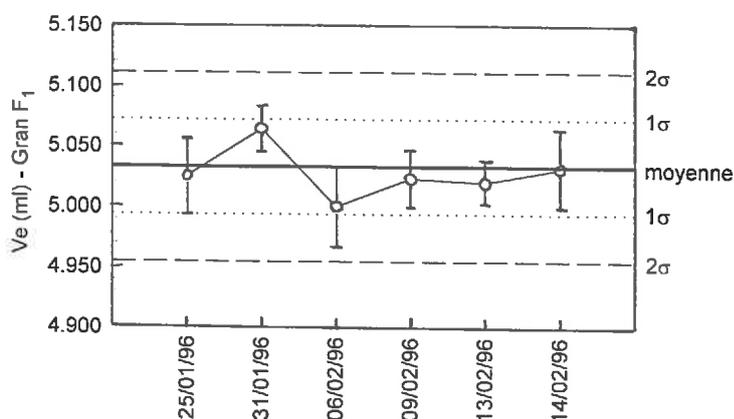


Figure 30 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent moyen du titrage d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour déterminer les volumes équivalents (linéarisation de F_1). La moyenne ainsi que les intervalles de confiance à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont représentés (où σ est l'écart-type)

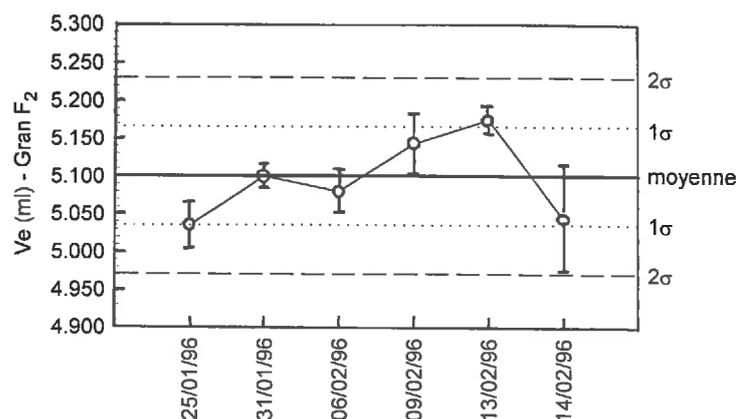


Figure 31 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent moyen du titrage d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour déterminer les volumes équivalents (linéarisation de F_2 entre pH 10 et 11). La moyenne ainsi que les intervalles de confiance à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont représentés (où σ est l'écart-type)

Si les volumes équivalents aberrants ne sont pas utilisés dans le calcul de la moyenne et de l'écart-type pour chaque journée de titrage (généralement dus à des bulles d'air dans le tuyau d'arrivée de réactif), alors les résultats obtenus montrent que les moyennes sur l'ensemble des données considérées sont similaires aux moyennes calculées avec la totalité des données (Tableaux 8). Par exemple, la linéarisation de F_1 permet de calculer des volumes équivalents de 5.033 et 5.039 ml en considérant respectivement la totalité des volumes équivalents et les volumes équivalents non aberrants. De plus, les écarts-types sont nettement plus petits, de l'ordre de 0.50 % (méthode de la dérivée première ou linéarisation de F_1) et de 0.85 % (linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11).

Tableau 8 : Volumes équivalents moyens et écarts-types correspondant du titrage d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium par de l'hydroxyde de sodium, déterminés par la méthode de la dérivée première et par la linéarisation des fonctions de Gran et corrigés des valeurs aberrantes

Date	Nombre d'essais	V_e (ml) (dpH/dv)	écart-type (%)	V_e (ml) (Gran F_1)	écart-type (%)	V_e (ml) (Gran F_2 , pH 10.5 - 11)	écart-type (%)	V_e (ml) (Gran F_2 , pH 10 - 11)	écart-type (%)
25/01/96	3	5.039	0.27%	5.040	0.19%	5.042	0.27%	5.050	0.26%
31/01/96	10	5.066	0.36%	5.064	0.37%	5.088	0.41%	5.100	0.31%
06/02/96	4	5.018	0.36%	5.013	0.35%	5.095	0.48%	5.090	0.43%
09/02/96	5	5.031	0.53%	5.023	0.48%	5.161	0.89%	5.143	0.78%
13/02/96	5	5.037	0.33%	5.020	0.36%	5.197	0.45%	5.175	0.37%
14/02/96	4	5.044	0.26%	5.044	0.32%	5.082	0.37%	5.075	0.25%
moyenne	31	5.044	0.48%	5.039	0.52%	5.113	1.07%	5.110	0.85%

Les mêmes types d'évolution des volumes équivalents moyens sur trois semaines sont obtenus si les points aberrants sont pris en compte dans le calcul (Figures 30 et 32), ou s'ils sont mis de côté (Figures 31 et 33). Ceci permet de justifier l'élimination de ces volumes aberrants dans le calcul de la moyenne finale et de l'écart-type correspondant. De plus, les volumes considérés comme aberrants ne sont pas compris dans l'intervalle de confiance à 95 % (défini par 2 fois l'écart-type correspondant à l'ensemble des volumes équivalents considérés comme non aberrants), à l'exception d'un volume obtenu par linéarisation de la fonction de Gran F_2 (Figures 34 et 35).

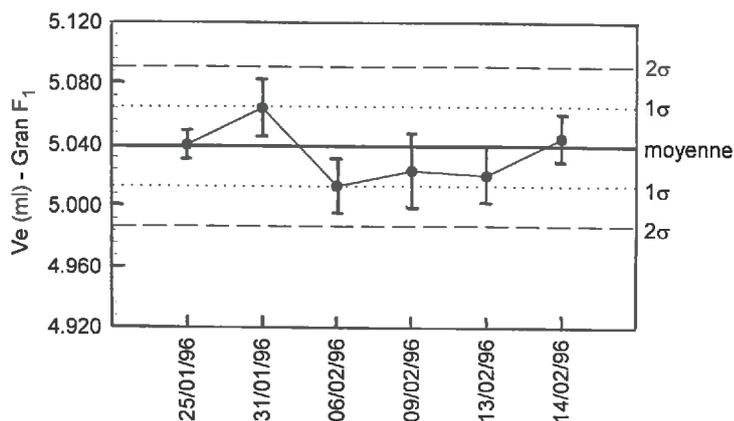


Figure 32 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent moyen du titrage d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour déterminer les volumes équivalents (linéarisation de F_1) et les valeurs aberrantes n'ont pas été considérées dans les calculs. La moyenne ainsi que les intervalles de confiances à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont représentés (où σ est l'écart-type)

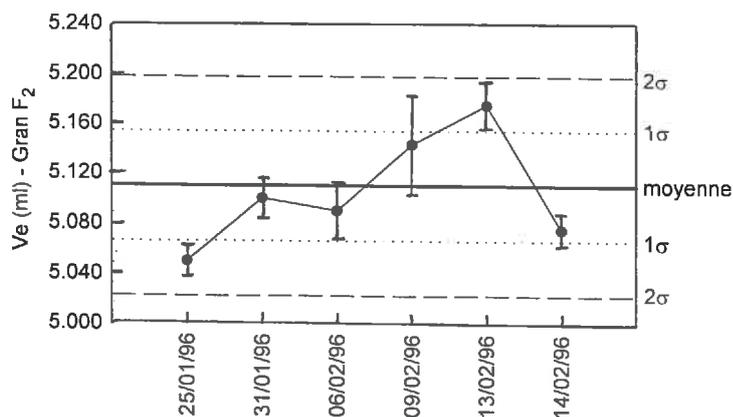


Figure 33 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent moyen du titrage d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour déterminer les volumes équivalents (linéarisation de F_2 entre pH 10 et 11) et les valeurs aberrantes n'ont pas été considérées dans les calculs. La moyenne ainsi que les intervalles de confiances à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont représentés (où σ est l'écart-type)

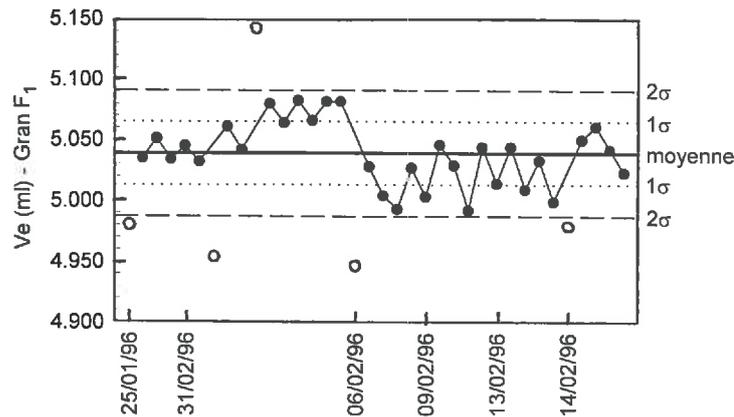


Figure 34 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent du titrage d'une solution d'hydrogénéphthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour déterminer les volumes équivalents (linéarisation de F_1) et les valeurs aberrantes sont représentées par les ronds blancs. La moyenne ainsi que les intervalles de confiances à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont représentés (où σ est l'écart-type)

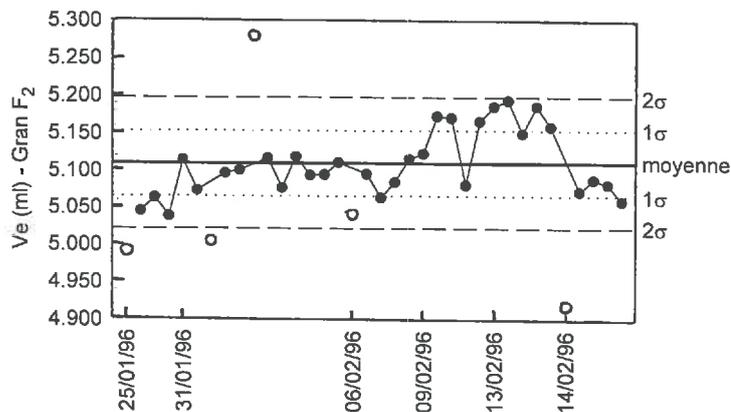


Figure 35 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent du titrage d'une solution d'hydrogénéphthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour déterminer les volumes équivalents (linéarisation de F_2 entre pH 10 et 11) et les valeurs aberrantes sont représentées par les ronds blancs. La moyenne ainsi que les intervalles de confiances à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont représentés (où σ est l'écart-type)

Enfin l'écart entre les volumes équivalent déterminés avec F_1 et F_2 est loin d'être stable. De plus, si l'écart moyen est calculé pour chaque journée de titrage, celui ci augmente proportionnellement avec l'âge de l'hydroxyde de sodium, après une semaine (Figure 36). La carbonatation de la soude peut être à l'origine de ce phénomène. Ainsi l'écart-type moyen pour calculer la reproductibilité du titrage d'acide faible par une base forte ne peut être celui évalué à partir des volumes équivalents déterminés par linéarisation de F_2 . Par contre, la linéarisation de la fonction de Gran F_1 n'étant pas perturbée par cette carbonatation, la reproductibilité peut être estimée au moyen de l'écart-type de l'ensemble des volumes équivalents, exceptés les volumes considérés comme aberrants. Elle est donc de 1 %.

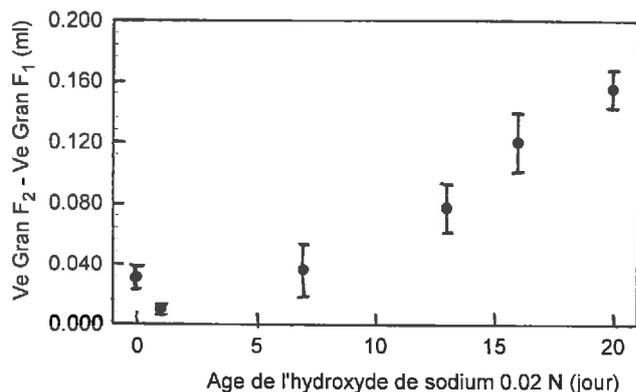


Figure 36 : Evolution de l'écart moyen entre les volumes équivalents déterminés par la linéarisation des fonctions de Gran F_1 (entre pH 3 - 4) et F_2 (entre pH 10 - 11) en fonction de l'âge de la base forte (NaOH 0.02 N)

3.2.1.3. Titrage de HCl par NaOH

Les 6 titrages effectués le 30/01/96 ont été utilisés pour évaluer la répétabilité du titrage d'acide fort par une base forte. Pour cela, 10 ml (pipette à piston) d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N (préparée le 4/01/96) sont titrés par une solution d'hydroxyde de sodium 0.02 N (préparée le 24/01/96), sous azote, jusqu'à pH 11 (Figure 37). Le volume équivalent est déterminé d'une part, par la méthode de la dérivée première de la courbe de titrage, et d'autre part, par celle de Gran. La linéarisation des fonctions de Gran a été réalisée pour F_1 entre pH 3 - 3.5 (6 points) et entre pH 3 - 4 (10 points), et pour F_2 entre pH 10.5 - 11 (10 points) et entre pH 10 - 11 (15 points).

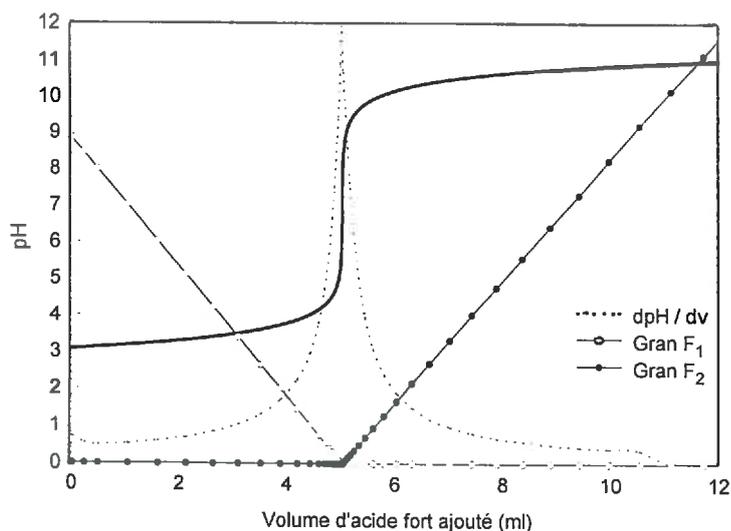


Figure 37 : Courbe de titrage par une base forte (NaOH 0.02 N) d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N. La dérivée première ainsi que les fonctions de Gran F_1 et F_2 sont représentées

Les résultats montrent que la répétabilité est du même ordre de grandeur pour les deux méthodes employées (Tableau 9). En effet, l'écart-type des volumes équivalents déterminés par la méthode de la dérivée première est de 0.019 ml alors que ceux pour les volumes équivalents déterminés par la méthode de Gran sont compris entre 0.020 et 0.026 ml, si la valeur obtenue pour la linéarisation de la fonction F_2 entre pH 10.5 et 11 est exclue (0.042 ml). Ainsi, la répétabilité de ce type de titrage est alors de 0.040 ml, soit 0.80 %. Cette valeur de la répétabilité est identique à celle

déterminée pour le titrage d'un acide faible par une base forte, ce qui permettrait de dire que le titrage d'un acide fort ou faible par une base forte est caractérisé par la même répétabilité. De plus, il existe un écart plus ou moins systématique entre les volumes équivalents déterminés d'une part par la linéarisation de la fonction F_1 de Gran, et d'autre part, ceux déterminés par la linéarisation de la fonction F_2 de Gran. Cependant, contrairement au cas du titrage d'un acide faible par une base forte (voir § 3.2.1.2.), les moyennes des volumes équivalents pour la méthode de la dérivée première et pour la méthode de Gran (F_1) ne sont pas identiques. Ainsi, le volume équivalent moyen déterminé par la méthode de la dérivée première est compris entre ceux déterminés par la linéarisation de F_1 et de F_2 . Par conséquent, même si la carbonatation de la soude permet d'expliquer les écarts entre les volumes équivalents selon la méthode employée, ceci est moins évident dans le cas du titrage d'un acide fort par une base forte, que dans le cas du titrage d'un acide faible par une base forte. Enfin, l'écart maximum entre deux volumes équivalent est de 0.045 ml.

Tableau 9 : Volumes équivalents du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par de l'hydroxyde de sodium (30/01/96), déterminés par la méthode de la dérivée première et celle de Gran

N° d'essai	Ve (ml) (d pH/dv)	Ve (ml) (Gran F_1 , pH 3-3.5)	Ve (ml) (Gran F_1 , pH 3-4)	Ve (ml) (Gran F_2 , pH 10.5-11)	Ve (ml) (Gran F_2 , pH 10-11)
1	5.040	5.045	5.026	5.118	5.106
2	5.082	5.028	5.048	5.127	5.133
3	5.080	5.039	5.046	5.098	5.104
4	5.085	5.057	5.056	5.016	5.066
5	5.091	5.085	5.068	5.057	5.091
6	5.091	5.092	5.084	5.099	5.111
moyenne	5.078	5.058	5.055	5.086	5.102
écart-type	0.019	0.026	0.020	0.042	0.022

L'évolution des volumes équivalents en fonction du numéro d'essai a été visualisée (Figures 38 et 39). Ainsi, il apparaît que si le volume équivalent est déterminé au moyen de la linéarisation de la fonction F_1 de Gran, une tendance à l'augmentation peut être mise en évidence, comme dans le cas du titrage d'un acide faible par une base forte. Par contre, si la linéarisation de la fonction F_2 de Gran est utilisée, aucune tendance systématique n'est visible. Par conséquent, lors de la détermination du volume équivalent pour les titrages par une base forte, il est préférable de considérer F_2 et non F_1 .

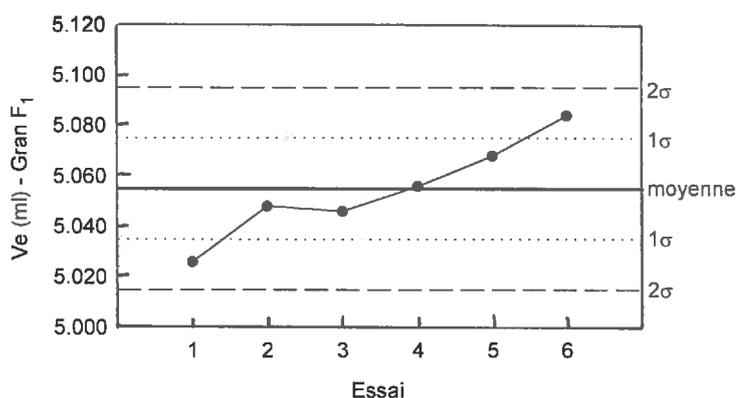


Figure 38 : Evolution au cours de la journée du 30/01/96, du volume équivalent du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N par une base forte (NaOH 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_1 entre pH 3 - 4). La moyenne, ainsi que les intervalles de confiance à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont visualisés (où σ est l'écart-type)

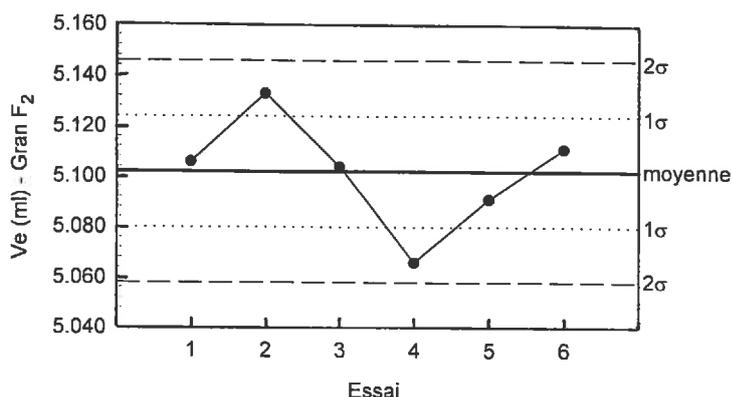


Figure 39 : Evolution au cours de la journée du 30/01/96, du volume équivalent du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N par une base forte (NaOH 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11). La moyenne, ainsi que les intervalles de confiance à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont visualisés (où σ est l'écart-type)

La reproductibilité du titrage d'un acide fort (HCl 0.02 N, préparé le 4/01/96) par une base forte (NaOH 0.02 N, préparée le 24/01/96 et le 14/02/96) a été déterminée au moyen de titrages effectués sur 6 jours différents pendant une période de trois semaines. Les valeurs moyennes des volumes équivalents pour chaque journée de titrage, ainsi que les écarts-types correspondants, ont été calculés. Les résultats obtenus pour les deux méthodes de détermination des volumes équivalents (dérivée première et Gran) sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Volumes équivalents moyens et écarts-types du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par de l'hydroxyde de sodium, déterminés par la méthode de la dérivée première et par linéarisation des fonctions de Gran

Date	Nombre d'essais	Ve (ml) (dpH/dv)	écart-type (%)	Ve (ml) (Gran F ₁ , pH 3 - 3.5)	écart-type (%)	Ve (ml) (Gran F ₁ , pH 3 - 4)	écart-type (%)	Ve (ml) (Gran F ₂ , pH 10.5 - 11)	écart-type (%)	Ve (ml) (Gran F ₂ , pH 10 - 11)	écart-type (%)
24/01/96	4	5.029	0.10%	5.026	0.31%	5.018	0.17%	5.002	1.03%	5.015	0.50%
30/01/96	6	5.078	0.38%	5.058	0.51%	5.055	0.39%	5.086	0.82%	5.102	0.44%
06/02/96	4	5.038	0.33%	5.056	0.65%	5.034	0.45%	5.092	0.28%	5.091	0.31%
09/02/96	5	5.044	0.26%	5.023	0.16%	5.018	0.10%	5.131	0.15%	5.120	0.21%
13/02/96	5	5.020	0.53%	5.036	0.59%	5.012	0.50%	5.120	0.86%	5.108	0.70%
14/02/96	5	5.090	0.40%	5.117	0.61%	5.094	0.50%	5.085	0.41%	5.094	0.36%
moyenne	29	5.052	0.62%	5.053	0.79%	5.040	0.69%	5.089	0.99%	5.092	0.73%

Les valeurs moyennes des volumes équivalents déterminés par la méthode de la dérivée première ou par linéarisation de la fonction de Gran F_1 (linéarisation entre pH 3 - 3.5 et entre pH 3 - 4) sont relativement proches, avec respectivement 5.052, 5.053 et 5.040 ml. De même, les volumes équivalents moyens déterminés par linéarisation de la fonction de Gran F_2 , entre pH 10 - 11 et entre pH 10.5 - 11, sont similaires, à 0.005 ml près. Par conséquent, les linéarisations de F_1 et de F_2 peuvent être réalisées indifféremment pour chacun des deux domaines de pH concernés. Cependant, l'écart-type associé au volume moyen de chaque journée de titrage est plus faible quand F_1 est linéarisé entre pH 3 - 4 et F_2 entre pH 10 - 11.

Les graphiques d'évolution des volumes équivalents moyens montrent que quand la linéarisation de F_1 (Figure 40) est utilisée pour déterminer le volume équivalent, aucune tendance ne peut être mise en évidence. Cependant, il est important de garder à l'esprit que les titrages du 14/02/96 ont été effectués avec une nouvelle soude, ce qui pourrait expliquer la valeur élevée du volume équivalent. En effet, lors de la préparation de l'hydroxyde de sodium, la mise au trait de jauge de la fiole de 1 litre utilisée est faite grossièrement sous azote. Par contre, si la linéarisation de F_2 (Figure 41) est considérée, il apparaît que le volume équivalent moyen est stable après le 31/01/96, ce qui peut être dû entre autre à la carbonatation de la soude. De plus, les écarts-types des volumes équivalents moyens calculés pour l'ensemble des données sont semblables, avec des valeurs

comprises entre 0.62 et 0.99 %. Si la linéarisation de F_1 entre pH 3 - 4, ou celle de F_2 entre pH 10 - 11 sont considérées, alors la reproductibilité obtenue est d'environ 1.40 % dans les deux cas. Contrairement au titrage d'un acide faible par une base forte, l'emploi des fonctions de Gran avant et après l'équivalence conduit à la même valeur de la reproductibilité.

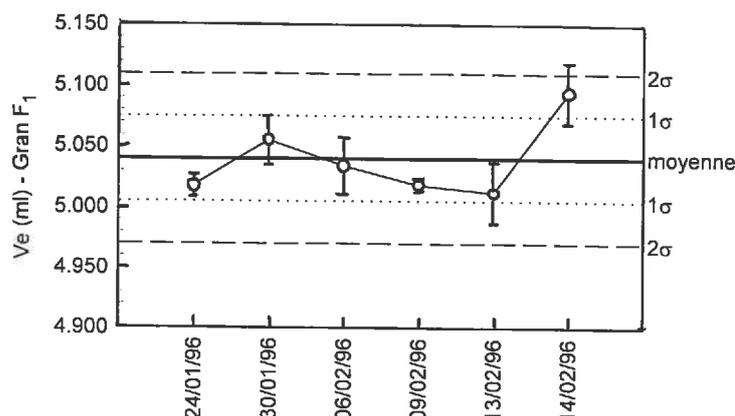


Figure 40 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent moyen du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour calculer les volumes équivalents (linéarisation de F_1 entre pH 3 - 4). La moyenne, ainsi que les intervalles de confiance à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont visualisés (où σ est l'écart-type)

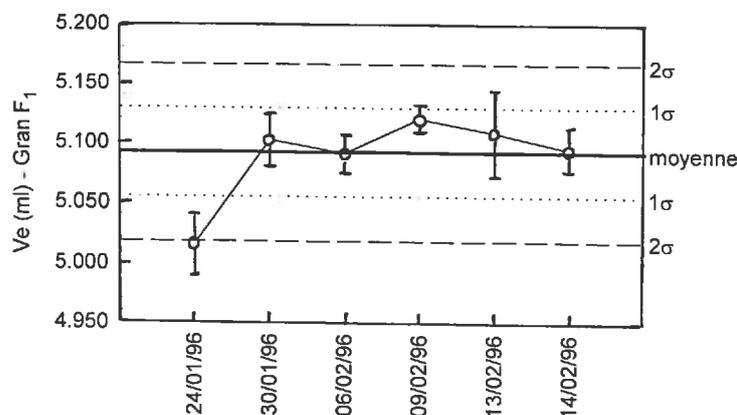


Figure 41 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent moyen du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour calculer les volumes équivalents (linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11). La moyenne, ainsi que les intervalles de confiance à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont visualisés (où σ est l'écart-type)

Si les volumes équivalents aberrants ne sont pas pris en compte dans le calcul de la moyenne et de l'écart-type pour chaque journée de titrage, alors les résultats obtenus montrent que les moyennes sur l'ensemble des données considérées sont similaires aux moyennes calculées avec la totalité des données (Tableaux 11). De plus les écarts-types correspondant sont améliorés seulement de 0.03 % environ (valeurs comprises entre 0.57 et 1.01 %). Ceci est certainement dû au faible nombre de ces volumes équivalents (2). De plus ces volumes considérés comme aberrants restent contenus dans l'intervalle de confiance à 95 % délimité par deux fois l'écart-type autour de la moyenne des volumes équivalents non aberrants, quelque soit la fonction de Gran utilisée (Figures 42 et 43).

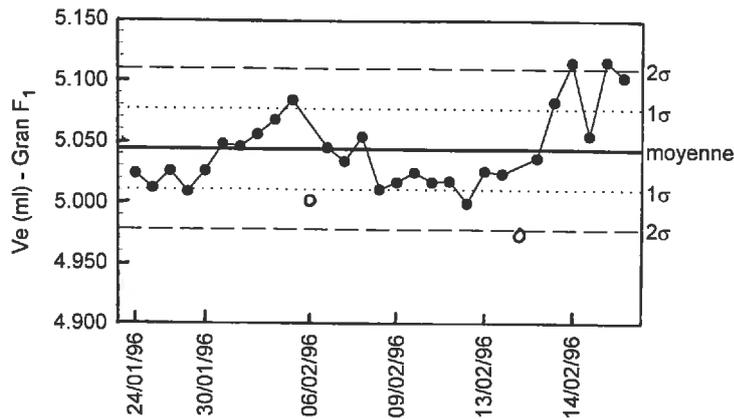


Figure 42 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour calculer les volumes équivalents (linéarisation de F_1 entre pH 3 - 4) et les valeurs aberrantes sont représentées par les ronds blancs. La moyenne, ainsi que les intervalles de confiance à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont visualisés (où σ est l'écart-type)

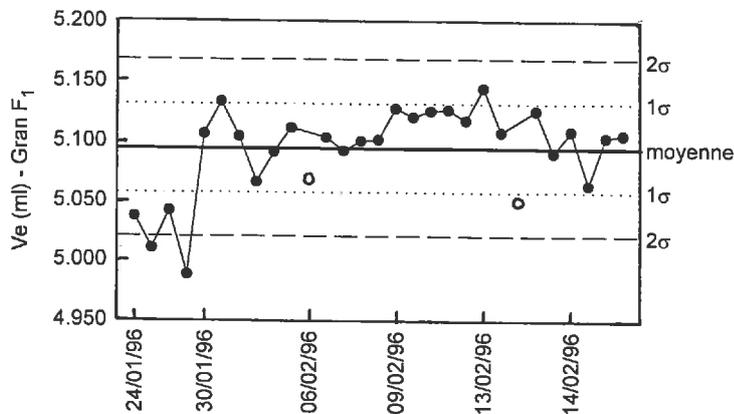


Figure 43 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour calculer les volumes équivalents (linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11) et les valeurs aberrantes sont représentées par les ronds blancs. La moyenne, ainsi que les intervalles de confiance à 70 % (1σ) et à 95 % (2σ) sont visualisés (où σ est l'écart-type)

Tableau 11 : Volumes équivalents moyens et écarts-types du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par de l'hydroxyde de sodium, déterminés par la méthode de la dérivée première et par linéarisation des fonctions de Gran, avec correction des valeurs aberrantes

Date	Nombre d'essais (dpH/dv)	Ve (ml)	écart-type (%)	Ve (ml) (Gran F1, pH 3 - 3.5)	écart-type (%)	Ve (ml) (Gran F1, pH 3 - 4)	écart-type (%)	Ve (ml) (Gran F2, pH 10.5 - 11)	écart-type (%)	Ve (ml) (Gran F2, pH 10 - 11)	écart-type (%)
24/01/96	4	5.029	0.10%	5.026	0.31%	5.018	0.17%	5.002	1.03%	5.015	0.50%
30/01/96	6	5.078	0.38%	5.058	0.51%	5.055	0.39%	5.086	0.82%	5.102	0.44%
06/02/96	3	5.045	0.16%	5.071	0.20%	5.044	0.20%	5.098	0.13%	5.098	0.11%
09/02/96	5	5.044	0.26%	5.023	0.16%	5.018	0.10%	5.131	0.15%	5.120	0.21%
13/02/96	4	5.029	0.38%	5.047	0.40%	5.022	0.31%	5.138	0.41%	5.123	0.31%
14/02/96	5	5.090	0.40%	5.117	0.61%	5.094	0.50%	5.085	0.41%	5.094	0.36%
moyenne	27	5.056	0.57%	5.057	0.76%	5.044	0.64%	5.091	1.01%	5.094	0.74%

Enfin l'écart moyen entre les volumes équivalent déterminés avec F_1 et F_2 , calculé pour chaque journée de titrage, augmente irrégulièrement avec l'âge de l'hydroxyde de sodium (Figure 44).

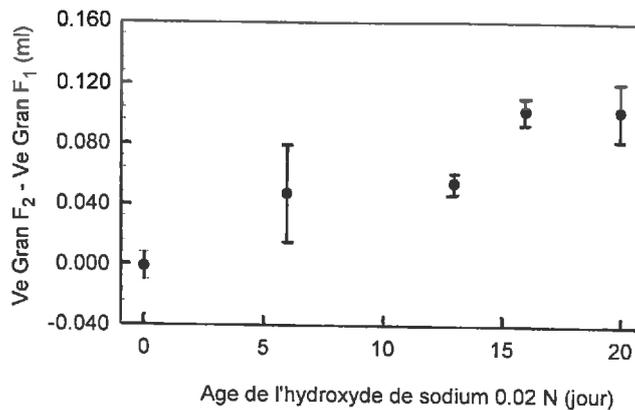


Figure 44 : Evolution de l'écart moyen entre les volumes équivalents déterminés par linéarisation des fonctions de Gran F_1 (entre pH 3 - 4) et F_2 (entre pH 10 - 11) en fonction de l'âge de la base forte (NaOH 0.02 N)

Comme pour le titrage d'un acide faible par une base forte, la carbonatation de la soude peut être à l'origine de cet écart. Cependant, il semble que les écarts moyens plafonnent rapidement après une semaine, entre 0.060 et 0.100 ml, alors que dans le cas du titrage d'une solution d'hydrogénophthalate de sodium par la soude, les écarts moyens augmentent plus régulièrement jusqu'à atteindre 0.160 ml. Ainsi l'écart-type moyen pour calculer la reproductibilité du titrage d'acide fort par une base forte peut quand même être celui évalué à partir des volumes équivalents déterminés par linéarisation de F_2 .

3.2.1.4. Récapitulatif

La répétabilité déterminée pour le titrage d'une base faible par un acide fort est de 0.50 % et les répétabilités pour les titrages d'un acide faible ou d'un acide fort par une base forte sont de 0.80 % (Tableau 12). De plus, les reproductibilités des titrages d'un acide (base) faible par une base (acide) forte oscillent autour de 1 %, contrairement à la reproductibilité du titrage d'un acide fort par une base forte qui est plus importante (1.4%). Ceci est probablement lié au saut de pH à l'équivalence, plus fort et plus étroit dans le cas du titrage d'un acide fort par une base forte.

Enfin, la méthode de Gran pour déterminer les volumes équivalents est satisfaisante et les différentes linéarisations retenues pour les fonctions de Gran avant et après l'équivalence sont mentionnées dans le Tableau 12. De plus, lors de la détermination du titre exact de la base forte, au moyen du titrage d'une solution d'hydrogénophthalate, la linéarisation de F_2 est préférée à celle de F_1 .

Tableau 12 : Récapitulatif des répétabilités et des reproductibilités pour les différents types de titrages étudiés, ainsi que des méthodes retenues pour la détermination des volumes équivalents

Titrage	Répétabilité	Reproductibilité	Détermination de Ve
Na ₂ CO ₃ / HCl	0.50%	0.85%	Gran, F_1 (pH 3 - 4)
KHphtalate / NaOH	0.80%	1%	Gran, F_1 et F_2 (pH 10 - 11)
HCl / NaOH	0.80%	1.40%	Gran, F_1 (pH 3 - 4) et F_2 (pH 10 - 11)

3.2.2. SENSIBILITE ET DOMAINES DE LINEARITE - EVALUATION DES LIMITES DE DETECTION

La sensibilité peut être définie comme le rapport de la variation de la réponse de la technique analytique employée en fonction de la variation de la concentration en élément à analyser.

Le domaine de linéarité est défini par des concentrations limites entre lesquelles un modèle linéaire peut être appliqué avec sécurité.

La limite de détection d'une méthode d'analyse correspond à la plus petite concentration de l'analyte pouvant être détectée, mais non quantifiée, avec un risque d'erreur connu.

Des titrages acides et basiques ont été effectuées sur des solutions de plus en plus diluées, afin de déterminer les limites inférieures des domaines de linéarité. Les limites de détection

approximatives des titrages par un acide fort et par une base forte ont alors été déduites. La linéarité de la méthode n'a pas été testée pour des solutions de concentration supérieure à 100 µeq/l, car a priori la détermination des volumes équivalents est fiable en milieu concentré.

Dans ce paragraphe, les incertitudes associées aux différents calculs (dans le texte ou dans les tableaux) correspondent à une fois l'écart-type.

3.2.2.1. Titration par un acide fort

Des solutions contenant des bicarbonates (et parfois des carbonates) ont été titrées par un acide fort (HCl). Ces solutions ont été obtenues en diluant V_0 ml (pipette à piston) d'une solution de carbonate de sodium 0.010 N (22/02/96) ou 0.002 N (26/02/96) dans le réacteur contenant 100 ml de KCl 0.1 N. Deux solutions d'acide ont été préparées, de concentration environ 0.005 N (22/02/96) et 0.002 N (26/02/96).

Le titre exact des solutions d'acide chlorhydrique 0.005 N et 0.002 N a été calculé à partir des résultats obtenus (linéarisation de la fonction de Gran F_2 entre pH 3 - 4) pour le titrage de 1 ml de solution de carbonate de sodium (respectivement 0.01 et 0.002 N) :

$$C_{HCl} = V_0 C_{Na_2CO_3} / V_e \quad (46)$$

Avec	$V_0 = 0.9994 \text{ ml } (\pm 0.12 \%)$	$0.9994 \text{ ml } (\pm 0.12 \%)$
	$V_e = 2.019 \text{ ml } (\pm 0.20 \%)$	$1.082 \text{ ml } (\pm 1.02 \%)$
	$C_{Na_2CO_3} = 0.010 \text{ N } (\pm 0.04 \%)$	$0.002 \text{ N } (\pm 0.19 \%)$
D'où	$C_{HCl} = 0.004950 \text{ N } (\pm 0.24 \%)$	$0.001847 \text{ N } (\pm 1.04 \%)$

La concentration totale en bicarbonate (en eq/l) dans le réacteur a été calculée avec la formule suivante :

$$C_t = V_0 C_{Na_2CO_3} / (100 + V_0) \quad (47)$$

Le volume équivalent théorique des titrages peut être calculé de la manière suivante :

$$V_{e \text{ th}} = V_0 C_{Na_2CO_3} / C_{HCl} \quad (48)$$

Différents titrages ont été effectués en faisant varier la concentration en bicarbonates entre 100 et 0 µeq/l (Tableau 13). Le pH des solutions (mesuré en milieu KCl 0.1 N) est compris entre 9 et 5.5.

Tableau 13 : Récapitulatif des titrages d'une solution de bicarbonates par un acide fort (HCl)

Date	$C_{Na_2CO_3}$ (N)	%	V_0 (ml)	%	C_t (µeq/l)	%	C_{HCl} (N)	%	$V_{e \text{ th}}$ (ml)	%
23/02/96	0.010	0.04	0.9994	0.12	99	0.20	0.004950	0.24	2.019	0.27
	0.010	0.04	0.4972	0.18	49.5	0.23	0.004950	0.24	1.004	0.30
	0.010	0.04	0.2531	0.32	25.25	0.35	0.004950	0.24	0.511	0.40
	0.010	0.04	0.1005	0.20	10.0	0.23	0.004950	0.24	0.203	0.31
26/02/96	0.002	0.19	0.9994	0.12	19.8	0.27	0.001847	1.04	1.082	1.06
	0.002	0.19	0.2531	0.32	5.05	0.39	0.001847	1.04	0.274	1.10
	0.002	0.19	0.1005	0.20	2.01	0.29	0.001847	1.04	0.109	1.08
27/02/96	0.002	0.19	0.9994	0.12	19.8	0.27	0.004950	0.24	0.404	0.33
	0.002	0.19	0.4972	0.18	9.99	0.29	0.004950	0.24	0.201	0.36
	0.002	0.19	0.2531	0.32	5.05	0.39	0.004950	0.24	0.102	0.44
	0.002	0.19	0.1005	0.20	2.01	0.29	0.004950	0.24	0.041	0.37
28/02/96	0	0.00	0	0.00	0	0.10	0.004950	0.24	0	0.24

Les volumes équivalents des titrages ont été déterminés en utilisant la méthode de Gran (linéarisation entre pH 3 - 3.5 et entre pH 3 - 4), car la méthode de la dérivée première ne permet pas de calculer des volumes équivalents inférieurs à 0.2 ml (HCl 0.004950 N) ou à 0.5 ml (HCl 0.001847 N). Les résultats obtenus (volumes équivalents) sont présentés dans le Tableaux 14.

Tableau 14 : Volumes équivalents des titrages par un acide fort (HCl) d'une solution contenant des bicarbonates, théoriques et déterminés par la méthode de Gran

Date	$V_{e\ th}$ (ml)	écart-type (ml)	V_e (ml) Gran, pH 3 - 3.5	écart-type (ml)	V_e (ml) Gran, pH 3 - 4	écart-type (ml)
23/02/96	2.019	0.005	2.012	0.025	2.019	0.020
	1.004	0.003	1.025	0.004	1.030	0.000
	0.511	0.002	0.517	0.017	0.524	0.012
	0.203	0.001	0.242	0.009	0.241	0.005
26/02/96	1.082	0.012	1.015	0.035	1.082	0.011
	0.274	0.003	0.259	0.034	0.309	0.010
	0.109	0.001	0.086	0.061	0.144	0.020
27/02/96	0.404	0.001	0.431	0.012	0.443	0.003
	0.201	0.001	0.247	0.039	0.248	0.021
	0.102	0	0.161	0.023	0.150	0.013
	0.041	0	0.075	0.013	0.078	0.009
28/02/96	0	0	0.026	0.025	0.034	0.012

Des régressions linéaires entre le volume équivalent théorique et les volumes équivalents déterminés par Gran permet de se rendre compte que la linéarisation entre pH 3 - 4 est plus fiable (meilleur coefficient de régression et pente plus proche de 1), même si l'écart entre les volumes équivalents théoriques et ceux déterminés par la linéarisation de Gran entre pH 3 - 4 est plus grand (Figure 45).

$$V_e \text{ Gran (pH 3 - 3.5)} = 0.973 V_{e\ th} + 0.026 \quad (n = 12, r^2 = 0.997) \quad (49)$$

$$V_e \text{ Gran (pH 3 - 4)} = 0.977 V_{e\ th} + 0.041 \quad (n = 12, r^2 = 0.9998) \quad (50)$$

L'écart entre le volume équivalent théorique et celui déterminé par la méthode de Gran (linéarisation entre pH 3 - 4) peut être considéré comme négligeable pour des volumes supérieurs à 1 ml, et il est d'environ 0.040 ml pour des volumes inférieurs à 0.5 ml. De plus, il se trouve que l'écart moyen (0.029 ml) correspond à la valeur du volume équivalent déterminé pour le titrage de la solution de KCl 0.1 N ($V_e = 0.034$ ml). Ainsi il est possible d'attribuer cet écart à une légère contamination des réactifs (eau, KCl ...), d'environ 1 à 2 $\mu\text{eq/l}$.

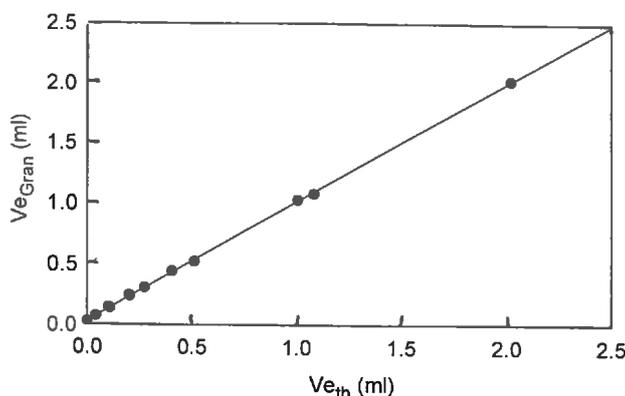


Figure 45 : Relation entre le volume équivalent déterminé par la méthode de Gran ($V_{e\ Gran}$, linéarisation entre pH 3 - 4) et le volume équivalent théorique calculé ($V_{e\ th}$)

Enfin, l'emploi de l'acide chlorhydrique 0.004950 N ou 0.001847 N permet de mesurer la même quantité de bicarbonates dans le réacteur (Figure 46). Cependant il est préférable d'utiliser l'acide le plus concentré afin de ne pas ajouter trop de réactif pour atteindre pH 3 et limiter le nombre de points des régressions linéaires des fonctions de Gran à 20 (variation suffisamment significative de l'électrode entre chaque ajout d'acide).

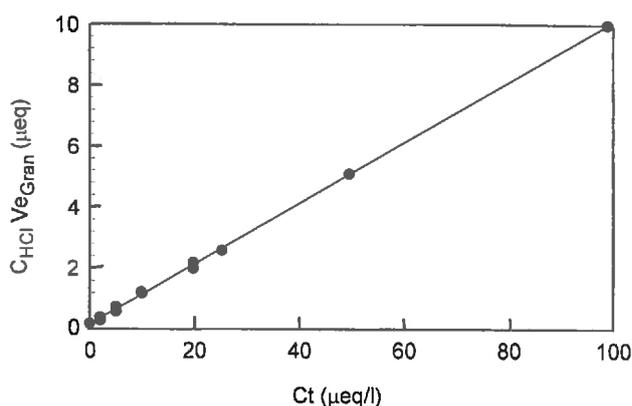


Figure 46 : Relation entre la quantité d'acide mesurée à l'équivalence ($C_{HCl} Ve_{Gran}$, linéarisation entre pH 3 - 4) et la concentration calculée en bicarbonates dans le réacteur (C_t)

La limite de détection de ce type de titrage peut être estimée grossièrement à environ 2 µeq/l en utilisant les résultats sur les relations linéaires existantes entre les quantités d'acide mesurées et calculées. Néanmoins, la limite de détection devrait être calculée de manière plus rigoureuse à partir des fluctuations du blanc (KCl 0.1 N). En effet, la méthode proposée par Feinberg (1996) repose sur un test statistique unilatéral d'égalité entre le blanc et la limite de détection (test de Student). Si un grand nombre de mesure (supérieur à 30) est considéré pour le calcul de l'écart-type du blanc et si un niveau de confiance de 99.9 % pour le test statistique est utilisé, alors la limite de détection correspond à la valeur moyenne du blanc plus 3 fois cet écart-type (en eq/l dans le cas des titrages acides). Cependant, cette méthode de calcul n'a pas été appliquée en raison du nombre insuffisant de blancs.

3.2.2.2. Titrage par une base forte

Des solutions contenant différents acides organiques (hydrogénophthalate de potassium, acide lactique ou acide oxalique) ont été titrées par une base forte (NaOH). Ces solutions ont été obtenues en diluant V_0 ml (pipette à piston) d'une solution mère (4/03/96), avec 100 ml de KCl 0.1 N. Deux solutions de soude ont été préparées, de concentration environ 0.010 N (4/03/96 et 13/03/96) et 0.005 N (7/03/96). Les différents acides organiques ont été choisis afin d'étudier l'influence de la force des fonctions acides sur la sensibilité et les limites de détection des titrages basiques. Les pK_a de ces trois acides sont pour l'acide phtalique, $pK_{a1} = 2.95$ et $pK_{a2} = 5.41$, pour l'acide oxalique, $pK_{a1} = 1.27$ et $pK_{a2} = 4.27$, et pour l'acide lactique $pK_a = 3.86$ (à 25°C, Handbook of analytical chemistry, 1963).

Le titre exact des solutions de soude 0.010 N et 0.005 N a été calculé à partir des résultats obtenus (linéarisation de la fonction de Gran F_2 entre pH 10 - 11) pour le titrage de 10 ml de solution hydrogénophthalate de potassium 0.010 N (préparée par pesée, après séchage à 110 °C pendant une nuit) :

$$C_{NaOH} = V_0 C_{KHphthalate} / V_e \quad (51)$$

Avec $V_0 = 9.9981 \text{ ml } (\pm 0.13 \%)$
 $C_{KHphthalate} = 0.010 \text{ N } (\pm 0.01 \%)$
 $V_e = 10.221 \text{ ml } (\pm 0.33 \%) \quad (4/03/96)$
 $10.210 \text{ ml } (\pm 0.23 \%) \quad (13/03/96)$

$V_0 = 0.9994 \text{ ml } (\pm 0.12 \%)$
 $C_{KHphthalate} = 0.010 \text{ N } (\pm 0.01 \%)$
 $V_e = 2.035 \text{ ml } (\pm 1.47 \%) \quad (7/03/96)$

D'où $C_{NaOH} = 0.009782 \text{ N } (\pm 0.35 \%) \quad (4/03/96)$
 $0.004911 \text{ N } (\pm 1.47 \%) \quad (7/03/96)$
 $0.009792 \text{ N } (\pm 0.26 \%) \quad (13/03/96)$

Les solutions mères à 0.010 N d'acide lactique et d'acide oxalique ont été préparées par pesée à partir d'une solution concentrée (supposée à 90 %) d'acide lactique et d'acide oxalique, sous forme solide (supposé deux fois hydraté) respectivement. Le titre exact de ces deux solutions a été vérifié à l'aide du titrage de 10 ml et 4 ml respectivement par de la soude :

$$C_{\text{lactique}} \text{ ou } C_{\text{oxalique}} = V_e C_{\text{NaOH}} / V_0 \quad (52)$$

Avec	$V_0 = 9.9981 \text{ ml } (\pm 0.13 \%)$	$4.0021 \text{ ml } (\pm 0.28 \%)$
	$C_{\text{NaOH}} = 0.09782 \text{ N } (\pm 0.35 \%)$	$0.09782 \text{ N } (\pm 0.35 \%)$
	$V_e = 8.274 \text{ ml } (\pm 0.28 \%)$	$11.396 \text{ ml } (\pm 0.22 \%)$

D'où $C_{\text{lactique}} = 0.008095 \text{ N } (\pm 0.47 \%)$ $C_{\text{oxalique}} = 0.027854 \text{ N } (\pm 0.50 \%)$

En conclusion, l'acide lactique est plutôt concentré à 73 % et l'acide oxalique n'est pas hydraté. La concentration totale en acide organique (en eq/l) dans le réacteur a été calculée avec la formule suivante :

$$C_{\text{org}} = V_0 C_{\text{acide}} / (100 + V_0) \quad (53)$$

Avec $C_{\text{acide}} = C_{\text{KHphthalate}}, C_{\text{lactique}} \text{ ou } C_{\text{oxalique}}$

Le volume équivalent théorique des titrages peut être calculé de la manière suivante :

$$V_{e \text{ th}} = V_0 C_{\text{acide}} / C_{\text{NaOH}} \quad (54)$$

Différents titrages ont été effectués en faisant varier la concentration en acide organique entre 110 et 1 $\mu\text{eq/l}$ (Tableau 15). Le pH des solution (mesuré en milieu KCl 0.1 N) est compris entre 3.24 et 5.24.

Tableau 15 : Récapitulatif des titrages par une base forte (NaOH) de solutions d'acides organiques

Date	C_{acide} (N)	écart- type (%)	V_0 (ml)	écart- type (%)	C_{org} ($\mu\text{eq/l}$)	écart- type (%)	C_{NaOH} (N)	écart- type (%)	$V_{e \text{ th}}$	écart- type (%)
Hydrogénophthalate de potassium										
05/03/96	0.010	0.01	9.9981	0.14	90.9	0.17	0.009782	0.35	10.221	0.38
06/03/96	0.010	0.01	9.9981	0.14	90.9	0.17	0.009782	0.35	10.221	0.38
07/03/96	0.010	0.01	0.9994	0.12	9.90	0.16	0.004911	1.47	2.035	1.47
08/03/96	0.010	0.01	0.1005	0.20	1.004	0.22	0.004911	1.47	0.205	1.48
13/03/96	0.010	0.01	9.9981	0.14	90.9	0.17	0.009792	0.26	10.210	0.30
	0.010	0.01	0.9994	0.12	9.90	0.16	0.009792	0.26	1.021	0.29
	0.010	0.01	0.1005	0.20	1.004	0.22	0.009792	0.26	0.103	0.33
Acide lactique										
04/03/96	0.008095	0.47	9.9981	0.14	73.58	0.50	9.782	0.35	8.274	0.60
06/03/96	0.008095	0.47	9.9981	0.14	73.58	0.50	9.782	0.35	8.274	0.60
07/03/96	0.008095	0.47	0.9994	0.12	8.01	0.50	4.911	1.47	1.647	1.55
09/03/96	0.008095	0.47	0.1005	0.20	0.813	0.52	4.911	1.47	0.166	1.56
14/03/96	0.008095	0.47	9.9981	0.14	73.58	0.50	9.792	0.26	8.265	0.56
	0.008095	0.47	0.9994	0.12	8.01	0.50	9.792	0.26	0.826	0.55
	0.008095	0.47	0.1005	0.20	0.813	0.52	9.792	0.26	0.083	0.57
Acide oxalique										
05/03/96	0.027854	0.50	4.0021	0.28	107.18	0.58	9.782	0.35	11.396	0.67
06/03/96	0.027854	0.50	4.0021	0.28	107.18	0.58	9.782	0.35	11.396	0.67
08/03/96	0.027854	0.50	0.4972	0.18	13.78	0.54	4.911	1.47	2.820	1.56
09/03/96	0.027854	0.50	0.1005	0.20	2.80	0.55	4.911	1.47	0.570	1.57
15/03/96	0.027854	0.50	4.0021	0.28	107.18	0.58	9.792	0.26	11.384	0.63
	0.027854	0.50	0.4972	0.18	13.78	0.54	9.792	0.26	1.414	0.59
	0.027854	0.50	0.1005	0.20	2.80	0.55	9.792	0.26	0.286	0.60

Les volumes équivalents ont été déterminés à l'aide de la méthode de Gran. Pour cela les linéarisations des fonctions F_1 et F_2 (entre pH 10.5 - 11 et entre pH 10 - 11) ont été effectuées (Tableau 16). Les volumes équivalents calculés à partir de la linéarisation de F_1 sont, quelque soit l'acide organique considéré, plus petits si V_e est supérieur à 1 ml environ et plus grands si V_e est inférieur à 1 ml que les volumes équivalents théoriques correspondants. De plus, la linéarisation de F_2 entre pH 10.5 et 11 ne permet pas de déterminer des volumes équivalents de l'ordre de 0.100 ml. Les régressions linéaires entre le volume équivalent estimé par la méthode de Gran (F_1 ou F_2) et le volume équivalent théorique ont été calculées pour chaque acide organique. En ce qui concerne l'hydrogénophthalate de potassium, les coefficients de régression sont similaires (0.99993 à 0.99998) pour les trois linéarisations des fonctions de Gran. Cependant, la pente la plus proche de 1 correspond à la linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11 :

$$V_e \text{ Gran } F_1 = 0.989 V_{e \text{ th}} + 0.019 \quad (n = 7, r^2 = 0.99997) \quad (55)$$

$$V_e \text{ Gran } F_2 (\text{pH } 10.5 - 11) = 1.011 V_{e \text{ th}} - 0.099 \quad (n = 7, r^2 = 0.99993) \quad (56)$$

$$V_e \text{ Gran } F_2 (\text{pH } 10 - 11) = 1.003 V_{e \text{ th}} - 0.037 \quad (n = 7, r^2 = 0.99998) \quad (57)$$

Il en est de même pour les acides lactique et oxalique, même si les coefficients de régression sont plus faibles (0.99946 à 0.99989). Ainsi, la linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11 est préférée à celle entre pH 10.5 et 11. Les régressions linéaires pour les trois acides organiques sont peu différentes (voir aussi Figure 47) :

Hydrogénophthalate de potassium

$$V_e \text{ Gran } F_2 (\text{pH } 10 - 11) = 1.003 V_{e \text{ th}} - 0.037 \quad (n = 7, r^2 = 0.99998) \quad (58)$$

Acide lactique

$$V_e \text{ Gran } F_2 (\text{pH } 10 - 11) = 1.002 V_{e \text{ th}} - 0.027 \quad (n = 7, r^2 = 0.99989) \quad (59)$$

Acide oxalique

$$V_e \text{ Gran } F_2 (\text{pH } 10 - 11) = 0.997 V_{e \text{ th}} - 0.045 \quad (n = 7, r^2 = 0.99983) \quad (60)$$

Tableau 16 : Volumes équivalents des titrages par une base forte (NaOH) d'une solution contenant des acides organiques

Date	$V_{e \text{ th}}$ (ml)	écart- type (ml)	V_e (ml) (Gran F_1)	écart- type (ml)	V_e (ml) (Gran F_2 , pH 10.5 - 11)	écart- type (ml)	V_e (ml) (Gran F_2 , pH 10 - 11)	écart- type (ml)
Hydrogénophthalate de potassium								
05/03/96	10.221	0.039	10.125	0.019	10.273	0.030	10.238	0.027
06/03/96	10.221	0.039	10.091	0.011	10.206	0.008	10.188	0.006
07/03/96	2.035	0.030	2.037	0.028	2.038	0.056	2.035	0.030
08/03/96	0.205	0.003	0.229	0.007	0.066	0.075	0.160	0.036
13/03/96	10.210	0.030	10.173	0.014	10.200	0.034	10.210	0.024
	1.021	0.003	1.028	0.008	0.934	0.037	0.982	0.014
	0.103	0.000	0.112	0.005	-0.019	0.032	0.054	0.013
Acide lactique								
04/03/96	8.274	0.050	8.154	0.022	8.309	0.033	8.283	0.024
06/03/96	8.274	0.050	8.157	0.009	8.257	0.023	8.261	0.016
07/03/96	1.647	0.026	1.608	0.002	1.509	0.033	1.559	0.017
09/03/96	0.166	0.003	0.192	0.009	0.175	0.031	0.201	0.025
14/03/96	8.265	0.046	8.307	0.006	8.208	0.047	8.253	0.039
	0.826	0.005	0.837	0.008	0.795	0.041	0.834	0.022
	0.083	0.000	0.087	0.015	-0.063	0.047	0.017	0.031
Acide oxalique								
05/03/96	11.396	0.077	11.251	0.023	11.405	0.018	11.377	0.017
06/03/96	11.396	0.077	11.231	0.021	11.443	0.047	11.408	0.022
08/03/96	2.820	0.044	2.760	0.007	2.795	0.065	2.800	0.032
09/03/96	0.570	0.009	0.569	0.011	0.315	0.052	0.449	0.033
15/03/96	11.384	0.072	11.176	0.010	11.100	0.069	11.199	0.039
	1.414	0.008	1.393	0.013	1.357	0.005	1.402	0.010
	0.286	0.002	0.294	0.009	0.216	0.019	0.261	0.028

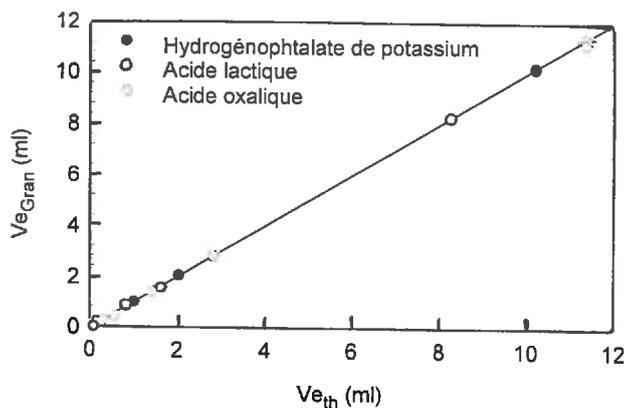


Figure 47 : Relation entre le volume équivalent déterminé par la méthode de Gran ($V_{e_{Gran}}$, linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11) et le volume équivalent théorique calculé ($V_{e_{th}}$)

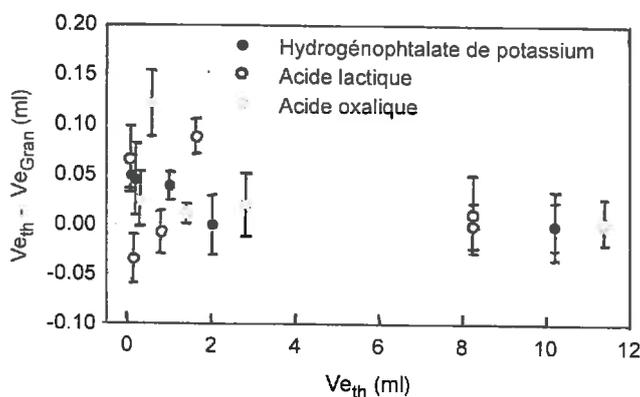


Figure 48 : Ecart entre le volume équivalent théorique et le volume équivalent déterminé par la méthode de Gran ($V_{e_{th}} - V_{e_{Gran}}$, linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11) en fonction du volume équivalent théorique ($V_{e_{th}}$)

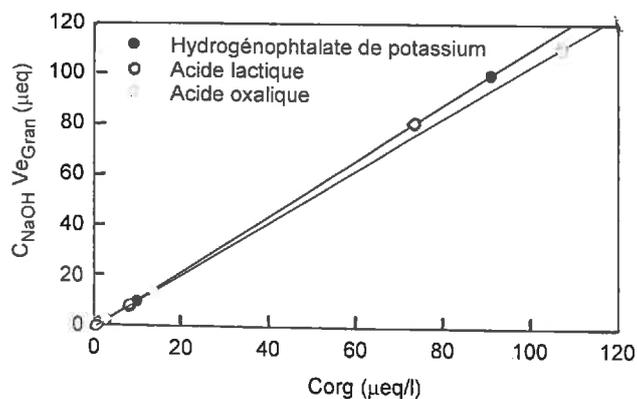


Figure 49 : Relation entre la quantité de base mesurée à l'équivalence ($C_{NaOH} V_{e_{Gran}}$, linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11) et la concentration calculée en acides organiques dans le réacteur (C_{org})

L'écart entre les volumes équivalents théoriques et les volumes équivalents déterminés par la méthode de Gran (Figure 48) sont pour l'hydrogénophthalate de potassium de l'ordre de 0.040 ml ($V_e < 1$ ml). Cet écart est aussi systématiquement positif pour l'acide oxalique et varie entre 0.010 et 0.180 ml. Par contre pour l'acide lactique, cet écart est soit négatif, soit positif (-0.035 à 0.90 ml).

L'emploi de soude environ 0.005 N pour mesurer des faibles quantités d'acides organiques ne permet pas de les déterminer de manière plus précise, quelque soit l'acide organique considéré (Figure 49). Enfin, les limites de détection pour l'hydrogénophthalate de sodium, l'acide lactique et l'acide oxalique sont approximativement de l'ordre de 3 à 5 $\mu\text{eq/l}$.

3.2.3. SPECIFICITE ET JUSTESSE DES TITRAGES EN RETOUR

Différents titrages en retour ont été effectués afin de déterminer l'influence des acides organiques sur l'alcalinité et l'acidité faible des eaux de surface. Pour cela, des solutions contenant des quantités connues de bicarbonates et d'anions organiques ont été préparées, à partir d'eau du robinet et d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium. Plusieurs domaines de linéarisation des fonctions de Gran ont été utilisés pour calculer les différents volumes équivalents, dans le but de les comparer avec les valeurs attendues.

3.2.3.1. Réactifs

L'eau du robinet de Strasbourg, analysée au Laboratoire, est relativement alcaline. Elle contient entre 2 et 2.5 mmol/l de calcium et 0.5 mmol/l de magnésium. Son alcalinité est en moyenne de 4 meq/l et son pH varie entre 7.4 et 8.3. Enfin elle ne contient pas d'ions ammonium (< 0.005 mmol/l), de phosphates et de matière organique (COD < 0.5 ppm). Le seul acide faible présent est l'acide orthosilicique, avec 0.140 mmol/l en moyenne.

L'enrichissement en anions organiques de l'eau du robinet a été réalisée à l'aide d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N (12/04/96). Les différentes solutions ont d'abord été titrées par de l'acide chlorhydrique 0.02 N (12/04/96), jusqu'à pH 3. Puis, après dégazage pendant 5 - 10 minutes à l'azote, elles ont été titrées en retour par de l'hydroxyde de sodium 0.02 N (23/04/96), sous azote, jusqu'à pH 11. Les titres des solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium ont été déterminés précisément (voir par exemple § 3.2.2.1. et § 3.2.2.2. pour la méthode de calcul) :

$$C_{\text{HCl}} = 0.019\ 850\ \text{N} (\pm 0.30\ \%)$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0.019\ 701\ \text{N} (\pm 0.26\ \%)$$

3.2.3.2. Blanc : KCl 0.1 N

50 ml (pipette de verre) d'une solution de KCl 0.1 N ont été titrés en retour trois fois afin de déterminer l'alcalinité et l'acidité faible dues aux réactifs. L'alcalinité (Alc_{Gran}) a été estimée à partir de la linéarisation de la fonction de Gran F_2 du titrage acide, entre pH 3 - 4 :

$$\text{Alc}_{\text{Gran}} = V_e \text{HCl} C_{\text{HCl}} / V_o \quad (61)$$

Avec $V_o = 49.9594\ \text{ml} (\pm 0.04\ \%)$
 $C_{\text{HCl}} = 0.019\ 850\ \text{N} (\pm 0.30\ \%)$
 $V_e \text{HCl} = 0.005 \pm 0.012\ \text{ml}$

D'où $\text{Alc}_{\text{Gran}} = 0.002 \pm 0.005\ \text{meq/l}$

L'acidité faible (Aci_f) a été calculée comme la différence entre les volumes équivalents déterminés en linéarisant F_2 et F_1 entre pH 10 - 11 (ou pH 10.5 - 11) et entre pH 3 - 4 respectivement :

$$\text{Aci}_f = (V_{e2} \text{NaOH} - V_{e1} \text{NaOH}) C_{\text{NaOH}} / V_o \quad (62)$$

Avec $V_o = 49.9594\ \text{ml} (\pm 0.04\ \%)$
 $C_{\text{NaOH}} = 0.019\ 701\ \text{N} (\pm 0.26\ \%)$
 $V_{e2} \text{NaOH} - V_{e1} \text{NaOH} = 0.017 \pm 0.019\ \text{ml} (F_2 : \text{pH } 10 - 11)$
 $V_{e2} \text{NaOH} - V_{e1} \text{NaOH} = 0.026 \pm 0.018\ \text{ml} (F_2 : \text{pH } 10.5 - 11)$

D'où $\text{Aci}_f = 0.007 \pm 0.007\ \text{meq/l} (F_2 : \text{pH } 10 - 11)$
 $\text{Aci}_f = 0.010 \pm 0.007\ \text{meq/l} (F_2 : \text{pH } 10.5 - 11)$

Ces valeurs obtenues pour l'alcalinité et l'acidité faible peuvent être considérées comme négligeables car elles se situent dans la limite de détection des titrages acides et basiques (voir § 3.2.2.1. et § 3.2.2.2.). La différence qui existe entre les acidités faibles calculées en linéarisant F_2 entre pH 10 - 11 ou entre pH 10.5 et 11 n'est pas significative, devant l'écart-type des trois mesures effectuées.

3.2.3.3. Eau du robinet dopée à l'hydrogénophthalate de potassium

Les titrages en retour ont été effectués sur des solutions préparées avec V_0 ml (pipette en verre) d'eau du robinet (24/04/96) et V_0' ml (pipette à piston) d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N (12/04/96).

3.2.3.3.1. Titrage acide

L'eau du robinet ne contient que des bicarbonates comme base faible et par conséquent son alcalinité peut être simplement évaluée à l'aide de la linéarisation de la fonction de Gran F_2 entre pH 3 - 4 :

$$\text{Alc}_{\text{Gran}} = 4.042 \text{ meq/l } (\pm 0.43 \%)$$

L'alcalinité de l'eau du robinet contenant des anions organiques (phtalates et hydrogénophthalates) a été par contre estimée pour trois domaines de linéarisation de F_2 : entre pH 3 - 4, entre pH 3 - 3.5 et entre pH 3 - 3.2. Si V_0 et V_0' sont respectivement le volume d'eau du robinet et le volume d'hydrogénophthalate 0.01 N ajouté, alors l'alcalinité vaut, compte tenu de l'effet de dilution :

$$\text{Alc}_{\text{Gran}} = V_e \text{ HCl } C_{\text{HCl}} / (V_0 + V_0') \quad (63)$$

Avec $C_{\text{HCl}} = 0.019850 \text{ N } (\pm 0.30 \%)$
 $V_0 = 49.9594 \text{ ml } (\pm 0.04 \%)$
 $V_0' = 1.9988 \text{ ml à } 19.9962 \text{ ml}$

Qualitativement, la présence d'anions organiques peut être mise en évidence au moyen de la dérivée première de la courbe de titrage si leur concentration est suffisamment importante. En effet, comme la majorité des acides organiques contenus dans les eaux de surface ont des constantes d'acidité en moyenne plus fortes que l'acide carbonique d'environ deux unités logarithmiques, la dérivée première de la courbe présente deux maxima distincts (Figure 50). De plus, la fonction de Gran F_2 est incurvée au niveau de l'équivalence, ce qui n'est pas le cas lors du titrage acide d'une solution contenant uniquement des bicarbonates comme base faible. Cette incurvation est principalement due à la présence en milieu acide, d'anions organiques non protonables.

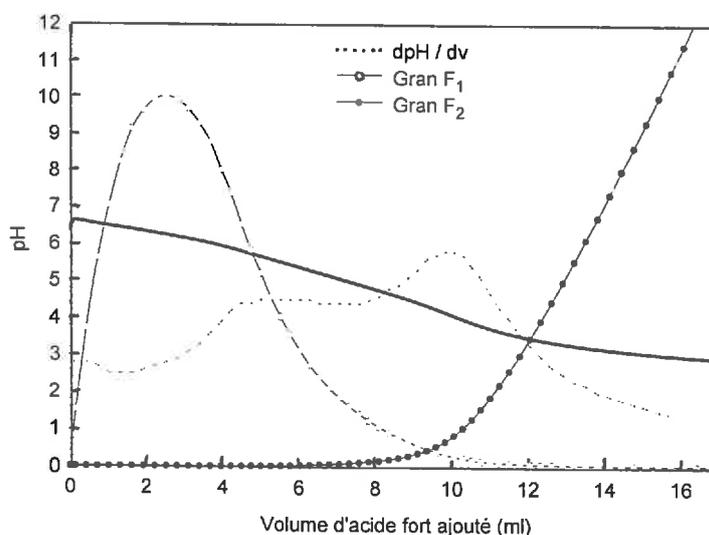


Figure 50 : Courbe de titrage par un acide fort (HCl 0.02 N) de 50 ml d'eau du robinet et 10 ml d'hydrogénophthalate 0.01 N. La dérivée première ainsi que les fonctions de Gran F_1 et F_2 sont représentées

Pour chaque niveau de concentration en anions organiques, trois titrages ont été effectués. Les résultats (moyenne et écart-type) des différents titrages sont présentés dans le tableau 17.

Le pH des différentes solutions, en milieu KCl 0.1 N, varie en moyenne de 7.6 à 5.7 pour des concentrations croissantes en anions organiques. Ainsi, il est permis de supposer que lors de l'ajout d'une quantité de plus en plus importante d'hydrogénéphthalate de potassium, les anions bicarbonates présents originellement dans l'eau du robinet, sont petit à petit remplacés par des anions organiques. Un ajout de 20 ml d'hydrogénéphthalate 0.01 N correspond à une acidité potentielle de 0.200 meq. Or l'eau du robinet contient environ 0.200 meq d'ions bicarbonates. Par conséquent cet ajout de 20 ml équivaut à la neutralisation de la presque totalité des bicarbonates par l'hydrogénéphthalate de potassium. Cependant, comme l'acide phthalique est un diacide, dont les pK_a sont respectivement 2.95 et 5.40 à 25 °C, l'alcalinité n'est pas aisément déterminable même par la méthode de Gran, en raison des problèmes d'incurvation de la fonction F_2 (voir Figure 50 pour exemple) ainsi que de la présence à pH 3, pH de fin de titrage, d'anions organiques en quantité non négligeable (environ 50 % de la quantité d'hydrogénéphthalate ajoutée).

Tableau 17 : Volumes équivalents ($V_{e\ HCl}$) des titrages par un acide fort (HCl 0.02 N) et alcalinité (Alc Gran) des solutions contenant des bicarbonates (V_o) et des anions organiques (V_o')

Date	V_o' (ml)	%	$V_o + V_o'$ (ml)	%	Gran pH 3 - 3.2			Gran pH 3 - 3.5			Gran pH 3 - 4					
					$V_{e\ HCl}$ (ml)	%	Alc Gran (meq/l)	$V_{e\ HCl}$ (ml)	%	Alc Gran (meq/l)	$V_{e\ HCl}$ (ml)	%	Alc Gran (meq/l)			
24/04/1996	0	0	49.9594	0.04	10.200	0.28	4.053	0.41	10.181	0.32	4.045	0.44	10.172	0.31	4.042	0.43
30/04/1996	1.9988	0.08	51.9582	0.04	10.319	0.27	3.942	0.41	10.249	0.19	3.916	0.36	10.165	0.12	3.883	0.33
27/04/1996	4.0021	0.28	53.9615	0.04	10.460	0.08	3.848	0.31	10.315	0.16	3.794	0.34	10.187	0.17	3.747	0.35
26/04/1996	5.9843	0.23	55.9437	0.04	10.553	0.07	3.744	0.31	10.369	0.15	3.679	0.34	10.174	0.12	3.610	0.33
25/04/1996	7.9989	0.17	57.9583	0.04	10.634	0.26	3.642	0.40	10.407	0.24	3.564	0.39	10.100	0.29	3.459	0.42
25/04/1996	9.9981	0.14	59.9575	0.04	10.758	0.30	3.562	0.43	10.452	0.24	3.460	0.39	10.097	0.25	3.343	0.39
29/04/1996	14.9985	0.10	64.9579	0.04	10.944	0.34	3.344	0.43	10.562	0.36	3.228	0.47	10.057	0.38	3.073	0.49
29/04/1996	19.9962	0.10	69.9556	0.04	11.301	0.19	3.207	0.36	10.598	0.14	3.007	0.33	10.065	0.18	2.856	0.35

Ainsi, d'une manière générale, les volumes équivalents déterminés par la linéarisation de F_2 entre pH 3 - 4 sont systématiquement plus faibles que ceux déterminés par les linéarisations de F_2 entre pH 3 - 3.5 et que ceux encore déterminés par la linéarisation de F_2 entre pH 3 - 3.2 (Figure 51). L'écart maximal est atteint pour l'ajout de 20 ml d'hydrogénéphthalate de potassium, et il est de 1.2 ml, soit de 10 - 11 %.

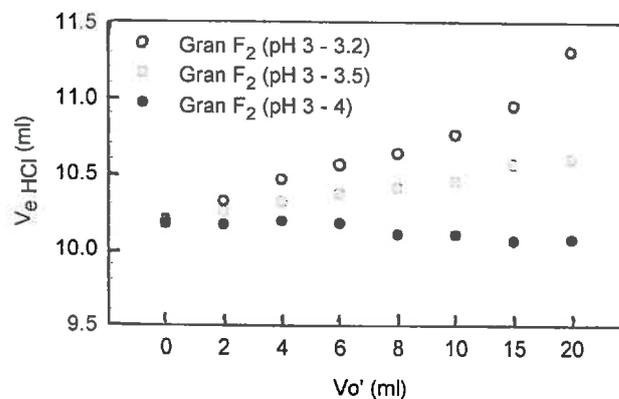


Figure 51 : Volume équivalent déterminé par linéarisation de la fonction de Gran F_2 ($V_{e\ HCl}$) entre différents domaines de pH, en fonction du volume d'hydrogénéphthalate 0.01 N ajouté à l'eau du robinet (V_o')

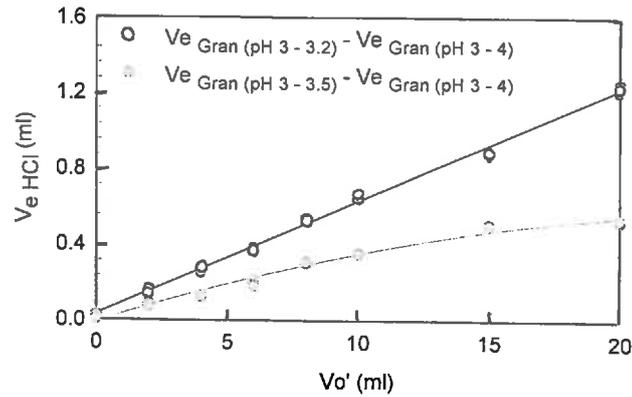


Figure 52 : Ecart entre les volumes équivalents déterminés au moyen de la linéarisation de la fonction de Gran $F_2 (V_e HCl)$ entre différents domaines de pH en fonction du volume d'hydrogénophthalate 0.01 N ajouté à l'eau du robinet (Vo')

Ainsi, il semble, que plus le domaine de pH considéré pour la linéarisation de F_2 est acide, plus l'alcalinité résultante contient des d'anions organiques. La figure 52, permet de mettre de plus en évidence la relation linéaire ou parabolique qu'il existe entre la différence des volumes équivalents et la quantité d'hydrogénophthalate ajoutée à l'eau du robinet :

$$V_e \text{ Gran (pH 3 - 3.2)} - V_e \text{ Gran (pH 3 - 4)} = 0.0595 V_e \text{ KHphthalate} + 0.0354 \quad (n = 25, r^2 = 0.99) \quad (64)$$

$$V_e \text{ Gran (pH 3 - 3.5)} - V_e \text{ Gran (pH 3 - 4)} = -0.00079 V_e \text{ KHphthalate}^2 + 0.0437 V_e \text{ KHphthalate} - 0.00614 \quad (n = 25, r^2 = 0.98) \quad (65)$$

Cependant, le nombre insuffisant de points utilisés dans les différentes régressions linéaires entre pH 3 - 3.5 et entre pH 3 - 3.2 fait que la linéarisation de F_2 dans le domaine de pH 3 - 4 est préférable. De plus, si la linéarisation de F_2 entre pH 3 - 4 est considérée en fonction du volume d'acide organique ajouté (Figure 53), il apparaît que, après être resté constant, le volume équivalent décroît puis se stabilise. Ainsi, il est possible de définir deux domaines différents pour lesquels le volume équivalent du titrage par un acide fort d'une solution contenant des bicarbonates et des anions organiques est constant, soit respectivement pour $Vo' \leq 6$ ml et $Vo' \geq 8$ ml (Figure 54).

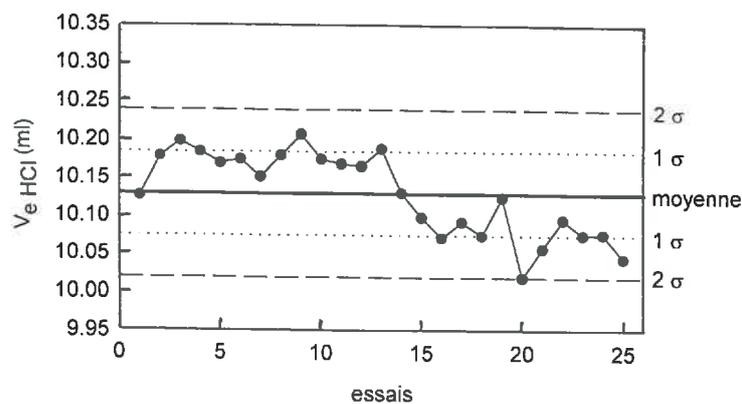


Figure 53 : Evolution du volume équivalent ($V_e HCl$, linéarisation de F_2 entre pH 3 - 4) du titrage de l'eau du robinet dopée par des quantités croissantes d'hydrogénophthalate de potassium. La moyenne plus ou moins une ou deux fois l'écart-type (σ) sont représentées

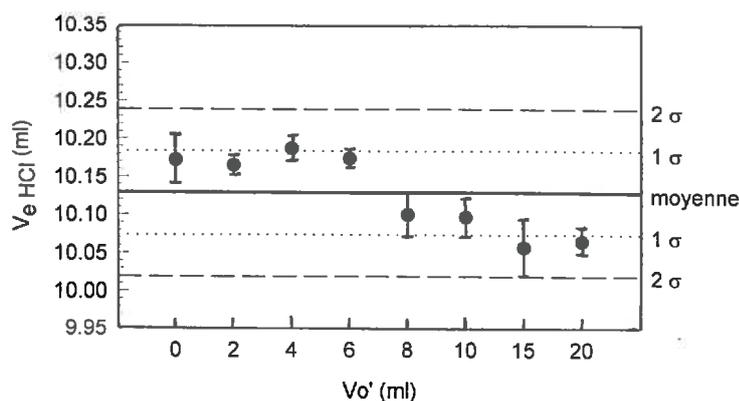


Figure 54 : Volume équivalent moyen ($V_e \text{ HCl}$, linéarisation de F_2 entre pH 3 - 4) du titrage de l'eau du robinet en fonction du volume d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N ajouté (V_o'). La moyenne plus ou moins une ou deux fois l'écart-type (σ) sont représentées

Finalement, si l'alcalinité au lieu du volume équivalent du titrage par un acide fort (HCl 0.02 N) est considérée, l'effet de la dilution de l'eau du robinet fait que celle-ci diminue de manière linéaire avec le volume d'hydrogénophthalate de potassium ajouté (Figure 55).

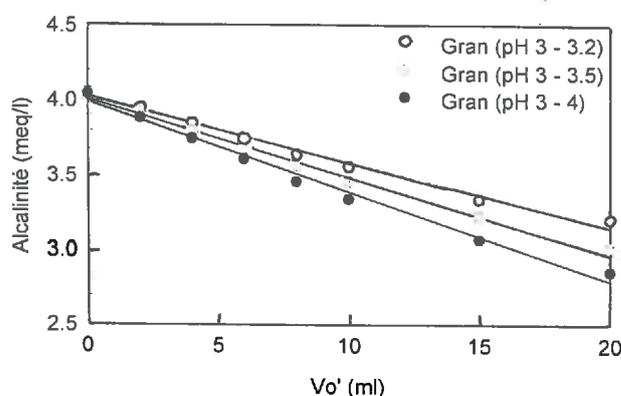


Figure 55 : Evolution de l'alcalinité des différentes solutions obtenues à partir de l'eau du robinet et d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N en fonction du volume ajouté d'hydrogénophthalate de potassium (V_o'), selon le domaine de pH utilisé pour déterminer le volume équivalent par la méthode de Gran

3.2.3.3.2. Titrage basique

L'acidité faible de l'eau du robinet a été déterminée à l'aide d'un titrage par une base forte (NaOH) et de la linéarisation des fonctions de Gran (F_1 et F_2). F_2 a été linéarisée entre pH 10 - 11 et entre pH 10.5 - 11, et F_1 entre pH 3 - 4 et entre pH 3 - 3.5. Les quatre combinaisons possibles résultantes de ces différentes linéarisations ont été comparées afin de déterminer laquelle est la plus adéquate pour estimer l'acidité faible d'un échantillon. De même que pour l'alcalinité, l'acidité faible de l'eau du robinet a été évaluée et elle est de l'ordre de 0.160 meq/l. Elle peut être attribuée sans ambiguïté à l'acide orthosilicique présent dans l'eau du robinet à une concentration moyenne de 0.140 mmol/l. Les variations observées parmi les différentes acidités faibles calculées pour les quatre combinaisons montrent que l'acidité faible est maximale pour les domaines de linéarisation les plus extrêmes, c'est-à-dire pour F_2 entre pH 10.5 - 11 et pour F_1 entre pH 3 - 3.5 :

$$\text{Aci f (pH 10 - 11, pH 3 - 4)} = 0.151 \text{ meq/l } (\pm 3.3 \%)$$

$$\text{Aci f (pH 10 - 11, pH 3 - 3.5)} = 0.155 \text{ meq/l } (\pm 2.5 \%)$$

$$\text{Aci f (pH 10.5 - 11, pH 3 - 4)} = 0.168 \text{ meq/l } (\pm 2.5 \%)$$

$$\text{Aci f (pH 10.5 - 11, pH 3 - 3.5)} = 0.172 \text{ meq/l } (\pm 1.8 \%)$$

Cependant, la différence entre les acidités faibles calculées pour des linéarisations de F_1 entre pH 3 - 3.5 ou entre pH 3 - 4 n'est pas significative car elle est de l'ordre de l'incertitude sur les mesures (0.004 meq/l). Ainsi, en l'absence d'acides faibles ayant des constantes d'acidité fortes ($pK_a < 6$), l'acidité faible peut être déterminée indifféremment à l'aide de la linéarisation de F_1 entre pH 3 - 4 ou entre pH 3 - 3.5. Par contre, afin de prendre en compte de manière plus complète les acides faibles ayant des constantes d'acidité très faibles ($pK_a > 9$), comme l'acide orthosilicique ou l'ammonium, il semble important de considérer la linéarisation de F_2 entre pH 10.5 - 11 plutôt qu'entre pH 10 - 11.

L'acidité faible de l'eau du robinet contenant des anions organiques (phtalates et hydrogénéphtalates) a été estimée en utilisant les mêmes combinaisons des domaines de linéarisation pour F_2 et F_1 mentionnées plus haut. Si V_o et V_o' sont respectivement le volume d'eau du robinet et le volume d'hydrogénéphtalate de potassium 0.01 N, alors l'acidité faible vaut :

$$A_{ci\ f} = (V_{e2\ NaOH} - V_{e1\ NaOH}) C_{NaOH} / (V_o + V_o') \quad (66)$$

Avec $C_{NaOH} = 0.019\ 701\ N$ (0.26 %)
 $V_o = 49.9594\ ml$ (0.04 %)
 $V_o' = 1.998\ ml$ à $19.9962\ ml$

Normalement F_1 permet de déterminer l'acidité forte de l'échantillon, c'est-à-dire, dans le cas de titrages en retour, l'excès d'acide chlorhydrique, et F_2 permet de calculer l'acidité totale, soit l'acidité forte plus l'acidité faible. Comme la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée lors du titrage acide est connue, il est possible de calculer l'excès d'acide fort et donc de comparer avec les résultats donnés par la linéarisation de F_1 lors du titrage basique. De plus, la quantité d'acides organiques contenus dans l'eau du robinet étant aussi connue, la justesse de la détermination de l'acidité faible peut être étudiée. Si V_{HCl} est l'excès d'acide chlorhydrique (volume total d'acide chlorhydrique ajouté moins volume équivalent $V_{e\ HCl}$), alors le volume théorique $V_{e1\ th}$ peut être calculé avec l'équation (67) :

$$V_{e1\ th} = V_{HCl} C_{HCl} / C_{NaOH} \quad (67)$$

De plus, $V_{e2\ th}$ peut aussi être estimé en considérant l'équation suivante :

$$V_{e2\ th} - V_{e1\ th} = V_o' C_{KHphtalate} / C_{NaOH} \quad (68)$$

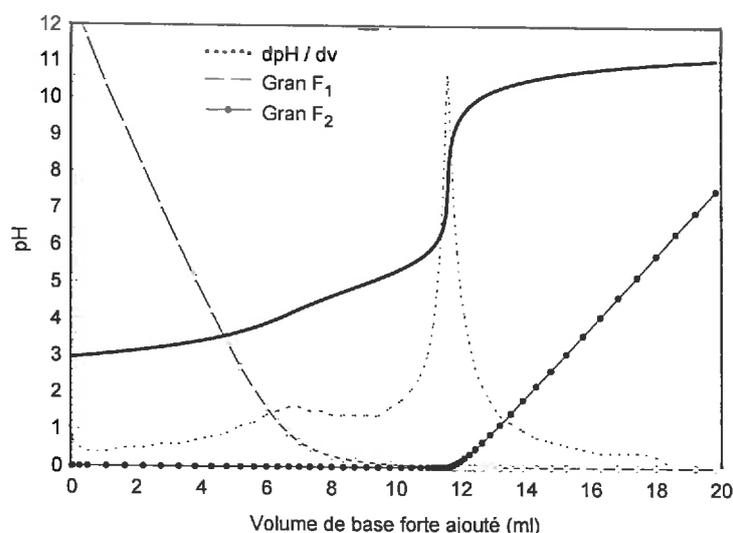


Figure 56 : Courbe de titrage par une base forte (NaOH 0.02 N) de 50 ml d'eau du robinet, 10 ml d'hydrogénéphtalate 0.01 N et 6.7 ml d'acide chlorhydrique 0.02 N. La dérivée première ainsi que les fonctions de Gran F_1 et F_2 sont représentées

De même que pour le titrage acide, l'influence des anions organiques peut être mise en évidence lors du titrage basique (Figure 56). En effet, la dérivée première de la courbe de titrage permet d'identifier deux sortes d'acides différents si ceux ci sont suffisamment concentrés l'un par

rapport à l'autre. Par exemple ceci est vrai dans le cas de $V_{o'} = 10$ ml mais non dans le cas de $V_{o'} = 2$ ml. Cependant, dans tous les cas, les fonctions de Gran permettent de séparer les différentes acidités en acidité forte et acidité totale.

Les résultats obtenus pour les différentes solutions contenant de plus en plus d'acides organiques sont résumés dans les Tableaux 18 et 19. Les moyennes concernant les volumes V_{HCl} , $V_{e1 th}$ et $V_{e2 th}$ n'ont pas été calculées car chaque titrage doit être considéré séparément pour les différents calculs.

L'écart qui existe entre les volumes équivalents déterminés par la méthode de Gran afin d'estimer l'acidité forte des échantillons (F_1) et le volume théorique calculé correspondant ($V_{e1 th}$) est soit constant, soit décroissant avec la quantité théorique d'acides organiques ($V_{e2 th} - V_{e1 th}$), selon que la linéarisation est effectuée entre pH 3 - 4 ou entre pH 3 - 3.5 respectivement (Figure 57). Ceci est relativement logique dans le sens où l'alcalinité (et donc l'excès d'acide fort) a été calculée avec une linéarisation entre pH 3 - 4.

Par contre l'écart entre les volumes équivalents déterminés par la linéarisation de F_2 , caractéristiques de l'acidité totale, et le volume équivalent théorique ($V_{e2 th}$) décroît avec la quantité d'acides organiques présents en solution, quelque soit le domaine de linéarisation utilisé. De plus l'écart existant entre les volumes équivalents déterminés à l'aide de la linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11 et pH 10.5 - 11 est constant, quelque soit la concentration en anions organiques, ce qui montre bien que l'évaluation de l'acidité totale n'est pas influencée par la présence d'acides organiques. Cependant, le domaine de linéarisation entre pH 10.5 - 11 permet de calculer une acidité forte légèrement plus forte, ce qui est dû à la présence de l'acide orthosilicique dont le pK_a est 9.70. Il est enfin intéressant de remarquer que l'évolution avec la teneur en acides organiques est relativement similaire (pentes relativement semblables) pour les écarts des volumes équivalents déterminés par Gran et les volumes équivalents théoriques correspondants, à l'exception de la linéarisation de F_1 entre pH 3 - 4 (Figure 57).

Tableau 18 : Ecart entre les volumes équivalents déterminés par la méthode de Gran et les volumes équivalents théoriques ($V_{e Gran} - V_{e th}$)

Date	$V_{o'}$ (ml)	%	$V_{e2 th} - V_{e1 th}$ (ml)	%	$V_{e1 Gran}$ (pH 3-4) - $V_{e1 th}$ (ml)	écart-type (ml)	$V_{e1 Gran}$ (pH 3-3.5) - $V_{e1 th}$ (ml)	écart-type (ml)	$V_{e2 Gran}$ (pH 10-11) - $V_{e2 th}$ (ml)	écart-type (ml)	$V_{e2 Gran}$ (pH 10.5-11) - $V_{e2 th}$ (ml)	écart-type (ml)
24/04/96	0		0		-0.037	0.010	-0.046	0.013	0.347	0.021	0.389	0.019
30/04/96	1.9988	0.08	1.015	0.27	-0.079	0.016	-0.148	0.025	0.329	0.024	0.380	0.032
27/04/96	4.0021	0.28	2.031	0.38	-0.040	0.004	-0.184	0.005	0.325	0.021	0.379	0.023
26/04/96	5.9843	0.23	3.038	0.35	-0.011	0.017	-0.222	0.021	0.311	0.015	0.368	0.005
25/04/96	7.9989	0.17	4.060	0.31	0.005	0.025	-0.308	0.019	0.164	0.029	0.207	0.033
25/04/96	9.9981	0.14	5.075	0.30	-0.031	0.031	-0.337	0.025	0.205	0.012	0.252	0.017
29/04/96	14.9985	0.10	7.613	0.28	0.015	0.057	-0.448	0.047	0.082	0.076	0.129	0.083
29/04/96	19.9962	0.10	10.150	0.28	-0.054	0.090	-0.678	0.079	0.070	0.037	0.118	0.040

Tableau 19 : Ecart entre la différence des volumes équivalents déterminés par la méthode de Gran et le volume théorique correspondant ($V_{e2 Gran} - V_{e1 Gran}$ et $V_{e2 Gran} - V_{e1 Gran} - V_{e2 th} + V_{e1 th}$)

Date	$V_{o'}$ (ml)	%	$V_{e2 th} - V_{e1 th}$ (ml)	%	$V_{e2 Gran}$ (pH 10-11) - $V_{e1 Gran}$ (pH 3-4) (ml)	écart-type (ml)	$V_{e2 Gran}$ (pH 10.5-11) - $V_{e1 Gran}$ (pH 3-3.5) (ml)	écart-type (ml)	$V_{e2 Gran}$ (pH 10-11) - $V_{e1 Gran}$ (pH 3-4) - ($V_{e2 th} - V_{e1 th}$) (ml)	écart-type (ml)	$V_{e2 Gran}$ (pH 10.5-11) - $V_{e1 Gran}$ (pH 3-3.5) - ($V_{e2 th} - V_{e1 th}$) (ml)	écart-type (ml)
24/04/96	0		0		0.383	0.011	0.435	0.006	0.383	0.011	0.435	0.006
30/04/96	1.9988	0.08	1.015	0.27	1.423	0.018	1.542	0.021	0.408	0.018	0.528	0.021
27/04/96	4.0021	0.28	2.031	0.38	2.397	0.021	2.594	0.027	0.365	0.021	0.563	0.027
26/04/96	5.9843	0.23	3.038	0.35	3.360	0.017	3.627	0.020	0.322	0.017	0.590	0.000
25/04/96	7.9989	0.17	4.060	0.31	4.219	0.037	4.575	0.032	0.159	0.037	0.515	0.032
25/04/96	9.9981	0.14	5.075	0.30	5.310	0.035	5.663	0.010	0.235	0.035	0.588	0.010
29/04/96	14.9985	0.10	7.613	0.28	7.680	0.023	8.191	0.036	0.067	0.023	0.578	0.036
29/04/96	19.9962	0.10	10.150	0.28	10.274	0.059	10.946	0.050	0.124	0.059	0.796	0.050

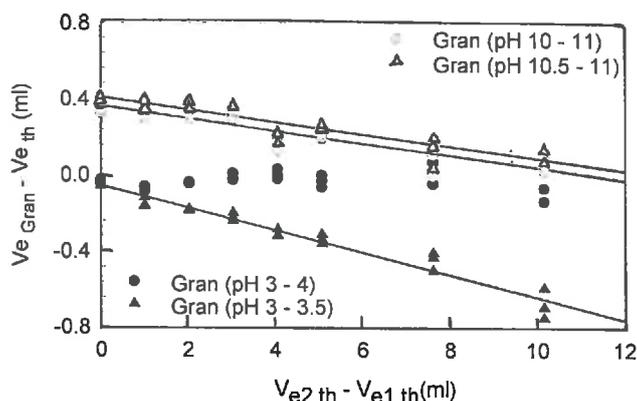


Figure 57 : Evolution de l'écart entre les volumes équivalents déterminés par la méthode de Gran et les volumes équivalents théoriques calculés ($V_{e\text{ Gran}} - V_{e\text{ th}}$) en fonction de la quantité d'acides organiques à neutraliser ($V_{e2\text{ th}} - V_{e1\text{ th}}$)

Il existe une relation linéaire entre la différence des volumes équivalents déterminés respectivement au moyen de la linéarisation de F_2 et de F_1 , et le volume théorique calculé $V_{e2\text{ th}} - V_{e1\text{ th}}$, caractérisant l'acidité faible organique (Figure 58). Les différentes régressions linéaires obtenues en considérant les quatre combinaisons possibles entre les différentes linéarisation de F_2 et F_1 peuvent être regroupées deux à deux, selon leur pente :

$$V_{e2\text{ Gran (pH 10 - 11)}} - V_{e1\text{ Gran (pH 3 - 4)}} = 0.966 (V_{e2\text{ th}} - V_{e1\text{ th}}) + 0.398 \quad (r^2 = 0.9996) \quad (69)$$

$$V_{e2\text{ Gran (pH 10.5 - 11)}} - V_{e1\text{ Gran (pH 3 - 4)}} = 0.966 (V_{e2\text{ th}} - V_{e1\text{ th}}) + 0.447 \quad (r^2 = 0.9996) \quad (70)$$

$$V_{e2\text{ Gran (pH 10 - 11)}} - V_{e1\text{ Gran (pH 3 - 3.5)}} = 1.026 (V_{e2\text{ th}} - V_{e1\text{ th}}) + 0.419 \quad (r^2 = 0.9996) \quad (71)$$

$$V_{e2\text{ Gran (pH 10.5 - 11)}} - V_{e1\text{ Gran (pH 3 - 3.5)}} = 1.026 (V_{e2\text{ th}} - V_{e1\text{ th}}) + 0.468 \quad (r^2 = 0.9996) \quad (72)$$

Les erreurs sur les pentes sont de 0.004, soit 0.4 %

Ainsi, le nombre de combinaisons des linéarisations des fonctions F_2 et F_1 peut être réduit à 2. Dans le Tableau 19, seuls les résultats pour deux des combinaisons sont d'ailleurs présentés.

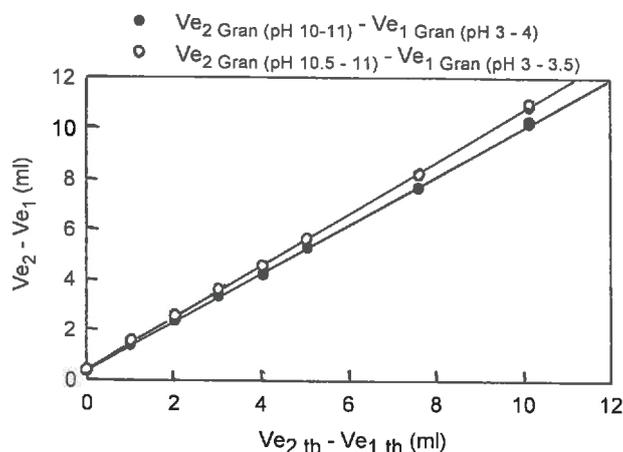


Figure 58 : Relation entre la différence des volumes équivalents déterminés par linéarisation des fonctions de Gran F_2 et F_1 ($V_{e2} - V_{e1}$) et le volume théorique calculé caractérisant l'acidité faible organique ($V_{e2\text{ th}} - V_{e1\text{ th}}$)

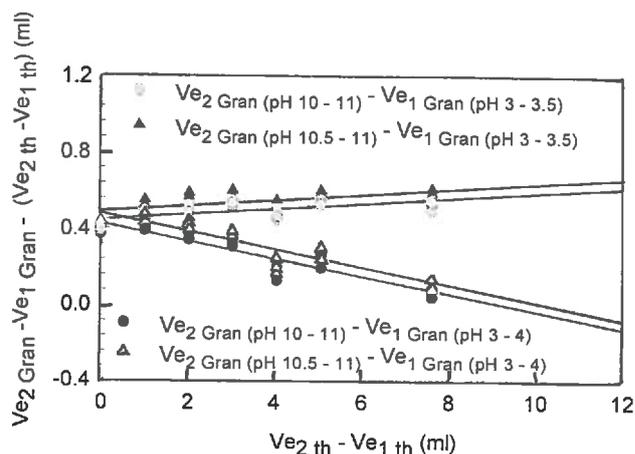


Figure 59 : Evolution avec la quantité théorique d'acides organiques ($V_{e2\ th} - V_{e1\ th}$) de l'écart existant entre la différence des volumes équivalents déterminés par linéarisation de F_2 et de F_1 et entre le volume équivalent théorique correspondant aux acides organiques ($V_{e2\ Gran} - V_{e1\ Gran} - V_{e2\ th} + V_{e1\ th}$)

Enfin, si l'écart entre l'acidité faible organique théorique et l'acidité faible mesurée (méthode de Gran) est calculé (Tableaux 19), il apparaît que celui-ci dépend de la quantité d'acides organiques en solution. En effet, une décroissance de cet écart avec la teneur croissante en acides organiques peut être observée si la linéarisation de F_1 entre pH 3 - 4 est considérée, alors qu'une légère augmentation par rapport aux volumes théoriques caractérise l'acidité faible quand la linéarisation entre pH 3 - 3.5 est utilisée (Figure 59). Cependant, si les points correspondants à $V_{o'} = 0$ et 20 ml sont écartés, il vient que cet écart est relativement stable, avec une valeur de 0.560 ± 0.37 ml (Figure 60).

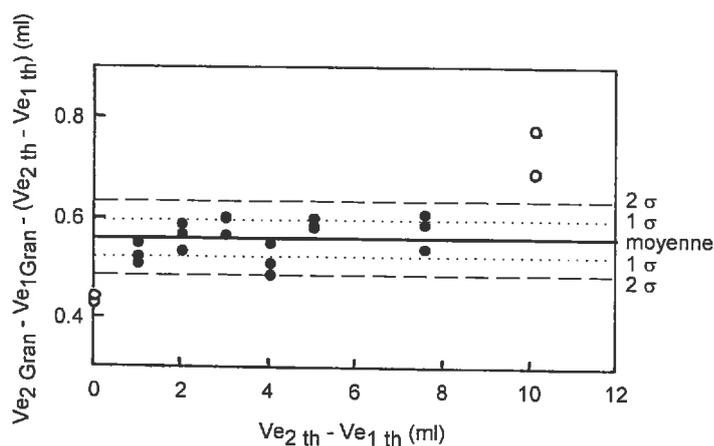


Figure 60 : Evolution avec la quantité théorique d'acides organiques ($V_{e2\ th} - V_{e1\ th}$) de l'écart existant entre la différence des volumes équivalents déterminés par linéarisation de F_2 (pH 10.5 - 11) et de F_1 (pH 3 - 3.5) et entre le volume équivalent théorique correspondant aux acides organiques ($V_{e2\ Gran} - V_{e1\ Gran} - V_{e2\ th} + V_{e1\ th}$). La moyenne et les écarts-types (1σ et 2σ) des points tels que $2\ ml \leq V_{o'} \leq 15\ ml$ sont représentés

3.3. PROTOCOLE ANALYTIQUE POUR UNE ANALYSE EN ROUTINE

A partir des remarques et des conclusions établies dans les paragraphes précédents (§ 3.1 et 3.2) concernant la mise au point des titrages et leur validation, un protocole analytique pour l'analyse d'échantillons naturels aqueux faiblement et moyennement tamponés est proposé.

3.3.1. REACTIFS

Tous les réactifs sont préparés dans des fioles jaugées de 1 l en verre et sont conservés dans des flacons en verre bruns, étiquetés avec le nom et la concentration du réactif ainsi que la date de préparation. L'eau utilisée lors de la préparation des réactifs est de l'eau déionisée UHP, dont la conductivité est environ 0.06 $\mu\text{S/cm}$.

3.3.1.1. Hydrogénophthalate de potassium 0.01 N

L'hydrogénophthalate de potassium (KHphtalate) se présente sous forme de petites paillettes blanches. 1 litre de solution de KHphtalate 0.01 N, en milieu KCl 0.1 N, est préparé par pesée :

2.0422 g de KHphtalate, séché au préalable à 110 °C pendant une nuit (la pesée s'effectue 1/2 h après que la poudre soit sortie de l'étuve)
7.4560 g de KCl (qualité supra pur)

La durée de stabilité de cette solution est d'environ un mois.

3.3.1.2. Carbonate de sodium 0.02 N

Le carbonate de sodium (Na_2CO_3) anhydre est une poudre blanche. 1 litre de solution de Na_2CO_3 0.02 N (0.01 M), en milieu KCl 0.1 N, est préparé par pesée :

1.0600 g de Na_2CO_3 , séché au préalable à 110 °C pendant une nuit (comme pour KHphtalate, la pesée s'effectue 1/2 h après que la poudre soit sortie de l'étuve)
7.4560 g de KCl (qualité supra pur)

3.3.1.3. Acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique (HCl) environ 0.008 N, en milieu KCl 0.1 N, est préparée par dilution (pipette à piston réglable) d'une solution mère 1 N (Merck, Titrimorm) et par pesée :

8 ml de HCl 1 N
7.4560 g de KCl (qualité supra pur)

3.3.1.4. Hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium (NaOH) environ 0.016 N, en milieu KCl 0.1 N, est préparé par dilution (pipette à piston réglable) d'une solution mère 1 N (BdH) contenant une quantité très faible de carbonates (< 0.2 %) et par pesée :

16 ml de NaOH 1 N
7.4560 g de KCl (qualité supra pur)

Certaines précautions sont à prendre lors de la préparation de ce réactif, car la soude a tendance à se carbonater très vite dès qu'elle est en contact avec l'air. Ainsi, pour limiter cette carbonatation, la fiole jaugée de 1 l est remplie au maximum avec de l'eau UHP, le KCl est ensuite ajouté et l'ensemble est dégazé pendant au moins 1/2 h avec de l'azote, afin d'éliminer le CO_2 dissous. Le flacon de NaOH 1 N est ouvert en maintenant un flux d'azote à la surface du liquide, et le pipetage est réalisé le plus rapidement possible. L'ajout de la soude dans la fiole jaugée se fait aussi sous flux d'azote, et de manière à ce qu'aucune goutte ne soit projetée sur les parois du col de la fiole jaugée. La mise au trait de jauge est effectuée grossièrement, toujours sous azote, et l'espace d'air restant est purgé par de l'azote, avant de refermer la fiole jaugée pour homogénéiser la solution. Le récipient dans

lequel la soude doit être transférée est d'abord purger avec de l'azote. Enfin, la burette est immédiatement remplie par la soude (vidanger au moins trois fois). Une capsule contenant de la chaux sodée est placée sur le flacon contenant la soude pour piéger le CO₂ atmosphérique et éviter toute dépression lors du remplissage de la burette.

La durée de stabilité de la solution est d'environ une semaine.

3.3.1.5. Chlorure de potassium 0.1 N

1 litre de KCl 0.1 N est préparé en diluant 7.4560 g de KCl (qualité supra pur).

3.3.2. ETALONNAGE DE L'ELECTRODE pH

Comme cela a déjà été mentionné dans le paragraphe 2.1., l'étalonnage du pH-mètre est effectué au moyen de trois solutions tampons de pH certifié par le National Bureau of Standards :

KHphtalate 0.05 m	pH 4.008	25°C
Na ₂ HPO ₄ 0.025 m + KH ₂ PO ₄ 0.025 m	pH 6.865	25°C
Borax 0.01 m	pH 9.180	25°C

où m désigne la molalité (mol/kg).

Pratiquement, l'électrode est immergée pendant au moins 15 minutes dans chacune des solutions tampons avant de mesurer la différence de potentiel E (sur 2 minutes). La température est maintenue à 25 °C. Une régression linéaire permet ensuite de déterminer les coefficient (E₀ et m) de l'équation suivante :

$$E = E_0 + m \text{ pH} \quad (73)$$

Normalement, m doit être proche de la valeur théorique à 25 °C, c'est-à-dire de 59.16 mV/unité pH.

L'étalonnage est à effectuer en début de chaque journée de titrage, et les solutions tampons doivent être changées tous les 2-3 jours (conditionnement en ampoules scellées d'environ 25 ml), en raison de la carbonatation à pH 6.87 et 9.18.

3.3.3. DETERMINATION DU TITRE EXACT DE L'ACIDE FORT ET DE LA BASE FORTE

Les solutions d'hydrogénophthalate de potassium et de carbonate de sodium sont prises comme référence, car elles ont été préparées par pesée. Ainsi l'erreur sur la concentration de ces solutions est respectivement de 0.02 % et 0.03 % (l'incertitude sur les fioles de 1 l étant de 0.1 ml et celle sur la pesée de 0.0002 g).

3.3.3.1. Acide chlorhydrique

La concentration exacte de l'acide chlorhydrique (C_{HCl}) est déterminée à l'aide d'un titrage : 2 ml de Na₂CO₃ 0.02 N sont titrés par HCl jusqu'à pH 3. Afin d'avoir un volume suffisant, 50 ml de solution de KCl 0.1 N sont ajoutés dans le réacteur en plus des 2 ml de Na₂CO₃ 0.02 N. Le volume équivalent est déterminé à l'aide de la linéarisation de la fonction F₂ de Gran pour les points situés dans le domaine de pH 3 - 4. Le titrage est répété 3 fois. Le titre exact de la solution d'acide chlorhydrique est alors :

$$C_{\text{HCl}} = V_0 C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / V_e \quad (74)$$

Avec $F_2 = (v+52) 10^{-\text{pH}}$ (v étant le volume d'acide ajouté)

$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.020\ 000\ \text{N} (\pm 0.02\ \%)$

$V_0 = 1.9988\ \text{ml} (\pm 0.12\ \%)$ (pipette à piston - étalonnage du 23/02/96)

1.9800 ml (± 0.10 %) (pipette en verre - étalonnage du 3/09/96)

1.9942 ml (± 0.15 %) (pipette en verre - étalonnage du 2/01/97, après nettoyage)

V_e est le volume moyen

3.3.3.2. Hydroxyde de sodium

La concentration exacte de l'hydroxyde de sodium (C_{NaOH}) est déterminée à l'aide du titrage suivant : 10 ml de KHphthalate 0.01 N sont titrés par NaOH, sous azote (flux continu) jusqu'à pH 11. Afin d'avoir un volume suffisant, 50 ml de solution de KCl 0.1 N sont ajoutés dans le réacteur en plus des 10 ml de KHphthalate 0.01 N. Le volume équivalent est déterminé à l'aide de la linéarisation de la fonction F_2 de Gran pour les points situés dans le domaine de pH 10 - 11. Le titrage est répété 3 fois. Le titre exact de la solution de soude est alors :

$$C_{\text{NaOH}} = V_0 C_{\text{KHphthalate}} / V_e \quad (75)$$

Avec $F_2 = (v+60) 10^{-14+\text{pH}}$ (v étant le volume de base ajouté)
 $C_{\text{KHphthalate}} = 0.010\ 000\ \text{N} (\pm 0.01\ \%)$
 $V_0 = 9.9981\ \text{ml} (\pm 0.13\ \%)$ (pipette à piston - étalonnage du 12/03/96)
 9.9560 ml ($\pm 0.03\ \%$) (pipette en verre - étalonnage du 3/09/96)
 9.9497 ml ($\pm 0.02\ \%$) (pipette en verre - étalonnage du 2/01/97, après nettoyage)
 V_e est le volume moyen

Ce type de titrage permet de plus de mettre en évidence la carbonatation de la soude facilement. Ainsi, dans le cas d'une solution de soude contenant une quantité non négligeable de carbonates (l'écart entre les volumes équivalents déterminés par la linéarisation des fonctions F_1 et F_2 étant supérieur à 0.030 à 0.040 ml), celle ci doit être re préparée et éventuellement, la solution mère doit être changée. Enfin le titrage (sous azote) de 10 ml de HCl environ 0.008 N par NaOH environ 0.016 N peut être effectué afin de compléter l'étude. Les volumes équivalents sont déterminés par linéarisation des fonctions de Gran F_1 et F_2 dans les domaines pH 3 - 4 et pH 10 - 11 respectivement.

3.3.4. TITRAGE D'ECHANTILLONS NATURELS

Une fois les concentrations de l'acide chlorhydrique et de l'hydroxyde de sodium déterminées précisément, le titrage en retour des échantillons naturels peut être commencé. Chaque série d'échantillons doit être si possible analysée avec les mêmes réactifs, c'est-à-dire en une semaine.

3.3.4.1. Echantillon naturel

50 ml (V_0) d'échantillon, auquel sont ajoutés 0.3728 g de KCl (qualité supra pur), sont d'abord titrés par l'acide chlorhydrique. L'échantillon est ensuite dégazé avec de l'azote pendant 5 à 10 minutes afin d'éliminer l'acide carbonique. Enfin, l'échantillon est titré en retour par l'hydroxyde de sodium jusqu'à pH 11. Le débit d'azote est maintenu pendant tout le titrage basique afin d'éviter la dissolution du CO_2 atmosphérique. Chaque échantillon est titré 3 fois quand cela est possible (volume d'échantillon suffisant). Un titrage en retour peut prendre entre 40 minutes et 1 heure et quart.

Si $V_{e\text{HCl}}$ est le volume équivalent du titrage acide déterminé en linéarisant la fonction de Gran F_2 , dans le domaine de pH 3 - 4, alors l'alcalinité de l'échantillon est :

$$\text{Alc. Gran} = C_{\text{HCl}} V_{e\text{HCl}} / V_0 \quad (76)$$

De même, si $V_{e1\text{NaOH}}$ et $V_{e2\text{NaOH}}$ sont les volumes équivalents moyens des titrages basiques, obtenus par linéarisation des fonctions de Gran F_1 et F_2 dans les domaines de pH 3 - 3.5 et pH 10.5 - 11 respectivement, alors l'acidité faible est :

$$\text{Aci}_f = C_{\text{NaOH}} (V_{e2\text{NaOH}} - V_{e1\text{NaOH}}) / V_0 \quad (77)$$

Avec $F_2 = (v + V_0) 10^{-\text{pH}}$ (v étant le volume d'acide ajouté)
 $F_1 = (v + V_{\text{HCl}} + V_0) 10^{-\text{pH}}$ (v étant le volume de base ajouté)
 $F_2 = (v + V_{\text{HCl}} + V_0) 10^{-14+\text{pH}}$ (v étant le volume de base ajouté)
 $V_0 = 49.9594\ \text{ml} (\pm 0.04\ \%)$ (pipette en verre - étalonnage du 12/08/96)
 49.9416 ml ($\pm 0.02\ \%$) (pipette en verre - étalonnage du 2/01/97, après nettoyage)
 V_{HCl} est le volume total ajouté lors du titrage par HCl.

3.3.4.2. Blanc

Des blancs peuvent être réalisés en utilisant la même procédure qu'au paragraphe précédent (3.3.4.1.) avec de l'eau UHP, ce qui permet de contrôler la pureté des réactifs employés (KCl supra pur, HCl et NaOH).

CONCLUSION

La méthode de Gran (1950, 1952), modifiée par Johansson (1970), a été choisie pour déterminer les volumes équivalents des différents titrages (acides et basiques), car parfaitement adaptée aux solutions diluées. De plus, cette méthode permet d'estimer l'acidité totale et l'acidité forte, et donc par différence, l'acidité faible d'un échantillon. Les différents paramètres des titrages en retour ont été alors ajustés afin d'optimiser la précision sur la détermination des volumes équivalents. Comme la méthode de Gran repose sur la mesure du pH et la quantité de réactif ajouté, il est apparu nécessaire de minimiser les erreurs dues à ces paramètres. Ainsi, la stabilité de l'électrode pH (0.5 mV/min), l'ajout d'un sel de fond (KCl 0.1 N), le maintien de la température à une valeur constante (25 °C) permettent d'augmenter la régularité des points des titrages. L'ajout de réactif par intervalle de potentiel constant, ainsi que les conditions d'arrêt en terme de pH (pH 3 pour les titrages acides et pH 11 pour les titrages basiques) assurent un minimum de points pour les régressions linéaires des fonctions de Gran. De plus, tout en minimisant l'erreur due à la présence d'acides faibles qui ont des constantes de dissociation élevées ($pK_a < 5$) comme les acides organiques naturels, cette méthode permet de déterminer toujours la même proportion de ces acides faibles (que ce soit lors du titrage acide ou du titrage basique) et donc de comparer tous les échantillons entre eux. Le choix des différents domaines de pH pour la linéarisation des fonctions de Gran a été défini dans chaque cas d'après les résultats obtenus pour différentes expériences.

La répétabilité et la reproductibilité de trois types de titrages ont été déterminées. Dans le cas du titrage d'une solution comme bases faibles des bicarbonates et des carbonates par un acide fort (acide chlorhydrique), la répétabilité est de 0.50 % et la reproductibilité de 0.85 %, pour des volumes équivalents de l'ordre de 5 ml (linéarisation de la fonction de Gran après l'équivalence entre pH 3 - 4). Si les titrages par une base forte (hydroxyde de sodium) d'une solution contenant un acide faible (hydrogénéophthalate de potassium) ou un acide fort (acide chlorhydrique) sont considérés respectivement, les répétabilités et reproductibilités sont du même ordre de grandeur, soit 0.80 et 1.20 % respectivement. De plus, il semble que l'utilisation de la fonction de Gran après l'équivalence (linéarisation entre pH 10 - 11) pour déterminer le volume équivalent soit plus approprié que la fonction de Gran avant l'équivalence. En effet, une tendance systématique a pu être mise en évidence lors de l'étude de la répétabilité des titrages basiques pour cette dernière. Comme, de plus, les écarts-types associés aux volumes moyen déterminés par les deux fonctions de Gran sont similaires, il est préférable de choisir la linéarisation de la fonction de Gran après l'équivalence. Enfin, la carbonatation de la base forte à partir d'une semaine après sa préparation, est surtout visible dans le cas du titrage basique de la solution d'hydrogénéophthalate de potassium. En effet, l'écart entre les volumes équivalents déterminés par les deux fonctions de Gran (avant et après l'équivalence) est proportionnel au temps écoulé depuis la préparation de la base forte. Ainsi, ce réactif doit être préparé chaque semaine afin de limiter au maximum ce phénomène.

Les limites de détection des titrages acides et basiques ont été évaluées grossièrement à 2 $\mu\text{eq/l}$ pour le titrage acide de bicarbonates et entre 3 et 5 $\mu\text{eq/l}$ pour le titrage basique d'acides organiques (hydrogénéophthalate de potassium, acide lactique et acide oxalique). En ce qui concerne les domaines de linéarité, les différentes expériences ont été effectuées dans la gamme de concentration 0 - 100 $\mu\text{eq/l}$ environ. La relation entre le volume équivalent déterminé par la méthode de Gran et le volume équivalent théorique calculé est bien linéaire. De plus, les meilleurs adéquations entre ces deux volumes sont obtenues pour la linéarisation entre pH 3 - 4 dans le cas de la détermination de l'alcalinité d'une eau de surface (titrage acide), et entre pH 10 - 11 pour l'estimation de l'acidité totale (titrage basique). Par contre, pour déterminer de manière précise l'acidité faible d'un échantillon (acide orthosilicique, ammonium, acides organiques) au moyen de titrages en retour, la linéarisation des

fonctions de Gran avant et après l'équivalence du titrage basique doit être réalisée entre pH 3 - 3.5 et pH 10.5 - 11 respectivement.

Ainsi, en effectuant des titrages en retour, il est possible de déterminer précisément l'alcalinité et l'acidité faible d'eaux de surface contenant ou non des acides organiques. Les essais ont été effectués sur une eau assez alcaline, mais les résultats obtenus sont valables pour des eaux moins alcalines comme par exemple les précipitations. Le protocole analytique proposé peut cependant être modifié pour tenir compte de la gamme de concentration des échantillons étudiés, notamment en faisant varier les concentrations des réactifs, ou le volume d'échantillon.

CHAPITRE 4 :

SEPARATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE

Dans ce chapitre, deux approches différentes de la séparation des composés organiques naturels sont abordées. La première concerne la séparation des composés organiques selon leur caractère hydrophobe et acido-basique. L'étape principale de cette séparation préparative est réalisée au moyen d'une résine hydrophobe de type XAD-8. Cette technique permet donc de fractionner la matière organique dissoute dans les eaux de surface. Elle peut aussi être utilisée pour isoler des quantités suffisantes de composés organiques dans le but de les caractériser chimiquement à l'aide de techniques spectroscopiques diverses. Le deuxième type de séparation concerne la détermination analytique des mono et diacides organiques de faible poids moléculaire par chromatographie ionique. Dans chaque cas, le choix des paramètres caractérisants la séparation est discuté et un protocole analytique est présenté. Enfin, l'étude de la répétabilité, de la reproductibilité, des domaines de concentrations, des limites de détection et des interférences a été effectuée quand cela se justifiait.

4.1. RESINE HYDROPHOBE DE TYPE XAD

4.1.1. PRINCIPE DE LA SEPARATION PAR CHROMATOGRAPHIE SUR RESINE XAD

De par leur nature (voir pour plus de détails le § 4.1.2.1.), les résines XAD permettent de séparer les composés dits hydrophobes de ceux dits hydrophiles. Ainsi, par définition, les composés organiques hydrophobes sont ceux qui peuvent s'adsorber sur une résine de type XAD. Le caractère hydrophobe ou hydrophile d'une molécule étant défini de manière opérationnelle et non théorique, il est souvent difficile de prédire si une molécule est hydrophobe ou hydrophile simplement en considérant sa structure (voir chapitre 2, §2.2.). Néanmoins, de manière intuitive, les molécules ou les fractions de molécules non polaires seront attirées par les surfaces hydrophobes de la résine XAD, alors que les composés à caractère polaire seront plutôt élués avec la phase mobile (Figure 61). Des isothermes d'adsorption pour les résines XAD de type Langmuir ou Freundlich ont été établies pour différents acides organiques (par exemple Mantoura et Riley, 1975), et les résultats suggèrent que dans le domaine des faibles concentrations, ces isothermes sont généralement linéaires.

Plusieurs procédures de séparation de la matière organique dissoute dans des eaux de surface ont été mises au point (par exemple, Thurman et Malcolm, 1981 ; Leenheer, 1981). Toutes ces méthodes ont en commun une étape d'adsorption de l'échantillon sur une résine de type XAD. La méthode de séparation mise au point dans cette étude s'inspire de celle développée par Leenheer et Huffman (1976). Ils ont proposé, après avoir effectué plusieurs essais sur des molécules connues, une procédure relativement simple permettant de déterminer les pourcentages de 6 fractions du carbone organique dissous (COD) dans des eaux naturelles, c'est-à-dire les composés acides, neutres et basiques à caractère hydrophobe et les composés acides, neutres et basiques à caractère hydrophile

(Figure 62, voir aussi chapitre 2, § 2.1.1.2.). Cependant leur procédure ne permet pas d'isoler, par exemple, les différents acides hydrophiles adsorbés sur la résine échangeuse d'anions (AG-MP-1).

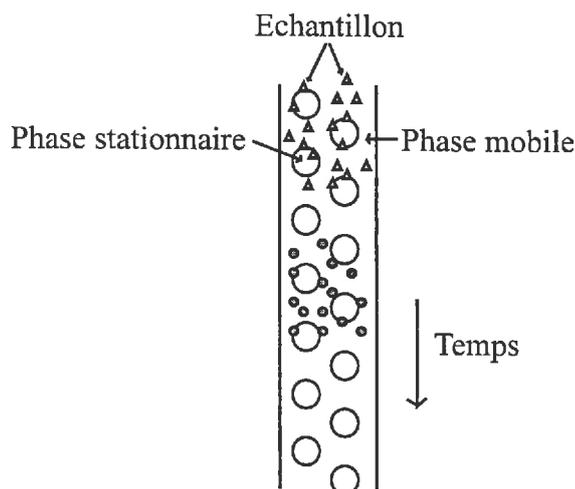


Figure 61 : Schématisation de la compétition entre soluté et solvant lors de la séparation par chromatographie

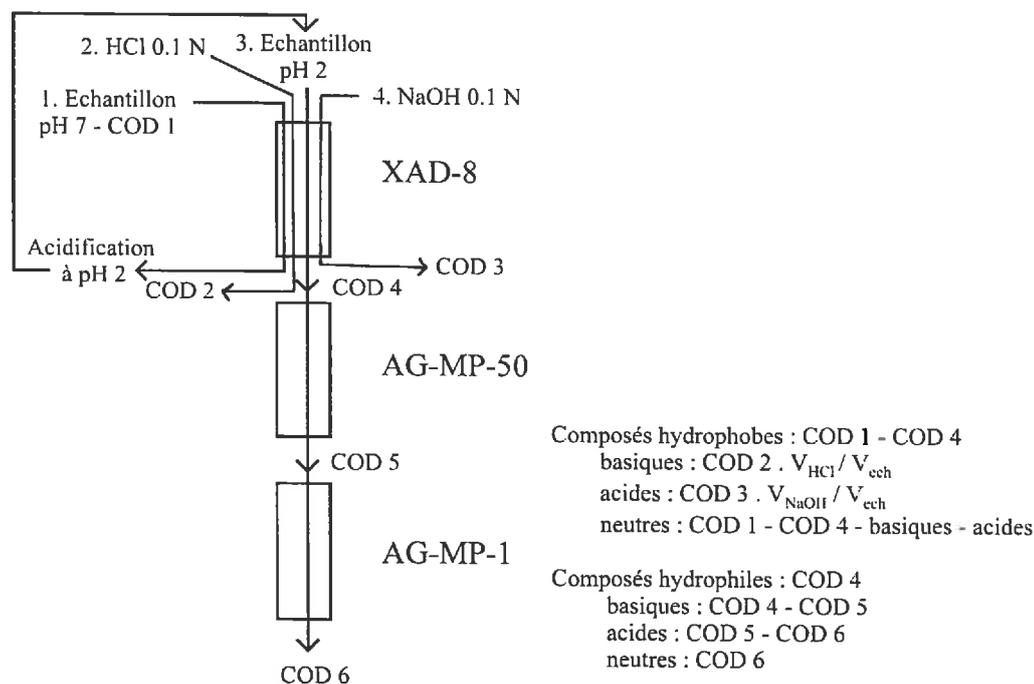


Figure 62 : Procédure de séparation de la matière organique dissoute selon la méthode proposée par Leenheer et Huffman (1976)

4.1.2. DESCRIPTION DES RESINES EMPLOYEES

Trois résines ont été utilisées pour séparer la matière organique dissoute selon son hydrophobicité et son caractère acido-basique. Ainsi, la résine XAD-8, permet d'abord de fractionner la matière organique dissoute en composés hydrophobes (ceux adsorbés sur la résine) et en composés hydrophiles (ceux non adsorbés par la résine). La résine AG-MP-1 permet de séparer les bases hydrophiles (adsorbées sur la résine) des acides et des composés neutres hydrophiles qui sont élués. Enfin, la résine AG-MP-50 est utilisée pour protoner les acides hydrophobes avant le titrage des fonctions acides et pour séparer les acides hydrophiles (adsorbés sur la résine) des composés neutres hydrophiles.

4.1.2.1. Résine hydrophobe XAD-8

La résine Amberlite XAD-8 est constituée de billes dures et insolubles de polyméthacrylate poreux. La granulométrie standard est de 25 à 50 mesh (0.4 - 0.6 μm) et la surface spécifique de 140 m^2/g . La faible polarité de cette résine, due aux fonctions esters, permet de fixer des composés hydrophobes dissous en milieu aqueux. La régénération de cette résine est possible en utilisant soit de l'acide, soit une base, soit encore des solvants organiques miscibles dans l'eau. Enfin les résines étant hautement réticulées, les variations de volume de la résine selon le solvant utilisé sont limitées.

La purification de cette résine XAD-8 est nécessaire afin d'éliminer toutes traces d'impuretés organiques, comme les monomères, qui peuvent créer des interférences pour les séparations d'échantillons naturels. La procédure utilisée s'inspire de celles proposées par Leenheer (1981) et Thurman et Malcolm (1981). Elle consiste en deux étapes qui sont (1) le lavage (dans un bécher) avec de la soude 0.1 N pendant 4 jours consécutifs (agitation continue, décantation et renouvellement de la soude chaque jour) et (2) l'extraction en continue (au moyen d'un Soxhlet) pendant deux fois 12 h avec quatre solvants organiques successivement (acétone, hexane, acétonitrile et méthanol). La résine est enfin conservée dans du méthanol.

4.1.2.2. Résines échangeuses de cations (AG-MP-50) et d'anions (AG-MP-1)

Les résines échangeuses de cations et d'anions sont constituées de billes de divinylbenzène polystyrène poreuses (20 - 50 mesh) sur lesquelles ont été greffées des groupes fonctionnels permettant l'échange d'ions. Ainsi, des ions sulfonates (AG-MP-50) et des ions ammonium quaternaires (AG-MP-1) sont respectivement capables de fixer les cations et les anions des échantillons aqueux.

La procédure de purification de ces résines suit le même principe que celle de la résine XAD-8 : les résines sont d'abord rincées pendant 4 jours avec de l'eau ultra pure (UHP) et ensuite une extraction en continu au méthanol est réalisée pendant 2 jours consécutifs (D'après Leenheer, 1981). Les résines sont enfin conservées dans du méthanol.

4.1.3. DESCRIPTION DU MATERIEL

4.1.3.1. Les colonnes et la verrerie

Toute la verrerie utilisée est en verre ou en polymère très résistant chimiquement (Téflon ou PEEK) afin d'éviter toute contamination possible en carbone organique. Les flacons en verre (250, 100, 60 et 25 ml) prévus pour contenir les différentes fractions de la matière organique sont de plus préalablement nettoyés à l'acide chlorhydrique 10 % puis chauffés à 110 $^{\circ}\text{C}$.



Figure 63 : Schéma des colonnes chromaflex OR

Des colonnes de chromatographie (Chromaflex OR) de 1 cm de diamètre et de 15 ou 30 cm de longueur ont été utilisées pour les différentes séparations. Ces colonnes sont en verre, avec une double paroi, sur lesquelles sont adaptés des embouts en PEEK munis de pastilles en Téflon de taille de porosité 10 μm . En raison du colmatage rapide de ces pastilles par la matière organique, de la laine de Téflon a été préférée pour retenir la résine dans les colonnes. Des tubes en Téflon sont connectés à chaque embout pour assurer la circulation des réactifs et des échantillons. Enfin une pompe péristaltique, munie de tubes en silicone, est utilisée pour maintenir constant le débit d'élution des réactifs ou des échantillons (Figure 63).

4.1.3.2. Les réactifs

Les réactifs utilisés pour la séparation de la matière organique sont l'eau UHP (conductivité inférieure à 0.06 $\mu\text{S/cm}$), l'acide chlorhydrique 0.1 N et l'hydroxyde de soude 0.1 N. Ces deux dernières solutions sont préparées à partir de solutions mères 1 N (Titrimorm et BdH respectivement) et sont conservées dans des flacons en verre brun de 1 l.

4.1.4. SEPARATION SUR RESINE XAD-8

4.1.4.1. Paramètres et protocole de la séparation

Les paramètres déterminants sont, d'après Mantoura et Riley (1975), dans le cas de l'adsorption sur résine XAD des composés hydrophobes, le pH de l'échantillon, la quantité de résine, la géométrie de la colonne de séparation et le débit, et en ce qui concerne la désorption des acides hydrophobes, la nature et la concentration de l'éluant, ainsi que le débit d'élution.

4.1.4.1.1. Volume de résine et géométrie de la colonne

Un volume moyen de résine de 7 à 8 ml a été utilisé pour toutes les séparations. Le coefficient de distribution (k) de la colonne de séparation peut être calculé comme Leenheer (1981) l'a proposé :

$$V_{\text{échantillon}} = 1.2 V_{\text{résine}} (k + 1) \quad (78)$$

Ce coefficient correspond à l'adsorption de 50 % d'un composé hydrophobe. Comme un volume de 250 ml d'échantillon a été choisi (afin de pouvoir répéter la séparation si besoin était, vu que les quantités d'échantillons disponibles sont de l'ordre de 500 à 1000 ml), ce coefficient est alors compris entre 25 et 30. Dans la littérature, les valeurs de k sont généralement comprises entre 10 et 100 : Aiken et al. (1979) ont utilisé un coefficient de partage de 20 environ, alors que Leenheer (1981) a choisi une valeur de 43 pour k , valeur reprise par Vance et David (1991), et que Mantoura et Riley (1975), Thurman et Malcolm (1979 et 1981) ont défini la quantité de résine nécessaire pour la séparation à partir d'un coefficient de partage de 100 environ.

Enfin, le rapport hauteur sur section de la colonne de séparation est compris entre 11 : 1 et 13 : 1 (la section de la colonne étant de 0.785 cm^2) ce qui est en accord avec les études effectuées par Mantoura et Riley (1975). De plus, le rapport de 12 : 1 généralement utilisé dans la littérature (Leenheer et Huffman, 1976, Mantoura et Riley, 1975 ; Thurman et Malcolm, 1981).

4.1.4.1.2. Débit d'élution

Le débit de la pompe péristaltique a été choisi pour être le plus faible possible et ainsi optimiser l'adsorption et la désorption de la matière organique dissoute sur la résine. Afin de maintenir un débit proche du débit naturel, une valeur de 75 ml/h, soit environ 1.3 ml/min a été fixée. Dans la littérature, une valeur comprise entre 1 et 5 ml/min est préconisée afin d'obtenir une adsorption / désorption maximale (Mantoura et Riley, 1975 ; Thurman et al., 1978 ; Aiken et al., 1979).

4.1.4.1.3. pH initial de l'échantillon

Mantoura et Riley (1975) ont montré que pour optimiser l'adsorption des composés hydrophobes à caractère acide, le pH de l'échantillon doit être le plus acide possible afin de protoner toutes les fonctions acides présentes (seuls les composés non ioniques peuvent être adsorbés). Cependant, comme les risques de dénaturation sont plus importants en milieu acide, ils ont estimé qu'un pH de 2.20 était suffisant. D'autres auteurs en confirmant ce résultat ont choisi une valeur de 2

(par exemple, Leenheer et Huffman, 1976 ; Leenheer, 1981 ; Thurman et al., 1978 ; Aiken et al, 1979 ; MacCarthy et al., 1979 ; Thurman et Malcolm, 1979 et 1981 ; Vance et David, 1991).

4.1.4.1.4. Choix de l'éluant pour la désorption des acides hydrophobes

Afin de désorber les acides hydrophobes, l'ionisation des fonctions acides est nécessaire. Par conséquent l'éluant utilisé doit avoir un pH suffisamment basique. Différents solvants ont été testés (Mantoura et Riley, 1975) comme l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde d'ammonium ou encore le méthanol. Les meilleurs taux de recouvrement ont été obtenus avec l'hydroxyde de sodium 0.1 N qui permet de désorber plus de 95 % des acides hydrophobes.

4.1.4.1.5. Mode opératoire

La résine XAD-8 est d'abord conditionnée avant la séparation. Pour cela, 20 ml d'acide chlorhydrique 0.1 N puis 20 ml de soude 0.1 N sont élués. L'opération est répétée deux fois. Cette étape est nécessaire pour éliminer les traces de composés organiques qui peuvent être adsorbés sur la résine suite à une séparation antérieure et qui n'ont pas été désorbés lors de la procédure de rinçage à l'eau.

L'échantillon est acidifié à pH 2 en ajoutant l'équivalent de 1 ml d'acide chlorhydrique suprapur 12 N dans 1 litre d'échantillon, ce qui permet de protoner les fonctions acides de la matière organique. 250 ml d'échantillon sont alors adsorbés sur la résine XAD-8. 40 ml de soude 0.1 N sont ensuite élués afin de désorber les acides hydrophobes des résines. Puis 20 ml d'eau UHP et 20 ml d'acide chlorhydrique 0.1 N sont élués pour nettoyer les résines (voir Figure 64).

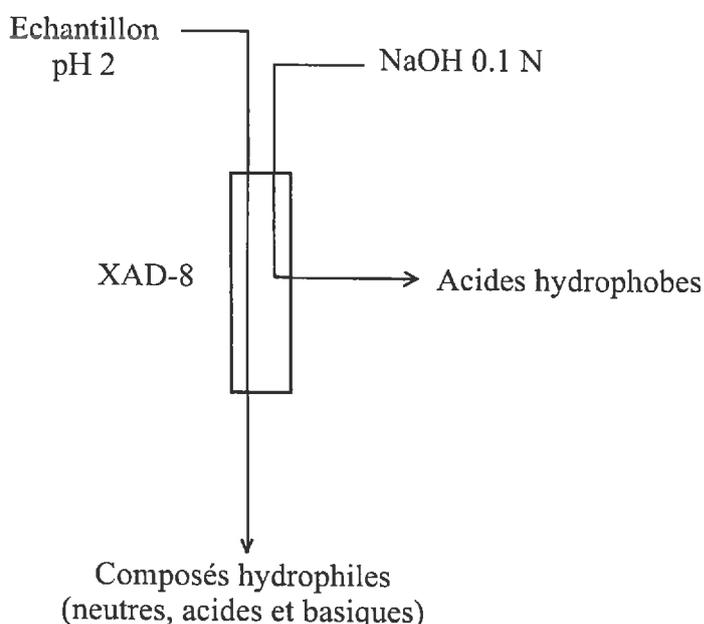


Figure 64 : Schéma de séparation de la matière organique dissoute selon son hydrophobicité

Les quantités de réactifs et d'échantillon à être éluées sont placées dans des erlen-meyers de tailles appropriées. Les différents effluents sont récoltés dans des flacons en verre avec bouchon et sont conservés jusqu'à ce que les mesures de carbone organique dissous soient effectuées.

Chaque volume est déterminé précisément par pesée afin de calculer la répartition exacte de la matière organique dissoute dans les différentes fractions.

Enfin, il est nécessaire de rincer les colonnes avec environ 2 litres d'eau UHP avant la séparation suivante pour ramener la concentration en COD dans l'effluent à 0.3 ppm, ce qui prend 4 jours environ.

4.1.4.2. Répétabilité et reproductibilité

Les premiers essais ont été effectués sur une eau de drainage de la zone saturée du bassin versant du Strengbach dans les Vosges (Idir, 1998), riche en matière organique dissoute (RUZS), prélevée le 22 mai 1996. La coloration légèrement jaune de l'échantillon est caractéristique de la présence de matière organique dissoute. La teneur en COD de l'échantillon filtré à 0.45 μm , mesurée

le lendemain, est de 5.74 ppm. Les paramètres de la séparation ont alors été ajustés pendant les mois de juillet et août 1996 (voir § 4.1.4.1.). Qualitativement, toutes les molécules colorées sont retenues sur la résine XAD-8 puis éluées par la soude 0.1 N.

Cet échantillon (RUZS) a ensuite servi, en décembre 1996, à évaluer la répétabilité et la reproductibilité de la séparation (Tableau 20). En effet, trois colonnes, contenant la résine XAD-8, ont été utilisées de manière à estimer l'apport des réactifs et de la résine en carbone organique dissous : RUZS est séparé sur deux colonnes et de l'eau UHP est adsorbée sur la troisième. L'expérience a été répétée à une semaine d'intervalle. Les résultats montrent d'abord que la répétabilité est relativement bonne, puisque les écarts-types en valeur absolue sont de 0.4 et 1.2 % respectivement pour la fraction de composés hydrophiles et celle d'acides hydrophobes (soit en relatif de 1.3 et 1.7 % respectivement). Par contre si les résultats obtenus pour la séparation effectuée le 5 décembre sont comparés à ceux obtenus pour la séparation du 12 décembre, il apparaît clairement, qu'une différence existe pour la fraction d'acides hydrophobes, qui varie entre 81 et 67 % respectivement. Afin de déterminer si cet écart est dû à la séparation en elle-même, ou s'il est plutôt le résultat de l'incertitude de l'analyse du COD, les fractions du 5 et du 12 décembre ont été analysées en COD le même jour. L'écart entre les pourcentages d'acides hydrophobes est alors beaucoup plus faible, de l'ordre de 2 - 3 %. Ainsi, il est possible de dire, que les séparations sont reproductibles, mais que la mesure du COD est relativement incertaine, en particulier en ce qui concerne la fraction d'acides hydrophobes. Ceci peut en fait être dû au milieu fortement basique de cette fraction (NaOH 0.1 N).

Vu les teneurs importantes de COD dans les effluents correspondant à l'adsorption d'eau UHP, une correction a été réalisée pour les fractions de composés hydrophiles et d'acides hydrophobes respectivement. Il s'avère que la contamination des réactifs et de la résine contribue de l'ordre de 3 à 7 % pour chaque fraction, ce qui est non négligeable. Ainsi, les composés hydrophiles et les acides hydrophobes représentent respectivement 25 % et 67.5 % du carbone organique dissous dans l'eau du drain RUZS. De plus la reproductibilité est en valeur relative de 16 et 21 %.

Tableau 20 : Tableau récapitulatif des séparations effectuées sur l'eau de drainage RUZS de la zone saturée sur le bassin versant du Strengbach (Vosges)

Date (séparation)	Echantillon	N° colonne	Date (analyse)	COD à pH 2 (ppm)	Sans correction du blanc		Avec correction du blanc	
					Composés hydrophiles (%)	Acides hydrophobes (%)	Composés hydrophiles (%)	Acides hydrophobes (%)
05/12/96	RUZS	2	09/12/96	5.28	30.7	80.3	27.3	75.3
	RUZS	3		5.28	31.3	81.9	27.9	76.8
	moyenne			5.28	31.0	81.1	27.6	76.1
	écart-type				0.4	1.1	0.4	1.1
12/12/96	RUZS	1	30/12/96	5.69	30.5	66.1	23.3	59.9
	RUZS	2		5.69	30.9	67.9	23.7	61.8
	moyenne			5.69	30.7	67.0	23.5	60.9
	écart-type				0.3	1.3	0.3	1.3
05/12/96	RUZS	2+3	02/01/97	5.59	31.6	73.0	24.3	66.8
12/12/96	RUZS	1+2		5.59	31.0	70.6	23.7	64.2
moyenne		5.59		31.3	71.8	24.0	65.5	
écart-type				0.4	1.7	0.4	1.8	
	moyenne globale			5.52	31.0	73.3	25.0	67.5
	écart-type			0.19	0.4	6.5	2.0	7.1

Afin de confirmer les variations dues à la mesure du COD sur le calcul des pourcentages de composés hydrophiles et d'acides hydrophobes, les résultats obtenus pour deux échantillons de précipitation sous couvert forestier (PLSC) prélevés sur deux placettes du réseau RENECOFOR (voir chapitre 5) sont présentés dans le Tableau 21. La séparation sur résine XAD-8 a été effectuée le 13 janvier 1997, et la concentration en COD dans les différentes fractions a été mesurée à trois dates différentes, le 14 janvier, le 5 et le 6 février (voir aussi Figure 65). En ce qui concerne la fraction de composés hydrophiles dans les précipitations, la dispersion des pourcentages est du même ordre de

grandeur que celle observée pour RUZS, c'est-à-dire en valeur absolue de 2 % environ. De plus, la correction de la valeur du blanc ne modifie pas cette dispersion. Par contre, les résultats pour la fraction d'acides hydrophobes montrent que la mesure du COD est très perturbée, les pourcentages pouvant varier du simple au double en l'absence de correction des valeurs de blanc. Cependant, une fois cette correction effectuée, la dispersion des valeurs est largement améliorée, avoisinant 2 %.

Tableau 21 : Tableau récapitulatif des séparations effectuées sur les précipitations sous couvert forestier (PLSC PM 40 et PLSC EPC 08)

Date (séparation)	Echantillon	Date (analyse)	COD à pH 2 (ppm)	Sans correction du blanc		Avec correction du blanc	
				Composés hydrophiles (%)	Acides hydrophobes (%)	Composés hydrophiles (%)	Acides hydrophobes (%)
13/01/97	PLSC (PM 40)	14/01/97	11.76	43.2	52.4	39.0	49.3
	PLSC (PM 40)	05/02/97	11.09	44.6	89.4	40.8	49.4
	PLSC (PM 40)	06/02/97	11.30	40.8	54.4	37.3	46.0
	moyenne		11.38	42.9	65.4	39.0	48.2
	écart-type		0.34	1.9	20.8	1.8	1.9
13/01/97	PLSC (EPC 08)	14/01/97	6.72	39.0	66.3	31.6	60.8
	PLSC (EPC 08)	05/02/97	6.62	42.0	128	35.6	60.8
	PLSC (EPC 08)	06/02/97	6.61	38.8	71.2	32.8	56.7
	moyenne		6.65	39.9	88.5	33.3	59.4
	écart-type		0.06	1.8	34.3	2.1	2.4

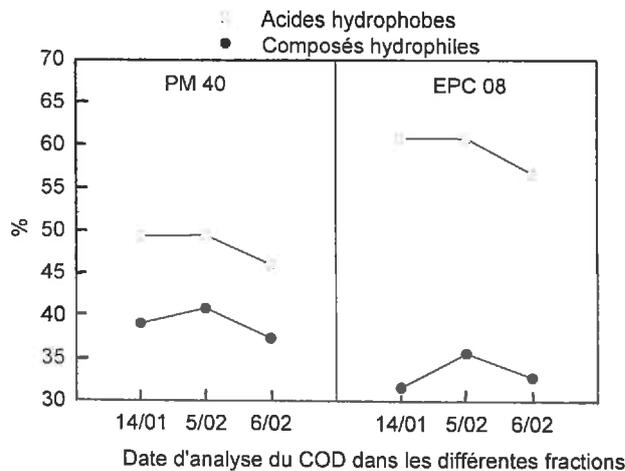


Figure 65 : Evolution des pourcentages de composés hydrophiles et d'acides hydrophobes (avec correction des blancs) contenus dans deux précipitations sous couvert forestier, en fonction de la date d'analyse du COD

Il apparaît important de mesurer, lors de chaque séparation, la quantité de COD contenu dans les fractions correspondant à l'éluion de l'eau UHP, afin d'une part d'éliminer lors du calcul des pourcentages de composés hydrophiles et d'acides hydrophobes, la matière organique provenant des réactifs et de la résine, et d'autre part de contrôler les variations liées à la mesure en elle-même du COD. Dans le Tableau 22, les valeurs du COD mesurées dans chaque fraction correspondant à l'ensemble des séparations sur l'eau UHP effectuées entre décembre 1996 et juillet 1997 sont présentées. La moyenne ainsi que l'écart-type associé ont été calculés. Les valeurs des blancs de la fraction de soude 0.1 N varient généralement entre 1.4 et 6.0 ppm, à l'exception d'une valeur anormalement élevée de 28 ppm (Figure 66).

Tableau 22 : Valeurs des blancs (ppm de COD) des différentes étapes de la séparation sur résine XAD-8, pour la période de août 96 à juillet 97. La moyenne et l'écart-type pour l'ensemble des données sont mentionnés en bas du tableau

Blancs (résine + réactif) : COD (ppm)			
Adsorption		Désorption	
UHP	NaOH 0.1 N	UHP	HCl 0.1 N
0.18	2.33	1.52	0.64
0.22	1.93	1.56	0.32
0.19	1.81	1.19	0.37
0.76	5.01	1.13	0.36
0.18	1.70	1.36	0.36
0.41	2.21	1.84	0.39
0.49	2.31	1.70	0.32
0.42	27.92	1.73	0.80
0.26	2.46		0.35
0.40	6.03	2.85	0.49
0.37	2.44	2.46	0.39
0.20	2.45	1.48	0.54
0.39	2.13	1.38	0.75
0.39	2.26	1.76	0.40
0.43	1.77	1.65	0.32
0.26	2.06		0.50
0.24	2.10		0.39
0.41	2.34	1.97	2.00
0.34	3.44	4.06	0.68
0.25	2.58		
1.37	3.34	1.92	0.85
0.45	1.38	2.69	0.80
0.34	3.81		
0.39	2.63	1.90	0.57
± 0.25	± 1.11	± 0.72	± 0.37

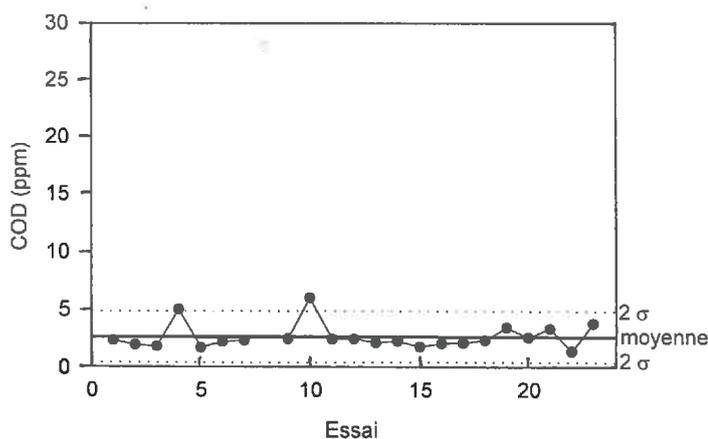


Figure 66 : Evolution dans le temps (décembre 1996 - juillet 1997) des teneurs en COD dans les fractions de soude 0.1 N correspondant à l'adsorption d'eau UHP

4.1.4.3. Domaine de concentration

Dans le but de déterminer l'influence de la teneur initiale en COD dans les échantillons sur la séparation en composés hydrophiles et acides hydrophobes, quatre échantillons préparés à partir de la dilution d'une solution concentrée en COD ont été adsorbés sur résine XAD-8. La solution mère a été obtenue en laissant macérer des feuilles de platane mortes dans quelques ml d'eau UHP pendant

environ un mois. Après filtration à 0.45 µm, cette solution, de couleur jaune - orange intense et légèrement visqueuse, a été diluée à 122 ppm de COD environ. Enfin, différentes dilutions ont permis d'obtenir quatre solutions dont les concentrations en COD sont respectivement 6.5, 14.2, 20.4 et 27.6 ppm. Les résultats des séparations pour ces quatre solutions sont résumés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Tableau récapitulatif des séparations effectuées sur l'eau de macération de feuilles mortes

Date (séparation)	Echantillon	Date (analyse)	COD à pH 2 (ppm)	Sans correction du blanc		Avec correction du blanc	
				Composés hydrophiles (%)	Acides hydrophobes (%)	Composés hydrophiles (%)	Acides hydrophobes (%)
11/02/97	Feuilles mortes	12/02/97	6.46	55.1	37.2	49.4	31.2
	Feuilles mortes		14.21	54.7	37.6	52.1	34.9
19/02/97	Feuilles mortes	20/02/97	20.39	52.2	37.4	51.2	35.5
	Feuilles mortes		27.55	55.6	37.5	54.9	36.1
moyenne				54.4	37.4	51.9	34.4
écart-type				1.5	0.2	2.3	2.2

Une légère tendance croissante des pourcentages de composés hydrophiles et d'acides hydrophobes peut être observée en fonction de la teneur initiale en COD dans les échantillons (Figure 67). Les équations des régressions linéaires sont respectivement :

$$\% \text{ (composés hydrophiles)} = 0.23 \text{ COD (ppm)} + 48.0 \quad (n = 4, r^2 = 0.80) \quad (79)$$

$$\% \text{ (acides hydrophobes)} = 0.22 \text{ COD (ppm)} + 30.6 \quad (n = 4, r^2 = 0.83) \quad (80)$$

Cependant, la dispersion des résultats pour les quatre solutions est de l'ordre de 2 % uniquement, et ne peut donc être considérée comme significative par rapport à la dispersion due à la reproductibilité de la séparation. Par conséquent, la séparation d'échantillons de concentration en COD comprise entre 5 et 30 ppm peut être effectuée sans dilution préalable.

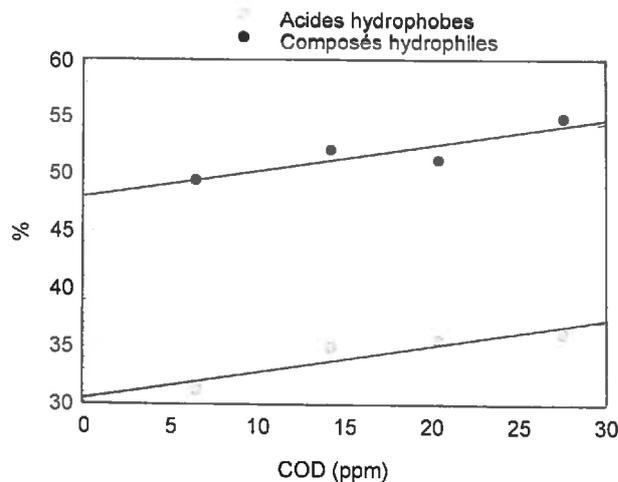


Figure 67 : Relation entre les pourcentages de composés hydrophiles et d'acides hydrophobes et la teneur initiale en COD des échantillons d'eau de macération de feuilles mortes

4.1.4.4. Récapitulatif des expériences effectuées

Si les différents résultats obtenus sont comparés entre eux (Figure 68), il est possible de caractériser qualitativement chaque type d'eau en fonction des pourcentage d'acides hydrophobes et de composés hydrophiles. Ainsi, la matière organique dissoute de l'échantillon d'eau de drainage, RUSZ du bassin versant du Strengbach (Vosges), est largement dominée par les acides hydrophobes par rapport aux composés hydrophiles qui ne représentent que 25 % du COD. A l'opposé, l'eau de

macération de feuilles mortes est caractérisée par une importante fraction de composés hydrophiles (52 %), résultant probablement des processus de fermentation et de dégradation de la matière organique. Les précipitations sous couvert forestier ont des pourcentages intermédiaires à ces deux extrêmes. Ainsi, cette première séparation de la matière organique en composés hydrophiles et acides hydrophobes permet d'avoir une information sur la nature de la matière organique dissoute dans les eaux de surface. De plus, des différences importantes peuvent être observées pour les types d'eaux de surface étudiés.

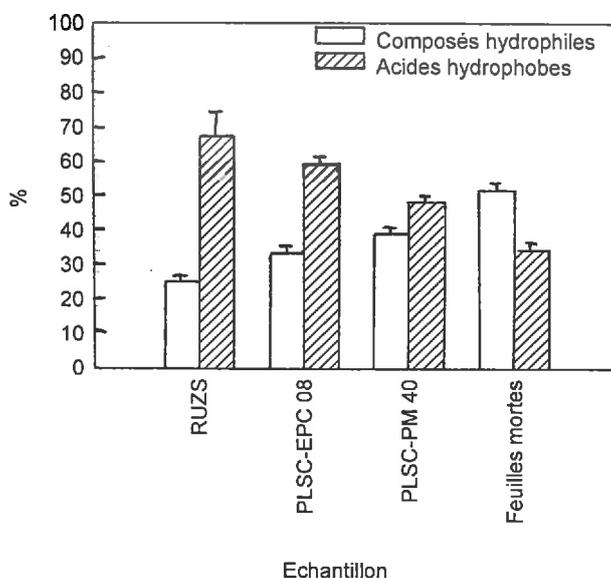


Figure 68 : Pourcentages de composés hydrophiles et d'acides hydrophobes pour différents échantillons

4.1.5. SEPARATION SUR RESINES AG-MP-50 ET AG-MP-1

4.1.5.1. Paramètres et protocole

Les paramètres à considérer pour optimiser l'adsorption des composés organiques sur les résines échangeuses d'ions sont la quantité de résine et le débit d'élution uniquement.

4.1.5.1.1. Volumes de résine et géométrie des colonnes

La quantité de résine AG-MP-50 ou AG-MP-1 utilisée doit être suffisante pour neutraliser l'ensemble des cations ou des anions respectivement. Des colonnes d'environ 5 ml (AG-MP-50) et 6 ml (AG-MP-1) de résine permettent de s'assurer de cette condition, leur capacité d'échange étant de 7.5 et 6 meq respectivement.

Comme la section des colonnes est de 0.785 cm² (diamètre de 1 cm), les rapports hauteur sur section sont de 8 : 1 et 10 : 1 respectivement pour les résines AG-MP-50 et AG-MP-1.

4.1.5.1.2. Débit d'élution

Le débit d'élution pour les résines échangeuses de cations et d'anions est identique à celui pour la résine hydrophobe XAD-8 pour des raisons de commodité, afin de pouvoir effectuer simultanément les séparations sur les différentes résines.

4.1.5.1.3. Modes opératoires

La résine AG-MP-50 est d'abord saturée en protons avec 10 - 15 ml d'acide chlorhydrique 6 N puis rincée avec de l'eau UHP jusqu'à ce que le pH de l'effluent soit de 5.6. Les essais ont été effectués sur la fraction contenant les acides hydrophobes. Comme les acides hydrophobes sont dissous dans une solution de soude 0.1 N, leur protonation a été réalisée de la manière suivante : 35 ml d'échantillon sont alors adsorbés sur la résine, les 5 premiers ml d'effluent sont jetés et les 30

autres ml sont conservés. La détermination précise des volumes n'est pas nécessaire pour cette séparation, puisque le rapport des concentration en COD suffit pour évaluer le rendement de la protonation des acides hydrophobes.

La résine AG-MP-1 est conditionnée avec de la soude 1 N. 60 ml d'échantillon (fraction contenant les composés hydrophiles) sont élués. Puis environ 25 ml de soude 0.1 N suivi de 25 ml d'eau UHP sont élués afin de désorber les composés hydrophiles à caractère acide. Comme pour la séparation sur résine XAD-8, chaque volume est déterminé précisément par pesée et la mesure du COD est effectuée sur chaque fraction.

4.1.5.2. Résultats et rendements

Les résultats concernant ces deux résines sont peu satisfaisants pour différentes raisons. Pour ce qui est de la résine cationique AG-MP-50, le rendement de protonation des acides hydrophobes est seulement de 75 %. Par conséquent, 25 % des acides hydrophobes sont adsorbés sur la résine, probablement du fait de la présence de groupes fonctionnels chargés positivement comme les amines (Lytle et Perdue, 1981). Ainsi, il n'est pas apparu judicieux d'effectuer cette expérience sur un grand nombre d'échantillons, puisque le but final de l'expérience était de déterminer le nombre de fonctions acides par unité de carbone des acides hydrophobes. En ce qui concerne la résine anionique AG-MP-1, il n'a pas été possible de désorber les acides hydrophiles. Ceci est le résultat des interactions très fortes entre la résine et les anions organiques, et une résine à caractère plus faible aurait certainement été plus appropriée, comme la résine Duolite A-7 souvent employée dans la littérature (Leenheer et Huffman, 1976 ; Leenheer, 1981). Cependant quelques essais sur des précipitations sous couvert forestier, ont montré qu'environ 80 % des composés hydrophiles étaient retenus sur la résine AG-MP-1.

4.2. CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

4.2.1. PRINCIPE DE LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

La chromatographie ionique est une technique analytique unique permettant de déterminer rapidement les concentrations d'un mélange d'ions (anions ou cations) pour une série d'échantillons. La séparation des différents composés ioniques d'une solution est le résultat du partage entre la phase mobile, aqueuse en général, et la phase stationnaire constituée de résine échangeuse d'ions. Dans le cas de la chromatographie ionique les liaisons ioniques, auxquelles peuvent s'ajouter des forces d'attraction de type Van der Waals, sont responsables principalement de la distribution de chaque espèce ionique entre les différentes phases. Ainsi, en favorisant plus ou moins l'affinité pour chaque soluté comme contre ion de la résine échangeuse d'ions (phase stationnaire) par rapport à la phase mobile, une séparation spécifique peut être obtenue. Pour cela, le choix de la nature des deux phases doit être fait judicieusement. Enfin, l'ajustement des paramètres opératoires (débit, température, élution isocratique ou par gradient, mode de détection etc.) permet d'améliorer l'efficacité et la résolution de la séparation.

La colonne de séparation Dionex AS-11 a été spécifiquement développée pour permettre de séparer un grand nombre d'anions inorganiques ou organiques à partir d'une seule injection et d'un système d'élution par gradient utilisant de l'hydroxyde de sodium. Ainsi, les anions trivalents fortement retenus sur la colonne comme le phosphate ou le citrate peuvent être élués en même temps que des anions monovalents faiblement retenus tels que le fluorure, l'acétate ou le formate. Enfin, l'emploi de méthanol permet d'améliorer la sélectivité et de séparer par exemple le succinate et le malate, le malonate et le malate, ou encore le fumarate et l'oxalate.

La chaîne de chromatographie ionique (Dionex 4000i) est constituée de plusieurs unités, dont un système pour mélanger différents éluants (4 au maximum), un système d'injection, de deux colonnes de séparation, de deux détecteurs (conductimètre et spectromètre UV) et enfin d'un système d'acquisition géré par un logiciel informatique (450i) (Figure 69).

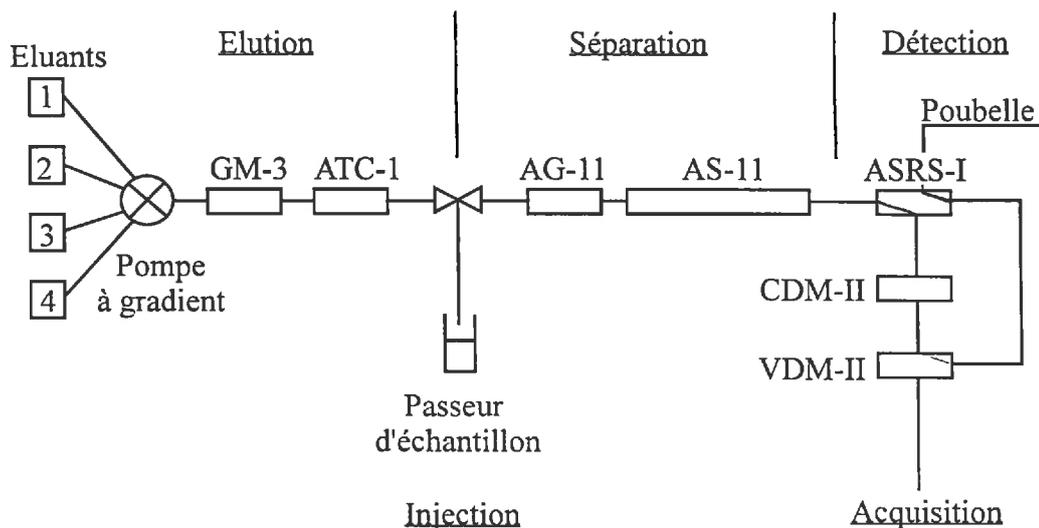


Figure 69 : Schéma des différents composants de la chromatographie ionique haute performance Dionex

Les éluants sont stockés sous atmosphère d'hélium afin d'empêcher la formation de bulles dans la vanne de sélection des éluants, ce qui peut perturber le bon fonctionnement de la pompe à gradient. Cette dernière permet d'obtenir des mélanges à débit contrôlé pour quatre éluants, soit en mode isocratique, soit en mode gradient linéaire avec programmation directe ou à distance (via le logiciel d'exploitation). L'installation d'un mélangeur GM-3 pour l'élution par gradient entre la pompe en amont de la vanne d'injection permet d'améliorer significativement le mélange des éluants dont les proportions variables dans le temps sont imposées par la pompe. La colonne ATC-1 est constituée d'une résine échangeuse d'anions faibles de capacité élevée. Les traces de contaminants anioniques dans les éluants sont alors éliminées, ce qui permet de minimiser la dérive de la ligne de base au cours de l'analyse (dans le cas d'une élution par gradient) et d'éviter qu'ils s'adsorbent sur les résines des colonnes de séparation.

Le système d'injection est constitué de deux vannes pneumatiques, l'une reliée à la boucle d'injection de 50 μ l et l'autre à la colonne de séparation (Figure 70). Un passeur d'échantillons (Gilson) permet d'automatiser l'injection des solutions étalons et des échantillons.

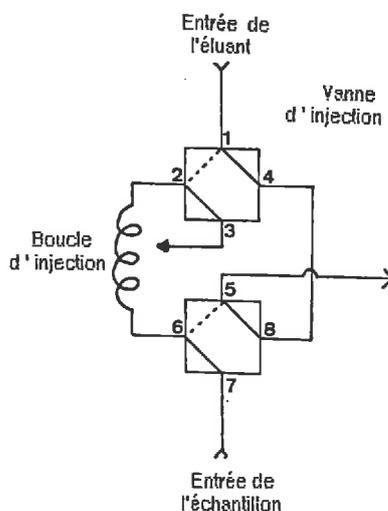


Figure 70 : Système d'injection des échantillons

Deux colonnes de séparation sont souvent utilisées, l'une dite de garde (AG-11) et l'autre dite analytique (AS-11). La colonne de garde est placée en amont de la colonne AS-11 afin d'éliminer les risques de contamination de cette dernière. En effet, il est plus facile de la régénérer ou de la remplacer que la colonne analytique AS-11, quand une variation supérieure à 10-15 % des temps de rétention des anions à séparer est observée. Les colonnes AG-11 et AS-11 sont remplies avec la même résine, composée de billes de 13 μm de polymère fortement réticulé (polyéthylvinylbenzène / divinylbenzène) sur lesquelles sont agglomérées des particules de latex (de taille 85 nm) ayant des groupes fonctionnels échangeurs d'anions (ammonium quaternaire). La nature des interactions entre ces particules de latex et les billes de polymère est de type électrostatique ou Van der Waals. La capacité d'échange de la colonne (de diamètre 4 mm et de longueur 250 mm) est de 45 μeq . Le débit maximum d'élution que peut supporter cette colonne est de 3 ml/min et en général un débit de 2 ml/min permet d'obtenir des séparations intéressantes. La pression de travail qui est généralement de 1300 psi (90 atm.) ne doit pas dépasser 4000 psi.

La détection par conductimétrie nécessite d'abord la neutralisation sélective des ions hydroxydes et des ions sodium afin de réduire le bruit de fond dû à l'éluant. Cette neutralisation est effectuée à l'aide d'un module ASRS-1 constitué d'une membrane semi perméable aux protons et aux ions sodium et de deux électrodes auxquelles un courant (50 à 500 mA) est imposé au moyen d'un module SRS (Figure 71). Les protons produits à l'anode permettent ainsi de neutraliser les ions hydroxydes de l'éluant et les ions sodium diffusent vers la cathode sous l'effet du potentiel électrique appliqué à cette électrode. Ce système fonctionne en mode dit de recyclage lorsque l'hydroxyde de sodium est utilisé comme éluant, ou en mode externe avec un apport d'eau UHP lorsqu'un solvant organique est utilisé en plus de l'hydroxyde de sodium. L'effluent entrant dans la cellule conductimétrique est finalement constitué d'eau et des anions inorganiques ou organiques séparés sur la colonne AS-11. La conductivité étant directement proportionnelle à la concentration des espèces anioniques en solution à des concentrations ioniques faibles, la détermination des concentrations respectives de chaque soluté est possible grâce à un étalonnage préalable.

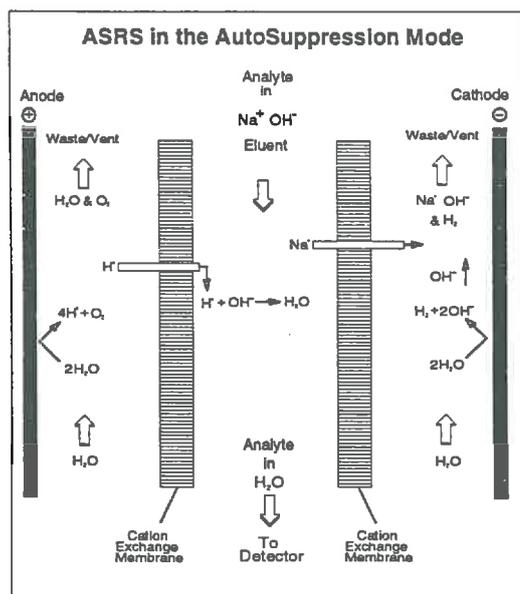


Figure 71 : Schéma de fonctionnement du module ASRS

La détection par spectrométrie UV, à une longueur d'onde de 190 nm (lampe au deutérium), permet uniquement de déterminer les concentrations de molécules absorbant à cette longueur d'onde. Un monochromateur permet de produire un faisceau ultraviolet qui passe ensuite par une fibre optique pour générer un double faisceau, l'un servant de référence et l'autre traversant la cellule contenant la solution à analyser. La loi de Beer-Lambert est ensuite utilisée pour relier l'absorbance mesurée à la concentration.

4.2.2. SEPARATION DE MONOACIDES ET DE DIACIDES ORGANIQUES DE FAIBLE POIDS MOLECULAIRE

4.2.2.1. Les 11 acides organiques étudiés

Différents acides organiques volatiles de faible poids moléculaire ont été identifiés dans des précipitations, des ruisseaux et des eaux interstitielles de sédiments marins principalement (par exemple Mueller et al., 1958 ; Barcelona et al., 1980 ; Barcelona, 1980 ; Kawamura et Kaplan, 1983 et 1984 ; Galloway et al., 1982 ; Keene et al., 1983 ; Likens et al., 1983 ; Bachman et Peden, 1987). Les deux acides organiques les plus identifiés dans les précipitations (fréquence et quantité) sont l'acide formique et l'acide acétique. L'acide propionique, l'acide lactique, l'acide citrique, l'acide butyrique et l'acide pentanoïque ont aussi été identifiés, mais plus rarement et à des teneurs généralement plus faibles que l'acide formique ou l'acide acétique dont les teneurs varient entre 5 et 100 $\mu\text{mol/l}$ (voir chapitre 2, § 2.3.). Des acides organiques de faible poids moléculaire, ayant un maximum de 4 atomes de carbone et une ou deux fonctions carboxyliques ont été choisis pour mettre au point la séparation des acides organiques par chromatographie ionique. Les principales caractéristiques de ces acides sont données dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Caractéristiques des 11 acides organiques sélectionnés

Nom	Formule semi développée	Masse Molaire (g/mol)	Constantes d'acidité (25°C)		Densité (g/ml) (15-25°C)
Acide formique	H-COOH	46.03	3.75		1.22
Acide acétique	CH ₃ -COOH	60.05	4.76		1.05
Acide propionique	CH ₃ -CH ₂ -COOH	74.08	4.87		0.99
Acide n-butyrique	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	88.11	4.82		0.96
Acide i-butyrique	(CH ₃) ₂ -CH-COOH	88.11	4.85		0.97
Acide lactique	CH ₃ -CHOH-COOH	90.08	3.86		1.21
Acide oxalique	COOH-COOH	90.04	1.27	4.27	1.90
Acide malonique	COOH-CH ₂ -COOH	104.06	2.86	5.70	1.62
Acide maléique	COOH-CH=CH-COOH	116.07	1.92	6.23	1.59
Acide fumarique	COOH-CH=CH-COOH	116.07	3.02	4.38	1.64
Acide succinique	COOH-CH ₂ -CH ₂ -COOH	118.09	4.21	5.64	1.57

4.2.2.2. Solutions mères

Des solutions mères à 1000 ppm ont été préparées pour chaque acide organique (Tableau 25). De plus 3 solutions à 10 ppm ont aussi été réalisées en considérant le mélange des 11 acides organiques, le mélange des 6 monoacides organiques et enfin le mélange des 5 diacides et de l'acide lactique. Ces solutions, appelée respectivement mel-1, mel-2, et mel-3 ont permis d'ajuster les paramètres de la séparation.

Tableau 25 : Préparation des solutions mères à 1000 ppm

Produit	Etat physico-chimique	Quantité diluée dans 200 ml (fiolle jaugée)	Concentration (ppm)	Concentration (mmol/l)
Acide formique	liquide	0.200 ml	1000	26.5
Acide acétique	liquide	0.200 ml	1000	17.5
Acide propionique	liquide	0.200 ml	1000	13.4
n-butyrate de sodium	solide	0.250 g	1000	14.2
Acide i-butyrique	liquide	0.200 ml	1000	11.0
Acide lactique	liquide	0.200 ml	1000	13.4
Oxalate de sodium dihydraté	solide	0.280 g	1000	15.5
Acide malonique	solide	0.200 g	1000	9.6
Acide maléique	solide	0.200 g	1000	8.6
Acide fumarique	solide	0.200 g	1000	8.6
Acide succinique	solide	0.200 g	1000	8.5

Les réactifs employés sont de qualité normapur (> 99.8 % - RP) pour l'acide acétique, rechapur (> 99 % - RP) pour l'acide propionique, pour analyse (> 99.5 % - Merck) pour l'acide formique, l'acide succinique et l'oxalate de sodium, pour synthèse (> 98 -99 % - Merck) pour l'acide i-butyrique, le n-butyrate de sodium, l'acide malonique, l'acide maléique et l'acide fumarique, extrapur (90% - Merck) pour l'acide lactique. La densité des solutions mères à 1000 ppm étant voisine de 1, les solutions ont été préparées indifféremment à partir de la dilution de 0.200 ml ou 0.200 g dans 200 ml.

4.2.2.3. Vaisselle utilisée

La vaisselle utilisée est principalement en verre (fiolle jaugée) et en polyéthylène (flacons de 250 ml lavés à l'acide chlorhydrique dilué, tubes de 8 ml rincé à l'eau UHP pour le passeur automatique d'échantillon). La contamination en acides organiques des récipients en polyéthylène est largement en dessous de la limite de détection observée. Les fioles jaugées et les pipettes à piston ont fait l'objet d'un étalonnage avant leur utilisation. Les volumes moyens ainsi que leurs écarts-types associés sont donnés dans les Tableaux 26 et 27.

Tableau 26 : Etalonnage des volumes de fioles jaugées

Fiole jaugée	Volume moyen (ml)	Ecart-type (%)
200-B	199.86	0.01
200-C	199.72	0.02
200-D	199.81	0.03
200-E	199.72	0.01
200-F	199.74	0.02

Tableau 27 : Etalonnage des volumes de diverses pipettes à piston

Pipette à piston	Volume moyen (ml)	Ecart-type (%)
0.100 ml	0.0984	0.44
0.500 ml	0.5004	0.16
1 ml	0.9994	0.12
4 ml	4.0021	0.26
5 ml	4.9999	0.12

4.2.2.4. Séparation des monoacides

4.2.2.4.1. Elution avec la soude

Deux solutions d'hydroxyde de sodium ont été préparées par dilution à partir d'une solution mère à 50 % (Baker, pour analyse) contenant peu de carbonates, de concentrations respectives 4.76 mmol/l et 47.6 mmol/l. Avant chaque analyse, ces solutions sont dégazées à l'aide d'un courant d'hélium.

L'élution isocratique a d'abord été testée pour séparer les 6 monoacides organiques en utilisant la solution mel-2. La résolution des différents pics est très mauvaise, pour des éluions isocratiques de 2, 4, 6, 8 ou 10% de soude 4.76 mmol/l. Il est possible de distinguer les 6 acides qualitativement pour les éluions isocratiques de 2, 4 et 6 % (Figure 72), mais pour des concentrations en soude de plus en plus grande un rapprochement des pics peut être observé, sans pour autant améliorer la résolution des pics et donc la sélectivité de la séparation.

Si, à la place d'une élution isocratique, une élution par gradient est utilisée pour la séparation des monoacides organiques, alors l'efficacité des pics est légèrement améliorée (hauteur des pics plus grande pour une élution par gradient démarrant au même niveau de concentration que l'élution isocratique) mais leur résolution est toujours médiocre (Figure 73). Si le gradient en soude est trop important, la séparation des 6 monoacides est réduite à deux pics très fins, distants seulement de 0.40 minutes. En fait, il semble que la séparation soit plutôt conditionnée par la concentration en soude au début du gradient et non pas par la pente du gradient. En effet, des gradients en soude 4.76 mmol/l de 6 % à 100 % sur 5, 10 ou 15 minutes donnent des chromatogrammes identiques (allure et temps de rétention). Par contre si la colonne est stabilisée ou non (par exemple à 6 % de soude 4.76 mmol/l)

avant le gradient de soude, des différences importantes peuvent être observées quant à l'allure du massif de pics.

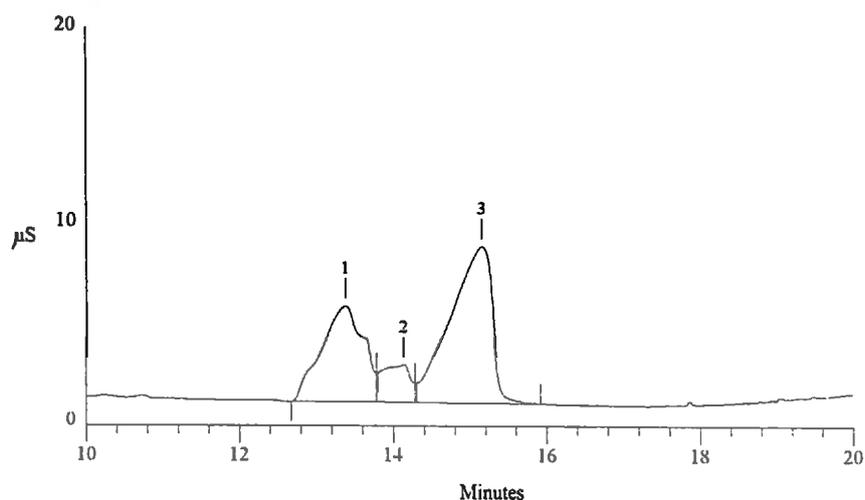


Figure 72 : Chromatogramme correspondant à l'élution isocratique de 4 % de soude 4.76 mmol/l de la solution mel-2

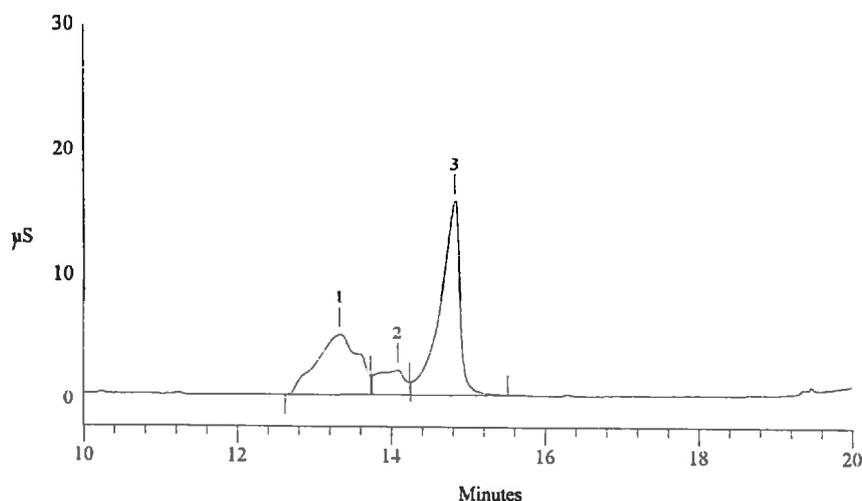


Figure 73 : Chromatogramme correspondant à l'élution par gradient de 6 % à 100 % de soude 4.76 mmol/l en 5 minutes, de la solution mel-2

L'ordre d'élution des monoacides organiques a été déterminé au moyen de solutions à 10 ppm pour chaque acide. La méthode utilisée est la suivante :

6 % NaOH 4.76 mmol/l 6 min (injection au bout de 5 min)
6 % → 100 % NaOH 4.76 mmol/l 5 min

L'acide lactique est élué au bout de 7.9 min, puis viennent dans l'ordre l'acide acétique (8.1 min), l'acide propionique (8.5 min), l'acide i-butyrique (8.6 min), l'acide n-butyrique (8.8) et enfin l'acide formique est élué en dernier à 9.1 min. L'écart entre les différents pics étant de l'ordre de 0.2 à 0.4 min et la largeur des pics étant relativement importante (surtout pour l'acide lactique), il apparaît évident que leur séparation n'est pas faisable avec la soude comme seul éluant.

4.2.2.4.2. Elution avec un mélange soude / alcool

Différentes expériences ont été réalisées en introduisant un réactif supplémentaire, le méthanol, afin de favoriser plus ou moins l'affinité de la structure carbonée des acides organiques avec la phase mobile. La solution de méthanol a été préparée en diluant 500 ml de méthanol pur dans un litre avec de l'eau UHP (le volume d'eau ajouté est légèrement supérieur à 500 ml du fait de la rétraction de volume du mélange eau-méthanol).

Trois types de méthode ont été testés. Tout d'abord, l'élution isocratique en soude (de 6 % de NaOH 4.76 mmol/l) et en méthanol (10, 20, 30, 40, 50 et 60%) ont permis de montrer que le méthanol a pour effet d'élargir les pics et d'étaler le massif de pics. Par conséquent la résolution est légèrement améliorée mais l'efficacité des pics est alors très mauvaise. Ensuite l'élution par gradient en soude (de 6 % à 25 % de NaOH 4.76 mmol/l en 6 min) et par gradient inverse en méthanol (de 20, 40 ou 60 % à 0 % en 6 min) donne des résultats semblables (même allure de pics et même étalement de pics). Enfin l'élution par gradient en méthanol fixée (de 40 % à 0 % en 6 min) et celle en soude variable (de 6 % à 10 %, 25 %, 50 % et 100 % de NaOH 4.76 mmol/l en 6 min) donne des résultats relativement contradictoires, puisque les pics sont alternativement rapprochés ou écartés les uns des autres, comme s'il y avait compétition entre deux phénomènes antagonistes pour la séparation.

En fait, aucune amélioration de la séparation des 6 monoacides organiques n'a pu être mise en évidence. De plus des essais avec l'éthanol au lieu du méthanol n'ont pas non plus donné de résultats satisfaisants.

Il semble, d'après la littérature, que la technique de chromatographie par exclusion ionique soit plus adaptée à la séparation de monoacides organiques comme ceux choisis dans cette étude (Bachman et Peden, 1987).

4.2.2.5. Séparation des diacides

4.2.2.5.1. Elution avec la soude

L'élution isocratique ne permet pas dans le cas des diacides organiques d'aboutir à une bonne séparation. Par conséquent l'ajustement des paramètres de la méthode de séparation a été réalisé pour une élution par gradient. Il a pu être observé que plus la pente du gradient en soude est forte, plus les pics des chromatogrammes sont étroits, hauts et rapprochés. Ainsi, l'efficacité de la séparation est améliorée quand des gradients importants sont appliqués en un temps relativement court (10 % - 40 % de soude 47.6 mmol/l en 5 minutes par exemple) avec une résolution encore correcte. Néanmoins, deux des acides ne sont pas séparés car les différents chromatogrammes ne comportent que 4 pics. Les temps de rétention des acides ont été évalués séparément afin d'identifier chaque pic et de connaître la séquence d'élution.

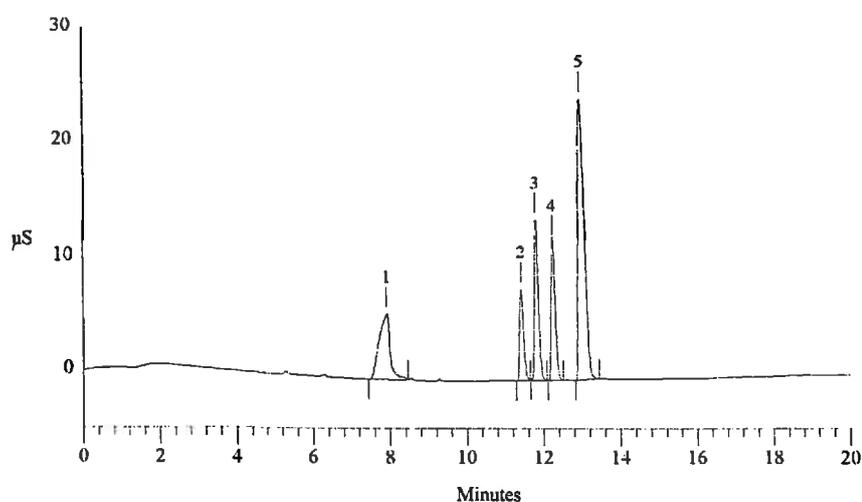


Figure 74 : Chromatogramme correspondant à l'élution par gradient (de 6 % à 100 % de soude 4.76 mmol/l en 1 min puis de 10 % à 40 % de soude 47.6 mmol/m en 15 min) de la solution mel-3

La méthode utilisée pour la séparation est :

6 % NaOH 4.76 mmol/l	6 min	(injection au bout de 5 min)
6 % → 100 % NaOH 4.76 mmol/l	1 min	
10 % → 40 % NaOH 47.6 mmol/l	10 min	

L'acide succinique est élué en premier à 8.0 min, puis l'acide malonique (11.7 min), l'acide maléique (12.2 min), l'acide oxalique (12.9 min) et enfin l'acide fumarique (13.0 min). Les deux derniers acides sont distants seulement de 0.1 min, d'où la superposition des pics sur le chromatogramme de la Figure 74.

4.2.2.5.2. Elution avec un mélange soude / méthanol

Pour tous les essais effectués avec du méthanol, le gradient en soude était identique :

6 % NaOH 4.76 mmol/l	11 min	(injection au bout de 10 min)
6 % → 100 % NaOH 4.76 mmol/l	1 min	
10 % → 80 % NaOH 47.6 mmol/l	15 min	

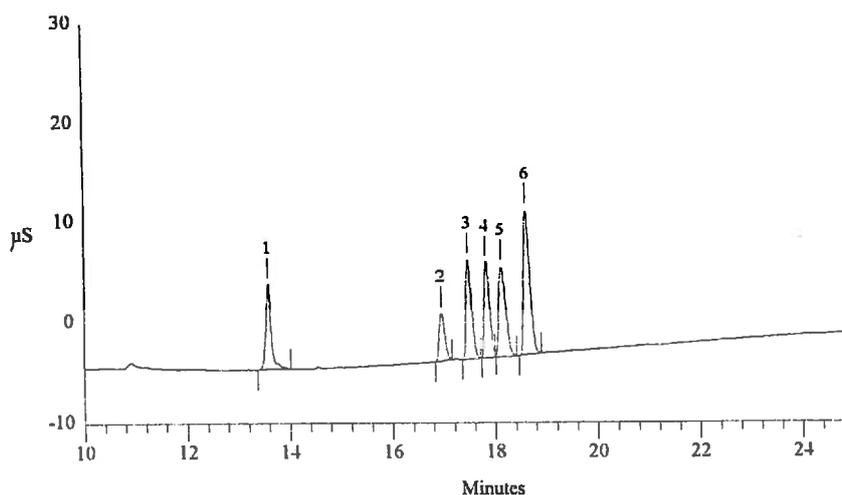


Figure 75 : Chromatogramme correspondant à l'élution par gradient de soude (de 6 % à 100 % de soude 4.76 mmol/l en 1 min puis de 10 % à 40 % de soude 47.6 mmol/l en 15 min) et par gradient inverse de méthanol (de 40 % à 0 % en 15 min) de la solution mel-3

Une première série de méthodes a été testée en maintenant constant le pourcentage de méthanol (élution isocratique), à des niveaux de concentration différents (20, 30, 40, 50 et 60 %). D'une manière générale, la séparation des diacides organiques perd en efficacité avec l'augmentation du pourcentage en méthanol (diminution des hauteurs des pics et élargissement de la base des pics). Cependant, quand la fraction de méthanol est comprise entre 20 et 50 %, les 5 pics suffisamment distants apparaissent sur les chromatogrammes. Par contre au delà de 60 % de méthanol, le pic de l'acide fumarique se confond avec celui de l'acide maléique. Ainsi, une élution isocratique en méthanol à 30 ou 40 % permet de séparer sélectivement les 5 diacides organiques. Afin d'améliorer l'efficacité de la séparation, des méthodes mettant en oeuvre un gradient décroissant en méthanol, avec toujours le même gradient en soude, ont été testées. Les pics des chromatogrammes résultants de ces différents essais sont nettement plus fins et hauts (Figure 75). Ainsi, un bon compromis entre efficacité et résolution peut être atteint à l'aide de ce type d'élution.

La méthode qui a été retenue pour la suite de la mise au point de la séparation est alors :

1) 10 % NaOH 4.76 mmol/l	40 % MeOH	3 min	(injection au bout de 2 min)
2) 10 % → 100 % NaOH 4.76 mmol/l	40 % MeOH	1 min	
3) 10 % → 35 % NaOH 47.6 mmol/l	40 % → 0 % MeOH	10 min	
4) 35 % → 70 % NaOH 47.6 mmol/l	0 % → 30 % MeOH	2 min	
5) 10 % NaOH 4.76 mmol/l	40 % MeOH	5 min	

La phase 1) correspond au conditionnement de la colonne de séparation, les phases 2) et 3) à l'élution des monoacides (rapide) et des diacides respectivement. La phase 4) permet de nettoyer la colonne de séparation, c'est-à-dire d'éliminer tous les anions fortement adsorbés sur la résine avant le passage de l'échantillon suivant et la phase 5) permet de rééquilibrer la colonne dans les conditions opératoires initiales de la séparation. La durée totale d'une analyse est donc de 21 minutes.

4.2.2.5.3. Temps de rétention

L'identification des 5 diacides est possible sans ambiguïté grâce à leurs temps de rétention caractéristiques. En effet, les temps de rétention moyens, calculés sur une période de 4 semaines, avec des niveaux de concentration différents (0.1 à 20 ppm), et pour environ 80 chromatogrammes sont suffisamment stables, à 0.2 minute près (Tableau 28).

Tableau 28 : Temps de rétention moyen des 5 diacides organiques

Acide	Temps de rétention moyen (min)	Ecart-type (min)	Nombre de mesures
Succinique	10.98	0.12	79
Malonique	11.79	0.10	81
Maléique	12.33	0.10	80
Fumarique	13.02	0.11	81
Oxalique	13.43	0.10	80

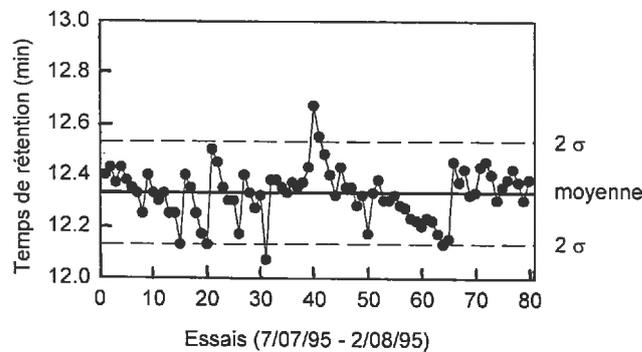


Figure 76 : Evolution dans le temps du temps de rétention de l'acide maléique

De plus l'évolution dans le temps des temps de rétention pour les 5 diacides est similaire. L'exemple pour l'acide maléique montre que des dérives importantes peuvent survenir, généralement au cours d'une série d'analyse (Figure 76).

Tableau 29 : Ecart entre les temps de rétention des 5 diacides organiques

Acides consécutifs	Ecart moyen entre les temps de rétention (min)	Ecart-type (min)	Nombre de mesures
Succinique / Malonique	0.81	0.05	79
Malonique / Maléique	0.54	0.03	80
Maléique / Fumarique	0.69	0.04	80
Fumarique / Oxalique	0.40	0.03	79

Cependant, l'écart entre les temps de rétention de deux acides élués à la suite est bien constant au cours de la période de 4 semaines d'étude (Tableau 29). Ainsi les écarts-types des écarts moyens entre les temps de rétention des acides sont d'environ 0.04 min. Par conséquent, la dérive des temps de rétention des différents acides, quand elle a lieu, est identique pour les 5 acides. De plus, les histogrammes de distribution des temps de rétention des 5 diacides montrent qu'il n'y a recouvrement que dans le cas de l'acide fumarique et de l'acide oxalique (Figure 77). Ceci provient du

fait que l'écart entre ces deux acides est de l'ordre de 0.40 min et que l'intervalle de confiance à 95 % associé aux temps de rétention moyens est aussi de l'ordre de 0.40 min. Il suffit donc, lors d'une importante dérive des temps de rétention, de corriger leurs valeurs moyennes dans la méthode afin que chaque pic soit bien identifié par le programme informatique.

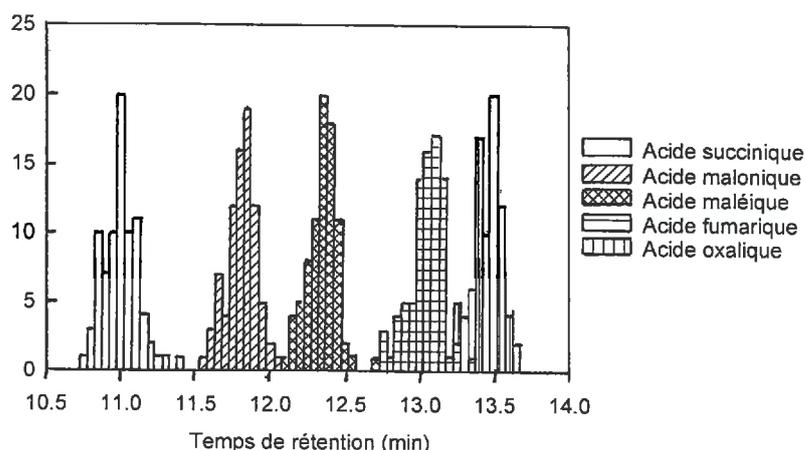


Figure 77 : Histogramme de distribution des temps de rétention des 5 diacides. Les intervalles ont été définis comme suit : $11.0 < x \leq 11.5$ et indexés 11.5 dans le graphique

4.2.2.5.4. Etalonnage

Une première série d'étalonnage a été effectuée pour des concentrations en étalon variant entre 1 et 20 ppm (solutions F à B). Une deuxième série d'étalonnage a aussi été réalisée avec des étalons plus dilués (solutions H à E). La préparation des différents étalons est résumée dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Préparation des étalons en acides organiques (mélange des 5 diacides)

Étalon	Fiole jaugée (ml)	Dilution			
		Volume de solution mère(ml)	Solution mère	Facteur de dilution	Concentration (ppm)
B	199.86	4.0021	1000 ppm	49.9	20.02
C	199.72	1.9988	1000 ppm	99.9	10.01
D	199.81	0.9994	1000 ppm	199.9	5.002
E	199.72	0.5004	1000 ppm	399.1	2.506
F	199.74	0.1968	1000 ppm	1015	0.985
G	100	4.9999	C	1998	0.500
H	100	0.9994	C	9996	0.100

L'étalonnage peut être considéré soit en terme de surface de pics, soit en terme de hauteur de pics. Le domaine de linéarité étant plus réduit dans le deuxième cas, la surface des pics a été utilisée pour évaluer quantitativement la réponse de l'appareil. Les résultats concernant l'ensemble des étalons (H à B) avec une détection par conductimétrie montrent que la surface des pics peut être reliée à la concentration en acide organique par une équation du second degré pour l'acide succinique et par une équation du premier degré pour les autres acides (Figure 78). Les coefficients de régression quadratique et linéaire sont généralement compris entre 0.9993 et 0.99997.

Si les quatre étalons les plus dilués (H à E) sont considérés, alors l'intensité reste proportionnelle à la concentration en acide organique, même si la réponse de l'étalon H à 0.1 ppm est relativement incertaine selon les acides organiques (Figure 79). Les coefficients de régression linéaire sont relativement satisfaisants avec cependant une valeur plus faible pour l'acide succinique (0.997 contre 0.9994), ce qui peut être dû à la sensibilité moindre de la réponse pour ce dernier par rapport aux autres acides.

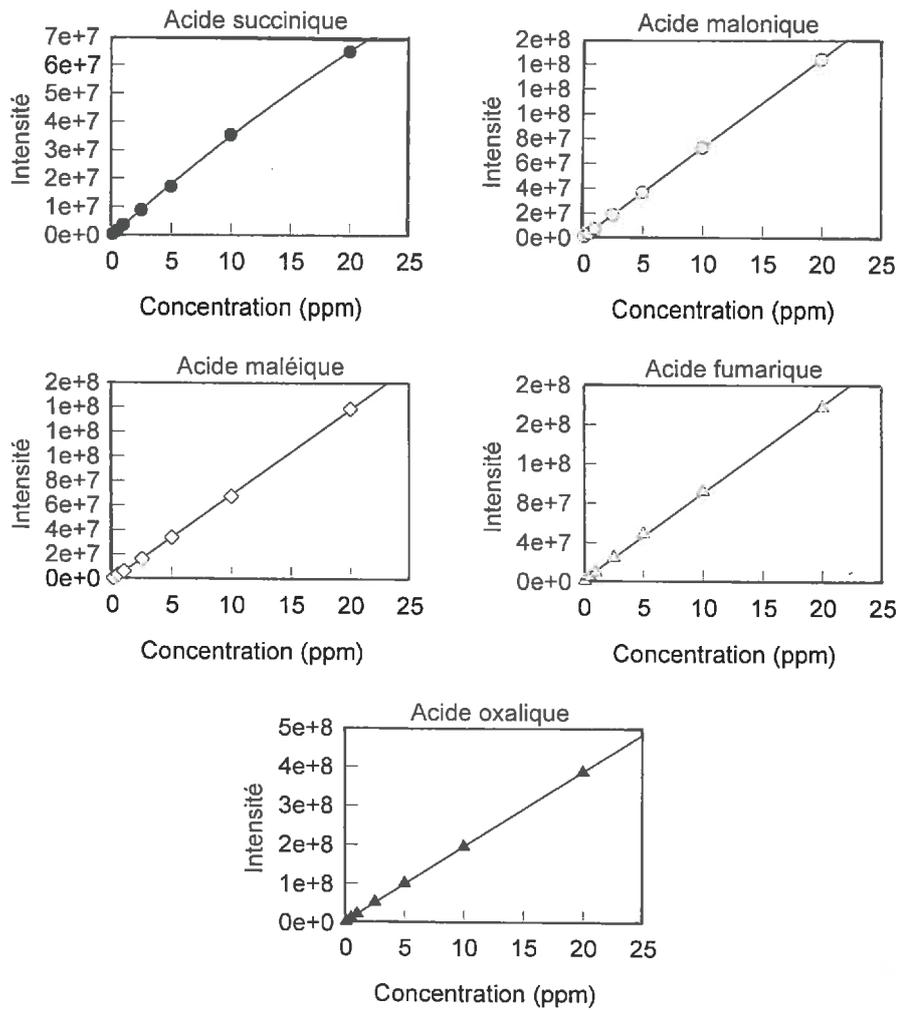


Figure 78 : Courbes d'étalonnage des 5 diacides établies le 20/07/95 (détection par conductimétrie). L'intensité correspond à la surface des pics

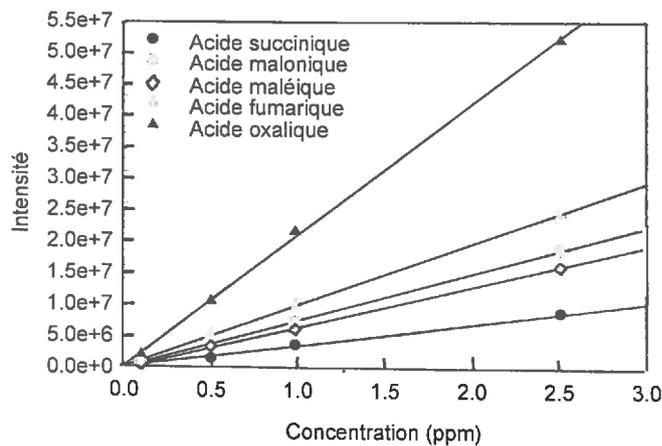


Figure 79 : Courbes d'étalonnage des 5 diacides pour des faibles concentrations (< 2.5 ppm) établies le 20/07/95 (détection par conductimétrie). L'intensité correspond à la surface des pics

La détection par spectrométrie UV permet aussi d'obtenir des courbes d'étalonnage linéaires pour les trois acides suivants : l'acide maléique, l'acide fumarique et l'acide oxalique (Figure 80). Les coefficients de régression linéaire montrent cependant que dans le cas de l'acide oxalique, la relation linéaire est moins forte lorsque que la détection par spectrométrie UV est utilisée par rapport à la détection par conductimétrie. De plus la détection des étalons de faibles concentrations est souvent en défaut, en particulier pour l'étalon H. Par conséquent il est préférable d'utiliser la détection par conductimétrie pour effectuer l'étalonnage et déterminer les concentrations dans des échantillons naturels.

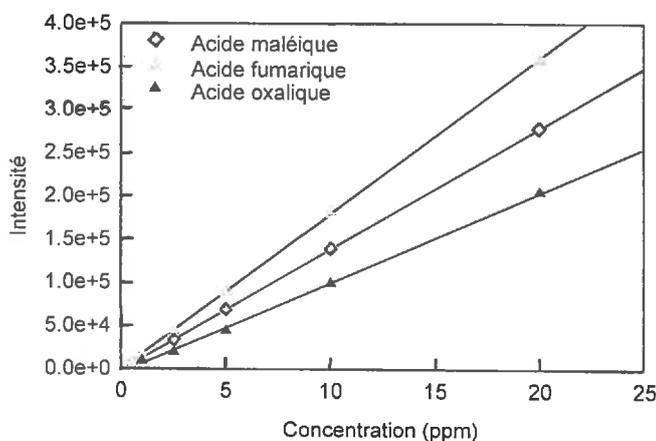


Figure 80 : Courbes d'étalonnage des 5 diacides (détection par spectrométrie UV). L'intensité correspond à la surface des pics

4.2.2.5.5. Répétabilité et reproductibilité

La répétabilité de la méthode pour analyser les 5 diacides a été étudiée pour différents niveaux de concentration. Ainsi, les étalons E, F, G et H ont été analysés entre 5 et 6 fois de suite. Les résultats des surfaces de pics déterminées par conductimétrie pour l'étalon E sont présentés dans le Tableau 31. La moyenne et l'écart-type (σ) pour les 6 mesures effectuées ont été calculés pour chaque acide organique. La répétabilité de la méthode est relativement différente selon l'acide considéré, et peut varier de 2.4 à 13 % (dans le cas où la répétabilité est définie comme deux fois la valeur de l'écart-type).

Tableau 31 : Intensité (surface des pics) des 5 diacides, correspondant à l'analyse de l'étalon E le 20/07/95 (détection par conductimétrie)

Etalon	Acide succinique	Acide malonique	Acide maléique	Acide fumarique	Acide oxalique
E-1	9137900	18546220	16626900	24182345	50340721
E-2	8052850	17609200	16661600	24172197	52563736
E-3	7673600	19050980	16813620	24180972	49896150
E-4	8062000	17312440	17368980	23588242	50051848
E-5	8398800	19203000	16670580	23847510	51912013
E-6	8850800	19415180	16671680	24396165	49514669
moyenne	8362658	18522837	16802227	24061239	50713190
Ecart-type (%)	6.55%	4.73%	1.70%	1.21%	2.42%

De plus, dans le cas de l'acide malonique, la répartition des points semble aléatoire, ou du moins qu'aucune tendance systématique ne peut être mise en évidence (Figure 81).

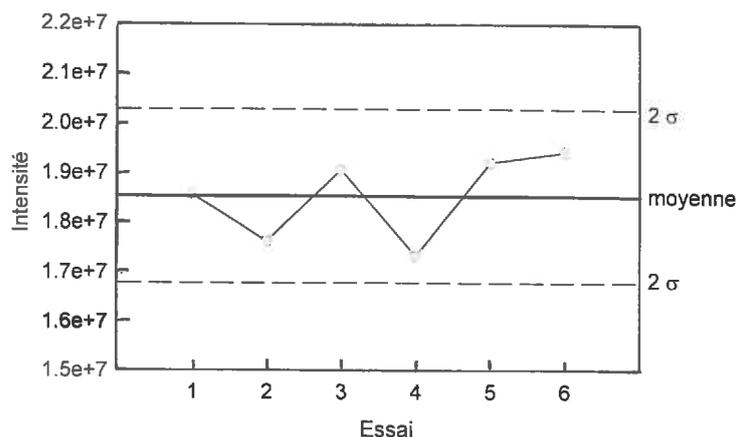


Figure 81 : Evolution de l'intensité (surface de pics) correspondante aux 6 mesures de l'étalon E (acide malonique). La moyenne ainsi que l'intervalle de confiance à 95 % (2σ) sont représentés

L'ensemble des résultats pour l'étude de la répétabilité de la méthode d'analyse des diacides organiques est présenté dans le Tableau 32. Ainsi les écarts-types correspondants à la mesure successive et répétée des étalons D à H ont été calculés (en %) pour les 5 diacides et les deux modes de détection (conductimétrie et spectrométrie UV).

Tableau 32 : Récapitulatif des écarts-types (en %) des intensités mesurées pour les 5 diacides à différents niveaux de concentration le 20/07 ou le 2/08 (détection par conductimétrie et spectrophotométrie UV)

Etalon	Nombre de mesures	Conductimétrie					Spectrophotométrie UV		
		Acide succinique	Acide malonique	Acide maléique	Acide fumarique	Acide oxalique	Acide maléique	Acide fumarique	Acide oxalique
D	3	5.3	2.7	3.5	3.3	3.2	1.3	1.0	3.1
E	6	6.6	4.7	1.7	1.2	2.4	3.7	2.2	3.4
F	6	10.6	5.9	4.7	4.4	2.1	3.5	3.5	8.6
G	5	24.4	15.6	11.8	18.5	3.6	2.9	5.9	-
H	5	6.2	52.7	18.0	10.4	38.5	-	-	-

Une tendance générale à l'augmentation de la valeur de l'écart-type en relation avec la diminution de la concentration peut être observée pour la détection par conductimétrie. Ainsi, par exemple, les écarts-types des différents étalons pour l'acide malonique augmentent de 2.7 à 52.7 %. Il semble que pour la détection par conductimétrie, au dessus d'un certain seuil d'intensité (autour de 20 000 000) la valeur des écarts-types soit comprise entre 1 et 5 %, ce qui correspond à l'étalon D pour l'acide succinique, à l'étalon E pour les acides malonique, maléique et fumarique et enfin à l'étalon F pour l'acide oxalique. Les résultats obtenus pour la détection par spectrométrie UV sont légèrement meilleurs en ce qui concerne les acides maléique et fumarique, les écarts-types des étalons D à G étant compris entre 1 et 6 %. Par contre, pour l'acide oxalique, la répétabilité semble moins bonne pour l'étalon F et aucun pic n'a pu être détecté pour les étalons G et H. Enfin, si les hauteurs des pics sont considérées à la place des surfaces des pics, une stabilité égale ou plus grande a pu être observée pour les étalons G à D.

La reproductibilité de la méthode de séparation des 5 diacides a été déterminée sur une période d'environ 4 semaines (du 7/07/95 au 2/08/95). De même que pour la répétabilité, l'exemple de l'étalon E est présenté (Tableau 33 et Figure 82). Les écarts-types correspondants à la moyenne des intensités déterminées par conductimétrie du 7/07/95 au 2/08/95 pour chaque acide organique sont généralement plus grands que ceux déterminés de manière similaire le 20/07/95, en particulier pour l'acide succinique et l'acide oxalique avec des valeurs respectivement de 9.1 et 11.7 % contre 6.6 et 2.4 %.

Tableau 33 : Intensité des 5 diacides, analyse de l'étalon E du 7/07/95 au 2/08/95 (détection par conductimétrie)

Date	Etalon	Acide succinique	Acide malonique	Acide maléique	Acide fumarique	Acide oxalique
07/07/95	E	9597760	18865760	18925459	24469300	44911318
12/07/95	E-1	9231900	17467580	16335114	24180324	36948326
12/07/95	E-2	10208720	18395940	17658617	24655426	35922104
13/07/95	E-1	9960900	17871480	17227758	22716318	43989112
13/07/95	E-2	8332680	18089913	16429110	22938404	45903504
13/07/95	E-3	7844140	17493292	16536619	23393356	45150132
20/07/95	E	8809690	18810700	16027259	24647676	52150320
20/07/95	E-1	9137900	18546220	16626900	24182345	50340721
20/07/95	E-2	8052850	17609200	16661600	24172197	52563736
20/07/95	E-3	7673600	19050980	16813620	24180972	49896150
20/07/95	E-4	8062000	17312440	17368980	23588242	50051848
20/07/95	E-5	8398800	19203000	16670580	23847510	51912013
20/07/95	E-6	8850800	19415180	16671680	24396165	49514669
02/08/95	E	8163400	17890400	16034400	23916000	41560650
moyenne		8737510	18287292	16856264	23948874	46486757
Ecart-type (%)		9.1%	3.9%	4.5%	2.5%	11.7%

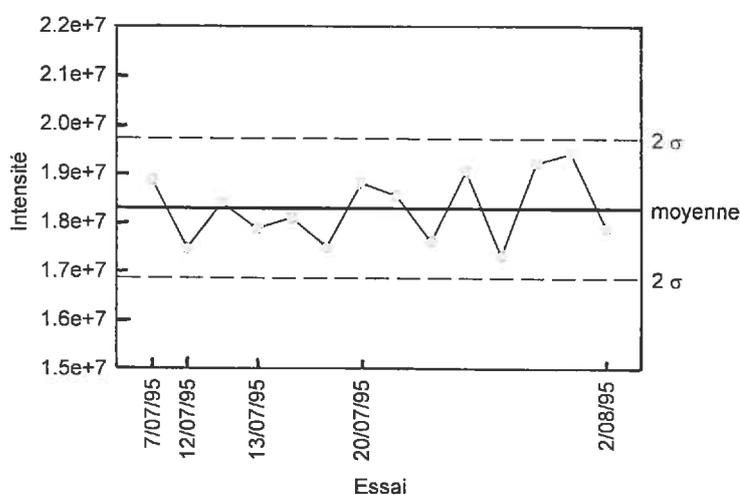


Figure 82 : Evolution de l'intensité (surface de pics) sur une période de 4 semaines environ de l'acide malonique (étalon E). La moyenne ainsi que l'intervalle de confiance à 95 % (2σ) sont représentés

Dans le cas de l'acide malonique, la répétabilité et la reproductibilité sont pratiquement identiques, c'est-à-dire de l'ordre de 9 % (2 fois la valeur de l'écart-type). De plus, la distribution dans le temps des intensités (surfaces des pics) de l'acide malonique à 2.5 ppm (déterminées par conductimétrie) est relativement bien aléatoire, ce qui confirme les résultats établis le 20/07/95 lors de l'étude de la répétabilité de la méthode de séparation des 5 diacides organiques.

Les résultats concernant les étalons C, D, et F sont très similaires à ceux établis pour l'étalon E (Tableau 34). Ainsi les écarts-types correspondant à l'ensemble des mesures effectuées sur la période du 7/07/95 au 2/08/95 (détection par conductimétrie) sont de l'ordre de 9 à 11 % pour les acides succinique et oxalique, et de l'ordre de 4 à 6 % pour les trois autres acides (malonique, maléique et fumarique). Il semble donc que la concentration a peu d'influence sur la reproductibilité de la méthode, en particulier dans le domaine 1 - 10 ppm. Les résultats obtenus pour l'étalon G montrent que la reproductibilité est semblable pour les 5 diacides organiques et qu'elle est assez élevée (de l'ordre de 40 %). En ce qui concerne l'étalon H, les intensités des différents acides ne sont pas reproductibles, les écarts-types étant compris entre 30 et 50 %.

Enfin, si les deux modes de détection sont comparés pour les acides maléique et fumarique alors, comme pour la répétabilité, la reproductibilité est meilleure (Tableau 34). Ceci est vérifié en particulier sur le domaine de concentration 0.5 - 20 ppm, avec des écarts-types compris entre 3 et 7 % principalement. Cependant, pour l'acide oxalique, la reproductibilité déterminée par spectrométrie UV est plus mauvaise (les écarts-types sont de l'ordre de 15 % pour les étalons C, D, E et F).

Tableau 34 : Récapitulatif des écarts-types des intensités mesurées (surfaces des pics) pour les 5 diacides à différents niveaux de concentration sur une période de 1 mois (détection par conductimétrie et spectrophotométrie UV)

Etalon	Nombre de mesure	Conductimétrie				Spectrophotométrie UV			
		Acide succinique	Acide malonique	Acide maléique	Acide fumarique	Acide oxalique	Acide maléique	Acide fumarique	Acide oxalique
B	6	5.2	3.9	4.7	5.3	8.2	3.2	2.9	7.9
C	7	9.3	3.8	5.2	5.0	13.8	3.9	4.0	23.3
D	10	10.1	4.5	4.0	3.7	14.2	4.6	4.4	14.0
E	14	9.1	3.9	4.5	2.5	11.7	3.6	6.8	15.4
F	15	11.4	6.0	6.2	9.0	13.9	6.0	15.7	15.8
G	9	21.3	17.6	20.1	19.3	19.4	2.9	5.2	-
H	9	49.6	36.0	36.0	33.3	33.3	-	-	-

4.2.2.5.6. Limite de détection

De l'étude de la répétabilité et de la reproductibilité de la méthode de séparation des 5 diacides organiques, des conclusions peuvent être tirées en ce qui concerne les limites de détection par conductimétrie et spectrométrie UV (Tableau 35). En effet il a pu être mis en évidence que, pour la détection par conductimétrie, les intensités (déterminées par la surface des pics) de l'étalon G (0.5 ppm) sont assez stables et fiables. De plus, la détermination de l'étalon H (0.1 ppm) est relativement incertaine pour l'acide succinique, avec parfois absence de détection. Par conséquent, la limite de détection pour cet acide est de l'ordre de 0.5 ppm. Par contre pour quatre autres acides, il semble que la limite de détection soit comprise entre 0.1 et 0.5 ppm, voire égale à 0.1 ppm pour l'acide oxalique si les résultats pour la répétabilité sont considérés.

La détection par spectrométrie UV, bien que plus stable, ne permet pas de détecter les acides organiques en dessous de 0.5 ppm, et même de 1 ppm pour l'acide oxalique. Ainsi, il est préférable d'utiliser la détection par conductimétrie pour des échantillons dilués.

Tableau 35 : Limites de détection des 5 diacides selon le détecteur utilisé

Acide	Conductimétrie	spectrophotométrie UV
Succinique	0.5 ppm	-
Malonique	entre 0.1 et 0.5 ppm	-
Maléique	entre 0.1 et 0.5 ppm	0.5 ppm
Fumarique	entre 0.1 et 0.5 ppm	0.5 ppm
Oxalique	0.1 ppm	1 ppm

Ces limites de détection correspondent à des concentrations voisines de 1 à 4 $\mu\text{eq/l}$ selon les acides organiques (détection par conductimétrie), ce qui est largement suffisant pour évaluer la contribution de ces acides au bilan ionique des eaux de surface diluées (l'erreur sur le calcul du bilan ionique à partir des concentrations en cations et anions est de l'ordre de 5 $\mu\text{eq/l}$ pour de faibles concentrations ou de 5 % pour de plus fortes concentrations).

4.2.2.5.7. Interférence avec les anions minéraux

Les solutions étalons utilisées au laboratoire pour analyser les anions inorganiques en routine sont au nombre de 5 (solutions J, K, L, M, et N) et le domaine de concentration est de 0.008 à 0.200 mmol/l. Dans un premier temps, une solution contenant à la fois les 11 acides organiques étudiés et les 4 anions inorganiques les plus couramment présents dans les eaux de surface (chlorure, nitrate, sulfate et phosphate) a été préparée. Les concentrations en acides organiques sont de 10 ppm et celles en anions inorganiques sont soit de 0.050 mmol/l (chlorure et sulfate), soit de 0.040 mmol/l (nitrate et phosphate). Cette solution doit être préparée chaque jour d'analyse car elle est très instable. En effet au bout d'une semaine, certains acides organiques ont totalement été minéralisés et les ions

nitrates ne sont plus détectés. Par conséquent, l'étalonnage simultané des acides organiques et des anions inorganiques n'est pas possible, car il peut arriver que les solutions doivent rester jusqu'à 24 h dans les godets du passeur d'échantillon si la série d'analyse contient un grand nombre d'échantillon.

Le chromatogramme correspondant à la détection par conductimétrie montre qu'il y a un risque de superposition des pics uniquement pour le sulfate et les acides oxalique et fumarique (Figure 83). Cependant, la détection par spectrométrie UV permet l'identification de ces trois pics sans ambiguïté car le sulfate n'absorbe pas le rayonnement UV (Figure 84).

Les temps de rétention des acides organiques et des anions inorganiques mesurés le 20/07/95 montrent que l'écart entre le sulfate et les acides fumarique et oxalique n'est que de 0.2 min (Tableau 36). Néanmoins, il n'y a pas de superposition au cours de toute la série d'analyse du 20/07/95, comme l'indiquent les valeurs des écarts-types pour chaque espèce. Par conséquent la séparation des 5 diacides organiques en présence d'anions inorganiques comme les sulfates, est suffisamment sélective.

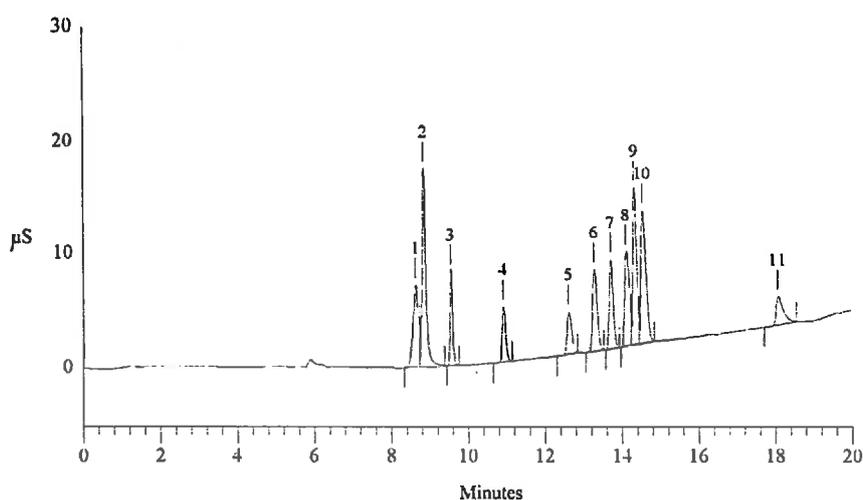


Figure 83 : Chromatogramme correspondant à l'éluion par gradient de soude (de 6 % à 100 % de soude 4.76 mmol/l en 1 min puis de 10 % à 38 % de soude 47.6 mmol/m en 10 min) et par gradient inverse de méthanol (de 38 % à 0 % en 10 min) de la solution contenant les 11 acides organiques étudiés ainsi que 4 anions inorganiques (détection par conductimétrie)

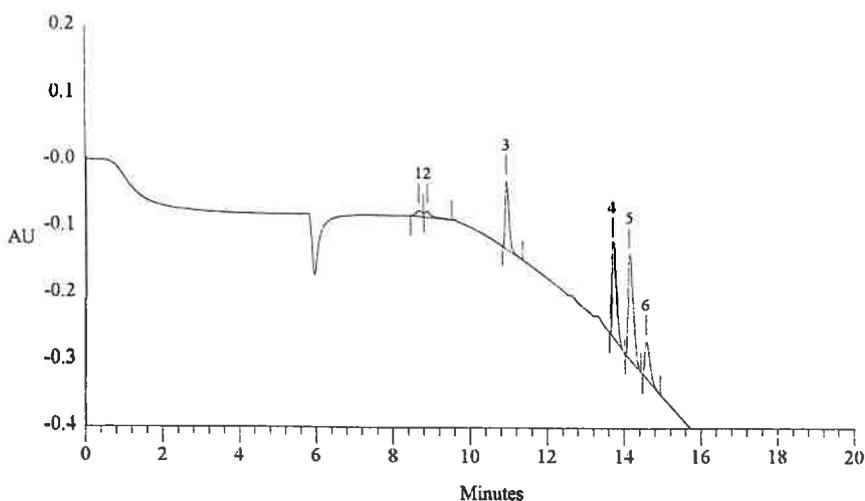


Figure 84 : Chromatogramme correspondant à l'éluion par gradient de soude (de 6 % à 100 % de soude 4.76 mmol/l en 1 min puis de 10 % à 38 % de soude 47.6 mmol/m en 10 min) et par gradient inverse de méthanol (de 38 % à 0 % en 10 min) de la solution contenant les 11 acides organiques étudiés ainsi que 4 anions inorganiques (détection par spectrométrie UV)

Tableau 36 : Temps de rétention des anions inorganiques et des acides organiques (analyse du 20/07/95)

Anion inorganique / Acide organique	Temps de rétention moyen (min)	Ecart-type (min)	Nombre de mesures
Chlorure	6.56	0.02	5
Nitrate	8.40	0.04	5
Sulfate	13.01	0.09	5
Phosphate	17.14	0.03	5
Succinique	10.76	0.03	3
Malonique	11.60	0.03	3
Maléique	12.15	0.02	3
Fumarique	12.85	0.03	3
Oxalique	13.25	0.02	3

4.2.2.5.8. Exemple d'un échantillon très riche en matière organique

Un échantillon naturel, particulièrement riche en carbone organique dissous (environ 200 ppm) a été analysé avec la méthode de séparation décrite au paragraphe § 4.2.2.5.2. Cet échantillon (PL5) est une eau de pluie récoltée après ruissellement sous des épicéa (Aubure, Vosges). La teneur très élevée en COD par rapport à la normale (5 à 20 ppm) est probablement due à la présence d'un animal mort dans les gouttières de prélèvement.

Les chromatogrammes établis par conductimétrie (Figure 85) et par spectrométrie UV (Figure 86) montrent que cet échantillon contient des quantités non négligeables de monoacides organiques (massifs de pics 1 et 2) et quelques diacides organiques (domaine des pics 4 à 8). En ce qui concerne les anions inorganiques, les chlorures sont présents (pic 3) ainsi que les phosphates (pic 9). Par contre les nitrates ne sont pas détectés et une incertitude existe quant aux sulfates. Si l'acide maléique, l'acide fumarique et l'acide oxalique étaient présents dans l'échantillon alors le chromatogramme correspondant à la détection par spectrométrie UV devrait contenir des pics dans le domaine 12 - 14 min ce qui n'est pas le cas. Afin de lever quelques unes des incertitudes quant à l'identification des différents pics, l'échantillon a été dopé séparément avec chaque diacide organique. Ainsi, il est probable que le pic 7 puisse être attribué aux ions sulfates et le pic 5 à l'acide succinique. Les pics 6 et 8 restent cependant non identifiés.

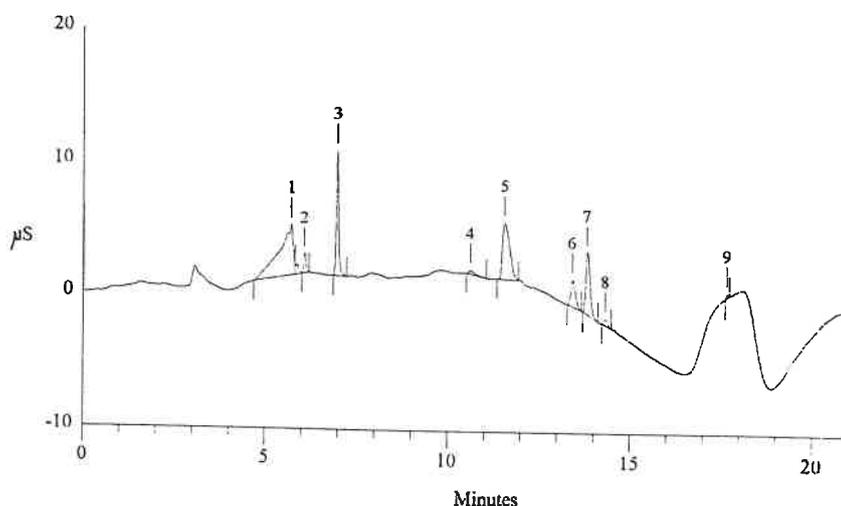


Figure 85 : Chromatogramme correspondant à l'élution par gradient de soude (de 6 % à 100 % de soude 4.76 mmol/l en 1 min puis de 10 % à 35 % de soude 47.6 mmol/m en 10 min) et par gradient inverse de méthanol (de 40 % à 0 % en 10 min) de l'échantillon PL5 (détection par conductimétrie)

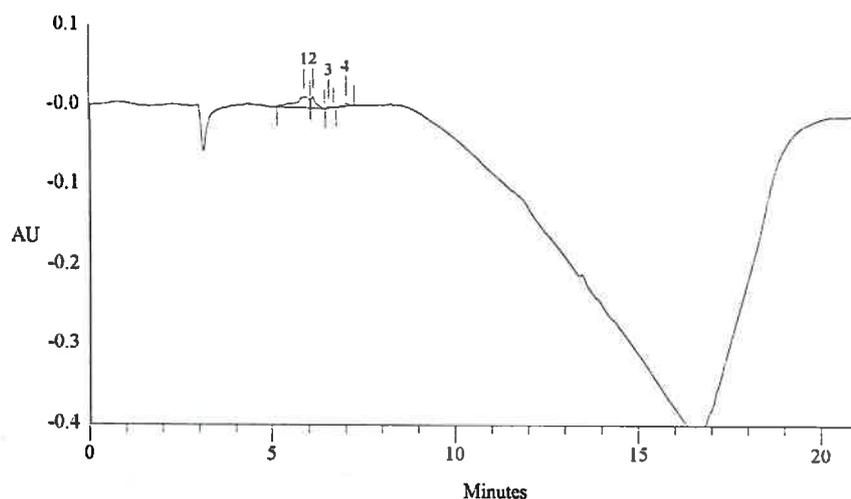


Figure 86 : Chromatogramme correspondant à l'élution par gradient de soude (de 6 % à 100 % de soude 4.76 mmol/l en 1 min puis de 10 % à 35 % de soude 47.6 mmol/m en 10 min) et par gradient inverse de méthanol (de 40 % à 0 % en 10 min) de l'échantillon PL5 (détection par spectrométrie UV)

CONCLUSION

La séparation des composés organiques à l'aide d'une résine hydrophobe (XAD-8) permet de fractionner le carbone organique dissous en composés hydrophobes (ceux adsorbés sur la résine) en composés hydrophiles (ceux non retenus sur la résine). Les paramètres tels que la quantité de résine, la géométrie de la colonne de séparation, le débit d'élution, le pH initial de l'échantillon, la nature et la concentration de l'éluant utilisé pour désorber les acides hydrophobes ont été ajustés en s'inspirant des différentes études existantes dans la littérature. L'étude de la répétabilité (sur un ruisseau) a montré que les résultats obtenus pour deux colonnes différentes sont très similaires. La répétabilité correspondant aux composés hydrophiles et aux acides hydrophobes est respectivement de 3.5 et 2.5 %. Cependant, la reproductibilité de la séparation est relativement médiocre si les corrections de blancs ne sont pas effectuées. Les problèmes rencontrés lors de l'analyse de la teneur en carbone organique dissous (COD) expliquent les variations importantes observées. Ceci a été confirmé à l'aide de deux échantillons de précipitation sous couvert forestier pour lesquels chaque fraction a été analysées à trois dates différentes. Ainsi, il apparaît nécessaire de contrôler les fluctuations dues soit aux valeurs des blancs, soit à la détermination de la teneur en COD. La reproductibilité associée aux fractions de composés hydrophiles et d'acides hydrophobes est respectivement de 16 et 21 % (en tenant compte des corrections de blancs). Enfin, une étude rapide a montré que la dispersion des résultats obtenus pour la séparation d'un même échantillon à différents niveaux de concentration (de 6 à 28 ppm) est plus faible que la répétabilité. Par conséquent, la dilution des échantillons n'est pas nécessaire vu que les teneurs moyennes des échantillons naturels sont dans cette gamme de concentration. Cette résine sur résine XAD-8 peut être utilisée pour caractériser la matière organique dans les différents types d'eau, car le pourcentage d'acides hydrophobes par exemple, semble être spécifique du type d'eau comme le montre les résultats obtenus sur un ruisseau, deux précipitations sous couvert forestier et une eau de macération de feuilles mortes. La protonation des acides hydrophobes (à l'aide d'une résine échangeuse de cations, AG-MP-50) est nécessaire pour déterminer le nombre exact de fonctions acides par unité de carbone et leurs constantes de dissociation.

Cependant les résultats ne sont pas suffisamment satisfaisant pour être poursuivie (rendement de l'ordre de 75 %), ce qui est probablement dû à la présence de composés aminés associés à ces acides et donc retenus sur la résine échangeuse de cations. En ce qui concerne l'adsorption des acides hydrophiles sur la résine échangeuse d'anions (AG-MP-1), des problèmes de blancs très importants n'ont pas permis de déterminer précisément leur concentration. Les différents problèmes rencontrés lors de l'utilisation des résines hydrophobes et échangeuses d'ions pour séparer les composés organiques sont la contamination, les pertes par adsorption irréversible et enfin le doute quant à l'altération chimique des composés. De plus, le rôle que peut jouer la fraction du COD qui n'est pas retenue sur les différentes résines reste incertain du fait qu'elle est systématiquement écartée. Cependant, les autres techniques de séparation sont loin d'être aussi satisfaisantes.

La séparation de 11 acides organiques de faible poids moléculaire par chromatographie donne des résultats contrastés. En effet, les monoacides organiques, tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, les acides butyriques et l'acide lactique, sont très mal séparés (très mauvaise résolution des pics). Par contre, il est possible de séparer correctement les diacides comme l'acide succinique, l'acide malonique, l'acide maléique, l'acide fumarique et l'acide oxalique, en utilisant comme éluant un mélange soude - méthanol. Les temps de rétention des diacides sont suffisamment écartés les uns des autres pour qu'il n'y ait pas de recouvrement et donc d'ambiguïté possible quant à l'identification des différents pics. Une gamme de 7 étalons (entre 0.1 et 20 ppm) a permis d'établir une courbe de calibration en utilisant la détection par conductimétrie. En effet, la surface des pics est linéairement fonction de la concentration en acides organiques, à l'exception de l'acide succinique pour lequel la réponse suit un polynôme du second degré. La comparaison entre d'une part la surface des pics et la hauteur des pics, et d'autre part la détection par conductimétrie et par spectrométrie UV, montre qu'il est préférable d'utiliser la surface des pics déterminée avec le conductimètre (cependant, pour des faibles concentrations, inférieures au ppm, l'utilisation de la hauteur des pics peut se justifier). Les limites de détection de cette méthode sont de 0.1 ppm pour l'acide oxalique, entre 0.1 et 0.5 ppm pour l'acide malonique, l'acide maléique et l'acide fumarique, et de 0.5 ppm pour l'acide succinique, soit entre 1 et 4 $\mu\text{eq/l}$ selon les acides. La répétabilité est comprise entre 2 et 10 % selon l'acide considéré et pour une détection par conductimétrie au dessus du seuil d'intensité correspond à une concentration supérieure à 5 ppm (acide succinique), 2.5 ppm (acide malonique, maléique et fumarique) et 1 ppm (acide oxalique). La reproductibilité, déterminée sur une période 3-4 semaines environ, est de 20 % pour l'acide succinique et l'acide oxalique, et de 10 % pour l'acide malonique, l'acide maléique et l'acide fumarique (pour des concentrations variables entre 1 et 10 ppm). Enfin, la seule interférence importante lors de l'analyse quantitative de ces diacides, est due aux sulfates. Celle-ci peut cependant être contrôlée au moyen du spectromètre UV, car les sulfates n'absorbent pas alors que l'acide fumarique et l'acide oxalique qui l'encadrent absorbent à 190 nm. En conclusion, la chromatographie ionique est relativement bien adaptée pour séparer analytiquement des diacides organiques de faible poids moléculaires, mais par contre, il serait plus intéressant d'utiliser une technique de chromatographie par exclusion ionique pour les monoacides organiques de faible poids moléculaire.

CHAPITRE 5

MATERIELS ET METHODES

5.1. LES ECHANTILLONS NATURELS

5.1.1. LE RESEAU RENECOFOR ET LE SOUS RESEAU CATAENAT

Le REseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestier (RENECOFOR) a été mis en place en 1992 par l'Office National des Forêts (ONF). Il a pour objectif principal de collecter des données et des informations sur les écosystèmes forestiers français, sur une période d'au moins 30 ans (ONF, 1996). Pour cela 102 placettes de niveau 1, d'une superficie de 2 ha avec une partie centrale de 0.5 ha clôturée, réparties de manière homogène sur le territoire français et représentatives de leur région, ont été sélectionnées. Leur suivi de 1992 à 2022 permettra ainsi de mieux comprendre les évolutions et le fonctionnement des écosystèmes forestiers en France, et d'étudier les changements survenus.

Le sous réseau CATAENAT (Charge Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Ecosystèmes NATurels Terrestres) fonctionne depuis fin 1992 et a pour objectif de déterminer l'impact des dépôts atmosphériques sur les écosystèmes forestiers en France (ONF, 1996). 27 placettes du réseau RENECOFOR, dites de niveau 2, sont équipées afin de collecter les précipitations hors et sous couvert forestier et 17 placettes, de niveau 3, sont en plus pourvues d'un système de prélèvement de solutions de sols à 20 et 70 cm de profondeur. Chaque placette est repérée par un code : 2 à 3 lettres en capitales rappelant l'espèce forestière dominante et 2 chiffres correspondant au numéro du département (voir Figure 87). Les abréviations qui seront utilisées par la suite, pour les précipitations hors et sous couvert forestier et les solutions de sols à 20 et 70 cm, sont respectivement PLHC, PLSC, SO 20 et SO 70.

5.1.2. LES PLACETTES SELECTIONNEES

5.1.2.1. Critères de sélection

Les données mensuelles de 1993 et 1994 (Ulrich et Lanier, 1994 et Ulrich et al., 1995) ont permis d'identifier les caractéristiques principales des apports atmosphériques des 27 placettes de niveau 2 du réseau RENECOFOR. 7 placettes ont été choisies parmi les 27, selon la nature spécifique des précipitations qu'elles reçoivent : acides, neutres, basiques, influencées par un phénomène naturel ou une pollution régionale. La situation géographique et la végétation ont aussi été prises en compte dans ce choix.

Les 7 placettes sélectionnées sont les suivantes :

- EPC 08 : précipitations acides et riches en ammoniacale
- EPC 63 : région peu polluée
- EPC 87 : situation intermédiaire entre PM 40 et EPC 63
- HET 30 : influence des poussières sahariennes
- PM 40 : influence des embruns marins
- SP 05 : influence des particules terrigènes calcaires
- SP 57 : précipitations acides

Les placettes sont de niveau 3 (précipitations et solutions de sols disponibles), à l'exception de la placette PM 40 qui est de niveau 2 (précipitations disponibles uniquement). Elles sont réparties sur

le territoire français de manière homogène, excepté dans le quart Nord Ouest où il n'a pas été possible d'isoler une placette recevant un seul type d'apports atmosphériques ou un type d'apports atmosphériques différent des autres placettes. Sur les 7 placettes, une seule est située sous une forêt de feuillus (hêtre), les autres étant sous conifères (épicéa, sapin et pin maritime).

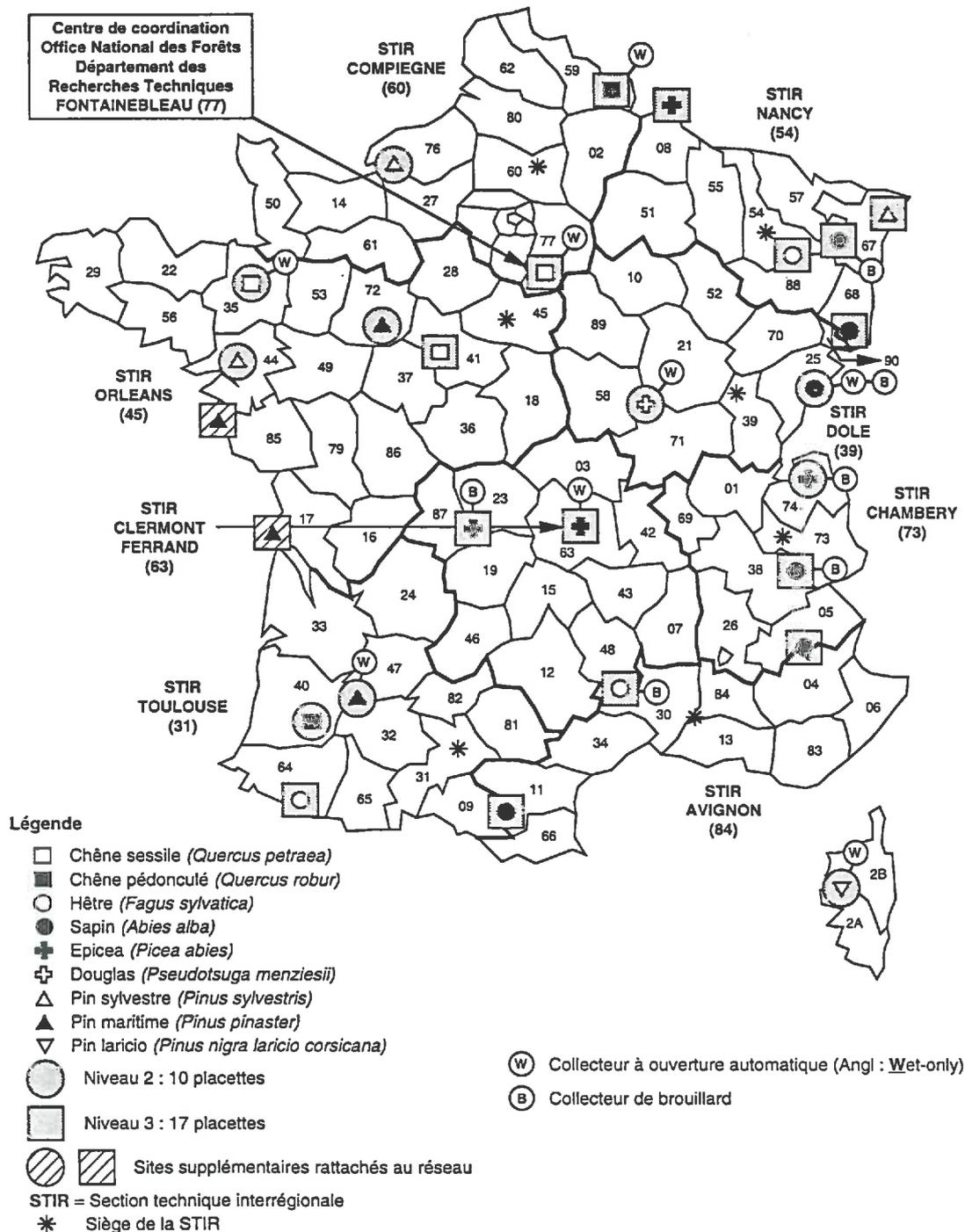


Figure 87 : Localisation des placettes de niveau 2 et 3 du réseau RENECOFOR, d'après ONF (1996)

Les principaux paramètres caractéristiques des placettes sélectionnées sont rappelés dans les Tableau 37, 38 et 39.

Tableau 37 : Situation géographique des 7 placettes du réseau RENECOFOR (d'après Ponette et al., 1997)

Placette	Situation géographique	Territoire communal	Altitude (m)	Pente locale	Exposition
EPC 08	Ardennes (Nord)	Thulay	470	5%	Nord
EPC 63	Massif Central (Centre)	St Genès Champanelle	950	1%	Plat
EPC 87	Limousin (Centre-Ouest)	Peyrat le Chateau	650	20%	Nord-Ouest
HET 30	Mont Aigoual (Sud)	Valleraugue	1400	25%	Sud-Ouest
PM 40	Landes (Sud-Ouest)	Losse	150	0%	Plat
SP 05	Hautes Alpes (Sud-Est)	Crots	1360	30%	Nord-Est
SP 57	Vosges (Nord-Est)	Abreschviller	400	40%	Nord-Ouest

Tableau 38 : Description du peuplement forestier (étage dominant) des 7 placettes du réseau RENECOFOR (d'après Dobremez et al., 1997 ; Ponette et al., 1997)

Placette	Espèce principale	Taux de recouvrement de l'espèce principale	Age moyen des arbres (à 1.3 m, en 1994)	Espèce secondaire
EPC 08	Epicéa commun	100%	35 ans	-
EPC 63	Epicéa commun	96%	28 ans	-
EPC 87	Epicéa commun	89%	23 ans	Sapin
HET 30	Hêtre	100%	143 ans	-
PM 40	Pin maritime	100%	15 ans	-
SP 05	Sapin pectiné	86%	99 ans	Epicéa commun
SP 57	Sapin pectiné	76%	54 ans	Epicéa commun

Tableau 39 : Description pédologique des 7 placettes du réseau RENECOFOR (d'après Ponette et al., 1997 ; Brêthes et Ulrich, 1997)

Placette	Géologie générale	Géologie locale	Matériau parental	Type d'humus	Type de sol (nomenclature de Duchaufour)	Horizon à 20 cm	Horizon à 70 cm
EPC 08	Phyllades gris-bleu	Schistes "ardoisiers"	Limons sur schistes	Eumoder (1) Hémimoder (2)	Sol ocre podzolique	A/BP	BP-B/C
EPC 63	Basaltes durs avec scories thraçytiques	Basaltes et scories	Scories basaltiques et thraçytiques	Dysmull	Sol brun andique	A/S	S/C
EPC 87	Granite	Granite	Formation sablo-limoneuse géfluée sur granite	Moder (1) Hemimoder (2)	Sol ocre podzolique	A/BPh	BPh/BPs
HET 30	Quartzites et micaschistes	Micaschistes	Altérite sableuse de micaschistes (1) Altérite de micaschistes colluvionnée (2)	Dysmoder (1) Moder (2)	Sol ocre podzolique	A/BPs	C
PM 40	Sables et graviers plioquaternaire	Sables des Landes	Sables siliceux	Moder	Podzol humo-ferrugineux à gley profond	Eh	BPh
SP 05	Terres noires du Callovien supérieur	Marnes noires (1) Dépôts glacières calcaires (2)	Altérite limoneuse de marnes noires (1) Colluvion de calcaires et marnes (2)	Oligomull actif	Sol brun calcique (1) à Rendzine colluviale (2)	A (1) à A12 (2)	S (1) à Cca (2)
SP 57	Grès vosgien du Buntsandstein moyen (Trias)	Grès vosgien	Altérite sableuse de grès	Oligomull	Sol brun acide	A/S	S

(1), (2) : numéro de la fosse d'échantillonnage. Les différents termes techniques (géologiques et pédologiques) sont définis dans Foucault et Raoult (1984) et Lozet et Mathieu (1990).

5.1.2.2. Etude de quelques paramètres physico-chimiques des placettes

Une étude plus détaillée de la pluviosité ainsi que du caractère acido-basique des précipitations et des solutions de sols, est présentée dans ce paragraphe.

5.1.2.2.1. Pluviosité

Les données des quantités d'eaux tombées hors et sous couvert forestier des années 1993, 1994 et 1995 (Ulrich et Lanier, 1994 ; Ulrich et al., 1995 ; Ulrich, non publié) permettent de regrouper

les placettes en trois groupes (Tableau 40) : celle recevant relativement beaucoup de précipitation (HET 30), celles recevant peu de précipitation (EPC 63, PM 40 et SP 05) et celles ayant une situation pluviométrique intermédiaire (EPC 08, EPC 87 et SP 57).

Tableau 40 : Pluviosité annuelle (hors et sous couvert forestier) de 1993, 1994 et 1995 pour les 7 placettes, classées par pluviosité moyenne croissante, d'après Ulrich et Lanier (1994), Ulrich et al. (1995)

Placette	Pluviosité annuelle hors couvert forestier (mm)				Placette	Pluviosité annuelle sous couvert forestier (mm)			
	1993	1994	1995	moyenne		1993	1994	1995	moyenne
PM 40	1001	969	884	951	EPC 63	511	815	582	636
SP 05	856	1168	1028	1017	SP 05	499	707	757	654
EPC 63	1051	1354	1241	1215	PM 40	742	694	604	680
EPC 08	1453	1382	1575	1470	SP 57	672	815	840	776
SP 57	1414	1425	1688	1509	EPC 87	868	1040	1126	1011
EPC 87	1493	1910	1672	1692	EPC 08	1026	1002	1088	1039
HET 30	2401	2921	2718	2680	HET 30*	1692	1826	1804	1774

* l'écoulement de tronc n'a pas été pris en compte

5.1.2.2.2. pH

Le pH de l'eau pure en équilibre avec la pression de CO₂ atmosphérique est de 5.6. Dans la suite, une eau sera considérée acide si son pH est inférieur à 5.6 et basique si son pH est supérieur à 5.6.

Les valeurs moyennes arithmétiques des pH pour les précipitations et les solutions de sols ainsi que les écarts types correspondants ont été calculés à titre indicatif afin d'avoir une idée de la nature acide, neutre ou basiques de ces eaux (Tableau 41). Une étude plus détaillée de la distribution des valeurs des pH est développée dans les paragraphes suivants (5.1.2.2.2.1. et 5.1.2.2.2.2.).

Tableau 41 : Valeurs moyennes arithmétiques et écarts-types du pH par placette et type d'eau (calculés à partir des données mensuelles de 1993 à 1995, sans pondération de la quantité d'eau tombée ou écoulée)

Placette	Type d'eau			
	PLHC	PLSC	SO 20	SO 70
EPC 08	5.1 ± 0.6	4.6 ± 0.7	4.5 ± 0.2	4.6 ± 0.1
EPC 63	5.7 ± 0.6	5.3 ± 0.5	6.2 ± 0.2	6.6 ± 0.2
EPC 87	5.2 ± 0.4	5.4 ± 0.4	5.0 ± 0.8	5.3 ± 0.4
HET 30	5.2 ± 0.6	5.5 ± 0.7	5.1 ± 0.7	5.5 ± 0.8
PM 40	5.3 ± 0.5	5.3 ± 0.5		
SP 05	6.1 ± 0.5	6.1 ± 0.2	7.1 ± 0.4	7.9 ± 0.3
SP 57	5.3 ± 0.8	4.8 ± 0.5	4.9 ± 0.5	4.8 ± 0.3

5.1.2.2.2.1. Précipitations

Les distributions des pH des précipitations hors couvert forestier sont relativement semblables pour les 7 placettes, avec un léger décalage vers les pH plus basiques pour la placette SP 05. Par contre pour les précipitations sous couvert forestier, les distributions des pH sont très différentes. D'après Ulrich et Lanier (1994) et Ulrich et al. (1995), cette différence est certainement due à la présence de la végétation. En effet le feuillage et les aiguilles jouent un rôle important dans la composition chimique des précipitations sous couvert forestier via des processus tels que l'échange entre les tissus foliaires et l'eau de ruissellement (absorption et lessivage d'éléments) ou la dissolution de particules atmosphériques déposées à la surface des feuilles et des aiguilles (dépôts secs). En conséquence, les précipitations sous couvert forestier sont caractérisées par une charge saline plus importante, et donc un pH plus stable. Dans certains cas le pH des précipitations sous couvert forestier est plus acide que celui des précipitations hors couvert forestier à cause de la dissolution de dépôts secs acides et/ou ammoniacés et du lessivage d'acides organiques (exemple des placettes EPC 08 et SP 57, et dans une moindre mesure de la placette EPC 63). Dans d'autre cas, le pH devient plus basique sous couvert forestier du fait du lessivage de cations basiques, de l'absorption d'ammoniacque par les feuilles et les aiguilles, ou de la dissolution de dépôts secs basiques (exemple des placettes EPC 87, HET 30). Enfin il arrive que la variation de pH soit minime en raison de la compétition entre différents phénomènes (exemple des placettes PM 40 et SP 05) tels que la dissolution de dépôts secs basiques et le lessivage d'acides organiques.

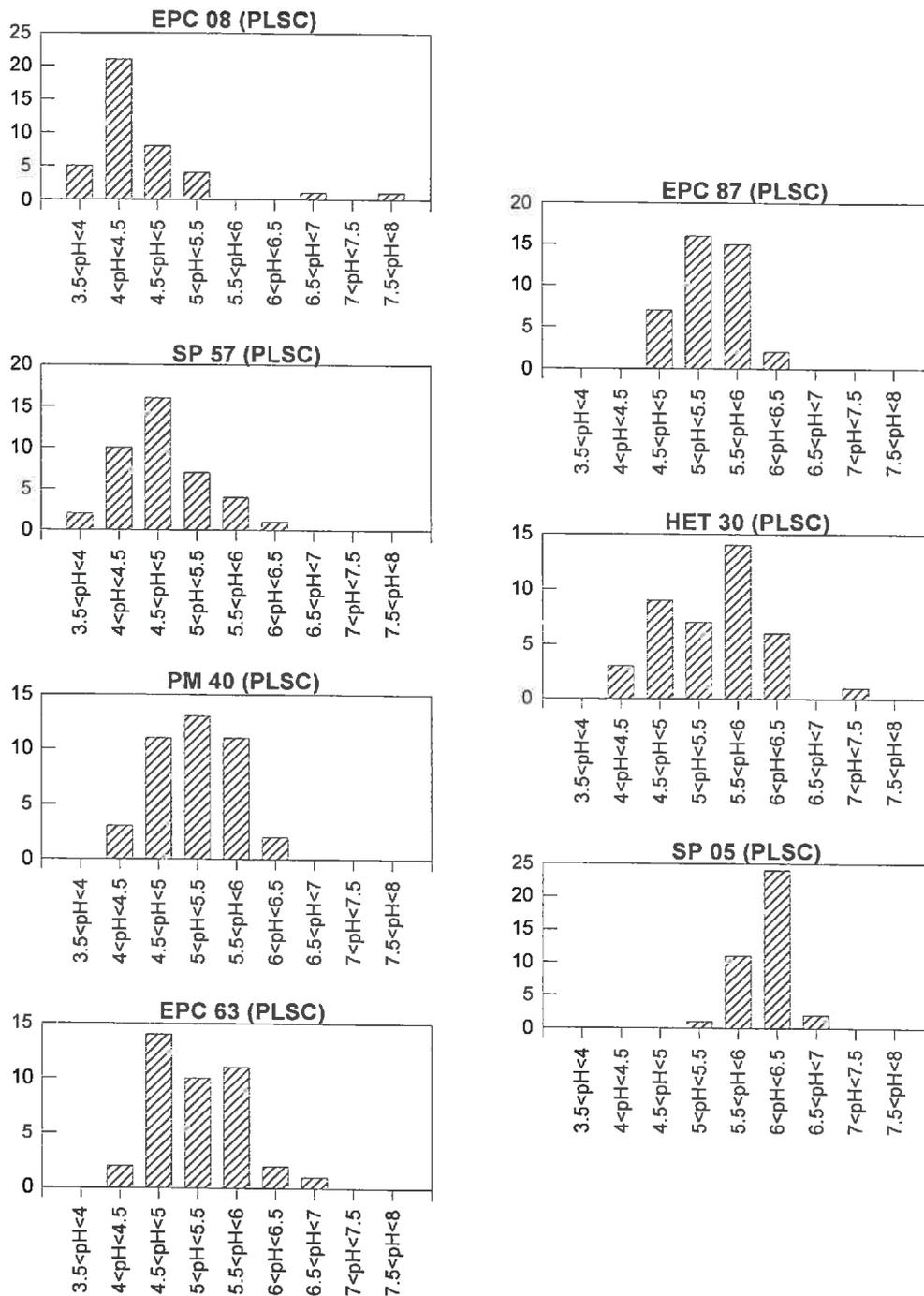


Figure 88 : Histogrammes de distribution du pH des précipitations sous couvert forestier des 7 placettes de niveau 2 et 3 (données mensuelles de 1993 à 1995)

Des histogrammes de distribution des pH pour les précipitations sous couvert forestier sont représentés dans la Figure 88. A partir de ces diagrammes, les 7 placettes peuvent être regroupées selon les valeurs des pH des précipitations sous couvert forestier en 4 catégories (Tableau 42). Les placettes situées dans les massifs des Ardennes (EPC 08) et des Vosges (SP 57) sont caractérisées par des précipitations sous couvert forestier acides, avec au moins 65 % des pH compris entre 4 et 5. A l'opposé, les pH des précipitations sous couvert forestier de la placette située dans les Hautes Alpes

(SP 05) sont majoritairement supérieurs à 5.5 (88 % entre pH 5.5 et 6.5). Les placettes situées à l'ouest et au centre (PM 40, EPC 63 et EPC 87) sont dominées par des précipitations sous couvert dont le pH varie entre 4.5 et 6 de manière homogène. Enfin les précipitations sous couvert de la placette située dans le sud (HET 30) ont une distribution à deux maxima : un autour de 4.5 et l'autre autour de 5.5, ce dernier étant plus représenté.

Tableau 42 : Abondance des pH des précipitations sous couvert forestier, selon le pH (données mensuelles de 1993 à 1995)

Placette	PLSC			
	4 < pH ≤ 5	4.5 < pH ≤ 5.5	5 < pH ≤ 6	5.5 < pH ≤ 6.5
EPC 08	73%	30%	10%	0%
SP 57	65%	58%	28%	13%
PM 40	35%	60%	60%	33%
EPC 63	40%	60%	53%	33%
EPC 87	18%	58%	78%	43%
HET 30	30%	40%	53%	50%
SP 05	0%	3%	32%	88%

5.1.2.2.2. Solutions de sols

En général, les valeurs du pH des solutions de sols à 20 et 70 cm des placettes sont légèrement plus acides à 20 cm qu'à 70 cm. De plus la distribution des pH de ces solutions de sols étant similaire du point de vue de l'allure, seuls les histogrammes de distribution des pH des solutions de sols à 20 cm sont présentés (Figure 89). La fourchette de variation des pH des solutions de sols est relativement étroite en comparaison avec celle des précipitations hors et sous couvert forestier (étalement des pH sur 0.5 à 1.5 unité et sur 1.5 à 2.5 unité respectivement).

Dans les Tableaux 43 et 44, les valeurs des pH des solutions de sols à 20 cm et à 70 cm sont classées pour chaque placette par tranche de pH. De même que pour les précipitations sous couvert forestier, une classification en terme d'acidité des solutions de sols des placettes peut être réalisée. Il apparaît ainsi que les solutions de sols des placette EPC 08 et SP 57 sont caractérisées par des pH acides (compris entre pH 4 et 5) tant à 20 cm qu'à 70 cm. Dans le cas de la placette EPC 87 et d'une certaine manière de la placette HET 30 (seulement une dizaine d'échantillons de solutions de sols à 20 cm et à 70 cm a pu être prélevée sur la période 1993 - 1995, du fait de problèmes techniques), les pH des solutions de sols sont relativement acides à 20 cm (pH compris majoritairement entre 4.5 et 5) et moins acides à 70 cm (pH compris entre 4.5 et 6). Enfin les solutions de sols, à 20 cm comme à 70 cm, sont légèrement basiques pour la placette EPC 63 (pH compris entre 6 et 7 principalement), voire basiques bien tamponnées pour la placette SP 05 (pH compris entre 6.5 et 8).

Tableau 43 : Abondance des pH des solutions de sols à 20 cm, selon le pH (données mensuelles de 1993 à 1995)

Placette	SO 20				
	4 < pH ≤ 4.5	4.5 < pH ≤ 5	5 < pH ≤ 6	6 < pH ≤ 7	7 < pH ≤ 8
EPC 08	65%	25%	3%	0%	0%
SP 57	10%	70%	18%	0%	3%
EPC 87	0%	91%	0%	6%	3%
HET 30	10%	60%	10%	20%	0%
EPC 63	0%	0%	25%	75%	0%
SP 05	0%	0%	0%	48%	52%

Tableau 44 : Abondance des pH des solutions de sols à 70 cm, selon le pH (données mensuelles de 1993 à 1995)

Placette	SO 70				
	4 < pH ≤ 4.5	4.5 < pH ≤ 5	5 < pH ≤ 6	6 < pH ≤ 7	7 < pH ≤ 8
EPC 08	19%	81%	0%	0%	0%
SP 57	8%	88%	5%	0%	0%
EPC 87	0%	49%	46%	6%	0%
HET 30	0%	22%	67%	0%	11%
EPC 63	0%	0%	0%	98%	3%
SP 05	0%	0%	0%	3%	97%

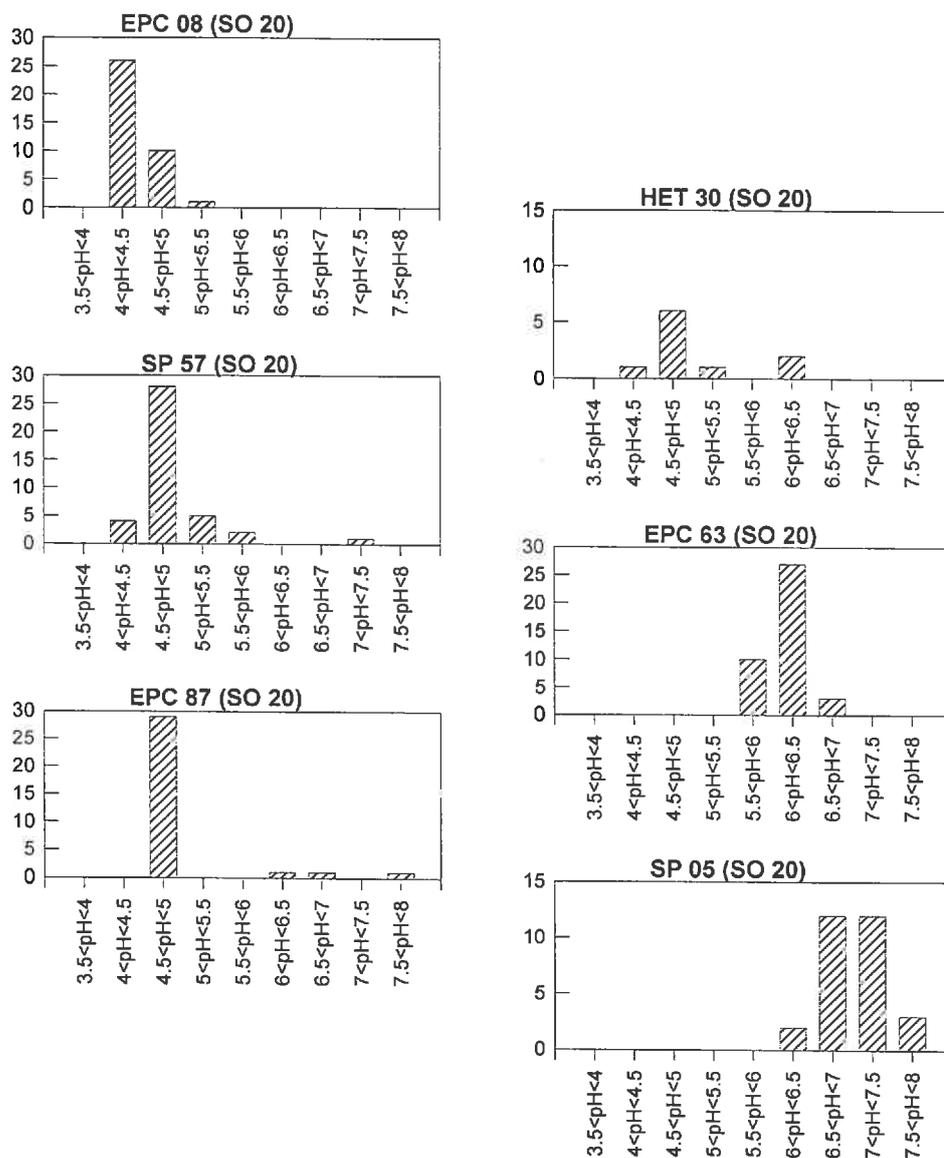


Figure 89 : Histogrammes de distribution du pH des solutions de sols à 20 cm des 6 placettes de niveau 3 (données mensuelles de 1993 à 1995)

5.1.2.2.3. Classification des placettes

Les résultats précédents concernant la pluviosité et le pH des précipitations sous couvert forestier et des solutions de sols, sont regroupés de manière qualitative dans le Tableau 45. Les placettes EPC 08 et SP 57 sont caractérisées par une pluviosité moyenne et par des précipitations sous couvert forestier et des solutions de sols acides. La placette SP 05 à l'opposé est caractérisée par une faible pluviosité et par des précipitations sous couvert forestier et des solutions de sols basiques. Les 4 autres placettes (EPC 87, EPC 63, PM 40 et HET 30), sont caractérisées par une pluviosité variable et par des précipitations sous couvert forestier neutres et des solutions de sols acides, neutres et basiques.

Tableau 45 : Pluviosités et caractère acide, neutre ou basique des précipitations sous couvert forestier et des solutions de sols

Placette	Pluviosité	Précipitations (sous couvert)	Solutions de sols (20 cm)	Solutions de sols (70 cm)
EPC 08	moyenne	acides	très acides	acides
SP 57	moyenne	acides	acides	acides
EPC 87	moyenne	neutres	acides	acides ou neutres
HET 30	forte	acides ou neutres	acides	neutres
PM 40	faible	neutres	-	-
EPC 63	faible	neutres	neutres ou basiques	basiques
SP 05	faible	basiques	basiques ou très basiques	très basiques

Caractère très acide : $pH \leq 4.5$, acide : $4.5 < pH \leq 5$, neutre : $5 < pH \leq 6$, basique : $6 < pH \leq 7$ et très basique : $pH > 7$

5.1.3. PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS

5.1.3.1. Prélèvements dans le cadre du sous réseau CATAENAT

Les protocoles détaillés se trouvent dans le manuel de référence N° 3 pour le fonctionnement du sous réseau CATAENAT (ONF, 1993).

5.1.3.1.1. Mesure de la pluviosité hors et sous couvert forestier

La mesure de la pluviosité (quantité d'eau tombée sur une période donnée, en mm) hors couvert forestier est réalisée au moyen d'un pluviomètre à lecture directe (standard Météo France). La pluviosité sous couvert forestier est mesurée à l'aide de gouttières de 2 m, ayant une surface totale spécifique de 0.85 m². En hiver, et dans les sites de montagne enneigés, ces pluviosités sont évaluées respectivement avec des totaliseurs et des bacs à neige (6 répartis tous les 4 mètres) contenant des sacs en polyéthylène.

5.1.3.1.2. Prélèvements des précipitations et des solutions de sols

Les précipitations hors couvert forestier sont échantillonnées à l'aide de collecteurs à ouverture automatique (EPC 63 et PM 40) ou à l'aide de 2 jauges d'Owen (EPC 08, EPC 87, HET 30, SP 05 et SP 57). Dans le premier cas, seule la pluie est collectée alors que dans le deuxième cas les dépôts occultes (brouillard, givre, gelée blanche) sont aussi pris en compte. Les précipitations sous couvert forestier sont collectées à l'aide de 3 gouttières.

Les solutions de sols à 20 et 70 cm de profondeur sont collectées avec un système de dépression appliqué à des bougies en céramique sous 0.5 bar de pression. L'eau ainsi échantillonnée correspond principalement à l'eau accessible par les arbres. La placette HET 30 est équipée, du fait de sa forte pierrosité, d'un système de plaques lysimétriques sans dépression.

5.1.3.1.3. Fréquence de prélèvement

Chaque année civile est divisée en 13 périodes de 4 semaines (une année correspond alors à 364 jours). L'échantillonnage dans le cadre du sous réseau CATAENAT se fait chaque semaine, en principe le mercredi. A la fin de chaque période, les échantillons des 4 semaines sont envoyés au Laboratoire Wolff-Environnement à Evry. Un échantillon mensuel est alors préparé en vue de l'analyse chimique, en mélangeant les 4 échantillons hebdomadaires en fonction des quantités d'eau précipitée ou écoulée pour les précipitations et les solutions de sols respectivement.

5.1.3.2. Prélèvements particuliers dans le cadre de cette thèse

Des flacons de 1 litre en polyéthylène haute densité, de forme rectangulaire, avec double bouchon ont été utilisés pour les prélèvements supplémentaires nécessaires à cette étude. Des colis diligo comportant 4 flacons protégés par du film à bulles d'air ont été distribués à chaque responsable des 7 placettes concernées, pour l'envoi des échantillons au Laboratoire de Géochimie des Eaux : en moyenne, les échantillons ont été acheminés en deux jours à partir de la date de prélèvement et il n'y a pas eu de problème lié à l'étanchéité des flacons.

La fréquence de prélèvement choisie est de une fois par période de 4 semaines. Le premier mercredi de chaque période, les quantités d'eaux de pluies et de solutions de sols restant après le prélèvement pour les analyses de routine effectuées par le Laboratoire Wolff-Environnement, sont prélevées et envoyées immédiatement par la poste au Centre de Géochimie de la Surface (C.G.S.) à

Strasbourg. Afin de prendre en compte les effets saisonniers dans cette étude, les prélèvements se sont étalés sur une année. Ainsi 13 prélèvements par placette ont eu lieu de juin 1996 à mai 1997.

Lors d'une campagne de prélèvement (septembre 1996), quelques eaux de ruisseaux et de sources ont été prélevées à proximité des placettes DOU 71, EPC 63, EPC 87 et HET 30 par Jean Paul Party. A cette même période, une eau de pluie et une eau de ruisseau ont aussi été prélevées dans les Vosges (bassin versant du Ringelbach).

5.1.4. RECAPITULATIF DES ECHANTILLONS PRELEVES DANS LE CADRE DE CETTE THESE

Les échantillons prélevés par le personnel de l'ONF entre juin 1996 et mai 1997, sont répertoriés dans le Tableau 46 en fonction de la date de prélèvement, de la placette et du type d'eau, avec leur numéro de laboratoire correspondant. Les échantillons en italique correspondent à des quantités d'eau inférieures à 100 - 150 ml.

Tableau 46 : Récapitulatif des échantillons prélevés de juin 1996 à mai 1997 (indexés avec leur numéro de Laboratoire). Les tirets correspondent à une quantité d'eau tombée ou écoulée trop faible, voire nulle, pour avoir fait l'objet d'un prélèvement. Les numéros en italique correspondent aux échantillons dont le volume d'eau était inférieur à 100 - 150 ml

Placette	Type d'eau	Date de prélèvement												
		26/06/96	24/07/96	21/08/96	18/09/96	16/10/96	13/11/96	11/12/96	08/01/97	05/02/97	05/03/97	02/04/97	30/04/97	28/05/97
SP 05	PLHC	960510	-	-	-	-	960950	-	970090	-	-	-	970291	-
	PLSC	960511	-	960652	960736	960784	960951	-	970091	-	-	-	970292	970478
	SO 20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SO 70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EPC 08	PLHC	960499	-	960643	960711	-	960936	961038	-	970137	970164	-	970293	-
	PLSC	960500	-	960644	960712	-	960937	961039	-	970138	970165	970231	970294	970479
	SO 20	-	-	-	960713	960769	960938	961040	-	-	970166	970232	-	970480
	SO 70	-	-	960645	960714	960770	960939	961041	-	-	970167	970233	970295	970481
HET 30	PLHC	960501	-	960653	960715	960771	960944	961042	970092	-	-	-	970296	-
	PLSC	960502	-	960654	960716	960772	960945	961043	970093	-	-	-	970297	970482
	SO 20	960503	-	960655	960717	960773	960946	961044	-	-	-	-	-	-
	SO 70	-	-	-	-	960774	960947	961045	-	-	-	-	-	-
PM 40	PLHC	960504	-	-	-	-	960948	-	970106	-	-	-	970298	-
	PLSC	960505	-	960647	960718	960775	960949	961046	970107	970139	-	-	970299	-
SP 57	PLHC	960506	-	-	-	960776	960940	-	970094	970140	970168	970234	970300	970483
	PLSC	960507	-	960646	960719	960777	960941	-	970095	970141	970169	970235	970301	970484
	SO 20	-	-	-	-	-	960942	-	-	-	-	-	-	-
	SO 70	-	960604	-	-	-	960943	961047	-	970144	970170	970236	-	-
EPC 63	PLHC	960512	960605	960648	-	960778	960952	-	970108	-	-	-	970302	-
	PLSC	960513	960606	960649	-	960779	960953	-	970109	970143	970171	-	970303	-
	SO 20	-	960607	-	-	960780	-	-	-	970142	970172	970237	-	-
	SO 70	960514	960608	-	-	-	-	961052	970110	-	970173	970238	-	-
EPC 87	PLHC	960508	-	960650	-	-	960954	961048	970096	-	-	-	970304	-
	PLSC	960509	-	960651	-	960783	960955	961049	970097	-	970174	-	970305	970485
	SO 20	-	-	-	-	-	960956	961050	-	-	970175	-	-	970486
	SO 70	-	-	-	-	-	960957	961051	-	-	970176	-	-	970487

Au total, 162 échantillons ont été prélevés par le personnel de l'ONF entre le 26 juin 1996 et le 28 mai 1997, dont 46 précipitations hors couvert (PLHC), 65 précipitations sous couvert forestier

(PLSC), 23 solutions de sols à 20 cm (SO 20) et 28 solutions de sols à 70 cm (SO 70), soit un total de 111 précipitations et 51 solutions de sols (Tableau 47).

Tableau 47 : Nombre d'échantillons prélevés de juin 1996 à mai 1997, par placette et type d'eau

Placette	Type d'eau			Total
	PLHC	PLSC	SO 20 SO 70	
EPC 08	8	10	7 9	34
EPC 63	7	9	5 6	27
EPC 87	6	9	4 4	23
HET 30	8	9	6 3	26
PM 40	4	9	- -	13
SP 05	4	8	0 0	12
SP 57	9	11	1 6	27
Total	46	65	23 28	162

9 échantillons supplémentaires ont aussi été prélevés en septembre 1996 : 6 ruisseaux (R), 2 sources (S1 et S2) et 1 pluie hors couvert forestier. Leur nom ainsi que leur numéro de laboratoire sont les suivants :

EPC 87 S1 : 960781
 EPC 87 S2 : 960782
 EPC 87 R : 960724
 EPC 63 R : 960721
 DOU 71 R : 960722

EPC 71 R : 960723
 HET 30 R : 960720
 Ringel. R : 960725
 Ringel. PLHC : 960726

5.2. ANALYSE CHIMIQUE

Les analyses chimiques ont été effectuées au C.G.S., dans le Laboratoire de Géochimie de Eaux pour les analyses des éléments majeurs, du carbone organique dissous (COD), du pH, de l'alcalinité, de l'acidité faible et du caractère hydrophobe ou hydrophile du COD, ainsi qu'au Laboratoire de Spectrochimie pour les éléments traces (aluminium, fer et manganèse).

Pour certains échantillons, du fait d'un manque de quantité d'échantillon, les analyses n'ont pas été réalisées dans leur totalité. En général, les analyses du pH, carbone organique dissous, de l'ammonium, de l'acide orthosilicique, de l'aluminium, du manganèse, de l'alcalinité et de l'acidité faible ont été effectuées en priorité. Les échantillons dont l'analyse chimique est incomplète sont au nombre de 9 (numéro d'échantillon en italique dans le Tableau 46).

5.2.1. FILTRATION ET CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS

Les échantillons (précipitations, solutions de sols, ruisseaux et sources) sont filtrés dès leur arrivée au Laboratoire, avec des filtres en acétate de cellulose (Millipore), de porosité 0.45 µm, préalablement rincés avec de l'eau déionisée UHP (conductivité d'environ 0.06 µS/cm). En attendant d'être analysés, les échantillons sont conservés à 4°C à l'abri de la lumière. D'une manière générale, les analyses chimiques ont été effectuées dans le mois qui a suivi le prélèvement.

5.2.2. ELEMENTS MAJEURS

Les solutions étalons ont été préparées à partir de produits supra purs et d'eau déionisée UHP. Entre 4 à 6 étalons ont été utilisés pour établir les courbes d'étalonnage pour chaque élément. Une extrapolation cubique des courbes d'étalonnage a permis de calculer les concentrations des échantillons en tenant compte de la dérive dans le temps de l'appareil. En effet chaque série

d'échantillons (10 à 15 échantillons) étaient encadrée par des étalons dans la procédure d'analyse afin de contrôler une dérive éventuelle des appareils. Enfin chaque analyse a été doublée quand cela était possible (quantité d'échantillon supérieure à 100-150 ml) et les résultats correspondent à la moyenne arithmétique des deux mesures effectuées.

Un tableau (48) de synthèse concernant l'étalonnage, les limites de détection, la répétabilité et l'incertitude pour chaque élément majeur, est présenté au paragraphe 5.2.2.4 (voir aussi Krempp 1988).

5.2.2.1. Alcalins et alcalino-terreux

Les teneurs en sodium (Na), potassium (K), magnésium (Mg) et calcium (Ca) ont été déterminées par spectrométrie d'absorption atomique flamme (Hitachi Z-8200). L'ajout de lanthane (1 ml de solution à 5 % pour 10 ml d'échantillon ou d'étalon) est nécessaire pour analyser les teneurs en Mg et Ca, du fait des nombreuses interférences chimiques existantes pour ces deux éléments.

L'échantillon est d'abord nébulisé (chambre de nébulisation), puis atomisé dans une flamme air/acétylène (2300°C). Les atomes de l'élément à analyser absorbent alors le rayonnement émis par une lampe à cathode creuse de ce même élément. L'absorbance mesurée, à une longueur d'onde spécifique et caractéristique du rayonnement lumineux émis par la lampe, est proportionnelle à la concentration en élément (loi de Beer-Lambert).

5.2.2.2. Anions inorganiques

Les concentrations en chlorure (Cl), nitrate (NO₃), sulfate (SO₄) et phosphate (PO₄) ont été mesurées par chromatographie ionique (Dionex 4000 i).

Les anions sont retenus, selon leur affinité, sur une colonne de résine anionique (AS 11) et élués ensuite au moyen d'un gradient en soude, les temps de rétention étant caractéristiques de chaque anion et la surface des pics proportionnelle à la concentration.

5.2.2.3. Acide orthosilicique et ammonium

L'acide orthosilicique (Si(OH)₄) et l'ammonium (NH₄) ont été analysés par colorimétrie (Technicon auto analyseur II).

Ces deux espèces chimiques peuvent former des complexes colorés stables : l'acide orthosilicique donne un complexe de couleur jaune en présence de molybdate et d'ammonium, qui devient bleu après réduction avec du fer II, et l'ammonium réagit, en milieu alcalin, avec le salicylate et le chlore pour former un complexe de couleur bleu. L'absorbance est finalement mesurée (longueur d'onde de 660 nm) et la concentration déduite en utilisant la loi de Beer-Lambert.

5.2.2.4. Récapitulatif

Dans le tableau 48, les paramètres comme le nombre d'étalons, la concentration de l'étalon le plus dilué, la concentration de l'étalon le plus concentré, la limite de détection, la répétabilité et l'incertitude sont répertoriés pour chaque élément majeur.

Tableau 48 : Paramètres de l'étalonnage, limites de détection, reproductibilités et incertitudes pour l'analyse des éléments majeurs

Technique	Élément analysé	Nombre d'étalons	Etalon le plus dilué (mmol/l)	Etalon le plus concentré (mmol/l)	Limite de détection (mmol/l)	Répétabilité (mmol/l)	Incertitude
Absorption atomique	Na	5	0.010	0.200	< 0.001	< 0.0015	5%
	K	5	0.008	0.160	< 0.001	< 0.0015	5%
	Mg	5	0.008	0.100	< 0.001	< 0.001	5%
	Ca	4	0.050	0.300	< 0.001	< 0.001	5%
Chromatographie ionique	Cl	5	0.010	0.200	< 0.001	< 0.003	5%
	NO ₃	5	0.008	0.160	< 0.001	< 0.0015	5%
	SO ₄	5	0.010	0.200	< 0.001	< 0.003	5%
	PO ₄	5	0.008	0.160	< 0.001	< 0.0015	5%
Colorimétrie	NH ₄	5	0.008	0.160	< 0.001	< 0.0015	1%
	Si(OH) ₄	6	0.010	0.300	< 0.001	< 0.0015	1%

5.2.3. ELEMENTS TRACES

Les teneurs en aluminium (Al), fer (Fe) et manganèse (Mn) ont été déterminées par spectrométrie d'émission atomique à torche à plasma (ARL 35 000 c) (Voir Samuel et al., 1985).

L'échantillon est nébulisé, puis atomisé dans une torche à plasma d'argon (environ 10000°C). A cette température, les atomes sont à l'état excité et émettent un rayonnement spécifique. Un monochromateur permet de séparer ce rayonnement pour chaque élément et un détecteur permet de relier l'intensité du rayonnement à la concentration en élément dans l'échantillon.

Tableau 49 : Paramètres de l'étalonnage, limites de détection et incertitudes pour l'analyse des éléments traces

Technique	Élément analysé	Nombre d'étalons	Etalon concentré	Limite de détection	Incertitude
Emission atomique	Al	1	1 ppm	50 ppb	10%
	Fe	1	1 ppm	10 ppb	10%
	Mn	1	1 ppm	0.2 ppb	10%

5.2.4. CARBONE ORGANIQUE DISSOUS

Le carbone organique est mesuré avec un analyseur (Shimadzu TOC 5000). Les étalons, au nombre de trois, sont préparés à partir d'une solution mère à 1000 ppm en carbone organique (hydrogénophthalate de potassium supra pur) et d'eau UHP. La courbe d'étalonnage est extrapolée à une droite (régression linéaire).

Après acidification avec HCl 2N, l'échantillon est dégazé pendant 12 minutes afin d'éliminer le carbone inorganique. Une combustion catalytique à 680°C, permet de transformer le carbone organique en dioxyde de carbone. La quantité de CO₂ est finalement mesurée par un détecteur à infrarouge non dispersif. Chaque analyse est constituée de 3 à 5 déterminations et deux analyses consécutives dans des tubes différents sont réalisées pour chaque échantillon. La répétabilité de l'analyse est alors de 2% environ.

Tableau 50 : Paramètres d'étalonnage, limite de détection, répétabilité et incertitude pour l'analyse du COD

Élément analysé	Nombre d'étalons	Etalon le plus dilué	Etalon le plus concentré	Limite de détection	Répétabilité	Incertitude
COD	3	1 ppm	5 ppm	0.14 ppm	2%	5%

5.2.5. pH ET CONDUCTIVITE

Le pH-mètre (Mettler DL 40) est étalonné avec deux solutions tampons NBS (National Bureau of Standard) dont les pH certifiés sont 4.01 et 6.87 à 25°C. L'électrode utilisée est une électrode de verre combinée Mettler HA405-DXK. Le pH des échantillons est mesuré après une stabilisation de l'électrode de 10 minutes. Les pH de chaque série d'échantillon sont mesurés deux fois et la moyenne arithmétique des valeurs est prise comme résultat final.

La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre Consort K 511. Deux solutions standard (84 et 1413 µS/cm à 25°C) permettent d'étalonner l'appareil et de calculer la conductivité des échantillons à 25°C.

5.2.6. ALCALINITE ET ACIDITE FAIBLE

Le titrage de l'alcalinité et de l'acidité faible des échantillons naturels a fait l'objet d'une mise au point méthodologique, dont les détails sont décrits dans le chapitre 3. Dans ce paragraphe, seuls les paramètres importants sont rappelés.

Les titrages potentiométriques de l'alcalinité et de l'acidité faible des échantillons sont réalisés au moyen d'un titrateur automatisé (Metrohm Titrino 716) et d'une électrode de pH combinée Orion

Ross. La température est maintenue constante à 25 °C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) et la force ionique est ajustée à 0.1 N avec du KCl supra pur.

L'échantillon (50 ml + 0.3728 g de KCl) est titré d'abord par un acide fort (HCl 0.008 N) jusqu'à pH 3. L'alcalinité est alors calculée par la méthode de Gran (linéarisation de la fonction de Gran entre pH 3 et 4). L'échantillon est ensuite dégazé pendant 5 à 10 minutes avec de l'azote, afin d'éliminer l'acide carbonique. Enfin, l'échantillon est titré en retour par une base forte (NaOH 0.016 N) sous azote, jusqu'à pH 11. L'acidité forte et l'acidité totale sont alors déterminées à l'aide de la méthode de Gran : la linéarisation de la première fonction de Gran (avant le virage) entre pH 3 et 3.5 permet de calculer l'acidité forte, et la linéarisation de la deuxième fonction de Gran (après le virage) entre pH 10.5 et 11, l'acidité totale. L'acidité faible est finalement obtenue par la différence entre ces deux acidités.

3 titrages ont été effectués, sauf quand la quantité d'échantillon était insuffisante, afin d'évaluer la répétabilité de la méthode pour les échantillons naturels. Celle-ci est typiquement comprise entre 0 et 5 $\mu\text{eq/l}$ pour l'alcalinité, et entre 0 et 25 $\mu\text{eq/l}$ pour l'acidité faible. Des blancs (50 ml d'eau UHP + 0.3728 g de KCl) ont aussi été réalisés régulièrement, dans le but de contrôler la pureté des réactifs, et plus particulièrement la contamination de la soude par les carbonates.

5.2.7. HYDROPHOBICITE ET HYDROPHILICITE

La méthode de séparation sur résines hydrophobes des échantillons naturels a fait aussi l'objet d'une mise au point dont les paramètres sont détaillés dans le chapitre 4. Dans ce paragraphe, seules les données importantes sont rappelées.

Les résines hydrophobes de type XAD permettent de séparer la matière organique dissoute en deux fractions : les molécules retenues sur la résines sont dites hydrophobes, et celles non retenues hydrophiles.

Environ 250 ml d'échantillon (COD > 5 ppm) acidifié à pH 2 avec de l'acide chlorhydrique supra pur, est élué au moyen d'une pompe péristaltique, à travers une colonne en verre contenant environ 7 ml de résine XAD-8. La fraction sortant de la colonne a perdu sa couleur initiale jaune, elle correspond aux molécules dites hydrophiles. 40 ml de soude 0.1 N (préparée à partir d'une solution BdH 1 N) sont ensuite élués, ce qui permet de désorber les acides hydrophobes de la résine. Enfin 20 ml d'eau UHP puis 20 ml d'acide chlorhydrique 0.1 N (préparé à partir d'une solution Titrimorm 1 N) sont élués, afin de désorber complètement les autres molécules. Les 4 fractions ainsi recueillies sont analysées en COD et les pourcentages de molécules hydrophobes et hydrophiles ainsi que des acides hydrophobes sont calculés.

Pour chaque séparation, deux échantillons et un blanc (eau UHP acidifiée) sont réalisés pour contrôler les fluctuations parfois importantes du blanc. Entre chaque séparation, environ 2 l d'eau UHP sont élués pour nettoyer les résines. La moyenne des blancs pour chaque fraction est de 2.4 ± 0.6 ppm (NaOH 0.1 N), 1.6 ± 0.3 ppm (H_2O) et 0.5 ± 0.2 ppm (HCl 0.1 N).

5.2.8. LABORATOIRE WOLFF-ENVIRONNEMENT

Le Laboratoire Wolff-Environnement utilise des méthodes normalisées (AFNOR et ISO) pour analyser les échantillons provenant du sous réseau CATAENAT. En fait, les méthodes employées pour déterminer le pH, le carbone organique dissous et les concentrations en éléments majeurs et traces sont similaires entre le Laboratoire Wolff-Environnement et Les Laboratoires du Centre de Géochimie de la surface, ce qui permet de comparer les résultats obtenus par ces deux Laboratoires. Cependant ceci n'est pas valable pour la détermination de l'alcalinité. Enfin les analyses de carbone organique dissous ne sont pas effectuées sur les précipitations hors et sous couvert forestier par le Laboratoire Wolff-Environnement. En conclusion seuls les teneurs en éléments majeurs et traces, le pH et le COD (des solutions de sols) peuvent être utilisés pour comparer les données mensuelles des années 1993, 1994 et 1995 avec les données acquises entre juin 1996 et mai 1997 dans le cadre de cette thèse.

CHAPITRE 6

CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DES PRECIPITATIONS, HORS ET SOUS COUVERT FORESTIER, ET DES SOLUTIONS DE SOLS DU TERRITOIRE FRANÇAIS

La comparaison, quand elle est possible, entre les données acquises de 1993 à 1995 et de juin 1996 à mai 1997 permet de se rendre compte que les placettes sélectionnées n'ont pas subies de changements majeurs, du point de vue de leurs compositions chimiques. Par ailleurs, ces placettes sont bien caractérisées par des précipitations et des solutions de sols de nature différente, tant en ce qui concerne les composés majeurs que les traces, la matière organique et les paramètres physico-chimiques.

Les résultats d'analyse obtenus sur les échantillons de précipitations et de solutions de sols prélevés entre juin 1996 et mai 1997 dans le cadre du réseau RENECOFOR sont présentés dans ce chapitre. La distribution relative des éléments majeurs (cations et anions) est illustrée par des diagrammes ternaires. Les variations en aluminium, fer et manganèse ainsi que la spéciation pour deux de ces éléments sont étudiées. La nature hydrophobe et hydrophile de la matière organique, ainsi que les variations des teneurs en carbone organique dissous font aussi l'objet d'un paragraphe. Enfin un rapide exposé des variations des valeurs des pH et de l'alcalinité est réalisé, les relations existantes entre les paramètres tels que la concentration en COD, Al, le pH et l'alcalinité étant détaillées dans le chapitre 7.

6.1. COMPOSITION CHIMIQUE DES SOLUTIONS : ELEMENTS MAJEURS

Des diagrammes ternaires ont été tracés pour chacune des 7 placettes du réseau RENECOFOR, dans le but de déterminer, d'une part les cations prépondérants, et d'autre part les anions associés à ces cations, pour chaque type d'eau. Un premier type de diagramme ternaire a été réalisé afin de différencier les proportions relatives entre les cations alcalins (Na et K), les alcalino-terreux (Mg et Ca) et les cations acides (H, Al et NH_4). Un autre type de diagramme a été effectué en séparant les cations acides en deux catégories : les cations d'acides faibles (NH_4 et Al) et les protons caractérisant l'acidité libre des échantillons, le troisième pôle du diagramme étant les cations de type basique (Na, K, Mg et Ca). Pour les anions, un premier type de diagramme permet de caractériser les

échantillons selon leur origine avec les anions forts naturels (Cl), les anions forts anthropiques (NO₃ et SO₄) et les anions faibles tels que les bicarbonates et les anions organiques (HCO₃ + ORG). Enfin un dernier type de diagramme a été effectué pour séparer les anions forts (Cl, NO₃ et SO₄) des anions compris dans l'alcalinité (Alc. + H) et des anions restant non titrés (CB).

Les placettes peuvent être alors regroupées en fonction de la répartition des précipitations dans les diagrammes ternaires : EPC 08 avec SP 57, EPC 87 avec EPC 63, HET 30 avec PM 40 et enfin SP 05.

D'une manière générale, les précipitations de chaque placette, et plus particulièrement les précipitations hors couvert forestier, sont caractérisées par une prépondérance d'un type d'anion (nitrates et sulfates principalement) et par une diversité importante et très variable de cations dominants. Par contre, les solutions de sols à 20 et 70 cm ont une composition chimique pratiquement constante dans le temps, en cations comme en anions.

6.1.1. EPC 08 ET SP 57

Les diagrammes ternaires des cations (Figure 90, a et b) montrent que les précipitations hors couvert forestier des placettes EPC 08 et SP 57 sont principalement dominées par l'ion ammonium (20 à 70 %) ou les cations basiques (10 à 70 %), l'acidité étant variable (0 à 40 %). La proportion entre les alcalins et les alcalino-terreux est quasi identique. Les précipitations sous couvert forestier ont des compositions relativement similaires, largement dominées par les cations basiques (50 à 90 %). Cependant l'équilibre entre les alcalins et les alcalino-terreux est rompu au profit des alcalins (20 à 70 % contre 10 à 50 %). L'acidité est peu importante (0 à 20 %) et l'ion ammonium est moins abondant (0 à 50 %). Ainsi, les précipitations hors couvert forestier s'enrichissent particulièrement en cations alcalins, et surtout en potassium, au contact avec les feuilles ou les aiguilles des arbres, et perdent leur caractère dominant acide et surtout ammoniacé.

Les solutions de sols à 20 et 70 cm des deux placettes se comportent exactement de la même manière. Les solutions de sols de la placette EPC 08 sont cependant légèrement plus acides et alumineuses (50-60%) que celles de la placette SP 57 (30 à 60 %). De plus les solutions de sols de la placette EPC 08 ont une proportion plus importante d'alcalins que d'alcalino-terreux que celles de la placette SP 57 (25 à 35 % contre 10 à 20 %). Enfin les solutions à 20 cm sont généralement plus acides qu'à 70 cm, et moins riches en alcalins.

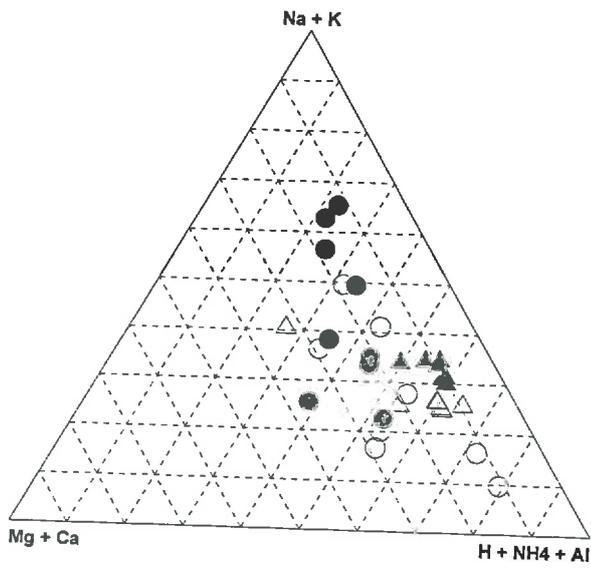
Les précipitations et les solutions de sols sont enfin caractérisées par une proportion importante de nitrates et de sulfates (55 à 90 %), et il est souvent difficile de séparer les précipitations hors et sous couvert, leur compositions étant très semblables. Il en est de même pour les solutions de sols, où les nitrates et les sulfates représentent environ 60 à 90 % des anions (Figure 90, c). La proportion des chlorures dans les précipitations et les solutions de sols varie entre 10 et 40 % en général. Enfin la composante en bicarbonates et anions organiques est peu importante, excepté pour les précipitations sous couvert forestier où elle peut représenter jusqu'à 50 % des anions, et pour quelques solutions de sols à 20 cm riches en matière organique.

6.1.2. EPC 63 ET EPC 87

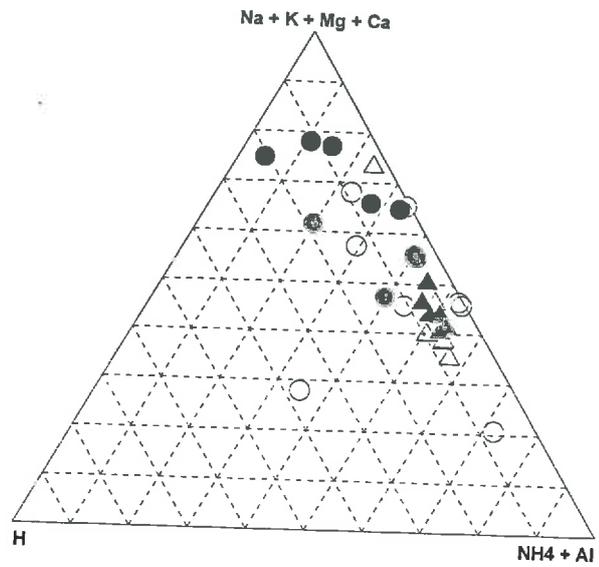
Les précipitations hors couvert forestier des placettes EPC 63 et EPC 87 sont en proportion moins acides (0 à 30 %) et moins ammoniacées (20 à 60 %) que celles des placettes EPC 08 et SP 57 (Figure 91, a et b). Elles sont relativement bien équilibrées en cations alcalins et alcalino-terreux. Les précipitations sous couvert forestier sont enrichies en alcalins surtout pour la placette EPC 87 et légèrement en alcalins et alcalino-terreux pour la placette EPC 63. Dans les deux cas, les cations basiques sont largement dominants, représentant 50 à 95 % du total des cations, alors que l'acidité reste faible (0 à 20 %) et la proportion en ion ammonium est en baisse, de l'ordre de 5 à 35 %.

Les solutions de sols de ces deux placettes sont relativement différentes car celles de la placette EPC 63 sont basiques et celles de la placette EPC 87 acides. Cependant les solutions de sols des deux placettes sont légèrement plus alcalines à 70 cm qu'à 20 cm, celles de la placette EPC 63 sont riches en alcalino-terreux. Enfin pour la placette EPC 87, les solutions de sols sont caractérisées par une proportion assez importante d'aluminium (30 à 40 %), une faible proportion de protons (< 10 %), qui diminue avec la profondeur, et une faible proportion d'alcalino-terreux, constante à 20 cm et 70 cm (20 %).

a) EPC 08



b) EPC 08



c) EPC 08

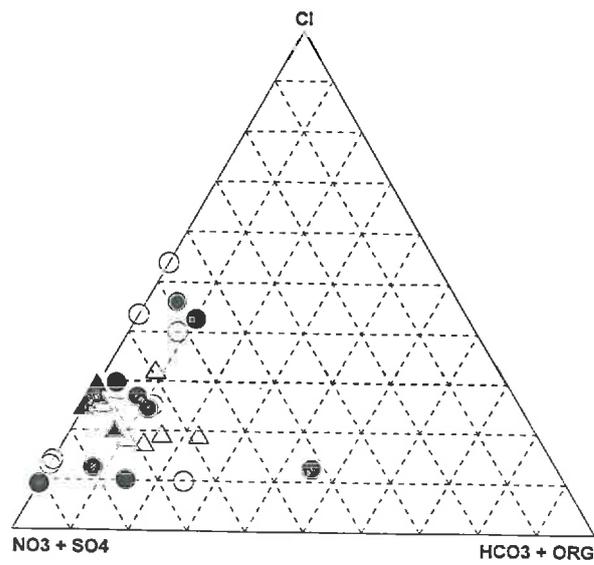
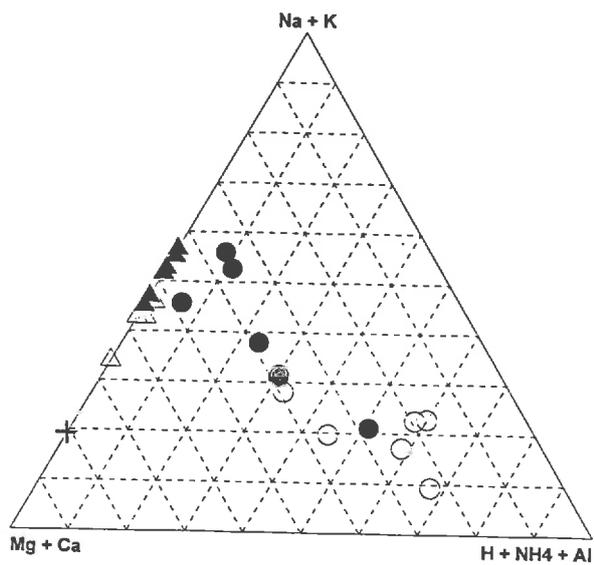
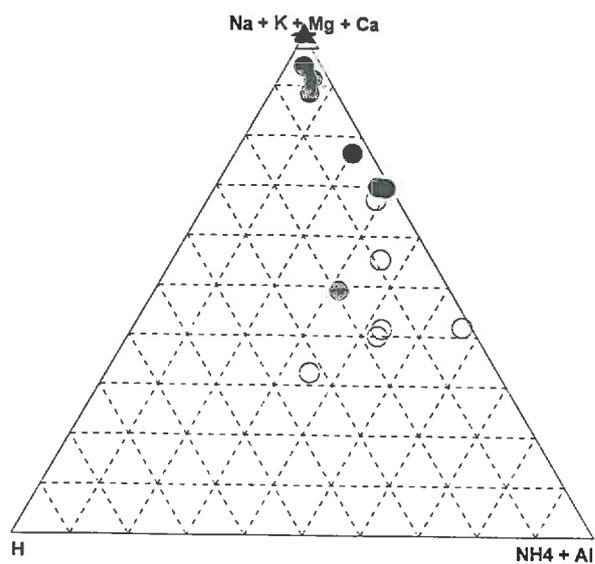


Figure 90 : Diagrammes ternaires, placette EPC 08
 Légende : ○ PLHC, ● PLSC, △ SO 20, ▲ SO 70

a) EPC 63



b) EPC 63



c) EPC 63

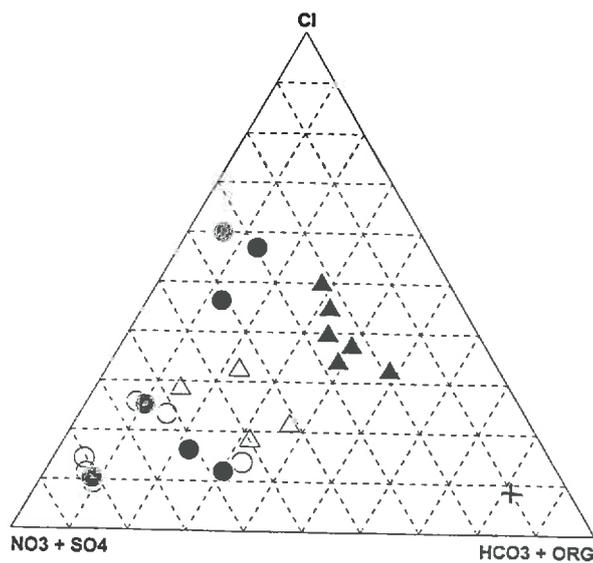


Figure 91 : Diagrammes ternaires, placette EPC 63
 Légende : ○ PLHC, ● PLSC, △ SO 20, ▲ SO 70 et + R

Les ruisseaux et les sources prélevés à proximité des placettes sont caractérisés, pour la placette EPC 63, par une dominance de cations alcalino-terreux (80%), et pour la placette EPC 87 par une prépondérance de cations alcalins (60 à 80 %). Dans tous les cas ces échantillons présentent une acidité nulle.

En ce qui concerne les anions (Figure 91, c), les précipitations hors et sous couvert forestier sont caractérisées par une proportion en nitrates et sulfates variable mais souvent importante (20 à 80 %). Cependant un léger enrichissement en chlorures peut être observé pour les précipitations sous couvert forestier.

Les solutions de sols de la placette EPC 87 sont par contre peu riches en nitrates et sulfates (20 à 30 %), l'anion dominant étant le chlorure (60 à 70 %). Pour la placette EPC 63, une relativement importante proportion de nitrates et sulfates caractérise les solutions de sols à 20 cm (50 à 70 %), diminuant à 70 cm (20 à 30 %) au profit des chlorures. La proportion en bicarbonates augmente légèrement avec la profondeur, alors que la présence d'anions organiques n'est pas vraiment marquée.

Enfin les ruisseaux et les sources prélevées à proximité de la placette EPC 87 sont dominées par les chlorures (50%) avec un quantité non négligeable de carbonates (25 à 40%). A l'opposé, le ruisseau prélevé près de la placette EPC 63 est à 90 % constitué par des bicarbonates et à 10 % par des chlorures.

6.1.3. PM 40 ET HET 30

Les précipitations hors couvert forestier des placettes PM 40 et HET 30 ont des caractéristiques semblables. Elles sont dominées autant par les protons que par l'ammonium (30 à 80 % au total), en proportions égales (Figure 92, a et b). De plus les proportions des cations alcalins et des cations alcalino-terreux sont équilibrées (entre 10 à 40 % pour chaque catégorie). Les précipitations sous couvert forestier sont par contre beaucoup moins acides (5 à 20 %) et ammoniacées (0 à 20 %) et restent équilibrées en alcalins et alcalino-terreux (30 à 60%), les cations basiques représentant entre 60 et 95 % des cations. Ainsi les précipitations sous couvert forestier ne s'enrichissent pas uniquement en alcalins comme c'est le cas des autres placettes (EPC 08, SP 57, EPC 87 et EPC 63), mais elles s'enrichissent simultanément en alcalins et alcalino-terreux.

Les solutions de sols de la placette HET 30 sont un peu acides, surtout à 20 cm (15 à 50 %) et sont caractérisées par une proportion légèrement plus importante en alcalino-terreux qu'en alcalins, ceci étant vrai à 20 et 70 cm. Enfin le ruisseau prélevé à proximité n'est pas acide et il est équilibré entre les cations alcalins et alcalino-terreux.

Les précipitations hors couvert forestier de ces placettes sont caractérisées par une faible proportion de bicarbonates et d'anions organiques, et parfois par une très forte proportion en nitrates et sulfates (30 à 95 %) (Figure 92, c et d). Les précipitations sous couvert forestier semblent s'enrichir en chlorures, bicarbonates et anions organiques, avec dans le cas de la placette PM 40 une nette préférence pour les anions organiques.

Les solutions de sols de la placette HET 30 sont dominées par les nitrates et les sulfates pour 50 à 70 %. Aucune différence n'est observée entre les solutions de sols à 20 et 70 cm, à l'exception de certaines solutions de sols à 20 cm plus riches en anions organiques. Enfin le ruisseau est caractérisé par une légère dominance des nitrates et des sulfates (45%) par rapport aux bicarbonates et aux chlorures, les anions organiques étant inexistantes.

6.1.4. SP 05

Les précipitations hors couvert forestier sont très nettement dominées par les cations alcalino-terreux (50 à 80 %), avec cependant une proportion non négligeable en ion ammonium (5 à 40 %), l'acidité des précipitations étant presque nulle. Les précipitations sous couvert forestier ont une proportion nulle en protons et ions ammonium, et sont enrichies en cations alcalins. Ainsi l'équilibre entre les cations alcalins et alcalino-terreux est rétabli (Figure 93, a et b).

En ce qui concerne les anions associés aux cations des précipitations hors couvert forestier (Figure 93, c et d), ceux ci sont majoritairement constitués de nitrates et de sulfates (30 à 90 %) ou de bicarbonates (10 à 60 %). Par contre les précipitations sous couvert forestier sont enrichies en

bicarbonates et anions organiques (60 à 70 %), avec une dominance en bicarbonates (30 à 50 %). La proportion en chlorures reste la même pour les deux types de précipitations, entre 5 et 20 %.

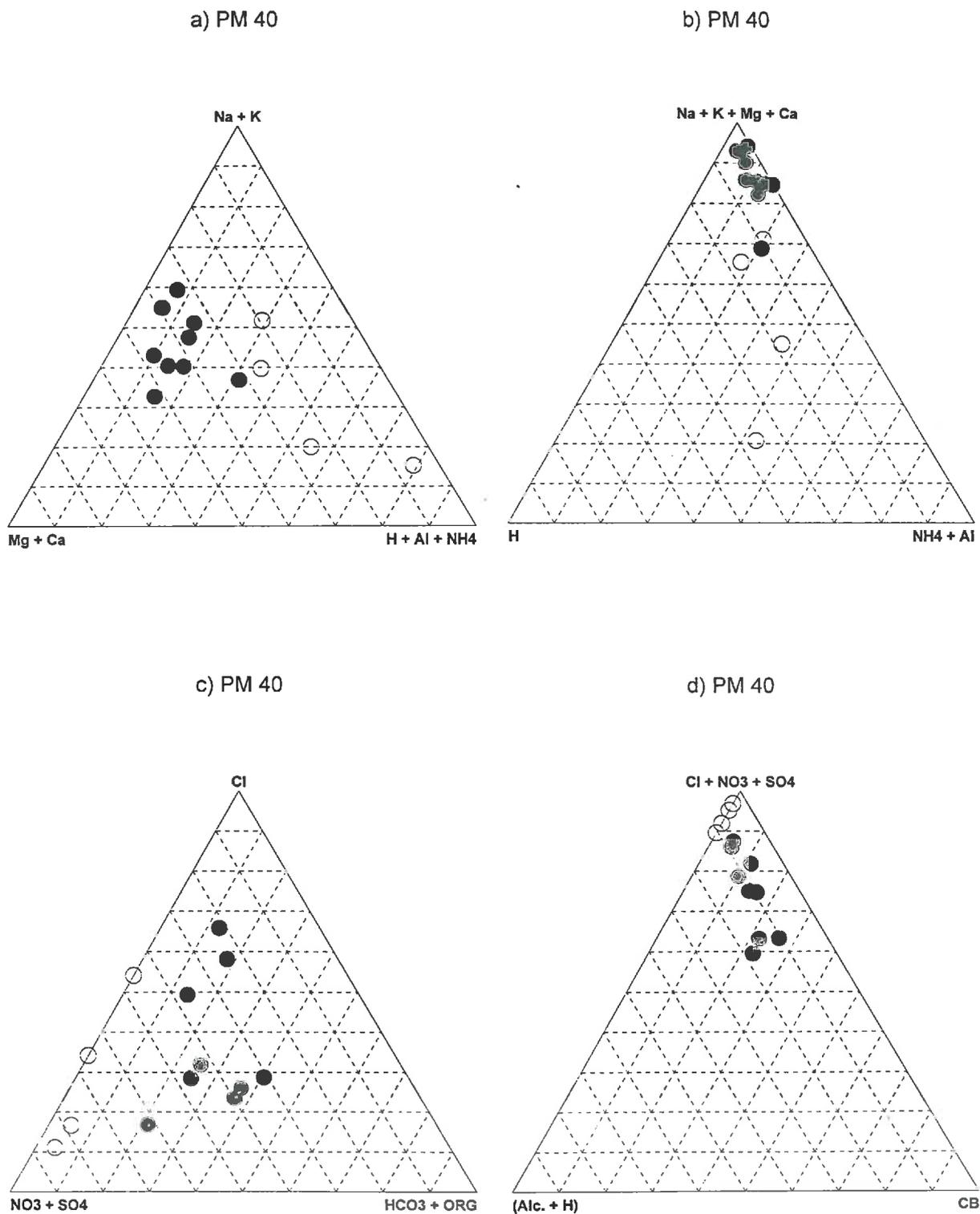
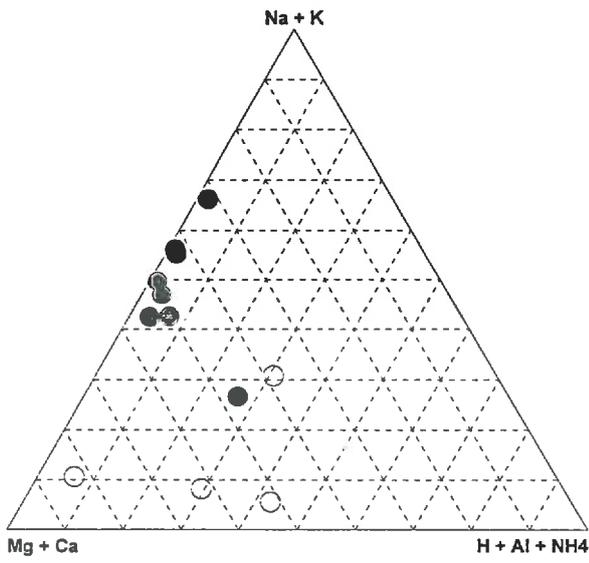
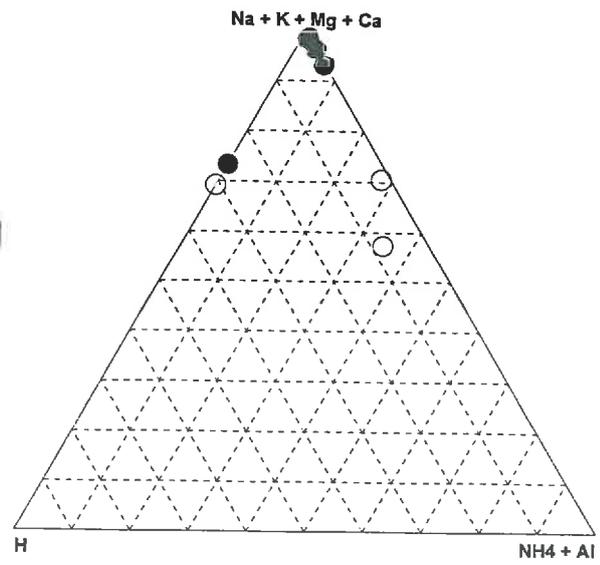


Figure 92 : Diagrammes ternaires, placette PM 40
Légende : ○ PLHC et ● PLSC

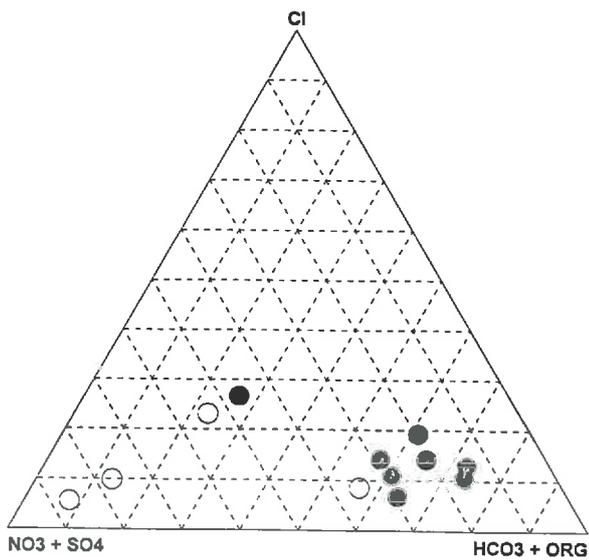
a) SP 05



b) SP 05



c) SP 05



d) SP 05

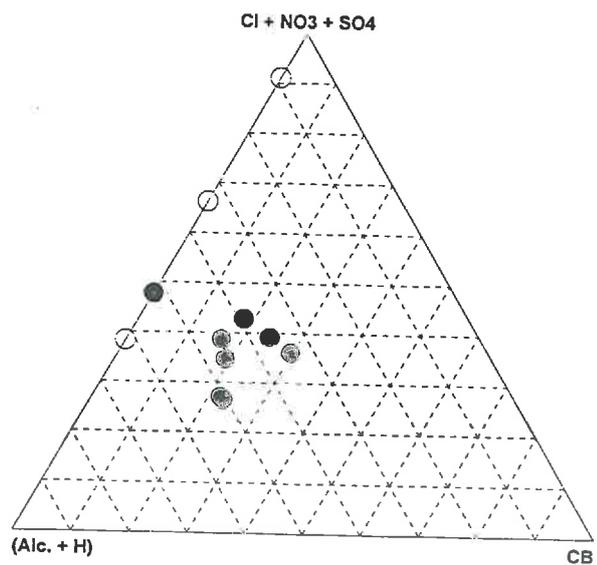


Figure 93 : Diagrammes ternaires, placette SP 05
Légende : ○ PLHC et ● PLSC

6.1.5. TENDANCES GENERALES

Les diagrammes ternaires déterminés pour ces 7 placettes, à partir des données acquises entre juin 1996 et mai 1997, sont similaires à ceux déterminés pour les données mensuelles de 1993 à 1995 (LeBricon, 1997). Ainsi la composition chimique des précipitations et des solutions de sols prélevés dans le cadre de cette thèse est bien spécifique à chaque placette (Figure 94).

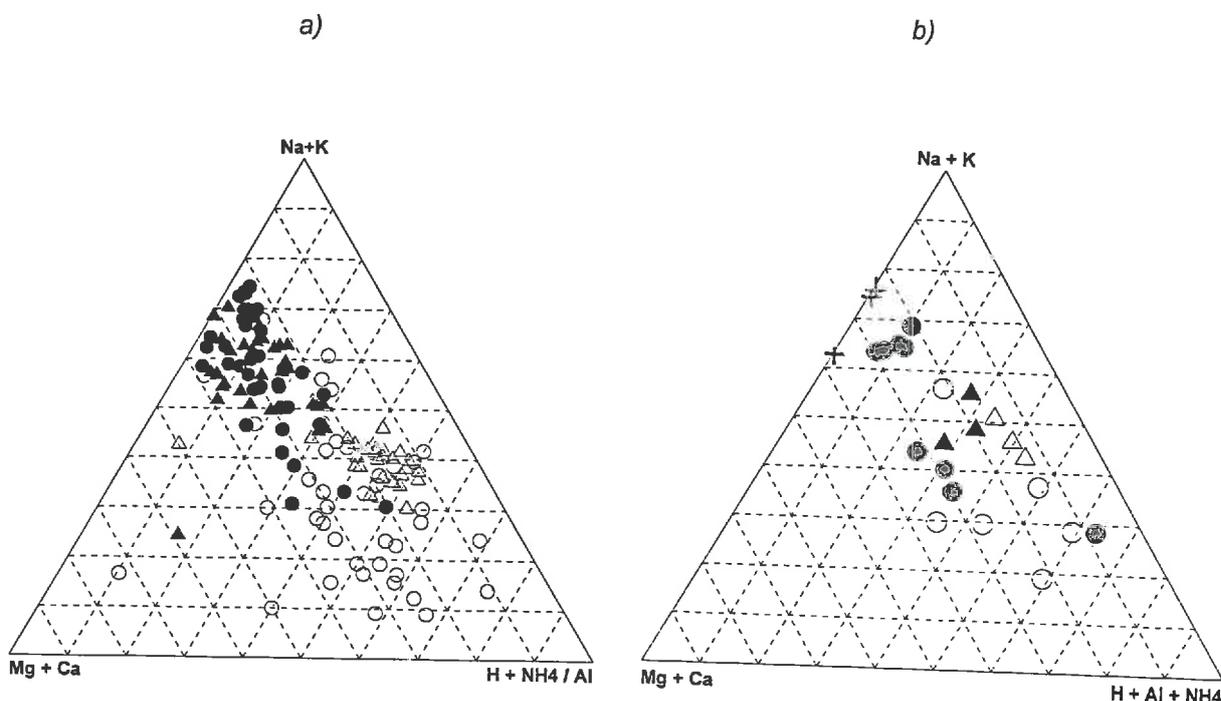


Figure 94 : Exemple de diagrammes ternaires pour les échantillons prélevés (a) entre 1993 et 1995 et (b) entre juin 1996 et mai 1997, placette EPC 87

Légende : ○ PLHC, ● PLSC, △ SO 20, ▲ SO 70 et + R, S

En ce qui concerne les précipitations hors couvert de toutes les placettes, il est relativement difficile de donner des tendances pour les cations dominants. Cependant les proportions d'ion ammonium sont de plus en plus faibles des placettes SP 57, EPC 08, EPC 87, EPC 63, HET 30, PM 40 à SP 05. Par contre les précipitations sous couvert forestier sont en général dominées par les cations basiques (50 à 95 %), surtout alcalins (EPC 08, SP 57, EPC 87) ou en proportion équivalente entre alcalins et alcalino-terreux (EPC 63, HET 30, PM 40 et SP 05). En fait ces précipitations se sont enrichies, via le lessivage des tissus foliaires, en potassium ou en potassium et magnésium respectivement (Ulrich et Lanier, 1994 ; Ulrich et al., 1995). Cet échange entre le feuillage et l'eau ruisselante est certainement un des phénomènes les plus importants, contrebalançant la dissolution des dépôt secs acides, entre autre pour les placettes EPC 08 et SP 57. Cet enrichissement s'accompagne généralement d'une diminution de la proportion en protons qui atteint un seuil constant pour toutes les placettes entre 5 et 20 %. Enfin l'ion ammonium est aussi moins abondant, mais en proportion plus variable selon les placettes. Il est important de remarquer que ces diminutions en protons et ion ammonium sont relatives, et que cela n'implique pas une diminution en absolu des concentrations. A l'inverse des cations, les anions des précipitations hors et sous couvert forestier des 7 placettes sont souvent dominées par les nitrates et les sulfates (30 à 90 %), tous deux reflétant une pollution d'origine agricole ou industrielle (l'épandage d'engrais et l'élevage de bovin pour les nitrates et la combustion d'hydrocarbures fossiles pour les sulfates). Les proportions en chlorures sont variables (5 à 50 %) et celles en bicarbonates et anions organiques faibles, sauf pour la placette SP 05 (60 à 70 %). Cependant, la proportion en bicarbonates et anions organiques est légèrement plus importante

dans les précipitations sous couvert forestier, ce qui est probablement dû à la présence importante de COD dans ce type de précipitations plutôt qu'à une augmentation en bicarbonates.

Les solutions de sols des placettes SP 57 (à 70 cm), EPC 87, EPC 63 et HET 30 sont dominées par les cations basiques (50 à 100 %), phénomène qui s'accroît avec la profondeur, alors que la placette EPC 08 (20 et 70 cm) et la placette SP 57 (20 cm) sont caractérisées par une proportion de cations basiques inférieure à 50 % et une proportion importante en aluminium (30 à 60 %), diminuant légèrement avec la profondeur. Les nitrates et les sulfates sont les anions prépondérants des solutions de sols à 20 cm et surtout à 70 cm des placettes EPC 08 et SP 57 (60 à 90 %), et dans une moindre mesure des placettes EPC 63 et HET 30, la placette EPC 87 étant caractérisée par une importante proportion de chlorures (60 à 70 %). Les proportions des différents cations et anions des solutions de sols ne varient pas beaucoup en général avec la profondeur et sont relativement constantes dans le temps (pour les différents prélèvements effectués), contrairement aux précipitations et plus particulièrement aux précipitations hors couvert forestier.

6.2. HYDROXYDES METALLIQUES

L'aluminium, le fer et le manganèse n'ont pas été déterminés dans les échantillons de précipitations hors couvert forestier du fait des très faibles teneurs présentes dans ce type d'eau. Certains échantillons de précipitations sous couvert forestier et de solutions de sols n'ont pas été analysés pour ces éléments (960606, 970107, 960780, 960503, 960655 et 960604) par manque de volume d'échantillon.

Des quantités très faibles de fer ont été analysées dans les précipitations sous couvert forestier et les solutions de sols, souvent inférieures à 1 $\mu\text{mol/l}$. Par conséquent, cet élément ne sera pas étudié dans la suite de ce chapitre.

6.2.1. ALUMINIUM

6.2.1.1. Concentrations dans les échantillons

Les teneurs en aluminium sont très variables, selon le type d'échantillon étudié. Dans le Tableau 51, les concentrations maximales en aluminium dans les précipitations sous couvert forestier et les solutions de sols sont classées en fonction de leur abondance. Les teneurs moyennes dans les précipitations sous couvert forestier sont relativement faibles, alors que dans les solutions de sols, et plus particulièrement celles acides, les teneurs en aluminium peuvent atteindre des valeurs très importantes (0.080 mmol/l, soit un peu plus de 2 ppm), comme le montrent les histogrammes de distribution (Figure 95). Dans le cas des solutions de sols, l'aluminium est très souvent le cation le plus abondant, devant les alcalins et les alcalino-terreux (voir § 6.1.).

Tableau 51 : Concentration maximale en aluminium pour les 7 placettes, par type d'eau

Type d'eau	Al (mmol/l)
PLSC	0.010
SO 20	0.079
SO 70	0.072

Enfin les niveaux de concentration en aluminium dans les solutions de sols sont manifestement caractéristiques d'une ou plusieurs placettes. Ainsi les solutions de sols de la placette EPC 63 ne contiennent pas d'aluminium, celles de la placettes HET 30 moins de 0.010 mmol/l, celles à 70 cm de la placette SP 57 entre 0.020 et 0.025 mmol/l, celles de la placette EPC 87 entre 0.025 et 0.040 mmol/l et celles de la placette EPC 08 et celles à 20 cm de la placette SP 57 entre 0.050 et

0.080 mmol/l. La séquence suivante est donc, si les placettes sont classées par ordre croissant de concentration en Al : EPC 63 < HET 30 < SP 57 (SO 70) < EPC 87 < EPC 08 et SP 57 (SO 20).

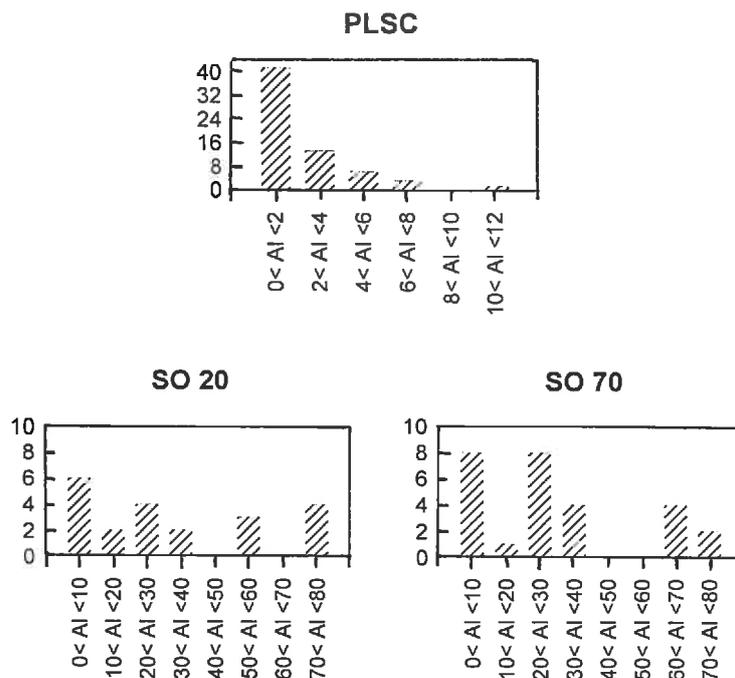


Figure 95 : Histogrammes de distribution de la concentration en aluminium (en µeq/l) pour les 7 placettes, par type d'eau

6.2.1.2. Spéciation de l'aluminium

L'aluminium est présent principalement, dans les eaux de surface, sous forme d'hydroxydes ou complexé par les ions fluorures ou des ligands organiques (Driscoll, 1985 ; Tipping et al, 1988a et 1988b). Les données concernant les complexes entre l'aluminium et la matière organique naturelle, telle que les acides fulviques et humiques, sont peu abondantes. Par conséquent, la spéciation de l'aluminium n'est développée que pour les formes inorganiques.

Comme beaucoup de cations, l'aluminium est facilement hydrolysable et peut former des complexes mononucléaires ou polynucléaires. Ces derniers sont généralement en équilibre métastable et sont souvent des intermédiaires dans des réactions cinétiquement lentes aboutissant à la formation d'un précipité. Ainsi certaines solutions aqueuses évoluent avec le temps, subissant des transformations structurales importantes. Ceci est particulièrement vrai dans le cas de solutions concentrées (Baes et Mesmer, 1976 ; Stumm et Morgan, 1996).

Les différentes espèces chimiques présentes en solution dans les eaux naturelles sont : Al^{3+} , $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3^{aq}$, $Al(OH)_4^-$, $Al_3(OH)_4^{5+}$ et $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ (Baes et Mesmer, 1976). L'hydroxyde d'aluminium existe en phase solide sous plusieurs formes : la gibbsite synthétique, la gibbsite naturelle, la gibbsite microcristalline et l'hydroxyde amorphe d'aluminium, dont les produits de solubilité (logarithme négatif) sont respectivement 8.11, 8.77, 9.35 et 10.8 (Baes et Mesmer, 1976 ; Driscoll et al., 1984).

Les équilibres chimiques impliquant ces espèces minérales sont présentés sous forme matricielle, d'après la méthode de Morel et Hering (1993) (Tableau 52). Les constantes ($K = \frac{(Al_x(OH)_y)(H^+)^y}{(Al^{3+})^x}$) sont tirées de Baes et Mesmer (1976), Driscoll et al. (1984) et Morel et Hering (1993).

A partir de ces données, il est possible de calculer la quantité de chaque espèce chimique pour des valeurs définies de pH. Dans la Figure 96, seules les espèces dissoutes de l'aluminium sont considérées, à des teneurs différentes en aluminium total dissous : 0.1 et 0.00001 mol/l. L'importance des composés polynucléaires est ainsi mise en évidence pour les fortes concentrations en aluminium (0.1 mol/l), où à partir de pH 5, l'espèce chimique prépondérante est $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$. Le diagramme

pour 0.00001 mol/l (teneur maximale dans les précipitations sous couvert forestier) montre qu'aucune espèce n'est vraiment prépondérante entre pH 4 et 7, domaine des pH des échantillons étudiés.

Tableau 52 : Tableau des équilibres de l'hydrolyse de l'aluminium, d'après Baes et Mesmer (1976), Driscoll et al. (1984) et Morel et Hering (1993)

Composants :		Al ³⁺	H ⁺	Log K
Espèces :	Al ³⁺	1	0	0
	Al(OH) ²⁺	1	-1	-5.0
	Al(OH) ₂ ⁺	1	-2	-9.3
	Al(OH) ₃ aq	1	-3	-15.0
	Al(OH) ₄ ⁻	1	-4	-23.0
	Al ₂ (OH) ₂ ²⁺	2	-4	-7.7
	Al ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	3	-5	-13.9
	Al ₁₃ O ₄ (OH) ₂₄ ⁷⁺	13	-7	-98.7
	H ⁺	0	1	0
	Al(OH) ₃ s			
	gibbsite synthétique	1	-3	-33.9
	gibbsite naturelle	1	-3	-33.2
	gibbsite microcristalline	1	-3	-32.65
	hydroxyde amorphe	1	-3	-31.2

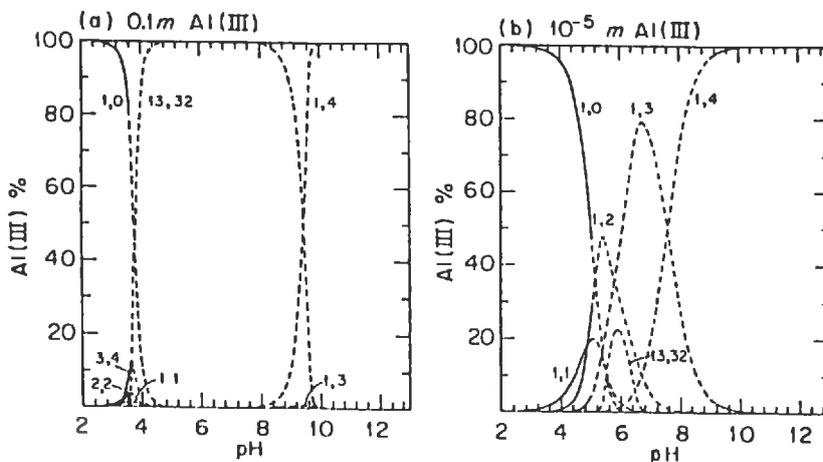


Figure 96 : Spécification des différents hydroxydes aqueux de l'aluminium pour : a) Al = 0.1 mol/l b) Al = 0.010 mmol/l (D'après Baes et Mermer, 1976). Les chiffres x,y correspondent aux espèces Al_x(OH)_y

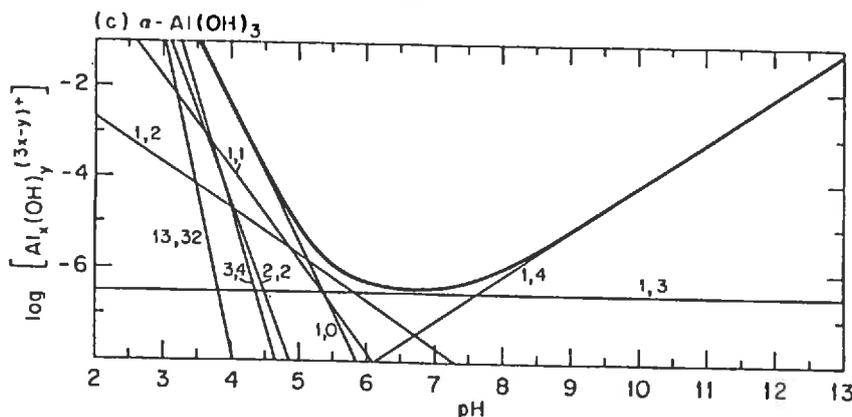


Figure 97 : Effet de la solubilité de la gibbsite sur la concentration totale de l'aluminium dissous (D'après Baes et Mermer, 1976). Les chiffres x,y correspondent aux espèces Al_x(OH)_y

Par conséquent, la détermination de la charge moyenne de l'aluminium nécessite un calcul de ce type et peut être approximée à +2, comme l'ont montré Sullivan et al. (1989) pour des eaux de surface faiblement concentrées. Cependant, la complexation de l'aluminium avec la matière organique étant importante, elle devrait être intégrée dans ce calcul, surtout en ce qui concerne les solutions de sols riches en aluminium et carbone organique dissous. Différents auteurs ont établi des relations empiriques afin de déterminer la teneur en aluminium inorganique dissous et donc la charge moyenne associée (Driscoll, 1985 ; Driscoll et al., 1989 ; Wilkinson et al., 1992 par exemple). La méthode employée repose souvent sur une séparation préalable sur résine cationique (Driscoll, 1984 ; Rogeberg et Henriksen, 1985 ; LaZerte et al., 1988) permettant de mesurer l'aluminium monomérique non labile, c'est-à-dire l'aluminium complexé à la matière organique. Cette spéciation de l'aluminium est en plus justifiée par la toxicité plus ou moins importante de ces deux types d'aluminium (Boudot et al., 1995). Ainsi, les teneurs en carbone organique étant relativement faibles dans les solutions de sols des horizons B et C (< 10 ppm), l'aluminium est principalement sous forme inorganique et donc toxique. alors que dans les horizons O et A riches en matière organique, l'aluminium, bien qu'en teneur assez importante (Dambrine et al., 1995), est beaucoup moins toxique car lié à la matière organique (Boudot et al., 1995). Il serait donc intéressant de développer au laboratoire la technique de séparation de l'aluminium afin d'obtenir une fraction dite labile (inorganique) et une fraction dite non labile (organique). La spéciation de l'aluminium inorganique serait alors à effectuer en considérant l'aluminium labile uniquement, ainsi que la formation de complexes avec les ions fluorures, par exemple à l'aide de modèles déjà existant comme ALCHEMI (Schecher et Driscoll, 1987 et 1988).

La figure 97, montre que la concentration totale en aluminium inorganique dissous en équilibre avec la gibbsite (saturation) dépend du pH et qu'elle est minimale pour des pH entre 6 et 7 ($3 \cdot 10^{-7}$ mol/l).

6.2.1.3. Relation pH - Log Al

Le diagramme log-log de la concentration en aluminium en fonction de la concentration en proton pour les précipitations sous couvert forestier et les solutions de sols montre d'une part, que la teneur en aluminium dans les précipitations est pratiquement indépendante du pH des échantillons, et d'autre part, que les teneurs dans les solutions de sols, à 20 cm comme à 70 cm, dépendent fortement du pH (Figure 98). Les courbes de l'aluminium dissous total en équilibre avec la phase solide sont aussi représentées, pour les différentes gibbsites et l'hydroxyde amorphe.

Pour les solutions de sols, il semblerait que celles ci soient en équilibre avec une phase solide proche de la gibbsite microcristalline. De plus, si cette phase solide est assimilée à un mélange des deux oxydes d'aluminium dont les constantes de solubilité sont les plus éloignées, alors elle est constituée grossièrement de 60 % de gibbsite synthétique et 40 % d'hydroxyde amorphe. Ainsi les solutions de sols sont caractérisées par l'existence probable d'une phase solide colloïdale (< 0.45 μm), contrairement aux précipitations sous couvert forestier, qui évolue certainement vers un degré de cristallinité de plus en plus important.

Dambrine et al. (1995) n'ont pas mis en évidence une relation simple entre la teneur en aluminium et le pH pour des solutions de sols prélevées dans les horizons B et C (30 et 60 cm respectivement) sur différents sites (Vosges et République Tchèque). Il semble que ces solutions de sols soient caractérisées par une saturation en aluminium dissous par rapport à une phase solide mal définie ou complexe.

Le même type de relation existe entre le pH et la teneur en aluminium pour les ruisseaux des Vosges et les solutions de sols des 7 placettes du réseau RENECOFOR (Figure 99). Cependant il est difficile de comparer ces résultats avec ceux obtenus par Probst et al. (1990a) et Party et al. (1993) sur des ruisseaux prélevés dans les Vosges, car les échantillons n'ont pas été filtrés avec la même taille de pore (0.025 μm). La principale différence réside dans la teneur en aluminium moins importante pour un même pH pour les ruisseaux des Vosges (Figure 99). Ainsi, bien que la filtration à 0.025 μm a éliminé une partie importante de l'aluminium, il semble que la teneur en aluminium soit encore définie par un équilibre entre phase solide et phase liquide (Figure 100).

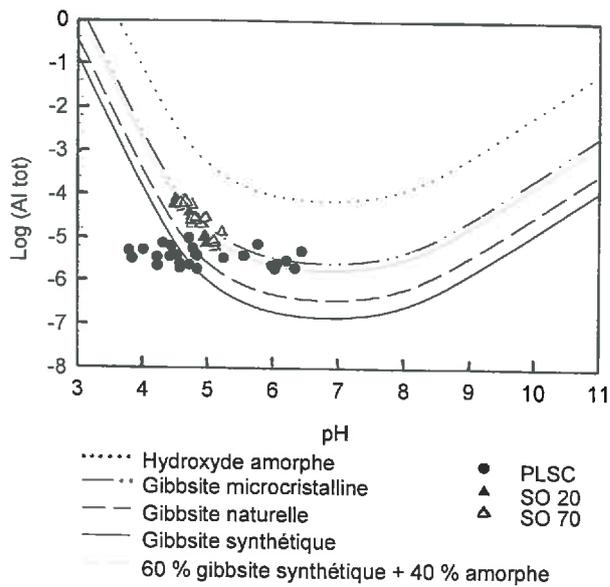


Figure 98 : Relation entre le pH et le log de la concentration totale en aluminium dissous ($\log(\text{Al tot})$) pour les précipitations sous couvert forestier et les solutions de sols des 7 placettes. Les courbes correspondant aux équilibres entre phase solide et phase dissoute pour les différentes gibbsites et l'hydroxyde amorphe d'aluminium sont représentées

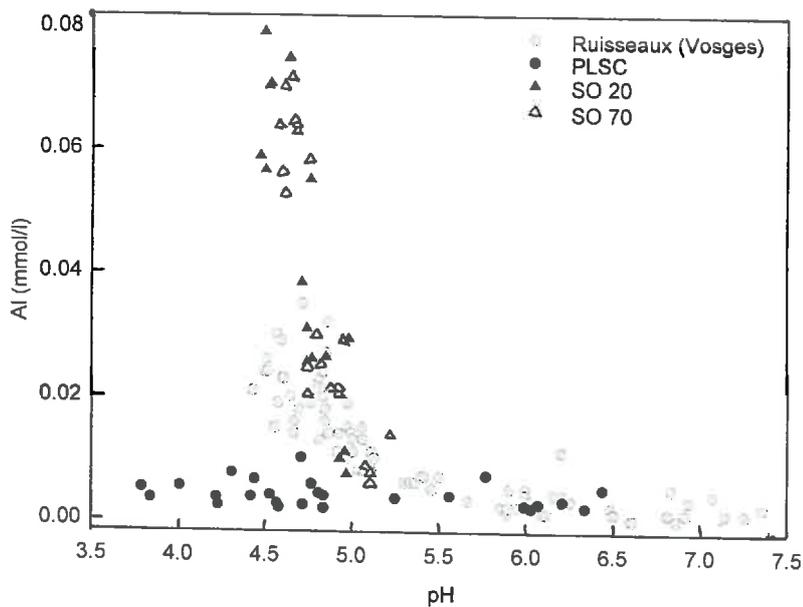


Figure 99 : Relation entre le pH et la concentration totale en aluminium dissous pour les précipitations sous couvert forestier, les solutions de sols des 7 placettes et les ruisseaux des Vosges (Probst et al., 1990a ; Party et al., 1993)

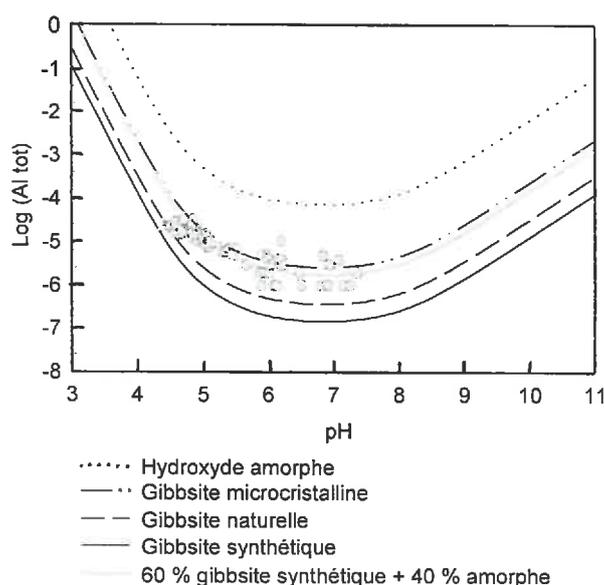


Figure 100 : Relation entre le pH et le log de la concentration totale en aluminium dissous ($\log(\text{Al tot})$) pour les ruisseaux des Vosges (Probst et al., 1990a ; Party et al., 1993). Les courbes correspondant aux équilibres entre phase solide et phase dissoute pour les différentes gibbsites et l'hydroxyde amorphe d'aluminium sont représentées

6.2.2. MANGANESE

6.2.2.1. Concentrations dans les échantillons

Contrairement à l'aluminium, le manganèse est plus abondant dans les précipitations sous couvert forestier que dans les solutions de sols (Tableau 53 et Figure 101), en raison du lessivage des tissus foliaires des feuilles et des aiguilles.

Tableau 53 : Concentration maximale en manganèse pour les 7 placettes, par type d'eau

Type d'eau	Mn (mmol/l)
PLSC	0.041
SO 20	0.010
SO 70	0.012

6.2.2.2. Spéciation du manganèse

Le manganèse dans les eaux de surface, est essentiellement présent sous forme d'hydroxydes. Cependant, le manganèse est particulièrement soluble, et la forme Mn^{2+} est largement dominante jusqu'à pH 8, les hydroxydes MnOH^+ , $\text{Mn}(\text{OH})_2 \text{aq}$, $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$ ne se forment que dans le cas de solutions peu concentrées. L'existence d'un dimère ($\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$) a été mis en évidence en milieu basique (Baes et Mesmer, 1976). Dans le Tableau 54, les équilibres chimiques des hydroxydes de manganèses sont résumés.

De même que pour l'aluminium, des diagrammes de spéciation peuvent être tracés (Figure 102). Pour des concentrations élevées en manganèse (0.1 mol/l), seuls Mn^{2+} et $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$ sont présents en solution. Plus la solution est diluée en manganèse, plus le pH à partir duquel la concentration en ion Mn^{2+} diminue, augmente. En fait, la forme Mn^{2+} est largement prédominante dans les eaux de surface dont le pH varie entre 4 et 7, quelque soit la concentration totale en manganèse. De plus la précipitation de l'hydroxyde $\text{Mn}(\text{OH})_2$ n'apparaît qu'aux alentours de pH 8 (Figure 103).

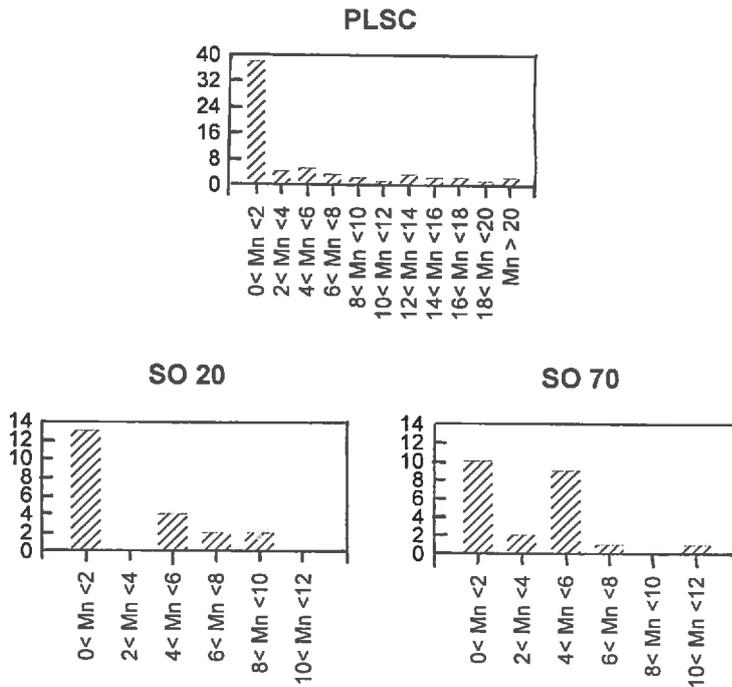


Figure 101 : Histogrammes de distribution de la concentration en manganèse (en $\mu\text{eq/l}$) pour les 7 placettes, par type d'eau

Tableau 54 : Tableau des équilibres de l'hydrolyse du manganèse, d'après Morel et Hering (1993) et Baes et Mesmer (1976)

Composants :	Mn^{2+}	H^+	Log K
Espèces :			
Mn^{2+}	1	0	0
MnOH^+	1	-1	-10.6
$\text{Mn}(\text{OH})_2 \text{ aq}$	1	-2	-22.2
$\text{Mn}(\text{OH})_3^-$	1	-3	-34.8
$\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$	1	-4	-48.3
$\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$	2	-3	-25.5
H^+	0	1	0
$\text{Mn}(\text{OH})_2 \text{ s}$	1	-2	-12.8

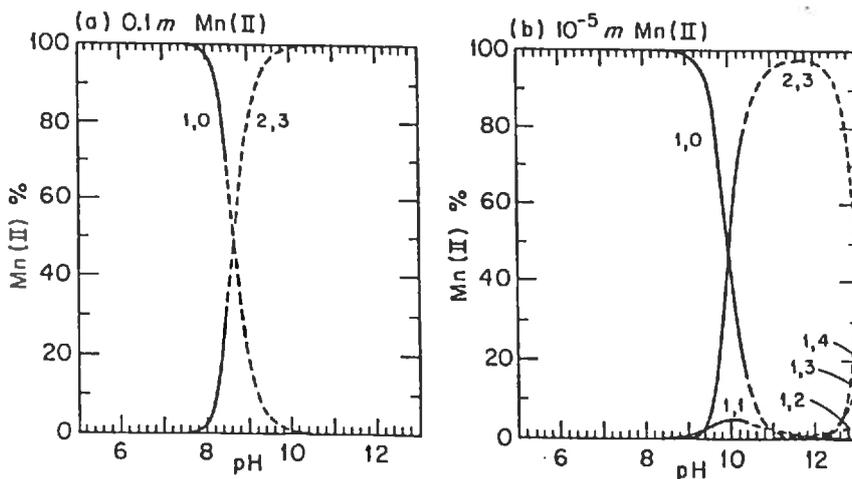


Figure 102 : Spéciation des différents hydroxydes aqueux du manganèse pour :
a) $\text{Mn} = 0.1 \text{ mol/l}$
b) $\text{Mn} = 0.010 \text{ mmol/l}$
(D'après Baes et Mermer, 1976). Les chiffres x,y correspondent aux espèces $\text{Mn}_x(\text{OH})_y$

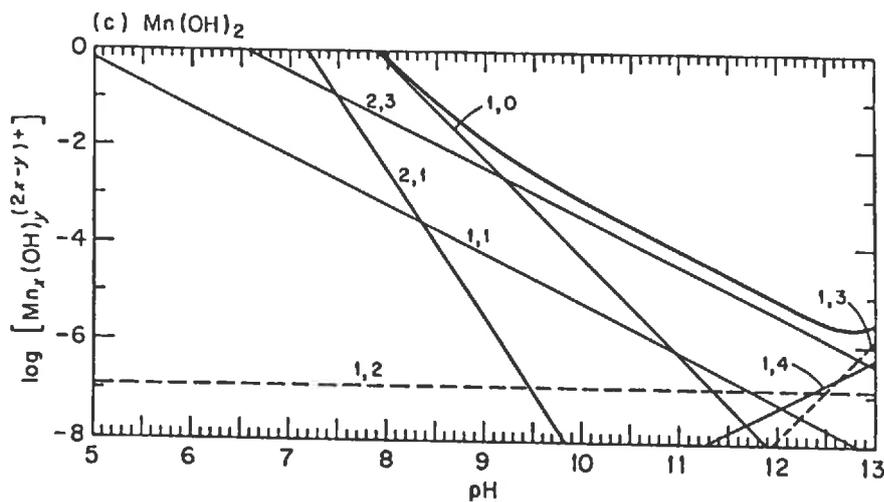


Figure 103 : Effet de la solubilité de l'hydroxyde de manganèse II sur la concentration totale de manganèse dissous. (D'après Baes et Mermer, 1976). Les chiffres x,y correspondent aux espèces $Mn_x(OH)_y$

6.2.2.3. Relation pH - Log Mn

Dans la Figure 104, le logarithme de la concentration en manganèse est représenté en fonction du pH, pour les précipitations sous couvert forestier et les solutions de sols acides. Une relation existe entre le pH et la teneur en manganèse dans les précipitations sous couvert forestier uniquement. Il est possible d'imaginer que le manganèse dans les précipitations est en équilibre avec une phase colloïdale dont la courbe d'équilibre passerait par les points parallèlement à celle pour l'hydroxyde de manganèse.

Comme il existe peu de données dans la littérature sur le comportement du manganèse en milieu aqueux, il est difficile de comparer ces résultats avec d'autres. En outre, comme la spéciation de cet élément ne semble pas poser de réels problèmes, la charge moyenne est sans ambiguïté prise à 2+.

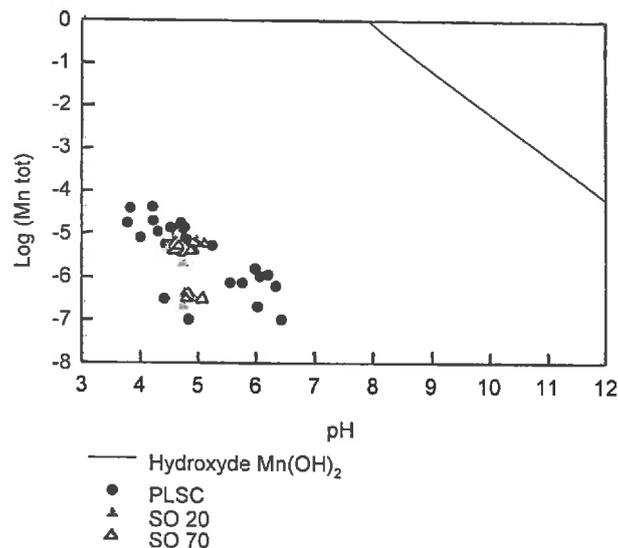


Figure 104 : Relation entre le pH et le log de la concentration totale en manganèse dissous pour les précipitations sous couvert forestier et les solutions de sols des 7 placettes. La courbe correspondant à l'équilibre entre phase solide et phase dissoute pour l'hydroxyde de manganèse est représentée

6.3. MATIERE ORGANIQUE NATURELLE

6.3.1. CARBONE ORGANIQUE DISSOUS

Seul l'échantillon 960605 n'a pu être analysé en carbone organique dissous. Le COD des 170 autres échantillons varie entre 0.14 ppm et 51.5 ppm. Pour chaque type d'eau, les concentrations minimales et maximales en COD sont présentées dans le Tableau 55.

Excepté pour l'échantillon de précipitation hors couvert forestier du Ringelbach (Ringel. PLHC), les teneurs en COD des rivières, des sources et des précipitations hors couvert forestier sont inférieures à 3 ppm (Figure 105).

Tableau 55 : Concentrations minimales et maximales en COD des échantillons pour les 7 placettes, en fonction du type d'eau

Type d'eau	COD minimal (ppm)	COD maximal (ppm)
R, S1, S2	0.14	2.85
PLHC	0.43	3.79
PLSC	0.50	51.5
SO 20	0.89	10.4
SO 70	0.41	3.64

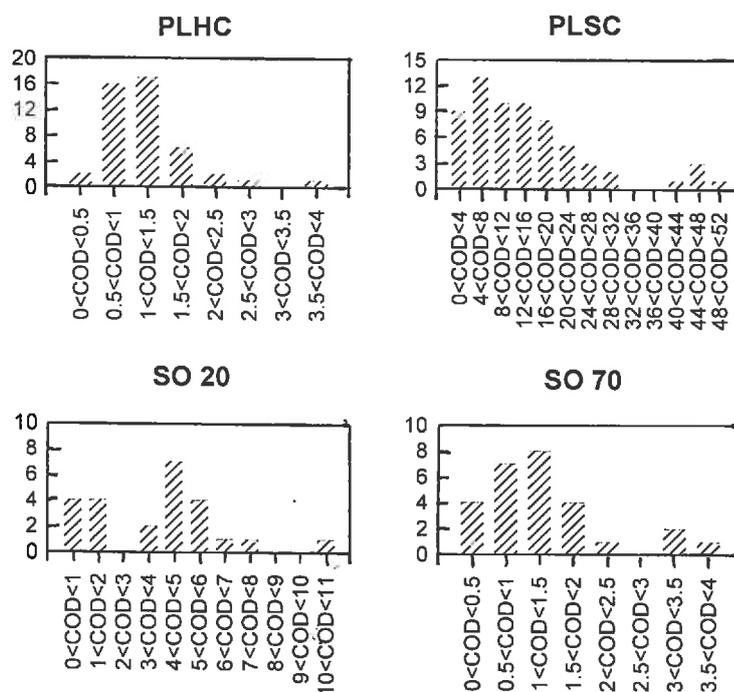


Figure 105 : Histogrammes de distribution de la concentration en COD (en ppm) pour les 7 placettes, par type d'eau

Dans la littérature, les teneurs en COD des précipitations sous couvert forestier sont généralement comprises entre 5 et 25 ppm (par exemple Eaton et al., 1973 ; Wallis et al., 1981 ; Thurman, 1985 ; McDowell et Likens, 1988 ; Qualls et Haines, 1991). Les teneurs en COD des

précipitations sous couvert forestier des 7 placettes, se situent dans cette gamme de valeurs (Figure 105), et les quelques précipitations sous couvert forestier dont le COD est compris entre 40 et 50 ppm, sont en fait aussi très concentrées en éléments inorganiques (conductivité comprise entre 80 et 240 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Les concentrations en COD des précipitations sous couvert forestier sont systématiquement plus élevées que celles des précipitations hors couvert correspondantes, pour une même placette et une même date de prélèvement. Le lessivage par l'eau de pluie des feuilles, des aiguilles, des branches et du tronc des arbres, ainsi que le lessivage des poussières organiques présentes dans l'air en forêt, sont responsables de ces variations (Thurman, 1985). Cependant 9 précipitations sous couvert forestier sont caractérisées par des teneurs en COD inférieures à 3 ppm. Ces échantillons correspondent en fait, d'une part, aux précipitations sous couvert forestier de la placette HET 30 prélevées pendant la fin de l'automne et l'hiver alors que les arbres sont dépourvus de feuilles et, d'autre part, aux précipitations sous couvert forestier liées à une forte pluviosité (prélèvement du 8 janvier 1997 notamment). Ainsi il est possible de regrouper ces échantillons de ruisseaux, de sources et de précipitations hors et sous couvert forestier, en deux catégories : ceux dont le COD est inférieur strictement à 3 ppm (62 échantillons) et ceux dont le COD est supérieur ou égal à 3 ppm (57 échantillons).

Les valeurs maximales les plus importantes de COD pour les précipitations sous couvert forestier, sont atteintes en été, au début de l'automne et en fin de printemps, soit de fin avril à mi octobre (Tableau 56). Par contre en hiver, les teneurs maximales en COD sont nettement inférieures (13-16 ppm), les plus faibles correspondant à une forte pluviosité (prélèvement de janvier, mars et début avril). Ces variations saisonnières des teneurs en COD des précipitations sous couvert forestier sont liées d'une part à une forte activité biologique due, au printemps et pendant l'été à la croissance des plantes, et en automne au lessivage de matière organique morte (Thurman, 1985), et d'autre part à une faible pluviosité.

Tableau 56 : Concentrations maximales en COD pour les 7 placettes, par date de prélèvement

Date de prélèvement	Concentration maximale en COD (ppm)	Nombre de précipitations tel que COD > 5 ppm / nombre total de précipitation
26/06/1996	20.3	7 / 14
24/07/1996	47.4	1 / 2
21/08/1996	31.3	7 / 11
18/09/1996	47.5	5 / 7
16/10/1996	22.5	5 / 9
13/11/1996	16.4	6 / 14
11/12/1996	12.0	2 / 7
08/01/1997	6.6	1 / 12
05/02/1997	12.8	3 / 6
05/03/1997	8.8	4 / 6
02/04/1997	6.0	2 / 3
30/04/1997	51.5	7 / 14
28/05/1997	25.3	5 / 6

Les concentrations maximales en COD des précipitations sous couvert forestier des différentes placettes au cours des prélèvements (juin 1996 à mai 1997) sont en général supérieures à 20 ppm, excepté pour la placette HET 30. En effet cette dernière est caractérisée par des teneurs en COD faibles, inférieures à 9 ppm, ce qui est probablement dû à la forte pluviosité de cette placette et au caractère non persistant du feuillage de la forêt. Les autres placettes, toutes situées sous forêts de conifères, ont des concentrations maximales en COD largement supérieures (2 à 5 fois), quelque soit la pluviosité (faible ou moyenne).

En ce qui concerne les solutions de sols, les teneurs en COD des échantillons prélevés à 20 cm sont toujours plus élevées qu'à 70 cm. En effet, la teneur en COD des solutions de sols décroît avec la profondeur (Thurman, 1985 ; Cronan et Aiken, 1985 ; McDowell et Wood, 1984 ; Vance et David, 1991 et Qualls et Haines, 1991), ce qui est en fait dû au phénomène de podzolisation des sols (voir chapitre 1, §1.1.1.4. et Figure 3). De plus, les concentrations en COD mesurées dans les solutions de sols des placettes du réseau RENECOFOR sont du même ordre de grandeur que celles

observées par différents auteurs pour des horizons équivalents. Ainsi, McDowell et Wood (1984) ont reporté une concentration moyenne en COD dans des solutions de sols à 30 cm (horizon B, sol podzolique, New Hampshire, Etats-Unis) de 3 ppm ; et Vance et David (1991) ont mesuré des concentrations en COD de l'ordre de 3 - 6 ppm dans des solutions de sols prélevées dans l'horizon B d'un sol podzolique sous forêt de feuillus (Maine, Etats-Unis).

Les variations du COD pour les échantillons de solutions de sols prélevées à 20 cm et 70 cm, sont beaucoup moins importantes que pour les précipitations sous couvert forestier (Tableau 57). Seuls quelques rares échantillons (6) ont une concentration en COD supérieure à 5 ppm (SO 20). En conséquence, la contribution de la matière organique à la composition chimique des solutions de sols sera peu développée par la suite.

Tableau 57 : Concentrations maximales en COD dans les précipitations, par placette

Placette	Concentration maximale en COD (ppm)	Nombre de précipitations tel que COD > 5 ppm / nombre total de précipitation
HET 30	9.0	5 / 17
SP 57	23.7	10 / 20
EPC 08	24.5	10 / 18
SP 05	25.3	7 / 12
EPC 63	47.4	7 / 16
PM 40	47.5	9 / 13
EPC 87	51.5	7 / 15

6.3.2. HYDROPHOBICITE ET HYDROPHILICITE DU COD

La séparation de la matière organique sur résine hydrophobe (XAD-8) a été réalisée sur 26 échantillons, prélevés de novembre 1996 à mai 1997, en suivant la procédure développée dans le chapitre 4. La fraction de la matière organique adsorbée sur la résine XAD-8 est dite hydrophobe, et celle non adsorbée, hydrophile. Les acides organiques hydrophobes correspondent à la fraction du COD hydrophobe désorbée par de la soude (pH 13).

D'après les valeurs du Tableau 58, il ne semble pas y avoir de différence notable dans la composition des précipitations sous couvert forestier, selon les types d'arbres et avec les saisons. Par contre, le pourcentage de molécules organiques hydrophiles est fortement corrélé avec le temps écoulé entre le prélèvement de l'échantillon et sa séparation sur résine XAD-8 (Figure 106). En effet, si le délai entre le prélèvement et la séparation est inférieur ou égal à 22 jours, le pourcentage de matière organique hydrophile est systématiquement supérieur à 40 %, et si par contre ce délai est supérieur à 22 jours, ce même pourcentage est systématiquement inférieur à 40 %.

Les précipitations sous couvert forestier sont relativement stables dans les premiers 22 jours suivant le prélèvement (par rapport aux erreurs analytiques de la méthode de séparation). Au delà de cette période, la quantité de molécules hydrophiles diminue de manière significative, de 50 % à 32 % (Figure 106). Qualls et Haines (1992) ont montré que la fraction de la matière organique la plus rapidement dégradée par les bactéries est celle contenant les molécules neutres hydrophiles, et que les acides fulviques et humiques sont relativement résistants vis à vis de cette biodégradation. Ces mêmes auteurs ont aussi mis en évidence (Qualls et Haines, 1991), le fait que les précipitations sous couvert forestier sont caractérisées par une fraction de matière hydrophile principalement composée de molécules organiques neutres (dont une quantité importante de carbohydrates). Ainsi la matière organique naturelle dissoute dans les précipitations sous couvert forestier est plus sensible à une dégradation rapide, que la matière organique présente dans des eaux de ruisseaux, de lacs ou dans des solutions de sols, où la fraction de composés hydrophiles est constituée majoritairement d'acides. Cette dégradation préférentielle de la matière organique hydrophile entraîne de plus une diminution de la teneur du COD, et donc une légère augmentation des pourcentages de la fraction des acides hydrophobes, de 51% à 55% (Tableau 59).

Tableau 58 : Pourcentages de composés organiques hydrophiles, hydrophobes et d'acides organiques hydrophobes pour les 26 échantillons analysés

Numéro de laboratoire	Placette	Type d'eau	Délai entre prélèvement et séparation (jour)	COD (pH = 2) (ppm)	Composés hydrophiles (%)	Composés hydrophobes (%)	Acides hydrophobes (%)
961040	EPC 08	SO 20	50	4.16	41.6%	58.4%	41.7%
970166	EPC 08	SO 20	8	5.03	46.2%	53.8%	38.0%
970480	EPC 08	SO 20	49	5.36	44.8%	55.2%	33.1%
961041	EPC 08	SO 70	50	1.49	36.0%	64.0%	35.1%
961039	EPC 08	PLSC	33	6.65	33.3%	66.7%	59.4%
970138	EPC 08	PLSC	21	10.49	49.6%	50.4%	45.4%
970165	EPC 08	PLSC	8	8.43	45.0%	55.0%	48.2%
970294	EPC 08	PLSC	22	20.19	43.3%	56.7%	54.2%
970479	EPC 08	PLSC	49	7.05	35.3%	64.7%	57.5%
960953	EPC 63	PLSC	70	12.23	33.2%	66.8%	53.3%
970303	EPC 63	PLSC	22	33.75	46.1%	53.9%	53.1%
970174	EPC 87	PLSC	50	4.94	32.0%	68.0%	69.5%
970305	EPC 87	PLSC	15	35.99	48.6%	51.4%	50.6%
970485	EPC 87	PLSC	42	7.57	39.5%	60.5%	48.6%
970297	HET 30	PLSC	63	6.24	30.9%	69.1%	50.0%
961046	PM 40	PLSC	33	11.38	39.0%	61.0%	48.3%
970107	PM 40	PLSC	29	6.27	38.4%	61.6%	50.0%
970139	PM 40	PLSC	21	12.82	45.1%	54.9%	52.3%
970299	PM 40	PLSC	15	44.10	45.3%	54.7%	51.7%
960951	SP 05	PLSC	70	8.95	31.8%	68.2%	63.4%
970292	SP 05	PLSC	29	14.53	35.7%	64.3%	57.6%
970478	SP 05	PLSC	35	21.29	33.3%	66.7%	54.6%
970141	SP 57	PLSC	29	6.60	38.6%	61.4%	40.8%
970235	SP 57	PLSC	22	5.58	41.3%	58.7%	51.4%
970301	SP 57	PLSC	29	11.81	38.9%	61.1%	51.4%
970484	SP 57	PLSC	42	7.48	37.8%	62.2%	61.1%

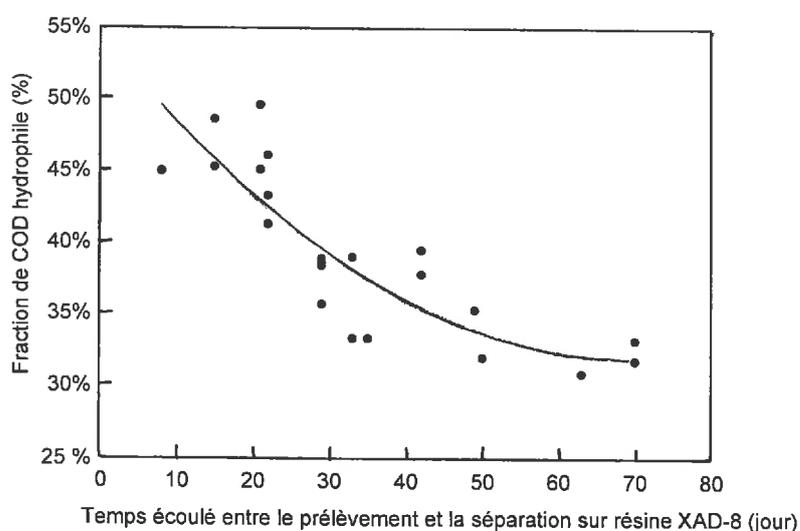


Figure 106 : Evolution dans le temps de la fraction hydrophile de la matière organique contenue dans les précipitations sous couvert forestier

Les moyennes des pourcentages de molécules hydrophiles, de molécules hydrophobes et d'acides hydrophobes sont respectivement $40\% \pm 6\%$, $60\% \pm 6\%$ et $51\% \pm 8\%$ (Tableau 59).

Qualls et Haines (1991) ont estimé le pourcentages de composés hydrophiles dans des précipitations sous forêt de chêne entre 40 et 50 %, dont 15 % seulement d'acides. Ainsi, les résultats obtenus sur les précipitations sous couvert forestier des 7 placettes du réseau RENECOFOR sont en accord avec les leurs, quand la séparation a été effectuée dans les trois semaines suivant le prélèvement, avec une moyenne de 46% (Tableau 59). En ce qui concerne la fraction d'acides organiques hydrophobes, les résultats sont quelques peu différents. Qualls et Haines (1991) ont montré que les acides hydrophobes représentaient environ 40 % du COD dans les précipitations, alors que les résultats obtenus sur les précipitations sous couvert forestier pour les 7 placettes sont de 51 %. Cependant, si l'hypothèse de la non biodégradation des acides hydrophobes est faite, alors ceux-ci ne représente plus que 46 % du COD pour l'ensemble des précipitations sous couvert forestier des 7 placettes, indépendamment du délai existant entre le prélèvement et la séparation sur résine. De plus, les précipitations sous couvert forestier récoltées par Qualls et Haines (1991) ont été prélevés sous une forêt de feuillus alors que celles des placettes RENECOFOR ont été échantillonnées sous forêt de conifères (sapin, épicéa et pin maritime), à l'exception d'un échantillon sous feuillus (HET 30).

Tableau 59 : Moyennes et écarts-types des pourcentages de molécules hydrophiles et hydrophobes et d'acides hydrophobes en fonction du type d'eau et du délai entre le prélèvement et la séparation

Echantillons	% hydrophiles (acides, bases, neutres)	% hydrophobes (acides, bases, neutres)	% acides hydrophobes
Tous les échantillons	$39.6\% \pm 5.6\%$	$60.4\% \pm 5.6\%$	$50.8\% \pm 8.4\%$
Solutions de sols	$42.2\% \pm 4.5\%$	$57.9\% \pm 4.5\%$	$37.0\% \pm 3.7\%$
Précipitations sous couvert forestier	$39.2\% \pm 5.7\%$	$60.8\% \pm 5.7\%$	$53.3\% \pm 6.3\%$
PLSC, délai ≤ 22 jours	$45.5\% \pm 2.7\%$	$54.5\% \pm 2.7\%$	$50.9\% \pm 2.8\%$
PLSC, délai > 22 jours	$35.6\% \pm 3.1\%$	$64.5\% \pm 3.1\%$	$54.7\% \pm 7.4\%$

Les solutions de sols contiennent beaucoup moins d'acides hydrophobes que les précipitations sous couvert forestier (37 % contre 53 % respectivement). Les quantités relatives d'acides hydrophobes de ces solutions de sols prélevés à 20 et 70 cm de la placette EPC 08 (horizon B podzolique humique et horizon C respectivement) sont en accord avec celles de la littérature, pour des solutions de sols d'horizons B et C. Cronan et Aiken (1985) ont estimé la quantité d'acides hydrophobes à environ 30 % du COD pour des solutions de sols (horizon B) sous forêt de conifère (Etats-Unis). Qualls et Haines (1991) ont déterminé environ 40 % et 35 % d'acides hydrophobes dans des solutions de sols prélevés respectivement dans les horizons B et C aux Etats-Unis (Appalaches). Il semble que la proportion d'acides hydrophobes des solutions de sols soit caractéristiques de l'horizon dans lequel elles ont été collectées. En effet, Vance et David (1991) ont trouvé que le COD des solutions de sols de l'horizon O était composé par 50 à 70 % d'acides organiques hydrophobes. De plus, Cronan et Aiken (1985) et Qualls et Haines (1991) ont mis en évidence la décroissance avec la profondeur (des horizons O à C) du pourcentage d'acides hydrophobes du COD des solutions de sols. Le pourcentage d'acides organiques hydrophobes de la matière organique dissoute d'une eau de surface permet ainsi de caractériser le temps de résidence de cette eau dans les différents horizons des sols, comme l'ont montré David et Vance (1991) pour des eaux de rivières et de lacs (Maine, Etats-Unis).

6.4. POUVOIR TAMPON DES ECHANTILLONS

6.4.1. pH

Le pH de tous les échantillons est compris entre 3.8 et 7.8. Le pH des précipitations hors et sous couvert forestier varie entre les valeurs 4.3 - 6.7 et 3.8 - 6.6 respectivement (Tableau 60). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus sur les précipitations mensuelles hors et sous couvert forestier pour l'ensemble des placettes de niveau 2 et 3 du réseau RENECOFOR de 1993 à 1994 (Ulrich et Lanier, 1994 ; Ulrich et al., 1995). La différence majeure entre les deux types de précipitations est le caractère légèrement plus acide des précipitations sous couvert forestier. Les pH les plus faibles (inférieurs à 4) ont été obtenus pour les placettes EPC 08 (février 1997) et SP 57 (septembre 1996). Le pH des solutions de sols est relativement constant dans le temps pour les placettes EPC 08, SP 57, EPC 87, HET 30 et EPC 87, correspondant aux valeurs mesurées par Ulrich et Lanier (1994) et Ulrich et al. (1995).

Tableau 60 : Valeurs minimales (Min.) et maximales (Max.) du pH, par type d'eau

Type d'eau	pH	
	Min.	Max.
R, S1, S2	6.04	7.75
PLHC	4.33	6.72
PLSC	3.79	6.58
SO 20	4.47	6.66
SO 70	4.55	6.95

Les valeurs moyennes du pH, ainsi que les écarts-types correspondants, ont été calculés pour chaque type d'eau par placette (Tableau 61). Les valeurs de pH ainsi obtenues sont similaires aux moyennes de pH calculées à partir des données mensuelles de 1993 à 1995 (§ 5.1.2.2.), excepté pour la placette PM 40 où les pH des précipitations hors couvert forestier sont nettement plus acides (moyennes de 5.3 de 1993 à 1995, et de 4.8 de juin 1996 à mai 1997). Ainsi les prélèvements effectués une semaine sur quatre sont bien représentatifs de la situation de chaque placette.

Tableau 61 : Valeurs moyennes arithmétiques et écarts-types du pH par placette et type d'eau (calculés sans pondération de la quantité d'eau tombée ou écoulée)

Placette	Type d'eau			
	PLHC	PLSC	SO 20	SO 70
EPC 08	5.2 ± 0.7	4.6 ± 0.7	4.6 ± 0.2	4.6 ± 0.1
EPC 63	5.4 ± 0.5	5.0 ± 0.6	6.5 ± 0.3	6.8 ± 0.1
EPC 87	5.2 ± 0.6	5.3 ± 0.5	4.8 ± 0.1	5.0 ± 0.2
HET 30	5.0 ± 0.6	5.5 ± 0.6	4.9 ± 0.1	5.1 ± 0.0
PM 40	4.8 ± 0.2	5.1 ± 0.3		
SP 05	5.8 ± 0.6	6.1 ± 0.3		
SP 57	5.1 ± 0.6	4.6 ± 0.6	4.6	4.8 ± 0.2

Par rapport aux précipitations hors couvert forestier, celles sous couvert forestier sont plus acides pour les placettes EPC 08, SP 57 et EPC 63, similaires pour la placette EPC 87, et plus basiques pour les 3 autres (HET 30, PM 40 et SP 05). A l'exception de la placette EPC 08, les pH des solutions de sols deviennent légèrement plus basiques avec la profondeur.

Les histogrammes de distribution des pH par type d'eau pour les 7 placettes confondues (Figure 107), montrent que le pH des précipitations hors et sous couvert forestier sont principalement acides (plus de 70 % des pH sont inférieurs ou égaux à 5.5) et que les précipitations sous couvert forestier sont en nombre légèrement moins acides. Le pH des solutions de sols est réparti en deux massifs distincts et étroits, avec les placettes EPC 08, SP 57, EPC 87 et HET 30 d'une part, dont le pH

des solutions de sols (à 20 cm comme à 70 cm) est majoritairement compris entre pH 4.5 et 5, et la placette EPC 63 dont le pH des solutions de sols est voisin de 6.5.

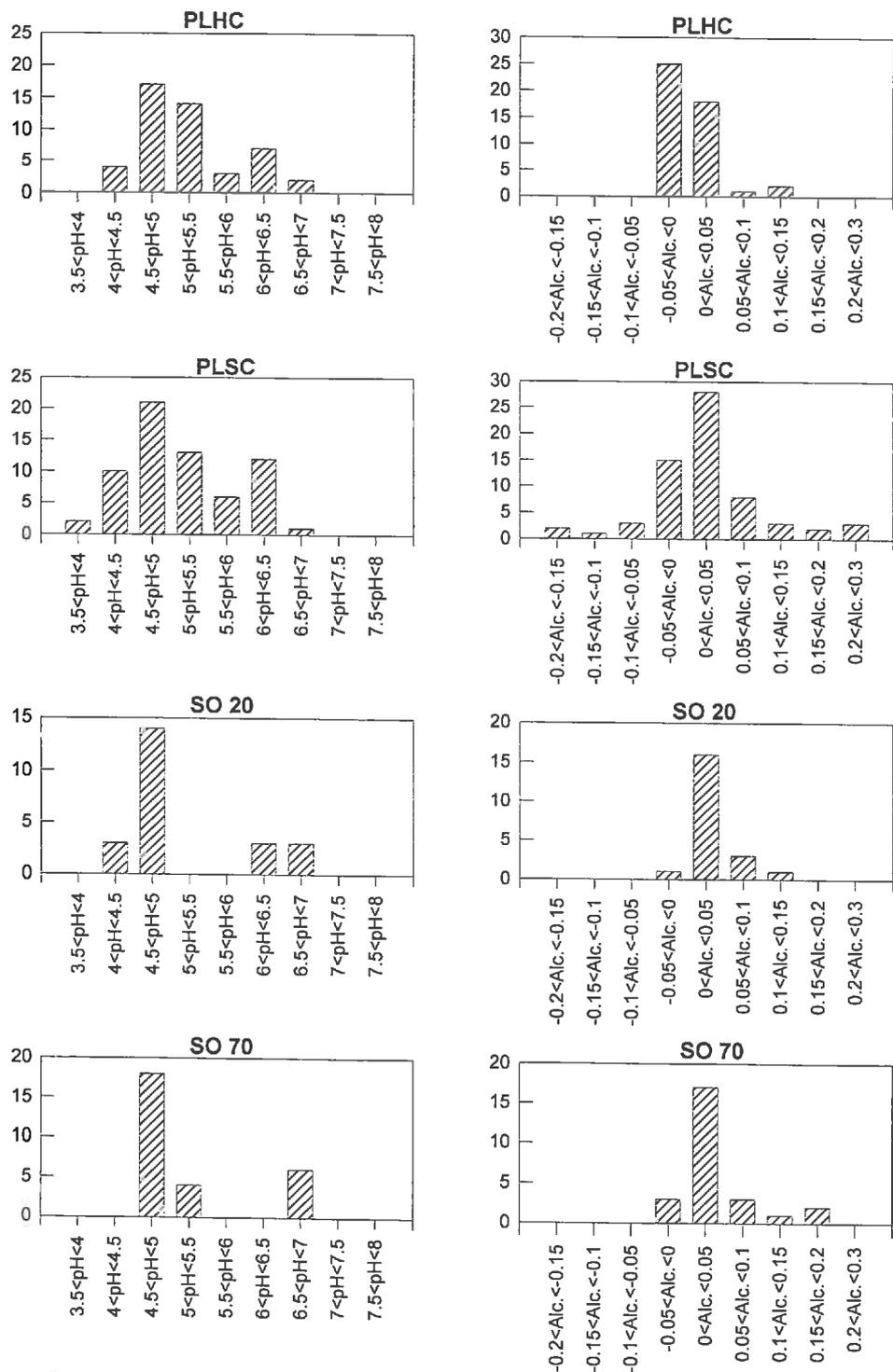


Figure 107 : Histogrammes de distribution du pH (à gauche) et de l'alcalinité (à droite), pour les 7 placettes, par type d'eau (de haut en bas : PLHC, PLSC, SO 20 et SO 70)

6.4.2. ALCALINITE MESUREE

L'alcalinité n'a pas pu être déterminée pour 5 échantillons, en raison du peu de volume d'échantillon disponible : une précipitation hors couvert forestier (960605), deux solutions de sols à 20 cm (960503 et 960956) et deux solutions de sols à 70 cm (960604 et 960957). La méthode utilisée pour calculer l'alcalinité des échantillons à partir des courbes de titrage est celle développée par Gran (1952). La linéarisation de la fonction de Gran après l'équivalence a été réalisée sur les points du titrage dont le pH est compris entre 3 et 4 (voir Chapitres 2 et 3 pour plus de détails).

L'alcalinité des échantillons varie entre -0.182 et +1.197 meq/l. L'alcalinité des échantillons d'un même type d'eau est relativement caractéristique de ce type d'eau (Tableau 62 et Figure 107). Ainsi les ruisseaux et les sources ont des alcalinités positives supérieures à 0.050 meq/l parfois relativement importantes, les solutions de sols ont des alcalinités très légèrement négatives (supérieures à -0.006 meq/l) ou positives, et les précipitations hors et sous couvert ont des alcalinités soit négatives, soit positives. Le domaine de variation des alcalinités des précipitations sous couvert forestier est largement plus étendu que celui des précipitations hors couvert forestier, tant vers les alcalinités positives que vers les négatives, et le domaine de variation des alcalinités des solutions de sols à 20 et 70 cm est presque identique.

Tableau 62 : Valeurs minimales (Min.) et maximales (Max.) du pH et de l'alcalinité, par type d'eau

Type d'eau	pH		Alcalinité (meq/l)	
	Min.	Max.	Min.	Max.
R, S1, S2	6.04	7.75	0.047	1.197
PLHC	4.33	6.72	-0.039	0.127
PLSC	3.79	6.58	-0.182	0.291
SO 20	4.47	6.66	-0.006	0.104
SO 70	4.55	6.95	-0.005	0.166

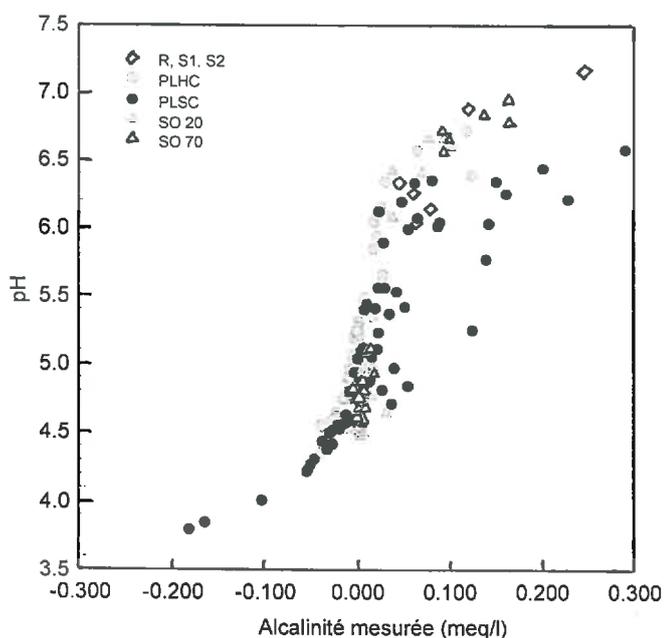


Figure 108 : Courbe d'évolution du pH en fonction de l'alcalinité mesurée (méthode de Gran) par type d'eau

Dans la Figure 108, le pH est représenté en fonction de l'alcalinité pour tous les échantillons, en fonction du type d'eau. Les précipitations hors couvert forestier, les ruisseaux, les sources et les solutions de sols basiques, sont situées sur une même courbe alors que les précipitations sous couvert forestier et les solutions de sols acides sont décalées vers les alcalinités plus fortes pour un même pH.

6.4.3. POUVOIR TAMPON

Les précipitations et les solutions de sols sont plus ou moins tamponnées et sont donc plus ou moins aptes à neutraliser un apport de protons. Le pH et l'alcalinité sont des paramètres qui permettent de caractériser le pouvoir tampon d'une solution et donc sa sensibilité face aux apports acides (Probst A. et al., 1992 et 1995). Cependant, dans le cas d'eaux riches en matière organique dissoute et/ou en aluminium, l'alcalinité et le pouvoir tampon dépend en plus de ces paramètres (par exemple Driscoll, 1985 ; Sullivan et al., 1989).

6.4.3.1. Précipitations

Des histogrammes de distribution de l'alcalinité ont été réalisés pour chaque type de précipitation (Figure 107). Ces diagrammes permettent de mettre en évidence le fait que les précipitations sous couvert forestier sont caractérisées par des alcalinités en général plus fortes que celles des précipitations hors couvert forestier (avec un maximum compris entre 0 et 0.050 meq/l et entre -0.050 et 0 meq/l respectivement), et ce malgré une dispersion plus grande des valeurs (voir aussi Tableau 62). En fait, seulement 32 % des alcalinités des précipitations sous couvert forestier sont négatives, contre 54 % pour les précipitations hors couvert forestier. Ainsi le lessivage des feuilles ou aiguilles par l'eau de pluie a pour effet d'augmenter le pouvoir tampon des précipitations, même si le pH diminue. Ceci peut être attribué à plusieurs phénomènes, et entre autre, la solubilisation d'acides organiques (voir § 6.3.1.) et la libération de cations alcalins tel que le potassium (voir § 6.1.).

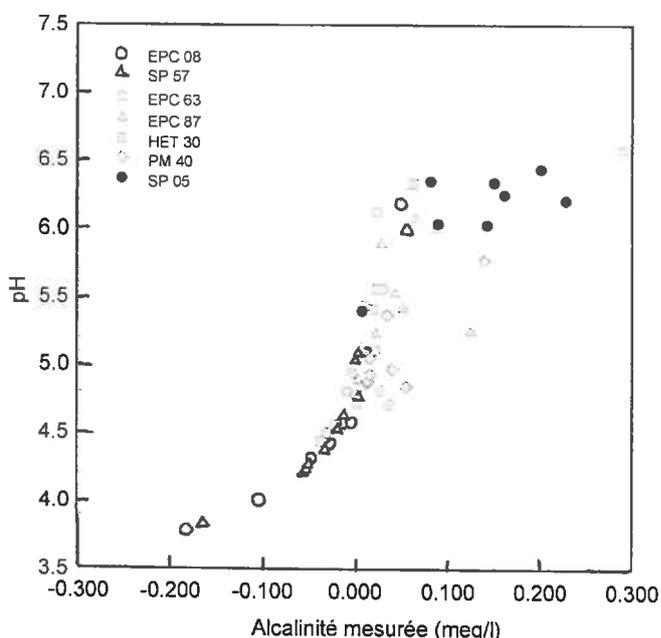


Figure 109 : Courbe du pH en fonction de l'alcalinité mesurée (méthode de Gran) des précipitations sous couvert forestier, par placette

Dans la Figure 109, le pH en fonction de l'alcalinité mesurée est représenté pour les précipitations sous couvert forestier, selon la placette. Ainsi, les placettes EPC 08 et SP 57 sont caractérisées principalement par des pH acides et des alcalinités faibles, souvent négatives. A l'opposé, les précipitations sous couvert forestier de la placette SP 05 ont un pH généralement supérieur à 6 et des alcalinités relativement bien tamponnées (environ 0.100 meq/l). Les quatre autres placettes sont, elles, caractérisées par des pH compris principalement entre 4.5 et 6.5 et des alcalinités variant entre -0.050 et +0.050 meq/l. Cependant pour ces placettes, certains échantillons ont des alcalinités relativement importantes par rapport à d'autres, pour une même valeur de pH. Il se

trouve que ces échantillons particuliers sont ceux contenant les quantités de COD les plus importantes. Ainsi, d'un point de vue qualitatif, la matière organique naturelle a tendance à augmenter l'alcalinité (et par conséquent le pouvoir tampon) des précipitations sous couvert forestier, et plus particulièrement dans le domaine de pH 4.5 - 6.5 (Sullivan et al., 1989 ; Cantrell et al., 1990). La matière organique dissoute dans les eaux de surface est majoritairement composée d'acides dont les constantes d'acidité (pK) sont voisines de 4-5 et de 11-12 (acides carboxyliques et acides phénoliques respectivement) (Perdue et al., 1984). Par conséquent le pouvoir tampon des échantillons contenant des acides organiques est plus important, atteignant un maximum pour $\text{pH} = \text{pK}$, c'est-à-dire autour de 4-5.

6.4.3.2. Solutions de sols

Les diagrammes de distribution de l'alcalinité des solutions de sols à 20 et 70 cm (Figure 107) sont très similaires : d'allure étroite, avec un maximum entre 0 et 0.050 meq/l dans les deux cas. Les alcalinités des solutions de sols acides (pH entre 4.5 et 5.2) sont voisines de 0 et même légèrement positives alors qu'elles devraient être négatives, en comparaison avec les alcalinités des précipitations hors couvert forestier à ces pH. Comme les teneurs en COD ne sont pas très importantes, par rapport aux teneurs des précipitations sous couvert forestier, il semble que la matière organique ne joue qu'un rôle secondaire dans l'alcalinité. Par contre les concentrations parfois très élevées en aluminium, permettent de supposer que ce sont les hydroxydes de cet élément qui augmentent ainsi l'alcalinité et par conséquent le pouvoir tampon de ces échantillons. Si les réactions d'hydrolyse de l'aluminium sont considérées en terme d'acidité, la première constante d'acidité est proche de 5 (Stumm et Morgan, 1996). De plus, Driscoll et Bisogni (1984) ont déterminé expérimentalement la contribution des hydroxydes d'aluminium et de celle des acides organiques, au moyen de titrages en utilisant un complexant (Tris). Ainsi l'aluminium joue un rôle important, comme les acides organiques, vis à vis du pouvoir tampon des solutions de sols.

CONCLUSION

L'analyse des données du réseau RENECOFOR acquises entre 1993 et 1995 (pluviosité et pH) et entre juin 1996 et mai 1997 (pH) a permis d'effectuer un premier classement des placettes, en fonction du caractère acide, neutre ou basique des précipitations qu'elles reçoivent. Ainsi, les précipitations sous couvert forestier des placettes EPC 08 et SP 57 sont acides, celles des placettes PM 40 et EPC 63 légèrement acides voire neutres, celles des placettes HET 30 et EPC 87 neutres et enfin celles de la placette SP 05 basiques. De plus, les solutions de sols de ces placettes ont aussi un caractère acido-basique différent : celles des placettes EPC 08 et SP 57 sont très acides ou acides, celles des placettes EPC 87 et HET 30 sont acides à 20 cm et neutres à 70 cm, et enfin celles des placettes EPC 63 et SP 05 sont neutres et basiques, voir très basiques. Que ce soit pour les précipitations, ou les solutions de sols, ces 7 placettes du réseau RENECOFOR sont représentatives, en terme d'acidité, des situations rencontrées sur le territoire français.

Les diagrammes ternaires réalisés à partir des concentrations des cations et des anions des échantillons prélevés entre juin 1996 et mai 1997 sont semblables à ceux établis pour les données acquises de 1993 à 1995. Ces diagrammes permettent, de plus, de dégager des tendances générales par type d'eau. Par exemple, l'enrichissement des précipitations sous couvert forestier en potassium et parfois magnésium (PM 40 et HET 30), ainsi que la diminution de la fraction de cations acides (protons et ions ammonium) sont caractéristiques. Ces diagrammes peuvent être aussi utilisés pour classer les placettes, selon par exemple, le pourcentage d'ions ammonium décroissant dans les précipitations sous couvert forestier : SP 57 > EPC 08 > EPC 87 > EPC 63 > HET 30 > PM 40 > SP 05. En ce qui concerne les anions associés aux cations des précipitations hors couvert forestier, les nitrates et sulfates sont largement dominants pour l'ensemble des placettes. Des différences peuvent être cependant observées pour les précipitations sous couvert forestier, où dans certains cas, la proportion

d'ions chlorures pour les placettes pas trop éloignées de la mer (PM 40, EPC 87, EPC 63), ou bien la proportion de bicarbonates (SP 05) ou encore d'anions organiques (PM 40 et SP 05) peuvent être importantes et contrebalancer les proportions en nitrates et sulfates.

Les solutions de sols des placettes EPC 08 et SP 57 sont particulièrement riches en aluminium et protons par rapport aux cations basiques, et plus particulièrement les alcalins, alors que la tendance inverse caractérise les placettes EPC 87 et HET 30, la placette EPC 63 étant le cas extrême où les proportions de protons et d'aluminium sont nulles et où les alcalino-terreux sont largement dominant. Les anions des solutions de sols sont principalement les nitrates et les sulfates, à l'exception de la placette EPC 87 où les chlorures sont prédominants.

Les résultats concernant l'aluminium montrent que les précipitations sont peu concentrées en aluminium (< 0.010 mmol/l), contrairement aux solutions de sols (0.000 - 0.080 mmol/l), où l'aluminium est parfois le cation majoritaire. De plus, les teneurs en aluminium des solutions de sols semblent être caractéristiques des placettes. Ainsi, celles-ci peuvent être classées selon la teneur croissante en aluminium : EPC 63 < HET 30 < SP 57 (20 cm) < EPC 87 < EPC 08 et SP 57 (70 cm). Une relation entre le pH et la teneur en aluminium peut être mise en évidence pour les solutions de sols. Ainsi, les solutions de sols acides (placettes EPC 08, SP 57, EPC 87 et HET 30) sont en équilibre avec une phase solide, probablement sous forme colloïdale, dont le produit de solubilité est proche de celui de la gibbsite microcristalline. Par contre pour les précipitations sous couvert forestier, aucune relation n'existe entre la concentration en aluminium et le pH.

Enfin, pour déterminer de manière précise la charge de l'aluminium des précipitations et des solutions de sols, une séparation entre l'aluminium inorganique et l'aluminium lié à la matière organique semble nécessaire, surtout pour les solutions de sols contenant des teneurs modérées en aluminium et significatives en carbone organique dissous (COD). De plus, cette séparation permettrait de définir qualitativement la toxicité liée à l'aluminium dissous. En effet, l'aluminium inorganique est largement plus toxique que l'aluminium complexé aux substances humiques.

Les teneurs en COD peuvent atteindre des valeurs importantes (50 mg/l) dans les précipitations sous couvert forestier, particulièrement durant l'été et le début de l'automne (forte activité biologique et faible pluviosité). De plus, les concentrations des précipitations sous couvert forestier de la seule placette sous forêt de feuillus sont très inférieures à celles des autres placettes. Cependant il est difficile de comparer les deux types de feuillages car la pluviosité de la placette HET 30 est relativement forte, par rapport aux autres placettes. Enfin, les solutions de sols à 20 cm et 70 cm sont peu concentrées en COD.

En ce qui concerne le caractère hydrophobe de la matière organique contenue dans les précipitations sous couvert forestier et dans les solutions de sols, une différence peut être observée. En effet le pourcentage d'acides hydrophobes pour les solutions de sols est voisin de 37 %, alors que pour les précipitations, il est de 50 - 55 %. De plus, aucune différence n'a pu être mise en évidence entre les précipitations des différentes placettes, ce qui voudrait dire que la pluie lessive la même quantité relative d'acides hydrophobes quelque soit l'espèce d'arbre (épicéa, sapin, pin maritime, hêtre). Cependant, une dérive a pu être observée, entre le pourcentage de composés hydrophiles et le délai entre le prélèvement et la séparation sur résine, probablement le résultat d'une dégradation des molécules neutres telles que les carbohydrates. L'amélioration de cette technique de séparation, en tenant compte de la stabilité de la matière organique, devrait permettre d'isoler les acides hydrophiles, et donc comparer les densités de site de fonctions acides avec les acides hydrophobes.

Les valeurs de l'alcalinité et le pouvoir tampon des différents échantillons analysés présentent des différences selon le type d'eau. Ainsi, les sources et les ruisseaux analysés sont bien tamponnés, avec des alcalinités souvent supérieures à 0.100 meq/l, alors que les solutions de sols et les précipitations hors couvert forestier le sont faiblement, avec des alcalinités comprises grossièrement entre 0 et 0.050 meq/l et entre -0.050 et 0.050 meq/l respectivement. Enfin, les précipitations sous couvert forestier sont caractérisées par des alcalinités tantôt très négatives, légèrement positives (autour de 0.050 meq/l) et même parfois supérieures à 0.100 meq/l. La quantité de matière organique dissoute dans les précipitations sous couvert forestier et la teneur en aluminium dissous des solutions de sols acides permettent d'expliquer qualitativement l'augmentation de pouvoir tampon observée pour ces types d'échantillons.

CHAPITRE 7

CONTRIBUTION DES ANIONS ORGANIQUES ET DE L'ALUMINIUM A L'ALCALINITE ET AU BILAN IONIQUE : MODELISATION EMPIRIQUE

Dans ce chapitre, la contribution de la matière organique à l'alcalinité des précipitations sous couvert forestier est estimée à partir de l'alcalinité mesurée et de l'alcalinité modélisée pour des échantillons contenant moins de 3 ppm de COD. Les relations existantes entre cette contribution de la matière organique à l'alcalinité, le COD, le pH, la situation géographique et les saisons sont présentées. Le calcul du bilan ionique des échantillons permet de déterminer la fraction d'anions organiques non pris en compte dans l'alcalinité. Ainsi, à partir de ces deux quantités (l'alcalinité due à la matière organique et le bilan ionique), il est possible d'estimer la concentration totale en anions organiques présents dans les précipitations sous couvert forestier. Des modèles empiriques sont développés afin de permettre le calcul de cette concentration en anions organiques au moyen de deux paramètres simples à mesurer au Laboratoire : le pH et le COD. Le cas des solutions de sol est aussi étudié, mais comme ces échantillons sont relativement pauvres en COD et riches en aluminium (cas des solutions acides), la détermination de la concentration en anions organiques est plus délicate et nécessite des corrections supplémentaires.

Les abréviations des différents paramètres chimiques employés dans ce chapitre sont les suivantes :

Alc.	Alcalinité
Alc.(g1)	Alcalinité calculée pour des échantillons contenant moins de 3 ppm de COD (à partir de l'équation 91)
Alc.Gran	Alcalinité mesurée (titrage par un acide fort et utilisation de la méthode de Gran pour déterminer l'équivalence du titrage)
CB	Bilan ionique (excepté pour les solutions de sols acides)
CB / COD	Contribution de la matière organique au bilan ionique
CB*	Bilan ionique dans le cas des solutions de sols acides (contenant de l'aluminium en quantité non négligeable)
K_{a1}	Première constante de dissociation de l'acide carbonique
K_{a2}	Deuxième constante de dissociation de l'acide carbonique
K_H	Constante de Henry (pour le CO_2)
K_W	Constante de dissociation de l'eau
ORG _{Gran}	Concentration en anions organiques dans l'alcalinité mesurée (Alc.Gran)
ORG _{Gran} / COD	Contribution des anions organiques à l'alcalinité
ORG+Al _{Gran}	Concentration en anions organiques et en aluminium dans l'alcalinité mesurée (Alc.Gran)
ORG _{tot}	Concentration totale en anions organiques dans les échantillons
ORG _{tot} / COD	Densité de charge de la matière organique

7.1. ANIONS ORGANIQUES, ALUMINIUM ET ALCALINITE

7.1.1. MODELES EMPIRIQUES RELIANT LE pH ET L'ALCALINITE

7.1.1.1. COD < 3 ppm

Une équation théorique (voir ci-dessous) peut être établie entre l'alcalinité, le pH et la pression partielle en CO_2 pour un système aqueux en équilibre avec l'atmosphère et ne comportant que des cations et anions de sels forts. L'alcalinité ainsi calculée peut être ensuite comparée à l'alcalinité mesurée sur des échantillons naturels ne contenant pas de matière organique (COD < 3 ppm). Les données des précipitations des 7 placettes de réseau RENECOFOR (prélevées de juin 1996 à mai 1997) dont le COD est inférieur à 3 ppm et dont la concentration en aluminium est faible voire négligeable (inférieure à 0.010 mmol/l) sont utilisées dans ce but. Les données des solutions de sols de la placette EPC 63 et des ruisseaux prélevés à proximité des placettes EPC 63, EPC 87 et HET 30, sont aussi prises en compte car ces échantillons sont basiques, ils ne contiennent pas d'aluminium et sont peu concentrés en COD. Le nombre total d'échantillons est de 69 pour les échantillons du réseau RENECOFOR. Afin de comparer les alcalinités pour un plus grand nombre d'échantillons, d'autres données ont été utilisées, ayant les mêmes caractéristiques en COD et aluminium, comme celles acquises sur des ruisseaux prélevés dans les Vosges en 1988 et 1992 (Probst et al., 1990a ; Party et al., 1993) et dans le massif des Ardennes en 1994 (Février, 1996), soit 94 et 31 échantillons respectivement (Figure 110). Enfin, l'équation théorique reliant l'alcalinité au pH et à la pression partielle en CO_2 peut être modifiée afin d'ajuster la courbe aux données expérimentales. Deux cas sont alors envisagés : l'enveloppe extérieure supérieure et le milieu des points expérimentaux.

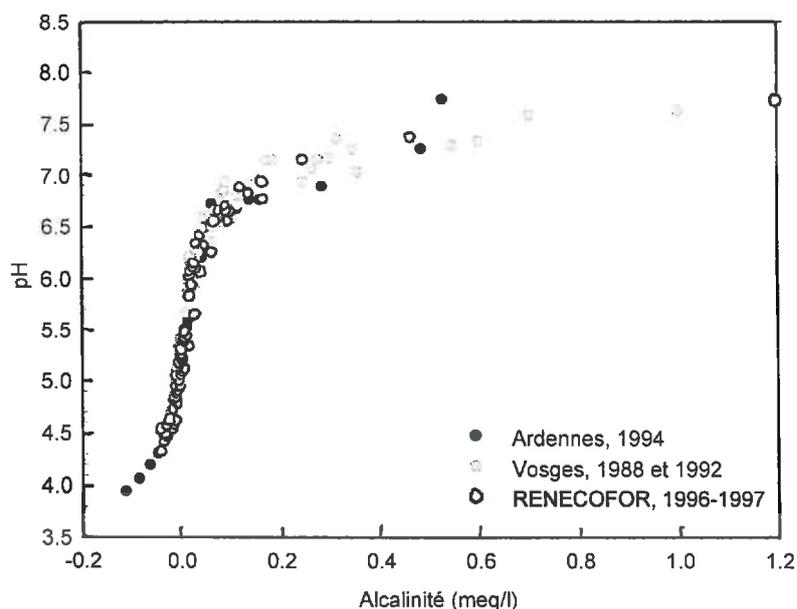


Figure 110 : Relation entre le pH et l'alcalinité pour les 69 échantillons de précipitations, de solutions de sols et des ruisseaux du réseau RENECOFOR, et pour les 125 échantillons de ruisseaux (Vosges et Ardennes, d'après Probst et al., 1990a ; Party et al., 1993 et Février, 1996), ayant des teneurs en COD < 3 ppm

7.1.1.1.1. Modèle théorique

La loi de Henry permet de déterminer la concentration en phase aqueuse d'un gaz en fonction de sa pression partielle en phase gazeuse. Cette loi n'est valable que pour certains gaz, comme par exemple O₂, N₂, CO₂, NH₃, SO₂ etc., et dans des conditions particulières. Ainsi il existe une relation linéaire entre l'activité d'une espèce chimique volatile en phase aqueuse et son activité en phase gazeuse dans le cas de solutions diluées et de pressions faibles. La répartition entre les deux phases dépend en plus du pH de la phase aqueuse quand les espèces dissoutes sont impliquées dans des réactions acido-basiques, comme c'est le cas pour le CO₂ (Stumm et Morgan, 1996).

Une eau pure en équilibre avec l'atmosphère (pression partielle en CO₂ de 3.16 10⁻⁴ atm) est caractérisée par une alcalinité nulle et un pH de 5.6. L'alcalinité d'une eau ne contenant que des cations et anions de sels forts peut donc être calculée simplement à partir de l'équilibre de dissolution du CO₂ en phase aqueuse, et des équilibres de dissociation de l'acide carbonique (H₂CO₃^{*}).

Les espèces chimiques considérées sont alors CO₂ (g), H₂CO₃^{*}, HCO₃⁻, CO₃²⁻, OH⁻ et H⁺. Les réactions chimiques et les constantes d'équilibre correspondantes, sont les suivantes :

Dissolution du CO₂ (Loi de Henry) :



Réactions acido-basiques de H₂CO₃^{*} :



Hydrolyse de l'eau :



Les valeurs des constantes à 25 °C (pK = - log K) sont respectivement : pK_H = 1.47, pK_{a1} = 6.35, pK_{a2} = 10.33 et pK_W = 14.0 (Stumm et Morgan, 1996).

L'alcalinité (Alc.) est dans ce cas définie comme la somme, en équivalent par litre, des bases faibles (bicarbonates et carbonates) et des ions hydroxydes moins les protons, soit :

$$\text{Alc.} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (85)$$

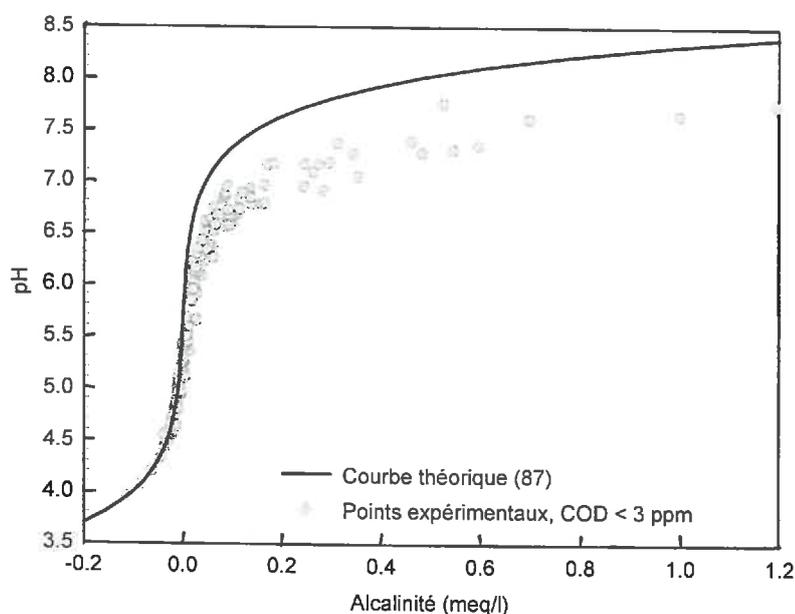


Figure 111 : Courbe théorique (équation 87) du pH en fonction de l'alcalinité, pour une pression partielle en CO₂ constante (10^{-3.5} atm), et relation entre le pH et l'alcalinité pour les 194 échantillons naturels ayant des teneurs en COD < 3 ppm

Pour un système ouvert, c'est-à-dire pour tout échantillon d'eau de surface en équilibre avec l'atmosphère (pression partielle de CO₂ constante), l'équation suivante est obtenue entre l'alcalinité et la concentration en protons :

$$\text{Alc.} = p\text{CO}_2 K_H K_{a1} / [\text{H}^+] + 2 p\text{CO}_2 K_H K_{a1} K_{a2} / [\text{H}^+]^2 + K_W / [\text{H}^+] - [\text{H}^+] \quad (86)$$

soit, en meq/l, et en fonction du pH pour des milieux dilués :

$$\text{Alc.} = 0.316 (10^{-7.82+\text{pH}} + 2 \cdot 10^{-18.15+2\text{pH}}) + 1000 (10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (87)$$

La comparaison entre l'alcalinité calculée avec l'équation (87) et l'alcalinité mesurée montre que l'écart entre les pH pour une même alcalinité (calculée et mesurée respectivement) peut atteindre 0.5 à 1 unité pour des alcalinités positives (Figures 111). Ainsi cette équation théorique ne peut être utilisée directement pour calculer l'alcalinité d'un échantillon en fonction de son pH. Il semble donc que soit la pression partielle en CO₂ est supérieure, soit d'autres bases faibles sont à prendre en compte.

D'après Munson et Gherini (1993a et 1993b), la déviation verticale entre un point expérimental et l'équation (87) est caractéristique de l'influence d'acides et bases faibles présents dans l'échantillon autres que les bicarbonates et les carbonates. Ainsi l'équation théorique (87) permet de comparer le pH d'une solution constituée uniquement d'acides et bases fortes à l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique, et le pH d'un échantillon naturel contenant d'autres acides et bases. Ces auteurs ont aussi montré que les déviations les plus importantes sont observées pour des alcalinité entre 0 et 0.050 meq/l, ce qui veut dire que le pH des échantillons naturels dont l'alcalinité est faible, est très sensible à la moindre variation en composition.

7.1.1.1.2. Modélisation de l'enveloppe extérieure des 194 échantillons naturels

Un modèle empirique a été développé afin de calculer l'alcalinité correspondant à l'enveloppe extérieure des couples de points (pH, Alc.) pour les 194 échantillons mentionnés plus haut.

Une première approche consiste à réajuster la valeur de la pression partielle en CO₂. La pression partielle des échantillons est alors d'environ 7.5 10⁻⁴ atm (soit pCO₂ = 10^{-3.15} atm) et l'équation (87) devient :

$$\text{Alc.} = 0.75 (10^{-7.82+\text{pH}} + 2 \cdot 10^{-18.15+2\text{pH}}) + 1000 (10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (88)$$

La deuxième approche consiste à utiliser une équation de la forme Alc. = 1000 (a 10^{-b} / (10^{-b} + 10^{-pH}) + 10^{-14+pH} - 10^{-pH}). Ceci revient à considérer l'alcalinité comme étant due à un mélange de couples acido-basiques dont le pK_a moyen est b. L'estimation de a et b est obtenue par la technique des essais et erreurs :

$$\text{Alc.} = 1000 (0.0056 \cdot 10^{-8.64} / (10^{-8.64} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (89)$$

Cette dernière équation est retenue, entre (88) et (89), car elle permet de prendre en compte les autres couples acido-basiques tels que NH₄⁺ / NH₃, H₄SiO₄ / H₃SiO₄⁻, et donc les variations de pH et d'alcalinité associées à leur dissolution en milieux aqueux (Figure 112).

7.1.1.1.3. Modélisation de la courbe moyenne des 194 échantillons naturels

L'enveloppe extérieure ne permet pas de tenir compte de la dispersion des échantillons naturels, et plus particulièrement dans le domaine des pH basiques (pH > 6). C'est pourquoi il apparaît plus judicieux de considérer la courbe passant par le milieu des points expérimentaux des 194 échantillons naturels. Les mêmes approches qu'au paragraphe précédent sont utilisées pour modéliser l'alcalinité moyenne de l'ensemble des échantillons. Les équations (90 et 91) obtenues sont alors (Figure 113) :

$$\text{Alc.} = 1.3 (10^{-7.82+\text{pH}} + 2 \cdot 10^{-18.15+2\text{pH}}) + 1000 (10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (90)$$

$$\text{Alc.} = 1000 (0.0042 \cdot 10^{-8.33} / (10^{-8.33} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (91)$$

La pression partielle du CO₂ est alors de 1.3 10⁻³ atm, soit 10^{-2.87} atm. Bishop (1996) a estimé, de la même manière, une pression partielle de CO₂ de 10^{-2.84} atm pour des échantillons prélevés en 1992 dans divers lacs suédois. Il est intéressant de remarquer que le pK_a moyen est alors de 8.33, ce qui correspond à la moyenne entre les deux pK_a de l'acide carbonique (pK_{a1} = 6.35 et

$pK_{a2} = 10.33$). L'équation (91) sera utilisée dans la suite de ce chapitre pour calculer, d'une part l'alcalinité organique des précipitations sous couvert forestier, et d'autre part l'alcalinité due à l'aluminium des solutions de sols des placettes EPC 08, SP 57, EPC 87 et HET 30.

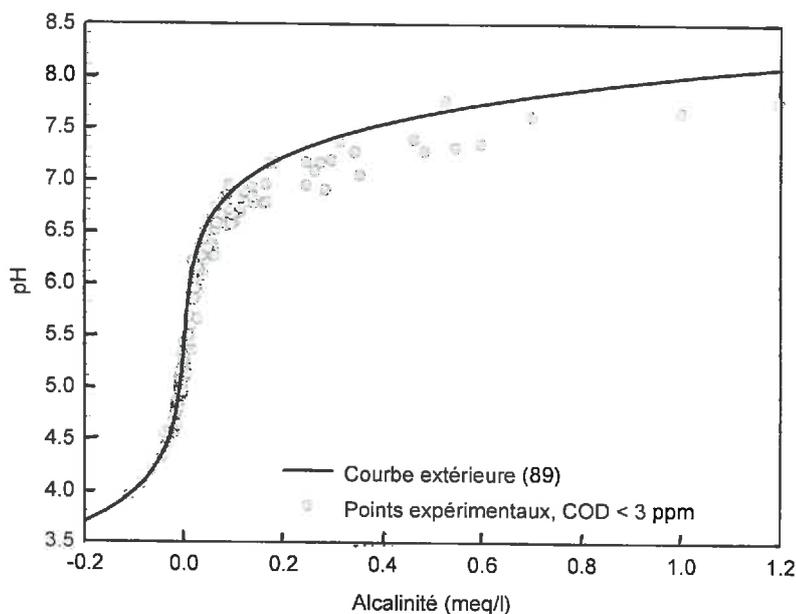


Figure 112 : Relation pH - alcalinité : comparaison entre l'équation (89) et les 194 échantillons naturels (COD < 3 ppm)

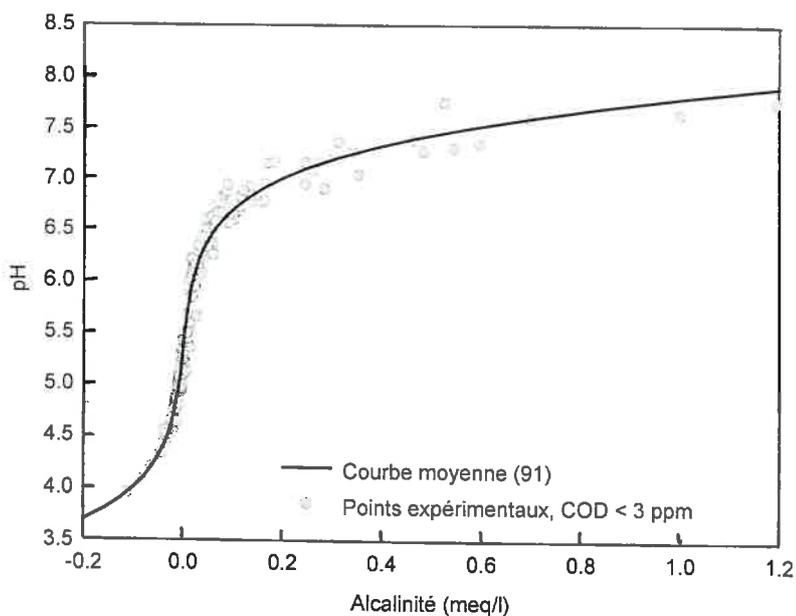


Figure 113 : Relation pH - alcalinité : comparaison entre l'équation (91) et les 194 échantillons naturels (COD < 3 ppm)

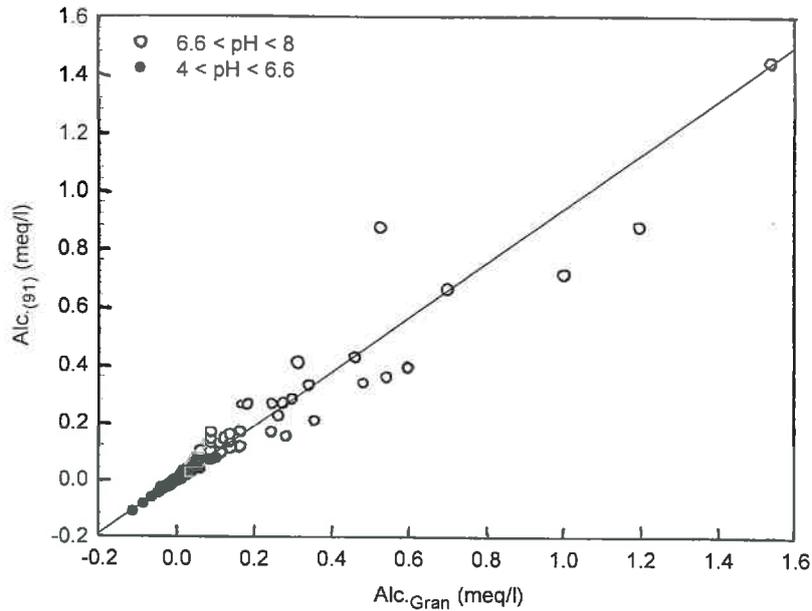


Figure 114 : Relation entre l'alcalinité calculée à l'aide de l'équation (91) ($Alc.(91)$) et l'alcalinité mesurée ($Alc.Gran$) pour les 194 échantillons naturels. La régression linéaire correspondant aux échantillons dont le pH est compris entre 4 et 6.6 est représentée ($Alc.(91) (meq/l) = 0.936 Alc.Gran (meq/l) - 0.002$, $n = 150$ et $r^2 = 0.94$)

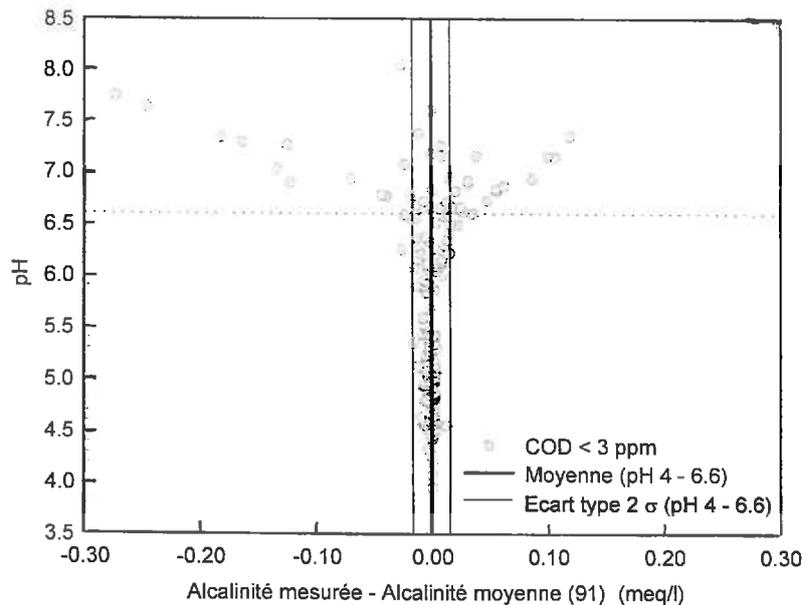


Figure 115 : Différence entre les alcalinité mesurées et calculées (équation 91) pour les 194 échantillons naturels, en fonction du pH

La différence entre l'alcalinité mesurée (méthode de Gran) et l'alcalinité calculée à l'aide de l'équation (91) dépend fortement du pH (Figure 114 et 115). Ainsi pour des échantillons compris entre pH 4 et pH 6.6, l'écart entre les deux alcalinités est de -0.001 ± 0.008 (1σ) meq/l (Figure 115). Cet écart est beaucoup plus important dès que le pH est supérieur à 6.6, mais reste relativement bien distribué entre les valeurs positives et les valeurs négatives, avec une moyenne, entre pH 4 et pH 8,

de -0.002 ± 0.050 meq/l. Comme la plupart des précipitations sous couvert forestier riches en carbone organique et la plupart des solutions de sols contenant des concentrations importantes en aluminium ont des pH compris entre 3.8 et 6.6, l'application de cette équation pour déterminer l'alcalinité d'un échantillon à partir de son pH n'introduit pas une erreur trop importante.

7.1.1.2. COD > 3 ppm

Les échantillons des précipitations sous couvert forestier dont la teneur en COD est supérieure à 3 ppm sont caractérisés par une alcalinité souvent plus importante que les échantillons ne contenant pas de COD, pour un pH donné. Par exemple, un échantillon (960649) contenant environ 30 ppm de COD et dont le pH est acide (environ 4.8) peut très bien avoir une alcalinité positive (dans ce cas de l'ordre de 0.030 meq/l). En fait il semble que cette alcalinité dépende principalement de deux facteurs, le pH et le COD : l'augmentation de l'alcalinité en fonction du COD est faible pour des pH inférieure à 4.5 alors qu'elle est beaucoup plus importante vers pH 6. Par exemple, deux échantillons (960303 et 960299) contenant environ 42 ppm de COD ont des alcalinités de 0.040 et 0.140 meq/l pour des pH respectivement de 4.7 et 5.8. Les échantillons des précipitations sous couvert forestier peuvent être séparés en quatre catégories selon leur concentration en COD (Figure 116).

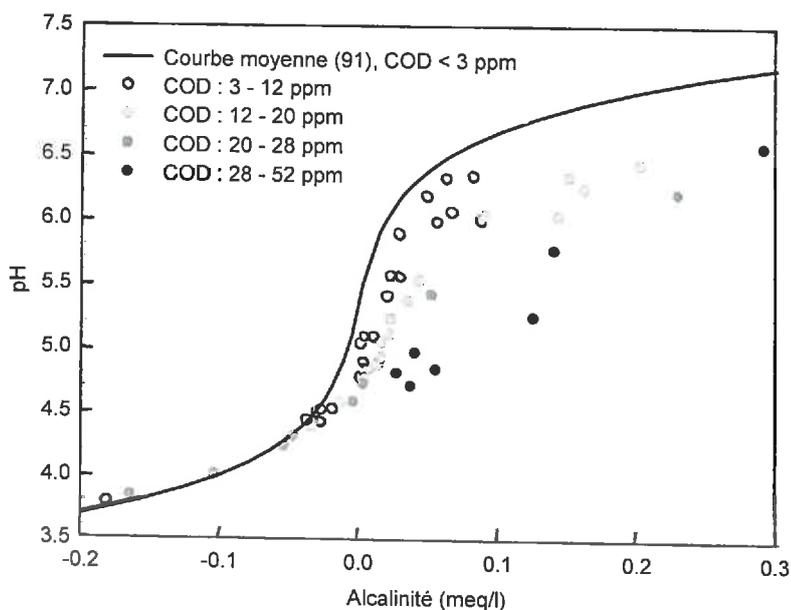


Figure 116 : Relation entre le pH et l'alcalinité des précipitations sous couvert forestier contenant plus de 3 ppm de COD. La courbe moyenne (91) correspond aux échantillons dont la teneur en COD est inférieure à 3 ppm

La teneur en aluminium de ces échantillons est faible, inférieure à 0.010 mmol/l, et les échantillons les plus concentrés en aluminium ont des teneurs en COD relativement élevées. Ainsi la contribution de l'aluminium à l'alcalinité peut être négligée pour ces échantillons.

Afin de prendre en compte cette matière organique dans le calcul de l'alcalinité, un terme supplémentaire est rajouté, et l'équation type devient : $Alc. = 1000 (a \cdot 10^{-b} / (10^{-b} + 10^{-pH}) + c \cdot 10^{-d} / (10^{-d} + 10^{-pH}) + 10^{-14+pH} - 10^{-pH})$. Les paramètres b et d, correspondant aux pK_a moyens du terme inorganique et du terme organique respectivement, sont fixés à 8.3 et 4.5 dans un souci de simplification. Le choix de 4.5 est en fait lié à la valeur moyenne des pK_a des acides organiques présents dans les eaux naturelles (Perdue et al., 1984 ; Perdue, 1985 ; Kramer et al., 1990). Les paramètres a et c sont optimisés pour les trois classes de COD suivantes : $3 \leq COD < 12$ ppm, $12 \leq COD < 20$ ppm et $20 \leq COD < 28$ ppm, à l'aide des valeurs mesurées de l'alcalinité, pour chacune de ces classes, de 23, 18 et 8 échantillons respectivement. Pour les précipitations dont le COD est supérieur à 28 ppm, un nombre insuffisant d'échantillons ne permet pas de développer une équation empirique, car il faudrait séparer les échantillons en deux : ceux dont le COD est voisin de 30 ppm (2 échantillons) et ceux dont le COD varie entre 44 et 52 ppm (5 échantillons).

Les modèles obtenus pour l'alcalinité (en meq/l), par classe de COD, sont les suivants (voir aussi Figure 117) :

COD : 3 - 12 ppm

$$\text{Alc.} = 1000 (0.006 \cdot 10^{-8.3} / (10^{-8.3} + 10^{-\text{pH}}) + 0.000015 \cdot 10^{-4.5} / (10^{-4.5} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (92)$$

COD : 12 - 20 ppm

$$\text{Alc.} = 1000 (0.013 \cdot 10^{-8.3} / (10^{-8.3} + 10^{-\text{pH}}) + 0.000025 \cdot 10^{-4.5} / (10^{-4.5} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (93)$$

COD : 20 - 28 ppm

$$\text{Alc.} = 1000 (0.022 \cdot 10^{-8.3} / (10^{-8.3} + 10^{-\text{pH}}) + 0.00003 \cdot 10^{-4.5} / (10^{-4.5} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (94)$$

L'écart entre les alcalinités calculées avec les équations (92), (93) et (94) et les alcalinités mesurées des échantillons naturels correspondant, sont respectivement 0.000 ± 0.013 meq/l, 0.003 ± 0.014 meq/l et -0.005 ± 0.014 meq/l. La précision de ces trois modèles empiriques est similaire, de l'ordre de 0.014 meq/l, soit le double de celle pour le modèle (91). Cependant l'équation (94) est la plus délicate à déterminer et il aurait été intéressant d'avoir plus d'échantillons surtout dans le domaine de pH 5.5 à 6.5 pour s'assurer de la justesse des paramètres a et c.

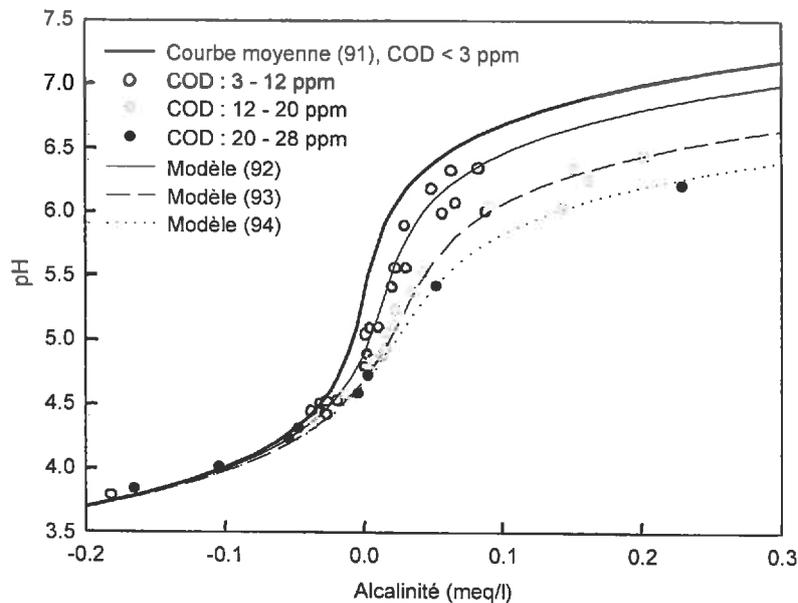


Figure 117 : Comparaison entre les différents modèles (91, 92, 93 et 94) reliant le pH et l'alcalinité pour les classes de COD suivantes : COD < 3 ppm, $3 \leq \text{COD} < 12$ ppm, $12 \text{ ppm} \leq \text{COD} < 20$ ppm et $20 \leq \text{COD} < 28$ ppm

Les modèles empiriques reliant l'alcalinité au pH des précipitations sous couvert forestier contenant de la matière organique sont représentés dans la Figure 117. Entre les différentes équations (92), (93) et (94), les deux paramètres a et c augmentent simultanément. Le paramètre a étant directement reliée à la concentration en acides organiques dans les échantillons, il est logique de penser que plus il y a de COD et donc d'acides organiques (Oliver et al., 1983), plus ce paramètre a de l'importance. Par contre pour le paramètre b, deux explications peuvent être avancées : soit les acides organiques présents dans les échantillons ont des pK_a autour de 8 en plus du domaine autour de 4.5, ce qui pourrait correspondre à une proportion plus importante d'acides phénoliques ; soit les composés inorganiques tels que l'ammonium sont de plus en plus concentré, augmentant ainsi leur influence. Bishop (1996) a développé un modèle permettant de calculer l'alcalinité à partir de la pression partielle en CO_2 , du pH et du COD dans des eaux du nord de la Suède. La teneur en bicarbonates est calculée à l'aide du pH et de la pCO_2 , et la composante organique à partir d'une relation entre le coefficient de

dissociation des acides organiques, le pH et le COD. Cependant les courbes obtenues par Bishop (1996) pour différentes concentrations en COD montrent que les acides organiques présents dans les lacs suédois sont à première vue des acides plus forts que ceux dissous dans les précipitations sous couvert forestier du réseau RENECOFOR.

En conclusion, une première estimation de l'alcalinité totale peut donc être obtenue à partir des données du pH et du COD uniquement en utilisant les modèles (91), (92), (93) et (94) selon la concentration en COD.

7.1.1.3. Al > 0.010 mmol/l, COD < 10 ppm

D'après la Figure 118, l'alcalinité des solutions de sols à 20 et 70 cm, dont le pH est compris entre 4.5 et 5.2, n'augmente pas particulièrement avec la concentration en aluminium, cette dernière étant fortement liée au pH. (Voir Chapitre 6, § 6.2.1.). Ainsi il semble difficile d'établir une équation reliant le pH et l'alcalinité de ces solutions, en fonction de la teneur en aluminium. Cependant l'effet tampon (l'augmentation de l'alcalinité due à la présence de l'aluminium) ne peut être négligé et une première approximation permet d'estimer l'alcalinité due à l'aluminium à 0.010-0.030 meq/l.

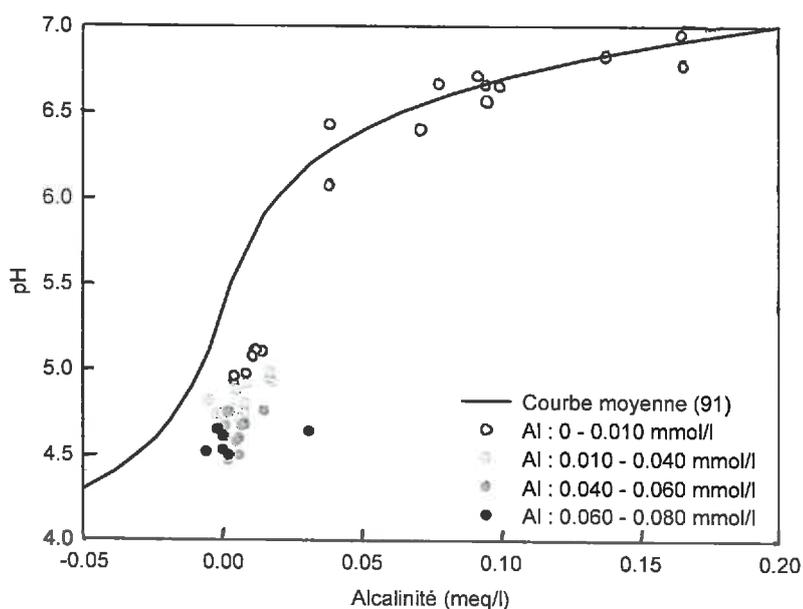


Figure 118 : pH en fonction de l'alcalinité des solutions de sols à 20 et 70 cm, selon la concentration en aluminium

7.1.2. CONTRIBUTION DE LA MATIERE ORGANIQUE ET DE L'ALUMINIUM A L'ALCALINITE

7.1.2.1. Estimation de l'alcalinité organique des précipitations

Lors du titrage d'un échantillon contenant de la matière organique dissoute par un acide fort, une partie seulement des anions organiques est prise en compte, en raison des propriétés acido-basiques de cette matière organique. En effet le pK_a moyen des acides organiques présents dans les eaux de surface suit une distribution de Gauss avec un maximum à 3.7 (Perdue et al., 1984). Par conséquent, à pH 3, une fraction non négligeable des acides organiques est encore sous forme anionique et ne peut donc être titrée, les électrodes de pH ne permettant pas une mesure précise du pH en dessous de 3. L'alcalinité déterminée expérimentalement à l'aide de la méthode de Gran (titrage par un acide fort, puis linéarisation de la fonction de Gran après l'équivalence entre pH 3 et 4) d'une eau de surface contenant de la matière organique peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\text{Alc. Gran} = \text{ORG}_{\text{Gran}} + [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (95)$$

Où ORG_{Gran} est la fraction des anions organiques titrés. L'équation (91) permet alors de calculer la fraction inorganique de l'alcalinité ($\text{Alc.}_{(91)}$) :

$$\text{Alc.}(91) = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (96)$$

et donc une estimation de la composante organique de l'alcalinité peut être obtenue :

$$\text{ORG}_{\text{Gran}} = \text{Alc.}_{\text{Gran}} - \text{Alc.}(91) \quad (97)$$

La contribution de la matière organique des échantillons de précipitations dont la teneur en COD est inférieure à 3 ppm et le pH inférieur à 6.2, varie entre -0.014 et +0.021 meq/l, avec une moyenne de 0.003 ± 0.006 meq/l. Par contre pour les précipitations sous couvert forestier dont la concentration en COD est supérieure à 3 ppm, ORG_{Gran} varie de -0.021 à 0.213 meq/l. La contribution de la matière organique à l'alcalinité des précipitations sous couvert forestier ne peut donc être négligée.

7.1.2.1.1. Relation entre l'alcalinité organique et le COD

La contribution de la matière organique à l'alcalinité peut être rapportée à la teneur en COD. Ainsi le rapport $\text{ORG}_{\text{Gran}} / \text{COD}$ pour les précipitations sous couvert forestier tel que $\text{COD} > 3$ ppm varie entre -1.9 et 8.6 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C. La moyenne de ce rapport, pour ces 57 échantillons, est de 2.3 ± 2.2 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C.

Tableau 63 : Valeurs moyennes et écarts types du rapport $\text{ORG}_{\text{Gran}} / \text{COD}$ en fonction de la date de prélèvement

Date de prélèvement	$\text{ORG}_{\text{Gran}} / \text{COD}$ ($\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C)
26/06/96	2.0 ± 1.6
24/07/96	-
21/08/96	2.1 ± 2.0
18/09/96	2.9 ± 3.5
16/10/96	2.5 ± 2.7
13/11/96	1.6 ± 1.0
11/12/96	0.9 ± 1.5
08/01/97	-
05/02/97	0.3 ± 1.6
05/03/97	1.2 ± 1.1
02/04/97	2.2 ± 1.1
30/04/97	2.8 ± 2.7
28/05/97	4.3 ± 2.1

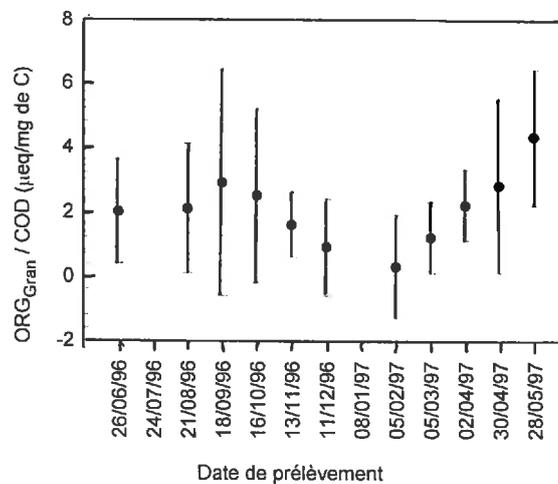


Figure 119 : Evolution de la contribution moyenne de la matière organique à l'alcalinité ($\text{ORG}_{\text{Gran}} / \text{COD}$) en fonction de la date de prélèvement

Malgré une dispersion importante des valeurs, une évolution saisonnière du rapport ORG_{Gran} / COD pour l'ensemble des placettes est observée (Figure 119 et Tableau 63). Les moyennes des prélèvements du 2/07/96 et du 8/01/97 n'ont pas été calculées car une seule valeur était disponible. Les maxima sont atteints pour les prélèvements de mi septembre, de fin avril et de fin mai, et le minimum début février. Cette variation semble donc fortement liée à la production végétale des arbres, avec une forte augmentation de fin avril à fin mai (période de croissance des feuilles et aiguilles), une période stable pendant l'été, un pic au début de l'automne au moment de la chute des feuilles et des aiguilles et une décroissance importante pendant la fin de l'automne et l'hiver.

7.1.2.1.2. Relation entre l'alcalinité organique et le pH

Les moyennes du rapport ORG_{Gran} / COD sont à l'évidence caractéristiques de chaque placette (Tableau 64). Ainsi les placettes EPC 08 et SP 57 ont les valeurs les plus faibles alors que les placettes HET 30 et SP 05 les plus fortes. Or les précipitations sous couvert forestier de ces placettes sont principalement acides ($pH < 5$) et basiques ($pH > 5.5$) respectivement. La composante organique de l'alcalinité dépend donc aussi fortement du pH, en plus du COD. Les précipitations sous couvert forestier dont le pH est inférieur à 4.8 contribuent pour moins de $1 \mu eq/mg$ de C, et celles dont le pH est inférieur à 5.2, pour moins de $2 \mu eq/mg$ de C, ce qui reste faible, même pour des valeurs importantes de COD.

Tableau 64 : Valeurs moyennes et écarts types du rapport ORG_{Gran} / COD par placette

Placette	ORG_{Gran} / COD ($\mu eq/mg$ de C)
EPC 08	0.6 ± 1.3
SP 57	1.0 ± 1.2
EPC 63	1.4 ± 1.4
PM 40	1.9 ± 0.5
EPC 87	2.7 ± 1.0
HET 30	3.9 ± 2.0
SP 05	6.2 ± 1.8

Une relation linéaire peut être mise en évidence entre le rapport ORG_{Gran} / COD et le pH des précipitations sous couvert forestier (Figure 120), l'équation de la régression linéaire étant :

$$ORG_{Gran} / COD (\mu eq/mg \text{ de C}) = 2.43 \text{ pH} - 10.3 \quad (n = 57 \text{ et } r^2 = 0.74) \quad (98)$$

L'erreur sur la pente de la régression est de $\pm 0.19 \mu eq/mg$ de C (7.8 %).

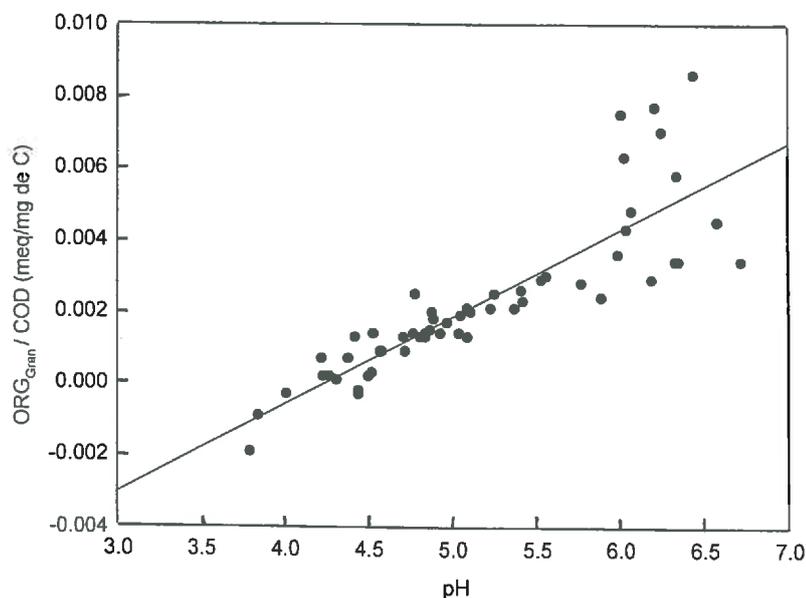


Figure 120 : Relation entre ORG_{Gran} / COD et le pH des 57 précipitations sous couvert forestier

Pour les échantillons tels que $\text{pH} > 5.6$, la dispersion des valeurs du rapport $\text{ORG}_{\text{Gran}} / \text{COD}$ en fonction du pH est importante, ce qui peut être dû à l'incertitude plus grande sur le calcul de ORG_{Gran} dans ce domaine de pH. Cependant, si la moyenne des valeurs est considérée, celle-ci se situe dans le prolongement de la droite de régression et donc l'extrapolation pour des valeurs de pH supérieure à 5.6 est quand même possible.

Différents auteurs (comme par exemple Hedin et al., 1990, Kortelainen 1993, Roila et al., 1994, Mattsson et al., 1995) ont estimé la contribution de la matière organique à l'alcalinité pour des échantillons contenant des acides organiques naturels (Tableau 65) entre 1.6 et 2.7 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C. Le rapport moyen $\text{ORG}_{\text{Gran}} / \text{COD}$ obtenu pour les précipitations sous couvert forestier est compris dans cet intervalle de valeurs.

Cependant les différences existantes entre les résultats peuvent être attribuées principalement à deux facteurs : le pH des échantillons naturels et le choix du domaine de pH utilisé pour la linéarisation de la fonction de Gran. En effet plus le pH est élevé, plus la composante organique de l'alcalinité est importante, pour la même valeur de COD (Figure 120). Kortelainen (1993) et Roila et al. (1994) ont déterminé la contribution du COD à l'alcalinité pour des échantillons de lacs et de ruisseaux (Finlande) dont le pH varie respectivement entre 4 et 8, et 3.9 et 7.5, en employant la même méthode (Tableau 65). La différence entre les résultats provient sûrement de la distribution des pH des échantillons. Cependant il est difficile de dire si les moyennes sont significativement différentes car les écarts types correspondants pour chaque série d'échantillons ne sont pas connus. Mattsson et al. (1995) ont déterminé une contribution relativement élevée en comparaison avec Kortelainen (1993) et Roila et al. (1994). Ceci est certainement dû en partie au fait que les échantillons étudiés par Mattsson et al. (1995) sont des échantillons de synthèse, contenant des bicarbonates et des acides organiques provenant de lacs finnois (isolés à l'aide de résine XAD-8) en proportions variables, et dont le pH est ajusté entre 6 et 7. De plus, du fait du domaine restreint des pH des échantillons, la dispersion des valeurs est relativement faible (0.5 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C) par rapport à celle des précipitations sous couvert forestier des 7 placettes du réseau RENECOFOR (2.2 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C). Hedin et al. (1990) ont évalué la contribution de la matière organique à l'alcalinité à 2.0 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ pour des échantillons ayant un pH acide et une acidité organique totale importante (14 - 20 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C) par rapport aux autres études. De plus la méthode employée pour déterminer cette contribution est très différente de celle employée par les autres auteurs car elle est basée sur une mesure sur le terrain après une expérience d'acidification d'un ruisseau. Par conséquent ce résultat est à considérer uniquement d'une manière qualitative.

Tableau 65 : Contribution moyenne du COD à l'alcalinité. Comparaison entre différents résultats de la littérature, en fonction du pH des échantillons et du domaine de pH utilisé lors de la linéarisation de la fonction de Gran

Référence	Type d'eau	$\text{ORG}_{\text{Gran}} / \text{COD}$ ($\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C)	Intervalle des pH des échantillons (moyenne)	Domaine de linéarisation de la fonction de Gran (pH)
Hedin et al., 1990	Lacs	2.0	4.2 - 4.6	-
Kortelainen, 1993	Lacs	1.6	4 - 8 (6.3)	3.7 - 4.4
Roila et al., 1994	Lacs et ruisseaux	1.9	3.9 - 7.5 (5.7)	3.7 - 4.4
Mattsson et al., 1995	Lacs	2.4	6 - 7 (6.6)	3.5 - 4.5
		2.7	6 - 7 (6.6)	3.0 - 4.0
Cette étude	Précipitations	2.3 ± 2.2	3.8 - 6.6 (5.1)	3.0 - 4.0

Sullivan et al. (1989) ont montré que plus le pH final du titrage est acide, plus la quantité d'anions organiques titrés est importante. Ainsi, la composante organique de l'alcalinité est différente selon le domaine de pH utilisé lors de la linéarisation de la fonction de Gran. Mattsson et al. (1995) ont évalué la contribution de la matière organique à l'alcalinité pour les deux domaines de pH suivants : 3 - 4 et 3.5 - 4.5. Le domaine de pH 3 - 4 donne systématiquement une valeur plus forte de l'alcalinité organique, d'environ 0.3 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C. Ainsi, les valeurs moyennes obtenues par Kortelainen (1993) et Roila et al. (1994) de cette alcalinité organique seraient respectivement 1.9 et 2.2 $\mu\text{eq}/\text{mg}$, si la linéarisation de la fonction de Gran avait été effectuée entre pH 3 et 4 et non entre pH 3.7 et 4.4.

Un autre exemple de la dépendance du domaine de pH utilisé pour linéariser la fonction de Gran et déterminer l'alcalinité d'un échantillon est donné dans la Figure 121. L'alcalinité des échantillons de précipitations a été évaluée en considérant deux domaines différents pour la linéarisation de la fonction de Gran : pH 3.5 - 3 et pH 4 - 3. La différence entre les deux alcalinités

(Figure 121) est en fait proportionnelle à la teneur en COD de l'échantillon ($r^2 = 0.69$). Ainsi la linéarisation de la fonction de Gran entre pH 3 et 3.5 donne une valeur plus forte de l'alcalinité, de 0.4 μeq par ppm de COD. Cependant, cette linéarisation est moins fiable en raison du nombre de points souvent insuffisant (< 10) qui se traduit par une plus grande dispersion des mesures, même si le coefficient de régression est meilleur (voir Chapitre 3). Ces résultats confirment bien le fait que le titrage de l'alcalinité par un acide fort doit être poursuivi jusqu'à pH 3 (Sullivan et al., 1989 ; Cantrell et al., 1990 ; Munson et Gherini, 1993b).

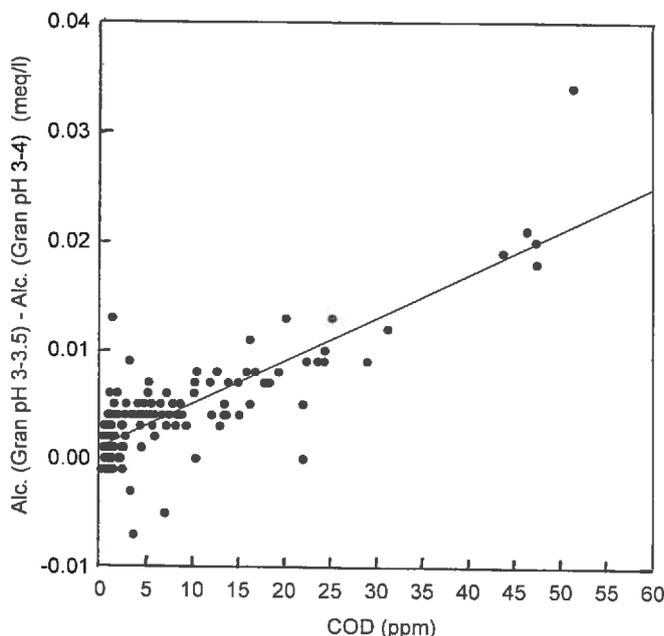


Figure 121 : Comparaison entre les alcalinités déterminées pour une linéarisation de la fonction de Gran entre pH 3 et 3.5 et pH 3 et 4, en fonction du COD

7.1.2.2. Estimation de l'alcalinité alumineuse et organique des solutions de sols

L'alcalinité due aux hydroxydes d'aluminium et à la matière organique ($\text{ORG} + \text{Al}_{\text{Gran}}$) est évaluée de la même façon que celle due uniquement à la matière organique :

$$\text{ORG} + \text{Al}_{\text{Gran}} = \text{Alc.}_{\text{Gran}} - \text{Alc.}_{(91)} \quad (99)$$

L'alcalinité organique et alumineuse calculée pour les solutions de sols acides (pH compris entre 4.4 et 5.1) est en moyenne de 0.023 ± 0.007 meq/l. L'alcalinité organique de ces échantillons étant relativement négligeable ($\text{COD} < 6$ ppm), $\text{ORG} + \text{Al}_{\text{Gran}}$ est principalement dû à la présence de l'aluminium. Or cette alcalinité ne semble pas dépendre de la concentration en aluminium, et très faiblement du pH des échantillons. En effet si les données sont regroupées par classes de pH, il apparaît alors que la moyenne de l'alcalinité alumineuse est légèrement plus importante entre pH 4.45 et 4.55 (0.032 ± 0.006 meq/l) qu'entre pH 5.05 et 5.15 (0.018 ± 0.001 meq/l).

Les solutions de sols de la placette EPC 63 ayant un pH supérieur à 6, ne contiennent ni aluminium, ni COD. Elles n'ont donc fait l'objet d'aucun calcul.

7.2. ANIONS ORGANIQUES, ALUMINIUM ET BILAN IONIQUE

7.2.1. ESTIMATION DU BILAN IONIQUE

Le bilan ionique est calculé, d'une manière générale, comme la somme des cations moins la somme des anions, en eq/l :

$$CB = [Na^+] + [K^+] + 2 [Mg^{2+}] + 2 [Ca^{2+}] + [NH_4^+] + 2 [Mn^{2+}] + 2 [Fe^{2+}] + x [Al^{x+}] + [H^+] - [Cl^-] - [NO_3^-] - 2 [SO_4^{2-}] - [PO_4^{3-}] - (Alc.Gran + [H^+]) \quad (100)$$

Les coefficients devant les concentrations des cations et anions correspondent à la charge de la forme prédominante de chaque élément, dans le domaine des pH des échantillons naturels. Il existe peu d'incertitude pour la plupart des cations et anions (Stumm et Morgan, 1996 ; Tipping et al., 1988b), excepté pour l'aluminium et le phosphate. Le terme Alc.Gran + [H⁺] représente en fait les anions faibles titrés par un acide fort jusqu'à pH 3. Pour tous les échantillons, la concentration en fer est proche de 0 et donc cet élément n'a pas été pris en compte par la suite dans le calcul de CB. Le cas des précipitations et des solutions de sols est étudié séparément dans la suite en raison de la différence du comportement de l'aluminium dans ces échantillons.

7.2.1.1. Les précipitations et les eaux de ruisseaux

Dans le cas des eaux de ruisseaux et des précipitations hors et sous couvert forestier, la concentration en phosphate est souvent nulle mais peut atteindre, pour certains échantillons, une valeur de 0.010 mmol/l. Le pH des échantillons contenant du phosphate est variable (entre 4 et 6), par conséquent la charge moyenne du phosphate est de -1.

Ces échantillons sont de plus caractérisés par une concentration faible en aluminium, inférieure à 0.010 mmol/l. La charge moyenne de l'aluminium est alors +2 d'après Sullivan et al. (1989) (voir aussi Chapitre 6, § 6.2.1.). Le bilan ionique devient alors :

$$CB = [Na^+] + [K^+] + 2 [Mg^{2+}] + 2 [Ca^{2+}] + [NH_4^+] + 2 [Mn^{2+}] + 2 [Al^{2+}] + [H^+] - [Cl^-] - [NO_3^-] - 2 [SO_4^{2-}] - [PO_4^{3-}] - (Alc.Gran + [H^+]) \quad (101)$$

CB représente en fait la différence entre l'alcalinité calculée, à partir de la différence entre la somme des cations fort et la somme des anions forts, et l'alcalinité mesurée, ou encore, la fraction d'anions organiques non titrés.

Les valeurs de CB varient entre -0.019 et +0.027 meq/l pour les précipitations hors et sous couvert forestier et les ruisseaux tels que COD < 3 ppm, avec une moyenne de -0.003 ± 0.008 meq/l, et entre -0.009 et 0.170 meq/l pour les précipitations sous couvert forestier tels que COD > 3 ppm.

7.2.1.2. Les solutions de sols

Les solutions de sols ne contiennent pas de phosphate, très peu d'ammonium et beaucoup d'aluminium (pH acides). Ainsi une charge 3+ est utilisée dans le calcul du bilan ionique :

$$CB = [Na^+] + [K^+] + 2 [Mg^{2+}] + 2 [Ca^{2+}] + [NH_4^+] + 2 [Mn^{2+}] + 3 [Al^{3+}] + [H^+] - [Cl^-] - [NO_3^-] - 2 [SO_4^{2-}] - (Alc.Gran + [H^+]) \quad (102)$$

Les valeurs du bilan ionique pour les solutions de sols à 20 cm et 70 cm sont comprises respectivement entre -0.024 et +0.071 meq/l et entre -0.064 et +0.005 meq/l. En général, les solutions de sols à 70 cm ont un bilan ionique systématiquement inférieur à celui des solutions de sols à 20 cm pour la même placette.

Cependant, comme l'alcalinité est principalement due à la présence d'aluminium pour les solutions de sols acides, alors le terme Alc.Gran + [H⁺] correspond en fait à des hydroxydes de charges positives et non négatives, et doit donc ne pas être considéré dans la somme des anions :

$$CB^* = [Na^+] + [K^+] + 2 [Mg^{2+}] + 2 [Ca^{2+}] + [NH_4^+] + 2 [Mn^{2+}] + 3 [Al^{3+}] + [H^+] - [Cl^-] - [NO_3^-] - 2 [SO_4^{2-}] \quad (103)$$

Soit

$$\text{pH} < 5.6 : \text{CB}^* = \text{CB} + \text{Alc. Gran} + [\text{H}^+] \quad \text{pH} > 5.6 : \text{CB}^* = \text{CB} \quad (104)$$

CB* est compris entre -0.012 et +0.125 meq/l pour les solutions de sols à 20 cm et -0.053 et +0.028 meq/l pour celles à 70 cm. La moyenne pour les solutions de sols telles que COD < 3 ppm est de -0.003 ± 0.017 meq/l, ce qui est proche de la valeur moyenne du bilan ionique pour les précipitations et les ruisseaux tels que COD < 3 ppm.

7.2.1.3. Histogrammes de distribution du bilan ionique

Les précipitations hors couvert forestier sont caractérisées par des bilans ioniques (CB) majoritairement compris entre -0.015 et +0.005 meq/l (Figure 122).

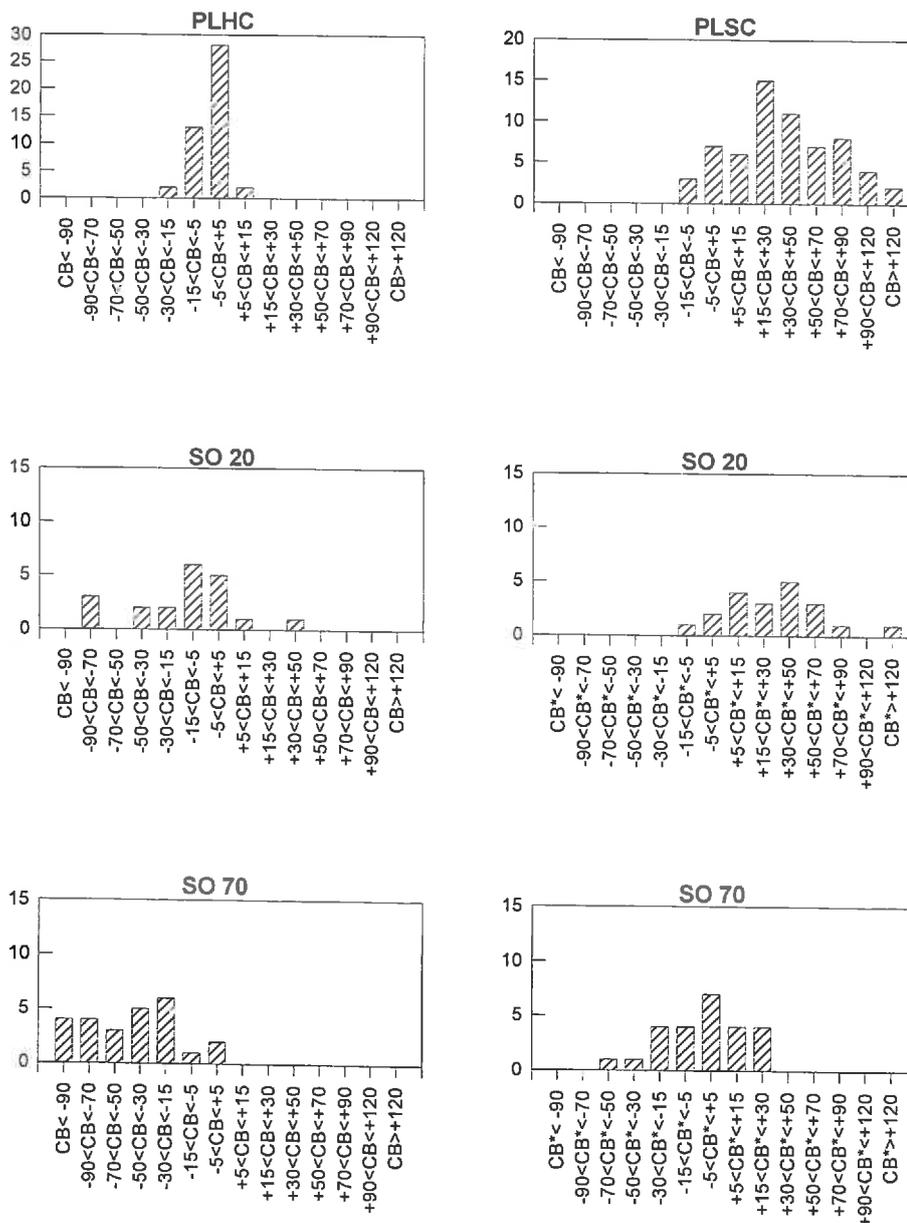


Figure 122 : Histogrammes de distribution des bilans ioniques CB (en $\mu\text{eq/l}$) pour les précipitations hors couvert forestier, les précipitations sous couvert forestier, les solutions de sols à 20 cm et 70 cm ; et histogrammes de distribution des bilan ioniques CB* (en $\mu\text{eq/l}$) pour les solutions de sols à 20 et 70 cm

Les analyses chimiques ont donc tendance à légèrement surestimer les anions par rapport aux cations, tout en restant dans un domaine raisonnable. Par contre les bilans ioniques des précipitations sous couvert forestier sont nettement décalés vers les valeurs positives, avec un maximum entre + 0.015 et 0.030 meq/l. Ce décalage ne peut s'expliquer simplement, mais il est en partie dû à la présence d'acides organiques ayant un pK_a relativement fort ($pK_a < 5$) ainsi qu'à une sous estimation systématique de l'alcalinité organique liée à la linéarisation de la fonction de Gran (voir § 7.1.2.).

En ce qui concerne les solutions de sols, les deux types de bilans ioniques sont étudiés : CB et CB* (Figure 122). Les valeurs du bilan ionique (CB) des solutions de sols sont généralement négatives et plus particulièrement à 70 cm. Or, les solutions de sols à 70 cm sont pauvres en matière organique dissoute et parfois très riches en aluminium. De plus, les solutions de sols contenant ni aluminium (EPC 63) ni COD ont des CB variant entre -0.015 et +0.005 meq/l. Il est donc probable que la présence d'aluminium soit responsable du décalage du CB dans le domaine des valeurs négatives. Ainsi, si par contre CB* est considéré à la place de CB, les solutions de sols à 70 cm sont alors caractérisées par une distribution des bilans ioniques suivant une courbe de Gauss dont le maximum est compris entre -0.005 et +0.005 meq/l. La valeur maximale du COD étant de 3.6 ppm, ces solutions de sols à 70 cm ont donc une distribution des bilans ioniques similaire à celle des précipitations hors couvert forestier, avec cependant une dispersion plus grande, certainement due à l'incertitude importante sur l'aluminium (10%). Enfin les solutions de sols à 20 cm sont caractérisées par des bilans ioniques CB* positifs, dans la même gamme de valeurs que les précipitations sous couvert forestier. Il est intéressant de remarquer que les solutions de sols se comportent de la même manière que les précipitations du point de vue du bilan ionique, une fois que la correction de l'alcalinité alumineuse est effectuée. De plus les teneurs en COD étant beaucoup moins importantes pour les solutions de sols, il semblerait que la matière organique des solutions de sols soient constituée d'acides organiques plus forts (§ 7.2.2.).

7.2.2. RELATION ENTRE LE BILAN IONIQUE ET LE COD

7.2.2.1. Précipitations

Il existe une relation linéaire entre les bilans ioniques CB et le COD pour les précipitations hors et sous couvert forestier (Figure 123). L'équation de la droite de régression est :

$$CB (\mu\text{eq/l}) = 2.80 \text{ COD (ppm)} - 3.4 \quad (n = 119 \text{ et } r^2 = 0.78) \quad (105)$$

L'erreur sur la pente est de 0.14 $\mu\text{eq/mg}$ de C, soit de 5 %.

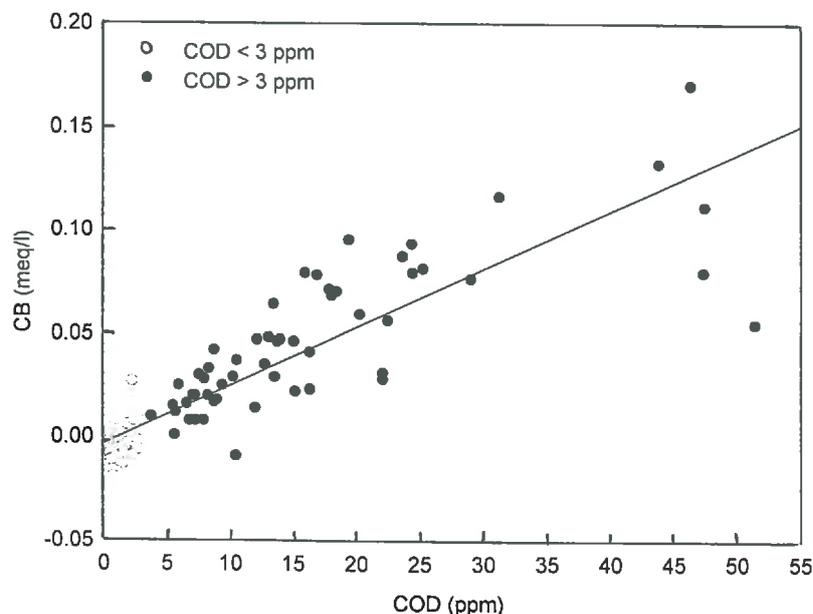


Figure 123 : Relation entre le bilan ionique (CB) et le COD pour les précipitations et les ruisseaux. La droite de régression de l'ensemble des points est représentée

Le rapport CB / COD a été calculé pour tous les échantillons contenant plus de 3 ppm de COD. Il varie entre -0.9 et 4.9 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C, avec une moyenne et un écart type de 2.8 et 1.2 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C, respectivement. Aucune relation n'existe entre le rapport CB / COD et le pH des échantillons. La contribution de la matière organique à l'alcalinité et le bilan ionique rapporté au COD sont en moyenne du même ordre de grandeur.

Des régressions linéaires entre le bilan ionique et la teneur en COD peuvent être calculées pour les précipitations de chaque prélèvement (Tableau 66). A l'exception des prélèvements du 8 janvier 1997 et du 5 février 1997, les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.73. Les valeurs des pentes sont comprises entre 2.4 et 5.2 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C, les plus élevées correspondant principalement aux prélèvements effectués entre mars et août (printemps et été) et les plus faibles entre septembre et février (automne et hiver). De même que pour la contribution de la matière organique à l'alcalinité, il existe une variabilité temporelle des contributions de la matière organique aux bilans ioniques dans les précipitations sous couvert forestier (§ 7.1.2.1.).

Tableau 66 : Paramètres des régressions linéaires entre le bilan ionique CB et le COD pour les précipitations, par date de prélèvement

Date de prélèvement	Pente ($\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C)	Ordonnée à l'origine ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	Coefficient de régression (r^2)	Nombre de points
26/06/96	3.99 ± 0.33	-3.3	0.92	14
24/07/96				1
21/08/96	3.43 ± 0.35	1.2	0.91	11
18/09/96	2.40 ± 0.40	-4.0	0.88	7
16/10/96	2.46 ± 0.46	-4.8	0.76	11
13/11/96	3.38 ± 0.34	-7.3	0.89	14
11/12/96	2.64 ± 0.65	-10.8	0.77	7
08/01/97	3.77 ± 1.60	-8.7	0.36	12
05/02/97	2.35 ± 1.49	-11.6	0.45	5
05/03/97	5.22 ± 1.36	-17.5	0.79	6
02/04/97				2
30/04/97	2.67 ± 0.47	-0.5	0.73	14
28/05/97	3.70 ± 0.38	-11.7	0.96	6

Si les placettes sont considérées séparément (Tableaux 67), il est difficile d'observer une quelconque tendance parmi les pentes des régressions linéaires entre le bilan ionique et le COD, pour les précipitations. Cependant les pentes des placettes HET 30 et SP 05 sont les plus élevées avec des valeurs de l'ordre de 4 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C, par rapport aux autres placettes qui ont des pentes voisines de 3 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C, ce qui peut être relié au fait que ces placettes reçoivent des précipitations sous couvert forestier basiques ($\text{pH} > 5.6$). Seule la placette EPC 87 est caractérisée par une pente anormalement faible, ce qui est certainement à relier à la médiocrité de la régression linéaire ($r^2 = 0.51$).

Tableau 67 : Paramètres des régressions linéaires entre le bilan ionique CB et le COD pour les précipitations, par placette

Placette	Pente ($\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C)	Ordonnée à l'origine ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	Coefficient de régression (r^2)	Nombre de points
EPC 87	1.27 ± 0.32	3.5	0.51	17
EPC 63	2.59 ± 0.31	0.9	0.85	14
PM 40	3.19 ± 0.30	-10.9	0.91	13
SP 57	3.21 ± 0.36	-7.8	0.82	20
EPC 08	3.44 ± 0.37	-9.4	0.85	17
HET 30	3.86 ± 0.56	-8.5	0.76	17
SP 05	4.61 ± 0.39	-10.7	0.93	12

7.2.2.2. Solutions de sols

De même que pour les précipitations, une relation entre les bilans ioniques (CB et CB*) et le COD des solutions de sols à 20 et 70 cm, peut être mise en évidence (Figure 124). Les régressions linéaires correspondantes sont :

$$\text{CB } (\mu\text{eq/l}) = 8.9 \text{ COD (ppm)} - 28 \quad (n = 45 \text{ et } r^2 = 0.54) \quad (106)$$

$$\text{CB}^* (\mu\text{eq/l}) = 12.1 \text{ COD (ppm)} - 17 \quad (n = 45 \text{ et } r^2 = 0.71) \quad (107)$$

Les erreurs respectives sur les pentes des droites de régression sont de 1.3 et 1.2 $\mu\text{eq/mg}$ de C, soit 14.6 et 9.9 %.

Cronan et Aiken (1985) ont montré que la pente de la régression linéaire entre le bilan ionique et le COD augmentait avec la profondeur. Pour les solutions de sols de l'horizon O/A ils ont estimé cette pente à 2.62 $\mu\text{eq/mg}$ de C et pour celles de l'horizon B à 6.12 $\mu\text{eq/mg}$ de C. Les solutions de sols des placettes du réseau RENECOFOR ont été prélevées à 20 cm et 70 cm, soit en général, dans les horizons B et C respectivement (voir chapitre 5, § 5.1.2.). Ainsi la valeur élevée de la pente obtenue pour CB* peut s'expliquer d'une part le fait que les échantillons ont été prélevés en profondeur, et d'autre part par le fait que CB* comprend les anions organiques libres et complexés (les valeurs déterminées par Cronan et Aiken (1985) correspondent aux anions organiques libres uniquement).

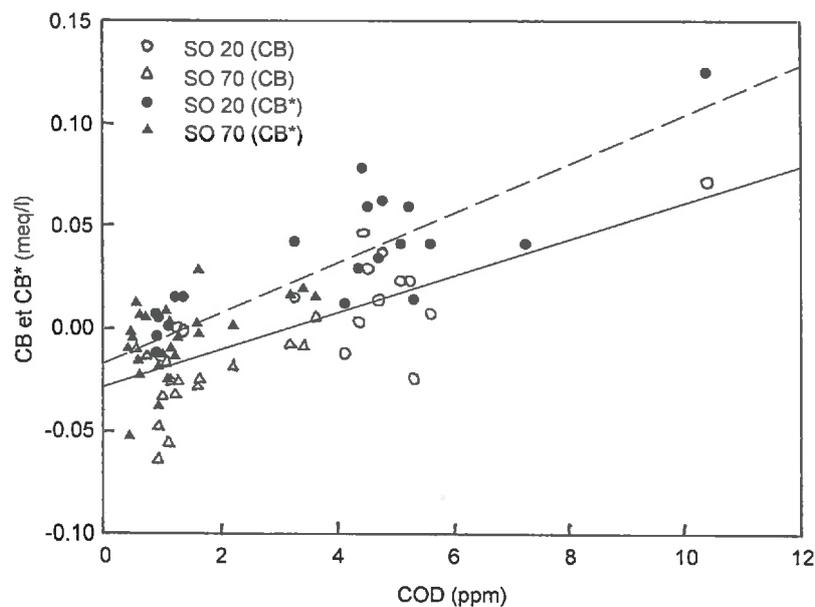


Figure 124 : Relation entre le bilan ionique (CB et CB*) et le COD pour les solutions de sols à 20 et 70 cm, avec les droites de régressions correspondantes (ligne continue pour CB et ligne discontinue pour CB*)

En comparaison avec les précipitations, les solutions de sols sont caractérisées par des bilans ioniques plus importants, de 3 à 4 fois, pour une même valeur de COD. Ceci veut dire qu'une plus grande fraction des acides organiques reste sous forme d'anions même à pH 3 dans les solutions de sols, et/ou que la concentration totale en acides organiques est largement supérieure à celle des précipitations. Ainsi l'étude des bilans ioniques en fonction du COD des précipitations et des solutions de sols permet de supposer que la matière organique est différente dans ces deux types d'eaux.

7.2.2.3. Bilan ionique et propriétés acido-basiques du COD

Il est communément admis que le déficit anionique ($\text{CB} > 0$) observé dans les échantillons naturels est dû à la présence d'acides organiques et d'aluminium (Sullivan et al., 1989 ; Munson et Gherini, 1993b). En effet les acides organiques et les composés alumineux se comportent comme des acides faibles dont les pK_a moyens sont relativement faibles (Stumm et Morgan, 1996 ; Perdue et al., 1984). La sous-estimation de l'alcalinité déterminée par la méthode de Gran (1950 et 1952) est une des conséquences de la présence de matière organique dans les échantillons d'eaux de surface (voir

chapitre 2, § 2.4.3.3.). En effet la fonction de Gran utilisée pour déterminer le volume équivalent, et donc l'alcalinité d'un échantillon, n'est valable que pour un excès de protons, c'est-à-dire une fois que toutes les réactions acido-basiques sont complètement terminées. Les acides organiques ont tendance à rendre cette fonction de Gran moins linéaire, même dans le domaine des pH acides, conduisant à une sous-estimation de l'alcalinité (Johansson, 1970 ; Barnard et Bisogni, 1985 ; Sullivan et al., 1989). Cette augmentation de la courbure de la fonction de Gran est d'autant plus forte que le pK_a des acides organiques est faible et que la concentration en acides organiques est faible (Barnard et Bisogni, 1985). Ainsi si le titrage de l'alcalinité est poursuivi jusqu'à un pH suffisamment acide, l'influence de la courbure de la fonction de Gran sur la linéarisation de celle-ci est minimisée (Sullivan et al., 1989). Cependant Munson et Gherini (1993b) ont estimé que seulement 10 % du bilan ionique était lié à ce problème de linéarisation de la fonction de Gran, et que 90 % était en réalité dû à la présence d'acides organiques se comportant comme des acides forts. Cantrell et al. (1990) ont montré que l'alcalinité d'un échantillon est en réalité égale à l'alcalinité déterminée par titrage (Alc_{Gran}) plus l'alcalinité au pH équivalent du titrage (Alc_{eq}). Ces auteurs ont calculé l'alcalinité à l'équivalence pour des échantillons contenant des acides organiques en concentrations différentes, extraits d'une rivière (Suwannee, Etats-Unis). Pour cela, la concentration en anions organiques est estimée à l'aide d'une courbe de Gauss à deux maxima (recalibration des paramètres de l'équation proposée par Perdue et al., 1984). Ils ont ainsi mis en évidence que cette alcalinité à l'équivalence était proportionnelle au COD d'un facteur d'environ 4.5 $\mu eq/mg$ de C.

D'autres auteurs (Tableau 68) ont montré que la différence entre l'alcalinité calculée (à partir de la somme des cations basiques et de la somme des anions d'acides forts), et l'alcalinité mesurée était fortement corrélée à la teneur en COD, en employant des méthodes très différentes. Par exemple, Hemond (1990a) ont estimé l'alcalinité mesurée (méthode de Gran) en simulant des titrages par un acide fort. Le comportement acido-basique de la matière organique est modélisé par les équations empiriques développées par Oliver et al. (1983). Il a montré que chaque mg de COD abaisse l'alcalinité mesurée de 4.6 μeq , ce qui est très proche des résultats obtenus par Cantrell et al. (1990). Cantrell et al. (1990) ont d'ailleurs comparé la courbe de titrage obtenue pour les acides organiques isolés de la Suwannee avec celle proposée par Oliver et al. (1983) et ils ont mis en évidence leur allure très similaire.

Mattsson et al. (1995) ont effectué les mêmes expériences et calculs que Cantrell et al. (1990) mais en utilisant des acides hydrophobes provenant de trois lacs finnois. Ils ont calculé la concentration en anions organiques au pH équivalent du titrage de l'alcalinité à l'aide des relations empiriques développées par Kortelainen (1993). Ils ont donc obtenu des résultats similaires à ceux établis par Kortelainen (1993) au moyen d'un calcul de bilan ionique. Ainsi il semble que la différence entre les résultats soit en fait due à la nature de la matière organique présente dans les échantillons. Enfin, Munson et Gherini (1993b) ont estimé cette valeur de CB par le même calcul direct employé dans cette étude. Leurs résultats sont très proches de ceux établis par Cantrell et al. (1990), Hemond (1990a), Kortelainen (1993) et Mattsson et al. (1995) (Tableau 68). En conclusion, ces résultats sont cohérents et chaque mg/l de carbone organique dissous abaisse l'alcalinité d'environ 5 $\mu eq/l$.

Tableau 68 : Comparaison entre les contributions de la matière organique au bilan ionique de différentes études

Référence	Type d'eau	CB / COD ($\mu eq/mg$ de C)	Méthode employée pour estimer la concentration en anions organiques
Cantrell et al., 1990	Rivière	4.48	Perdue et al., 1984 (recalibration)
Hemond, 1990a	Rivière	4.6	Oliver et al., 1983
Kortelainen, 1993	Lacs	5.3	Bilan ionique
Mattsson et al., 1995	Lacs	5.46	Kortelainen, 1993 (recalibration)
Munson et Gherini, 1993b	Lacs	4.5 - 5	Bilan ionique
Cette étude	Précipitations	2.8 ± 1.2	Bilan ionique
	Solutions de sols	8.4 ± 4.3	Bilan ionique

Si enfin les résultats de la littérature sont comparés avec ceux de cette étude, il apparaît clairement que pour les précipitations la valeur moyenne du rapport CB / COD est bien inférieure, et que celle par contre des solutions de sols est très largement supérieure. La raison qui peut être

invoquée pour expliquer ces différences est la nature différente de la matière organique dans des eaux de lacs et de rivières et dans des précipitations ou des solutions de sols. En effet, les valeurs obtenues pour les précipitations montrent que la matière organique dissoute a un caractère acide plus faible. Pour les solutions de sols, la fraction d'acides organiques complexés à l'aluminium est prise en compte dans ce calcul, d'où une valeur moyenne importante. De plus, pour la seule solution de sol ne contenant pas d'aluminium et dont la concentration en COD est supérieure à 2 ppm, $CB^* / COD = 5.6$, valeur qui est proche de celles obtenues pour les lacs et les rivières.

7.2.3. RELATION ENTRE LE BILAN IONIQUE ET L'ALUMINIUM

Il n'existe pas de relation entre le bilan ionique CB et la concentration en aluminium pour les solutions de sols à 20 comme à 70 cm. Cependant le bilan ionique CB^* est moyennement corrélé à la teneur en aluminium, uniquement pour les solutions de sols à 20 cm (Figure 125) :

$$CB^* \text{ (meq/l)} = 0.74 \text{ Al (mmol/l)} + 0.010 \quad (n = 20 \text{ et } r^2 = 0.42) \quad (108)$$

L'erreur sur la pente de la droite de régression est assez importante (27%).

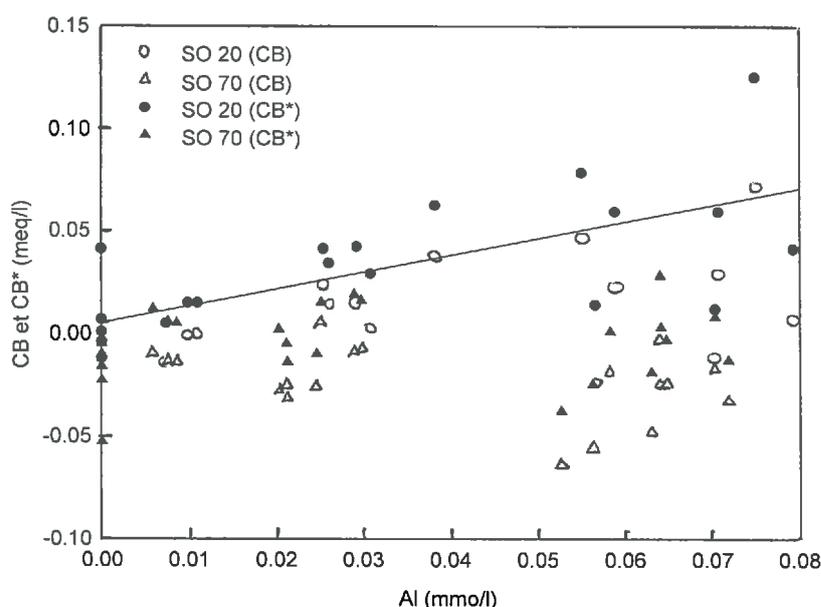


Figure 125 : Relation entre le bilan ionique (CB et CB^*) et l'aluminium pour les solutions de sols à 20 et 70 cm

Le comportement des solutions de sols à 20 et 70 cm semble être très différent alors qu'elles sont caractérisées par des teneurs en aluminium du même ordre de grandeur. La principale différence qui existe entre ces solutions de sols, est en fait la présence de COD plus importante à 20 cm qu'à 70 cm. L'aluminium jouerait donc un rôle important en présence de matière organique, en formant un complexe organo-alumineux très stable souvent de charge positive (Driscoll et al., 1980, 1984, 1985 et 1988 ; Tipping et al., 1988a et 1988b). Dans le cas des solutions de sols à 70 cm, les teneurs en COD étant souvent inférieures à 2 ppm, la formation de ce complexe n'aurait qu'une influence négligeable sur le calcul du bilan ionique, l'aluminium étant principalement sous forme inorganique. La présence de ce complexe peut être mis en évidence pour les solutions de sols à 20 et 70 cm pour les faibles teneurs en aluminium. En effet l'aluminium et le COD sont relativement bien corrélés pour des concentrations en aluminium inférieures à 0.040 mmol/l (Figure 126) :

$$\text{Al } (\mu\text{mol/l}) = 6.97 \text{ COD (ppm)} + 0.8 \quad (n = 28 \text{ et } r^2 = 0.72) \quad (109)$$

L'erreur sur la pente de la droite de régression est 12.3 %.

Il est difficile de comparer cette relation avec les données de la littérature. En effet, la relation entre la teneur en COD et la concentration en aluminium a été mise en évidence pour la fraction non

labile de l'aluminium, considérée comme étant la fraction d'aluminium complexée à la matière organique (par exemple Driscoll et al., 1989 ; Wilkinson et al., 1992). Cependant Nilsson et Bergkvist (1983), Driscoll et al. (1984), Driscoll (1985) et Driscoll et al. (1988) ont estimé la pente entre 0.25 et 1.7 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C. De plus Nilsson et Bergkvist (1983) ont montré que cette pente augmentait avec la profondeur, de 0.1 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C (0-5 cm) jusqu'à 1.54 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C (0-35 cm). Ceci est certainement relié à la décroissance avec la profondeur de la teneur en COD, qui à la surface n'est pas complètement saturé en aluminium, mais qui en profondeur est le facteur limitant la complexation entre l'aluminium et la matière organique. David et Driscoll (1984) et Bishop et al. (1993) ont montré que la fraction d'aluminium dite organique décroît avec la profondeur et que l'aluminium inorganique ainsi que la fraction d'aluminium polymérique, appelée aussi la fraction soluble dans l'acide, sont les formes dominantes en profondeur (horizons B et C).

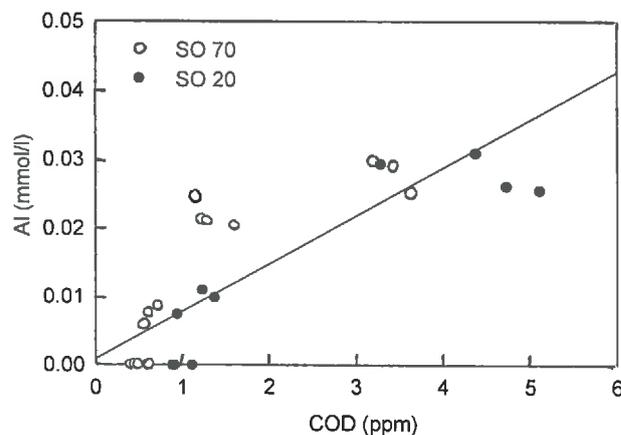


Figure 126 : Relation entre la concentrations en aluminium et la teneur en COD pour les solutions de sols acides telles que $\text{Al} < 0.040 \text{ mmol/l}$

Ainsi l'aluminium et le COD seraient responsables principalement du bilan ionique CB^* positif observé pour les solutions de sols à 20 cm. Cependant dans le calcul de CB ou CB^* une charge de $3+$ a été considérée pour l'aluminium. Si Al est effectivement lié au COD, sa charge est soit de $2+$ soit de $1+$ (Driscoll, 1985 ; Tipping et al., 1988a et 1988b). Par conséquent le calcul de CB^* doit être revu pour les solutions de sols à 20 cm contenant plus de 3 ppm de COD. Cependant la connaissance du fractionnement de l'aluminium en aluminium inorganique et en complexes organiques est nécessaire pour effectuer ce calcul. Ainsi, si une charge $3+$ est considéré pour l'aluminium total, alors le bilan ionique calculé (CB^*) correspond aux anions organiques libres et complexés.

7.3. CONCENTRATION TOTALE EN ANIONS ORGANIQUES

7.3.1. ESTIMATION DE LA CONCENTRATION TOTALE EN ANIONS ORGANIQUES

La concentration totale en anions organiques (ORG_{tot}), présents dans les précipitations, les ruisseaux, les sources et les solutions de sols, est calculée comme étant la somme des anions organiques titrés lors de la détermination de l'alcalinité et du bilan ionique.

7.3.1.1. Les précipitations

Dans le cas des précipitations hors et sous couvert forestier, des ruisseaux et des sources, la concentration totale en anions organiques est alors :

$$\text{ORG}_{\text{tot}} = \text{ORG}_{\text{Gran}} + \text{CB} \quad (110)$$

Les valeurs de ORG_{tot} pour les précipitations, les ruisseaux et les sources ayant des teneurs en COD < 3 ppm sont en moyenne nulles (0.002 ± 0.015 meq/l). Par contre pour les précipitations contenant plus de 3 ppm de COD, ORG_{tot} varie entre -0.029 et 0.299 meq/l, la majorité des valeurs étant comprise entre 0.025 et 0.075 meq/l (Figure 127).

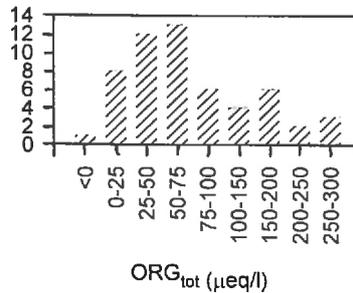


Figure 127 : Histogramme de distribution de la concentration totale en anions organiques (ORG_{tot}) pour les précipitations ayant des teneurs en COD > 3 ppm

7.3.1.2. Les solutions de sols

Etant donnée que la contribution de la matière organique à l'alcalinité est négligeable pour les solutions de sols, la concentration totale en anions organiques se réduit au bilan ionique :

$$\text{ORG}_{\text{tot}} = \text{CB}^* \quad (111)$$

7.3.2. RELATIONS EMPIRIQUES

Dans ce paragraphe, ne seront abordées que les relations existant entre différents paramètres physico-chimiques des précipitations et des ruisseaux, l'étude pour les solutions de sols étant déjà présentée dans le paragraphe 7.2.

7.3.2.1. COD

Il existe une relation linéaire entre la concentration totale en anions organiques et la teneur en COD pour les précipitations hors et sous couvert forestier et les ruisseaux prélevés à proximité des placettes du réseau RENECOFOR (Figure 128). L'équation de la régression linéaire est la suivante :

$$\text{ORG}_{\text{tot}} (\mu\text{eq/l}) = 5.02 \text{ COD (ppm)} + 1.1 \quad (n = 117 \text{ et } r^2 = 0.615) \quad (112)$$

L'erreur sur la pente est de $0.37 \mu\text{eq/mg de C}$ (7.4 %). La dispersion des points est assez importante, surtout pour des concentrations en COD supérieures à 15 ppm.

La densité de charge moyenne de la matière organique, calculée à partir du rapport $\text{ORG}_{\text{tot}} / \text{COD}$ pour toutes les précipitations sous couvert forestier telles que COD > 3 ppm, est comprise entre -2.8 et $13.2 \mu\text{eq/mg de C}$, avec une moyenne de $5.1 \pm 2.8 \mu\text{eq/mg de C}$.

Les relations linéaires existant entre ces deux paramètres (ORG_{tot} et COD) pour les échantillons de précipitations prélevés au même moment ne permettent pas de mettre en évidence une quelconque tendance. De plus les coefficients des régressions sont souvent médiocres : pour les prélèvements de septembre, octobre, janvier et février, r^2 est inférieur à 0.5. Les pentes des régressions linéaires pour les autres prélèvements sont homogènes (Tableau 69), avec une moyenne de $5 \mu\text{eq/mg de C}$, à l'exception du mois de décembre qui est caractérisé par une valeur anormalement basse ($3.8 \mu\text{eq/mg de C}$) et à l'opposé, du mois de mai dont la pente est très élevée ($12 \mu\text{eq/mg de C}$). Les pH

des précipitations correspondant à ces prélèvements sont en moyenne neutres, sauf pour les mois de décembre et de mai où les pH sont acides (4.8) et basiques (5.9) respectivement.

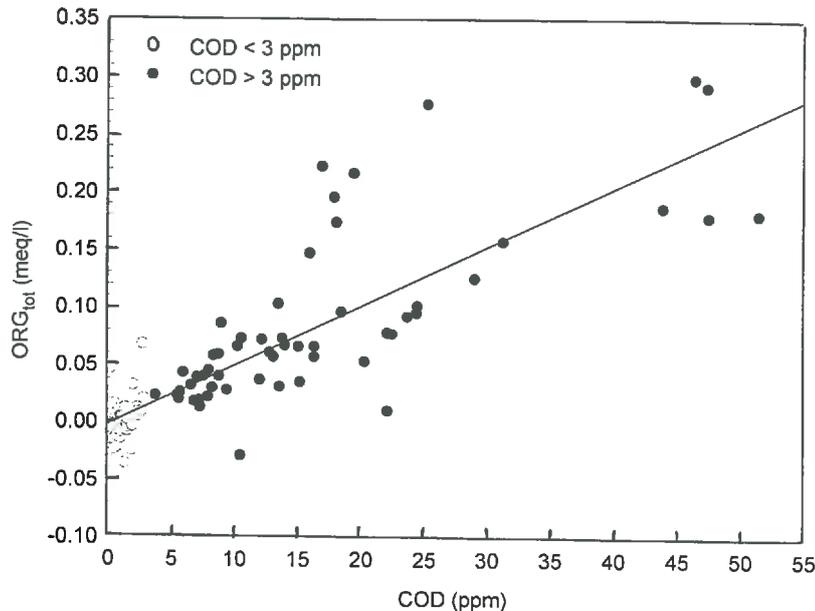


Figure 128 : Relation entre la concentration totale en anions organiques et la teneur en COD, pour les précipitations hors et sous couvert forestier et les ruisseaux des placettes du réseau RENECOFOR

Tableau 69 : Paramètres des régressions linéaires entre la concentration totale en anions organiques et le COD pour les précipitations, par prélèvement ($r^2 > 0.5$)

Date de prélèvement	Pente ($\mu\text{eq}/\text{mg de C}$)	Ordonnée à l'origine ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	Coefficient de régression (r^2)	Nombre de points
26/06/96	5.32 ± 0.97	0.8	0.72	14
21/08/96	4.95 ± 1.10	5.9	0.69	11
13/11/96	5.20 ± 0.57	-10.1	0.87	14
11/12/96	3.76 ± 0.54	-8.2	0.91	7
5/03/97	4.93 ± 1.06	-7.6	0.84	6
30/04/97	4.77 ± 0.76	6.0	0.77	14
28/05/97	12.5 ± 0.77	-47.4	0.98	6

De plus si les placettes sont considérées séparément, la concentration totale en anions organiques est toujours proportionnelle à la teneur en COD (Tableau 70), mais les valeurs des pentes des régressions linéaires sont très différentes. Les placettes EPC 08, SP 57 et EPC 87 sont caractérisées par des concentrations en anions organiques relativement faibles par rapport au COD (de l'ordre de $3 \mu\text{eq}/\text{mg de C}$), et les placettes HET 30 et SP 05 par des concentrations fortes (environ 9 et $12 \mu\text{eq}/\text{mg de C}$ respectivement). Or ces deux groupes de placettes reçoivent des précipitations sous couvert forestier acides et basiques respectivement. Ainsi la concentration en anions organiques semble fortement liée au COD mais aussi au pH des échantillons, comme c'est le cas pour la contribution de la matière organique à l'alcalinité et, dans une moindre mesure, pour le bilan ionique des précipitations sous couvert forestier. (voir § 7.3.2.2.).

Pour comparer ces résultats avec ceux établis dans la littérature, il est important de les associer aux valeurs du pH des échantillons considérés. Par exemple, Hruska et al. (1996) ont estimé une densité de charge ($\text{ORG}_{\text{tot}} / \text{COD}$) de $2.6 \mu\text{eq}/\text{mg de C}$ pour des ruisseaux tchèques dont le pH est 3.6, et de $4.5 \mu\text{eq}/\text{mg de C}$ pour un ruisseau tchèque dont le pH est 4.1. De même, Kortelainen (1992) a déterminé la densité de charge moyenne de $7.5 \mu\text{eq}/\text{mg de C}$ pour des lacs finnois dont le pH varie autour de 4 et 7.5. De plus, si les échantillons sont classés par demi unité pH, alors la densité de charge moyenne augmente de 5.2 à $10.3 \mu\text{eq}/\text{mg de C}$ pour des pH de $4 - 4.5$ à $7 - 7.5$.

Tableau 70 : Paramètres des régressions linéaires entre la concentration totale en anions organiques et le COD pour les précipitations, par placette

Placette	Pente ($\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C)	Ordonnée à l'origine ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	Coefficient de régression (r^2)	Nombre de points
SP 57	3.02 ± 0.61	5.5	0.58	20
EPC 87	3.26 ± 0.45	-18.9	0.78	17
EPC 08	3.86 ± 0.56	-11.5	0.76	17
PM 40	5.19 ± 0.52	-11.6	0.90	13
EPC 63	5.21 ± 0.35	-5.4	0.95	14
HET 30	8.76 ± 0.72	-12.3	0.91	17
SP 05	11.7 ± 0.68	-19.8	0.97	12

7.3.2.2. pH

Les précipitations et les ruisseaux ont été regroupés selon leur pH en trois classes distinctes : $\text{pH} < 4.6$, $4.6 \leq \text{pH} < 5.6$ et $\text{pH} \geq 5.6$. La concentration totale en anions organiques diminue avec le pH pour une même valeur de COD (Figure 129). Les équations des régressions linéaires entre ORG_{tot} et le COD correspondant à ces trois classes de pH sont les suivantes :

$$\text{ORG}_{\text{tot}} (\mu\text{eq}) = 3.36 \text{ COD (ppm)} - 7.7 \quad \text{pH} < 4.6 \quad (n = 24 \text{ et } r^2 = 0.64) \quad (113)$$

$$\text{ORG}_{\text{tot}} (\mu\text{eq}) = 4.12 \text{ COD (ppm)} + 0.1 \quad 4.6 \leq \text{pH} < 5.6 \quad (n = 59 \text{ et } r^2 = 0.94) \quad (114)$$

$$\text{ORG}_{\text{tot}} (\mu\text{eq}) = 7.42 \text{ COD (ppm)} + 8.9 \quad \text{pH} \geq 5.6 \quad (n = 27 \text{ et } r^2 = 0.85) \quad (115)$$

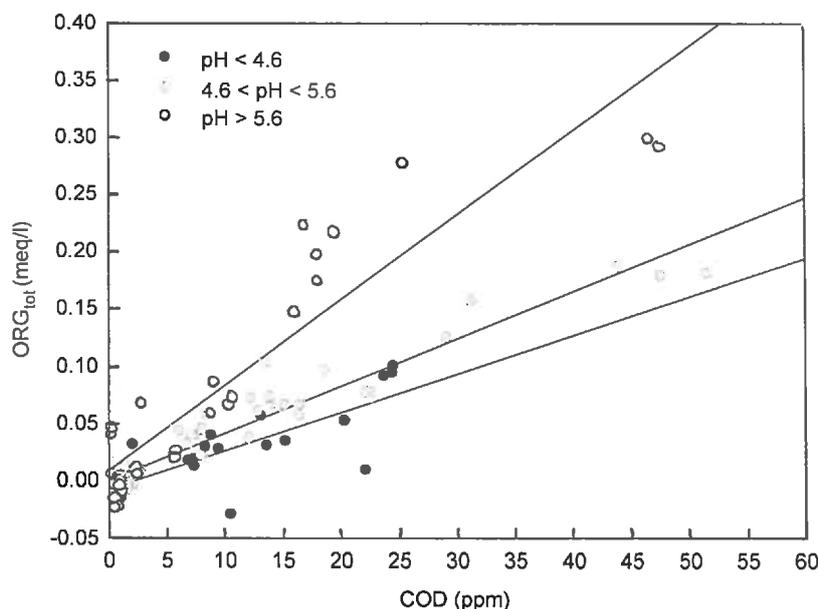


Figure 129 : Concentration totale en anions organiques en fonction du COD, selon trois classes de pH, pour les précipitations, les ruisseaux et les sources des placettes du réseau RENECOFOR

Chaque mg de COD contribue à la composition chimique des précipitations sous couvert forestier environ deux fois plus à pH basique qu'à pH acide. Dans tous les cas, cette contribution ne peut être négligée, car même pour un échantillon peu concentré en COD, la concentration en anions organiques peut atteindre entre 17 et 37 $\mu\text{eq}/\text{l}$ selon le pH de l'échantillon.

Une autre manière de mettre en évidence la corrélation entre la concentration totale en anions organiques, la teneur en COD et le pH, est d'utiliser la densité de charge des précipitations contenant plus de 3 ppm de COD (Figure 130). L'équation de la régression linéaire entre cette densité de charge ($\text{ORG}_{\text{tot}} / \text{COD}$) et le pH est alors :

$$\text{ORG}_{\text{tot}} / \text{COD} (\mu\text{eq}/\text{mg de C}) = 2.86 \text{ pH} - 9.7 \quad (n = 117 \text{ et } r^2 = 0.61) \quad (116)$$

Driscoll et al. (1989), David et Vance (1991) ont montré que la densité de charge dépendait fortement du pH, à hauteur de 3 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C environ, pour des lacs et des ruisseaux (Etats-Unis, Easter Lake Survey et Maine respectivement). Vance et David (1991) ont observé le même type de relation pour des solutions de sols (horizon O). La pente de la régression (3.5 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C) est du même ordre de grandeur que celle établie pour les précipitations dans cette étude. Cependant le domaine de linéarisation est plus faible car le pH des solutions de sols varie entre 3.8 et 5.2 uniquement. Cette relation entre la densité de charge de la matière organique et le pH n'a pas pu être mise en évidence pour les solutions de sols des placettes du réseau RENECOFOR, en raison des faibles teneur en COD en comparaison avec celles en aluminium. Ces résultats montrent que la dépendance avec le pH de la densité de charge, c'est-à-dire de la concentration en anions organiques rapportée au COD, n'est pas caractéristique de chaque type d'eau étudié, mais qu'elle est la même pour tous les types d'eau (précipitations, solutions de sols, lacs, ruisseaux).

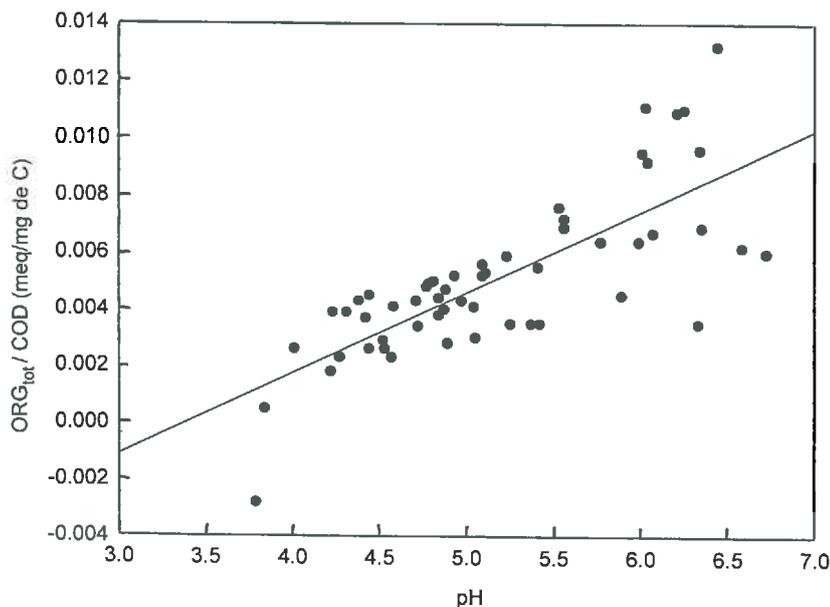


Figure 130 : Densité de charge de la matière organique ($\text{ORG}_{\text{tot}} / \text{COD}$) en fonction du pH des précipitations telles que $\text{COD} > 3 \text{ ppm}$

7.3.2.3. Modèles empiriques

Il est possible de calculer la concentration totale en anions organiques dans des échantillons à partir des données du pH et du COD. Ainsi une relation empirique reliant ces trois paramètres peut être établie pour un ensemble d'échantillons. En fait une autre formulation revient à calculer une régression linéaire à trois paramètres.

Pour les précipitations hors et sous couvert forestier prélevées dans le cadre du réseau RENECOFOR, la relation suivante peut être établie :

$$\text{ORG}_{\text{tot}} (\text{meq/l}) = 0.00525 \text{ COD (ppm)} + 0.0235 \text{ pH} - 0.127 \quad (n = 116 \text{ et } r^2 = 0.79) \quad (117)$$

Les erreurs pour chacun des paramètres de la régression linéaire, sont respectivement : 0.00026, 0.0039 et 0.021, c'est-à-dire 5 %, 17 % et 17 %.

Wilkinson et al. (1992) ont établi le même type de relation entre la concentration en anions organiques, le COD et le pH pour des échantillons d'eaux de lacs canadiens :

$$\text{ORG}_{\text{tot}} (\text{meq/l}) = 0.0102 \text{ COD (ppm)} + 0.0402 \text{ pH} - 0.2184 \quad (118)$$

Il est intéressant de remarquer que les paramètres de cette équation (118) correspondent au double de ceux calculés dans cette étude pour les précipitations sous couvert forestier (équation 117). Ceci voudrait donc peut être dire que la concentration en anions organiques dans les lacs est deux fois plus importante que dans les précipitations, ce qui est cohérent, avec entre autre la densité de charge plus faible observée dans les précipitations par rapport aux lacs et ruisseaux.

David et Vance (1991), Kortelainen et al. (1992) et Kortelainen (1993) ont développé des modèles empiriques légèrement différents pour calculer la concentration en anions organiques à partir du COD et du pH, de la forme :

$$\text{ORG}_{\text{tot}} \text{ (meq/l)} = d \text{ COD (ppm)} (a + b \text{ pH} + c \text{ pH}^2) \quad (119)$$

où a, b, c et d sont calculés pour la fraction d'acides organiques hydrophobes et la fraction d'acides organiques hydrophiles.

CONCLUSION

L'alcalinité d'une eau de surface, en équilibre avec l'atmosphère et ne contenant comme acide et base faible que des bicarbonates, peut être calculée à partir de la pression partielle en gaz carbonique, de la constante de Henry pour ce gaz et des constantes de dissociation de l'acide carbonique en milieu aqueux. Une modification de l'équation reliant le pH et l'alcalinité a été réalisée afin de prendre en compte la dispersion des valeurs expérimentales obtenues pour des précipitations (réseau RENECOFOR) et des ruisseaux (Vosges et Ardennes) ayant des teneurs en COD inférieures à 3 ppm, en particulier dans le domaine des pH basiques :

$$\text{Alcalinité (meq/l)} = 1000 (0.0042 \cdot 10^{-8.33} / (10^{-8.33} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (91)$$

Enfin, des équations du même type, avec un terme supplémentaire ($10^{-4.5} / (10^{-4.5} + 10^{-\text{pH}})$), ont été développées pour estimer l'alcalinité en présence de matière organique, pour trois domaines différents de COD.

La contribution de la matière organique à l'alcalinité des précipitations sous couvert forestier a alors été estimée comme la différence entre l'alcalinité mesurée et l'alcalinité due uniquement aux bicarbonates (équation 91). Cette contribution, rapportée à la teneur en COD, est en moyenne de $2.3 \pm 2.2 \mu\text{eq/mg de C}$. De plus, l'alcalinité due aux anions organique dépend de deux paramètres principalement, le COD et le pH. Ainsi une évolution saisonnière a pu être observée, ainsi qu'une distinction parmi les placettes, entre celles recevant des précipitations sous couvert forestier principalement acides (EPC 08, SP 57) et celles recevant des précipitations basiques (SP 05). Une équation empirique a été développée, permettant de relier ces trois quantités :

$$\text{ORG}_{\text{Gran}} / \text{COD} (\mu\text{eq/mg de C}) = 2.43 \text{ pH} - 10.3 \quad (98)$$

Enfin, les résultats obtenus sont cohérents avec ceux déjà établis dans la littérature, compte tenu des différents domaines de pH des échantillons étudiés et du choix du domaine de linéarisation de la fonction de Gran permettant la détermination de l'alcalinité mesurée.

L'alcalinité des solutions de sols acides due à l'aluminium est en moyenne de 0.023 meq/l. De plus, la contribution de l'aluminium à l'alcalinité ne semble pas dépendre de la teneur en aluminium et pratiquement pas du pH.

Les valeurs du bilan ionique des précipitations hors couvert forestier (CB) et des solutions de sols à 70 cm (CB*) sont relativement bien distribuées autour de zéro. Par contre pour les précipitations sous couvert forestier, et dans une moindre mesure pour les solutions de sols à 20 cm, les valeurs du bilan ionique sont largement positives et peuvent atteindre 0.170 meq/l et 0.120 meq/l respectivement.

Il existe une relation linéaire entre le bilan ionique et la teneur en COD, pour les précipitations et les solutions de sols respectivement. De plus une évolution saisonnière peut être observée pour les

précipitations sous couvert forestier, mais la dépendance avec le pH n'est pas particulièrement forte. Si les rapports moyens du bilan ionique sur la teneur en COD sont comparés à ceux d'autres études, une différence importante selon le type d'eau concerné peut être mise en évidence. Ainsi pour les précipitations sous couvert forestier et les solutions de sols du réseau RENECOFOR, $CB / COD = 2.8 \pm 1.2 \mu\text{eq}/\text{mg}$ de C et $CB^* / COD = 8.4 \pm 4.3 \mu\text{eq}/\text{mg}$ de C respectivement, alors que les valeurs de la littérature, pour les ruisseaux et les lacs, oscillent autour de $5 \mu\text{eq}/\text{mg}$ de C. Cependant, dans le calcul pour les solutions de sols, la fraction des anions organiques complexés, à l'aluminium entre autre, est prise en compte, ce qui peut conduire à une surestimation importante du terme CB^* / COD . Mais comme la fraction d'aluminium lié à la matière organique n'a pas été déterminée (même si une relation existe entre les teneurs en aluminium et en COD pour les solutions de sols les moins acides), il n'est pas possible de corriger la valeur moyenne obtenue. De ces résultats, il est tout de même possible de dire que, qualitativement, la fraction d'acides organiques forts (c'est-à-dire qui existent sous forme anionique en milieu très acide) est moins importante dans les précipitations que dans les ruisseaux, lacs et que dans les solutions de sols. Cependant, ceci serait à confirmer, en appliquant la méthode développée dans le cadre de cette thèse, par exemple, à des eaux de lacs et ruisseaux.

Une estimation de la concentration en anions organiques à partir de la contribution des anions organiques à l'alcalinité et du bilan ionique est effectuée. Les concentrations en anions organiques pour les précipitations sous couvert forestier sont majoritairement comprises entre 0.025 et 0.075 meq/l et peuvent atteindre parfois 0.300 meq/l. La densité de charge des précipitations sous couvert forestier (c'est-à-dire la concentration en anions organiques rapportée à la teneur en COD) est en moyenne de $5.1 \pm 2.8 \mu\text{eq}/\text{mg}$ de C. Les paramètres qui contrôlent cette concentration en anions organiques, sont le pH et le COD. Cependant, aucune tendance saisonnière n'a pu être observée, ce qui peut être dû à la forte influence du pH. Ainsi la densité de charge moyenne pour la placette SP 05 est importante, de l'ordre de $12 \mu\text{eq}/\text{mg}$ de C, alors qu'elle est seulement de $3 \mu\text{eq}/\text{mg}$ de C, pour les placettes EPC 08 et SP 57.

Enfin, une équation empirique permettant d'estimer la teneur en anions organiques dans les précipitations sous couvert forestier à partir des données de pH et de COD, a été développée :

$$\text{ORG}_{\text{tot}} (\text{meq/l}) = 0.00525 \text{ COD} + 0.0235 \text{ pH} - 0.127 \quad (117)$$

CHAPITRE 8

ACIDITE ORGANIQUE NATURELLE ET ACIDITE MINERALE ANTHROPIQUE

Dans un premier temps, l'acidité faible due à la matière organique et aux hydroxydes d'aluminium est calculée à partir de l'acidité faible totale (déterminée par titrage basique). Pour les précipitations hors et sous couvert forestier, les sources et les ruisseaux, l'acidité alumineuse est négligeable, et une relation linéaire existe entre l'acidité faible organique et la teneur en COD pour ces échantillons. Par contre pour les solutions de sols, l'acidité alumineuse peut être très importante (cas des solutions de sols acides) et il est plus difficile de déterminer l'acidité organique. Dans un deuxième temps, la constante d'acidité moyenne des échantillons contenant une quantité significative de COD est estimée. La relation existante entre ces constantes et le pH des précipitations est modélisée par une droite. La concentration en anions organiques est calculée par les différentes relations empiriques établies dans ce chapitre ainsi que dans le chapitre 7 est alors comparée. Enfin, dans un troisième temps, les proportions respectives de l'acidité organique d'origine naturelle et de l'acidité minérale d'origine anthropique sont étudiées en fonction du pH des précipitations.

Les abréviations des principaux paramètres chimiques employés dans ce chapitre sont les suivantes :

$A_{ci_{tot}}$	Acidité faible mesurée (titrage par une base forte et utilisation de la méthode de Gran pour déterminer les points équivalents)
A_{ci_f}	Acidité faible mesurée corrigée du blanc
CB	Bilan ionique (excepté pour les solutions de sols acides)
CB*	Bilan ionique dans le cas des solutions de sols acides (contenant de l'aluminium en quantité non négligeable)
C_{ORG}	Acidité organique mesurée
C_{ORG}'	Acidité organique totale
C_{ORG} / COD	Densité de site de fonctions acides mesurée
C_{ORG}' / COD	Densité de site de fonctions acides totale
C_{ORG+Al}	Acidité organique et alumineuse mesurée
C_{ORG+Al}'	Acidité organique et alumineuse totale
C_{Al}	Acidité alumineuse mesurée
C_{Al}'	Acidité alumineuse totale
K_a	Constante de dissociation des acides organiques, estimée à partir de ORG_{tot} et C_{ORG}
K_a'	Constante de dissociation des acides organiques, estimée à partir de ORG_{tot} et C_{ORG}'
ORG_{tot}	Concentration en anions organiques dans les échantillons
R_{Cl/SO_4}	Rapport entre la concentration en chlorures et la concentration en sulfates dans l'eau de mer
R	Rapport entre la concentration en sulfates d'origine non marine et la somme des concentrations en sulfates d'origine non marine et en anions organiques
SO_4^*	Concentration en sulfates d'origine non marine

8.1. ACIDITE ORGANIQUE ET ALUMINEUSE

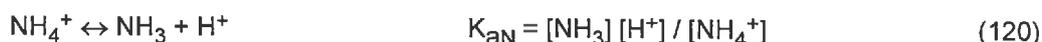
8.1.1. ESTIMATION DE L'ACIDITE FAIBLE DUE A LA MATIERE ORGANIQUE ET AUX HYDROXYDES D'ALUMINIUM ET DE MANGANESE

L'acidité faible totale de certains échantillons n'a pas été mesurée en raison de la faible quantité d'échantillon disponible (960503, 960604, 960605, 960780, 960956 et 960957).

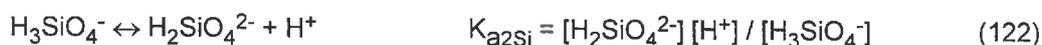
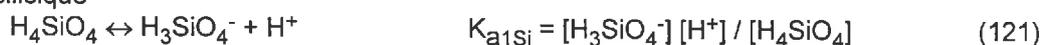
8.1.1.1. Correction des teneurs en ammonium, acide orthosilicique et phosphate

L'acidité faible totale ($A_{ci_{tot}}$) mesurée par titrage en retour (chapitre 3, § 3.3.) est constituée en fait de plusieurs acides faibles tels que l'ammonium, l'acide orthosilicique, l'acide orthophosphorique, les hydroxydes d'aluminium et de manganèse et les acides organiques. Afin de déterminer l'acidité faible organique et alumineuse, il apparaît nécessaire de soustraire l'acidité faible due à l'ammonium, l'acide orthosilicique et l'acide orthophosphorique à l'acidité faible totale. Les réactions d'équilibres de ces trois espèces sont les suivantes :

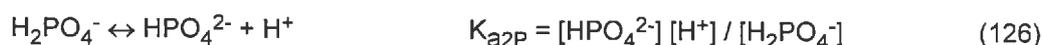
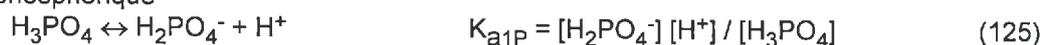
Ammonium



Acide orthosilicique



Acide orthophosphorique



Dans le cas de l'acide orthosilicique, seule la première acidité est considérée dans la suite des calculs, car les données dans la littérature sont relativement incertaines pour les autres acidités.

Les constantes d'acidité associées à ces réactions sont généralement établies pour des forces ioniques faibles, voire extrapolées pour des forces ioniques nulles (solution infiniment diluée). Les titrages étant effectués en présence de KCl 0.1 N, les constantes d'acidité doivent être modifiées pour tenir compte de la force ionique. L'équation de Debye-Hückel, modifiée par Bates (1964), permet de calculer les facteurs d'activité moyens pour les espèces monovalentes, divalentes et trivalentes à des forces ioniques élevées, et par conséquent les valeurs des constantes d'acidité (Meites, 1963).

Loi de Debye-Hückel modifiée pour les forces ioniques supérieures ou égale à 0.1 :

$$\text{Ln } \gamma_z = -A Z^2 I^{1/2} / (1 + B a I^{1/2}) - b I \quad (128)$$

Avec I la force ionique, γ_z le facteur d'activité moyen, Z la charge de l'élément, A , B , a et b des constantes. Les facteurs d'activité pour $I = 0.1$ sont alors, avec $A = 0.511$, $B = 0.329$, $a = 4.6$ et $b = 0.2$ (Meites, 1963 ; Bates, 1964) :

$$- \text{Log } \gamma_1 = 0.09$$

$$- \text{Log } \gamma_2 = 0.36$$

$$- \text{Log } \gamma_3 = 0.81$$

Le facteur d'activité des molécules neutres peut être calculé à partir de la relation donnée par Morel et Hering (1993) : $-\text{Log } \gamma_0 = 0.01$

Les constantes d'acidité pour une force ionique nulle (Meites, 1963) et pour une force ionique de 0.1 sont répertoriées dans le Tableau 71.

Tableau 71 : Constantes d'acidité pour des forces ioniques différentes (0 et 0.1), d'après Meites (1963)

Couple acido-basique	pK _a	pK _a ' (KCl 0.1 N)
H ₂ O / OH	14.00	13.82
NH ₄ / NH ₃	9.25	9.24
H ₄ SiO ₄ / H ₃ SiO ₄	9.70	9.52
H ₃ PO ₄ / H ₂ PO ₄	2.15	1.97
H ₂ PO ₄ / HPO ₄	7.20	6.84
HPO ₄ / PO ₄	12.38	11.57

L'acidité faible due aux acides organiques et aux hydroxydes d'aluminium et manganèse (Aci_f) peut alors s'exprimer à partir du pH initial et final du titrage basique et des concentrations en ammonium, acide orthosilicique et phosphate :

$$Aci_f = Aci_{tot} - f_N [NH_4^+] - f_{Si} [H_4SiO_4] - f_P [H_3PO_4] \quad (129)$$

Avec en moyenne pour un titrage effectué entre pH 3 et pH 11 : $f_N = 0.983$, $f_{Si} = 0.968$ et $f_P = 1.302$

8.1.1.2. Correction du blanc

Les analyses de blanc effectuées régulièrement de juin 1996 à mai 1997 montrent qu'une légère contamination de la soude est apparue à partir de novembre - décembre. Cette contamination est certainement due à la dissolution progressive du verre contenant la soude 0.016 N, donc à la formation d'acide orthosilicique. Pour les analyses du prélèvement de mai 1997, la soude a été conservée dans un flacon en polyéthylène.

Les valeurs du blanc obtenues sur des titrages de KCl 0.1 N par NaOH 0.016 N sont utilisées pour corriger les valeurs de l'acidité faible des échantillons ne contenant ni carbone organique (COD < 1 ppm), ni aluminium et ni manganèse (concentration < 0.005 mmol/l). L'acidité faible de ces échantillons se situent alors dans l'intervalle $-0.020 + 0.020$ meq/l, au lieu de -0.015 à 0.060 meq/l. Afin de corriger de manière homogène les acidités faibles des échantillons, les valeurs du Tableau 72 ont été soustraites à Aci_f.

Tableau 72 : Valeurs du blanc de l'acidité faible en fonction du prélèvement

Date de prélèvement	blanc (meq/l)
26/06/96	0.000
24/07/96	0.000
21/08/96	0.000
18/09/96	0.000
16/10/96	0.000
13/11/96	0.020
11/12/96	0.025
08/01/97	0.025
05/02/97	0.025
05/03/97	0.025
02/04/97	0.025
30/04/97	0.020
28/05/97	0.015

8.1.1.3. Incertitude

La répétabilité de la mesure de l'acidité totale (écart type sur 3 mesures) est en moyenne de 0.007 meq/l pour les précipitations, les ruisseaux, les sources et les solutions de sols, avec seulement 3 échantillons dont la répétabilité est supérieure à 0.025 meq/l.

L'erreur sur la concentration de la soude est en moyenne de 0.6 % et celle sur la pipette de 50 ml de 0.04 %. Enfin les erreurs sur les régressions linéaires permettant de calculer les volumes équivalents, Ve_1 et Ve_2 , des deux fonctions de Gran (titrage basique), sont généralement de 0.25 % et 0.5 % respectivement. Par conséquent l'incertitude sur la détermination de $Ac_{i\text{tot}}$ est en moyenne de 0.012 ± 0.017 meq/l.

8.1.2. RELATION ENTRE L'ACIDITE FAIBLE ET LE COD DANS LES PRECIPITATIONS

8.1.2.1. Acidité organique mesurée dans les précipitations

L'acidité faible (Ac_f) des précipitations sous couvert forestier contenant plus de 3 ppm de COD est principalement due aux acides organiques présents. En effet, les teneurs en aluminium sont faibles (< 0.010 mmol/l) et les teneurs en manganèse, bien que plus élevées, sont généralement associées à des concentrations en COD importantes et par conséquent l'acidité correspondante est négligeable. Ainsi l'acidité organique est calculée de la manière suivante :

$$C_{\text{ORG}} = Ac_f - \text{blanc} \quad (130)$$

C_{ORG} varie entre -0.015 et 0.037 meq/l pour les précipitations hors et sous couvert, les ruisseaux et les sources ayant des teneurs en COD < 3 ppm, et entre 0.003 et 0.326 meq/l pour les précipitations sous couvert forestier riches en COD (> 3 ppm). L'acidité organique des précipitations sous couvert forestier contenant plus de 3 ppm de COD représente environ 61 % de l'acidité faible mesurée ($Ac_{i\text{tot}}$). De plus, selon les placettes, ce pourcentage est plus ou moins variable. Ainsi, les placettes SP 05 et PM 40 sont caractérisées par une acidité organique importante (avec respectivement 92 et 77 %), alors que l'acidité organique de la placette EPC 08 représente seulement 42 % de l'acidité faible mesurée. Les autres placettes (EPC 63, EPC 87 et HET 30) sont caractérisées par une acidité organique moyenne mesurée de 50 à 60 %.

Une relation linéaire forte existe entre cette acidité C_{ORG} et la teneur en COD pour tous ces échantillons (Figure 131), dont l'équation de la régression linéaire est :

$$C_{\text{ORG}} (\mu\text{eq/l}) = 6.12 \text{ COD (ppm)} + 9.9 \quad (n = 119 \text{ et } r^2 = 0.98) \quad (131)$$

Avec une erreur sur la pente de 0.09 (1.5%).

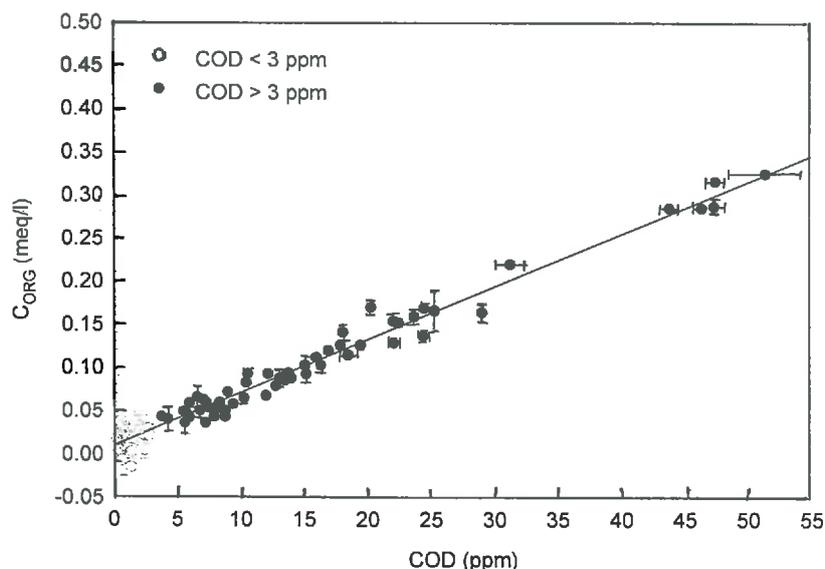


Figure 131 : Relation entre l'acidité organique (C_{ORG}) et la teneur en COD pour les précipitations hors et sous couvert forestier, les ruisseaux et les sources du réseau RENECOFOR (les barres d'erreur correspondent à la répétabilité)

8.1.2.2. Acidité organique totale dans les précipitations

Lors du titrage de l'acidité faible totale par de la soude, certains acides organiques existent sous forme anionique en milieu acide et ne sont donc pas pris en compte lors du titrage basique. Comme ces anions organiques non titrés correspondent en fait au bilan ionique CB (voir chapitre 7, § 7.2.), ceux-ci peuvent être ajoutés à l'acidité organique C_{ORG} , de manière à calculer la totalité de l'acidité organique :

$$C_{ORG}' = C_{ORG} + CB \quad (132)$$

De même que pour C_{ORG} , il existe une relation linéaire forte entre C_{ORG}' et la teneur en COD (Figure 132). L'équation de la régression linéaire est alors :

$$C_{ORG}' (\mu\text{eq/l}) = 8.91 \text{ COD (ppm)} + 6.5 \quad (n = 117 \text{ et } r^2 = 0.96) \quad (133)$$

L'erreur sur la pente de la droite de régression est de 0.16 (1.8%).

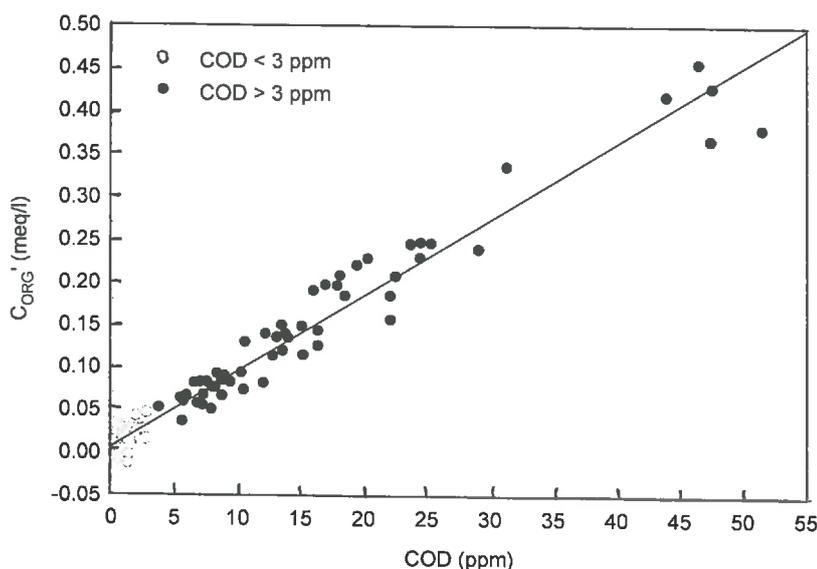


Figure 132 : Relation entre l'acidité organique totale (C_{ORG}') et la teneur en COD pour les précipitations hors et sous couvert forestier, les ruisseaux et les sources du réseau RENECOFOR

8.1.2.3. Densité de site

La densité de site de fonctions acides de la matière organique naturelle dissoute dans les précipitations peut s'exprimer comme le rapport entre l'acidité organique et la teneur en COD (C_{ORG} / COD et C_{ORG}' / COD). Pour les précipitations sous couvert forestier contenant plus de 3 ppm de COD, C_{ORG} / COD varie entre 5.0 et 11.4 $\mu\text{eq/mg}$ de C, avec une moyenne et un écart type de 6.7 et 1.2 $\mu\text{eq/mg}$ de C respectivement. Pour ces échantillons, le rapport C_{ORG}' / COD est environ 30% plus grand que C_{ORG} / COD , avec en moyenne $9.7 \pm 1.7 \mu\text{eq/mg}$ de C.

8.1.2.3.1. Variations temporelles

Il est difficile de mettre en évidence une quelconque variation des densités de site moyennes avec le temps (Tableau 73). Si les prélèvements de juillet, décembre, janvier et début avril sont mis de côté, car 1 à 2 échantillons seulement sont utilisés pour le calcul de la moyenne de la densité de site, alors la densité de site C_{ORG} / COD moyenne varie entre 6.2 ± 0.3 et $7.9 \pm 1.3 \mu\text{eq/mg}$ de C (ces valeurs extrêmes correspondent aux mois de mai et février respectivement).

Tableau 73 : Densités de site moyennes mesurées (C_{ORG} / COD) et totales (C_{ORG}' / COD) dans les précipitations ($COD > 3 ppm$), par prélèvement

Date de prélèvement	C_{ORG} / COD ($\mu eq/mg$ de C)	C_{ORG}' / COD ($\mu eq/mg$ de C)	Nombre d'échantillons
26/06/96	6.9 ± 0.7	10.9 ± 0.7	7
24/07/96	6.1	7.7	1
21/08/96	7.1 ± 1.0	10.6 ± 1.2	7
18/09/96	7.1 ± 0.8	9.3 ± 1.5	5
16/10/96	6.5 ± 0.5	8.8 ± 1.5	5
13/11/96	6.7 ± 1.2	9.5 ± 2.0	6
11/12/96	5.3 ± 0.4	7.3 ± 0.7	2
08/01/97	9.9	12.4	1
05/02/97	7.9 ± 1.3	8.4 ± 1.2	4/3
05/03/97	6.9 ± 1.4	9.5 ± 0.8	4
02/04/97	9.4 ± 0.8	11.6	2/1
30/04/97	6.5 ± 0.5	9.8 ± 1.4	7
28/05/97	6.2 ± 0.3	8.5 ± 1.4	5

8.1.2.3.2. Variations spatiales

Les précipitations des placettes sous épicéa et pin maritime ont des densités de site moyennes mesurées C_{ORG} / COD similaires, de l'ordre de $6.5 \mu eq/mg$ de C, alors que pour les placettes sous sapin les précipitations ont des densités de site moyennes mesurées de l'ordre de $7.1 \mu eq/mg$ de C (Tableau 74). La placette sous hêtre est à considérer séparément car les teneurs en COD sont particulièrement basses ce qui peut entraîner une densité de site moyenne mesurée plus élevée que les autres placettes.

Tableau 74: Densités de site moyennes mesurées (C_{ORG} / COD) et totales (C_{ORG}' / COD) dans les précipitations ($COD > 3 ppm$), par placette

Placette	C_{ORG} / COD ($\mu eq/mg$ de C)	C_{ORG}' / COD ($\mu eq/mg$ de C)	Nombre d'échantillons
EPC 08	6.6 ± 1.1	9.0 ± 1.3	9
EPC 63	6.4 ± 0.7	9.6 ± 0.9	7
EPC 87	6.5 ± 1.1	8.8 ± 2.1	7
PM 40	6.6 ± 1.3	9.1 ± 1.6	9
SP 05	7.2 ± 0.8	11.4 ± 0.8	7
SP 57	7.1 ± 0.8	9.7 ± 1.1	10
HET 30	7.5 ± 1.0	10.1 ± 2.1	5

Par contre, les densités de site moyennes totales C_{ORG}' / COD ne suivent pas tout à fait cette tendance. Cependant, une légère influence du pH peut être observée. En effet, les placettes HET 30 et SP 05 sont caractérisées par des précipitations sous couvert forestier basiques et des densités de site moyennes totales importantes ($> 10 \mu eq/mg$ de C) alors que les autres placettes sont caractérisées par des précipitations sous couvert forestier acides ou neutres et des densités de site moyennes totales plus faibles ($< 9.7 \mu eq/mg$ de C).

8.1.3. RELATION ENTRE L'ACIDITE FAIBLE, L'ALUMINIUM ET LE COD DANS LES SOLUTIONS DE SOLS

8.1.3.1. Estimation de l'acidité organique et alumineuse

Pour les solutions de sols, l'acidité faible Ac_f est principalement due aux acides organiques et aux hydroxydes d'aluminium, les teneurs en manganèse étant négligeables ($> 0.010 mmol/l$) :

$$C_{ORG+Al} = Ac_f - \text{blanc} \quad (134)$$

Cette acidité organique et alumineuse mesurée varie pour les solutions de sols à 20 cm entre 0.003 et 0.400 meq/l, et pour les solutions de sols à 70 cm entre -0.015 et 0.334 meq/l. Cette acidité

représente en moyenne 77 % de l'acidité faible mesurée ($Ac_{i_{tot}}$) pour les solutions de sols acides contenant plus de 3 ppm de COD (EPC 08 et EPC 87 principalement).

De même que pour les précipitations, une acidité organique et alumineuse totale peut être calculée en considérant les anions organiques non titrés responsable du bilan ionique CB^* :

$$C_{ORG+Al} = Ac_f + CB^* - \text{blanc} \quad (135)$$

Les variations de l'acidité organique et alumineuse totale sont alors comprises entre -0.020 et 0.524 meq/l pour toutes les solutions de sols.

8.1.3.2. Relation entre l'acidité organique et alumineuse et le COD

Il n'existe pas de relation évidente entre l'acidité organique et alumineuse et la teneur en COD des solutions de sols, à 20 comme à 70 cm. Cependant si les échantillons sont regroupés selon leur concentration en aluminium, une relation linéaire peut être mise en évidence (Figures 133 et 134). Ainsi les trois domaines suivants de concentrations en aluminium sont considérés :

- (i) $Al < 0.005$ mmol/l
- (ii) Al compris entre 0.005 et 0.040 mmol/l
- (iii) Al compris entre 0.040 et 0.080 mmol/l

En fait, ces domaines de concentration en aluminium correspondent respectivement (i) aux solutions de sols basiques de la placette EPC 63, où la teneur en aluminium est nulle, (ii) aux solutions de sols pour lesquelles l'aluminium est majoritairement complexé à la matière organique, et enfin (iii) aux solutions de sols très riches en aluminium, où l'aluminium est sous forme inorganique et organique (chapitre 7, § 7.2.3).

Les régressions linéaires calculées pour ces trois domaines de concentration en aluminium, entre l'acidité organique et alumineuse (mesurée et totale) et la concentration en COD sont les suivantes :

(i) $Al < 0.005$ mmol/l :

$$C_{ORG+Al} (\mu\text{eq/l}) = 6.5 \text{ COD (ppm)} + 3.9 \quad (n = 10 \text{ et } r^2 = 0.60) \quad (136)$$

$$C_{ORG+Al}' (\mu\text{eq/l}) = 14.9 \text{ COD (ppm)} - 13.7 \quad (n = 10 \text{ et } r^2 = 0.71) \quad (137)$$

(ii) $0.005 < Al < 0.040$ mmol/l :

$$C_{ORG+Al} (\mu\text{eq/l}) = 27.2 \text{ COD (ppm)} + 60.1 \quad (n = 18 \text{ et } r^2 = 0.77) \quad (138)$$

$$C_{ORG+Al}' (\mu\text{eq/l}) = 36.9 \text{ COD (ppm)} + 52.9 \quad (n = 18 \text{ et } r^2 = 0.88) \quad (139)$$

(iii) $0.040 < Al < 0.080$ mmol/l :

$$C_{ORG+Al} (\mu\text{eq/l}) = 9.1 \text{ COD (ppm)} + 297 \quad (n = 16 \text{ et } r^2 = 0.38) \quad (140)$$

$$C_{ORG+Al}' (\mu\text{eq/l}) = 23.2 \text{ COD (ppm)} + 273 \quad (n = 16 \text{ et } r^2 = 0.83) \quad (141)$$

Les erreurs sur les pentes sont respectivement de 1.8, 3.2, 3.7, 3.5, 3.1 et 2.8 $\mu\text{eq/mg}$ de C pour les équations (136) à (141), soit entre 10 et 35 %.

La pente de la régression linéaire entre l'acidité C_{ORG+Al} et la teneur en COD des solutions de sols faiblement concentrées en aluminium est très proche de celle entre l'acidité C_{ORG} et la teneur en COD des précipitations, avec une valeur de 6.5 $\mu\text{eq/mg}$ de C. Ainsi la même quantité de fonctions acide par unité de carbone est titrée entre pH 3 et pH 11 pour la matière organique des solutions de sols basiques et des précipitations sous couvert forestier. Cependant, l'acidité organique totale est plus importante pour les solutions de sols ne contenant pas d'aluminium que pour les précipitations sous couvert forestier (pentes de 14.9 $\mu\text{eq/mg}$ de C et de 8.9 $\mu\text{eq/mg}$ de C respectivement). Ceci peut alors indiquer que les acides organiques présents dans les solutions de sols sont plus forts. De plus, l'acidité faible due aux acides organiques et à la présence d'aluminium est d'autant plus importante que l'aluminium est lié à la matière organique. Ainsi, pour des concentrations élevées en aluminium, l'acidité faible organique et alumineuse résulte probablement du mélange entre de l'aluminium inorganique et de l'aluminium complexé à la matière organique. L'acidité organique et alumineuse semble donc fortement dépendre de la spéciation de l'aluminium (voir chapitre 6, § 6.2.). Ces résultats pourraient être confirmés en développant au laboratoire la technique de séparation sur résine

cationique de l'aluminium organique et inorganique (Driscoll, 1984 ; Rogeberg et Henriksen, 1985 ; LaZerte et al., 1988).

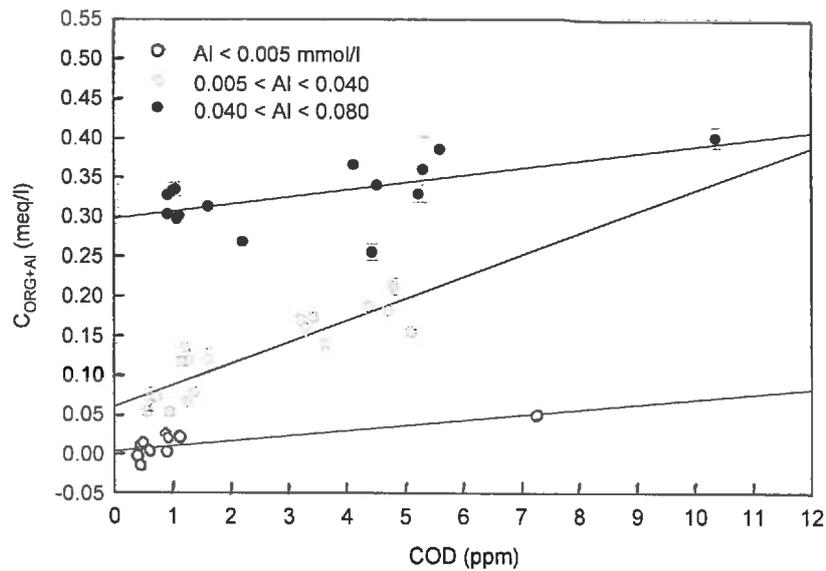


Figure 133 : Relation entre l'acidité organique et alumineuse mesurée (C_{ORG+Al}) et la teneur en COD des solutions de sols du réseau RENECOFOR, en fonction de la concentration en aluminium

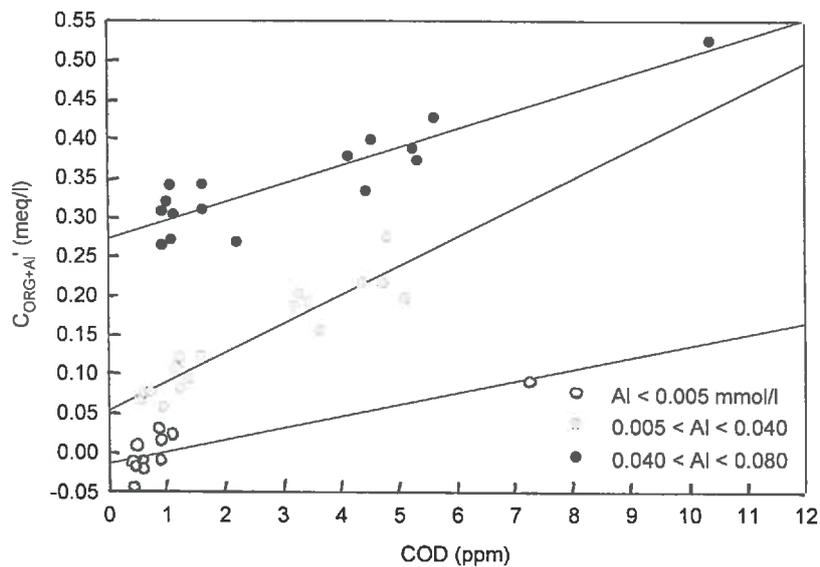


Figure 134 : Relation entre l'acidité organique et alumineuse totale (C_{ORG+Al}') et la teneur en COD des solutions de sols du réseau RENECOFOR, en fonction de la concentration en aluminium

La différence entre les pentes des régressions linéaires pour l'acidité organique alumineuse et l'acidité totale correspondante est d'environ $10 \mu\text{eq}/\text{mg}$ de C. Enfin, les régressions linéaires entre l'acidité organique et alumineuse totale et le COD sont meilleures ($r^2 > 0.83$) que celles entre l'acidité organique et alumineuse mesurée et le COD (r^2 entre 0.38 et 0.77).

8.1.3.3. Relation entre l'acidité organique et alumineuse et l'aluminium

L'acidité organique et alumineuse est proportionnelle à la concentration en aluminium, quelque soit la teneur en COD des solutions de sols (Figure 135). Ainsi la régression linéaire entre l'acidité mesurée C_{ORG+Al} et la teneur en aluminium est :

$$C_{\text{ORG+Al}} \text{ (meq/l)} = 4.78 \text{ Al (mmol/l)} + 0.020 \quad (n = 45 \text{ et } r^2 = 0.98) \quad (142)$$

Et l'erreur sur la pente est 0.11 meq/mmol, c'est-à-dire 2.3 %.

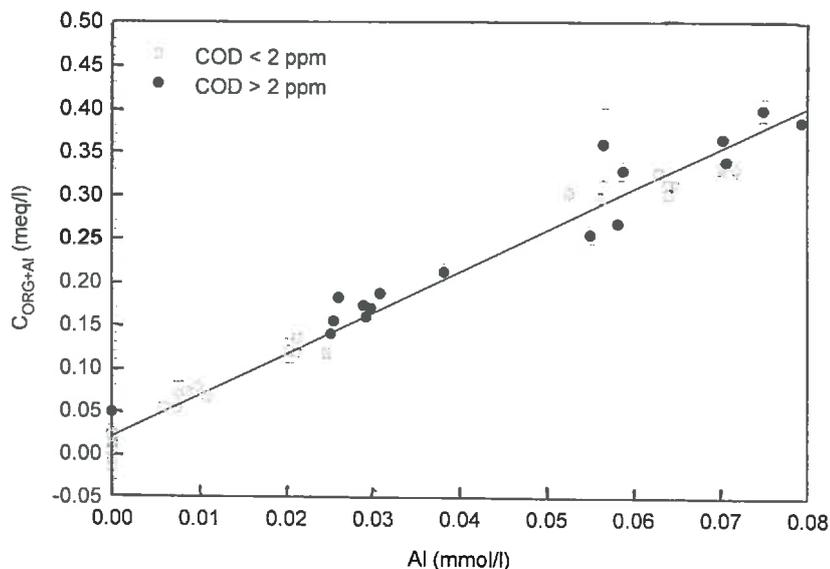


Figure 135 : Relation entre l'acidité organique et alumineuse mesurée ($C_{\text{ORG+Al}}$) et la concentration en aluminium des solutions de sols du réseau RENECOFOR, en fonction de la teneur en COD

Par contre si l'acidité organique et alumineuse totale est considérée, la relation linéaire qui existe entre cette acidité et la teneur en aluminium dépend nettement de la teneur en COD (Figure 136). Il est difficile de savoir si cette dépendance est forte ou non car les teneurs en COD des solutions de sols ne sont pas très importantes et dépassent rarement 6 ppm. Cependant les régressions linéaires ont des pentes similaires, de 4.72 ± 0.16 meq/mmol et 4.90 ± 0.43 meq/mmol pour les faibles teneurs en COD (< 2 ppm) et les teneurs en COD supérieures à 2 ppm respectivement.

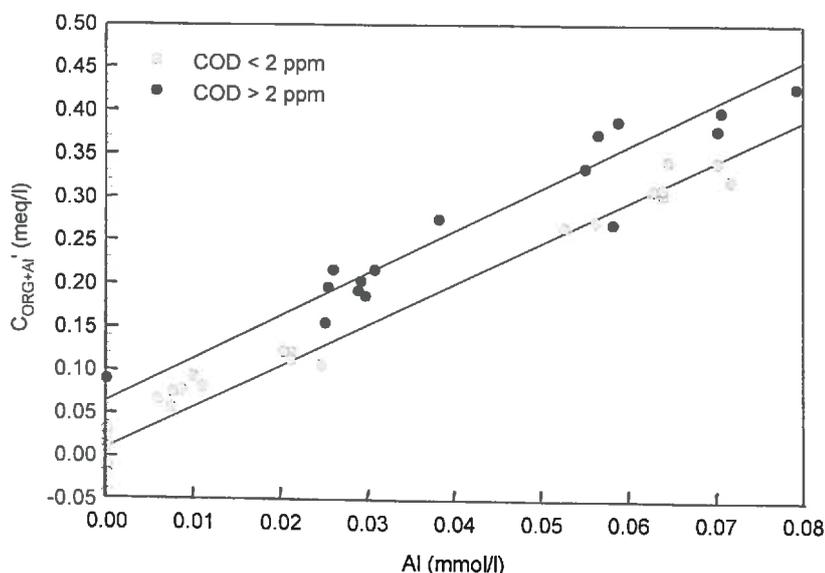


Figure 136 : Relation entre l'acidité organique et alumineuse totale ($C_{\text{ORG+Al}}$ ') et la concentration en aluminium des solutions de sols du réseau RENECOFOR, en fonction de la teneur en COD

8.1.3.4. Acidité alumineuse des solutions de sols

Afin de séparer l'acidité organique de l'acidité alumineuse, les solutions de sols ne contenant pas de COD (< 2 ppm) sont considérées. Les équations des régressions linéaires entre l'acidité alumineuse mesurée (C_{Al}) et l'acidité alumineuse totale (C_{Al}') et la teneur en aluminium sont similaires (Figure 137) :

$$C_{Al} \text{ (meq/l)} = 4.72 \text{ Al (mmol/l)} + 0.016 \quad (n = 28 \text{ et } r^2 = 0.99) \quad (143)$$

$$C_{Al}' \text{ (meq/l)} = 4.72 \text{ Al (mmol/l)} + 0.011 \quad (n = 28 \text{ et } r^2 = 0.97) \quad (144)$$

Les erreurs respectives sur les pentes étant de 0.11 et 0.12 meq/mmol.

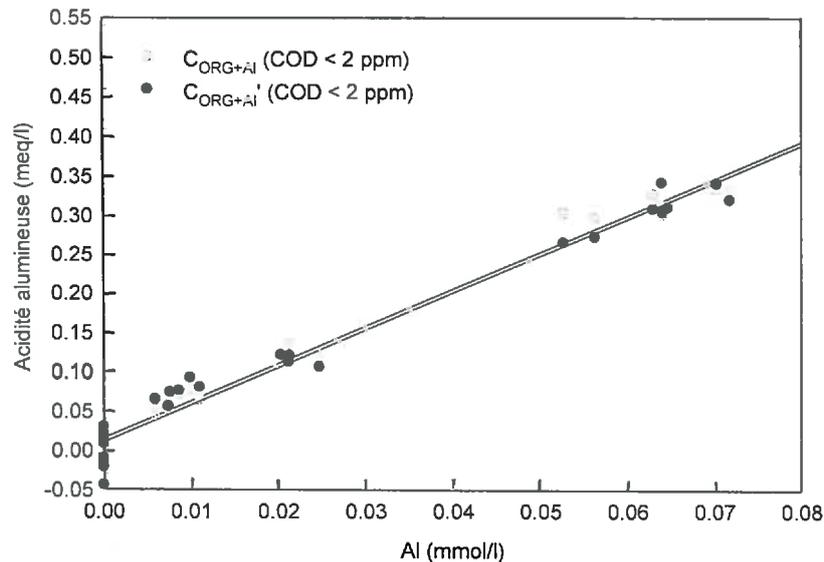


Figure 137 : Relation entre l'acidité alumineuse (mesurée et totale) et la concentration en aluminium des solutions de sols dont la teneur en COD est inférieure à 2 ppm

La valeur de la pente, de l'ordre de 4.6, ne peut pas s'expliquer si les hydroxydes mononucléaires de l'aluminium sont uniquement présents en solution, puisque la charge maximale positive de l'aluminium est de 3 en milieu acide et la charge de l'aluminium en milieu basique est de -1. Par conséquent, au cours du titrage retour par la soude des solutions de sols contenant de l'aluminium, la quantité d'aluminium dosé est inférieure ou égale à 4. Il se peut que des complexes avec des ligands autres que OH, ayant une charge négative en milieu basique supérieure à -2, existent en solution.

8.1.3.5. Acidité organique des solutions de sols

Si l'acidité alumineuse est soustraite de l'acidité organique et alumineuse mesurée, une estimation de l'acidité organique mesurée pour les solutions de sols peut être obtenue :

$$C_{ORG} = C_{ORG+Al} - C_{Al} \quad (145)$$

C'est-à-dire :

$$C_{ORG} \text{ (meq/l)} = Aci_f \text{ (meq/l)} - \text{blanc (meq/l)} - 4.72 \text{ Al (mmol/l)} - 0.016 \quad (146)$$

De même pour l'acidité organique dite totale :

$$C_{ORG}' \text{ (meq/l)} = Aci_f' \text{ (meq/l)} + CB^* - \text{blanc (meq/l)} - 4.72 \text{ Al (mmol/l)} - 0.016 \quad (147)$$

L'acidité organique mesurée C_{ORG} n'est pratiquement pas corrélée à la teneur en COD, alors que l'acidité organique totale C_{ORG}' l'est fortement (Figure 138) :

$$C_{\text{ORG}} (\mu\text{eq/l}) = 3.7 \text{ COD (ppm)} + 1.3 \quad (n = 45 \text{ et } r^2 = 0.17) \quad (148)$$

$$C_{\text{ORG}}' (\mu\text{eq/l}) = 16.4 \text{ COD (ppm)} - 13.8 \quad (n = 45 \text{ et } r^2 = 0.80) \quad (149)$$

Les erreurs sur les pentes des deux régressions linéaires sont respectivement 1.2 et 1.1 $\mu\text{eq/mg}$ de C, soit 26 et 6.5 %.

Compte tenu des erreurs sur les pentes des régressions linéaires entre les paramètres C_{ORG} et COD et entre C_{ORG}' et COD respectivement, l'acidité organique ainsi calculée est voisine de l'acidité organique et alumineuse déterminée dans le paragraphe 8.1.3.2. pour des solutions de sols contenant peu d'aluminium. Par conséquent, l'acidité organique par unité de carbone est identique quelque soit la concentration en aluminium. La différence observée au paragraphe 8.1.3.2. est principalement due à la présence d'aluminium. La densité de site de fonctions acides ($C_{\text{ORG}}' / \text{COD}$) est alors de $13.0 \pm 3.8 \mu\text{eq/mg}$ de C.

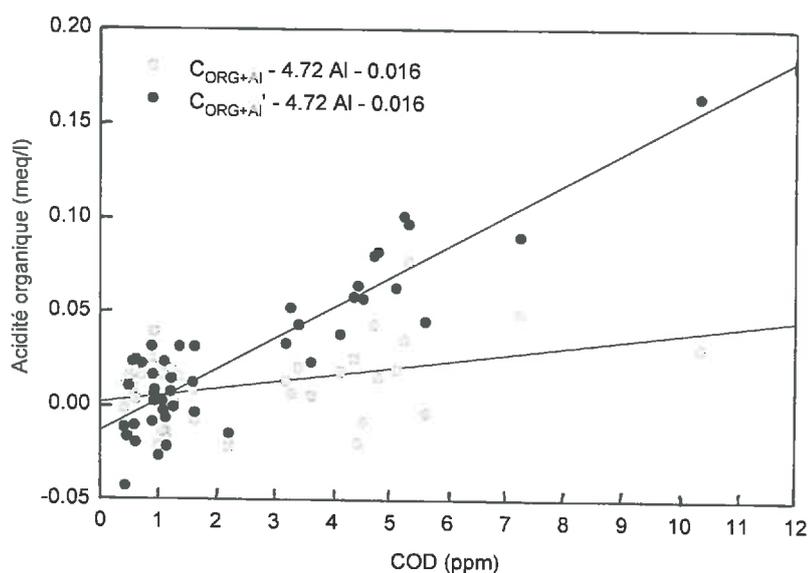


Figure 138 : Relation entre l'acidité organique estimée à partir de $C_{\text{ORG+Al}}$ (mesurée) et $C_{\text{ORG+Al}}'$ (totale) respectivement et la teneur en COD pour les solutions de sols

8.1.4. EQUATIONS EMPIRIQUES : RECAPITULATIF

L'acidité organique et l'acidité alumineuse peuvent être facilement estimées à l'aide des relations empiriques déterminées dans les paragraphes précédents, à partir des données des concentrations en COD et en aluminium. Ainsi les divers titrages effectués sur les précipitations et les solutions de sols, ne sont plus nécessaires pour calculer l'acidité faible due à la matière organique et à la présence d'aluminium pour des futurs échantillons (même type d'eau). Les domaines de validité des équations sont donc pour les précipitations, Al négligeable et le COD compris entre 3 et 50 ppm, et pour les solutions de sols, Al compris entre 0 et 0.080 mmol/l et COD entre 0 et 10 ppm.

8.1.4.1. Précipitations

L'acidité organique mesurée des précipitations sous couvert forestier peut être estimée simplement à partir du COD :

$$C_{\text{ORG}} (\mu\text{eq/l}) = 6.12 \text{ COD (ppm)} + 9.9 \quad (131)$$

Si la quantité d'anions organiques non titrés est prise en compte, la relation suivante peut être établie entre l'acidité organique totale et la teneur en COD :

$$C_{\text{ORG}}' (\mu\text{eq/l}) = 8.91 \text{ COD (ppm)} + 6.5 \quad (133)$$

8.1.4.2. Solutions de sols

L'acidité alumineuse des solutions de sols acides ($\text{pH} < 5.5$) peut s'exprimer en fonction uniquement de la concentration en aluminium :

$$C_{\text{Al}} \text{ (meq/l)} = 4.72 \text{ Al (mmol/l)} + 0.016 \quad (143)$$

Le calcul de l'acidité organique est plus délicat dans le cas de solutions de sols contenant des concentrations importantes d'aluminium, mais une estimation peut être obtenue avec l'équation suivante :

$$C_{\text{ORG}} \text{ (}\mu\text{eq/l)} = 3.7 \text{ COD (ppm)} + 1.3 \quad (148)$$

Cependant cette dernière relation étant relativement imprécise, une approximation correcte peut être faite en utilisant l'équation de la régression linéaire reliant l'acidité organique pour des solutions de sols pauvres en aluminium :

$$C_{\text{ORG}} \text{ (}\mu\text{eq/l)} = 6.5 \text{ COD (ppm)} + 3.9 \quad (136)$$

Enfin, l'acidité organique totale, prenant en compte les anions organiques non titrés, peut être estimée à partir de l'équation suivante :

$$C_{\text{ORG}}' \text{ (}\mu\text{eq/l)} = 16.4 \text{ COD (ppm)} - 13.8 \quad (149)$$

8.1.4.3. Comparaison avec d'autres études

Quatre méthodes différentes ont été utilisées dans la littérature pour déterminer l'acidité organique et donc la densité de site (Tableau 75) :

- (i) la méthode de l'acétate de calcium (Weber et Wilson, 1975 ; Visser, 1982)
- (ii) le titrage basique après séparation et fractionnement de la matière organique à l'aide de résine XAD (Oliver et al., 1983 ; Cronan et Aiken, 1985 ; Litaor et Thurman, 1988 ; David et Vance, 1991 ; Vance et David, 1991 ; Kortelainen et al., 1992 ; Kortelainen, 1993)
- (iii) l'ajustement à un modèle des données à un modèle utilisant le bilan ionique (LaZerte et Dillon, 1984 ; Driscoll et al., 1989 ; Wilkinson et al., 1992 ; Kortelainen, 1992 ; Driscoll et al., 1994 ; Bishop, 1996)
- (iv) le titrage basique après acidification (Henriksen et Seip, 1980 ; Jehlicka et al., 1992 ; Kullberg et al., 1993 ; Hruska et al., 1996 ; cette étude)

Chacune de ces méthodes a été appliquée principalement à des échantillons d'eaux de lacs, de ruisseaux, de rivières et de solutions de sols, provenant de régions tempérées de l'hémisphère Nord (Europe Centrale, Scandinavie, Ecosse, Amérique du Nord, Canada).

D'après Perdue et al. (1984), la méthode de l'acétate de calcium donne des résultats systématiquement supérieurs aux autres méthodes. Il semble que ce soit dû à la présence d'acides organiques ne pouvant complexer le calcium (fonction acide trop faible comme les groupes hydroxydes), et qui sont titrés ensuite avec l'acide acétique formé. Cette méthode a été utilisée surtout dans les années 1970-1980 (Schnitzer et Khan, 1972), mais depuis elle est remplacée par les méthodes (ii), (iii) et (iv), en ce qui concerne les échantillons aqueux.

Oliver et al. (1983) ont estimé la densité de site (de fonctions carboxyliques), à l'aide d'un titrage basique (NaOH) jusqu'à pH 7, des acides fulviques et humiques extraits selon deux procédures utilisant des résines XAD, pour des échantillons provenant de régions et d'environnements géologiques différents, sous divers climats. La variation de la teneur en fonctions carboxyliques des acides humiques et fulviques de ces échantillons est faible, voire non significative. De plus les échantillons de rivières et ruisseaux, de lacs, de marais et de nappes ont des densités de site très semblables, ce qui permet de supposer que la nature des substances humiques dans ces eaux est similaire, si ce n'est identique. La seule différence importante entre les densités de sites observées est celle existant entre les acides fulviques et humiques (avec en moyenne 10.7 et 7.7 $\mu\text{eq/mg}$ de C respectivement). En fait ce résultat confirme ceux de Weber et Wilson (1975) et Visser (1982), même si la méthode de détermination des densités de site est différente et même si les valeurs numériques sont plus fortes.

David et Vance (1991) ont déterminé la densité de site de la matière organique dissoute dans des lacs et des ruisseaux des Etats Unis (Maine). Pour cela la matière organique a d'abord été

séparée en acides hydrophobes et acides hydrophiles principalement selon une procédure inspirée de Leenheer (1981), ces deux fractions ayant ensuite été titrées par de la potasse. Cette méthode est très proche de celle employée par Oliver et al. (1983) bien que dans ce dernier cas la densité de site des acides hydrophiles n'ait pas été déterminée. Les résultats obtenus par David et Vance (1991) sont voisins de ceux obtenus par Oliver et al. (1983) en ce qui concerne la fraction hydrophobe de la matière organique. Ainsi, pour les lacs et les ruisseaux prélevés dans le Maine, les densités de site moyennes respectives des acides hydrophobes sont 11.3 (10.3 - 12.4) et 8.7 (8.6 - 8.8) $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C. De plus dans les ruisseaux, la proportion d'acides humiques par rapport aux acides fulviques semble être plus importante que dans les lacs. Enfin la densité de site moyenne des acides hydrophiles des échantillons de lacs est nettement supérieure à celle des acides hydrophobes, avec 13.6 (13.2 - 14.2) $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C. Kortelainen et al. (1992) et Kortelainen (1993) ont déterminé la densité de site des acides hydrophobes et hydrophiles de la matière organique dissoute dans un lac suédois (HUMEX) et des lacs finnois respectivement. Deux méthodes de séparation ont été utilisées pour obtenir ces deux fractions, dont une identique à celle de David et Vance (1991). Les densités de site moyennes des acides hydrophobes et hydrophiles varient entre 9.9 et 11.3 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C, et entre 10.1 et 13.4 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C respectivement pour l'ensemble des échantillons de lacs finnois et suédois. Ces résultats confirment donc que les acides hydrophiles contiennent plus de fonctions acides par unité de carbone que les acides hydrophobes. La densité de site moyenne de la matière organique dissoute dans les lacs finnois, calculée à partir de ces densités de sites et des pourcentages des fractions d'acides hydrophobes et hydrophiles, est alors de 9.7 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C, ce qui est très proche du résultat obtenu par Oliver et al. (1983).

Tableau 75 : Densités de site de fonctions acides pour différents types d'eau (les références en italique correspondent à la détermination des fonctions carboxyliques uniquement)

Référence	Densité de site moyenne ($\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C)	Type d'eau	Région géographique	Méthode utilisée pour estimer l'acidité organique
<i>Oliver et al, 1983</i>	7.7 (HA) 10.7 (FA) 10.0 (HA+FA)	Lacs, ruisseaux, marais, nappe	Canada, Etats-Unis et Hawaii	Fractionnement (résine XAD) et titrage basique
David et Vance, 1991	11.3 (HPO) 13.6 (HPI) 8.7 (HPO)	Lacs (étangs), ruisseaux	Etats-Unis (Maine)	"
Kortelainen et al., 1992	10.3-11.0 (HPO) 12.3-13.5 (HPI)	Lac (HUMEX)	Suède	"
Kortelainen, 1993	10.7 (HPO) 11.8 (HPI)	Lacs	Finlande	"
<i>Cronan et Aiken, 1985</i>	9.7 7.5 (HPO+HPI)	Solutions de sols (horizon O/A)	Etats-Unis (Adirondack)	"
Litaor et Thurman, 1988	10.4-13.6 (O/A) 7.1-12.7 (2Bw)	Solutions de sols (horizon O/A et 2Bw)	Etats-Unis (Colorado)	"
Vance et David, 1991	10.5 (HPO) 12.3 (HPI)	Solutions de sols (horizons Oi, Oe et Oa)	Etats-Unis (Maine)	"
LaZerte et Dillon, 1984	10.9	Lacs et ruisseaux	Canada	Bilan ionique et calibration des paramètres
Driscoll et al., 1989	11.7	Lacs	Etats-Unis	"
Kortelainen, 1992	9.2	Lacs	Finlande	"
Wilkinson et al., 1992	10.5 et 18	Lacs	Canada	"
Driscoll et al., 1994	15.1	Lacs	Etats-Unis	"
Bishop, 1996	20	Lacs	Suède	"
Henriksen et Seip, 1980	5.5	Lacs et rivières	Norvège et Ecosse	Titrage basique après acidification
Hruska et al., 1996	7.5	Ruisseaux drainant des tourbières	République Tchèque	"
Jehlicka et al., 1992	12.3 et 11.8	Solutions de sol (5 et 10 cm)	France (Vosges)	"
Cette étude	6.7	Précipitations	France	"
Cette étude	9.7	Précipitations	France	Titrage basique après acidification, correction du bilan ionique CB
Cette étude	13.0	Solutions de sols	France	"

HA : acides humiques ; FA : acides fulviques ; HPO : acides hydrophobes ; HPI : acides hydrophiles

Oliver et al. (1983) ont mis en évidence la dépendance avec le pH de la constante de dissociation moyenne des acides organiques, modélisée par un polynôme du deuxième degré ($pK_a = a pH^2 + b pH + c$). Ainsi le calcul de la concentration en anions organiques dans les échantillons peut être réalisé facilement, si les paramètres m (densité de site), a , b et c sont connus. LaZerte et Dillon (1984) et Wilkinson et al. (1992) ont estimé la concentration en anions organiques dans des lacs canadiens au moyen du bilan ionique. Ils ont ensuite recalibré uniquement le paramètre m pour ces échantillons et ont obtenu les valeurs respectives de 10.9 et 10.5 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C. Par contre, Driscoll et al. (1989), Kortelainen (1992), Wilkinson et al. (1992) et Driscoll et al. (1994) ont aussi recalibré les paramètres a , b et c . Les densités de site moyennes déterminées de cette manière sont donc étroitement liées à l'estimation des constantes de dissociation des acides organiques et n'ont de sens que pour calculer la concentration en anions organiques. Les valeurs obtenues sont très variables, de 9.2 à 18 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C. Bishop (1996) a utilisé la même approche pour calibrer les paramètres m , a , b et c , mais il a choisi arbitrairement une valeur de 20 pour m pour des eaux de lacs situés dans la partie boréale de la Suède. De plus Driscoll et al. (1989), Wilkinson et al. (1992) ont intégré dans le calcul de la concentration en anions organiques la fraction liée à l'aluminium. De l'ensemble de ces résultats, il apparaît que les densités de site déterminées au moyen d'une recalibration sont en accord avec celles de Oliver et al. (1983) si les paramètres a , b et c sont identiques.

Enfin les densités de site obtenues par titrage basique direct de l'échantillon, après acidification, sont comparables en ce qui concerne les échantillons de lacs et de ruisseaux (entre 5.5 et 7.5 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C). Cependant les différences existantes peuvent être attribuées, entre autre, à l'acidification. Henriksen et Seip (1980) ont acidifié les échantillons avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 4.1-4.2, ce qui est insuffisant pour protoner toutes les fonctions acides de la matière organique. En effet si une constante de dissociation acide (pK_a) moyenne de 4.5 (Perdue et al., 1984) est considérée, seulement 70 % des acides organiques sont sous forme protonée et 30 % sont sous forme anionique à pH 4.2. Par conséquent, lors du titrage par de la soude, 70 % uniquement des acides sont titrés et la densité de site des échantillons est sous-estimée. Le problème est le même si l'acidification est réalisée jusqu'à pH 3, mais le phénomène est minimisé (seulement quelques % des acides organiques sont sous forme anionique dans ce cas, pour $pK_a = 4.5$). Une manière de s'en affranchir est de considérer la fraction non protonée à pH 3 comme étant égale au bilan ionique correspondant (CB) et de l'ajouter à l'acidité organique déterminée par titrage basique. Hruska et al. (1996) ont acidifié les échantillons à l'aide d'une résine cationique. Avec ce procédé, les complexes organo-alumineux et organo-ferreux sont retenus sur la résine, sauf ceux dont les liaisons sont particulièrement fortes. Pour les précipitations sous couvert forestier des 7 placettes du réseau RENECOFOR, si la correction du bilan ionique est prise en compte, la densité de site moyenne de 9.7 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C est proche de celles trouvées généralement par les méthodes (ii) et (iii). De même la densité de site moyenne des solutions de sols de ces mêmes placettes est comparable à celles obtenues par Jehlicka et al. (1992) et Vance et David (1991) sur des solutions de sols (Vosges, France et Maine, Etats-Unis respectivement). Cependant, les résultats obtenus par Cronan et Aiken (1985) et Litaor et Thurman (1988) sur des solutions de sols de différents types de sols montrent que les acides organiques dans les solutions de sols ont des densités de sites moyennes très variables. Ainsi, par exemple, la densité de site moyenne de fonctions carboxyliques de solutions de sols prélevées dans l'horizon O/A d'un sol podzolique (Adirondack, Etats-Unis) est de 7.5 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C (Cronan et Aiken, 1985). Il en est de même pour les solutions de sols prélevées dans le même horizon de sols d'une zone alpine à toundra (Colorado, Etats-Unis), qui sont caractérisées par des substances humiques ayant une densité de site moyenne de fonctions carboxyliques de 7.5 et 8.2 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C (Litaor et Thurman, 1988). Par contre, ces auteurs ont aussi déterminé cette densité de site de fonctions carboxyliques pour des solutions de sols prélevées dans l'horizon O/A d'autres sols (dont une zone marécageuse), qui est en moyenne de 11.5 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C. De plus, Litaor et Thurman (1988) ont mis en évidence la décroissance des densités de site de fonctions carboxyliques et phénoliques de la surface vers les horizons plus profonds. Finalement, les densités de sites de l'ensemble des fonctions acides des substances humiques dissoute dans les solutions de sols (horizons O/A et 2Bw) sont alors comprises en moyenne entre 7.1 et 13.6 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C (Litaor et Thurman, 1988), domaine qui englobe les résultats des autres auteurs (Vance et David, 1991 ; Jehlicka et al., 1992).

Par conséquent, il est fort probable que les dispersions observées pour les densités de site moyennes sont dues principalement à la méthode employée et non à la nature, à la situation géographique et climatique des échantillons. Cependant la majorité des résultats ont été obtenus sur deux types d'eau particuliers : d'une part les ruisseaux, rivières, lacs, nappes et marais et d'autre part les solutions de sols. Selon Shuman (1990) les séparations sur résine XAD-8 permettent d'extraire une fraction de la matière organique qui possède en fait des propriétés similaires mais qui ne reflète pas

celles de la matière organique originelle. Les informations recueillies par cette méthode sont donc non spécifiques et ce qui permettrait de distinguer les différents types de matière organique est souvent écarté.

Enfin, il serait intéressant de développer au laboratoire plus en détail la technique de séparation sur résine XAD-8 afin de comparer les densités de site de la matière organique avec celles estimées par titrage basique direct. De même, l'analyse, par la méthode mise au point dans cette étude, d'échantillons d'eaux de ruisseaux ou de lacs riches en COD permettrait une comparaison avec les précipitations sous couvert forestier.

8.2. CONSTANTES DE DISSOCIATION DES ACIDES ORGANIQUES

8.2.1. DETERMINATION DES CONSTANTES DE DISSOCIATION DES ACIDES ORGANIQUES (pKa)

La force des acides organiques peut être évaluée au moyen des constantes de dissociation de ces acides. Si un modèle monoprotique est utilisé pour modéliser le comportement acido-basique des acides organiques naturels (Oliver et al., 1983 ; Driscoll et al., 1989), le calcul de la constante de dissociation est relativement simple :



Avec A^- les anions organiques et AH les acides organiques protonés.

Enfin l'équation de conservation de la matière permet de calculer K_a à partir de l'acidité organique (C_A), de la concentration en anions organiques et de la concentration en protons :

$$C_A = [A^-] + [AH] \quad (151)$$

$$K_a = [A^-] [H^+] / (C_A - [A^-]) \quad (152)$$

8.2.1.1. Précipitations

Pour les précipitations sous couvert forestier contenant plus de 3 ppm de COD, deux calculs différents ont été effectués pour déterminer les constantes d'acidité des acides organiques. L'acidité organique est assimilée d'une part à l'acidité C_{ORG} mesurée, et d'autre part à l'acidité totale C_{ORG}' , la concentration en anions organiques étant égale à ORG_{tot} :

$$K_a = [ORG_{tot}] [H^+] / (C_{ORG} - [ORG_{tot}]) \quad (153)$$

$$K_a' = [ORG_{tot}] [H^+] / (C_{ORG}' - [ORG_{tot}]) \quad (154)$$

Du fait que l'acidité C_{ORG}' est systématiquement plus grande que l'acidité C_{ORG} , les constantes de dissociation K_a' sont plus faibles que les constantes K_a .

Le calcul des constantes de dissociation ne donne des valeurs positives que pour certains échantillons. Ainsi il est possible de déterminer K_a pour 41 précipitations sur 55 et K_a' pour 52 sur 55. Les valeurs des pK_a et pK_a' (échelle logarithmique) calculées sont comprises entre 3.4 et 6.7, et entre 3.9 et 6.8 respectivement. Les moyennes des constantes d'acidité des précipitations sous couvert forestier sont respectivement :

$$\begin{aligned} pK_a &= 4.7 \pm 0.6 & (n = 41) \\ pK_a' &= 5.1 \pm 0.5 & (n = 52) \end{aligned}$$

La distribution de ces constantes présente un maximum autour de 4.5 et 4.8 respectivement pour pK_a et pK_a' (Figure 139). Le domaine de variation assez large de ces constantes d'acidité, ainsi que leur répartition est en accord avec la théorie d'une distribution continue des pK_a sur l'échelle des pH de type gaussienne, avec un maximum autour de 4.5 (Perdue et al., 1984).

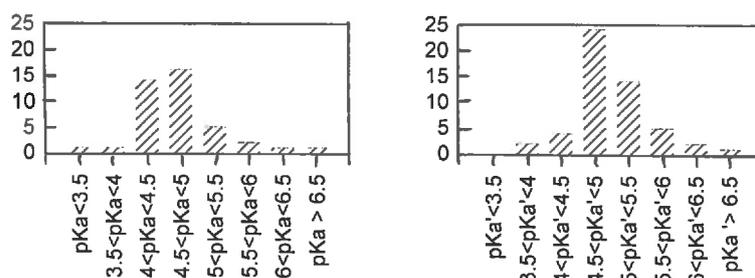


Figure 139 : Histogramme de distribution des pK_a (à gauche) et des pK_a' (à droite) pour les précipitations sous couvert forestier ayant des teneurs e COD > 3 ppm

8.2.1.2. Solutions de sols

Pour les solutions de sols contenant plus de 3 ppm de COD, les constantes d'acidité ont été calculées en utilisant les formules suivantes :

$$K_a = CB^* [H^+] / (C_{ORG} - CB^*) \quad (155)$$

$$K_a' = CB^* [H^+] / (C_{ORG}' - CB^*) \quad (156)$$

Les constantes d'acidité K_a et K_a' ont pu être évaluées seulement pour 4 et 14 solutions de sols respectivement. Les moyennes des constantes d'acidité ainsi calculées de ces solutions de sols sont :

$$pK_a = 4.6 \pm 0.8 \quad (n = 5)$$

$$pK_a' = 4.8 \pm 0.6 \quad (n = 13)$$

Vu le nombre de constantes déterminées, les histogrammes de distribution n'ont pas été tracés. La différence entre les valeurs moyennes des pK_a et pK_a' n'est pas statistiquement significative. Par contre, par rapport aux précipitations sous couvert forestier, les acides des solutions de sols ont des pK_a' plus faibles (pour un même pH).

8.2.2. RELATION ENTRE LE pKa ET LE pH

Une relation entre le pH et les constantes d'acidité (pK_a et pK_a') peut être mise en évidence pour les précipitations sous couvert forestier (Figure 140). Par contre, en raison du domaine de pH restreint des solutions de sols (entre pH 4.5 et 5), il n'existe pas de relation similaire.

pK_a' est mieux corrélé au pH que pK_a , surtout pour les précipitations sous couvert forestier acides (pH < 6). En effet, à l'exception de quelques échantillons dont le pH est voisin de 6, la dispersion des constantes d'acidité pK_a' est meilleure sur l'ensemble du domaine de pH. La détermination des constantes d'acidité K_a' semble donc être plus précise. Des régressions linéaires entre le pH et le pK_a des acides organiques des précipitations peuvent être établies, correspondant aux droites de la Figure 140 (dans l'ordre ligne continue, ligne discontinue et ligne pointillée) :

$$3.8 < \text{pH} < 6.7$$

$$pK_a = 0.75 \text{ pH} + 1.06 \quad (n = 41 \text{ et } r^2 = 0.56) \quad (157)$$

$$pK_a' = 0.48 \text{ pH} + 2.61 \quad (n = 52 \text{ et } r^2 = 0.40) \quad (158)$$

$$\text{pH} < 6$$

$$pK_a' = 0.61 \text{ pH} + 2.00 \quad (n = 41 \text{ et } r^2 = 0.75) \quad (159)$$

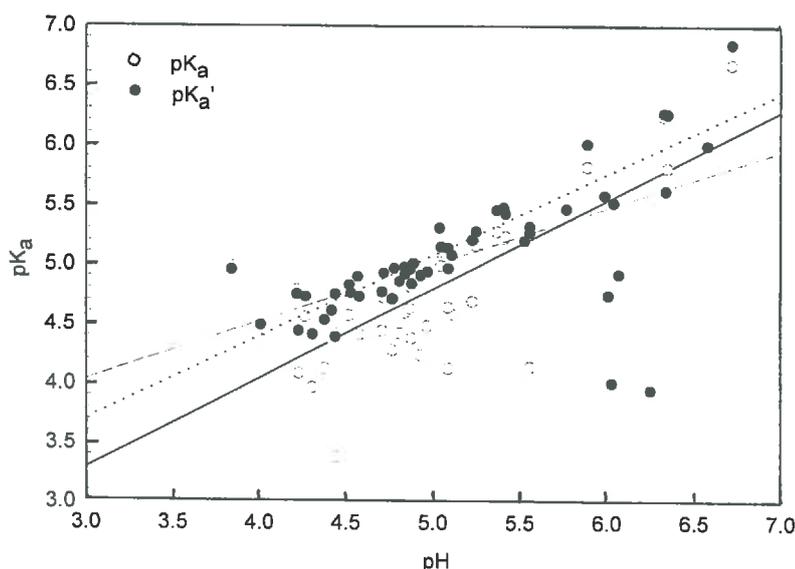


Figure 140 : Relation entre le pH et les constantes d'acidité des précipitations sous couvert forestier contenant plus de 3 ppm de COD. Les régressions linéaires entre le pH et les constantes d'acidité pK_a (ligne continue) ou pK_a' (ligne discontinue et ligne pointillée pour les domaines de pH 3.8 - 6.7 et 3.8 - 6 respectivement) sont représentées

Plusieurs études similaires, utilisant ou non la même approche, existent dans la littérature, reliant les constantes d'acidité des acides organiques au pH pour différents types d'échantillons. Dans le Tableau 76, quelques équations, du premier ou du second degré, entre le pK_a et le pH sont présentées, ainsi que la densité de site de fonctions acides correspondante.

Tableau 76 : Relations empiriques entre le pH et le pK_a des acides organiques présents dans différents type d'eau

Référence	Equation	Densité de site ($\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C)
Oliver et al. (1983)	$pK_a = 0.96 + 0.90 \text{ pH} - 0.039 \text{ pH}^2$	10
Driscoll et al. (1989)	$pK_a = 1.31 \text{ pH} - 0.07 \text{ pH}^2$	11.7
Kortelainen (1992)	$pK_a = 1.1 \text{ pH} - 0.041 \text{ pH}^2$	9.7
Kullberg et al. (1993)	$pK_a = 3.01 + 0.39 \text{ pH}$	
Hruska et al. (1996)	$pK_a = 2.59 + 0.087 \text{ pH} + 0.065 \text{ pH}^2$	7.4
Bishop (1996)	$pK_a = -1.129 + 1.827 \text{ pH} - 0.105 \text{ pH}^2$	20
Cette étude	$pK_a = 0.75 \text{ pH} + 1.06$	6.7
Cette étude	$pK_a' = 0.48 \text{ pH} + 2.61$	9.7

Oliver et al. (1983) ont déterminé les constantes d'acidité des acides humiques et fulviques provenant de deux lacs différents (Canada) selon la méthode suivante : les acides préalablement isolés (procédure utilisant une séparation sur résine XAD-2) sont titrés par de la soude jusqu'à pH 7, et la constante de dissociation est calculée pour chaque point du titrage (méthode de Gamble, 1970 et 1972). Kullberg et al. (1993) ont utilisé une méthode similaire pour calculer les constantes d'acidité de la matière organique dissoute dans les ruisseaux du nord de la Suède. Cependant les titrages basiques ont été effectués sur l'échantillon non traité. Driscoll et al. (1989), Kortelainen (1992) et Bishop (1996) ont optimisé les paramètres du modèle de Oliver et al. (1983), c'est-à-dire la densité de site et les constantes de l'équation reliant le pK_a et le pH, pour un grand ensemble de lacs (Etats-Unis, Finlande et Suède respectivement). Cette recalibration a été réalisée au moyen de régressions multiples non linéaires et d'une analyse statistique en utilisant la concentration en anions organiques déduite du bilan ionique comme référence. Enfin Hruska et al. (1996) ont évalué les constantes d'acidité de la matière organique présente dans des ruisseaux drainant des tourbières (République Tchèque) en utilisant une approche semblable à celle développée dans cette étude pour les

précipitations sous couvert forestier du réseau RENECOFOR. Cependant l'acidité organique totale n'a pas été corrigée de la quantité d'anions organiques non protonés présents en milieu très acide (et donc non titrés).

Bien que différentes, les équations reliant le pK_a des acides organiques naturelles et le pH des échantillons montrent que la dépendance des constantes d'acidité selon le pH est similaire. Si l'erreur sur la détermination au moyen des régressions linéaires ou quadratiques est considérée, il apparaît difficile de séparer les différents modèles de la littérature (Figure 141). Ainsi l'erreur moyenne sur le calcul du pK_a et du pK_a' des acides organiques est de l'ordre de 0.4 à 0.5 unité. Or la dispersion des modèles est d'environ 1 unité, ce qui prouve bien que ces modèles sont similaires et il semble difficile de dire si la différence entre deux modèles est due soit à la nature des acides organiques, soit à l'incertitude du calcul. Cependant il est intéressant de remarquer que le modèle empirique de Hruska et al. (1996) est pratiquement confondu avec celui de cette étude (pK_a), tous les deux obtenus par une approche identique.

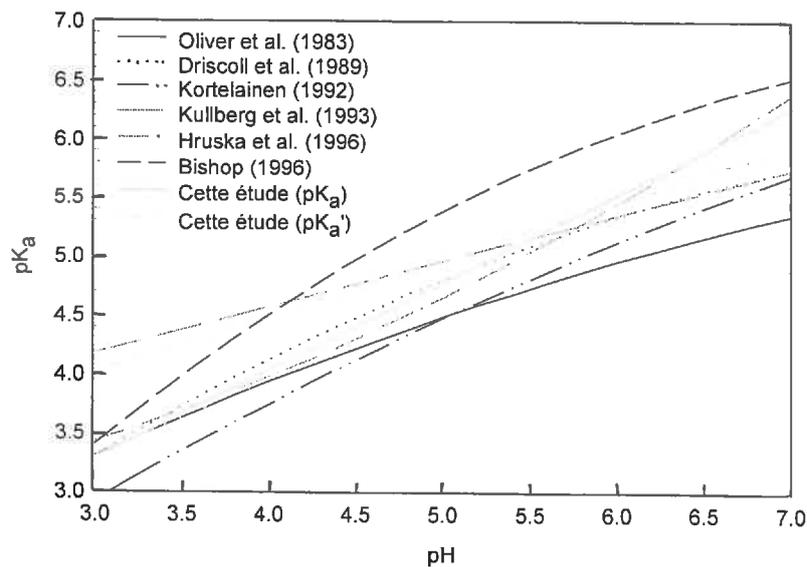


Figure 141 : Relation entre le pH et les constantes d'acidité (pK_a) de différentes études

8.2.3. MODELES EMPIRIQUES

Il existe deux manières de calculer la concentration en anions organiques dans des échantillons naturels. La première méthode consiste à évaluer cette concentration en anions organiques à partir du bilan ionique et de l'alcalinité ainsi qu'avec une relation empirique (voir Chapitre 7, § 7.3.). La deuxième méthode permet de déterminer la concentration en anions organique à l'aide du COD, des constantes d'acidité, de l'acidité organique et du pH.

Dans le cas des précipitations, une comparaison entre les deux méthodes peut être réalisée. Les équations utilisées sont respectivement :

◇ 1ère méthode

$$ORG_{\text{tot calc.}} \text{ (meq/l)} = 0.00525 \text{ COD (ppm)} + 0.0235 \text{ pH} - 0.127 \quad (160)$$

◇ 2ème méthode

$$A^- \text{ (meq/l)} = 0.0067 \text{ COD (ppm)} / (1 + 10^{-\text{pH} + \text{pKa}}) \quad (161)$$

Avec $pK_a = 0.75 \text{ pH} + 1.06$

Donc $A^- \text{ (meq/l)} = 0.0067 \text{ COD (ppm)} / (1 + 10^{-0.25\text{pH} + 1.06}) \quad (162)$

De même une relation peut être établie tenant compte de l'acidité totale :

$$A^- \text{ (meq/l)} = 0.0097 \text{ COD (ppm)} / (1 + 10^{-0.52\text{pH}+2.61}) \quad (163)$$

Les concentrations en anions organiques obtenues par ces trois modèles (160, 162, 163), comparées à la concentration en anions organiques estimée à partir de l'alcalinité et du bilan ionique, ORG_{tot} (Chapitre 7, § 7.3.), permet d'évaluer la validité de ces modèles (Figures 142 et 143).

La concentration en anions organiques calculée à partir des équations (160) et (162) est sous-estimée en moyenne d'environ 20 à 35 %, alors que celle calculée à l'aide de l'équation (163) ne l'est pas. Cependant la dispersion des points est importante pour des concentrations en anions organiques supérieures à 150 $\mu\text{eq/l}$, pouvant atteindre 50-100 $\mu\text{eq/l}$ (Figure 143). En conclusion, le modèle (163) semble être le plus approprié pour calculer la concentration en anions organiques dans les précipitations sous couvert forestier, même si l'erreur est importante pour des concentrations supérieures à 150 $\mu\text{eq/l}$.

Les régressions linéaires entre respectivement $ORG_{tot \text{ calc.}}$, A^- , A^- et ORG_{tot} sont :

$$ORG_{tot \text{ calc.}} \text{ (meq/l)} = 0.81 ORG_{tot} \text{ (meq/l)} + 0.006 \quad (n = 109 \text{ et } r^2 = 0.82) \quad (164)$$

$$A^- \text{ (meq/l)} = 0.64 ORG_{tot} \text{ (meq/l)} + 0.005 \quad (n = 109 \text{ et } r^2 = 0.87) \quad (165)$$

$$A^- \text{ (meq/l)} = 0.93 ORG_{tot} \text{ (meq/l)} + 0.007 \quad (n = 109 \text{ et } r^2 = 0.87) \quad (166)$$

L'erreur sur la pente de ces régressions est de 0.04, 0.02 et 0.03 respectivement, soit environ 4%.

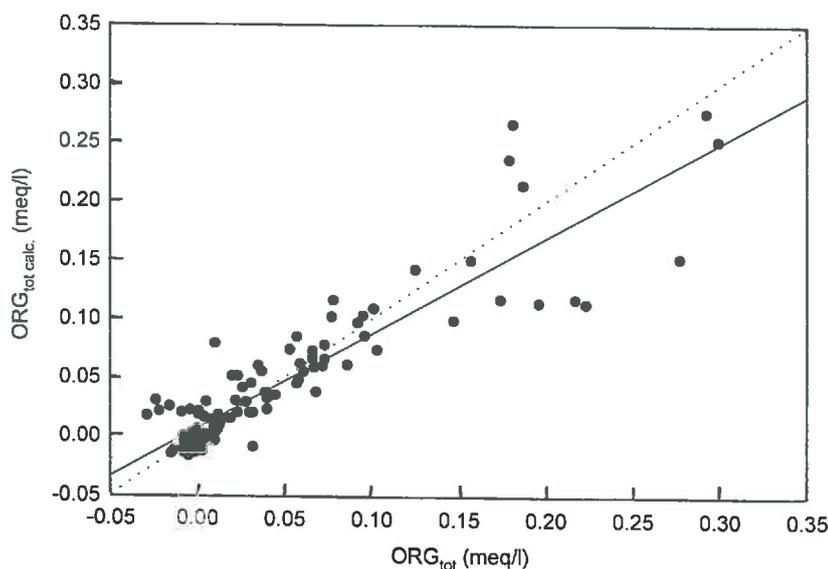


Figure 142 : Comparaison entre la concentration en anions organiques calculée à partir du bilan ionique et de l'alcalinité (ORG_{tot}) et de la concentration calculée à l'aide de la relation empirique $ORG_{tot \text{ calc.}} = 0.00525 \text{ COD} + 0.0235 \text{ pH} - 0.127$ (la ligne continue correspond à la droite de régression et la ligne en pointillé à la droite $y = x$)

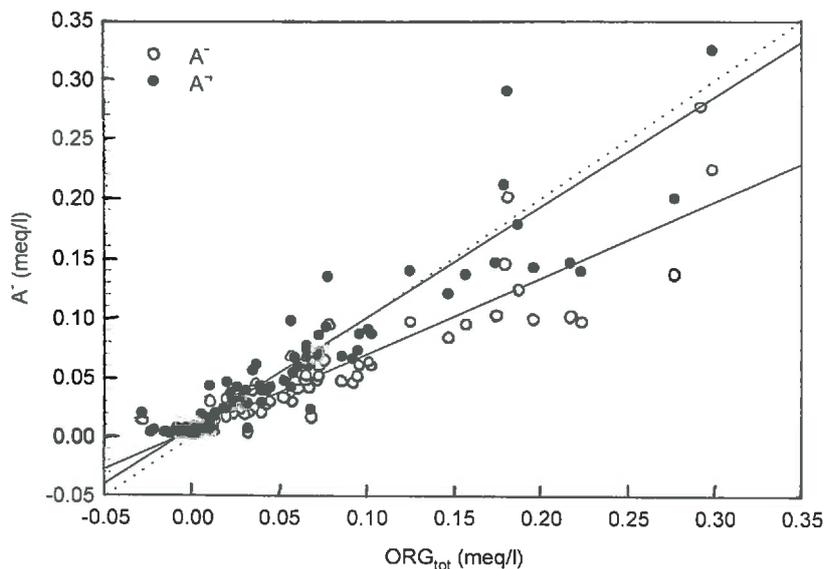


Figure 143 : Comparaison entre la concentration en anions organiques calculée à partir du bilan ionique et de l'alcalinité (ORG_{tot}) et des concentrations calculées à l'aide des relations empiriques $A^- = 0.0067 \text{ COD} / (1+10^{-0.25\text{pH}+1.06})$ et $A^- = 0.0097 \text{ COD} / (1+10^{-0.52\text{pH}+2.61})$ (les lignes continues correspondent à la droite de régression et la ligne en pointillé à la droite $y = x$)

Si enfin la concentration en anions organiques ORG_{tot} des précipitations sous couvert forestier est comparée à la concentration en anions organiques estimée par les modèles de Oliver et al. (1983), Driscoll et al. (1989) et Hruska et al. (1996) respectivement (Figure 144), il apparaît qu'aucun ne permet une évaluation correcte de la concentration en anions organiques. Les deux premiers modèles surestiment d'au moins 20 % alors que le troisième sous-estime de 20 % la concentration en anions organiques des précipitations sous couvert forestier. Dans le premier cas cela peut vouloir dire que les acides organiques présents dans les précipitations ont des natures différentes de ceux présents dans les lacs, c'est-à-dire que ces acides sont caractérisés par une densité de site plus faible et/ou par des pK_a plus grands. Cependant comme le bilan ionique de ces précipitations est plus faible en comparaison avec des échantillons de lacs et de ruisseaux (voir Chapitre 7, § 7.2.), pour une densité de site similaire, de 10 meq/mg de C environ, la deuxième hypothèse est probablement la raison de cet écart. Par contre dans le deuxième cas, la sous-estimation de la concentrations en anions organiques peut être due à la non prise en compte par Hruska et al. (1996) des anions organiques non titrés lors de l'estimation de la densité de site et des pK_a des acides organiques. En fait le modèle (162) et celui développé par Hruska et al. (1996) sont très semblables, en ce qui concerne la densité de site et les constantes d'acidité de la matière organique.

La nature des acides organiques présents dans des précipitations sous couvert forestier et dans des lacs et des ruisseaux drainant des tourbières est certainement différente. En effet la proportion d'acides hydrophiles est peu importante dans les précipitations, souvent inférieure à 10 % alors que dans les ruisseaux et les lacs en général, elle est de 30 à 40 %. Par contre la proportion en acides hydrophobes est à peu près la même pour ces types d'eau. Par conséquent, il est possible de penser que les acides hydrophobes des précipitations, des lacs et des ruisseaux ont des propriétés acido-basiques semblables, ce qui n'est probablement pas le cas des acides hydrophiles. La méthode utilisée pour estimer la densité de site et les constantes d'acidité des acides organiques ne donne des résultats satisfaisants pour les précipitations sous couvert forestier que si la quantité d'acides organiques non titrés, c'est-à-dire CB, est prise en compte. Ceci demande tout de même à être confirmé et il serait intéressant de déterminer les propriétés acido-basiques de la matière organique dans d'autres types d'eau avec cette méthode.

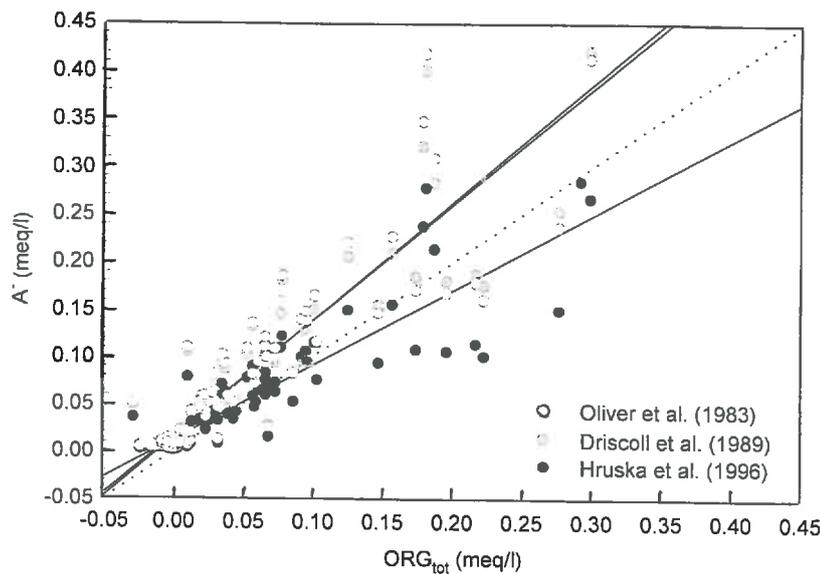


Figure 144 : Comparaison entre la concentration en anions organiques calculée à partir du bilan ionique et de l'alcalinité (ORG_{tot}) et des concentrations calculées (A^-) à l'aide des relations empiriques développées par Oliver et al. (1983), Driscoll et al. (1989) et Hruska et al. (1996) (les lignes continues correspondent à la droite de régression et la ligne en pointillé à la droite $y = x$)

8.3. ACIDITE ORGANIQUE ET ACIDITE MINERALE

8.3.1. ESTIMATION DE LA TENEUR EN SULFATE D'ORIGINE NON-MARINE

La composition moyenne de l'eau de mer permet de déterminer la concentration en sulfates d'origine marine à partir de la concentration en chlorures. En effet le chlorure est considéré comme un élément inactif, n'entrant pas en compte dans les réactions géochimiques, car il est très peu présent dans les minéraux (à l'exception des minéraux évaporitiques). Il est souvent utilisé comme traceur des précipitations atmosphériques en milieu non évaporitique. Ainsi la concentration en chlorures dans les apports atmosphériques peut rendre compte de l'influence marine (par exemple Meybeck, 1984; Nkounkou et Probst, 1986 ; Probst et al., 1994 ; Semhi, 1996). La connaissance du rapport de concentration dans l'eau de mer des concentrations en sulfates et en chlorures permet à partir de la concentration en chlorures dans les échantillons de précipitations de calculer la concentration en sulfate d'origine marine et donc par différence celle d'origine continentale et anthropique (SO_4^*).

En faisant l'hypothèse simplificatrice que tous les chlorures sont d'origine marine, il vient :

$$\text{Si} \quad R_{Cl/SO_4} = [Cl^-]_{mer} / [SO_4^{2-}]_{mer} \quad (167)$$

$$\text{alors} \quad [SO_4^{2-}]_{ech} = [Cl^-]_{ech} / R_{Cl/SO_4} \quad (168)$$

$$\text{et} \quad [SO_4^*] = [SO_4^{2-}]_{ech} - [Cl^-]_{ech} / R_{Cl/SO_4} \quad (169)$$

avec $R_{Cl/SO_4} = 19.33$ (Stumm et Morgan, 1996)

La fraction moyenne de sulfate d'origine non marine varie entre 50 et 100 % dans les précipitations sous couvert forestier des 7 placettes (voir aussi Semhi, 1996 pour les précipitations

hors couvert forestier des placettes de niveau 2 et 3 du réseau RENECOFOR). Pour chaque placette, cette fraction dépend de la distance à la mer. Ainsi les placettes PM 40, EPC 87 et EPC 63 sont caractérisées par respectivement 78.8 %, 79.0 % et 82.1 % de sulfates d'origine non marine. Par contre, les autres placettes (EPC 08, SP 57 et SP 05) ont une fraction moyenne de sulfates d'origine non marine entre 92.3 à 93.9 %. Cependant, la placette HET 30 est à considérer séparément, car même si elle ne se trouve pas très loin de la mer Méditerranée, elle reçoit des quantités importantes de sulfates d'origine non marine (le soufre rejeté par les raffineries situées près de Marseille est probablement véhiculé par les masses d'air)

8.3.2. PREDOMINANCE DE L'ACIDITE ORGANIQUE OU L'ACIDITE ANTHROPIQUE : CAS DES PRECIPITATIONS SOUS COUVERT FORESTIER

8.3.2.1. Relation entre SO_4^* , ORG_{tot} et pH

Il existe une relation décroissante entre la teneur en sulfates d'origine non marine et le pH pour les précipitations sous couvert forestier caractérisées par des pH inférieurs à 5.25 (Figure 145). Dans le domaine des pH basiques (pH > 5.25) la concentration en sulfates semble être constante :

$$pH < 5.25 \quad SO_4^* \text{ (meq/l)} = -0.26 \text{ pH} + 1.38 \quad (n = 33, r^2 = 0.50) \quad (170)$$

$$pH > 5.25 \quad SO_4^* \text{ (meq/l)} = 0.072 \pm 0.045 \quad (171)$$

Par contre une relation linéaire croissante, faible, peut être observée entre la concentration en anions organiques et le pH (Figure 146) :

$$ORG_{tot} \text{ (meq/l)} = 0.048 \text{ pH} - 0.163 \quad (n = 55, r^2 = 0.24) \quad (172)$$

Il est donc possible de dire que, d'un point de vue qualitatif, le pH et la teneur en COD sont des paramètres contrôlant la nature de l'acidité dans les précipitations sous couvert forestier des 7 placettes étudiées du réseau RENECOFOR.

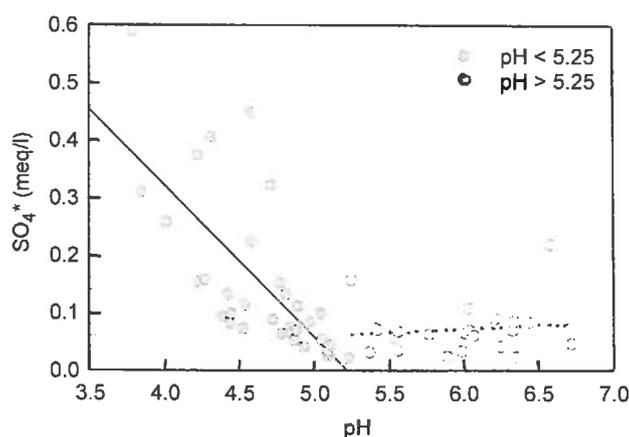


Figure 145 : Relation entre la concentration en sulfates d'origine non marine (SO_4^*) en fonction du pH, pour les précipitations sous couvert forestier contenant plus de 3 ppm de COD (les régressions linéaires sont représentées)

Cette relation décroissante de la teneur en sulfates en fonction du pH a été mise en évidence pour plusieurs études d'acidification d'eaux de surface. Hruska et al. (1996) ont montré que la concentration en sulfates dans les ruisseaux acides drainant des tourbières en République Tchèque est fortement corrélée au pH. La pente de la régression linéaire est d'environ 1, ce qui correspond à 4 fois celle obtenue pour les précipitations sous couvert forestier du réseau RENECOFOR. Bishop (1991) n'a pas pu mettre en évidence ce type de relation, pour les ruisseaux du nord de la Suède (Västerbotten), mais par contre il a montré que l'acidité libre (concentration en protons) était corrélée

positivement à la teneur en carbone organique total (COT). Ainsi ces ruisseaux sont caractérisés par une acidité d'origine naturelle et non d'origine anthropique, contrairement à ceux localisés dans le sud de la Suède. Gorham et al. (1986) ont montré que le COD est le paramètre qui explique le mieux l'acidité libre observée dans des lacs canadien (Nova Scotia), même si l'acidification par les dépôts atmosphériques acides est évidente (les lacs sont situés à proximité d'une centrale thermique). Brakke et al. (1987) ont montré que la concentration en sulfate d'origine non marine et le COT contrôlent le pH des lacs norvégiens (relation croissante entre SO_4^* , COT et H^+) et que la concentration en cations basiques est responsable de la sensibilité des lacs à l'acidification.

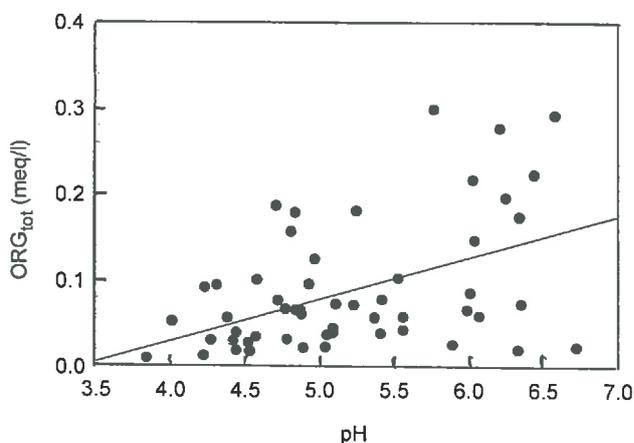


Figure 146 : Relation entre la concentration en anions organiques (ORG_{tot}) en fonction du pH, pour les précipitations sous couvert forestier contenant plus de 3 ppm de COD (la régression linéaire est représentée)

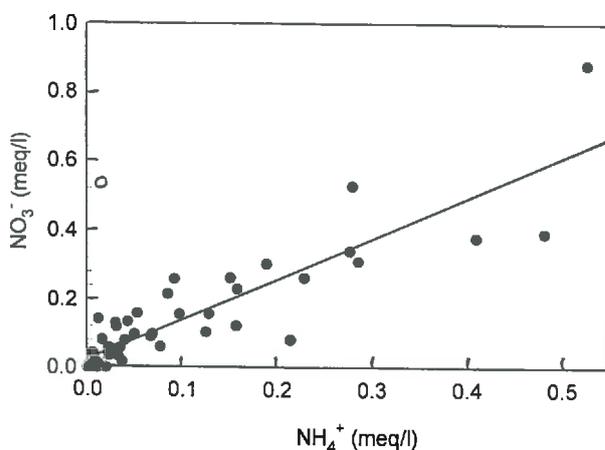


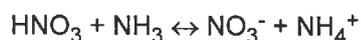
Figure 147 : Relation entre la concentration en nitrates et la concentration en ammonium pour les précipitations sous couvert forestier telles que COD > 3 ppm. La régression linéaire correspond uniquement aux ronds noirs

Dans les eaux de surface faisant l'objet d'une étude sur l'acidification (par exemple Gorham et al., 1986 ; Brakke et al. 1987 ; Kahl et al., 1989 ; Driscoll et al., 1989 ; Kortelainen et al., 1989 ; Bishop, 1991 ; Clair, 1992), la teneur en nitrates et en ammonium sont généralement faibles et sont donc négligées. Cependant, comme les précipitations sous couvert forestier des 7 placettes du réseau RENECOFOR sont particulièrement riches en nitrates et ammonium, il est important de considérer

aussi ces deux éléments d'origine anthropique (épandages de fertilisants azotés, gaz d'échappement des voitures et rejets industriels). En effet les nitrates sont des anions d'acides forts comme les sulfates, et l'ammonium est la forme acide de l'ammoniaque NH_3 ($\text{pK}_a = 9.2$). Une relation peut être mise en évidence pour ces échantillons entre les teneurs en nitrates et en ammonium (Figure 147) et peut être modélisée par l'équation suivante :

$$\text{NO}_3^- \text{ (meq/l)} = 1.17 (\text{NH}_4^+) + 0.022 \quad (n = 53 \text{ et } r^2 = 0.79) \quad (173)$$

Il est possible de supposer que l'acidité forte provenant des nitrates est pratiquement neutralisée par l'apport d'ammoniaque, surtout dans le domaine des faibles concentrations, selon la réaction suivante :



8.3.2.2. Caractérisation de l'acidité totale

Afin de comparer les concentrations en sulfates d'origine non marine et les concentrations en anions organiques le rapport suivant peut être calculé :

$$R = [\text{SO}_4^*] / ([\text{SO}_4^*] + \text{ORG}_{\text{tot}}) \quad (174)$$

Si R est inférieur à 0.5, alors l'acidité organique d'origine naturelle est prédominante, et si R est supérieur à 0.5 alors l'acidité forte d'origine anthropique domine. Kahl et al. (1989) ont montré que les lacs (Maine, Etats-Unis) dont le rapport est supérieur à 0.5 sont acides en raison de dépôts atmosphériques acides et que les tourbières ont un rapport inférieur à 0.5 et sont donc caractérisés par une acidité organique importante.

Les valeurs de R calculées pour les 55 précipitations sous couvert forestier contenant plus de 3 ppm de COD varient entre 0.17 et 1.00. 27 échantillons sont caractérisés par $R < 0.5$ et 28 par $R > 0.5$. Ainsi sur l'ensemble des placettes sélectionnées et sur une année de prélèvement, la moitié des échantillons de précipitations riches en carbone organique dissous ont une acidité d'origine naturelle. Les histogrammes de distribution du COD et du pH pour $R < 0.5$ et $R > 0.5$ (Figure 148) montrent que les précipitations sous couvert forestier dont le pH est inférieur à 4.5 présentent une acidité minérale forte, alors que celles dont le pH est supérieur à 5.5 ont une concentration en anions organiques principalement dominante. Par contre entre pH 4.5 et 5.5, la teneur en COD joue aussi un rôle important : les échantillons tels que $\text{COD} < 10$ ppm ont majoritairement un rapport R supérieur à 0.5 alors que ceux tels que $10 < \text{COD} < 20$ ppm sont plus caractérisés par $R < 0.5$. De plus, la majorité des échantillons dont le pH est compris entre 4.5 et 5 ont une acidité d'origine anthropique, alors que ceux dont le pH est compris entre 5. et 5.5 ont une acidité d'origine naturelle, pour une même teneur en COD. Ainsi la concentration en COD peut faire basculer un échantillon dont le pH est voisin de 5, entre la dominance acide sulfurique et la dominance acide organique.

Si les placettes sont prises séparément (Figure 149), il apparaît que l'acidité des précipitations sous couvert forestier des placettes EPC 08 et SP 57 est particulièrement dominée par une acidité forte minérale, alors que celles des placettes SP 05 et PM 40 par une acidité faible naturelle. Les placettes HET 30, EPC 63 et EPC 87 sont caractérisées par des précipitations sous couvert forestier dont l'acidité est due aux acides organiques et à l'acide sulfurique. Il est intéressant de remarquer que les précipitations sous couvert forestier de la placette PM 40 bien que souvent acides ($\text{pH} < 5.5$) sont plus riches en anions organiques qu'en sulfates d'origine non marine. Par contre les précipitations sous couvert forestier de la placette HET 30 sont à l'inverse caractérisées par une concentration importante en sulfate par rapport à la concentration en anions organiques (due à une faible quantité de COD) alors que les pH de ces échantillons sont généralement supérieurs à 5.5.

A partir des données du COD et du pH, il est possible de calculer la concentration en anions organiques (voir paragraphe 8.2.3.) pour les précipitations sous couvert forestier des 7 placettes sélectionnées du réseau RENECOFOR. Il est de plus permis de supposer que les modèles empiriques développés peuvent être généralisés pour l'ensemble des placettes de niveau 2 du réseau. Ainsi un suivi dans le temps de la proportion d'anions organiques par rapport aux sulfates d'origine non marine peut être envisagé sur l'ensemble de la France. Un classement des différentes placettes pourrait être aussi réalisé en fonction des apports acides naturels ou anthropiques.

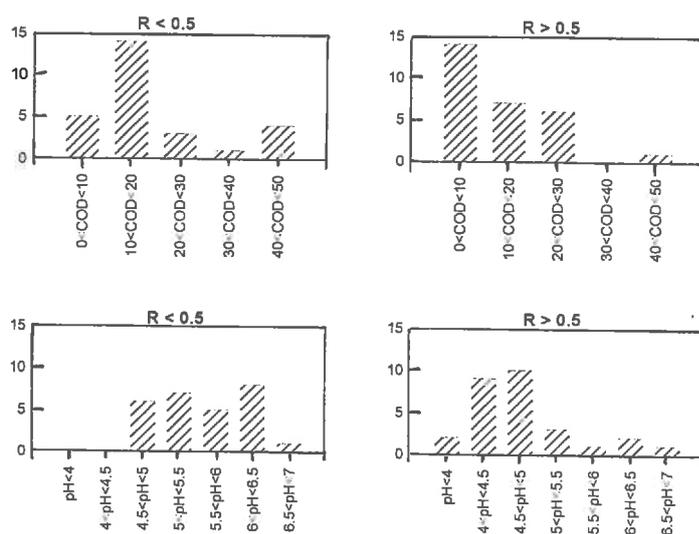


Figure 148 : Histogrammes de distribution du COD (unité : ppm) et du pH pour les précipitations sous couvert forestier telles que $R < 0.5$ (à gauche) et $R > 0.5$ (à droite). R est le rapport entre la concentration en sulfates non marins et la somme des concentrations en sulfates non marins et en anions organiques

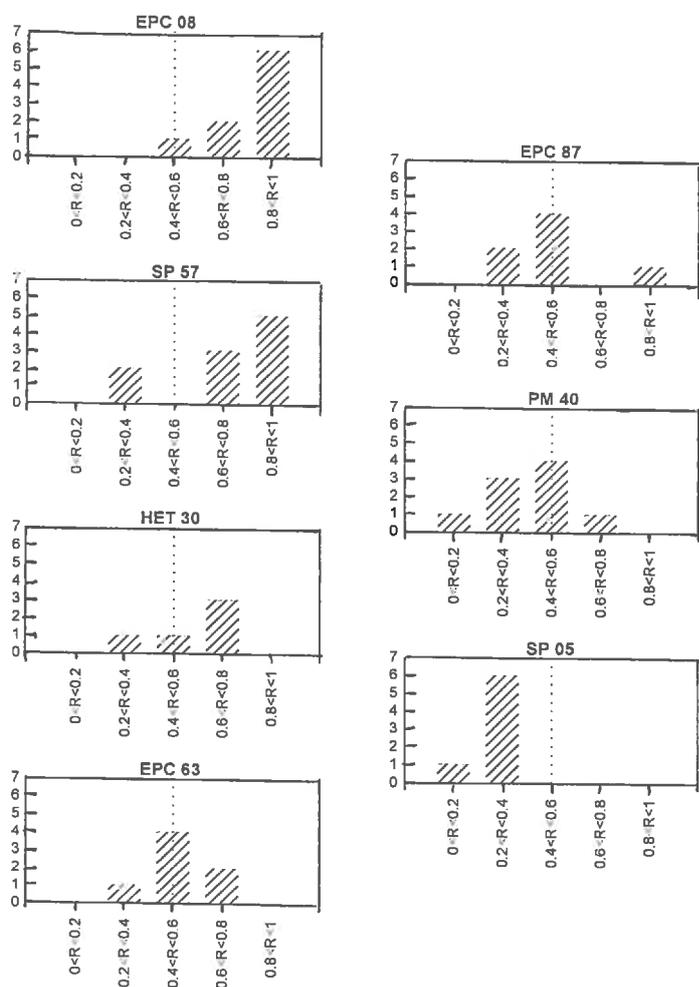


Figure 149 : Histogrammes de distribution de R (rapport entre la concentration en sulfates non marins et la somme des concentrations en sulfates non marins et en anions organiques) pour les précipitations sous couvert forestier des 7 placettes du réseau RENECOFOR

8.3.3. DISTRIBUTION DES ANIONS

Si les précipitations sous couvert forestier sont classées en fonction du pH, et les moyennes des pourcentages d'abondance des différents anions calculées par classe de pH (0.5 unité) alors le diagramme de la Figure 150 est obtenu.

Il existe une dépendance avec le pH ($3.8 < \text{pH} < 6.5$) des pourcentages respectifs des différents anions. Ainsi les pourcentages d'ions sulfates et nitrates diminuent considérablement quand le pH augmente (de 80 % à 30 %), alors que le pourcentage en chlorures reste plus ou moins constant. Par contre le pourcentage en anions organiques, nul pour $\text{pH} < 4$, croît avec le pH. Il en est de même pour le pourcentage en bicarbonates, qui augmente significativement à partir de $\text{pH} 5.5$. Driscoll et al. (1989) et Kortelainen et al. (1989) par exemple, ont observé la même décroissance du pourcentage en sulfates avec le pH, pour des lacs finnois. Par contre, le pourcentage d'anions organiques de ces lacs suit une évolution inverse par rapport à celle des précipitations sous couvert forestier. Ceci est principalement dû à la forte augmentation du pourcentage en bicarbonates. Ainsi les pourcentages d'anions organiques sont plutôt importants pour des lacs acides et le carbone organique dissous est alors responsable, pour une bonne partie de ces lacs, de l'acidité.

Ces tendances générales permettent de définir rapidement, d'une manière qualitative, quels sont les anions prédominants dans les précipitations sous couvert, à partir des données du pH uniquement. Cependant il est nécessaire de garder à l'esprit que ce ne sont que des pourcentages et que les concentrations correspondantes peuvent être parfois très importantes.

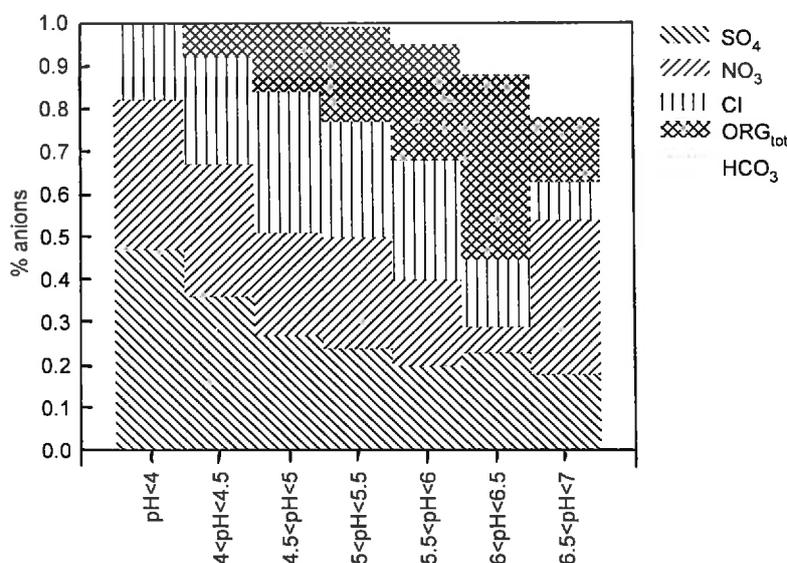


Figure 150 : distribution des pourcentages des différents anions dans les précipitations sous couvert forestier, par classe de pH

CONCLUSION

Après corrections du blanc et des teneurs en ammonium, acide orthosilicique et acide phosphorique, l'acidité due à la matière organique et à l'aluminium a pu être calculée à partir de l'acidité faible mesurée. En ce qui concerne les précipitations, l'acidité alumineuse est négligeable. L'acidité organique ainsi mesurée ne tient cependant pas compte des anions organiques non titrés par un acide fort. L'acidité organique totale peut alors être estimée comme la somme de l'acidité organique mesurée et du bilan ionique. Ces deux acidités organiques sont proportionnelles à la teneur en COD.

Les densités de site (de fonctions acides) moyennes mesurées et totales sont respectivement estimées à 6.7 ± 1.2 et 9.7 ± 1.7 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C.

Contrairement aux précipitations, l'acidité alumineuse des solutions de sols est souvent largement dominante et il est plus difficile de déterminer l'acidité organique de ces échantillons. De plus l'acidité alumineuse et organique semble dépendre de la spéciation de l'aluminium, et en particulier de sa répartition en espèces inorganiques et organiques. Une estimation de l'acidité alumineuse peut être obtenue en considérant les solutions de sols pauvres en COD (< 2 ppm), au moyen de l'équation suivante :

$$C_{\text{Al}} (\text{meq/l}) = 4.72 \text{ Al} (\text{mmol/l}) \quad (175)$$

L'acidité organique est alors calculée par différence. Les résultats montrent que, d'une part, cette acidité organique mesurée est très proche de celle des précipitations sous couvert forestier ($C_{\text{ORG}} / \text{COD} = 6.8$ $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C) et que d'autre part, l'acidité organique totale est plus forte que celle des précipitations ($C_{\text{ORG}}' / \text{COD} = 13.0$ $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C). Il semble donc que la même quantité de fonctions acides soit titrée (de pH 3 à 11) pour ces deux types d'eau, et que la différence principale provienne de la fraction d'anions organiques non titrés.

La dispersion des densités de site, dans la littérature, peut être due soit à la méthode employée soit au type d'eau analysée. Il est de plus difficile de dire si les conditions climatiques et la situation géographique ont une quelconque influence sur la nature de la matière organique dissoute dans les eaux de surface, même si cette étude sur les précipitations et les solutions de sols du territoire français semble indiquer que ce n'est pas le cas. Ceci mérite d'être approfondi et confirmé, soit en analysant des eaux de ruisseaux et de lacs riches en COD avec la même méthode, soit en développant une intercalibration des méthodes employées.

Une estimation des constantes d'acidité a permis de voir que les acides organiques contenus dans les solutions de sols sont plus forts que ceux contenus dans les précipitations, les moyennes de ces constantes d'acidité étant respectivement 4.8 ± 0.6 et 5.1 ± 0.5 (calculées à partir de l'acidité organique totale). Une relation linéaire peut être observée entre le pH des précipitations et le pK_a moyen des acides organiques. Cependant au delà de pH 6, la dispersion des points est relativement importante. A partir de cette relation, la concentration en anions organiques peut être calculée, au moyen des données de pH et de COD (équation 163). De meilleurs résultats sont d'ailleurs obtenus avec cette méthode plutôt qu'avec l'équation développée (117) au chapitre 7. De plus les modèles empiriques établis par différents auteurs ont tendance à surestimer de 20 à 30 % la concentration en anions organiques dans les précipitations sous couvert forestier.

Il existe une relation croissante entre la teneur en sulfates d'origine non marine et le pH des précipitations sous couvert forestier. Par contre la quantité d'anions organiques est plus importante pour des pH basiques que des pH acides. Si le rapport entre l'acidité minérale (due aux sulfates) et l'acidité totale (due aux sulfates et aux anions organiques) est calculé pour les précipitations ($R = \text{SO}_4^* / (\text{SO}_4^* + \text{ORG}_{\text{tot}})$), il est possible de déterminer quelle est l'acidité dominante, minérale d'origine anthropique ($R > 0.5$) ou organique d'origine naturelle ($R < 0.5$). Les 7 placettes peuvent être classées selon les valeurs de R. Ainsi, les placettes EPC 08, SP 57 et HET 30 sont caractérisées par des précipitations sous couvert forestier dont l'acidité dominante est d'origine anthropique, alors que les placettes SP 05 et PM 40 le sont par des précipitations sous couvert forestier riches en anions organiques et pauvres en sulfates. Les placettes EPC 63 et EPC 87 présentent des situations intermédiaires, avec un rapport R voisin de 0.5. De plus, une discrimination qualitative peut être effectuée, selon les valeurs du pH et du COD des précipitations. Ainsi, les précipitations dont le pH est inférieur à 4.5 sont généralement acides du fait des sulfates d'origine anthropique, alors que celles dont le pH est supérieur à 5.5 sont caractérisées par une faible proportion en sulfates. Dans la zone de pH 4.5 - 5.5, la teneur en COD est souvent déterminante et peut faire basculer la nature de l'acidité dominante.

Enfin, si les pourcentages moyens des différents anions présents dans les précipitations sous couvert forestier sont représentés en fonction du pH, une décroissance des fractions de sulfates et nitrates, une augmentation des fractions de bicarbonates et d'anions organiques et une stabilité de la fraction en chlorure peuvent être observées pour des pH croissants. Qualitativement il est ainsi possible, connaissant le pH des précipitations en France d'avoir une idée des proportions relatives des différents anions, et donc de l'importance des sulfates par rapport aux anions organiques et aux bicarbonates.

CONCLUSION GENERALE

Un des débats qui revient souvent dans la littérature quand il s'agit de déterminer les propriétés acido-basiques de la matière organique dissoute dans les eaux de surface, peut être résumé à la question suivante : faut-il concentrer et isoler les composés organiques, voire les fractionner, avant de les caractériser, ou faut-il considérer l'échantillon brut ?

En ce qui concerne la caractérisation structurale, il est souvent nécessaire d'obtenir des quantités importantes (0.5 g) de matière sèche pour pouvoir utiliser certaines techniques d'analyses. De plus, il est parfois aussi important de séparer la matière organique de la matrice inorganique à cause des interférences possibles, comme par exemple lors de la détermination de la composition élémentaire. Cependant, par rapport aux propriétés acido-basiques, les deux approches sont employées dans la littérature : les titrages basiques pour déterminer l'acidité organique sont effectués soit sur l'échantillon brut, soit sur les fractions contenant les acides hydrophobes (ceux qui s'adsorbent sur la résine XAD-8) ou les acides hydrophiles (les autres). Chaque méthode possède des avantages et des inconvénients. Dans le cadre de cette thèse, il était initialement envisagé de comparer les deux approches mais les nombreux problèmes analytiques rencontrés pour concentrer, isoler et fractionner les acides hydrophobes et hydrophiles n'ont pas permis de le faire.

En effet, comme la séparation sur résine macroporeuse non ionique de type XAD est contrôlée au moyen de la mesure du carbone organique dissous (COD), il est difficile de déterminer par exemple quels sont les composés organiques contenus dans les blancs des réactifs après élution sur la résine. De même, il n'est pas possible de savoir si la procédure de séparation et de fractionnement employée engendre des modifications importantes dans la structure des composés organiques. Enfin, un des inconvénients de ces méthodes de séparation est qu'une partie non négligeable de composés organiques ne peut être isolée ou séparée. Ainsi, il subsiste toujours un doute quant à la séparation de la matière organique sur résine XAD-8, bien que cette méthode soit la plus efficace et la plus adaptée pour les eaux de surface. De plus, pour protoner les acides hydrophobes avant le titrage par une base forte pour déterminer leur acidité, l'emploi d'une résine échangeuse de cations est préconisée dans la littérature. Cependant, cette étape est apparue relativement délicate dans le cas des précipitations sous couvert forestier, du fait de la présence probable d'acides aminés ou de protéines associés aux acides hydrophobes, ce qui provoque leur adsorption sur la résine. En conclusion, la détermination de la quantité des fonctions acides de l'ensemble des acides hydrophobes n'est pas envisageable par cette méthode, à moins de séparer les acides aminés de ces acides par exemple, ou encore de désorber de la résine ces composés. Dans ce cas, cette méthode est serait relativement bien adaptée pour mesurer l'acidité organique car elle permet de s'affranchir des interférences causées par les acides minéraux.

Si, le titrage par une base forte de l'acidité faible d'une eau de surface est effectué sur l'échantillon brut, il apparaît que les acides inorganiques tels que l'acide orthosilicique, l'ammonium par exemple, sont aussi titrés avec les acides organiques. Ceci nécessite donc une correction pour obtenir l'acidité organique. De plus, quand la méthode de Gran est utilisée pour mesurer l'acidité totale et l'acidité forte (et donc par différence l'acidité faible), des erreurs systématiques sont introduites à cause de la présence de ces acides faibles. Autant des corrections peuvent être effectuées pour les acides inorganiques (car leurs concentrations peuvent être déterminées indépendamment et leurs constantes de dissociations sont connues), autant en ce qui concerne les acides organiques, il est seulement possible de réduire cette erreur et de la maintenir plus ou moins constante (en relatif), en acidifiant l'échantillon à pH 3 et en linéarisant les fonctions de Gran en début et fin de titrage par exemple.

Cependant, les résultats obtenus sur les échantillons naturels avec la méthode mise au point au chapitre 3 (titrage acide puis titrage basique après dégazage à l'azote et détermination des volumes équivalents par la méthode de Gran) sont relativement satisfaisants, tant en ce qui concerne l'alcalinité que l'acidité faible. De plus, une correction de la sous-estimation de l'acidité faible ou de l'alcalinité mesurée peut être effectuée pour déterminer l'acidité organique totale d'une part, et la concentration en anions organiques d'autre part, en tenant compte de la fraction d'anions organiques présents en

milieu acide (estimée à partir du bilan ionique). Ceci permet donc de compenser l'inconvénient majeur lié à cette méthode. Il est enfin possible d'estimer grossièrement l'erreur sur l'alcalinité à 2 $\mu\text{eq/l}$, et celle sur l'acidité organique à 10 - 20 $\mu\text{eq/l}$, ce qui est cohérent avec l'erreur faite sur le calcul de la contribution de la matière organique à l'alcalinité, par exemple, qui est d'environ 10 $\mu\text{eq/l}$.

La détermination des propriétés acido-basiques de la matière organique dissoute dans les précipitations sous couvert forestier de 7 placettes du réseau RENECOFOR, prélevées de juin 1996 à mai 1997, a consisté à estimer la concentration totale en acides organiques ainsi que leurs constantes de dissociation (pK_a), c'est-à-dire la quantité et la force des acides organiques dissous. La contribution de la matière organique dissoute à l'alcalinité est en moyenne de 2.3 $\mu\text{eq/mg}$ de C, et au bilan ionique, de 2.8 $\mu\text{eq/mg}$ de C. Ainsi la densité de charge, c'est-à-dire la concentration en anions organiques rapportée à la teneur en carbone organique dissous (COD) est en moyenne de 5.1 $\mu\text{eq/mg}$ de C. La densité de site moyenne, soit la concentration moyenne en fonction acide rapportée au COD, est de 9.7 $\mu\text{eq/mg}$ de C (cette valeur tient compte de tous les acides organiques, y compris ceux impossibles à déterminer par titrage retour). Enfin le pK_a est en moyenne de 5.1 (voir tableau 77).

Tableau 77 : Synthèse des caractéristiques acido-basiques de la matière organique dissoute, d'une part, dans les précipitations (PLSC) et les solutions de sols (SO 20 et SO 70) des placettes du réseau RENECOFOR, et d'autre part, dans les lacs et ruisseaux (d'après la littérature)

Paramètres	Abbreviations	Unité	PLSC	SO 20 SO 70	Lacs, ruisseaux
Contribution à l'alcalinité	$\text{ORG}_{\text{Gran}}/\text{COD}$	$\mu\text{eq/mg}$ de C	2.3 ± 2.2	-	1.6 - 2.7
Contribution au bilan ionique	CB/COD (CB^*/COD)	$\mu\text{eq/mg}$ de C	2.8 ± 1.2	8.4 ± 4.3	4.5 - 5.5
Densité de charge	$\text{ORG}_{\text{tot}}/\text{COD}$	$\mu\text{eq/mg}$ de C	5.1 ± 2.8	8.4 ± 4.3	7 - 8
Densité de site	$\text{C}_{\text{ORG}}/\text{COD}$	$\mu\text{eq/mg}$ de C	9.7 ± 1.7	13.0 ± 3.8	10 (7.5 - 13.5)
Constante d'acidité	pK_a		5.1 ± 0.5	4.8 ± 0.6	4 - 4.5
Fraction d'acides hydrophobes*			40%	30 - 40 %	40 - 50%
Fraction d'acides hydrophiles*			15%	40%	40%

* d'après la littérature uniquement

Si ces valeurs moyennes sont comparées avec celles établies dans la littérature, alors les précipitations sous couvert forestier sont caractérisées par une densité de site similaire à celles des lacs et des ruisseaux d'Amérique du Nord, d'Europe centrale et d'Europe du Nord, qui est environ de 10 $\mu\text{eq/mg}$ de C. De plus, les valeurs des pK_a des précipitations sous couvert forestier sont d'environ 0.5 à 1 unité plus élevées, ce qui veut dire que les acides organiques dissous dans les précipitations sous couvert forestier sont moins forts que ceux présents dans les lacs et les ruisseaux. La densité de charge plus faible résultante est une des conséquences de la force différente des acides organiques pour ces types d'eau de surface. En effet, une densité de charge moyenne de l'ordre de 7 à 8 $\mu\text{eq/mg}$ de C est couramment estimée pour des échantillons de lacs et de ruisseaux ayant des pH compris entre 4 et 8. Enfin, les résultats obtenus sur les solutions de sols des placettes du réseau RENECOFOR montrent que la densité de site moyenne est plus importante, avec une valeur de 13.0 $\mu\text{eq/mg}$ de C, et que les pK_a moyens sont voisins de 4.8, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature. Ainsi les acides organiques contenus dans les solutions de sols ont des propriétés acido-basiques proches de ceux dissous dans les lacs et les ruisseaux, même si le nombre de fonctions acides par unité de carbone est légèrement supérieur. En effet, le calcul de la densité de site des solutions de sols comprend aussi bien la fraction d'acides organiques liés à l'aluminium et la fraction d'acides organiques libres. Enfin, ceci est confirmé par la densité de charge correspondante, bien que très variable, qui est en moyenne de 8.4 $\mu\text{eq/mg}$ de C.

Afin de déterminer l'origine de la différence entre la matière organique contenue dans les lacs et les ruisseaux et celle contenue dans les précipitations, les valeurs moyennes de la contribution de la matière organique à l'alcalinité et au bilan ionique peuvent être utilisées. Ainsi, la contribution moyenne des acides organiques à l'alcalinité des précipitations est du même ordre de grandeur que celles obtenues par différents auteurs pour des échantillons d'eau de lacs et de ruisseaux (typiquement entre 1.6 et 2.7 $\mu\text{eq/mg}$ de C). Par contre les valeurs moyennes du bilan ionique sont nettement différentes pour ces types d'eau. En effet, dans la littérature, le bilan ionique rapporté à la teneur en COD est

compris, en moyenne, entre 4.5 et 5.5 $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C, pour des lacs et des ruisseaux, c'est-à-dire pratiquement le double de la valeur obtenue pour les précipitations. Il est donc possible de conclure que la différence principale entre la matière organique présente dans les précipitations et celle dissoute dans les lacs et les ruisseaux est la quantité, par unité de carbone organique, d'acides organiques forts, soit la fraction d'acides qui reste sous forme dissociée, même en milieu très acide. Si les proportions en acides hydrophobes et acides hydrophiles sont considérées, alors il apparaît que les différences de comportement des acides organiques dissous dans les précipitations par rapport à ceux dissous dans les lacs, les ruisseaux et les solutions de sols peuvent s'expliquer. En effet, d'après la littérature, la fraction d'acides hydrophobes pour ces types d'eaux est grossièrement de 40 %. Par contre la fraction d'acides hydrophiles est seulement de 15 % dans les précipitations, et de l'ordre de 40 % dans les lacs, ruisseaux et solutions de sols. Ainsi, il est permis de supposer que les acides organiques, dont les pK_a sont les plus petits, sont principalement des acides hydrophiles, et que ceux-ci sont peu présents dans les précipitations, contrairement aux lacs, ruisseaux et solutions de sols.

Diverses équations empiriques ont été établies (dans les chapitres 7 et 8) afin d'estimer différents paramètres, comme la contribution à l'alcalinité de la matière organique dissoute, le bilan ionique, la concentration en anions organiques ou l'acidité organique, à partir du COD et/ou du pH. Ainsi, l'alcalinité des échantillons de précipitations, de ruisseaux et de solutions de sols contenant peu de carbone organique dissous ($\text{COD} < 3 \text{ ppm}$) ou d'hydroxydes d'aluminium ($\text{Al} < 0.010 \text{ mmol/l}$), peut être évaluée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Alc. (meq/l)} = 1000 (0.0042 10^{-8.33} / (10^{-8.33} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (91)$$

De même, l'alcalinité des précipitations sous couvert forestier riches en COD peut être calculée. Pour cela des équations reliant le pH et l'alcalinité ont été développées pour trois domaines différents de COD, comme par exemple entre 3 et 12 ppm :

$$\text{Alc. (meq/l)} = 1000 (0.006 10^{-8.3} / (10^{-8.3} + 10^{-\text{pH}}) + 0.000015 10^{-4.5} / (10^{-4.5} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (92)$$

Il existe de fortes relations linéaires entre, par exemple, la teneur en COD et le bilan ionique ou l'acidité faible organique pour les précipitations et les solutions de sols, et entre la teneur en aluminium et l'acidité alumineuse des solutions de sols pauvres en COD. Cependant, les valeurs moyennes des rapports $C_{\text{ORG}} / \text{COD}$ (ou $C_{\text{ORG}}' / \text{COD}$) et $C_{\text{Al}} / \text{Al}$ sont préférentiellement utilisées, en raison des variations des valeurs de blanc lors du titrage de l'acidité faible. Les valeurs moyennes de ces rapports sont respectivement 6.7 (9.7) $\mu\text{eq}/\text{mg}$ de C et 4.72 meq/mmol de Al. De plus, des régressions linéaires ont été établies pour quantifier la dépendance de certains paramètres avec le pH notamment, comme la contribution de la matière organique dissoute à l'alcalinité :

$$\text{ORG}_{\text{Gran}} / \text{COD} (\mu\text{eq}/\text{mg de C}) = 2.43 \text{ pH} - 10.3 \quad (98)$$

La concentration en anions organiques dans les précipitations sous couvert forestier peut être déterminée, soit à partir du bilan ionique et de la contribution de la matière organique à l'alcalinité, soit à partir de deux types de modèles empiriques différents. Ainsi, une équation empirique peut être établie au moyen d'une régression linéaire à deux variables :

$$\text{ORG}_{\text{tot}} (\text{meq/l}) = 0.00525 \text{ COD} + 0.0235 \text{ pH} - 0.127 \quad (117)$$

De plus si la variation des constantes d'acidité avec le pH est utilisée ($\text{pK}_a' = 0.48 \text{ pH} + 2.61$), alors il est possible de calculer la concentration en anions organiques dans les précipitations avec l'équation suivante, en utilisant un modèle monoprotique pour la dissociation des acides organiques :

$$\text{ORG}_{\text{tot}} (\text{meq/l}) = 0.0097 \text{ COD (ppm)} / (1 + 10^{-0.52\text{pH}+2.61}) \quad (163)$$

Cette deuxième méthode (équation 163) donne de meilleurs résultats que la précédente (équation 117), quand les concentrations en anions organiques estimées à partir du bilan ionique et de l'alcalinité sont comparées à celles calculées par ces relations empiriques.

Une généralisation de ces modèles empiriques à l'ensemble des placettes de niveau 2 du réseau RENECOFOR, et même à l'ensemble des précipitations françaises et européennes sous couvert forestier prélevées dans les mêmes conditions, est possible. En effet les précipitations hors et sous couvert forestier des 7 placettes du réseau RENECOFOR sélectionnées pour développer cette étude sur les propriétés acido-basiques de la matière organique dans les précipitations, sont représentatives de l'ensemble des placettes de niveau 2 du réseau. De plus, aucune des 7 placettes étudiées n'a montré de comportement particulier, à l'exception des variations dues au pH et au COD des échantillons, par rapport aux autres. Ainsi, il serait possible, à l'avenir, de calculer la concentration en anions organiques dans les précipitations sous couvert forestier, à partir des mesures de pH et de COD, qui sont relativement faciles à réalisées au Laboratoire, contrairement aux titrages en retour qui ont permis de déterminer les caractéristiques acido-basiques du COD.

Dans les chapitres 5, 6, 7 et 8, les 7 placettes du réseau RENECOFOR ont été classées selon plusieurs critères, comme le pH des précipitations sous couvert forestier et des solutions de sols, le pourcentage d'ion ammonium des précipitations hors couvert forestier, la teneur en aluminium dans les solutions des sols, ou encore selon le type d'acidité dominante dans les précipitations sous couvert forestier. Les placettes EPC 08 et SP 57 reçoivent des précipitations à caractère acide principalement (pH < 5.6), contenant une proportion importante d'ions ammonium. De plus l'acidité minérale d'origine anthropique est largement responsable de l'acidité des précipitations sous couvert forestier. Enfin, les solutions de sols sont acides, voire très acides, et sont caractérisées par des teneurs en aluminium fortes. A l'opposé, la placette SP 05 est caractérisée par des précipitations hors couvert forestier basiques, riches en calcium et bicarbonates, et pauvres en ions ammonium. De plus, la concentration en anions organiques des précipitations sous couvert forestier est importante, du fait des pH basiques et des teneurs en COD élevées. Les autres placettes (EPC 87, EPC 63, HET 30 et PM 40) présentent des situations intermédiaires entre ces deux extrêmes. Les précipitations hors et sous couvert forestier sont généralement neutres ou légèrement acides (HET 30 et PM 40). La concentration en ions ammonium dans les précipitations hors couvert forestier est de moins en moins forte, du limousin (EPC 87) au landes (PM 40). Les précipitations sous couvert forestier de ces placettes sont souvent enrichies en chlorures, à l'exception de la placette HET 30, ce qui met en évidence la légère influence des embruns marins, jusque dans le massif central. La proportion relative de sulfates et d'anions organiques est souvent voisines, avec cependant, pour la placette HET 30 une légère prédominance des sulfates, et pour la placette PM 40 des anions organiques. Les solutions de sols sont assez différentes, car celles de la placette EPC 87 sont relativement acides et contiennent des quantités non négligeables d'aluminium, celles de la placette HET 30 sont plutôt neutres avec des faibles concentrations en aluminium et enfin, celles de la placette EPC 63 sont basiques en raison des roches basaltiques environnantes.

De plus, si les placettes sont grossièrement classées selon l'origine anthropique ou naturelle des apports atmosphériques, alors une régionalisation peut être observée. En effet, les placettes EPC 08 et SP 57 sont situées dans le quart nord-est de la France, où les dépôts acides sont importants (influence des émissions de la Ruhr en Allemagne et des pays de l'Europe de l'est), alors que les placettes PM 40, EPC 63 et EPC 87, recevant des quantités faibles d'apports acides, sont plutôt localisées au centre et à l'ouest. Cependant, la placette HET 30, située dans le sud, semble subir l'influence des émissions soufrées provenant probablement des raffineries marseillaises, et enfin la placette SP 05, dans le sud est, est située dans une région calcaire où l'érosion mécanique est importante. Il est intéressant de remarquer, que les placettes qui reçoivent les plus fortes quantités d'apports acides sont aussi celles dont les solutions de sols sont acides (EPC 08 et SP 57).

Enfin, l'étude des propriétés acido-basiques de la matière organique dissoute dans les précipitations et les solutions de sols, a montré que les paramètres chimiques contrôlant la concentration en anions organiques sont le pH et le COD. Ainsi les facteurs qui peuvent influencer cette concentration sont par exemple : la pluviosité, le type d'arbre, les saisons, la température et le type d'apports atmosphériques. En effet, la teneur en COD, et donc en acidité totale organique, est plus importante suite à un bref orage, car le pic de dissolution des acides organiques est maximal au début de l'événement météorologique, pour des quantités d'eau tombées faibles (dilution minimum), en été, car le lessivage des feuilles ou aiguilles matures dissout de plus grandes quantités de matière organique, phénomène accru au début de l'automne lors du lessivage de feuilles mortes, et car la température élevée facilite la solubilisation (cinétique de réaction). De même, le pH des précipitations sous couvert forestier est largement influencé par les dépôts atmosphériques acides, neutres ou

basiques, en particulier par les dépôts secs. Ainsi le type d'arbre est un paramètre important, puisque les mêmes processus ont lieu aussi pendant l'hiver dans le cas de résineux, contrairement aux feuillus. L'étude de l'influence des différentes espèces de résineux (ou de feuillus) sur le bilan de matière organique lessivé par les précipitations pendant une année pourrait être de plus réalisée pour approfondir ce point. Ceci nécessiterait d'avoir des données complètes des teneurs en COD dans les précipitations hors et sous couvert forestier pour des placettes recevant la même quantité d'eau par an, sous différents couvert forestier (épicéa, douglas, sapin, pin sylvestre, pin maritime, pin laricio pour les résineux, hêtre, chêne sessile et chêne pédonculé pour les feuillus).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aiken G.R., Thurman E.M. et Malcolm R.L. (1979) - Comparison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution. *Anal. Chem.*, 51, 1799-1803
- Aiken G.R. (1985) - Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In: *Humic substances in soil, sediment, and water*. Aiken G.R., McKnight D.M., MacCarthy P. and Wershaw R.L. (eds) - John Wiley and Sons, 14, 363-385
- Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L. et MacCarthy P. (1985) - An introduction to humic substances in soil, sediment, and water. In: *Humic substances in soil, sediment, and water*. Aiken G.R., McKnight D.M., MacCarthy P. and Wershaw R.L. (eds) - John Wiley and Sons, 1, 1-9
- Al-Droubi, Fritz B., Gac J.Y. et Tardy Y. (1980) - Generalized residual alkalinity concept, application to prediction of the chemical evolution of natural water by evaporation. *Amer. J. Sci.*, 280, 560-572
- Bachman S.R. et Peden M.E. (1987) - Determination of organic acid anions in precipitation by ion chromatography exclusion. *Wat. Air. Soil Pollut.*, 33, 191-198
- Baes C.F. et Mesmer R.E. (1976) - *The hydrolysis of cations*. J. Wiley & Sons, Inc., New York . London . Sydney. Toronto, 489 p.
- Barcelona M.J. (1980) - Dissolved organic carbon and volatile fatty acids in marine sediment pore waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1977-1984
- Barcelona M.J., Liljestrand H.M. et Morgan J.J. (1980) - Determination of low molecular weight volatile fatty acids in aqueous sample. *Anal. Chem.*, 52, 321-324
- Barnard T.E. et Bisogni J.J.Jr (1985) - Errors in Gran function analysis of titration data for dilute acidified water. *Wat. Res.*, 19, 393-399
- Bates R.G. (1964) - *Determination of pH. Theory and practice*. J. Wiley & Sons, Inc., New York . London . Sydney
- Bishop K.H. (1991) - Is there more to acidity in organic-rich surface waters than air-pollution?. *Vatten*, 47/4, 342-347
- Bishop K.H., Lundström U.S. et Giesler R. (1993) - Transfer of organic C from forest soils to surface waters : example from northern Sweden. *Appl. Geochem.*, suppl. issue 2, 11-15
- Bishop K.H., Pettersson C., Allard B. et Lee Y.H. (1994) - Identification of the riparian sources of aquatic dissolved organic carbon. *Environ. Int.*, 20, 11-19
- Bishop K.H. (1995) - Surface water acidification, episodes of naturel acidity and liming in Västerbotten. Contribution to the SNV Symposium "Natural acidity and anthropogenic acidification in surface waters of northern Sweden", SLU Dept. of Forest Ecology, Report Series, 29, 45 p.
- Bishop K.H. (1996) - Dissolved organic carbon and the modeling of surface water quality. Final report for Naturvardsverket, University of Agricultural Sciences, Faculty and Forestry, Umea (Sweden), Report series, 35, 18 p.
- Bisogni J.J. et Barnard T.E. (1987) - Numerical technique to correct for weak acid errors in Gran function analysis of titration data. *Wat. Res.*, 21, 1207-1216
- Boiani J.A. (1986) - The Gran plot analysis of an acid mixture. *J. Chem. Education*, 63, 724-726
- Boudot J.P., Becquer T., Merlet D., Rouiller J., Ranger J., Dambrine E. et Mohamed D.A. (1995) - Potential role of aluminium toxicity in nutrient deficiencies as related to forest decline : an assessment of soil solution data from the Vosges mountains. In: *Forest decline and air pollution effects in the french mountains*. Landmann G. and Bonneau M. (eds) - Springer Verlag (NY), 270-285
- Bourrié G. (1975) - L'alcalinité et les équilibres de CO₂ dans les eaux naturelles. *Notes Techniques*. Institut de Géologie-Strasbourg (France), 2, 24 p.
- Bourrié G. (1976) - Relations entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO₂ dans les eaux naturelles. *Science du sol*, 3, 141-159
- Bourrié G. et Lelong F. (1990) - Formalization of proton balances in elementary basins based upon the alkalinity concept and graphs properties. *IAHS Publ.*, 193, 703-712

- Bradshaw A.L., Brewer P.G., Shafer D.K. et Williams R.T. (1981) - Measurements of total carbon dioxide and alkalinity by potentiometric titration in the GEOSECS program. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 55, 99-115
- Brakke D.F., Henriksen A. et Norton S.A. (1987) - The relative importance of acidity sources for humic lakes in Norway. *Nature*, 329, 432-434
- van Breemen N., Driscoll C.T. et Mulder J. (1984) - Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. *Nature*, 307, 599-604
- Brêthes A. et Ulrich E. (1997) - RENECOFOR - Caractéristiques pédologiques des 102 peuplements du réseau. Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques, 573 p.
- Brunelot G., Adrian P., Rouiller J., Guillet B. et Andreux F. (1989) - Determination of dissociable acid groups of organic compounds extracted from soils, using automated potentiometric titration. *Chemosphere*, 19, 1413-1419
- Cantrell K.J., Serbiz S.M. et Perdue E.M. (1990) - Evaluation of Acid Neutralizing Capacity data for solutions containing natural organic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 1247-1254
- Christophersen N. et Seip H.M. (1982) - A model for streamwater chemistry at Birkenes, Norway. *Wat. Resour. Res.*, 18/4, 977-996
- Clair T.A. (1992) - Acid precipitation and weathering by organic acids in Labrador lake basins. *Water Resources Bull.*, 28/3, 507-515
- Clair T.A., Pollok T.L., Collins P.V. et Kramer J.R. (1992) - How brown waters are influenced by acidification : the HUMEX lake case study. *Environ. Int.*, 18, 589-596
- Cook R.B., Kelley C.A., Kingston J.C. et Kreis R.G. Jr (1987) - Chemical limnology of soft water lakes in the Upper midwest. *Biogeochem.*, 4, 97-117
- Cosby B.J., Wright R.F., Hornberger G.M. et Galloway J.N. (1985) - Modeling the effects of acid deposition : estimation of long-term water quality responses in a small forested catchment. *Wat. Resour. Res.*, 21/11, 1591-1601
- Cosby B.J., Wright R.F. et Gjessing E. (1995) - An acidification model (MAGIC) with organic acids evaluated using whole-catchment manipulations in Norway. *J. Hydr.*, 170, 101-122
- Cronan C.S. et Aiken G.R. (1985) - Chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the Adirondack Park, New York. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1697-1705
- Dambrine E. (1985) - Contribution à l'étude de la répartition et du fonctionnement des sols de haute montagne. Massifs des aiguilles rouges et du mont blanc. Thèse de l'Université Paris VII (France).
- Dambrine E., Bonneau M., Ranger J., Mohamed A.D., Nys C. et Gras F. (1995) - Cycling and budgets of acidity and nutrients in Norway spruce stands in Northeastern France and the Erzgebirge (Czech Republic). In: *Forest decline and air pollution effects in the french mountains*. Landmann G. and Bonneau M. (eds) - Springer Verlag (NY), 233-258
- David M.B. et Driscoll C.T. (1984) - Aluminium speciation and equilibria in soil solutions of a haplorthod in the Adirondack mountains (New York, U.S.A.). *Geoderma*, 33, 297-318
- David M.B. et Vance G.F. (1991) - Chemical character and origin of organic acids in streams and seepage lakes of central Maine. *Biogeochem.*, 12, 17-41
- David M.B., Vance G.F. et Kahl J.S. (1992) - Chemistry of dissolved organic carbon and organic acids in two streams draining forested watersheds. *Wat. Resour. Res.*, 28, 389-396
- Dobremez J.F., Camaret S., Bourjot L., Ullrich E., Brêthes A., Coquillard P., Dume G., Dupouey J.L., Forgeard F., Gauberville C., Gueugnot J., Picard J.F., Savoie J.M., Schimtt A., Timbal J., Touffet J. et Tremolieres M. (1997) - RENECOFOR : Inventaire et interprétation de la composition floristique de 101 peuplements du réseau (campagne 1994/1995). Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques, 513 p.
- Driscoll C.T. Jr, Baker J.P., Bisogni J.J. et Schofield C.L. (1980) - Effect of aluminium speciation on fish in dilute acidified waters. *Nature*, 284, 161-164
- Driscoll C.T. (1984) - A procedure for the fractionation of aqueous aluminium in dilute acidic waters. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 16, 267-283
- Driscoll C.T., Baker J.P., Bisogni J.J. et Schofield C.L. (1984) - Aluminium speciation in dilute acidified surface waters of the Adirondack region of New York state. In: *Acid precipitation : geological aspects*. Bricker O.R. (ed) - Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 7, 55-75
- Driscoll C.T. et Bisogni J.J. (1984) - Weak acid/base systems in dilute acidified lakes and streams of the Adirondack region of New York state. In: *Acid precipitation : Modeling of total acid precipitation impacts*. Schnoor J.L. (ed) - Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 9, 53-72
- Driscoll C.T. (1985) - Aluminium in acidic surface waters : chemistry, transport and effects. *Environ. Health Perspec.*, 63, 93-104

- Driscoll C.T., van Breemen N. et Mulder J. (1985) - Aluminium chemistry in a forested spodosol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49, 437-444
- Driscoll C.T., Johnson N.M., Likens G.E. et Feller M.C. (1988) - Effects of acidic deposition on the chemistry of headwater streams : a comparison between Hubbard Brook, New Hampshire, and Jamieson Creek, British Columbia. *Wat. Res. Research*, 24, 195-200
- Driscoll C.T., Fuller R.D. et Schecher W.D. (1989) - The role of organic acids in the acidification of surface waters in the eastern U.S.. *Wat., Air, and Soil Pollut.*, 43, 21-40
- Driscoll C.T., Lehtinen M.D. et Sullivan T.J. (1994) - Modeling the acid-base chemistry of organic solutes in Adirondack, New York, lakes. *Wat. Res. Research*, 30, 297-306
- Dyrssen D. et Sillen L.G. (1967) - Alkalinity and total carbonate in sea water. A plea for P, T independent data. *Tellus*, 19/1, 113-120
- Eaton J.S., Likens G.E. et Bormann F.H. (1973) - Troughfall and stemflow chemistry in a northern hardwood forest. *J. Ecology*, 61, 495-508
- Edmond J.M. (1970) - High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. *Deep-sea Res.*, 17, 737-750
- Eshleman K.N. et Hemond H.F. (1985) - The role of organic acids in the acid-base status of surface waters at Bickford watershed, Massachusetts. *Wat. Res. Research*, 21, 1503-1510
- Feinberg (1996) - La validation des méthodes d'analyse. Une approche chimométrique de l'assurance qualité au Laboratoire. Masson, Paris . Milan . Barcelone, 397 p.
- Février C. (1996) - Charges critiques d'acidité pour les eaux de surface dans le massif des Ardennes. DEA Physique et chimie de la Terre - Université Louis Pasteur - Strasbourg (France), 38 p.
- Foucault A. et Raoult J.F. (1984) - Dictionnaire de Géologie. Masson, Paris . New York, 2 ed., 345 p.
- Frimmel F.H. (1990) - Characterization of organic acids in freshwater : a current status and limitations. In: *Organic acids in aquatic ecosystems*. Perdue E.M. and Gjessing E.T.(eds) - John Wiley and Sons, 5-23
- Galloway J.N., Likens G.E., Keene W.C. et Miller J.M. (1982) - The composition of precipitation in remote areas of the world. *J. Geophys. Res.*, 87/11, 8771-8786
- Gamble D.S. (1970) - Titration curves of fulvic acid : the analytical chemistry of a weak acid polyelectrolyte. *Can. J. Chem.*, 48, 2662-2669
- Gamble D.S. (1972) - Potentiometric titration of fulvic acid : equivalence point calculations and acidic functional groups. *Can. J. Chem.*, 50, 2680-2690
- Gamble D.S., Underdown A.W. et Langford C.H. (1980) - Copper(II) titration of fulvic ligand sites with theoretical, potentiometric and spectrophotometric analysis. *Anal. Chem.*, 52, 1901-1908
- Gherini S.A., Mok L., Hudson R.J.M., Davis G.F., Chen C.W. et Goldstein R.A. (1985) - The ILWAS model : formulation and application. *Wat., Air, and Soil Pollut.*, 26, 425-459
- Glover G.M. et Webb A.H. (1979) - Weak and strong acids in the surface waters of the Tovdal region in S. Norway. *Wat. Res.*, 13, 781-783
- Gorham E., Underwood J.K., Martin F.B. et Ogden J.G. (1986) - Natural and anthropogenic causes of lake acidification in Nova Scotia. *Nature*, 324, 451-453
- Gorham E. et Detenbeck N.E. (1986) - Sulphate in bog waters : a comparison of ion chromatography with Mackereth's cation-exchange technique and a revision of earlier views on cause of bog acidity. *J. Ecology*, 74/3, 899-903
- Gorham E. (1989) - Scientific understanding of ecosystem acidification : a historical review. *Ambio*, 18/3, 150-154
- Gran G. (1950) - Determination of the equivalent point in potentiometric titrations. *Acta Chem. Scand.*, 4, 559-577
- Gran G. (1952) - Determination of the equivalent point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst*, 77, 661-671
- Hedin L.O., Likens G.E., Postek K.M. et Driscoll C.T. (1990) - A field experiment to test whether organic acids buffer acid precipitation. *Nature*, 345, 798-800
- Hemond H.F. (1980) - Biogeochemistry of Thoreau's bog, Concord, Massachusetts. *Ecol. Monog.*, 50/4, 507-526
- Hemond H.F. (1990b) - Wetlands as the source of dissolved organic carbon to surface waters. In: *Organic acids in aquatic ecosystems*. Perdue E.M. and Gjessing E.T.(eds) - John Wiley and Sons, 301-313
- Hemond H.F. (1990a) - ANC, Alk, and acid-base status of natural waters containing organic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1486-1489

- Henriksen A. (1979) - A simple approach for identifying and measuring acidification of freshwater. *Nature*, 278, 542-545
- Henriksen A. (1980) - Acidification of freshwaters - a large scale titration. Proc., Int. conf. ecol. impact acid precip., Norway, SNSF project, 68-74
- Henriksen A. et Seip H.M. (1980) - Strong and weak acids in surface waters of southern Norway and southerwestern Scotland. *Wat. Res.*, 14, 809-813
- Henriksen A. (1988a) - Lake acidification in Norway - present and predicted chemical status. *Ambio*, 17/4, 259-266
- Henriksen A. (1988b) - Lake acidification in Norway - present and predicted fish status. *Ambio*, 18/6, 314-321
- Henriksen A., Brakke D.F. et Norton S.A. (1988) - Total organic carbon concentrations in acidic lakes in southern Norway. *Environ. Sci. Technol.*, 9, 1103-1105
- Herlihy A.T., Kaufmann P.R. et Mitch M.E. (1991) - Stream chemistry in the eastern US. 2. Current sources of acidity in acidic and low ANC streams. *Wat. Resour. Res.*, 27, 629-642
- Hoffman W.A., Lindberg S.E. et Turner R.R. (1980) - Some observations of organic constituents in rain above and below a forest canopy. *Environ. Sci. Technol.*, 14, 999-1002
- Hongve D. (1990) - Short comings of Gran titration procedures for determination of alkalinity and weak acids in humic water. *Wat. Res.*, 24, 1305-1308
- Howell G.D. (1989) - Seasonal patterns of mineral and organic acidification in two streams in southwestern Nova Scotia. *Wat., Air, and Soil Pollut.*, 46, 165-175
- Hruska J., Johnson C.E. et Kram P. (1996) - Role of organic solutes in the chemistry of acid-impacted bog waters of the western Czech Republic. *Wat. Resour. Res.*, 32, 2841-2851
- Idir S. (1998) - Etude géochimique des crues du bassin versant du Strengbach (Vosges) : origine des écoulements et contribution aux flux d'éléments majeurs dissous exportés. Thèse de 3ème cycle - Université Louis Pasteur de Strasbourg (France)
- Jehlicka J., Rouiller J., Guillet B. et Dambrine E. (1992) - The contribution of organic compounds to the acidity of soil solutions (Aubure, The Vosges Mts., France). Proceeding of The 11th International Meeting of the Humic Substances Society, Bari, Sept 1992, 81-86
- Johansson A. (1970) - Automatic titration by stepwise addition of equal volumes of titrant. *Analyst*, 95, 535-540
- Johnson C.A. et Sigg L. (1985) - Acidity of rain and fog : conceptual definitions and practical measurements of acidity. *Chimia*, 39, 59-61
- Kahl J.S., Norton S.A., MacRae R.K., Haines T.A. et Davis R.B. (1989) - The influence of organic acidity on the acid-base chemistry of surface waters in Maine, U.S.A.. *Wat., Air, and Soil Pollut.*, 46, 221-233
- Kawamura K. et Kaplan I.R. (1983) - Organic compounds in the rain water of Los Angeles. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 497-501
- Kawamura K. et Kaplan I.R. (1984) - Capillary gas chromatography determination of volatile organic acids in rain and fog samples. *Anal. Chem.*, 56, 1616-1620
- Keene W.C., Galloway J.N. et Holden J.D. (1983) - Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. *J. Geophys. Res.*, 88/C9, 5122-5130
- Keller C., Bourrié G. et Vedy J.C. (1987) - Formes de l'alcalinité dans les eaux gravitaires. Influence des métaux lourds contenu dans les composts. *Science du sol*, 25/1, 17-29
- Kerekes J., Beauchamp S., Tordon R. et Tremblay C. (1986a) - Organic versus anthropogenic acidity in tributaries of the Kejimikujik watershed in western Nova Scotia. *Wat., Air, and Soil Pollut.*, 31, 165-173
- Kerekes J., Beauchamp S., Tordon R. et Pollock T. (1986b) - Sources of sulphate and acidity in wetlands and lakes in Nova Scotia. *Wat., Air, and Soil Pollut.*, 31, 207-214
- Kortelainen P., Mannio J., Forsius M., Kämäri J. et Verta M. (1989) - Finnish Lake Survey : the role of organic and anthropogenic acidity. *Wat., Air, and Soil Pollut.*, 46, 235-249
- Kortelainen P. et Mannio J. (1990) - Organic acidity in Finnish lakes. In : Acidification in Finland. Kauppi P., Anttila P. and Kenntämies K. (eds) - Springer Verlag, 849-863
- Kortelainen P. (1992) - Charge density of total organic carbon in Finnish lakes. *Environ. Pollut.*, 77, 107-113
- Kortelainen P., David M.B., Roila T. et Mäkinen I. (1992) - Acid-base characteristics of organic carbon in the HUMEX lake Skjervatjern. *Environ. Int.*, 18, 621-629
- Kortelainen P. (1993) - Contribution of organic acids to the acidity of Finnish lakes. *Publ. Water and Environment Research Institut, Finland*, 13, 48 p.

- Kortelainen P. et Saukkonen S. (1995) - Organic vs. minerogenic acidity in headwater streams in Finland. *Wat., Air, and Soil Pollut.*, 85, 559-564
- Kramer J.R. et Davies S.S. (1988) - Estimation of non-carbonato protolytes for selected lakes in the Eastern Lakes Survey. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 182-185
- Kramer J.R., Brassard P. et Collins P.V. (1989) - Acid-base analysis of dissolved organic matter in surface waters. *Wat., Air, and Soil Pollut.*, 46, 199-204
- Kramer J.R., Brassard P., Collins P., Clair T.A. et Takats P. (1990) - Variability of organic acids in watersheds. In: *Organic acids in aquatic ecosystems*. Perdue E.M. and Gjessing E.T. (eds) - John Wiley and Sons, 127-149
- Kremp G. (1988) - Techniques de prélèvement des eaux naturelles et des gaz associés. Méthodes d'analyse des eaux et des roches. Notes techniques. Institut de Géologie-Strasbourg (France), 19, 79 p.
- Krug E.C. et Frink C.R. (1983) - Acid rain on acid soil : a new perspective. *Science*, 221, 520-525
- Krupa S., Coscio M.R.Jr. et Wood S.A. (1976) - Evaluation of a coulometric procedure for the detection of strong and weak acid components in rainwater. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 26/3, 221-223
- Kullberg A., Bishop K.H., Hargeby A., Jansson M. et Petersen R.C.Jr (1993) - The ecological significance of dissolved organic carbon in acidified waters. *Ambio*, 22/5, 331-337
- Lam D.C.L., Swayne D.A., Storey J., Wong I. et Frasser A.S. (1989) - Regional watershed acidification models using the expert systems approach : application to Nova Scotia, Canada. *IAHS Publ.*, 182, 285-292
- LaZerte B.D. et Dillon (1984) - Relative importance of anthropogenic versus natural sources of acidity in lakes and streams of central Ontario. *Can. J. Fish. Aqua. Sci.*, 41/11, 1664-1677
- LaZerte B.D., Chun C. et Evans D. (1988) - Measurement of aqueous aluminium species : comparaison of dialysis and ion-exchange techniques. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1106-1108
- Le Bricon G. (1997) - Relations entre les différents paramètres physico-chimiques dans les pluies et les solutions de sols en France. Etude des données mensuelles de 1992 à 1995 du réseau RENECOFOR (Office National des Forêts). Projet de recherche de maîtrise - Université Louis Pasteur - Strasbourg (France), 25 p.
- Leenheer J.A. et Huffman E.W.D. Jr. (1976) - Classification of organic solutes in water by using macroreticular resins. *Jour. Research U.S. Geol. Survey*, 4, 737-751
- Leenheer J.A. (1981) - Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 578-587
- Leenheer J.A. (1985) - Fractionation techniques for aquatic humic substances. In: *Humic substances in soil, sediment, and water*. Aiken G.R., McKnight D.M., MacCarthy P. and Wershaw R.L. (eds) - John Wiley and Sons, 16, 409-429
- Liberti A., Possanzinic M. et Vicedomini M. (1972) - The determination of the non volatile acidity of rain water by a coulometric procedure. *Analyst*, 97, 352-356
- Likens G.E., Edgerton E.S. et Galloway J.N. (1983) - The composition and deposition of organic carbon in precipitation. *Tellus*, 35 B, 16-24
- Lindberg S.E., Coe J.M. et Hoffman W.A. (1984) - Dissociation of weak acids during Gran plot free acidity titrations. *Tellus*, 36 B, 186-191
- Litaor M.I. et Thurman E.M. (1988) - Acid neutralizing processes in an alpine watershed front range, Colorado, U.S.A. - 1 : buffering capacity of dissolved organic carbon in soil solutions. *Appl. Geochem.*, 3, 645-652
- Lozet J. et Mathieu C. (1990) - Dictionnaire de Science du Sol. Technique et Documentation - Lavoisier, 2 ed., 384 p.
- Lytle C.R. et Perdue E.M. (1981) - Free, proteinaceous, and humic-bound amino acids in river water containing high concentration of aquatic humus. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 224-228
- MacCarthy P., Peterson M.J., Malcolm R.L. et Thurman E.M. (1979) - Separation of humic substances by pH gradient desorption from a hydrophobic resin. *Anal. Chem.*, 51, 2041-2043
- MacGowan D.B. (1990) - Carboxylic acid anions in formation waters, San Joaquin basin and Louisiana gulf coast, U.S.A. - Implications for clastic diagenesis. *Appl. Geochem.*, 5, 687-701
- Malcolm R.L. (1976) - Method and importance of obtaining humic and fulvic acids of high purity. *J. Res. U.S. Geol. Survey*, 4/1, 37-40
- Malcolm R.L. et MacCarthy (1992) - Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water. *Environ. Int.*, 18, 597-607
- Mantoura R.F.C. et Riley J.P. (1975) - The analytical concentration of humic substances from natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 76, 97-106

- Mattsson T., Kortelainen P. et David M.B. (1995) - Acid Neutralizing Capacity of solutions containing organic acids isolated from Finnish lakes. *Wat., Air, and Soil Pollut.*, 85, 505-510
- McDowell W.H. et Wood T. (1984) - Podzolization : soil processes control dissolved organic carbon concentrations in stream water. *Soil Sci.*, 137/1, 23-32
- McDowell W.H. et Likens G.E. (1988) - Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook valley. *Ecol. Monog.*, 58/3, 177-195
- Meites L. (1963) - Handbook of analytical chemistry. McGraw-Hill book company, Inc., New York, Toronto, London, 1 ed.
- Meybeck M. (1983) - Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. In : Dissolved loads of rivers and surface water quantity/quality relationships. Proc. IAHS Symp. Hamburg, August 1983, Int. Ass. Hydrol. Sci. Publ., 141, 173-192
- Molvaersmyr K. et Lund W. (1983) - Acids and bases in fresh-waters. Interpretation of results from Gran plots. *Wat. Res.*, 17, 303-307
- Morel F.M.M. et Hering J.G. (1993) - Principles and applications of aquatic chemistry. J. Wiley & Sons, Inc., New York. Chichester. Brisbane. Toronto. Singapore, 588 p.
- Mueller H.F., Larson T.E. et Lemnarz W.J. (1958) - Chromatographic identification and determination of organic acids in water. *Anal. Chem.*, 30, 41-44
- Munson R.K. et Gherini S.A. (1993a) - Analysis of the mineral acid-base components of Acid-Neutralizing Capacity in Adirondack lakes. *Wat. Resour. Res.*, 29, 881-890
- Munson R.K. et Gherini S.A. (1993b) - Influence of organic acids on the pH and Acid-Neutralizing Capacity of Adirondack lakes. *Wat. Resour. Res.*, 29, 891-899
- Neal C., Robson A. et Smith C.J. (1990) - Acid Neutralizing Capacity variations for the Hafren forest stream, Mid-Wales : interferences for hydrological processes. *J. Hydr.*, 121, 85-101
- Nelson W.O. et Campbell P.G.C. (1991) - The effects of acidification on the geochemistry of Al, Cd, Pb and Hg in freshwater environments : a literature review. *Environ. Pollut.*, 71, 91-130
- Nilsson S.I. et Bergkvist B. (1983) - Aluminium chemistry and acidification processes in a shallow podzol on the Swedish west coast. *Wat., Air, and Soil Pollut.*, 20, 311-329
- Nkounkou R. R. et Probst J.L. (1986) - Hydrology and geochemistry of the Congo river system. Part 1, E.T. degen (Ed), Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg, Scope/UNEP Sonderband, 64, 483 - 507
- Oliver B.G., Thurman E.M. et Malcolm R.L. (1983) - The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 2031-2035
- ONF (1993) - Manuel de référence N°3 pour le fonctionnement du sous-réseau CATAENAT. Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques, 93 p.
- ONF (1996) - Notice de présentation du Réseau National de suivi à long terme des Ecosystèmes Forestiers. Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques, 38 p.
- Party J.P., Probst A. et Dambrine E. (1993) - Détermination et cartographie des charges critiques en polluants atmosphériques dans les Vosges. Rapport scientifique ADEME, année 1992, 68 p.
- Perdue E.M., Reuter J.H. et Parrish R.S. (1984) - A statistical model of proton binding by humus. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1257-1263
- Perdue E.M. (1985) - Acidic functional groups of humic substances. In: Humic substances in soil, sediment, and water. Aiken G.R., McKnight D.M., MacCarthy P. and Wershaw R.L. (eds) - John Wiley and Sons, 20, 493-527
- Perdue E.M. (1990) - Modeling the acid-base chemistry of organic acids in laboratory experiments and freshwaters. In: Organic acids in aquatic ecosystems. Perdue E.M. and Gjessing E.T.(eds) - John Wiley and Sons, 111-125
- Ponette Q., Ulrich E., Brêthes A., Bonneau M. et Lanier M. (1997) - RENECOFOR - Chimie des sol dans les 102 peuplements du réseau. Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques, 427 p.
- Probst A., Massabuau J.C., Probst J.L. et Fritz B. (1990a) - Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides : rôles de la végétation et du substratum, conséquences pour les pollutions de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges. *C.R.Acad. Sci. Paris*, 311 II, 405-411
- Probst A., Dambrine E., Viville D. et Fritz B. (1990b) - Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges massif, France). *J. Hydr.*, 116, 101-124
- Probst A., Viville D., Fritz B., Ambroise B. et Dambrine E. (1992) - Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition : the strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Wat., Air, and Soil Pollut.*, 62, 337-347

- Probst A., Probst J.L., Massabuau J.C. et Fritz B. (1995) - Surface water acidification in the Vosges mountains : relation to bedrock and vegetation cover. In: Forest decline and air pollution effects in the french mountains. Landmann G. and bonneau M. (eds) - Springer Verlag (NY), 371-386
- Probst J.L., Nkounkou R.R., Krempp G., Bricquet J.P., Thiébaux J.P. et Olivry J.C. (1992) - Dissolved major elements exported by the Congo and the Ubangui rivers during the period 1987-1989. *J. Hydr.*, 135, 237-257
- Probst J.L., Mortatti J. et Tardy Y. (1994) - Carbon river fluxes and weathering CO₂ consumption in the Congo and Amazon river basins. *Appl. Geochem.*, 9, 1-13
- Qualls R.G. et Haines B.L. (1991) - Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55-4, 1112-1123
- Qualls R.G. et Haines B.L. (1992) - Biodegradability of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution, and stream water. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56-2, 578-586
- Reynolds B. et Neal C. (1987) - A comment on the use of acidimetric titrations, the estimation of the alkalinity and bicarbona content of acid upland surface waters. *Sci. Tot. Environ.*, 65, 155-161
- Rogeberg E.J.S. et Henriksen A. (1985) - An automatic method for fractionation and determination of aluminium species in fresh-waters. *Vatten*, 41/1, 48-53
- Roila T., Kortelainen P., David M.B. et Mäkinen I. (1994) - Effect of organic anions on Acid Neutralizing Capacity in surface waters. *Environ. Int.*, 20, 369-372
- Rossotti F.J.C. et Rossotti H. (1965) - Potentiometric titrations using Gran plots. *J. Chem. Education*, 42, 375-378
- Samuel J., Rouault R. et Besnus Y. (1985) - Analyse multiélémentaire standardisée des matériaux géologiques en spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif. *Analisis*, 13-7, 312-317
- Schecher W.D. et Driscoll C.T. (1987) - An evaluation of uncertainty associated with aluminium equilibrium calculations. *Wat. Res. Research*, 23, 525-534
- Schecher W.D. et Driscoll C.T. (1988) - An evaluation of equilibrium calculations within acidification models : the effect of uncertainty in measured chemical components. *Wat. Res. Research*, 24, 533-540
- Schnitzer M. et Khan S.U. (1972) - Humic substances in the environment. Marcel Dekker Inc.
- Semhi K. (1996) - Erosion et transferts de matières sur le bassin versant de la Garonne - Influence de la sécheresse.. Thèse de 3ème cycle - Université Louis Pasteur de Strasbourg (France)
- Seymour M., Clayton J. et Ferneto Q. (1977) - Determination of pKa values of acid components in atmospheric condensates by linearization of segmented titration curves. *Anal. Chem.*, 49, 1429-1432
- Shuman M.S. (1990) - Carboxyl acidity of aquatic organic matter : possible systematic errors introduced by XAD extraction. In: Organic acids in aquatic ecosystems. Perdue E.M. and Gjessing E.T.(eds) - John Wiley and Sons, 97-109
- Stevenson F.J. (1994) - Humus chemistry. J. Wiley & Sons, Inc., New York . Chichester . Brisbane . Toronto . Singapore, 2 ed., 496 p.
- Stumm W. et Morgan J.J. (1996) - Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters. J. Wiley & Sons, Inc., New York . Chichester . Brisbane . Toronto . Singapore, 3 ed., 1022 p.
- Sullivan T.J., Driscoll C.T., Gherini S.A. et Munson R.K., (1989) - Influence of aqueous aluminium and organic acids on measurements of Acid Neutralizing Capacity in surface waters. *Nature*, 338, 408-410
- Thurman E.M., Malcolm R.L. et Aiken G.R. (1978) - Prediction of capacity factors for aqueous organic solutes adsorbed on a porous acrylic resin. *Anal. Chem.*, 50, 775-779
- Thurman E.M. et Malcolm R.L. (1979) - Concentration and fractionation of hydrophobic organic acid constituents from natural waters by liquid chromatography. *US Geol. Survey Water-supply paper*, 1817 G,
- Thurman E.M. et Malcolm R.L. (1981) - Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 463-466
- Thurman E.M. et Malcolm R.L. (1983) - Structural study of humic substances : new approaches and methods. In: Aquatic and terrestrial humic materials. Christman R.F. and Gjessing E.T. (eds) - Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1-23
- Thurman E.M. (1985) - Organic geochemistry of natural waters. Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers. Dordrecht, 1-489
- Tipping E., Woof C., Backes C.A. et Ohnstad M. (1988a) - Aluminium speciation in acidic natural waters : testing of a model for Al-humic complexation. *Wat. Res.*, 22, 321-326

- Tipping E., Backes C.A. et Hurley A. (1988b) - The complexation of protons, aluminium and calcium by aquatic humic substances : a model incorporating binding-site heterogeneity and macroionic effects. *Wat. Res.*, 22, 597-611
- Tipping E. et Woof C. (1990) - Humic substances in acid organic soils : modeling their release to the soil solution in terms of humic charge. *J. Soil Sci.*, 41, 573-586
- Tipping E., Woof C. et Hurley M.A. (1991) - Humic substances in acid surface waters modeling aluminium binding, contribution to ionic charge-balance, and control of pH. *Wat. Res.*, 25, 425-435
- Ulrich E. et Lanier M. (1994) - RENECOFOR - Dépôts atmosphériques et concentrations des solutions de sols (sous-réseau CATAENAT). Rapport scientifique sur l'année 1993. Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques, 118 p.
- Ulrich E., Lanier M. et Schneider A. (1995) - RENECOFOR - Dépôts atmosphériques et concentrations des solutions de sols. Rapport scientifique sur les années 1993 et 1994. Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques, 165 p.
- Vance G.F. et David M.B. (1991) - Chemical characteristics and acidity of soluble organic substances from a northern hardwood forest floor, central Maine, U.S.A.. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 3611-3625
- Visser S.A. (1982) - Acid functional group content of aquatic humic matter : its dependence upon origin, molecular weight and degree of humification of the material. *J. Environ. Sci. Health*, A17/6, 767-788
- Wallis P.M., Hynes H.B.N. et Telang S.A. (1981) - The importance of groundwater in the transportation of allochthonous dissolved organic matter to the streams draining a small mountain basin. *Hydrobiologia*, 79, 77-90
- Weber J.H. et Wilson S.A. (1975) - The isolation and characterization of fulvic acid and humic acid from river water. *Wat. Res.*, 9/12, 1079-1084
- Westin K. (1994) - Determining acid-base characteristics of dissolved organic carbon. Evaluation of a method for exact coulometric titration. M. Sc. Thesis in nature geography. University of Umea (Sweden), 49
- Wilkinson K.J., Jones H.G., Campbell P.G.C. et Lachance M. (1992) - Estimating organic acid contributions to surface water acidity in Quebec. *Wat., Air, and Soil Pollut.*, 61, 57-74
- Wright R.F., Lotse E. et Semb A. (1988) - Reversibility of acidification shown by whole-catchment experiments. *Nature*, 334, 670-675

LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Figure 1 : Répartition de la matière organique dans le milieu naturel, d'après Thurman (1985).....	5
Figure 2 : Concentrations moyennes approximatives en carbone organique dissous et particulaire dans différents type d'eau, d'après Thurman (1985)	6
Figure 3 : Schéma simplifié de la podzolisation d'un sol et teneur en carbone organique dissous (DOC en anglais) dans les solutions de sols, d'après Thurman (1985).....	7
Figure 4 : Histogramme de distribution de la matière organique dissoute dans une eau de rivière moyenne (contenant 5 mg/l de COD), d'après Thurman (1985).....	9
Figure 5 : Exemple de structure hypothétique d'un acide humique et d'un acide fulvique, d'après Stevenson (1994).....	10
Figure 6 : Exemple de différents types de fonctions carboxyliques, d'après Thurman (1985)	16
Figure 7 : Histogrammes de distribution des pKa d'acides organiques connus (de bas en haut, carboxyliques, phénoliques et autres), d'après Perdue (1985)	17
Figure 8 : Réactions de complexation entre les substances humiques et l'aluminium, d'après Tipping et al. (1988b).....	20
Figure 9 : Techniques de caractérisation de la matière organique dissoute. Cas particulier des substances humiques (d'après Frimmel, 1990).....	24
Figure 10 : Exemple de composés organiques répondant aux caractéristiques structurales des acides fulviques extraits de la rivière Suwannee (Etats-Unis), d'après Thurman et Malcolm (1983).....	26
Figure 11 : Procédure de séparation proposée par Thurman et Malcolm (1981).....	29
Figure 12 : Procédure de séparation proposée par Leenheer (1981)	31
Figure 13 : Procédures pour fractionner et isoler la matière organique dissoute, d'après Vance et David (1991).....	31
Figure 14 : Courbe de titrage par un acide fort (HCl 0.008018 M) d'une eau de ruisseau dont le pH est 7.16. La dérivée première permet de calculer un volume équivalent V_e de 1.515 ml, soit une alcalinité de 0.243 meq/l.....	47
Figure 15 : Courbe de titrage par une base forte (NaOH 0.015893 N) de 10 ml d'acide chlorhydrique environ 0.008 N. Utilisation des fonctions de Gran pour déterminer le volume équivalent : $V_{e1} = 5.154$ ml et $V_{e2} = 5.144$ ml	48
Figure 16 : Courbe de titrage par un acide fort (HCl 0.008018 M) d'une eau de ruisseau dont le pH est 7.16. La linéarisation de la fonction F_2 de Gran et son extrapolation pour $F_2 = 0$ permet de calculer un volume équivalent V_e de 1.535 ml, soit une alcalinité de 0.246 meq/l.....	49
Figure 17 : Courbe de titrage par un acide fort (HCl 0.007894 M) d'une eau de pluie dont le pH est 4.64. La linéarisation de la fonction F_2 de Gran et son extrapolation pour $F_2 = 0$ permet de calculer un volume équivalent V_e de - 0.139 ml, soit une alcalinité de -0.022 meq/l.....	49
Figure 18 : Courbe de titrage par une base forte (NaOH 0.015893 N) d'une eau de pluie riche en COD (20.3 ppm) et en ammonium (0.277 meq/l), préalablement acidifiée avec 6.938 ml d'acide fort (HCl 0.007894 N). L'acidité faible est d'environ 0.450 meq/l.....	50
Figure 19 : Schéma du titrateur et du réacteur	51
Figure 20 : Schéma simplifié de l'électrode combinée Orion Ross.....	51
Figure 21 : Positions respectives de l'électrode, de l'arrivée d'azote et des réactifs - vue de dessus du réacteur	52
Figure 22 : Courbe de titrage par un acide fort (HCl 0.02 N) d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N. La dérivée première ainsi que les fonctions de Gran F_1 et F_2 sont représentées.....	55

Figure 23 : Evolution au cours de la journée du 1/02/96, du volume équivalent du titrage d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N par un acide fort (HCl 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_2 entre pH 3 - 3.5).....	56
Figure 24 : Evolution du volume équivalent moyen de titrages d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N par un acide fort (HCl 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_2 entre pH 3 et 3.5) du 26/01/96 au 9/02/96	57
Figure 25 : Evolution, du 26/01/96 au 9/02/96, du volume équivalent moyen de titrages d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N par un acide fort (HCl 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_2 entre pH 3 et 3.5) et corrigé des valeurs aberrantes	58
Figure 26 : Evolution, du 26/01/96 au 9/02/96, du volume équivalent du titrage d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N par un acide fort (HCl 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_2 entre pH 3 et 3.5)	58
Figure 27 : Courbe de titrage par une base forte (NaOH 0.02 N) d'une solution d'hydrogénéophthalate de potassium 0.01 N. La dérivée première ainsi que les fonctions de Gran F_1 et F_2 sont représentées	59
Figure 28 : Evolution au cours de la journée du 31/01/96, du volume équivalent du titrage d'une solution d'hydrogénéophthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_1)	60
Figure 29 : Evolution au cours de la journée du 31/01/96, du volume équivalent du titrage d'une solution d'hydrogénéophthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_2 entre pH 10 et 11)	60
Figure 30 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent moyen du titrage d'une solution d'hydrogénéophthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour déterminer les volumes équivalents (linéarisation de F_1)	61
Figure 31 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent moyen du titrage d'une solution d'hydrogénéophthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour déterminer les volumes équivalents (linéarisation de F_2 entre pH 10 et 11).....	62
Figure 32 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent moyen du titrage d'une solution d'hydrogénéophthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour déterminer les volumes équivalents (linéarisation de F_1) et les valeurs aberrantes n'ont pas été considérées dans les calculs	63
Figure 33 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent moyen du titrage d'une solution d'hydrogénéophthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour déterminer les volumes équivalents (linéarisation de F_2 entre pH 10 et 11) et les valeurs aberrantes n'ont pas été considérées dans les calculs.....	63
Figure 34 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent du titrage d'une solution d'hydrogénéophthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour déterminer les volumes équivalents (linéarisation de F_1) et les valeurs aberrantes sont représentées par les ronds blancs.....	64
Figure 35 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent du titrage d'une solution d'hydrogénéophthalate de potassium 0.01 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour déterminer les volumes équivalents (linéarisation de F_2 entre pH 10 et 11) et les valeurs aberrantes sont représentées par les ronds blancs	64
Figure 36 : Evolution de l'écart moyen entre les volumes équivalents déterminés par la linéarisation des fonction de Gran F_1 (entre pH 3 - 4) et F_2 (entre pH 10 - 11) en fonction de l'âge de la base forte (NaOH 0.02 N)	65
Figure 37 : Courbe de titrage par une base forte (NaOH 0.02 N) d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N. La dérivée première ainsi que les fonctions de Gran F_1 et F_2 sont représentées.....	65
Figure 38 : Evolution au cours de la journée du 30/01/96, du volume équivalent du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N par une base forte (NaOH 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_1 entre pH 3 - 4).....	66
Figure 39 : Evolution au cours de la journée du 30/01/96, du volume équivalent du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N par une base forte (NaOH 0.02 N), déterminé par la méthode de Gran (linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11).....	67

Figure 40 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent moyen du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour calculer les volumes équivalents (linéarisation de F_1 entre pH 3 - 4).....	68
Figure 41 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent moyen du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour calculer les volumes équivalents (linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11).....	68
Figure 42 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour calculer les volumes équivalents (linéarisation de F_1 entre pH 3 - 4) et les valeurs aberrantes sont représentées par les ronds blancs.....	69
Figure 43 : Evolution sur trois semaines du volume équivalent du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique 0.02 N par une base forte (NaOH 0.02 N). La méthode de Gran a été utilisée pour calculer les volumes équivalents (linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11) et les valeurs aberrantes sont représentées par les ronds blancs.....	69
Figure 44 : Evolution de l'écart moyen entre les volumes équivalents déterminés par linéarisation des fonctions de Gran F_1 (entre pH 3 - 4) et F_2 (entre pH 10 - 11) en fonction de l'âge de la base forte (NaOH 0.02 N).....	70
Figure 45 : Relation entre le volume équivalent déterminé par la méthode de Gran (V_{eGran} , linéarisation entre pH 3 - 4) et le volume équivalent théorique calculé (V_{eth}).....	72
Figure 46 : Relation entre la quantité d'acide mesurée à l'équivalence ($C_{HCl} V_{eGran}$, linéarisation entre pH 3 - 4) et la concentration calculée en bicarbonates dans le réacteur (C_t).....	73
Figure 47 : Relation entre le volume équivalent déterminé par la méthode de Gran (V_{eGran} , linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11) et le volume équivalent théorique calculé (V_{eth}).....	76
Figure 48 : Ecart entre le volume équivalent théorique et le volume équivalent déterminé par la méthode de Gran ($V_{eth} - V_{eGran}$, linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11) en fonction du volume équivalent théorique (V_{eth}).....	76
Figure 49 : Relation entre la quantité de base mesurée à l'équivalence ($C_{NaOH} V_{eGran}$, linéarisation de F_2 entre pH 10 - 11) et la concentration calculée en acides organiques dans le réacteur (C_{org}).....	76
Figure 50 : Courbe de titrage par un acide fort (HCl 0.02 N) de 50 ml d'eau du robinet et 10 ml d'hydrogénophthalate 0.01 N. La dérivée première ainsi que les fonctions de Gran F_1 et F_2 sont représentées.....	78
Figure 51 : Volume équivalent déterminé par linéarisation de la fonction de Gran F_2 ($V_e HCl$) entre différents domaines de pH, en fonction du volume d'hydrogénophthalate 0.01 N ajouté à l'eau du robinet (V_o').....	79
Figure 52 : Ecart entre les volumes équivalents déterminés au moyen de la linéarisation de la fonction de Gran F_2 ($V_e HCl$) entre différents domaines de pH en fonction du volume d'hydrogénophthalate 0.01 N ajouté à l'eau du robinet (V_o').....	80
Figure 53 : Evolution du volume équivalent ($V_e HCl$, linéarisation de F_2 entre pH 3 - 4) du titrage de l'eau du robinet dopée par des quantités croissantes d'hydrogénophthalate de potassium.....	80
Figure 54 : Volume équivalent moyen ($V_e HCl$, linéarisation de F_2 entre pH 3 - 4) du titrage de l'eau du robinet en fonction du volume d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N ajouté (V_o').....	81
Figure 55 : Evolution de l'alcalinité des différentes solutions obtenues à partir de l'eau du robinet et d'hydrogénophthalate de potassium 0.01 N en fonction du volume ajouté d'hydrogénophthalate de potassium (V_o'), selon le domaine de pH utilisé pour déterminer le volume équivalent par la méthode de Gran.....	81
Figure 56 : Courbe de titrage par une base forte (NaOH 0.02 N) de 50 ml d'eau du robinet, 10 ml d'hydrogénophthalate 0.01 N et 6.7 ml d'acide chlorhydrique 0.02 N. La dérivée première ainsi que les fonctions de Gran F_1 et F_2 sont représentées.....	82
Figure 57 : Evolution de l'écart entre les volumes équivalents déterminés par la méthode de Gran et les volumes équivalents théoriques calculés ($V_e Gran - V_e th$) en fonction de la quantité d'acides organiques à neutraliser ($V_{e2 th} - V_{e1 th}$).....	84

Figure 58 : Relation entre la différence des volumes équivalents déterminés par linéarisation des fonctions de Gran F_2 et F_1 ($V_{e2} - V_{e1}$) et le volume théorique calculé caractérisant l'acidité faible organique ($V_{e2\ th} - V_{e1\ th}$).....	84
Figure 59 : Evolution avec la quantité théorique d'acides organiques ($V_{e2\ th} - V_{e1\ th}$) de l'écart existant entre la différence des volumes équivalents déterminés par linéarisation de F_2 et de F_1 et entre le volume équivalent théorique correspondant aux acides organiques ($V_{e2\ Gran} - V_{e1\ Gran} - V_{e2\ th} + V_{e1\ th}$).....	85
Figure 60 : Evolution avec la quantité théorique d'acides organiques ($V_{e2\ th} - V_{e1\ th}$) de l'écart existant entre la différence des volumes équivalents déterminés par linéarisation de F_2 (pH 10.5 - 11) et de F_1 (pH 3 - 3.5) et entre le volume équivalent théorique correspondant aux acides organiques ($V_{e2\ Gran} - V_{e1\ Gran} - V_{e2\ th} + V_{e1\ th}$).....	85
Figure 61 : Schématisation de la compétition entre soluté et solvant lors de la séparation par chromatographie.....	92
Figure 62 : Procédure de séparation de la matière organique dissoute selon la méthode proposée par Leenheer et Huffman (1976).....	92
Figure 63 : Schéma des colonnes chromaflex OR.....	93
Figure 64 : Schéma de séparation de la matière organique dissoute selon son hydrophobicité.....	95
Figure 65 : Evolution des pourcentages de composés hydrophiles et d'acides hydrophobes (avec correction des blancs) contenus dans deux précipitations sous couvert forestier, en fonction de la date d'analyse du COD.....	97
Figure 66 : Evolution dans le temps (décembre 1996 - juillet 1997) des teneurs en COD dans les fractions de soude 0.1 N correspondant à l'adsorption d'eau UHP.....	98
Figure 67 : Relation entre les pourcentages de composés hydrophiles et d'acides hydrophobes et la teneur initiale en COD des échantillons d'eau de macération de feuilles mortes.....	99
Figure 68 : Pourcentages de composés hydrophiles et d'acides hydrophobes pour différents échantillons.....	100
Figure 69 : Schéma des différents composants de la chromatographie ionique haute performance Dionex.....	102
Figure 70 : Système d'injection des échantillons.....	102
Figure 71 : Schéma de fonctionnement du module ASRS.....	103
Figure 72 : Chromatogramme correspondant à l'élution isocratique de 4 % de soude 4.76 mmol/l de la solution mel-2.....	106
Figure 73 : Chromatogramme correspondant à l'élution par gradient de 6 % à 100 % de soude 4.76 mmol/l en 5 minutes, de la solution mel-2.....	106
Figure 74 : Chromatogramme correspondant à l'élution par gradient (de 6 % à 100 % de soude 4.76 mmol/l en 1 min puis de 10 % à 40 % de soude 47.6 mmol/m en 15 min) de la solution mel-3.....	107
Figure 75 : Chromatogramme correspondant à l'élution par gradient de soude (de 6 % à 100 % de soude 4.76 mmol/l en 1 min puis de 10 % à 40 % de soude 47.6 mmol/m en 15 min) et par gradient inverse de méthanol (de 40 % à 0 % en 15 min) de la solution mel-3.....	108
Figure 76 : Evolution dans le temps du temps de rétention de l'acide maléique.....	109
Figure 77 : Histogramme de distribution des temps de rétention des 5 diacides. Les intervalles ont été définis comme suit : $11.0 < x \leq 11.5$ et indexés 11.5 dans le graphique.....	110
Figure 78 : Courbes d'étalonnage des 5 diacides établies le 20/07/95 (détection par conductimétrie). L'intensité correspond à la surface des pics.....	111
Figure 79 : Courbes d'étalonnage des 5 diacides pour des faibles concentrations (< 2.5 ppm) établies le 20/07/95 (détection par conductimétrie). L'intensité correspond à la surface des pics.....	111
Figure 80 : Courbes d'étalonnage des 5 diacides (détection par spectrométrie UV). L'intensité correspond à la surface des pics.....	112
Figure 81 : Evolution de l'intensité (surface de pics) correspondante aux 6 mesures de l'étalon E (acide malonique).....	113
Figure 82 : Evolution de l'intensité (surface de pics) sur une période de 4 semaines environ de l'acide malonique (étalon E).....	114
Figure 83 : Chromatogramme correspondant à l'élution par gradient de soude (de 6 % à 100 % de soude 4.76 mmol/l en 1 min puis de 10 % à 38 % de soude 47.6 mmol/m en 10 min) et par gradient inverse de méthanol (de 38 % à 0 % en 10 min) de la solution contenant	

les 11 acides organiques étudiés ainsi que 4 anions inorganiques (détection par conductimétrie)	116
Figure 84 : Chromatogramme correspondant à l'élution par gradient de soude (de 6 % à 100 % de soude 4.76 mmol/l en 1 min puis de 10 % à 38 % de soude 47.6 mmol/m en 10 min) et par gradient inverse de méthanol (de 38 % à 0 % en 10 min) de la solution contenant les 11 acides organiques étudiés ainsi que 4 anions inorganiques (détection par spectrométrie UV).....	116
Figure 85 : Chromatogramme correspondant à l'élution par gradient de soude (de 6 % à 100 % de soude 4.76 mmol/l en 1 min puis de 10 % à 35 % de soude 47.6 mmol/m en 10 min) et par gradient inverse de méthanol (de 40 % à 0 % en 10 min) de l'échantillon PL5 (détection par conductimétrie)	117
Figure 86 : Chromatogramme correspondant à l'élution par gradient de soude (de 6 % à 100 % de soude 4.76 mmol/l en 1 min puis de 10 % à 35 % de soude 47.6 mmol/m en 10 min) et par gradient inverse de méthanol (de 40 % à 0 % en 10 min) de l'échantillon PL5 (détection par spectrométrie UV).....	118
Figure 87 : Localisation des placettes de niveau 2 et 3 du réseau RENECOFOR, d'après ONF (1996).....	122
Figure 88 : Histogrammes de distribution du pH des précipitations sous couvert forestier des 7 placettes de niveau 2 et 3 (données mensuelles de 1993 à 1995)	125
Figure 89 : Histogrammes de distribution du pH des solutions de sols à 20 cm des 6 placettes de niveau 3 (données mensuelles de 1993 à 1995).....	127
Figure 90 : Diagrammes ternaires, placette EPC 08	137
Figure 91 : Diagrammes ternaires, placette EPC 63	138
Figure 92 : Diagrammes ternaires, placette PM 40	140
Figure 93 : Diagrammes ternaires, placette SP 05.....	141
Figure 94 : Exemple de diagrammes ternaires pour les échantillons prélevés (a) entre 1993 et 1995 et (b) entre juin 1996 et mai 1997, placette EPC 87	142
Figure 95 : Histogrammes de distribution de la concentration en aluminium (en $\mu\text{eq/l}$) pour les 7 placettes, par type d'eau	144
Figure 96 : Spéciation des différents hydroxydes aqueux de l'aluminium pour : a) Al = 0.1 mol/l b) Al = 0.010 mmol/l (D'après Baes et Mesmer, 1976)	145
Figure 97 : Effet de la solubilité de la gibbsite sur la concentration totale de l'aluminium dissous (D'après Baes et Mesmer, 1976).....	145
Figure 98 : Relation entre le pH et le log de la concentration totale en aluminium dissous ($\log(\text{Al tot})$) pour les précipitations sous couvert forestier et les solutions de sols des 7 placettes. Les courbes correspondant aux équilibres entre phase solide et phase dissoute pour les différents gibbsites et l'hydroxyde amorphe d'aluminium sont représentées.....	147
Figure 99 : Relation entre le pH et la concentration totale en aluminium dissous pour les précipitations sous couvert forestier, les solutions de sols des 7 placettes et les ruisseaux des Vosges (Probst et al., 1990a ; Party et al., 1993)	147
Figure 100 : Relation entre le pH et le log de la concentration totale en aluminium dissous ($\log(\text{Al tot})$) pour les ruisseaux des Vosges (Probst et al., 1990a ; Party et al., 1993). Les courbes correspondant aux équilibres entre phase solide et phase dissoute pour les différents gibbsites et l'hydroxyde amorphe d'aluminium sont représentées	148
Figure 101 : Histogrammes de distribution de la concentration en manganèse (en $\mu\text{eq/l}$) pour les 7 placettes, par type d'eau	149
Figure 102 : Spéciation des différents hydroxydes aqueux du manganèse pour : a) Mn = 0.1 mol/l b) Mn = 0.010 mmol/l (D'après Baes et Mesmer, 1976)	149
Figure 103 : Effet de la solubilité de l'hydroxyde de manganèse II sur la concentration totale de manganèse dissous. (D'après Baes et Mesmer, 1976).....	150
Figure 104 : Relation entre le pH et le log de la concentration totale en manganèse dissous pour les précipitations sous couvert forestier et les solutions de sols des 7 placettes. La courbe correspondant à l'équilibre entre phase solide et phase dissoute pour l'hydroxyde de manganèse est représentée	150
Figure 105 : Histogrammes de distribution de la concentration en COD (en ppm) pour les 7 placettes, par type d'eau.....	151
Figure 106 : Evolution dans le temps de la fraction hydrophile de la matière organique contenue dans les précipitations sous couvert forestier.....	154

Figure 107 : Histogrammes de distribution du pH (à gauche) et de l'alcalinité (à droite), pour les 7 placettes, par type d'eau (de haut en bas : PLHC, PLSC, SO 20 et SO 70)	157
Figure 108 : Courbe d'évolution du pH en fonction de l'alcalinité mesurée (méthode de Gran) par type d'eau	158
Figure 109 : Courbe du pH en fonction de l'alcalinité mesurée (méthode de Gran) des précipitations sous couvert forestier, par placette	159
Figure 110 : Relation entre le pH et l'alcalinité pour les 69 échantillons de précipitations, de solutions de sols et des ruisseaux du réseau RENECOFOR, et pour les 125 échantillons de ruisseaux (Vosges et Ardennes, d'après Probst et al., 1990a ; Party et al., 1993 et Février, 1996), ayant des teneurs en COD < 3 ppm.....	164
Figure 111 : Courbe théorique (équation 87) du pH en fonction de l'alcalinité, pour une pression partielle en CO ₂ constante (10-3.5 atm), et relation entre le pH et l'alcalinité pour les 194 échantillons naturels ayant des teneurs en COD < 3 ppm.....	165
Figure 112 : Relation pH - alcalinité : comparaison entre l'équation (89) et les 194 échantillons naturels (COD < 3 ppm)	167
Figure 113 : Relation pH - alcalinité : comparaison entre l'équation (91) et les 194 échantillons naturels (COD < 3 ppm)	167
Figure 114 :Relation entre l'alcalinité calculée à l'aide de l'équation (91) (Alc. ₍₉₁₎) et l'alcalinité mesurée (Alc. _{Gran}) pour les 194 échantillons naturels. La régression linéaire correspondant aux échantillons dont le pH est compris entre 4 et 6.6 est représentée.....	168
Figure 115 :Différence entre les alcalinité mesurées et calculées (équation 91) pour les 194 échantillons naturels, en fonction du pH.....	168
Figure 116 : Relation entre le pH et l'alcalinité des précipitations sous couvert forestier contenant plus de 3 ppm de COD. La courbe moyenne (91) correspond aux échantillons dont la teneur en COD est inférieur à 3 ppm.....	169
Figure 117 : Comparaison entre les différents modèles (91,92, 93 et 94) reliant le pH et l'alcalinité pour les classes de COD suivantes : COD < 3 ppm, 3 ≤ COD < 12 ppm, 12 ppm ≤ COD < 20 ppm et 20 ≤ COD < 28 ppm.....	170
Figure 118 : pH en fonction de l'alcalinité des solutions de sols à 20 et 70 cm, selon la concentration en aluminium.....	171
Figure 119 : Evolution de la contribution moyenne de la matière organique à l'alcalinité (ORG _{Gran} / COD) en fonction de la date de prélèvement.....	172
Figure 120 : Relation entre ORG _{Gran} / COD et le pH des 57 précipitations sous couvert forestier.....	173
Figure 121 : Comparaison entre les alcalinités déterminées pour une linéarisation de la fonction de Gran entre pH 3 et 3.5 et pH 3 et 4, en fonction du COD	175
Figure 122 : Histogrammes de distribution des bilans ioniques CB (en µeq/l) pour les précipitations hors couvert forestier, les précipitations sous couvert forestier, les solutions de sols à 20 cm et 70 cm ; et histogrammes de distribution des bilans ioniques CB* (en µeq/l) pour les solutions de sols à 20 et 70 cm	177
Figure 123 : Relation entre le bilan ionique (CB) et le COD pour les précipitations et les ruisseaux. La droite de régression de l'ensemble des points est représentée.....	178
Figure 124 : Relation entre le bilan ionique (CB et CB*) et le COD pour les solutions de sols à 20 et 70 cm, avec les droites de régressions correspondantes (ligne continue pour CB et ligne discontinue pour CB*)	180
Figure 125 : Relation entre le bilan ionique (CB et CB*) et l'aluminium pour les solutions de sols à 20 et 70 cm.....	182
Figure 126 : Relation entre la concentrations en aluminium et la teneur en COD pour les solutions de sols acides telles que Al < 0.040 mmol/l.....	183
Figure 127 : Histogramme de distribution de la concentration totale en anions organiques (ORG _{tot}) pour les précipitations ayant des teneurs en COD > 3 ppm.....	184
Figure 128 : Relation entre la concentration totale en anions organiques et la teneur en COD, pour les précipitations hors et sous couvert forestier et les ruisseaux des placettes du réseau RENECOFOR.....	185
Figure 129 : Concentration totale en anions organiques en fonction du COD, selon trois classes de pH, pour les précipitations, les ruisseaux et les sources des placettes du réseau RENECOFOR.....	186

Figure 130 : Densité de charge de la matière organique (ORG_{tot} / COD) en fonction du pH des précipitations telles que $COD > 3$ ppm	187
Figure 131 : Relation entre l'acidité organique (C_{ORG}) et la teneur en COD pour les précipitations hors et sous couvert forestier et les ruisseaux du réseau RENECOFOR (les barres d'erreur correspondent à la répétabilité).....	194
Figure 132 : Relation entre l'acidité organique totale ($C_{ORG'}$) et la teneur en COD pour les précipitations hors et sous couvert forestier et les ruisseaux du réseau RENECOFOR.....	193
Figure 133 : Relation entre l'acidité organique et alumineuse mesurée (C_{ORG+Al}) et la teneur en COD des solutions de sols du réseau RENECOFOR, en fonction de la concentration en aluminium.....	198
Figure 134 : Relation entre l'acidité organique et alumineuse totale ($C_{ORG+Al'}$) et la teneur en COD des solutions de sols du réseau RENECOFOR, en fonction de la concentration en aluminium.....	198
Figure 135 : Relation entre l'acidité organique et alumineuse mesurée (C_{ORG+Al}) et la concentration en aluminium des solutions de sols du réseau RENECOFOR, en fonction de la teneur en COD.....	199
Figure 136 : Relation entre l'acidité organique et alumineuse totale ($C_{ORG+Al'}$) et la concentration en aluminium des solutions de sols du réseau RENECOFOR, en fonction de la teneur en COD.....	199
Figure 137 : Relation entre l'acidité alumineuse (mesurée et totale) et la concentration en aluminium des solutions de sols dont la teneur en COD est inférieure à 2 ppm.....	200
Figure 138 : Relation entre l'acidité organique estimée à partir de C_{ORG+Al} (mesurée) et $C_{ORG+Al'}$ (totale) respectivement et la teneur en COD pour les solutions de sols	201
Figure 139 : Histogramme de distribution des pK_a (à gauche) et des pK_a' (à droite) pour les précipitations sous couvert forestier ayant des teneurs en COD > 3 ppm	206
Figure 140 : Relation entre le pH et les constantes d'acidité des précipitations sous couvert forestier contenant plus de 3 ppm de COD. Les régressions linéaires entre le pH et les constantes d'acidité pK_a (ligne continue) ou pK_a' (ligne discontinue et ligne pointillée pour les domaines de pH 3.8 - 6.7 et 3.8 - 6 respectivement) sont représentées	207
Figure 141 : Relation entre le pH et les constantes d'acidité (pK_a) de différentes études	208
Figure 142 : Comparaison entre la concentration en anions organiques calculée à partir du bilan ionique et de l'alcalinité (ORG_{tot}) et de la concentration calculée à l'aide de la relation empirique $ORG_{tot\ calc.} = 0.00525\ COD + 0.0235\ pH - 0.127$	209
Figure 143 : Comparaison entre la concentration en anions organiques calculée à partir du bilan ionique et de l'alcalinité (ORG_{tot}) et des concentrations calculées à l'aide des relations empiriques $A^- = 0.0067\ COD / (1+10^{-0.25pH+1.06})$ et $A^- = 0.0097\ COD / (1+10^{-0.52pH+2.61})$	210
Figure 144 : Comparaison entre la concentration en anions organiques calculée à partir du bilan ionique et de l'alcalinité (ORG_{tot}) et des concentrations calculées (A^-) à l'aide des relations empiriques développées par Oliver et al. (1983), Driscoll et al. (1989) et Hruska et al. (1996).....	211
Figure 145 : Relation entre la concentration en sulfates d'origine non marine (SO_4^{*}) en fonction du pH, pour les précipitations sous couvert forestier contenant plus de 3 ppm de COD (les régressions linéaires sont représentées).....	212
Figure 146 : Relation entre la concentration en anions organiques (ORG_{tot}) en fonction du pH, pour les précipitations sous couvert forestier contenant plus de 3 ppm de COD (la régression linéaire est représentée).....	213
Figure 147 : Relation entre la concentration en nitrates et la concentration en ammonium pour les précipitations sous couvert forestier telles que $COD > 3$ ppm. La régression linéaire correspond uniquement aux ronds noirs.....	213
Figure 148 : Histogrammes de distribution du COD (unité : ppm) et du pH pour les précipitations sous couvert forestier telles que $R < 0.5$ (à gauche) et $R > 0.5$ (à droite). R est le rapport entre la concentration en sulfates non marins et la somme des concentrations en sulfates non marins et en anions organiques.....	215
Figure 149 : Histogrammes de distribution de R (rapport entre la concentration en sulfates non marins et la somme des concentrations en sulfates non marins et en anions organiques) pour les précipitations sous couvert forestier des 7 placettes du réseau RENECOFOR.....	215

Figure 150 : Distribution des pourcentages des différents anions des précipitations sous couvert forestier, par classe de pH.....	216
---	-----

Tableau 1 : Inventaire des principales fonctions chimiques présentes dans la matière organique dissoute dans le milieu naturel	9
Tableau 2 : Récapitulatif des différents essais de détermination de l'alcalinité pour deux eaux de pluie acides.....	54
Tableau 3 : Volumes équivalents du titrage d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N par de l'acide chlorhydrique 0.02 N (1/02/96), déterminés par la méthode de la dérivée première et par linéarisation de la fonction de Gran F_2	56
Tableau 4 : Volumes équivalents moyens du titrage d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N par de l'acide chlorhydrique 0.02 N, déterminés par la méthode de la dérivée première et par linéarisation de la fonction de Gran F_2	57
Tableau 5 : Volumes équivalents moyens du titrage d'une solution de carbonate de sodium 0.02 N, déterminés par la méthode de la dérivée première et par linéarisation de la fonction de Gran F_2 et corrigés des valeurs aberrantes	57
Tableau 6 : Volumes équivalents du titrage d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium par de l'hydroxyde de sodium (31/01/96), déterminés par la méthode de la dérivée première et par la linéarisation des fonctions de Gran	59
Tableau 7 : Volumes équivalents moyens et écarts-types du titrage d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium par de l'hydroxyde de sodium, déterminés par la méthode de la dérivée première et par la linéarisation des fonctions de Gran.....	61
Tableau 8 : Volumes équivalents moyens et écarts-types correspondant du titrage d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium par de l'hydroxyde de sodium, déterminés par la méthode de la dérivée première et par la linéarisation des fonctions de Gran et corrigés des valeurs aberrantes	62
Tableau 9 : Volumes équivalents du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par de l'hydroxyde de sodium (30/01/96), déterminés par la méthode de la dérivée première et celle de Gran	66
Tableau 10 : Volumes équivalents moyens et écarts-types du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par de l'hydroxyde de sodium, déterminés par la méthode de la dérivée première et par linéarisation des fonctions de Gran	67
Tableau 11 : Volumes équivalents moyens et écarts-types du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par de l'hydroxyde de sodium, déterminés par la méthode de la dérivée première et par linéarisation des fonctions de Gran, avec correction des valeurs aberrantes.....	69
Tableau 12 : Récapitulatif des répétabilités et des reproductibilités pour les différents types de titrages étudiés, ainsi que des méthodes retenues pour la détermination des volumes équivalents.....	70
Tableau 13 : Récapitulatif des titrages d'une solution de bicarbonates par un acide fort (HCl)	71
Tableau 14 : Volumes équivalents des titrages par un acide fort (HCl) d'une solution contenant des bicarbonates, théoriques et déterminés par la méthode de Gran	72
Tableau 15 : Récapitulatif des titrages par une base forte (NaOH) de solutions d'acides organiques	74
Tableau 16 : Volumes équivalents des titrages par une base forte (NaOH) d'une solution contenant des acides organiques	75
Tableau 17 : Volumes équivalents (V_e HCl) des titrages par un acide fort (HCl 0.02 N) et alcalinité (Alc_{Gran}) des solutions contenant des bicarbonates (V_o) et des anions organiques (V_o').....	79
Tableau 18 : Ecart entre les volumes équivalents déterminés par la méthode de Gran et les volumes équivalents théoriques ($V_{eGran} - V_{eth}$).....	83

Tableau 19 : Ecart entre la différence des volumes équivalents déterminés par la méthode de Gran et le volume théorique correspondant ($V_{e2 \text{ Gran}} - V_{e1 \text{ Gran}}$ et $V_{e2 \text{ Gran}} - V_{e1 \text{ Gran}} - V_{e2 \text{ th}} + V_{e1 \text{ th}}$).....	83
Tableau 20 : Tableau récapitulatif des séparations effectuées sur l'eau de drainage RUZS de la zone saturée sur le bassin versant du Strengbach (Vosges).....	96
Tableau 21 : Tableau récapitulatif des séparations effectuées sur les précipitations sous couvert forestier (PLSC PM 40 et PLSC EPC 08).....	97
Tableau 22 : Valeurs des blancs (ppm de COD) des différentes étapes de la séparation sur résine XAD-8, pour la période de août 96 à juillet 97. La moyenne et l'écart-type pour l'ensemble des données sont mentionnés en bas du tableau.....	98
Tableau 23 : Tableau récapitulatif des séparations effectuées sur l'eau de macération de feuilles mortes.....	99
Tableau 24 : Caractéristiques des 11 acides organiques sélectionnés.....	104
Tableau 25 : Préparation des solutions mères à 1000 ppm.....	104
Tableau 26 : Etalonnage des volumes de fioles jaugées.....	105
Tableau 27 : Etalonnage des volumes de diverses pipettes à piston.....	105
Tableau 28 : Temps de rétention moyen des 5 diacides organiques.....	109
Tableau 29 : Ecart entre les temps de rétention des 5 diacides organiques.....	109
Tableau 30 : Préparation des étalons en acides organiques (mélange des 5 diacides).....	110
Tableau 31 : Intensité (surface des pics) des 5 diacides, correspondant à l'analyse de l'étalon E le 20/07/95 (détection par conductimétrie).....	112
Tableau 32 : Récapitulatif des écarts-types (en %) des intensités mesurées pour les 5 diacides à différents niveaux de concentration le 20/07 ou le 2/08 (détection par conductimétrie et spectrophotométrie UV).....	113
Tableau 33 : Intensité des 5 diacides, analyse de l'étalon E du 7/07/95 au 2/08/95 (détection par conductimétrie).....	114
Tableau 34 : Récapitulatif des écarts-types des intensités mesurées (surfaces des pics) pour les 5 diacides à différents niveaux de concentration sur une période de 1 mois (détection par conductimétrie et spectrophotométrie UV).....	115
Tableau 35 : Limites de détection des 5 diacides selon le détecteur utilisé.....	115
Tableau 36 : Temps de rétention des anions inorganiques et des acides organiques (analyse du 20/07/95).....	117
Tableau 37 : Situation géographique des 7 placettes du réseau RENECOFOR (d'après Ponette et al., 1997).....	123
Tableau 38 : Description du peuplement forestier (étage dominant) des 7 placettes du réseau RENECOFOR (d'après Dobremez et al., 1997 ; Ponette et al., 1997).....	123
Tableau 39 : Description du peuplement forestier (étage dominant) des 7 placettes du réseau RENECOFOR (d'après Ponette et al., 1997 ; Brêthes et Ulrich, 1997).....	123
Tableau 40 : Pluviosité annuelle (hors et sous couvert forestier) de 1993, 1994 et 1995 pour les 7 placettes, classées par pluviosité moyenne croissante, d'après Ulrich et Lanier (1994), Ulrich et al. (1995).....	124
Tableau 41 : Valeurs moyennes arithmétiques et écart type du pH par placette et type d'eau (calculés à partir des données mensuelles de 1993 à 1995, sans pondération de la quantité d'eau tombée ou écoulee).....	124
Tableau 42 : Abondance des pH des précipitations sous couvert forestier, selon le pH (données mensuelles de 1993 à 1995).....	126
Tableau 43 : Abondance des pH des solutions de sols à 20 cm, selon le pH (données mensuelles de 1993 à 1995).....	126
Tableau 44 : Abondance des pH des solutions de sols à 70 cm, selon le pH (données mensuelles de 1993 à 1995).....	126
Tableau 45 : Pluviosités et caractère acide, neutre ou basique des précipitations sous couvert forestier et des solutions de sols.....	128
Tableau 46 : Récapitulatif des échantillons prélevés de juin 1996 à mai 1997 (indexés avec leur numéro de Laboratoire).....	129
Tableau 47 : Nombre d'échantillons prélevés de juin 1996 à mai 1997, par placette et type d'eau.....	130
Tableau 48 : Paramètres de l'étalonnage, limites de détection, reproductibilités et incertitudes pour l'analyse des éléments majeurs.....	131

Tableau 49 : Paramètres de l'étalonnage, limites de détection, reproductibilités et incertitudes pour l'analyse des éléments traces.....	132
Tableau 50 : Paramètres d'étalonnage, limite de détection, répétabilité et incertitude pour l'analyse du COD.....	132
Tableau 51 : Concentration maximale en aluminium pour les 7 placettes, par type d'eau.....	143
Tableau 52 : Tableau des équilibres de l'hydrolyse de l'aluminium, d'après Baes et Mesmer (1976), Driscoll et al. (1984) et Morel et Hering (1993).....	145
Tableau 53 : Concentration maximale en manganèse pour les 7 placettes, par type d'eau.....	148
Tableau 54 : Tableau des équilibres de l'hydrolyse du manganèse, d'après Morel et Hering (1993) et Baes et Mesmer (1976).....	149
Tableau 55 : Concentrations minimales et maximales en COD des échantillons pour les 7 placettes, en fonction du type d'eau.....	151
Tableau 56 : Concentrations maximales en COD pour les 7 placettes, par date de prélèvement.....	152
Tableau 57 : Concentrations maximales en COD dans les précipitations, par placette.....	153
Tableau 58 : Pourcentages de composés organiques hydrophiles, hydrophobes et d'acides organiques hydrophobes pour les 26 échantillons analysés.....	154
Tableau 59 : Moyennes et écarts-types des pourcentages de molécules hydrophiles et hydrophobes et d'acides hydrophobes en fonction du type d'eau et du délai entre le prélèvement et la séparation.....	155
Tableau 60 : Valeurs minimales (Min.) et maximales (Max.) du pH, par type d'eau.....	156
Tableau 61 : Valeurs moyennes arithmétiques et écart types du pH par placette et type d'eau (calculés sans pondération de la quantité d'eau tombée ou écoulée).....	156
Tableau 62 : Valeurs minimales (Min.) et maximales (Max.) du pH et de l'alcalinité, par type d'eau.....	158
Tableau 63 : Valeurs moyennes et écarts types du rapport ORG_{Gran} / COD en fonction de la date de prélèvement.....	172
Tableau 64 : Valeurs moyennes et écarts types du rapport ORG_{Gran} / COD par placette.....	173
Tableau 65 : Contribution moyenne du COD à l'alcalinité. Comparaison entre différents résultats de la littérature, en fonction du pH des échantillons et du domaine de pH utilisé lors de la linéarisation de la fonction de Gran.....	174
Tableau 66 : Paramètres des régressions linéaires entre le bilan ionique CB et le COD pour les précipitations, par date de prélèvement.....	179
Tableau 67 : Paramètres des régressions linéaires entre le bilan ionique CB et le COD pour les précipitations, par placette.....	179
Tableau 68 : Comparaison entre les contributions de la matière organique au bilan ionique de différentes études.....	181
Tableau 69 : Paramètres des régressions linéaires entre la concentration totale en anions organiques et le COD pour les précipitations, par prélèvement ($r^2 > 0.5$).....	185
Tableau 70 : Paramètres des régressions linéaires entre la concentration totale en anions organiques et le COD pour les précipitations, par placette.....	186
Tableau 71 : Constantes d'acidité pour des forces ioniques différentes (0 et 0.1), d'après Meites (1963).....	193
Tableau 72 : Valeurs du blanc de l'acidité faible en fonction du prélèvement.....	193
Tableau 73 : Densités de site moyennes mesurées (C_{ORG} / COD) et totales ($C_{ORG'} / COD$) dans les précipitations (COD > 3 ppm), par prélèvement.....	196
Tableau 74: Densités de site moyennes mesurées (C_{ORG} / COD) et totales ($C_{ORG'} / COD$) dans les précipitations (COD > 3 ppm), par placette.....	196
Tableau 75 : Densités de site de fonctions acides pour différents types d'eau (les références en italique correspondent à la détermination des fonctions carboxyliques uniquement).....	203
Tableau 76 : Relations empiriques entre le pH et le pK_a des acides organiques présents dans différents type d'eau.....	207
Tableau 77 : Synthèse des caractéristiques acido-basiques de la matière organique dissoute, d'une part, dans les précipitations (PLSC) et les solutions de sols (SO 20 et SO 70) des placettes du réseau RENECOFOR, et d'autre part, dans les lacs et ruisseaux (d'après la littérature).....	220

ABSTRACT

The acid-base status of surface waters rich in dissolved organic carbon (DOC) or aluminium, can not be completely described by pH and acid neutralizing capacity (ANC). The main objectives of this study are to investigate the acid-base properties of organic matter dissolved in throughfall and soil solutions and to determine the influence of the geographical situation, the climate and the vegetation type.

A titration method was developed to quantify the organic contribution to the ANC, to the charge balance and to the weak acidity. The dissolved organic matter was also separated, using XAD resin, into hydrophobic acids and hydrophilic solutes. The results presented in this study are achieved from 46 openfield precipitation, 65 throughfall and 51 soil solutions (20 and 70 cm depth), collected from June 1996 to May 1997 at 7 RENECOFOR stations (French permanent plot network for the monitoring of forest ecosystems).

The natural organic acids occurring in throughfall are characterized by a mean site density (of acidic functional groups) of 6.7 or 9.7 meq/g of C, considering only titratable or total organic acidity respectively. As a linear relationship exist between the charge density (mean value of 5.1 meq/g of C) and pH, an estimate of the organic anion concentration can be obtained directly from DOC and pH. The organic contribution to the titrated ANC, and thus to the buffering capacity, is 2.3 meq/g of C for throughfall. The organic acids dissolved in throughfall are weaker than those dissolved in soil solutions, streams and lakes, with a similar mean site density but a less important non titratable organic anion fraction and lower dissociation constants. This may be due to hydrophilic acids which are less abundant in throughfall than in other surface waters. Finally, if the organic anion concentration is compared to the non marine sulfate content in throughfall, then the dominant acidity (organic or mineral) can be determined for each of the 7 stations.

RESUME

L'état d'équilibre des eaux de surface riches en carbone organique dissous (COD) ou aluminium, ne peut être complètement décrit à l'aide du pH et de l'alcalinité. Les principaux objectifs de cette thèse sont de déterminer les propriétés acido-basiques de la matière organique dissoute dans les précipitations et les solutions de sols et d'étudier l'influence de la situation géographique, du climat et de la végétation.

Une méthode analytique a été développée pour quantifier la contribution du COD à l'alcalinité, au bilan ionique et à l'acidité faible. La matière organique dissoute a aussi été séparée en acides hydrophobes et composés hydrophiles. Les résultats présentés proviennent de 111 précipitations hors et sous couvert forestier et 51 solutions de sol (20 et 70 cm), prélevées entre juin 1996 et mai 1997 pour 7 placettes du réseau RENECOFOR (réseau national de suivi à long terme des écosystèmes forestiers).

Les acides organiques dissous dans les précipitations sous couvert forestier sont caractérisés par une densité de fonctions acides moyenne de 6.7 (mesurée) ou 9.7 (totale) meq/g de C. Comme une relation linéaire existe entre la densité de charge (moyenne de 5.1 meq/g de C) et le pH, une estimation de la concentration en anions organiques peut être effectuée à partir du COD et du pH uniquement. La contribution des acides organiques à l'alcalinité des précipitations est de 2.3 meq/g de C. Les acides organiques dissous dans les précipitations sont plus faibles que ceux dissous dans les solutions de sols, les ruisseaux et les lacs, avec une densité de site similaire mais une proportion d'anions organiques non titrables et des constantes de dissociation plus faibles. Ceci est probablement dû à la présence moins importante d'acides hydrophiles dans les précipitations. Enfin, la nature de l'acidité (naturelle ou anthropique) des précipitations des 7 placettes peut être évaluée en comparant les concentrations en anions organiques et sulfates d'origine non marine.