

TH-FB 3

TH  
K2

E.N.S.A. de RENNES

Département : Productions Végétales

N° D'ORDRE : 81/8

SERIE : D

N° DE SERIE : 6

UNIVERSITE DE RENNES

Section Agronomie

**THESE**

*présentée devant :*

**L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE AGRONOMIQUE DE RENNES  
(EN ASSOCIATION AVEC L'UNIVERSITE DE RENNES I)**

*pour obtenir*

**LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR EN SCIENCES AGRONOMIQUES**

**Spécialité : Science du Sol-Hydrologie et Géochimie de la surface**

*par*

**Catherine GRIMALDI**

**ACQUISITION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE  
DE LA SOLUTION DU SOL  
EN FONCTION DES HORIZONS PEDOLOGIQUES**

**PERCOLATION AU LABORATOIRE D'UN SOL BRUN ACIDE FORESTIER  
SUR GRANITE (FOUGERES, MASSIF ARMORICAIN)**

---

Préparée dans le Laboratoire de Science du Sol de l'E.N.S.A. - I.N.R.A. - RENNES

---

Soutenue le 7 Octobre 1981 devant le Jury :

MM. A. RUELLAN  
G. BOURRIE  
C. CHEVERRY  
G. MARTIN  
G. PEDRO  
J. C. VEDY

PRESIDENT DU JURY  
RAPPORTEUR  
EXAMINATEURS

*Que tous ceux qui ont rendu possible  
la réalisation de ce travail  
soient ici chaleureusement remerciés.*

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

### PREMIERE PARTIE : CADRE DE L'EXPERIMENTATION

CHAPITRE 1 : Description du profil pédologique étudié

CHAPITRE 2 : Conduite des percolations

CHAPITRE 3 : Etat d'humidité des colonnes et approche de la circulation des solutions

### DEUXIEME PARTIE : RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE 1 : Caractérisation chimique générale des percolats

CHAPITRE 2 : Participation des horizons superficiels, micropodzol, ALE , à la solution du sol

CHAPITRE 3 : Participation des horizons profonds, EG, XTG, C, à la solution du sol

### TROISIEME PARTIE : DISCUSSION DES RESULTATS ET LEUR SIGNIFICATION

CHAPITRE 1 : Equilibres solutions-minéraux

CHAPITRE 2 : Comparaison entre les percolats et les eaux de source

### QUATRIEME PARTIE : ELEMENTS GENERAUX D'INTERPRETATION DES SOLUTIONS DE SOLS ACIDES

CHAPITRE 1 : Mesure et signification de l'alcalinité dans les solutions de sols acides

CHAPITRE 2 : Contribution à la mesure de l'acidité d'échange

## CONCLUSION

## INTRODUCTION

L'étude de la solution du sol est un moyen d'approche de *l'évolution actuelle des sols* et des mécanismes géochimiques responsables de cette évolution : l'eau n'est pas seulement le témoin passif des réactions géochimiques dans le sol; la nature et l'intensité de ces réactions dépendent aussi de la composition chimique de la solution, de son pouvoir d'agression envers la phase solide. La solution qui circule a, de plus, un rôle d'entraînement des substances minérales ou organiques, et *établit ainsi la continuité entre les différentes parties d'un profil.*

Nous nous proposons d'analyser la dynamique d'évolution d'un profil de sol, représentatif d'une grande partie des sols sur granite dans le Massif Armoricaïn, *par l'intermédiaire de la solution qui y circule.*

L'expérimentation réalisée dans ce travail doit permettre de séparer les différentes étapes de l'évolution de la solution du sol en fonction de la profondeur, *en isolant les différents horizons du profil.* Ceux-ci sont prélevés et mis en colonnes, dans la mesure du possible sans perturbation de leur structure, et soumis à des percolations.

Les résultats expérimentaux sont bien sûr dépendants, outre des conditions physiques du transfert dans les colonnes, de la nature de la solution qui percole : il s'agira donc de connaître, plus que le bilan brut des éléments mobilisés ou immobilisés dans chacun des horizons au cours des percolations, *les mécanismes d'acquisition de la composition chimique de la solution,* qui doivent permettre de prévoir le fonctionnement du sol dans tout le domaine de variabilité des eaux en conditions naturelles ou même dans le cas d'une intervention modifiant l'équilibre écologique du milieu.

Dans une première partie, nous présenterons le *cadre de l'étude* : description du profil de sol, mise en oeuvre du protocole de percolation, essai de caractérisation de la circulation des solutions dans les colonnes de percolation.

Dans une seconde partie, les interactions entre les horizons et la solution de percolation seront analysées en termes de *bilan*, c'est à dire en mettant en évidence des libérations de certains éléments ou au contraire des immobilisations, et en essayant de noter des évolutions parallèles ou disjointes.

Dans une troisième partie, nous confronterons ces relations de bilan aux hypothèses concernant la nature des minéraux susceptibles d'être hydrolysés ou précipités au cours des percolations. Ces hypothèses sont formulées à partir de *l'approche thermodynamique des équilibres réversibles* entre les minéraux et la solution.

*La comparaison des percolats avec des eaux de source* complètera cette étude en permettant un début d'extrapolation, à l'échelle des bassins versants, et au milieu naturel, de la dynamique d'évolution de l'eau qui circule dans le sol.

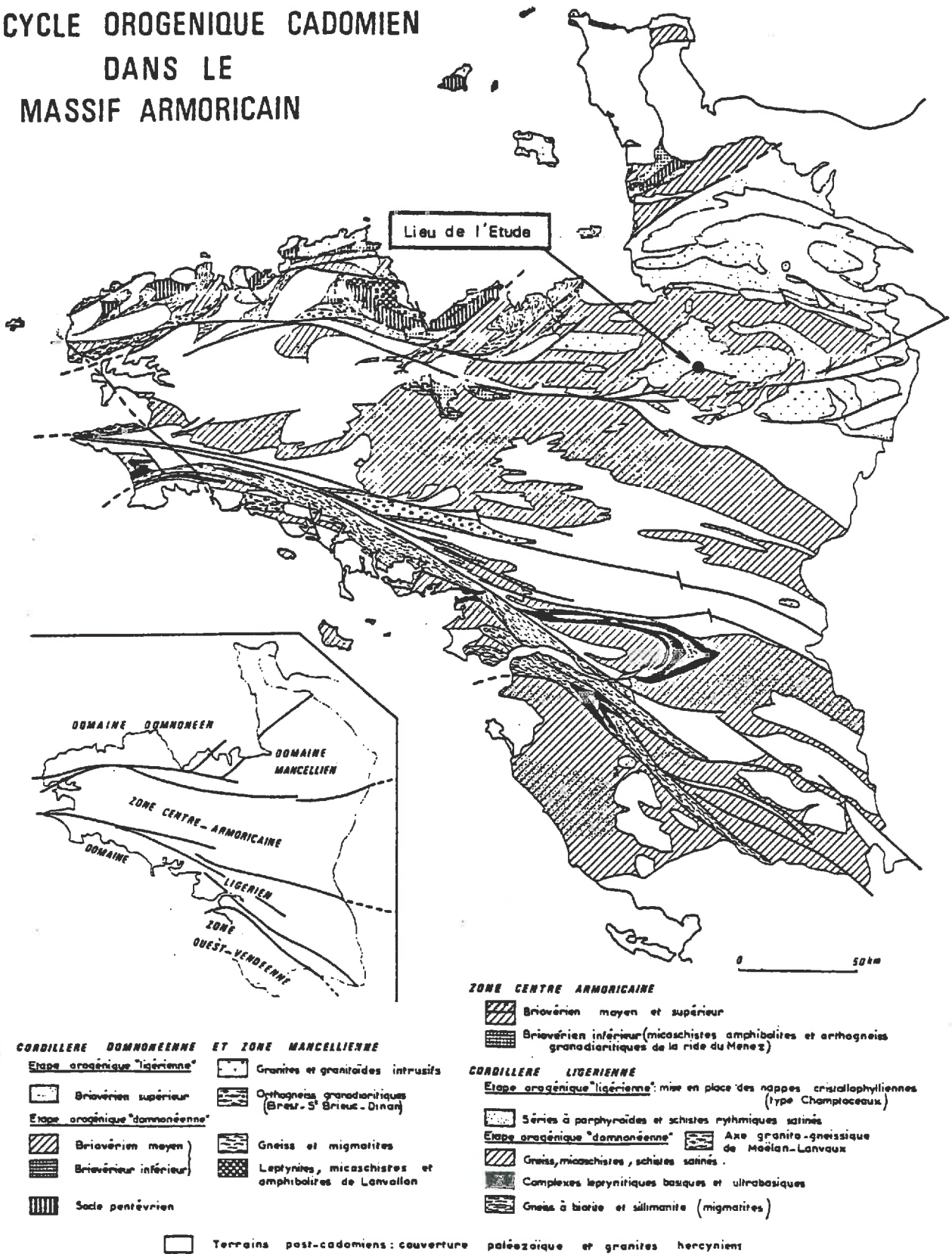
Dans une quatrième partie, nous nous intéresserons plus généralement aux notions d'*alcalinité* et d'*acidité*, pouvant être utilisées pour caractériser des solutions. Nous rappellerons leur méthode de mesure et leur signification, en insistant sur le cas particulier des eaux naturelles dans le domaine de la pédogenèse acide.

Nous essaierons d'appliquer cette réflexion à la *mesure de l'acidité d'échange d'un sol* à partir de la solution d'extraction du complexe adsorbant.

# **PREMIERE PARTIE :**

## **CADRE DE L' EXPERIMENTATION**

# LE BRIOVERIEN ET LE CYCLE OROGENIQUE CADOMIEN DANS LE MASSIF ARMORICAIN



Les grands domaines structuraux armoricains, d'après COGNE, 1972.

Figure 1 - Localisation de l'étude

## CHAPITRE 1

### DESCRIPTION DU PROFIL PEDOLOGIQUE ETUDIE

#### I CHOIX DU MATERIEL PEDOLOGIQUE D'ETUDE

L'étude expérimentale, présentée dans ce travail, concerne un profil pédologique situé dans la forêt de Fougères (Ille et Vilaine) à 50 km à l'Est de Rennes, en Bretagne (*fig.1*).

Cette forêt a été en effet choisie comme cadre d'études diverses visant à approfondir l'interprétation de la composition des eaux naturelles en milieu acide : quelques méthodes de recueil de la solution du sol y ont été mises en oeuvre (extraction à la presse à membrane (CHARPENTIER, 1979), prélèvement par bougies poreuses...).

Dans la forêt de Fougères a été réalisé par ailleurs un suivi régulier des eaux de sources.(BOURRIE et GRIMALDI, 1979 ; BOURRIE, 1981).

Le matériel pédologique soumis aux percolations en laboratoire provient d'un profil de sol situé à l'amont d'une source recueillie et analysée tout au long de l'année.

#### II PRESENTATION DU CADRE DE L'ETUDE

##### A.- CARACTERES CLIMATIQUES

La région où se situe la forêt de Fougères appartient au domaine Atlantique où les écarts saisonniers sont peu marqués et l'humidité forte.

TOUTAIN (1966) a rassemblé les données climatiques de Fougères (Ille et Vilaine) (*tab.1*) :

TABLEAU 1 - Quelques données climatiques à la station de Fougères (1891-1931)- d'après SANSON (1961).

température moyenne annuelle	10,3° C
température moyenne du mois le plus froid	3,9° C
température moyenne du mois le plus chaud	17,3° C
nombre de jours de gelée	environ 35
pluviosité moyenne annuelle	880 mm



## B - GEOLOGIE

La zone étudiée est entièrement sur granite (bordure du granite de Vire) surmonté d'une couverture limoneuse d'épaisseur très variable (0-2m).

Le granite de Vire fait partie du Massif de la Mancellia. Il s'agit (JONIN, 1973) d'une granodiorite grise : roche gris bleuté à grains moyens, constituée de feldspaths (principalement oligoclase), de micas (biotite parfois chloritisée) et de quartz en gros grains. On y rencontre fréquemment des filons de quartz (nombreux sont ceux de très petite taille) (TOUTAIN, 1966).

JONIN (1973) souligne la variabilité des proportions des différents minéraux du granite (*tab. 2*) :

TABLEAU 2 - Composition minéralogique du granite de Vire.

Analyses modales	Valeur la plus faible	Valeur la plus forte	Moyenne 11 analyses modales	Ecart-type
Quartz	27,5	31,5	29	1,6
Feldspath alcalin	7,5	28	17	7,3
Plagioclase (oligoclase-andésine)	29,5	42,5	36,5	4,3
Biotite	9	20	14	3,7
Cordiérite	Tr	7	1,5	2
Muscovite	Tr	3,5	1	1,1

## C - LE MILIEU FORESTIER

La forêt de Fougères se présente principalement comme une futaie de hêtres (*Fagus sylvatica*), mêlés parfois de chênes (*Quercus pedunculata*). Il existe très peu de végétation herbacée, du moins dans la zone étudiée : le houx (*Ilex aquifolium*) est l'espèce la plus fréquemment rencontrée.

Une cartographie des sols et une reconnaissance hydrologique dans la forêt de Fougères ont été réalisées par TOUTAIN (1966).

### III DESCRIPTION ET CARACTERISATION ANALYTIQUE DU PROFIL DE SOL

#### A - DESCRIPTION

##### 1 - Description macroscopique

- *Litière* épaisse et tassée, peu décomposée (principalement feuilles et bourgeons de hêtres).

- *Horizon 1 ; 0 à 5 cm* : horizon humifère noir (5 YR 3/3). Structure grumeleuse. Texture limono-sableuse où le sable est constitué de petits fragments de quartz. Racines fines. Limite sinueuse, nette, avec l'horizon sous-jacent.

- *Horizon 2 ; 5 à 9 cm* : couleur 5 YR 5/2 se présente plutôt en taches que comme un horizon continu. Structure massive. Texture limono-sableuse. Limite nette avec l'horizon sous-jacent.

- *Horizon 3 ; 9 à 20 cm* : horizon brun jaune 10 YR 6/6, avec des zones plus sombres 10 YR 5/4 et quelques petites taches 10 YR 6/3 ou 6/2. Structure polyédrique subanguleuse à sous-structure microgrumeleuse. Texture limono-sableuse. Racines fines et grosses avec chevelu. Limite peu nette, ondulée, avec l'horizon sous-jacent.

- *Horizon 4 ; 20 à 45 cm* : horizon gris 10 YR 6/2 (60% de la surface) et beige 7,5 YR 5/8 ou 6/8 (40 % de la surface). Structure polyédrique et sous-structure microgrumeleuse dans les zones beiges. Texture limono-sableuse. Rares cailloux de quartz. Racines fines et grosses. Limite peu nette, ondulée, avec l'horizon sous-jacent.

- *Horizon 5 ; 45 à 60 cm* : horizon gris 10 YR 6/2 (80% de la surface) (mais 10 YR 6/1 au coeur des plages plus claires) et beige 7,5 YR 5/8 (20 % de la surface). Structure massive (zones claires) ou polyédrique. Légère tendance lamellaire. Quelques revêtements peu abondants et très minces sur les faces des polyèdres. Texture sablo-limoneuse. Quelques cailloux de quartz. Racines grosses et fines, peu nombreuses. Limite distincte, ondulée, avec l'horizon sous-jacent.

- *Horizon 6 ; supérieur à 60 cm* : sable grossier dans une matrice plus fine. Matériau peu cohérent. Texture sablo-limoneuse. Quelques cailloux de granite relativement plus sain. Pas de racines. Couleurs 7,5 YR 6/4, 10 YR 6/1, 10 YR 6/4.

## 2 - Description microscopique

### *Fond matriciel*

#### a - Structure et porosité

Dans l'horizon 1, la matière organique se présente en agrégats de 0,1 à 0,5 mm de diamètre, en assemblage très lâche.

Dans l'horizon 2, la porosité ménagée entre les agrégats organo-minéraux (0,5 mm ou plus, de diamètre) diminue sensiblement.

Dans les horizons sous-jacents, cette porosité due à l'assemblage libre des agrégats élémentaires va disparaître progressivement tandis que se développe une structure polyédrique, de l'horizon 3 à l'horizon 5.

- dans l'horizon 3, on distingue des zones où les agrégats élémentaires, de très petite taille (0,05 mm), sont en assemblage libre et constituent une structure microgrumeleuse, et des zones où ces agrégats sont plus coalescents, définissant une sur-structure polyédrique.

- dans l'horizon 4, la structure est dans l'ensemble polyédrique et les polyèdres sont délimités entre eux par des fissures et des chenaux. On observe également quelques pores ronds, d'environ 0,05 mm de diamètre, occupés partiellement par des racines. La structure microgrumeleuse persiste seulement dans les chenaux assez larges.

- dans l'horizon 5, la structure est polyédrique, et, à la base de l'horizon, plus massive. La taille des polyèdres est environ de 5 cm. On observe également quelques zones, de l'ordre du  $\text{cm}^2$ , constituées de petits polyèdres (1 à 2 mm) ou d'agrégats fins (0,1 mm). Les vides sont des fissures ou des pores ronds (0,05 mm).

L'horizon 6 se distingue des horizons précédents puisqu'il s'agit de l'arène granitique altérée, plus ou moins désagrégée. L'espace poral est représenté par des fissures fines (0,2 mm) ou plus larges (de l'ordre du mm), et par des pores souvent de forme irrégulière (0,5 à 1 mm de large).

#### b - Granulométrie et minéralogie

##### . Le squelette

Dans les horizons de surface, les éléments du squelette sont essentiellement de la taille des limons grossiers, même si l'on observe quelques rares grains de la taille des sables fins dans l'horizon 1 et des sables grossiers dès l'horizon 2.

Le nombre et la taille des éléments grossiers va augmenter progressivement dans les horizons sous-jacents, et, dans l'horizon 6, des éléments mono ou polycristallins, de taille comprise entre 1 et 3 mm, occupent 40 à 50 % de la surface de la lame.

Parallèlement à cette évolution de la distribution granulométrique vers les fractions les plus grossières, l'abondance et la diversité des éléments du squelette augmentent avec la profondeur :

- les grains de quartz de forme arrondie, qui constituent l'essentiel de la fraction limoneuse (0,02 à 0,04 mm) dans les horizons de surface, deviennent de plus en plus nombreux au sein de cette même fraction.

Mais on observe également un enrichissement avec la profondeur en grains de quartz plus grossiers. Ces grains dont la taille est de 1 à 3 mm dans les horizons 5 et 6 sont plutôt de forme irrégulière;

- les autres minéraux rencontrés sont des feldspaths, principalement les plagioclases (parfois perthitiques), et les micas, muscovite et surtout biotite.

Dans les horizons 2 et 3, ils restent rares et seuls sont représentés la muscovite et les plagioclases séricitisés (taille variant entre 0,02 mm et 1 mm).

Leur nombre augmente en profondeur, dans les fractions limoneuses et sableuses.

Leur taille atteint parfois 3 à 5 mm dans les horizons 5 et 6.

Diverses figures d'altération sont observées, en particulier dans l'horizon 6 : séricitisation des plagioclases, présence dans les feldspaths de petits cristaux peu biréfringents pressentis comme de la kaolinite, exfoliation des cristaux de biotite...

#### . Le plasma

D'une manière générale, le plasma est peu abondant et faiblement biréfringent sur l'ensemble du profil.

Dans les horizons 1 et 2, il est opacifié par la matière organique.

Sa biréfringence augmente légèrement avec la profondeur.

Le plus souvent ce plasma ne présente pas d'orientation préférentielle (assemblage asépique); vers la base du profil apparaissent quelques orientations autour des grains du squelette (assemblage squelsépique).

#### *Traits pédologiques*

Dès l'horizon 2 et jusque dans l'horizon 6, la redistribution, du fer est nettement marquée. Elle s'observe sous différentes formes : accumulation d'oxydes de fer en taches localisées ou rubannées, coloration assez homogène de zones de quelques cm<sup>2</sup> (horizons 4 et 5), revêtements opacifiés par le fer (horizons 5 et 6)...

De rares revêtements d'argile apparaissent dans les horizons 5 et 6.

## PLANCHE I

Photo 1 Horizon 1

Structure microgrumeleuse:  
agrégats organiques en  
assemblage lâche

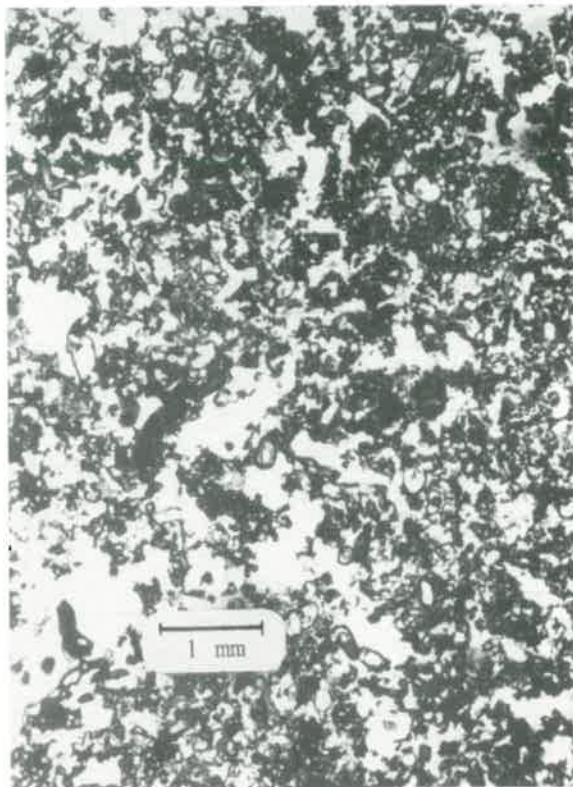
Photo 2 Horizon 2

Structure microgrumeleuse.

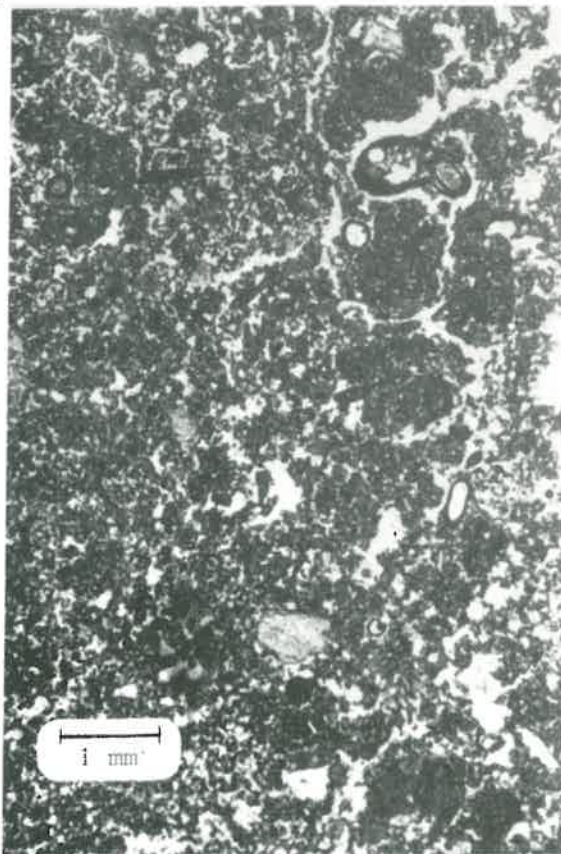
Photo 3 Horizon 3

Juxtaposition d'une structure  
microgrumeleuse où les agrégats  
sont en assemblage libre, et d'une  
surstructure polyédrique où les  
agrégats sont coalescents

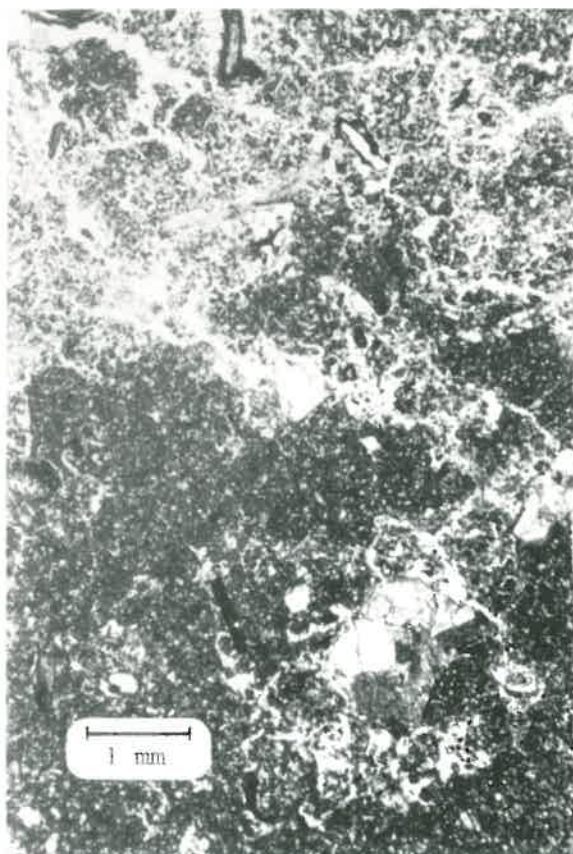
1



2



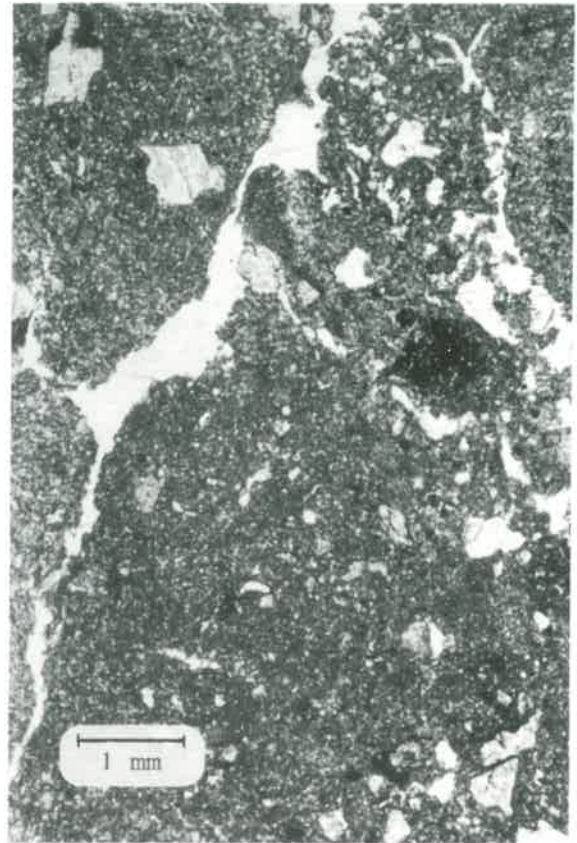
3



4



5



6



7



## PLANCHE II

Photo 4 - Horizon 4

Structure polyédrique  
associée à une structure  
microgrumeleuse dans des  
chenaux

Photo 5 - Horizon 5

Structure polyédrique  
à gros agrégats ou  
structure polyédrique  
plus fine

Photo 6 - Horizon 6  
arène altérée

Photo 7 Exfoliation d'une biotite  
dans l'horizon 6



## B - NOMENCLATURE DES HORIZONS

A partir des observations macroscopiques et microscopiques des différents horizons du profil, nous proposons l'appellation suivante pour chacun d'entre eux :

TABLEAU 3 : Nomenclature des horizons du profil

Horizon	Symbole
1	A <sub>1</sub>
2	A <sub>2</sub>
3	ALE
4	EG
5	XTG
6	C

Les deux premiers horizons seront souvent réunis dans ce travail sous le terme de *micropodzol*. Ils sont en effet caractéristiques d'une évolution podzolisante : présence d'un humus acide et d'un horizon A<sub>2</sub> lessivé. Mais ce dernier est peu décoloré, peu épais ou même discontinu.

Pour les trois horizons sous-jacents, nous avons choisi d'utiliser la nomenclature proposée par AUROUSSEAU et al (1978), qui rend compte des caractères intrinsèques de chaque horizon ou du processus lié à ces caractères, plus que de la position de cet horizon dans un profil donné.

Ainsi l'horizon 3 sera désigné par l'appellation ALE:

. AL, pour "aluminisation", car on y observe des agrégats de petite taille (0,05 mm); la stabilité de la structure finement microgrumeleuse qu'ils définissent est liée à l'adsorption des complexes organo-métalliques, en particulier ceux formés avec l'aluminium (BRUCKERT et SELINO, 1978).

Les valeurs élevées de l'aluminium échangeable et la reconnaissance de vermiculite hydroxyalumineuse lors de l'analyse minéralogique de la fraction argileuse par diffraction des RX, confirmeront le rôle important de l'aluminium dans cet horizon.

. E, pour "éluviation", car on n'a observé aucun revêtement argileux, et les minéraux facilement altérables n'apparaissent pas empâtés dans leurs produits d'altération.

Classiquement cet horizon serait considéré comme un A<sub>2</sub> de sol brun lessivé ou comme un (B) de sol brun acide.

L'horizon 4 est un horizon EG, présentant des caractères d'éluviation (E) et d'hydromorphie (G). Dans la nomenclature classique, il serait symbolisé par A<sub>2g</sub> ou (B)<sub>g</sub>.

La structure, polyédrique à massive, de l'horizon 5, la présence de revêtements argileux sont représentées par la dénomination XT de cet horizon, et l'hydromorphie par la lettre G. Dans la nomenclature classique, il s'agit d'un B<sub>tg</sub>.

Ces trois types d'horizons ont été caractérisés de façon détaillée par F. ROUSSEL (1980) lors de l'étude d'une toposéquence sur schistes, dans le Massif Armoricaïn.

L'horizon C est constitué par l'arène granitique altérée.

#### C - DONNES ANALYTIQUES

##### 1 - Granulométrie

TABLEAU 4 - Analyse granulométrique

	Argile	Limons Fins	Limons Grossiers	Sables Fins	Sables Grossiers	Matière Organique
A <sub>2</sub> du micro-podzol	12,3	26,8	40,0	9,3	11,6	-
ALE	9,2	27,6	43,7	9,7	9,8	3,5
EG	11,6	27,2	41,9	8,0	11,3	1,6
XTG	10,5	19,6	33,2	10,7	26,0	1,3
C	4,9	9,5	8,9	9,0	67,7	0,95

Les courbes granulométriques cumulées (*fig.2*) mettent en évidence :

- . l'homogénéité granulométrique des trois premières couches de sol, matériaux appartenant à la classe des limons;
- . la richesse en sables grossiers de l'horizon le plus profond;
- . le mélange de limons et de sables grossiers dans l'horizon XTG.

##### 2 - Mesures de densités, porosités

Les définitions des concepts utilisés dans ce paragraphe (densités, porosités) figurent dans le tableau 5.

TABLEAU 5 : Définitions des différents types de densités et de porosités pouvant caractériser un échantillon de sol

Soit un échantillon de sol, de masse sèche  $M_s$ , de volume total  $V_t$  somme d'un volume de solide  $V_s$  et d'un volume de vide  $V_v$ .

$\rho_w$  est la masse volumique de l'eau.

. densité de solide 
$$\gamma_s = \frac{M_s}{V_s} \times \frac{1}{\rho_w}$$

. densité sèche totale 
$$\gamma_d = \frac{M_s}{V_t} \times \frac{1}{\rho_w}$$

. densité sèche d'agglomérat même expression que  $\gamma_d$ , à l'échelle de l'agglomérat.

$V_v$  peut se décomposer en un volume de vides texturaux  $V_{vt}$  et un volume de vides structuraux  $V_{vs}$ .

Soit  $V_a$  la part du volume susceptible d'être représentée par les agglomérats seuls dans l'échantillon.

. porosité totale 
$$n = \frac{V_v}{V_t} = 1 - \frac{V_s}{V_t} = 1 - \frac{\gamma_d}{\gamma_s}$$

. porosité structurale 
$$n_s = \frac{V_{vs}}{V_t} = 1 - \frac{V_a}{V_t} = 1 - \frac{\gamma_d}{\gamma_d^a}$$

. porosité texturale 
$$n_t = \frac{V_{vt}}{V_t} = n - n_s = \gamma_d \left( \frac{1}{\gamma_d^a} - \frac{1}{\gamma_s} \right)$$

(exprimée par rapport au volume total  $V_t$ )

$$n_t = \frac{V_{vt}}{V_a} = 1 - \frac{\gamma_d^a}{\gamma_s}$$

(exprimée par rapport au volume des agglomérats seuls)

Pour chaque horizon du profil du sol (excepté l'humus et l'horizon C), trois types de mesures de densité ont été effectués :

- . mesure de  $\gamma_s$ , densité de solide, avec un pycnomètre à eau,
- . mesure de  $\gamma_d$ , densité sèche totale, avec un densitomètre à membrane,
- . mesure de  $\gamma_d^a$ , densité sèche d'agglomérat (dont la taille est comprise entre 2 et 3 mm), par la méthode au pétrole proposée par MONNIER et al (1973).

A partir de ces mesures de densité, on peut caractériser de manière quantitative l'espace poral de chaque horizon, en distinguant deux systèmes de porosité :

- les échantillons, dont on a mesuré la densité sèche totale  $\gamma_d$ , ont un volume suffisamment important (de l'ordre de 500 cm<sup>3</sup>) pour qu'ils englobent les fissures ou autres pores délimitant les agrégats, et les chenaux d'origine biologique, c'est à dire l'ensemble des pores qui constituent un système de porosité qualifié de "structural" par MONNIER et al (1973) et STENGEL(1979);

- au contraire, sauf peut-être en ce qui concerne les horizons A<sub>2</sub> et ALE, la taille des agglomérats est suffisamment petite pour que l'essentiel des pores de type structural en soit éliminé. Il ne subsiste que les pores ménagés par l'assemblage des constituants élémentaires qui constituent un autre système de porosité appelé "textural" par les mêmes auteurs.

Pour les horizons A<sub>2</sub> et ALE toutefois, un agglomérat, fabriqué artificiellement, représente sans doute déjà un assemblage d'agrégats car la taille de ceux-ci est autour de 0,5 mm (horizon A<sub>2</sub>) et 0,05 mm (horizon ALE) : la porosité de ces agrégats est donc vraisemblablement surestimée par la mesure sur agglomérats.

Le tableau 6 rassemble les différentes valeurs de densités et de porosités obtenues pour les horizons considérés :

TABLEAU 6 : densités et porosités des horizons du profil

Horizons	$\gamma_s$	$\gamma_d$	$\gamma_d^a$	porosité totale %	porosité structurale %	porosité texturale %	
						/ $V_t$	/ $V_a$
A <sub>2</sub> 8cm	2,40	0,95	1,32	60	28	32	45
ALE 20cm	2,55	1,11	1,45	56	23	33	43
EG 30cm	2,60	1,22	1,55	53	21	32	40
XTG 45cm	2,65	1,31	1,55	51	16	35	42

Sur la figure 3, on a représenté les volumes du solide, des vides texturaux et des vides structuraux pour un même volume total de sol.

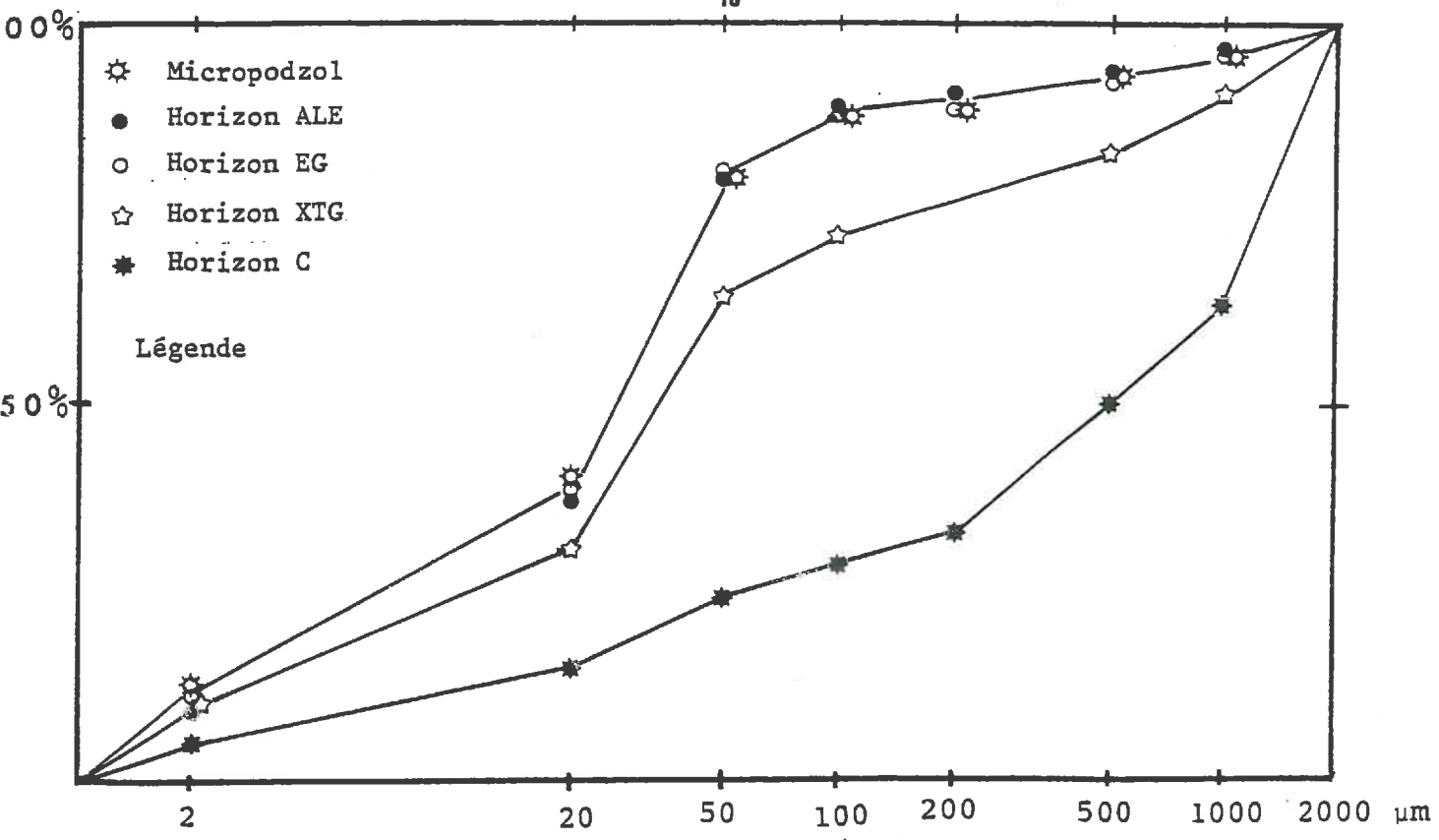


Figure 2 - Courbe granulométrique cumulative des différents horizons du profil

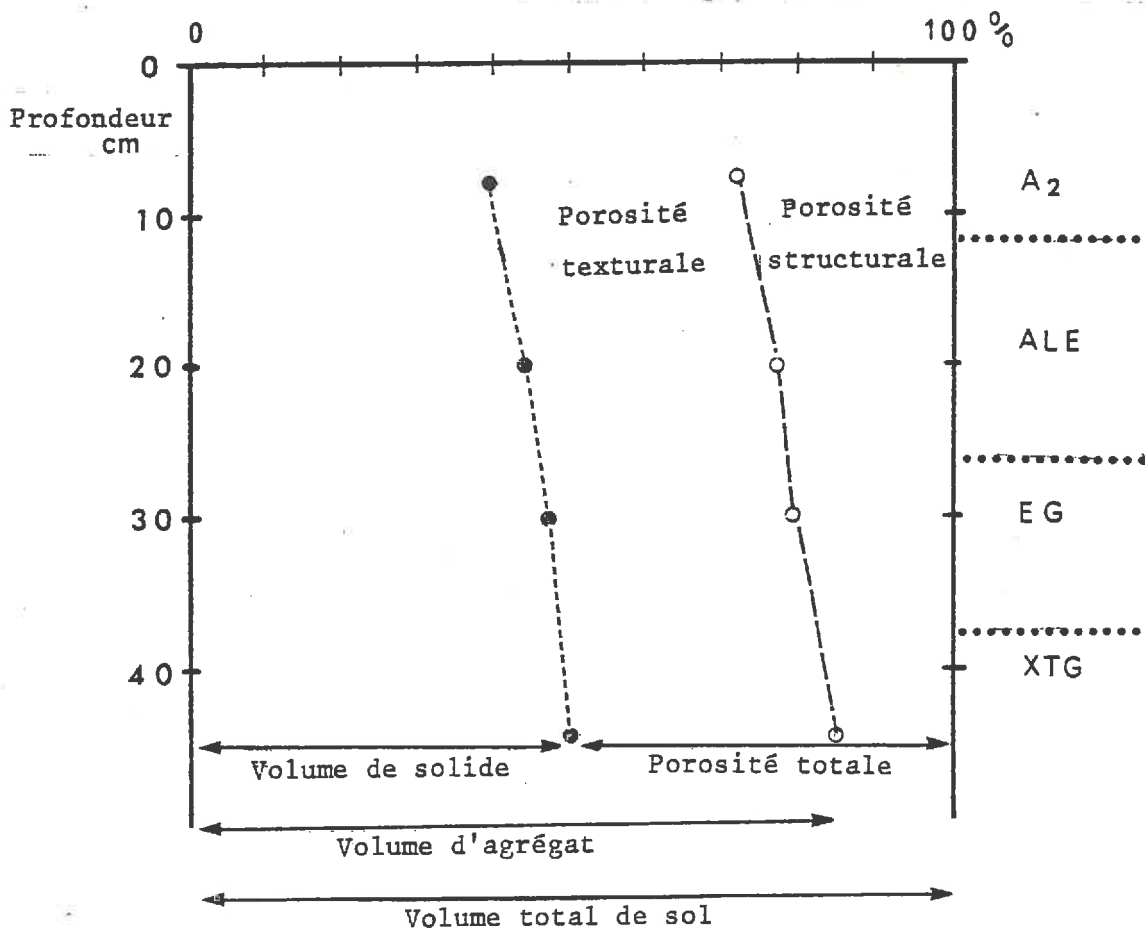


Figure 3 - Part des volumes de vides texturaux et structuraux, et du volume de solide, pour un même volume total de sol, dans les

a - On observe que la densité de solide  $\gamma_s$  augmente avec la profondeur: ceci est au moins dû à la diminution de la teneur<sup>s</sup> en matière organique, surtout importante entre l'horizon A<sub>2</sub> et l'horizon ALE.

b - La porosité totale diminue avec la profondeur. Il s'agit principalement de la porosité structurale qui diminue, d'autant que sa mesure est, rappelons-le, vraisemblablement sous-estimée dans les horizons A<sub>2</sub> et ALE.

Cette observation est en accord avec l'évolution de la structure avec la profondeur : essentiellement microgrumeleuse dans les horizons A<sub>2</sub> et ALE, avec des agrégats disposés généralement en assemblage lâche, la structure devient polyédrique dans l'horizon EG et même à tendance massive dans l'horizon XTG.

c - La porosité texturale, calculée par rapport à un même volume total de sol, varie peu dans les trente premiers centimètres ou augmente dans l'horizon XTG. Par contre, la porosité texturale, ramenée au volume des agglomérats seulement, semble globalement diminuer avec la profondeur (*tab.6*). A moins que cette diminution ne soit explicable entièrement par une surestimation de la porosité texturale dans les horizons A<sub>2</sub> et ALE (cf ci-dessus), l'assemblage textural des particules élémentaires serait donc plus serré en profondeur, principalement dans l'horizon EG, que dans les horizons de surface.

### 3 - Détermination minéralogique, par diffraction des RX, de la fraction inférieure à 2 $\mu\text{m}$ (*fig. 4*)

On observe pour tous les horizons analysés (ALE, EG, XTG et C) la présence de quartz, kaolinite, argiles micacées, minéraux à 14Å.

- *quartz* : les raies caractéristiques du quartz sont visibles à 4,26 Å et 3,35 Å.

- *kaolinite* : pour les lames d'argile saturées au magnésium, les diagrammes de RX montrent les réflexions 001 (7,2 Å) et 002 (3,57 Å) de la kaolinite. La raie à 7,2 Å paraît peu affectée par le chauffage à 350 °C et 450 °C des lames traitées au KCl. Elle disparaît par contre, après chauffage à 550 °C.

- *argiles micacées* : la présence des argiles micacées se manifeste par des pics à 10 Å, 5 Å et 3,35 Å.

- *minéraux à 14 Å* : pour les lames d'argile saturées au magnésium, on observe la série des raies à 14,4 Å, 7,2 Å, 4,77 Å et 3,57 Å.

Au test de gonflement par saturation à l'éthylène glycol et après traitement par KCl des lames d'argile, la raie à 14,4 Å reste stable : on ne détecte donc ni smectite, ni vermiculite au sens strict, ni montmorillonite dans les échantillons.

Par contre le chauffage à 350 °C provoque une fermeture partielle vers un écartement interfoliaire de 10 Å : ce comportement est celui de *minéraux intergrades* (compte tenu de la pédogénèse acide, vraisemblablement des *vermiculites hydroxyalumineuses*).

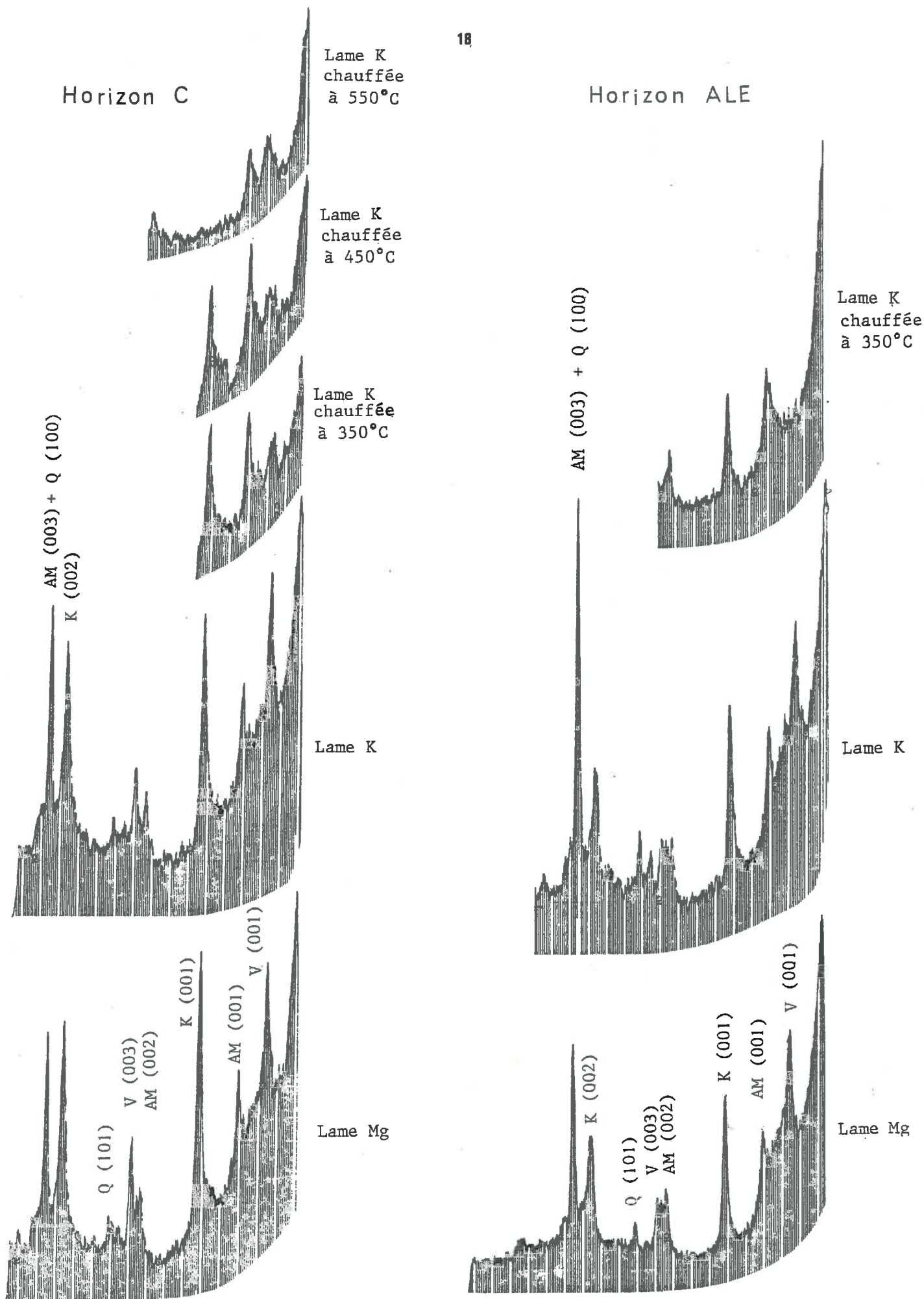


Figure 4 - Comparaison des diagrammes des RX de la fraction inférieure à 2 µm d'un horizon limoneux ALE et de l'arène granitique altérée

A 550 °C un pic à 14,4 Å semble subsister dans certains horizons (au moins ALE et XTG); il témoignerait de la présence de *chlorite*. Dans les horizons les plus profonds (EG, XTG, C), on note, après chauffage à 550 °C la persistance d'une bande autour de 12 Å, ce qui manifeste la présence d'*interstratifiés* (vermiculites-intergrades peut-être...).

De l'horizon ALE à l'arène altérée, on constate une nette diminution de la teneur relative en quartz; inversement la kaolinite et les minéraux à 14 Å sont plus abondants.

#### 4 - Analyses totales

La teneur en SiO<sub>2</sub> augmente nettement de l'arène altérée à l'horizon limoneux, alors que la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminue fortement. Les autres éléments diminuent également (tab.7).

L'analyse totale du granite de Vire figurant dans le tableau 7 ne représente pas nécessairement de façon rigoureuse la roche mère du profil étudié : en effet d'après JONIN (1973), la composition de ce granite est assez variable (tab.2).

TABLEAU 7 : analyses totales du granite, de l'arène altérée et de l'horizon EG limoneux.

	granite de Vire (JONIN 1973)	arène altérée	horizon EG limoneux
SiO <sub>2</sub>	68,1 %	66,75 %	79,80 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,1 %	16,06 %	9,26 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6 %	5,38 %	3,25 %
MgO	1,6 %	1,61 %	0,56 %
CaO	1,6 %	0,21 %	0,27 %
Na <sub>2</sub> O	3,2 %	2,14 %	1,24 %
K <sub>2</sub> O	3,9 %	4,26 %	2,25 %
TiO <sub>2</sub>	0,6 %	-	-
MnO	0,05 %	-	-
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,00 %	-	-
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,13 %	-	-
TOTAL	99,90 %	96,40 %	96,63 %



## 5 - Matière organique

TABLEAU 8 : Carbone total et azote total

	C %	N %	C/N
Al du micropodzol	5,9	0,216	27
ALE	2,0	0,062	32
EG	0,9	0,044	21
XTG	0,7	0,037	19
C	0,5	0,026	19

Le rapport C/N est élevé sur tout le profil et le taux de matière organique est encore notable en dessous de 60 cm de profondeur (*tab. 4*) (horizon C, environ 1 % de matière organique).

## 6 - pH, complexe adsorbant

Les bases échangeables ont été dosées après extraction par l'acétate d'ammonium, donc en milieu tamponné à pH 7.

L'acidité d'échange a été mesurée (cf 4ème partie, chapitre 2) après extraction par le chlorure de potassium selon la méthode proposée par ESPIAU et PEYRONNEL (1976). L'aluminium total a été analysé dans cette solution d'extraction, par absorption atomique.

Selon ESPIAU et PEYRONNEL (1977), la somme des bases échangeables est peu différente selon que l'on utilise la méthode à l'acétate d'ammonium ou au chlorure de potassium. En conséquence, la somme des cations échangeables (bases échangeables plus acidité d'échange) a été calculée à partir des données obtenues respectivement avec chacune de ces méthodes. L'erreur est d'autant plus négligeable que l'acidité d'échange représente un fort pourcentage de cette somme.

Les principales observations sont, en résumé du tableau 9 :

- le pH est acide tout au long du profil.
- l'acidité d'échange est élevée, surtout en surface et représente un fort pourcentage de la somme des cations échangeables.

*Conclusion*

Ce type de sol est représentatif d'un grand nombre de sols sur granite dans le Massif Armoricaïn : sols bruns acides, faiblement lessivés, où se développe fréquemment l'hydromorphie en profondeur.

L'humus très acide, en surface, et le phénomène de micropodzolisation sont observés principalement sous couvert forestier.

Horizon	pH eau	pH KCl	Bases échangeables meq / 100 g					Acidité d'échange A meq/100g	Aluminium échangeable mmole /100g	T <sub>eff</sub> = S+A	Taux d'acidité d'échange $\frac{A}{T_{eff}} \times 100$
			Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	S				
			Extraction par NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO pH 7								
A <sub>2</sub> du micro-podzol	4,1	3,2	0,089	0,284	0,3	0,38	1,1	8,2	1,76	9,3	88
ALE	4,4	4,4	0,067	0,163	0,2	0,07	0,5	6,0	1,24	6,5	92
EG	4,4	4,5	0,228	0,166	0,4	0,46	1,3	3,3	0,72	4,6	72
XIG	4,5	4,3	0,108	0,120	0,3	0,20	0,7	3,6	0,79	4,3	84
C	5,1	4,1	0,028	0,072	0,2	0,14	0,4	3,7	0,77	4,1	90

TABLEAU 9 : pH, capacité d'échange

## CHAPITRE 2

### CONDUITE DES PERCOLATIONS

#### I COLONNES DE PERCOLATION

##### A - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Une colonne de percolation est constituée d'un cylindre de chlorure de polyvinyle opaque, dont le diamètre intérieur est 7,6 cm et la hauteur environ 20 cm.

Ce cylindre est emboîté dans un "système de filtration" (modèle SARTORIUS) (*fig.5*). Les trois éléments (récipient supérieur, grille de filtration, récipient inférieur) peuvent être dissociés; sinon l'ensemble forme un système hermétique.

La solution de percolation est apportée directement au sommet de la colonne, en goutte à goutte (réglage du débit à l'aide d'une pince de Mohr) en étant répartie au mieux, manuellement, sur toute la surface. La lenteur de cet apport (40 ml en un quart d'heure environ, soit 3,5 ml par cm<sup>2</sup> et par heure) permet d'éviter généralement la formation d'une lame d'eau en surface et de minimiser l'écoulement préférentiel le long des parois du cylindre.

A la base de la colonne, après passage à travers un filtre de 5 µm de diamètre des pores, la solution s'écoule librement dans le récipient collecteur, sans qu'aucun dispositif de dépression ne soit utilisé.

Tout cet appareillage est inerte chimiquement (PVC et polycarbonate).

L'opacité du PVC empêche un développement intempestif d'algues dans la colonne de sol.

Au laboratoire, la colonne de percolation est placée à l'ombre, à la température ambiante de la pièce.

##### B - COLONNES DE SOL

###### 1 - Méthode de prélèvement

Chaque horizon, ou éventuellement groupe d'horizons du profil, a été mis en colonne sur le terrain de la manière suivante : le cylindre de PVC est enfoncé verticalement dans le sol, en évitant dans la mesure du possible d'ébranler et de déstructurer le matériau prélevé. On dégage ensuite la terre autour de la colonne et on découpe la tranche de sol au ras de la base inférieure du cylindre.

###### 2 - Nature des horizons prélevés et nomenclature des colonnes

La nomenclature des colonnes résulte des horizons qu'elles contiennent (*tab.10*).

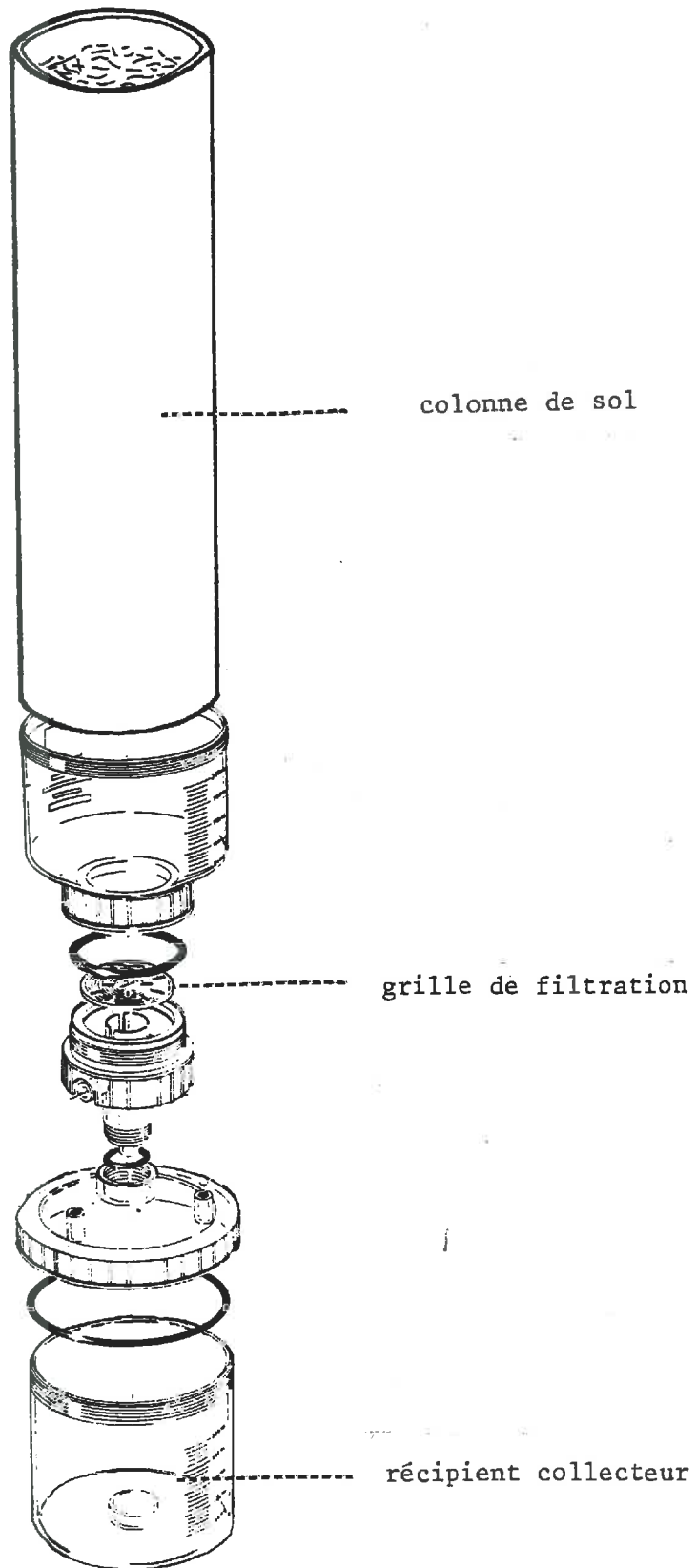


Figure 5 - Colonne de percolation

Pour chaque horizon, les colonnes sont généralement réalisées en 2 ou 3 exemplaires.

TABLEAU 10 : Correspondance entre la dénomination des horizons et celle des colonnes.

Horizons	Colonnes	
	1er type d'expérimentation	2ème type d'expérimentation
Micropodzol.	M	
Micropodzol + ALE	MA	MA'
EG	E	E'
XTG	X	X'
C	C	

## II LES DEUX TYPES D'EXPERIMENTATION

### A - PREMIER TYPE D'EXPERIMENTATION : HORIZONS PERCOLES INDEPENDAMMENT DES AUTRES

Schéma de percolation (*fig.6*) : La solution de percolation est apportée sur chaque colonne par fractions de 40 ml tous les trois jours. A titre de comparaison, ce volume d'eau percolé correspondrait à une pluviosité moyenne d'environ 1100 mm/an, un peu supérieure donc à la pluviosité dans la forêt de Fougères (880 mm/an).

*Les premiers apports sont de l'eau distillée.*

Lorsque la solution recueillie sous la colonne après ces premiers apports représente un volume suffisant, soit environ 120 ml par colonne, une partie de ce percolat est prélevée pour être analysée. Le reste du volume est complété à 120 ml par colonne avec de l'eau distillée et recyclé sur la colonne. A chaque " cycle élémentaire de percolation ", ce schéma expérimental se répète.

*Ce premier type d'expérimentation consiste donc en un recyclage partiel de la solution du sol, accompagné d'une dilution systématique, avant chaque passage, de cette solution.*

*Chaque type de colonne est percolé indépendamment des autres.*

L'idée initiale justifiant ce premier type d'expérimentation était d'étudier la contribution propre de chaque horizon à la solution du sol, en recyclant cette solution et en prolongeant ainsi son temps de transfert dans l'horizon. Cependant, le choix de conserver tout au long de l'expérimentation le même volume de percolation est incompatible avec la nécessité de prélever un volume non négligeable (environ 50 ml), pour analyser la solution, entre ses passages successifs sur l'horizon. D'où la dilution systématique de la solution avant son recyclage sur la colonne.

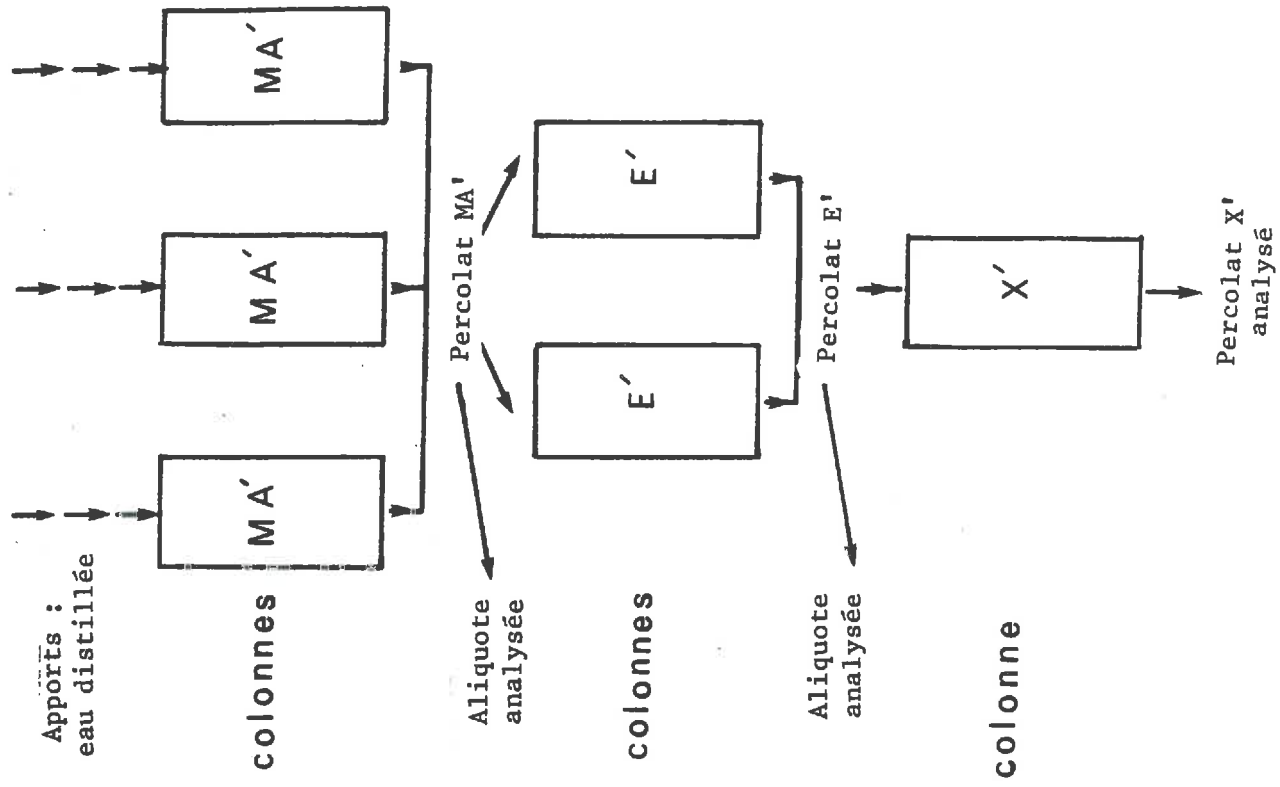


Figure 7 - Schéma du protocole expérimental  
DEUXIEME TYPE D'EXPERIMENTATION

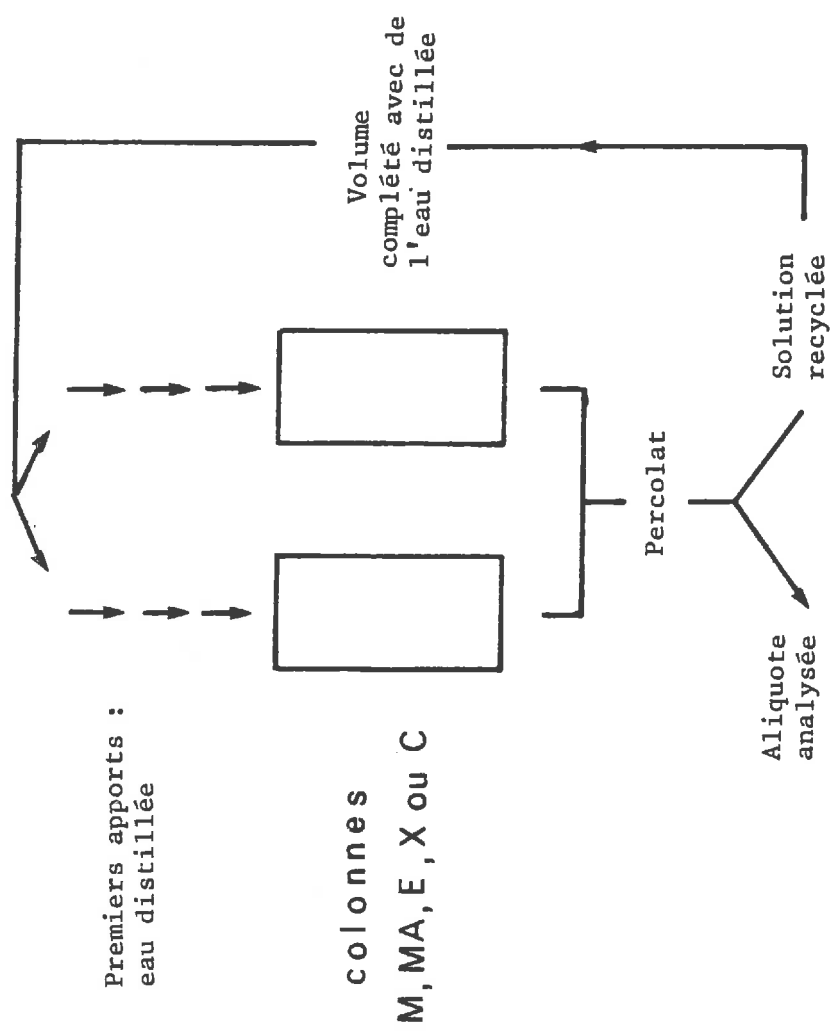


Figure 6 - Schéma du protocole expérimental  
PREMIER TYPE D'EXPERIMENTATION

## B - DEUXIEME TYPE D'EXPERIMENTATION : RECONSTITUTION DE LA SUCCESSION DES HORIZONS DANS LE PROFIL

Schéma de percolation (*fig.7*) : Les percolats issus des 3 colonnes MA' sont destinés à être apportés sur les 2 colonnes E' de l'horizon sous-jacent EG. On réengage ainsi environ les 2/3 du volume total recueilli. Le volume restant est utilisé pour l'analyse chimique.

Les colonnes MA' ont donc été percolées seulement par de l'eau distillée, par fractions de 40 ml tous les 3 jours.

Les deux colonnes E' reçoivent la solution issue des colonnes MA' par fractions de 40 ml tous les 3 jours. Le percolat ayant traversé cet horizon EG est réengagé pour moitié environ sur la colonne de l'horizon sous-jacent XTG. Le volume restant est utilisé pour l'analyse.

Enfin la colonne X' reçoit la solution issue des colonnes E'. Pour cette colonne cependant, du fait de sa tendance au colmatage, le volume de chaque apport a été ramené à 20 ml tous les 3 jours.

La décroissance du nombre des répliques, des trois colonnes MA', aux deux colonnes E' et à la colonne X', permet, tout en respectant la contrainte d'un volume suffisant utilisé pour les analyses, d'éviter la dilution d'un percolat avant son passage sur l'horizon sous-jacent.

*Ce deuxième type d'expérimentation permet donc de reconstituer l'infiltration d'une même solution (eau distillée apportée en surface) à travers successivement chacun des horizons du profil.*

## III ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PERCOLATS

Aussitôt après le prélèvement de l'aliquote destinée aux analyses chimiques, quelques ml sont extraits et préparés en vue du dosage de l'aluminium : filtration sur une membrane de 0,025  $\mu\text{m}$  de diamètre des pores sous pression d'azote N 48, puis acidification avec une goutte d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  Suprapur environ 9 N pour la conservation de l'aluminium dissous. Après mesure du pH, le reste de l'aliquote est filtré par dépression sur une membrane de 0,45  $\mu\text{m}$  de diamètre de pores.

La plupart des analyses ont été effectuées au laboratoire de Science du Sol de l'INRA à Rennes : les méthodes utilisées font l'objet d'une note technique détaillée (REGEARD, 1979).

- La mesure de l'alcalinité est une titration potentiométrique de la solution par un acide fort.

- Les cations majeurs  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  sont dosés par émission et absorption atomique de flamme.

- La silice et les anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{NO}_3^-$  sont dosés par spectrophotométrie.

L'aluminium a été dosé par absorption atomique sans flamme avec atomisation dans un four graphite; partiellement :

- . au laboratoire de Géochimie des eaux de l'Université de Paris VII.
- . au laboratoire d'analyses de l'Institut de Géologie de Strasbourg.
- . au laboratoire d'analyses des Sols de l'INRA à Arras.

## CHAPITRE 3

# ETAT D'HUMIDITE DES COLONNES ET APPROCHE DE LA CIRCULATION DES SOLUTIONS

## Introduction

Au moment de leur prélèvement, et au cours de l'expérimentation, les monolithes de sol sont à des humidités qui correspondent à un état de *non saturation* (tab.11 et 12).

Lorsqu'un percolat est apporté au sommet de la colonne, le gradient de potentiel hydraulique (potentiels capillaire et gravitaire) qui en résulte, provoque le mouvement en profondeur de la solution du sol. Ce mouvement dans un sol naturel non saturé, est *peu prévisible*. Interviennent sans doute différents modes de transfert étudiés généralement à partir de milieux poreux artificiels, homogènes et isotropes.

Ainsi, il est envisageable que, dans certaines colonnes,

- . une partie du percolat apporté s'écoule assez rapidement en profondeur par des voies préférentielles (fissures, trous de racines);
- . au contraire, simultanément, dans les pores les plus fins ou peu accessibles, l'eau la plus ancienne peut être "poussée" par les couches d'eau plus superficielles, et s'écoule de ce fait à la base de la colonne;
- . enfin, la solution d'apport et la solution préexistante dans la colonne sont susceptibles de se mélanger partiellement lors des étapes d'infiltration (par dispersion mécanique surtout), et lors des périodes d'équilibre entre deux percolations (par diffusion moléculaire).

Ainsi la complexité probable du mode de transfert ne permet pas de connaître a priori *la signification des solutions recueillies à la base des colonnes* :

Les percolats sont-ils représentatifs de la solution contenue dans tout l'espace poral ou bien seulement de la solution circulant dans les pores les plus grossiers?

Au bout de combien de temps et dans quelle proportion, chaque solution apportée participe-t-elle aux percolats recueillis ultérieurement?...

Sans pouvoir répondre de manière précise à ces questions, nous présenterons dans un premier temps, *quelques observations et mesures simples relatives aux conditions de percolation dans les colonnes* : il s'agit d'une part, de mesures de teneurs en eau, au moment du prélèvement des monolithes de sol et à la fin de l'expérimentation, et d'autre part, de mesures de la vitesse d'écoulement du percolat à la base des colonnes après l'apport d'une solution en surface.

Puis des informations plus précises sur la circulation de la solution percolante dans les colonnes et la part de son mélange avec la solution déjà contenue dans le sol ont été recherchées par *l'utilisation du Tritium,  $^3\text{H}$ , comme traceur du transfert du fluide vecteur*.



## I MESURES DE TENEUR EN EAU DANS LES COLONNES DE SOL

## A - RESULTATS

1 - Mesures de teneur en eau au moment du prélèvement des monolithes de sol (tab.11).

TABLEAU 11 : Teneurs en eau pondérales au moment du prélèvement des colonnes de sol.

Horizon	1ère série d'expérimentation	2ème série d'expérimentation
A <sub>1</sub> du micropodzol	-	60 % (janvier)
A <sub>2</sub> du micropodzol	-	32 % (janvier)
ALE	24 % (juillet)	33 % (janvier)
EG	19 % (juillet)	34 % (janvier)
XTG	18 % (juillet)	25 % (janvier)
C	20 % (janvier)	

2 - Mesures de teneur en eau dans les colonnes de sol détruites à la fin de l'expérimentation (tab.12, 13, 14).

Ces mesures ont été effectuées sur trois colonnes MA', E' et X', trois jours après le dernier apport, intervalle de temps laissé entre chaque percolation au cours de l'expérimentation.

## a - Colonne MA'

TABLEAU 12 : Teneurs en eau pondérales dans une colonne MA' à la fin de l'expérimentation.

Localisation par rapport à la hauteur de la colonne	Localisation par rapport à la section de la colonne	Teneur en eau pondérale
Sommet (A <sub>2</sub> du micropodzol)	Centre	37 %
Milieu (ALE)	Centre	39 %
Base (ALE)	Centre	37 %
	Bord	48 %
	Intermédiaire	46 %

Motte prélevée dans l'horizon A<sub>2</sub> du micropodzol :

- . partie centrale : 33 %
- . partie périphérique: 44 %

Motte prélevée au sommet de l'ALE :

- . partie centrale : 41 %
- . partie périphérique: 45 %

## b - Colonne E'

TABLEAU 13 : Teneurs en eau pondérales dans une colonne E' à la fin de l'expérimentation.

Localisation par rapport à la hauteur de la colonne	Localisation par rapport à la section de la colonne	Teneur en eau pondérale
Sommet	Centre	28 %
	Bord	27 %
Milieu	Centre	29 %
	Bord	28 %
Base	Centre	29 %
	Bord	32 %

## c - Colonne X'

TABLEAU 14 : Teneurs en eau pondérales dans une colonne X' à la fin de l'expérimentation.

Localisation par rapport à la hauteur de la colonne	Localisation par rapport à la section de la colonne	Teneur en eau pondérale
Sommet	Centre	32 %
Milieu	Centré	27 %
	Bord	23 %
Base	Centre	22 %
	Bord	20 %

## B - INTERPRETATION

## 1 - Volume de solution contenue dans les colonnes

D'après les pesées des colonnes, à l'état humide, au début et à la fin de l'expérimentation, et d'après les mesures de teneurs en eau pondérales dont on dispose, on a pu estimer le volume de solution contenue dans certains monolithes de sol (*tab.15*)

TABLEAU 15 : Volume de solution contenue dans les colonnes.

Colonnes	Début de l'expérimentation		Fin de l'expérimentation
	1er type d'expér.	2ème type d'expér.	
MA - MA'	-	280 ml	330 ml
E - E'	250 ml	370 ml	310 ml
X - X'	260 ml	340 ml	240 ml
C	170 ml	-	230 ml

2 - Comparaison entre l'état d'humidité des colonnes au moment du prélèvement des monolithes de sol et à la fin de l'expérimentation

Pour certaines colonnes, à la fin de l'expérimentation, les valeurs de teneurs en eau sont nettement supérieures à celles mesurées au moment du prélèvement des monolithes de sol (*tab. 11, 12, 13, 14*).

On a alors observé que les tout premiers volumes de solution apportée n'entraînaient pas l'écoulement de volumes équivalents de percolats à la base de ces colonnes.

Très vite cependant, après deux ou trois fractions de 40 ml apportées, un régime régulier s'instaure où le volume de percolat recueilli est sensiblement égal au volume de solution apportée.

On peut donc considérer que les valeurs de teneurs en eau mesurées à la fin de l'expérimentation représentent, dans les mêmes conditions (c'est à dire 3 jours après chaque apport de solution en surface), l'état d'humidité des colonnes tout au long de l'expérimentation.

3 - Hétérogénéité de l'état d'humidité des colonnes après ressuyage

On constate (*tab. 12, 13, 14*) pour les colonnes MA' et E', une humidité plus forte à la base de la colonne, en particulier dans sa partie périphérique. Ce léger engorgement provient sans doute de la forme du récipient visible sur la figure 5, dans lequel est emboîtée la colonne de percolation; au centre de la colonne, la solution s'écoule à l'air libre alors que sur les bords, un peu de terre a pu suffire à colmater partiellement l'espace entre la colonne et le récipient, ce qui ralentit l'écoulement.

Par contre la colonne X', pour laquelle une lame d'eau a tendance à se former en surface au moment des apports de solution, reste nettement plus humide au sommet de la colonne qu'à sa base, même après trois jours de ressuyage. Ceci provient peut-être de la variation de texture dans la colonne entre le sommet de l'horizon surtout limoneux et la base de l'horizon plus riche en sable grossier donc plus filtrant.

4 - Part de la porosité occupée par la solution dans les colonnes après ressuyage

Les valeurs de teneurs en eau rapportées à un même volume de sol, à la fin de l'expérimentation, ont été comparées aux volumes des vides (*fig. 8*), dans chaque horizon, calculés à partir des mesures de densité déjà présentées dans le chapitre 1.

- pour la colonne MA', le volume d'eau contenu dans l'horizon A<sub>2</sub> du micropodzol et dans l'horizon ALE est supérieur au volume des pores texturaux de ces mêmes horizons : une partie au moins de l'espace poral structural reste donc saturée alors que le ressuyage est achevé. Remarquons par ailleurs que les fortes teneurs en eau observées à la base du cylindre, dans sa partie périphérique, correspondent à une saturation totale de la porosité.

- pour les colonnes E' et X', le volume d'eau contenu dans les monolithes du sol est égal ou inférieur au volume des pores texturaux des horizons considérés. Cependant ceci ne signifie pas que seule la porosité texturale reste remplie d'eau entre deux périodes d'infiltration : en effet trois jours après l'apport d'une solution en surface, l'équilibre du potentiel de l'eau entre les pores de différentes tailles n'est vraisemblablement pas atteint; le centre des mottes de plusieurs centimètres de diamètre est dans un état d'humidité moindre que les

périphérie en contact avec les voies principales de circulation de la solution.

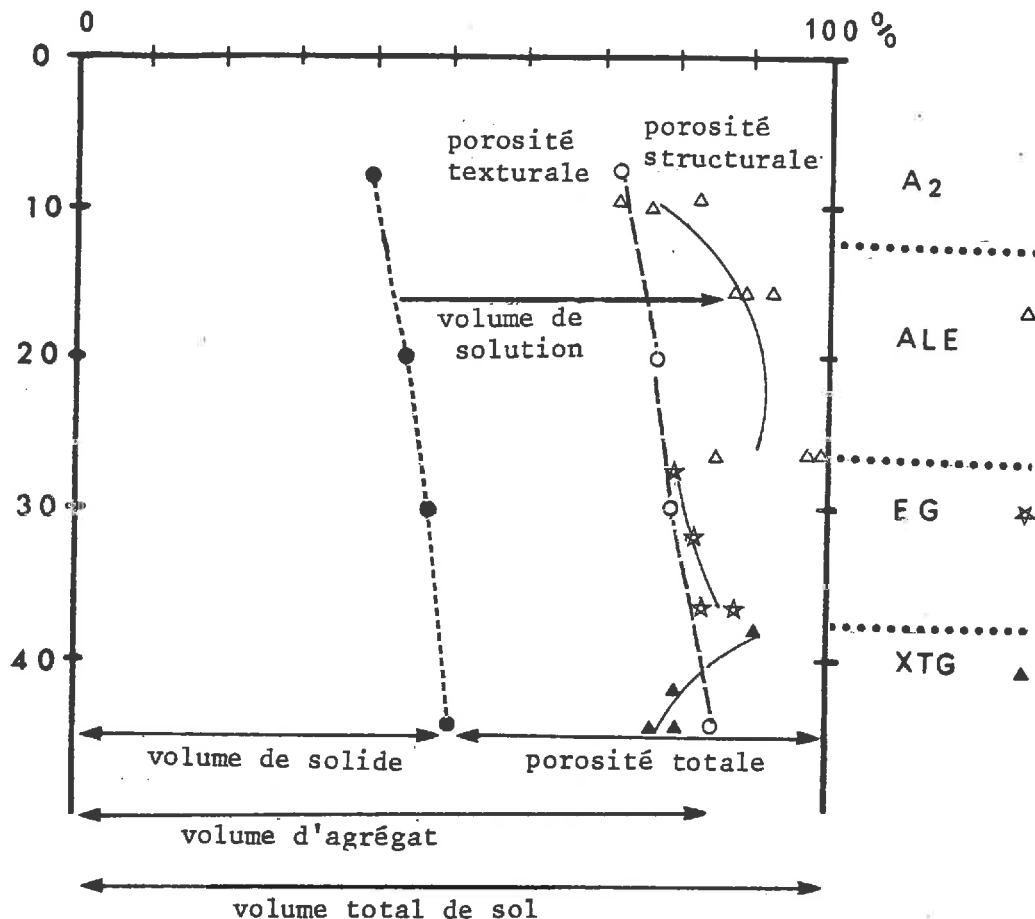


Figure 8 - Comparaison de l'état d'humidité de quelques colonnes avec les volumes de vides texturaux et structuraux des horizons correspondants

Les différences de rétention d'eau entre les colonnes, après le ressuyage, peuvent s'expliquer par la nature de la porosité structurale observée au microscope optique (chapitre I):

. Les horizons A<sub>2</sub> du micropodzol et ALE sont constitués d'agrégats de petite taille (0,05 mm à quelques mm) en assemblage libre ou partiellement coalescents. La porosité inter-agrégats ou structurale représente donc une porosité assez fine régulièrement répartie, susceptible de jouer un rôle important dans la rétention de l'eau.

. Dans les horizons EG et surtout XTG, la porosité structurale est surtout représentée par les fissures délimitant des agrégats polyédriques (la taille de ces agrégats est de quelques centimètres) et par des pores ronds empruntés parfois par les racines. Ce type d'espace poral doit permettre une infiltration rapide des solutions mais participe peu à leur rétention.

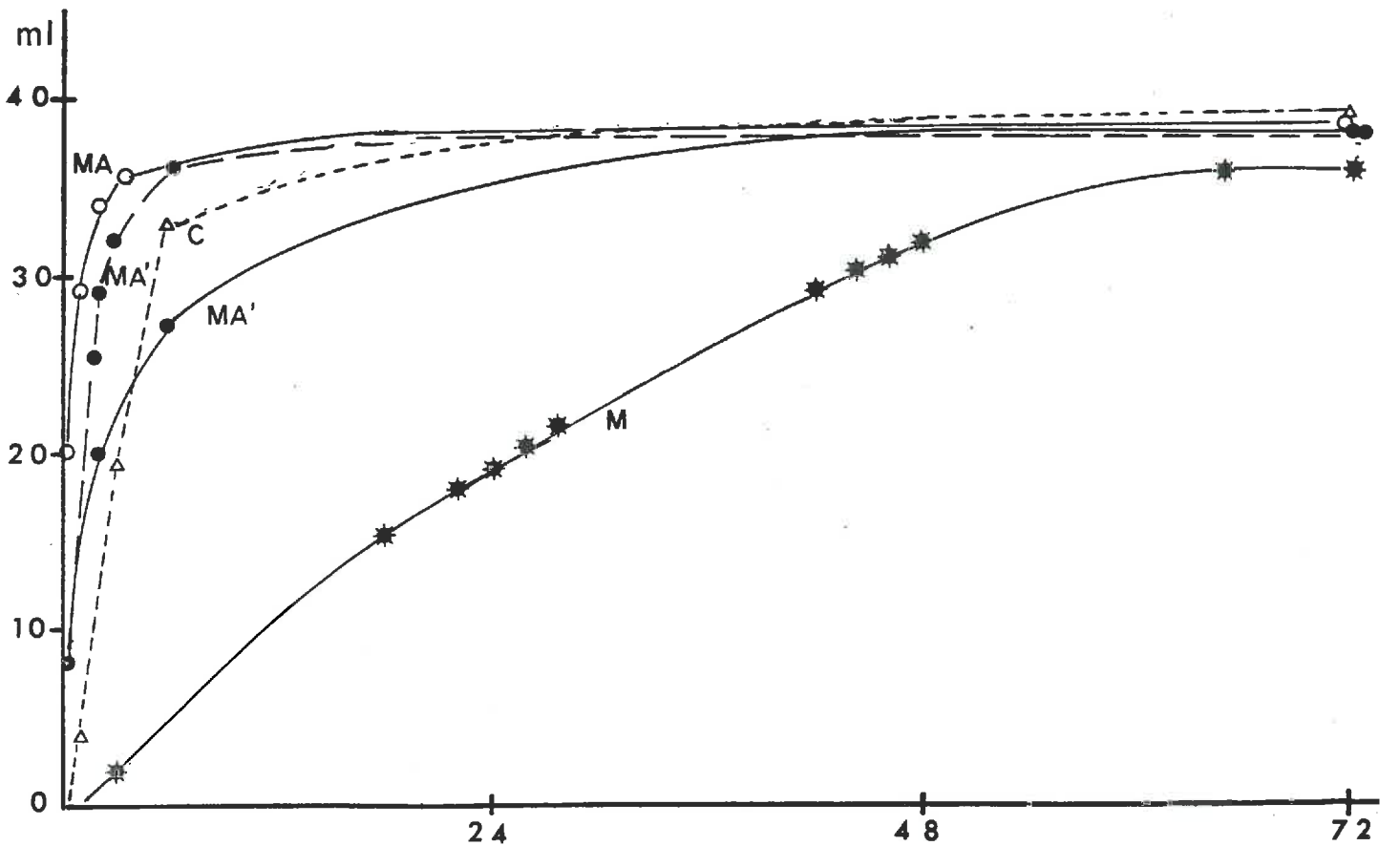
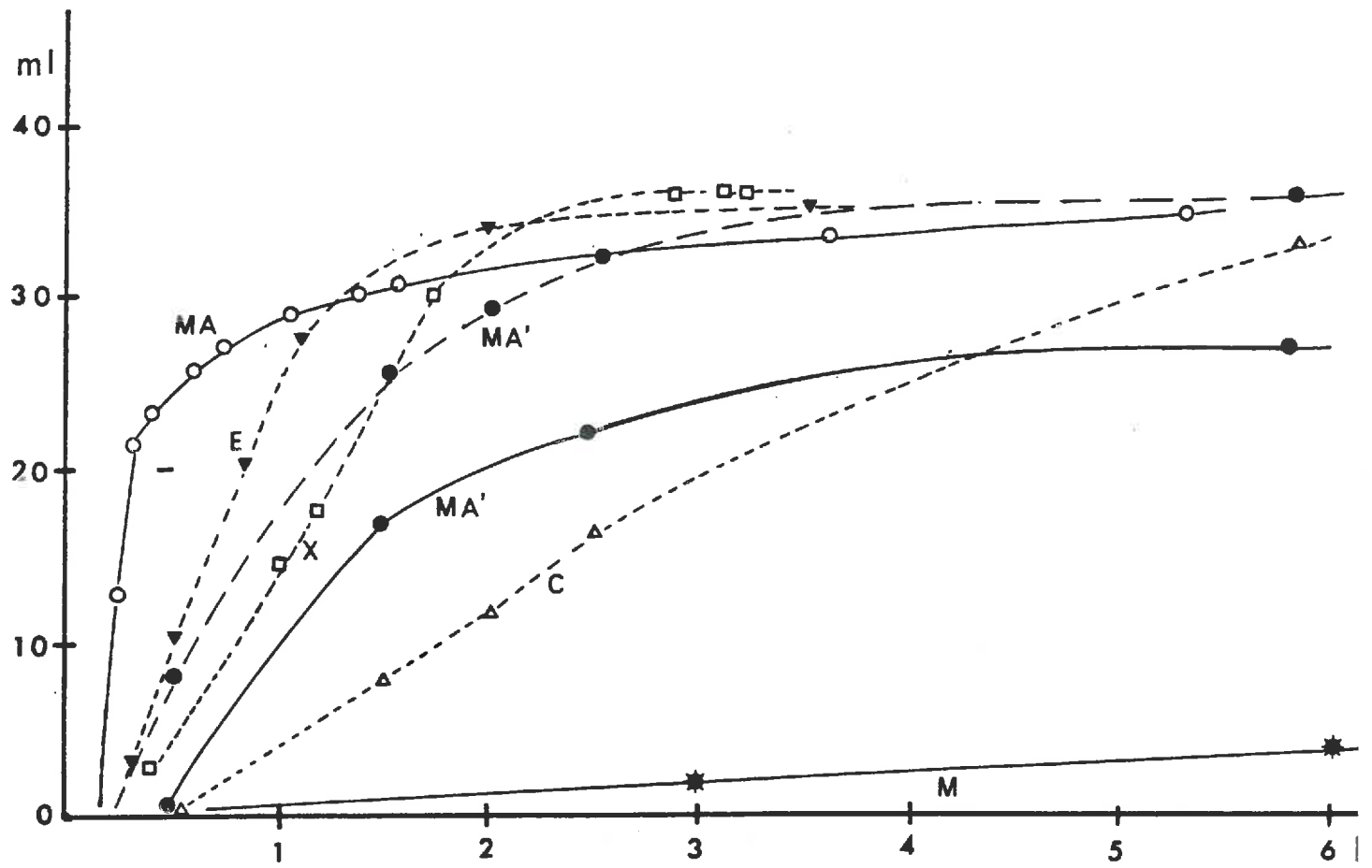


Figure 9 - Vitesse d'écoulement des percolats, pour quelques colonnes après l'apport d'une solution en surface

## II VITESSE D'ÉCOULEMENT DES PERCOLATS A LA BASE DES COLONNES

On constate sur la figure 9, à partir des quelques mesures réalisées, que pour la plupart des colonnes, l'écoulement du percolat débute rapidement après l'apport d'une solution en surface.

La vitesse de l'écoulement est ensuite variable :

. La colonne contenant le micropodzol se distingue nettement des autres colonnes par un recueil très progressif du percolat : moins d'1 ml par heure.

. Pour les autres colonnes, un volume important du percolat s'écoule rapidement : les 3/4 du volume final sont recueillis entre 1 heure et 4 heures pour 5 colonnes sur 6 (fig.9). Le reste du volume percolé peut-être obtenu après des temps d'écoulement beaucoup plus longs (24 h à 48 h).

Dans le micropodzol, la matière organique au sommet de la colonne se comporte sans doute comme une éponge qui retient tout d'abord la solution apportée, et ne la libère que progressivement. Il est possible aussi que l'horizon A<sub>2</sub> constitue un niveau imperméable où l'eau s'infiltré très lentement, créant un engorgement au niveau de l'humus.

Rappelons que l'humus présente, dans le sol en place, des caractères d'hydromorphie.

Lorsque la vitesse d'écoulement du percolat à la base des colonnes est rapide, on peut envisager l'existence de voies de circulation préférentielles. En fait l'interprétation à partir de ces seules données est difficile : si le sol est très humide, les couches d'eau les plus profondes peuvent également s'écouler rapidement sous la pression du volume de solution apportée en surface.

## III TRAÇAGE DU TRANSFERT DE LA SOLUTION PERCOLANTE PAR LE TRITIUM

(1)

### A - CONDUITE DE L'EXPERIMENTATION

1 - L'expérimentation succède aux cycles de percolation orientés vers l'étude géochimique, c'est à dire lorsque le régime hydrique des colonnes a atteint un certain "rythme" de circulation : tout apport d'un volume de solution en surface a pour conséquence l'écoulement d'un volume équivalent à la base des colonnes.

2 - Les conditions d'apport de la solution tritiée sont identiques à celles respectées tout au long des cycles précédents de percolation. En particulier, la fréquence de l'apport et les volumes apportés restent les mêmes : tous les trois jours, 40 ml pour chacune des colonnes, excepté la colonne contenant l'horizon XTG qui reçoit seulement 20 ml du fait de sa tendance au colmatage.

3 - L'expérimentation a été réalisée sur 5 colonnes : deux colonnes MA', une colonne E', une colonne X' et une colonne C.

---

(1) Les mesures de l'activité du tritium ont été réalisées au laboratoire de Science du Sol du Centre National de Recherche Agronomique (Versailles).

4 - Le premier apport est de l'eau tritiée, les dix apports suivants sont de l'eau distillée.

## B - RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Les courbes de sortie du Tritium sont très différentes selon les colonnes (*fig.10*).

1 - Pour la colonne C contenant l'arène altérée, on observe un seul pic qui restitue pratiquement tout le signal d'entrée au cours de l'expérimentation.

Le percolat le plus concentré en Tritium est seulement 7 fois plus dilué que le signal d'entrée.

La circulation de la solution a les caractéristiques d'une circulation dans un milieu isotrope sans écoulement préférentiel (il s'agit ici d'un sable grossier); la vitesse de transfert est assez rapide; les phénomènes de convection et de dispersion hydrodynamique étalent peu la sortie du Tritium dans le temps.

2 - Pour la colonne X' par contre, contenant l'horizon immédiatement supérieur où le matériau est un mélange de limon et de sable, les percolats recueillis successivement montrent une augmentation lente et progressive de la concentration en Tritium.

Au cours de l'expérimentation, seulement un quart du signal d'entrée est restitué.

Il s'agit ici d'un matériau relativement compact et imperméable on a pu observer sa tendance au colmatage au cours de l'expérimentation. Le Tritium diffuse dans la microporosité et ne ressort que lentement. Si l'expérimentation avait été poussée, on aurait sans doute constaté un phénomène de "tailing" (queue d'élution) important.

3 - Pour la colonne d'horizon E' utilisée dans cette expérimentation, le traçage de la solution par le Tritium met en évidence une circulation préférentielle qui restitue 27 % du signal d'entrée dès le premier percolat recueilli. (Une répétition a été effectuée à l'aide de Chlore 36 : 29 % du signal d'entrée a été recueilli dans le premier percolat).

4 - Deux répliques de colonnes MA' contenant le micropodzol et l'horizon ALE superposés montrent des courbes de sorties du Tritium sensiblement différentes: la teneur en Tritium du premier percolat exprime que pour l'une des répliques, l'écoulement de la solution initiale à la base de la colonne n'est pas influencé par l'apport d'eau marquée, mais que, pour l'autre réplique, un léger mélange de ces deux types d'eau se produit.

Puis dans les deux cas, on observe un premier pic peu accentué (le percolat le plus concentré en Tritium est environ 20 fois plus dilué que le signal d'entrée), suivi d'une sortie assez homogène.

Le premier pic témoigne d'une circulation rapide dans une porosité assez grossière.

Le "tailing" s'explique sans doute par une circulation plus lente et des phénomènes de diffusion au niveau d'une porosité plus fine.

Enfin, il faut peut-être rapprocher ces deux vitesses de circulation de la présence dans la colonne de deux horizons superposés, l'horizon supérieur humifère étant capable de retenir l'eau plus longtemps.

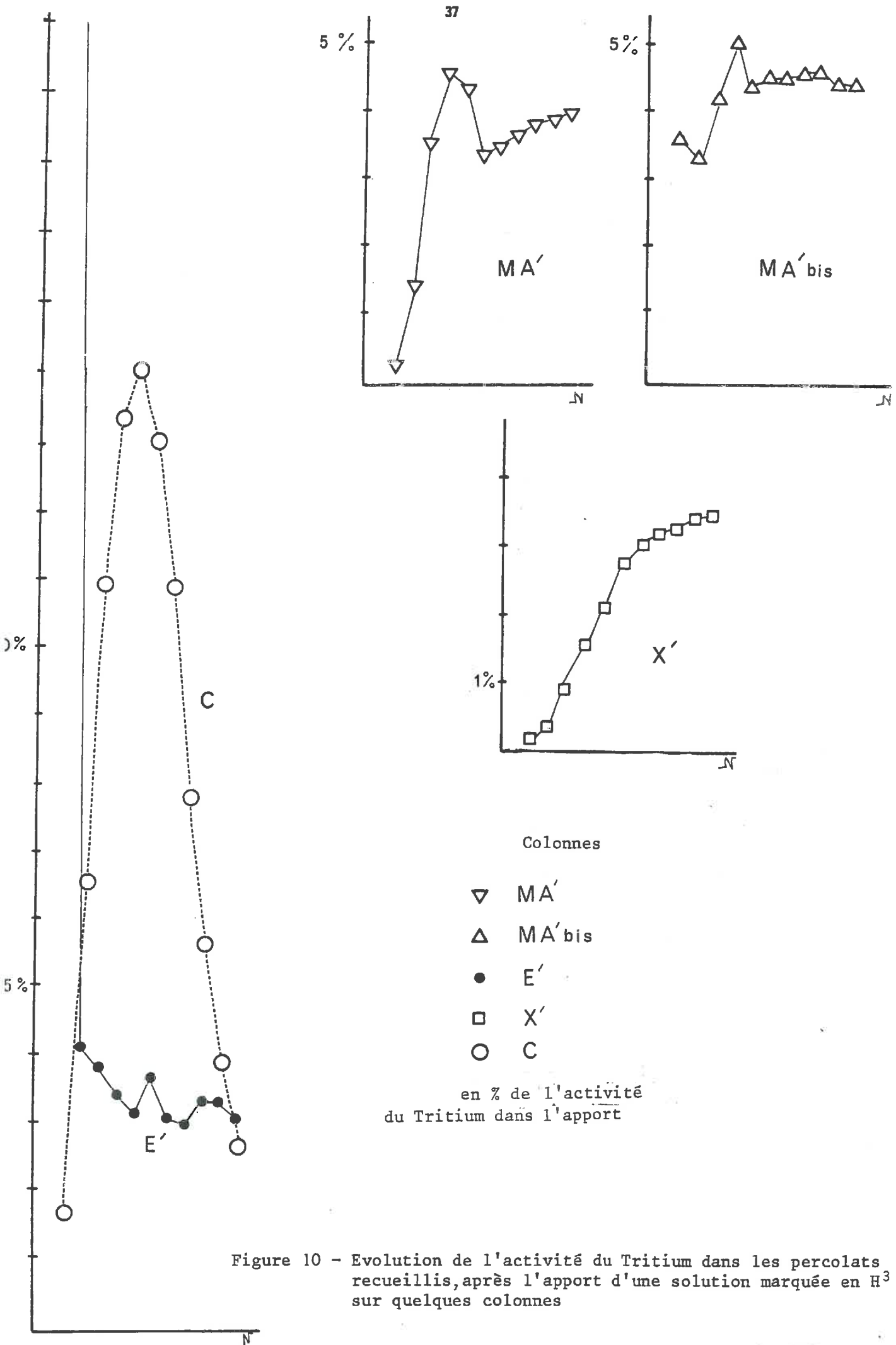


Figure 10 - Evolution de l'activité du Tritium dans les percolats recueillis, après l'apport d'une solution marquée en  $H^3$  sur quelques colonnes



*Conclusion*

Le traçage par le Tritium du transfert du fluide vecteur dans chaque type de colonne apporte quelques indications sur la signification des percolats recueillis au cours de l'expérimentation :

. le mélange de la solution percolante avec la solution contenue dans la porosité fonctionnelle de l'arène est rapidement réalisé;

. à l'opposé, l'influence d'une solution apportée sur la colonne contenant l'horizon XTG apparaît très progressivement dans les percolats recueillis.

Autrement dit, la solution participant au transfert dans la colonne d'arène est rapidement renouvelée alors que le temps de résidence moyen est plus élevé dans la colonne X'.

Les colonnes MA' semblent avoir un comportement intermédiaire.

Cette étude a révélé l'importance accidentelle de la circulation préférentielle dans l'une des colonnes E'.

Elle a pu également mettre en évidence la différence de comportement entre les deux répliques MA' et MA' bis des mêmes horizons.

## **DEUXIEME PARTIE :**

### **RESULTATS EXPERIMENTAUX**

## CHAPITRE 1

## CARACTERISATION CHIMIQUE GENERALE

## DES PERCOLATS

## I PRESENTATION GENERALE DES SOLUTIONS ISSUES DES DIFFERENTS HORIZONS

Sur les figures 11 à 18, pour chaque type de colonne et chaque série de percolation, on a représenté :

- *les concentrations* de chaque élément dans les percolats *recueillis successivement*.

- *les quantités* de chaque élément dans *l'ensemble des percolats recueillis*, ainsi que dans *l'ensemble des solutions apportées*.

Le premier mode de représentation est la figuration des données directes de l'analyse des différents percolats, rassemblées par ailleurs en annexe.

Il permet de comparer l'évolution des concentrations des divers éléments en solution au cours des percolations, de noter des comportements parallèles ou disjoints, dans chaque type de colonne et entre elles.

Le deuxième mode de représentation a pour but principalement de visualiser, pour chaque type de colonne et pour chaque série de percolations, la part respective de chaque élément en solution.

Il ne permet par contre pas, à partir de la comparaison des quantités d'éléments recueillis, de déduire une hiérarchie dans l'intensité de leur libération, au cours des percolations, entre les différents horizons.

En effet certaines conditions, dont dépendent ces quantités recueillies, sont variables selon les colonnes. Il s'agit en particulier :

. du volume de la solution initialement contenue dans la colonne, déjà chargée en éléments,

. du mode de transfert de la solution percolante favorisant ou non le renouvellement rapide de la solution initiale,

. des quantités éliminées à chaque passage pour les analyses, dans le premier type d'expérimentation ("recyclage partiel")...

De même, pour chaque type de colonne, les quantités recueillies et apportées ne peuvent être directement mises en rapport, pour plusieurs raisons :

- . il existe un décalage dans le temps entre l'apport de solutions et leur influence sur la composition chimique des percolats recueillis;
- . les éléments initialement en solution dans les colonnes constituent une forte part des quantités recueillies et ne dépendent pas des apports;
- . pour le premier type d'expérimentation ("recyclage partiel"), la différence entre les quantités recueillies et apportées dépend également des quantités éliminées pour l'analyse des percolats...

A partir de l'observation de ces figures, en s'attachant à l'évolution de la composition chimique des percolats recueillis successivement et à l'ordre d'abondance des différents éléments dissous, (en particulier dans la première expérimentation où chaque type de colonne est percolé indépendamment des autres), on a divisé l'étude des percolats en fonction de deux groupes d'horizons :

- . les horizons "superficiels" où les phases solides sont organiques et minérales : micropodzol (colonne M), micropodzol plus horizon ALE (colonne MA et MA');
- . les horizons "profonds", où les phases solides sont essentiellement minérales : horizon EG (colonnes E et E'), horizon XTG (colonnes X et X'), horizon C (colonne C).

#### 1 - Evolution de la composition chimique des percolats sous l'effet des apports d'eau distillée, dans le premier type d'expérimentation

- pour les colonnes d'horizons profonds, l'effet de la dilution systématique des percolats avant leur recyclage est prédominant : la plupart des concentrations des éléments diminue au cours des percolations;

- par contre cet effet est moins net pour les colonnes d'horizons superficiels. On observe des comportements très disparates entre les ions : malgré les apports d'eau distillée, quelques espèces chimiques (K, Al, NO<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>...) voient leur concentration augmenter fortement dans certaines colonnes.

Parfois les ions sont en quantité croissante au cours des premiers cycles puis décroissante (Cl...).

#### 2 - Ordre d'abondance des éléments dans les percolats issus des différents horizons.

D'une façon générale, le sodium et le chlorure sont les ions qui dominent dans les percolats.

Parmi les cations, à côté du sodium, le potassium et l'aluminium occupent une part plus importante dans les horizons superficiels que dans les horizons profonds, où le magnésium est par contre plus abondant dans les percolats. Le calcium est toujours très faible en solution.

Parmi les anions, les sulfates et les nitrates sont en proportion variable selon les colonnes, mais souvent les sulfates dominent.

La silice est, comparativement aux autres éléments, plus abondante en solution dans les colonnes d'horizons superficiels que dans les colonnes d'horizons profonds (sauf peut-être dans la colonne C).

## II REMARQUE PREALABLE A L'INTERPRETATION DES PERCOLATS EN TERME DE BILAN

Après ces observations générales à partir des deux modes de représentation (*fig. 11 à 19*), on a cherché à connaître plus précisément la part de chaque élément libéré ou immobilisé dans chaque type de colonne au cours des percolations.

Dans la plupart des colonnes, les solutions apportées en surface à chaque cycle élémentaire de percolation, ont une composition chimique variable : percolat précédent dilué, solution issue de l'horizon sus-jacent...

Un simple calcul de bilan, pour chaque cycle élémentaire de percolation - quantité recueillie moins quantité apportée à l'issue du cycle précédent - ne peut être interprété directement comme le résultat des réactions chimiques entre le sol et la solution apportée au cours de son infiltration.

En effet, le traçage de la solution percolante par le Tritium a montré que *la composition chimique d'un percolat est une fonction complexe de la composition chimique de la solution initialement contenue dans le sol, des solutions successives déjà apportées sur la colonne, en plus éventuellement des interactions avec les phases solides.*

Pour isoler la part des éléments mis en solution ou immobilisés tout au long des percolations, on comparera donc l'évolution de leur concentration à celle d'un élément en solution réagissant a priori très peu avec le sol : *l'ion chlorure* présent en quantité abondante dans la solution initiale à cause, en particulier, des apports par les eaux de pluie chargées en NaCl (et MgCl<sub>2</sub>) à proximité de la mer, pourra jouer ce rôle d'élément de référence dans tous les cas où l'absence d'interaction de cet élément avec la fraction solide sera fortement probable.

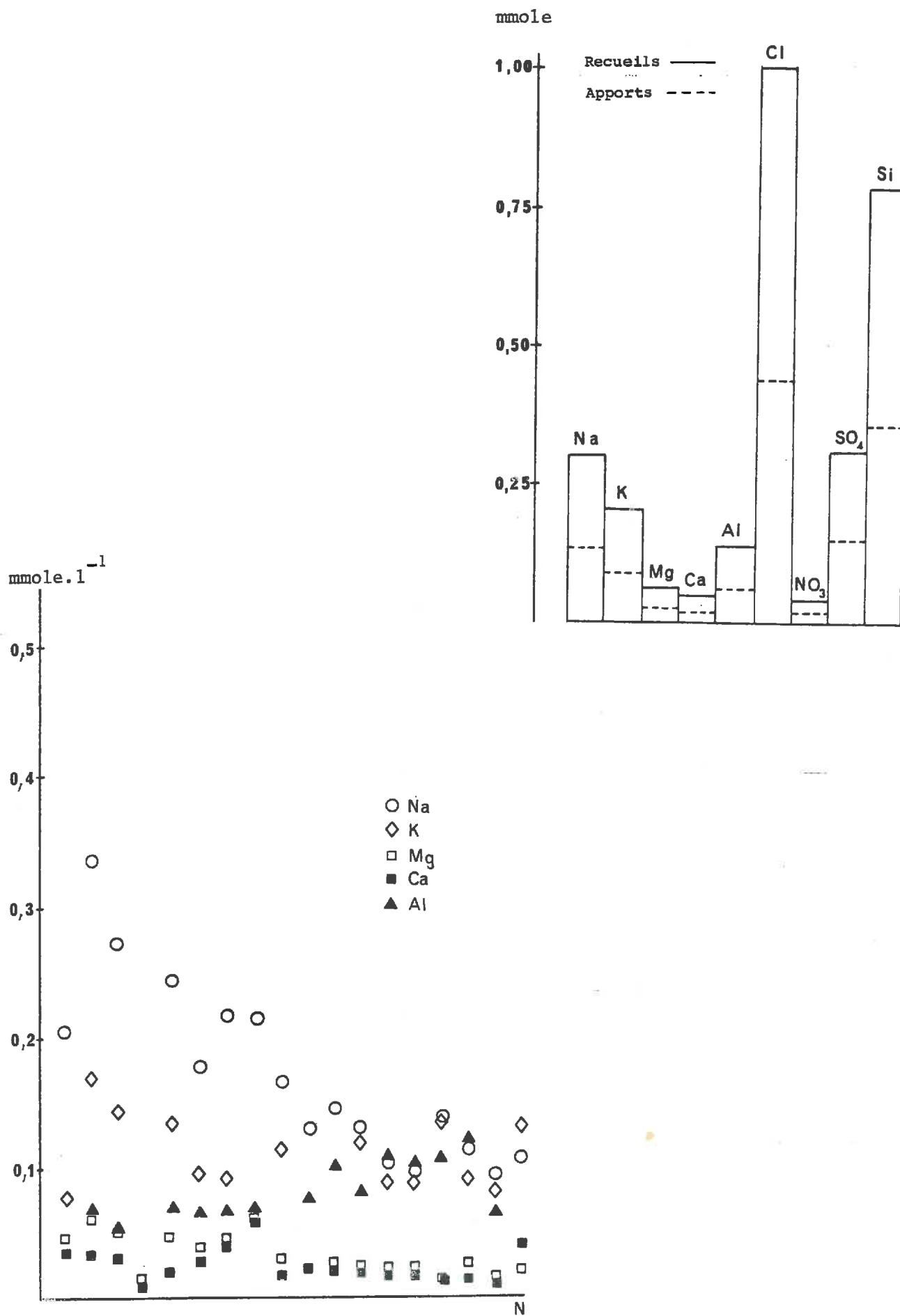


Figure 11 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus de la colonne M. Quantités apportées et recueillies au cours des 16 premiers cycles

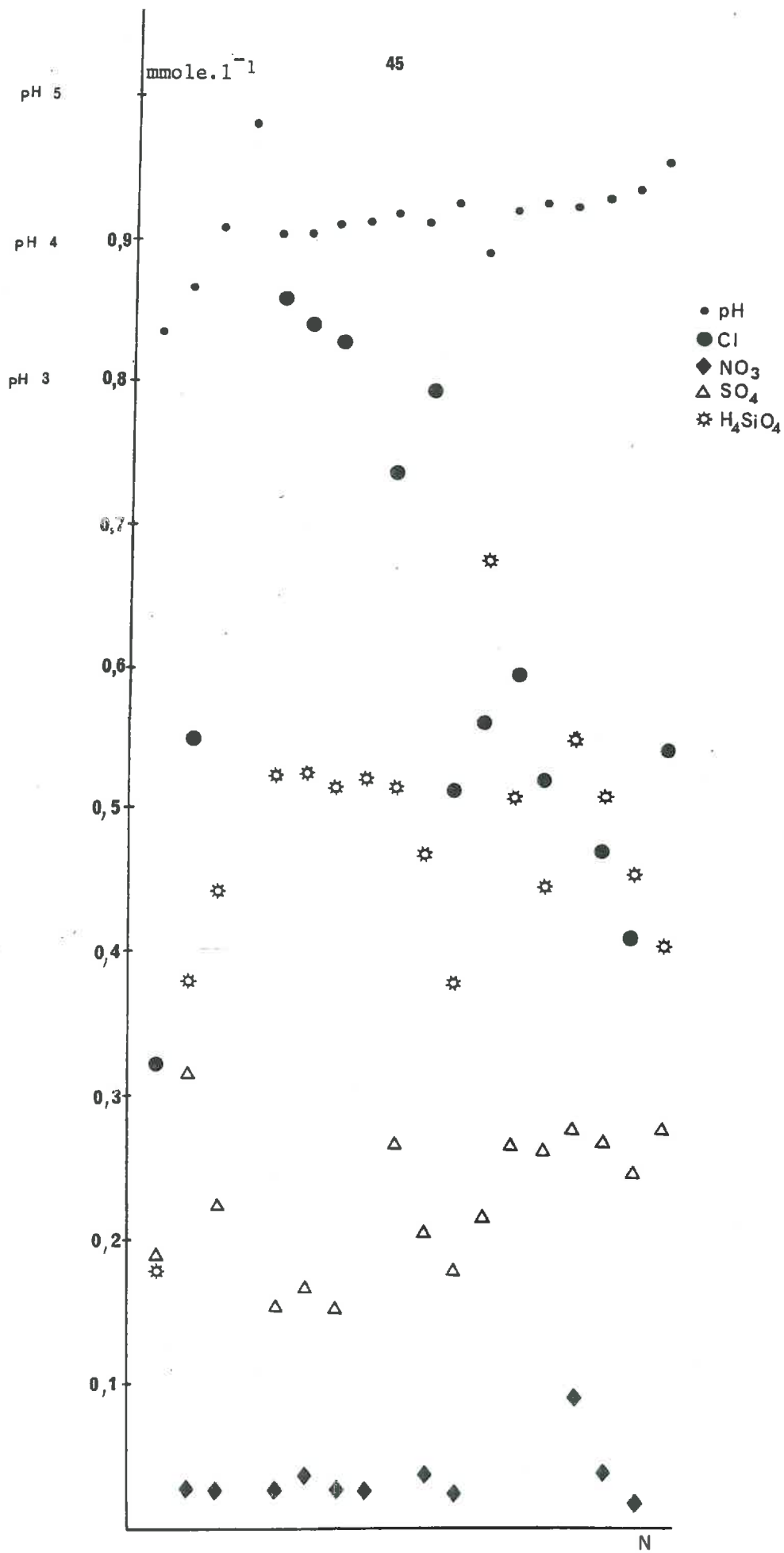


Figure 11 (suite)

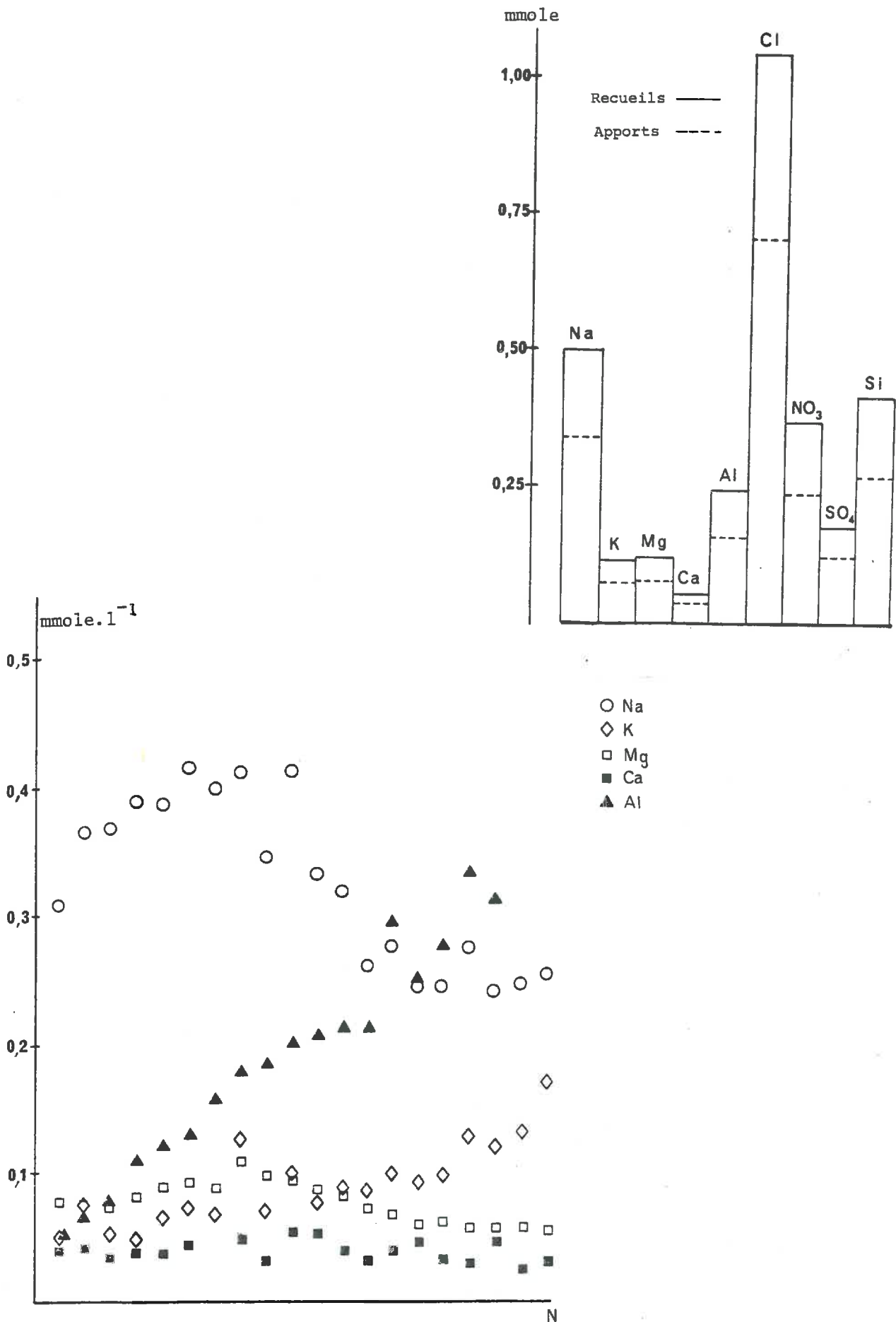


Figure 12 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus des colonnes MA. Quantités apportées et recueillies au cours des 16 premiers cycles et pour une colonne



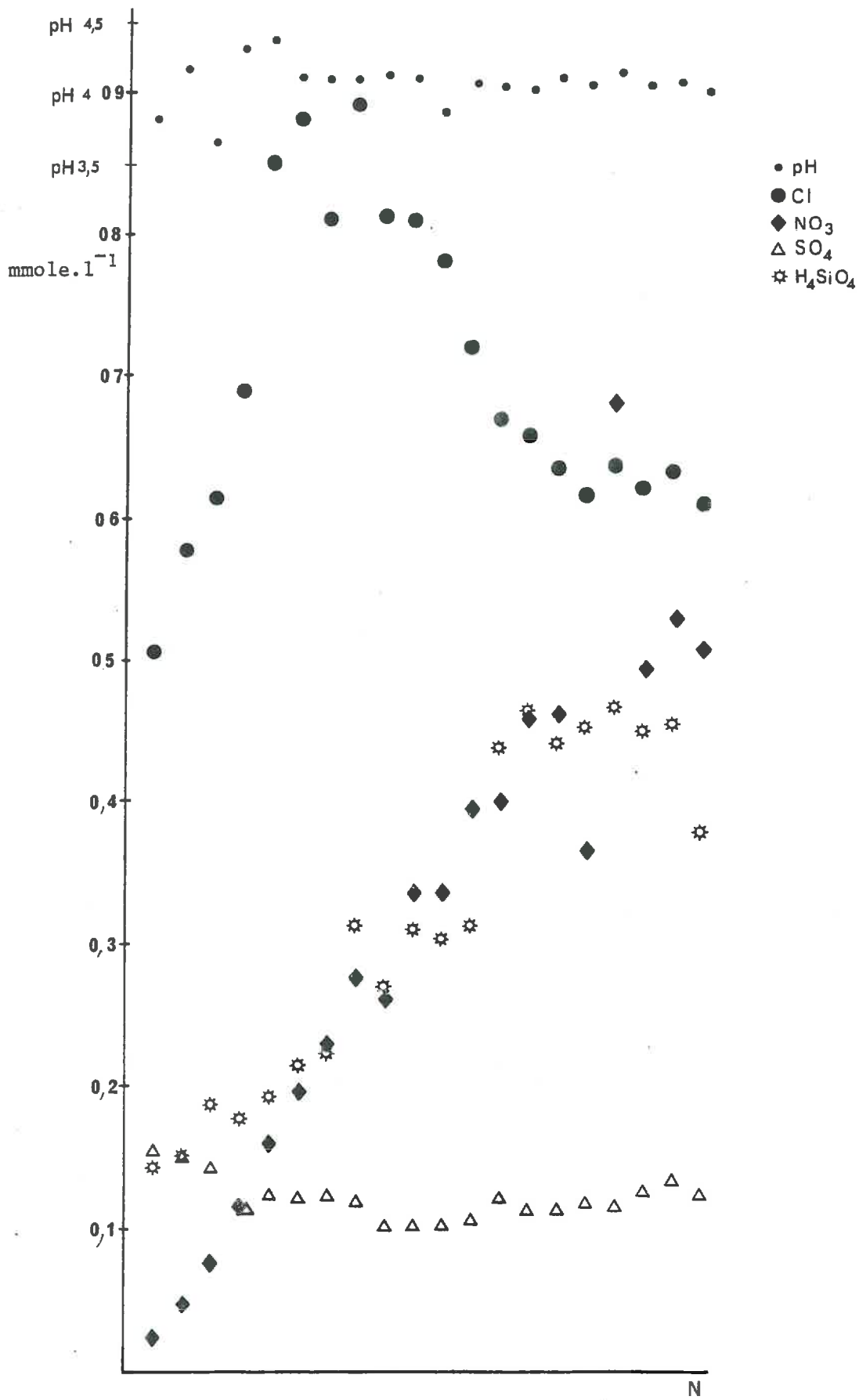


Figure 12 (suite)

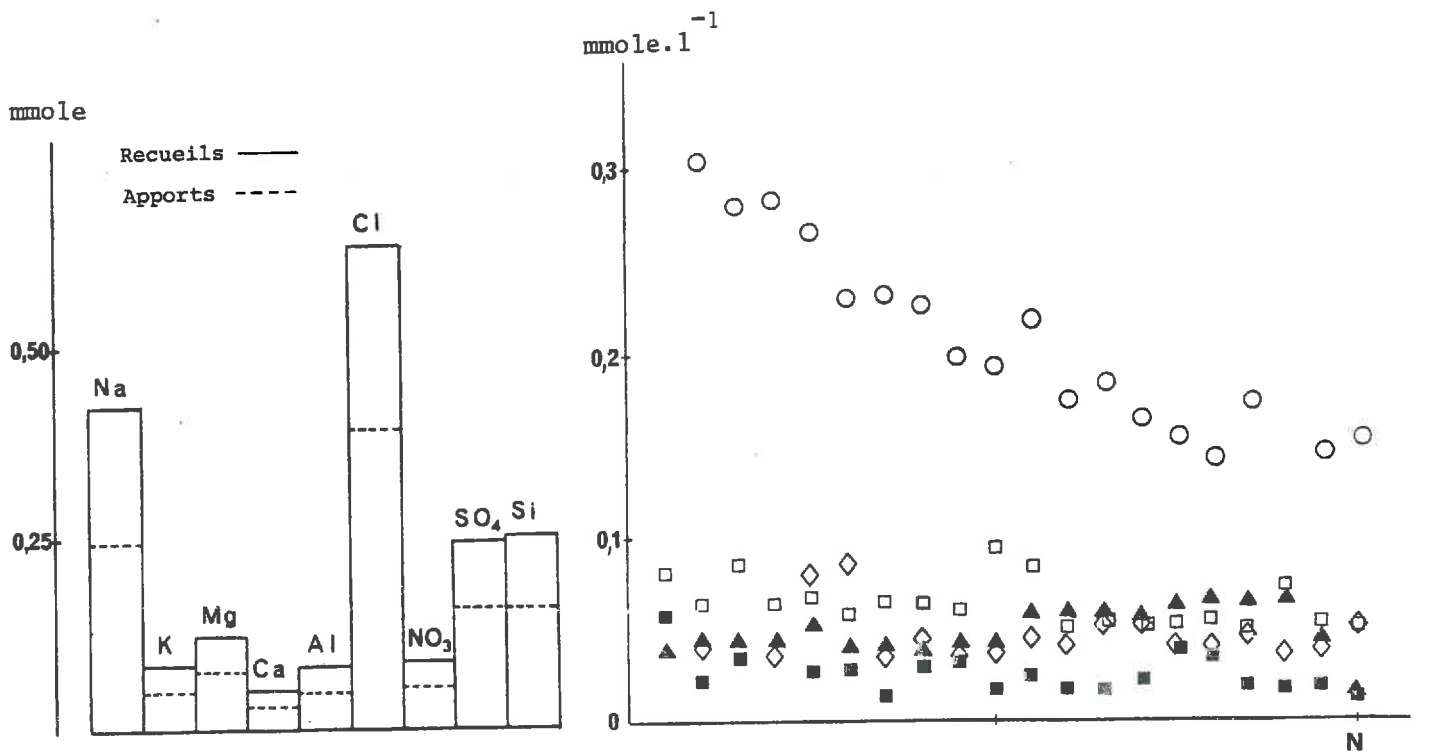
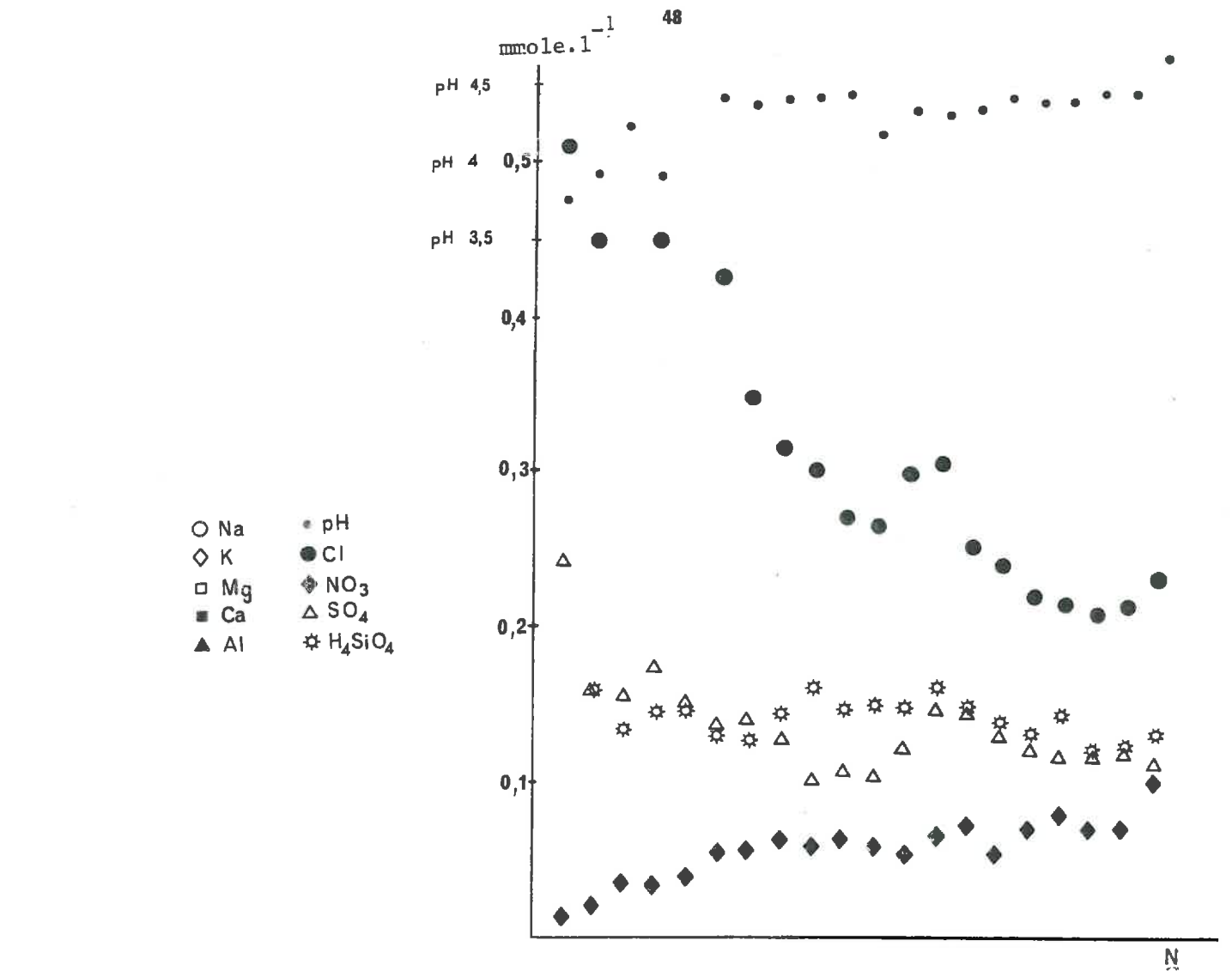


Figure 13 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus des colonnes E. Quantités apportées et recueillies au cours des 16 premiers cycles et pour une colonne

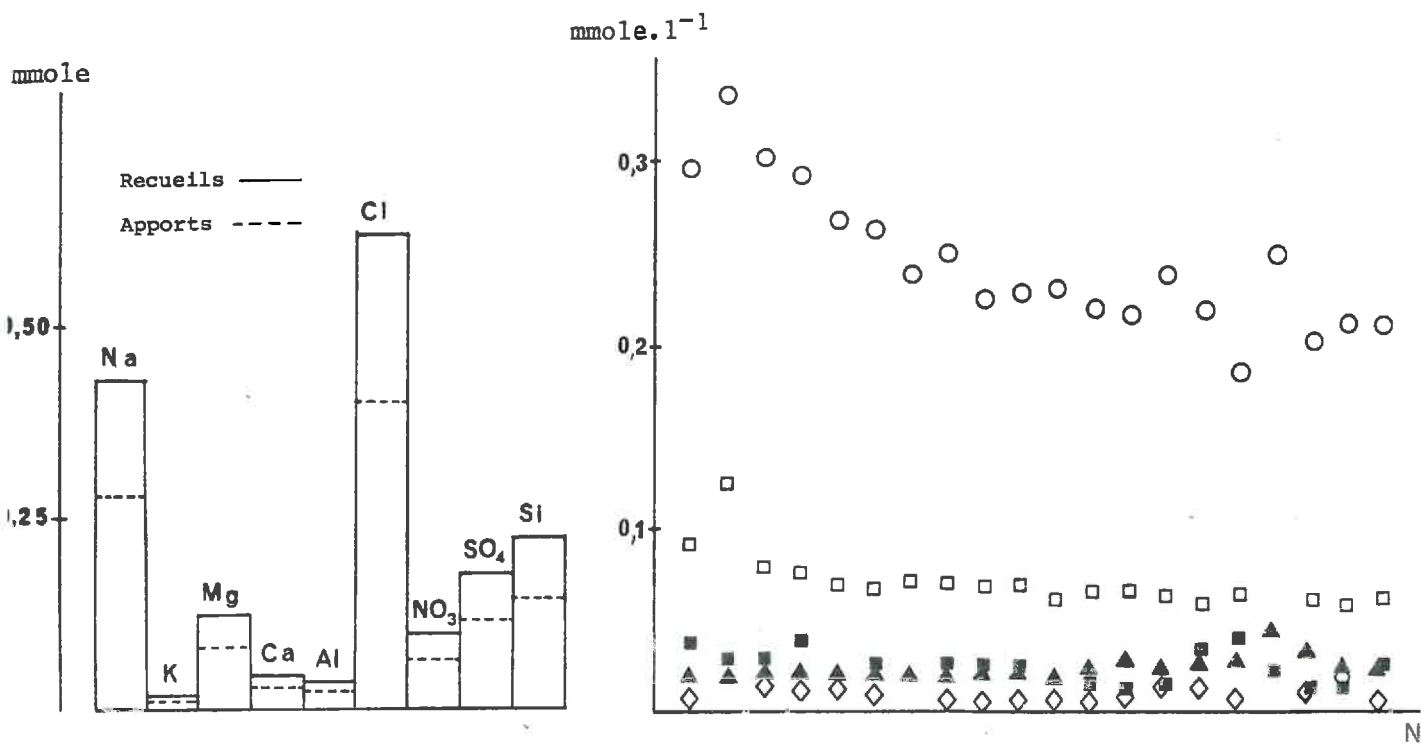
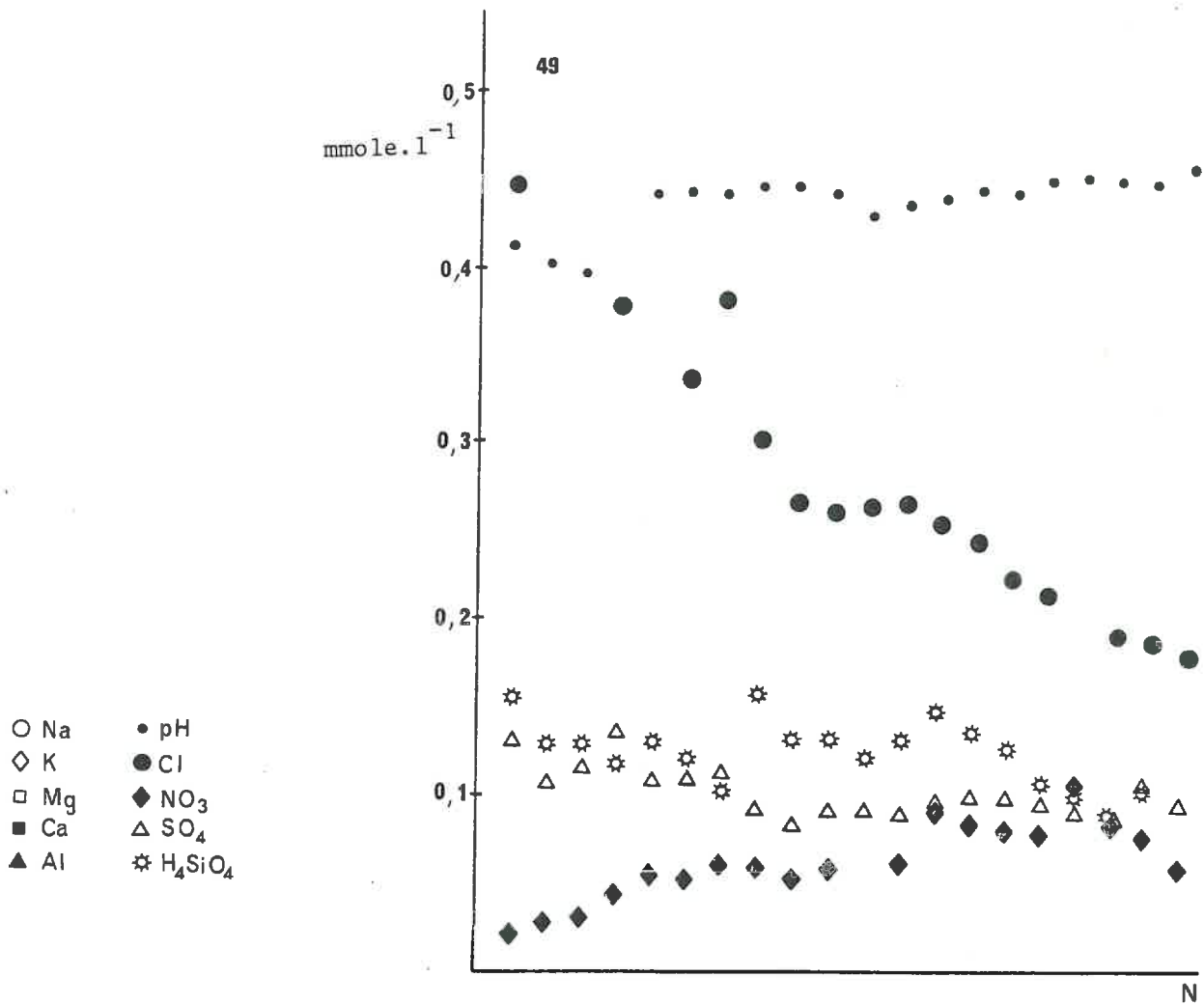


Figure 14 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus des colonnes X. Quantités apportées et recueillies au cours des 16 premiers cycles et pour une colonne

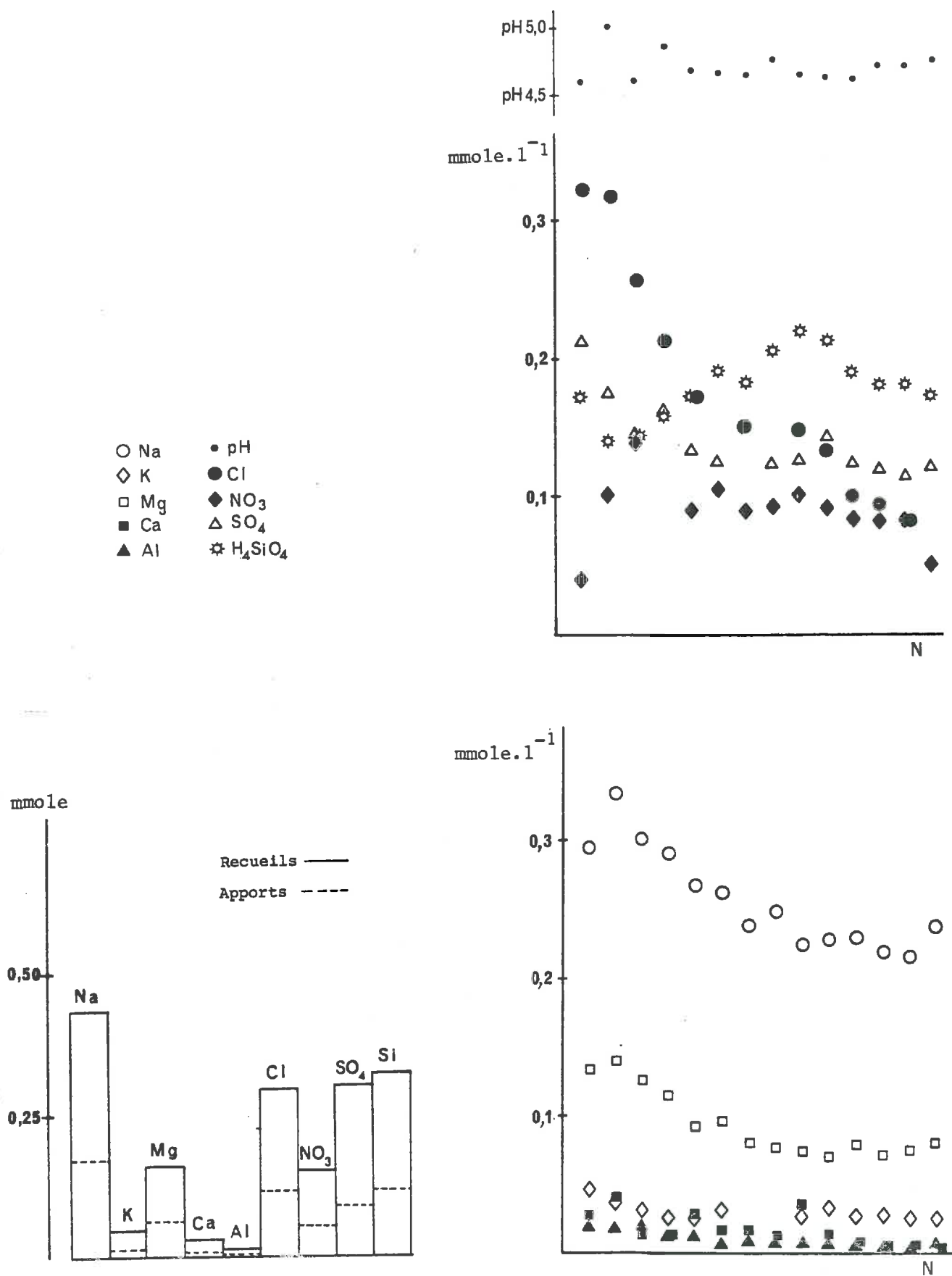


Figure 15 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus de la colonne C. Quantités apportées et recueillies au cours des 16 premiers cycles

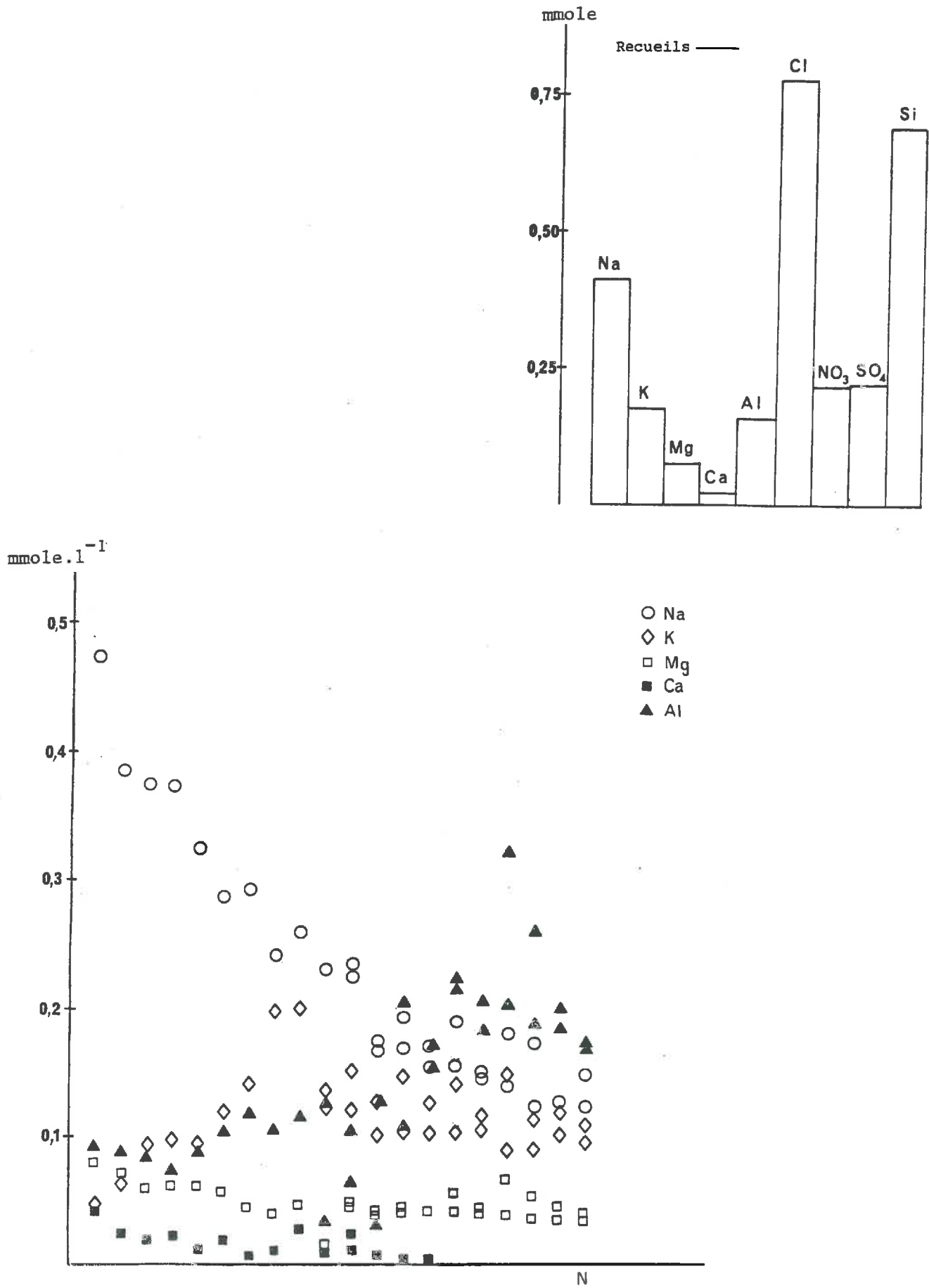


Figure 16 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus des colonnes MA'. Quantités recueillies au cours des 16 premiers cycles et pour une colonne.

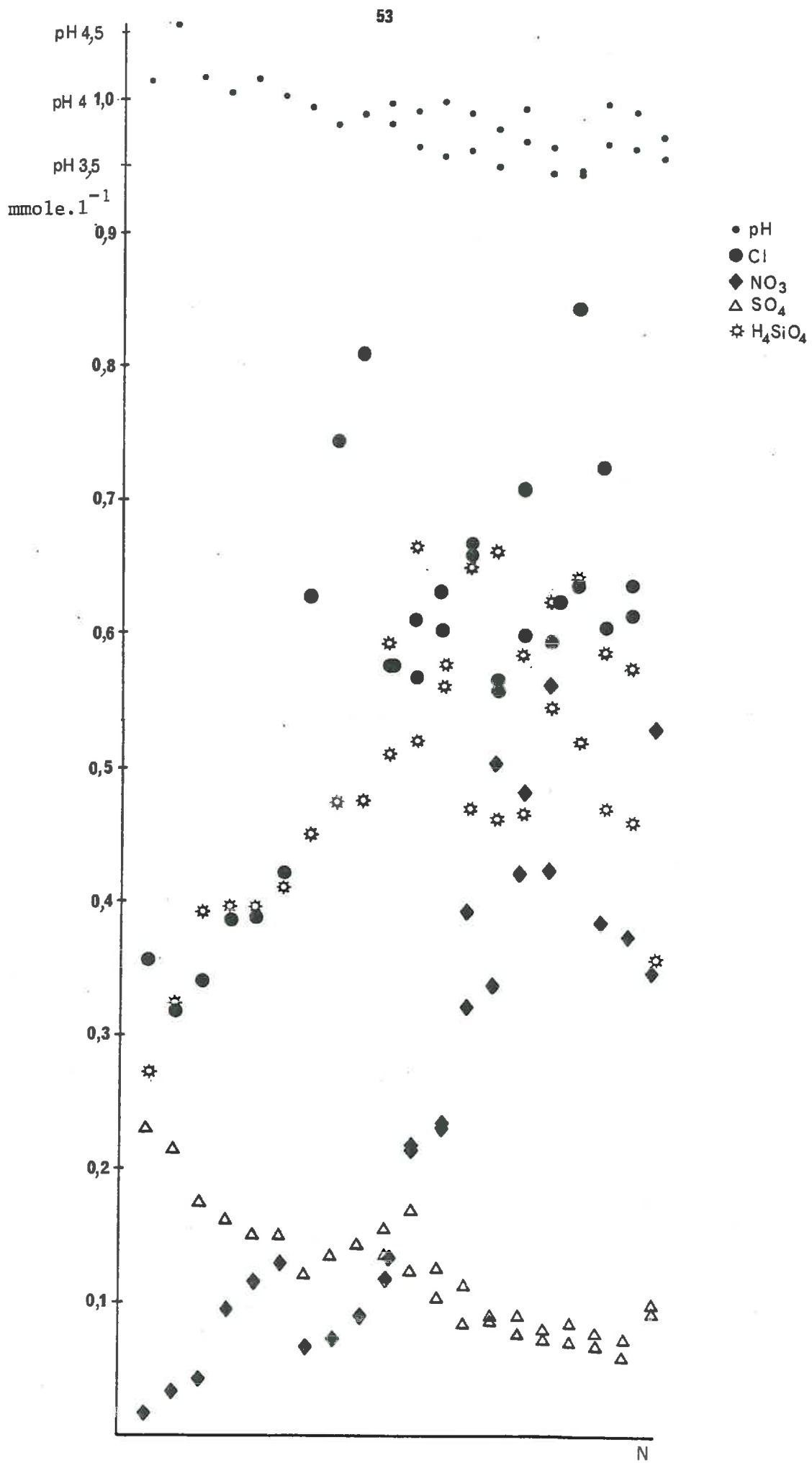


Figure 16 (suite)

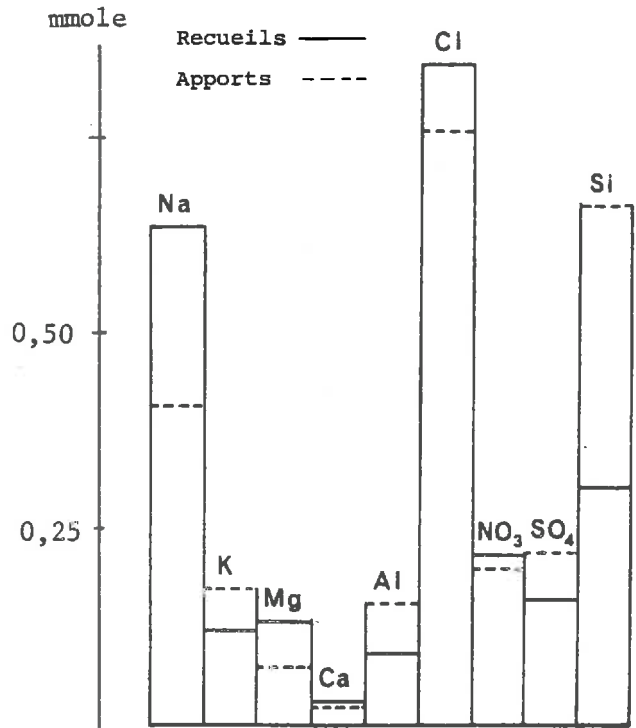
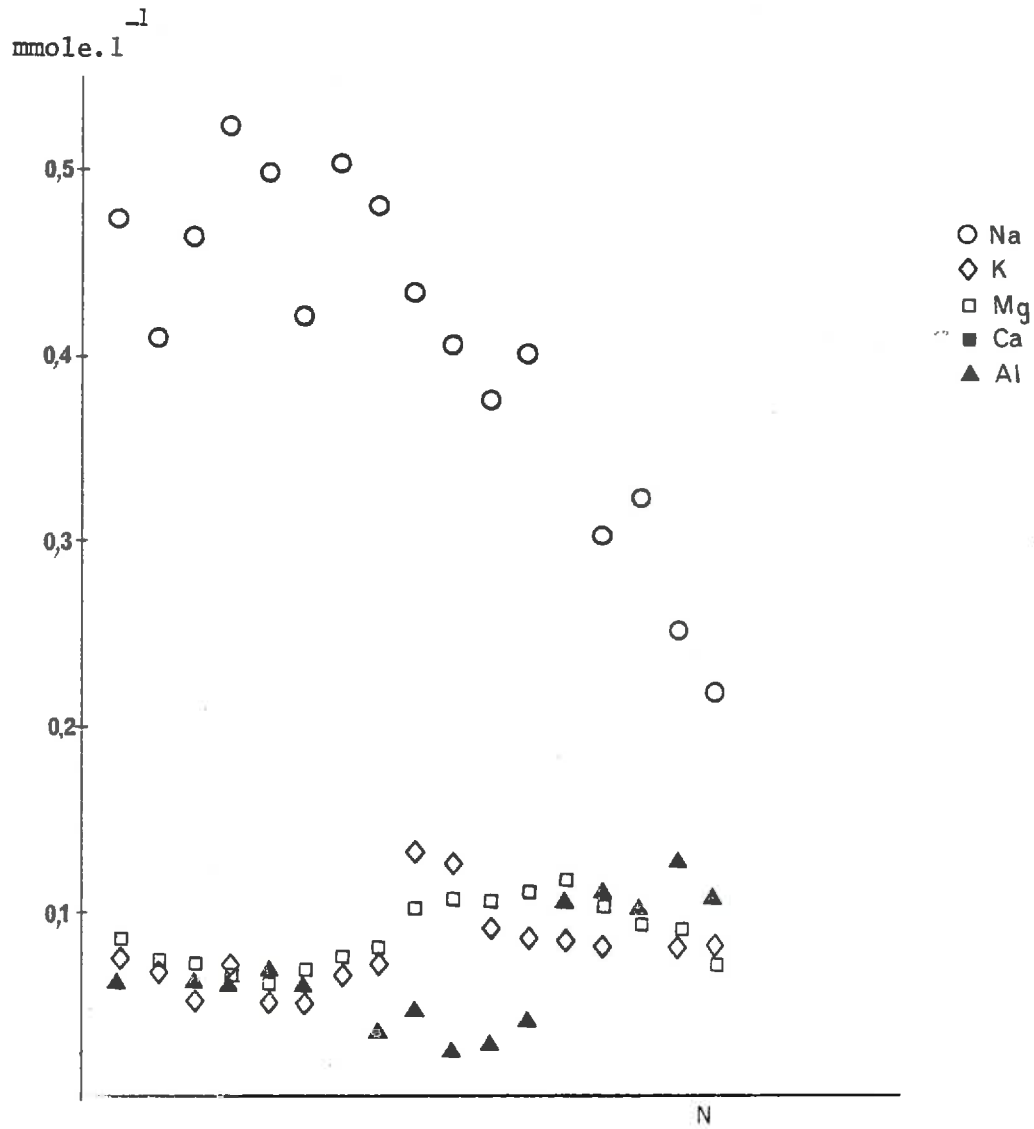


Figure 17 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus des colonnes E'. Quantités apportées et recueillies au cours des 16 premiers cycles et pour une colonnes

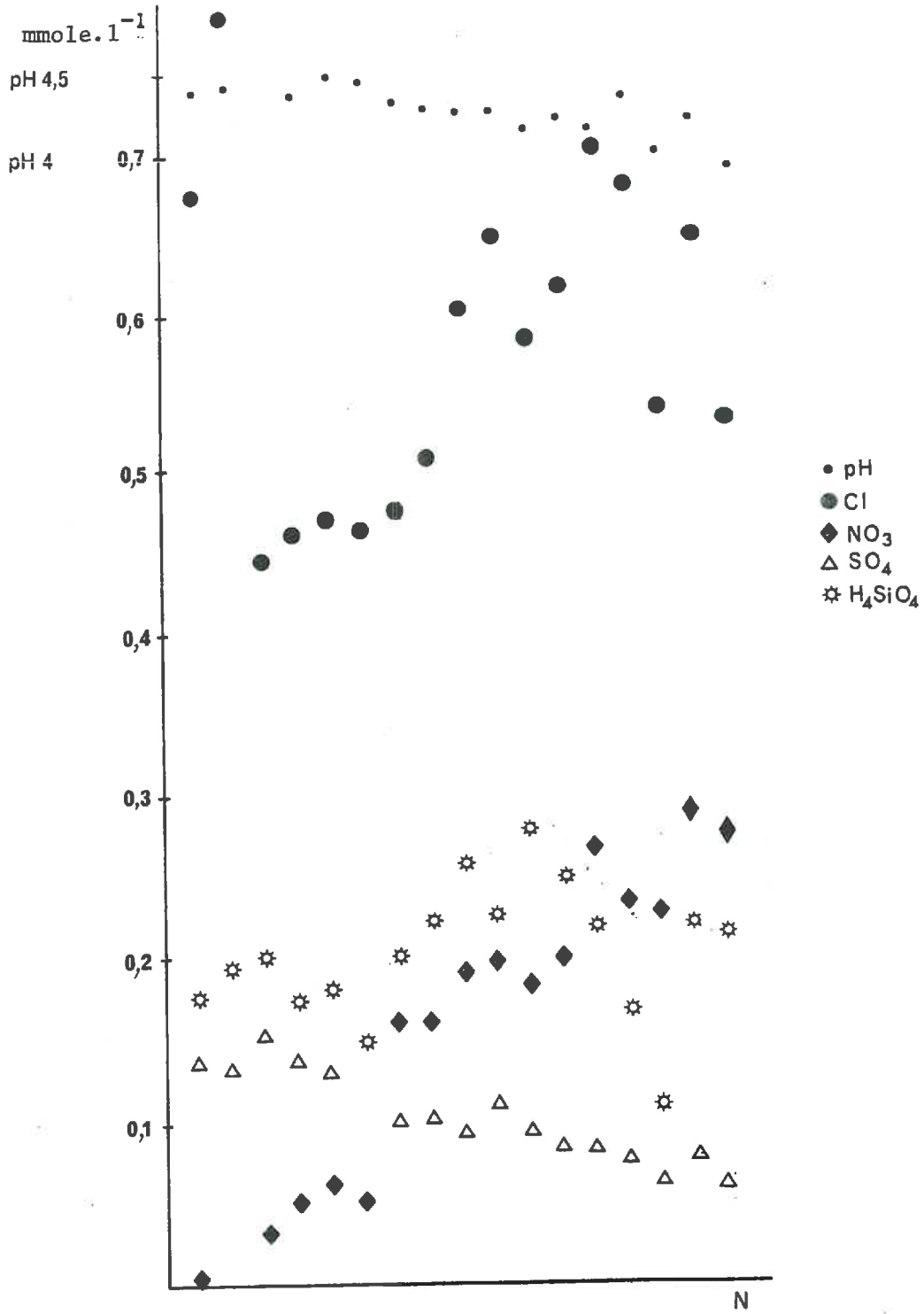


Figure 17 ( suite )



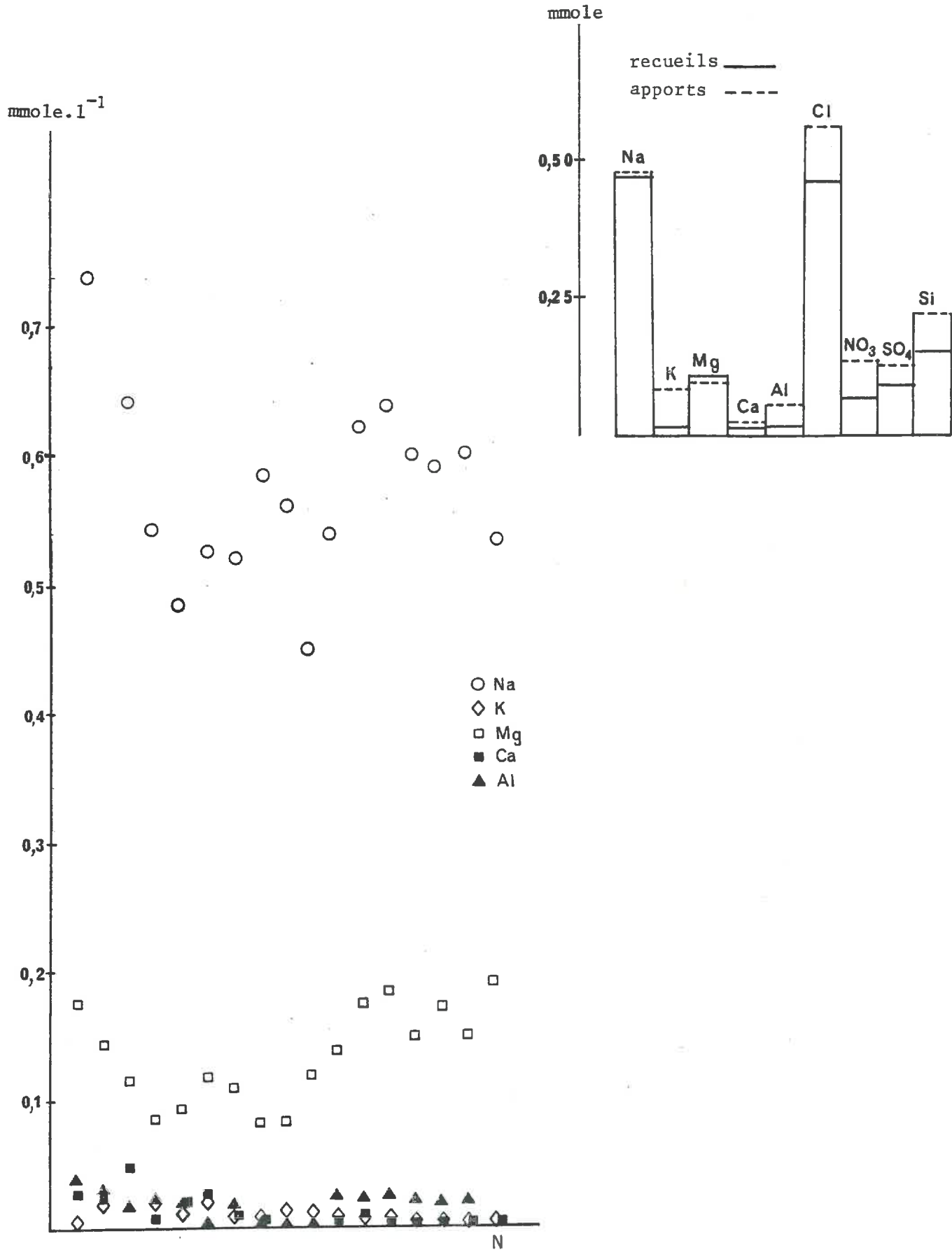


Figure 18 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus de la colonne X'. Quantités apportées et recueillies au cours des 16 premiers cycles et pour une colonne

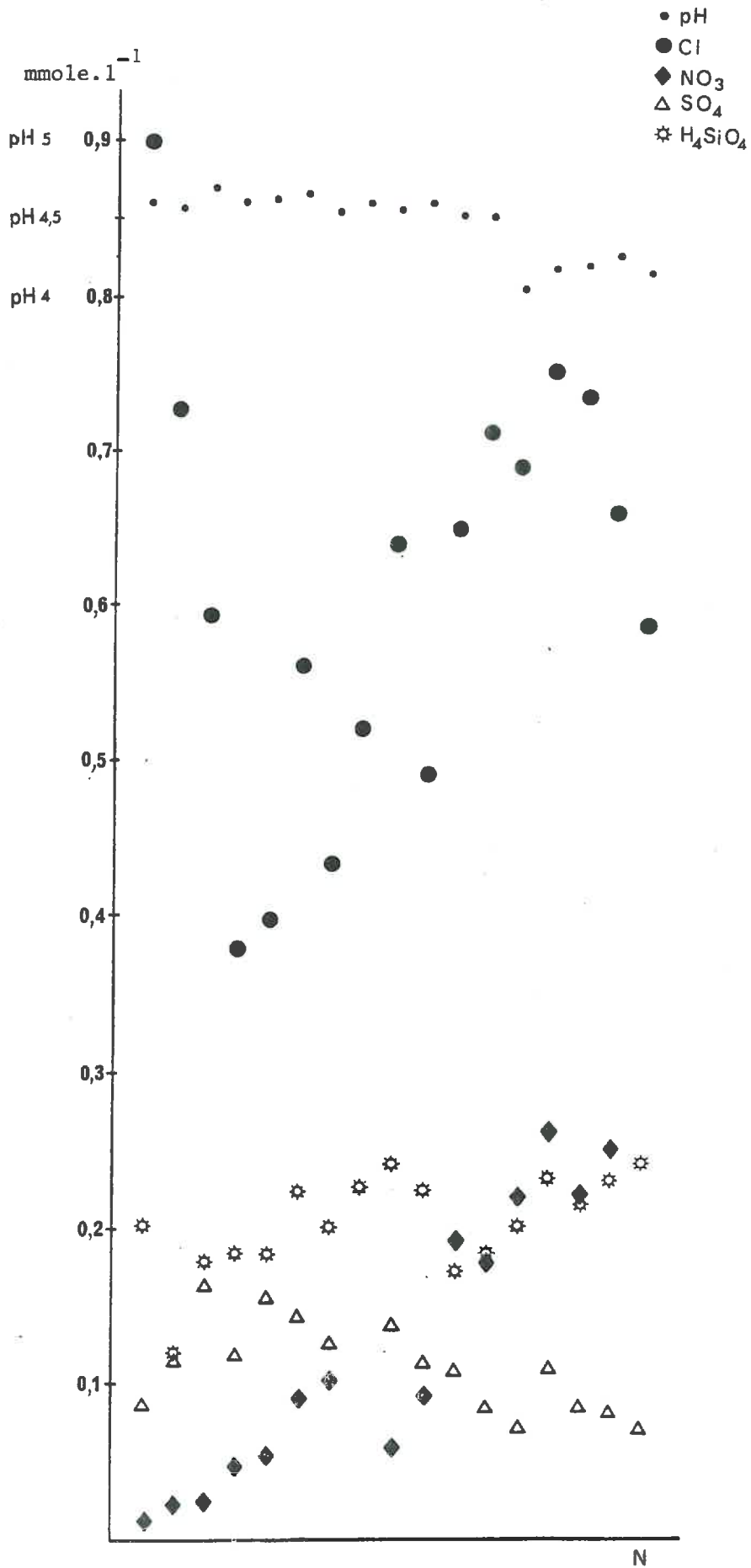


Figure 18 ( suite )

## CHAPITRE 2

PARTICIPATION DES HORIZONS SUPERFICIELS ,  
MICROPODZOL , ALE , A LA SOLUTION DU SOL

Pour les colonnes d'horizons superficiels, la solution percolante est :

- soit une partie de la solution recueillie au cycle précédent et diluée avant recyclage (colonnes M et MA , première série d'expérimentation - *fig.6*)
- soit uniquement de l'eau distillée (colonnes MA', deuxième série d'expérimentation - *fig.7*).

Afin de connaître "l'effet dilution" dû aux apports d'eau distillée sur la composition chimique des percolats, et en particulier afin de l'isoler de ses conséquences sur les interactions de la solution avec l'horizon percolé, nous avons essayé d'utiliser l'ion chlorure comme un élément dont l'évolution était susceptible de représenter *strictement* l'effet de la dilution (cf. page 43).

I LE COMPORTEMENT DE L'ION CHLORURE  $Cl^-$  LIÉ A LA  
DILUTION DE LA SOLUTION AU COURS DES PERCOLATIONS

La concentration de l'ion chlorure dans les percolats des colonnes M, MA et MA' augmente pendant les 8 à 10 premiers cycles puis diminue (*fig.11, 12, 16*) Cette augmentation, alors que d'autres éléments sont en concentration décroissante dès les premiers cycles, peut-elle être compatible avec l'hypothèse de l'inertie chimique au cours de l'expérimentation de l'ion chlorure ?

A - PREMIERE HYPOTHESE : la quantité d'ion chlorure recueillie et analysée dans les percolats se trouvait à l'état de sel dissous au moment du prélèvement des colonnes. Autrement dit, la courbe d'évolution de la concentration en  $Cl^-$  dans les percolats est la conséquence de l'entraînement progressif, hors de la colonne, d'un stock de chlorure; ce stock s'appauvrit peu à peu, à chaque cycle de percolation, du fait des prélèvements d'aliquotes pour les analyses.

Dans cette hypothèse, une augmentation de la concentration en  $Cl^-$  dans les premiers percolats, en particulier dans le cas des colonnes MA' où chaque apport est de l'eau distillée, suppose :

- la participation de niveaux de concentration très fortement croissante, à la solution percolante : on peut supposer par exemple, qu'une stratification chimique, due à la variabilité de la composition chimique des pluies

successives (influencée aussi par des périodes d'évaporation éventuelle), persiste quelque temps dans la colonne.

- ou bien, un mode de transfert dans lequel le mélange entre la solution apportée et la solution initialement contenue dans la colonne est variable : l'infiltration de la solution percolante est peut-être plus rapide au cours des premières percolations, puis ralentit et se trouve donc plus fortement influencée par la solution initiale, lorsque le sol est humecté de façon plus homogène. La diminution observée de la concentration en  $\text{Cl}^-$  dans les derniers percolats interviendrait finalement du fait de l'appauvrissement du stock de chlorure

Or certaines remarques contredisent ces hypothèses :

. Dix cycles de percolation (pendant lesquels l'ion chlorure a une concentration croissante dans les percolats MA et MA') correspondent à 30 passages de solution percolante, c'est à dire à un volume total percolé de 1200 m volume bien plus important que le volume des pores dans ces colonnes (le volume total de la colonne est de 900  $\text{cm}^3$  environ, et la porosité totale autour de 60 % de ce volume). Une éventuelle stratification longitudinale aurait donc dû s'estomper au bout d'un nombre bien moindre de cycles de percolations.

. L'hypothèse d'une vitesse de transfert de la solution percolant faisant participer de façon croissante à la composition chimique des percolats la solution initialement contenue dans la colonne, devrait se manifester de façon générale sur les autres éléments. Or l'évolution des concentrations des autres éléments ne permet pas d'appuyer cette hypothèse : en particulier si  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^{++}$  ont un comportement assez semblable à  $\text{Cl}^-$  dans les colonnes MA, leur concentration diminue dès le début pour les colonnes M et MA'.

Remarquons ici que  $\text{Cl}^-$  ne semble corrélé avec aucun cation particulier mais  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$  et même  $\text{Al}^{3+}$  participent diversement à l'équilibration des charges négatives lorsque  $\text{Cl}^-$  augmente.

. En ce qui concerne les colonnes MA' pour lesquelles les apports sont de l'eau distillée, environ 1 meq de  $\text{Cl}^-$  par colonne a été éliminé au cours de l'expérimentation dans les percolats recueillis; et les derniers percolats étant encore à des concentrations non négligeables (0,4-0,5 meq/l) témoignent des quantités de  $\text{Cl}^-$  restant dans la colonne.

Dans l'hypothèse de l'inertie chimique de l'ion  $\text{Cl}^-$  au cours des percolations, cette quantité de  $\text{Cl}^-$  éliminée existait à l'état dissous dans la solution du sol au moment du prélèvement des colonnes.

Si on évalue à environ 300 ml (tab. 15) le volume de solution initialement contenue dans une colonne, au moment du prélèvement des monolithes de sol la concentration moyenne de la solution en  $\text{Cl}^-$  est au moins de 3,3 meq/l.

On peut comparer cette valeur aux analyses des solutions extraites à la presse à membrane de différents horizons du sol en Bretagne (CHARPENTIER, 1979) : si des valeurs relativement élevées (0,6 à 2,5 meq/l) sont obtenues pour des sols de la pointe du Finistère, fortement soumis à l'influence marine chargeant les précipitations en  $\text{NaCl}$ , le reste des prélèvements correspondant à des sites plus centraux du Massif Armoricaïn montre des concentrations en  $\text{Cl}^-$  de 0,3 à 0,8 meq/l. Dans la forêt de Fougères elles sont comprises strictement entre 0,30 et 0,45 meq/l (CHARPENTIER 1979, et cette étude), avec exceptionnellement 1,7 meq/l dans un horizon XT:

La forte concentration en  $\text{Cl}^-$  des percolats issus des horizons superficiels et son évolution au cours des cycles semblent donc difficilement compatibles avec l'hypothèse d'un ion chlorure uniquement à l'état de sel dissous dès le début de l'expérimentation.

On peut alors envisager deux origines pour sa mise en solution au cours des percolations :

- existence de cristaux de sels dans l'espace poral le plus fin.
- libération à partir de la matière organique.

La présence de cristaux de sels est peu vraisemblable du fait de la grande solubilité des sels de chlorure :  $K_{\text{SNaCl}} = 10^{1,58}$ ,  $K_{\text{SKCl}} = 10^{0,78}$ .

Par ailleurs, leur dissolution au contact des solutions (très sous-saturées) percolantes devrait être progressive au fur et à mesure des apports d'eau distillée, et ne peut certainement pas provoquer une augmentation de la concentration absolue en  $\text{Cl}^-$  dans les percolats successifs.

**B - DEUXIEME HYPOTHESE :** Mise en solution de l'ion chlorure à partir de la matière organique :

Les analyses chimiques de litières de sol ne mentionnent, à notre connaissance, aucune indication sur une éventuelle présence de chlorure dans les débris organiques.

Cependant les végétaux peuvent, lorsque les solutions nutritives en contiennent de fortes quantités, dans certaines conditions, concentrer cet élément dans leurs tissus (SUTCLIFFE, 1962).

Les feuilles de hêtres constituant la plus grande partie de la litière dans la forêt de Fougères, nous avons cherché à savoir si cette matière organique était susceptible de libérer  $\text{Cl}^-$ . Pour cela nous avons effectué un lessivage rapide par de l'eau distillée de feuilles mortes de hêtres, ramassées dans la forêt de Fougères à la fin de l'été.

La composition chimique de la solution obtenue (tab.16) montre que l'ion  $\text{Cl}^-$  est un des anions dont la libération accompagne la disponibilité bien connue du potassium à partir de la litière nouvellement arrivée au sol.

TABLEAU 16 : Composition chimique en meq/l de la solution obtenue après un lessivage rapide par de l'eau distillée de feuilles mortes de hêtres

Na	K	Ca	Mg	Cl	$\text{SO}_4$	$\text{H}_4\text{SiO}_4$
0,175	1,030	0,066	0,058	0,615	0,292	0,075

L'ion chlorure est donc vraisemblablement piégé dans la matière organique de la litière à partir des quantités apportées sur le sol par les pluies, et peut être mis en solution à nouveau au cours des percolations.

Cependant ce stock de  $\text{Cl}^-$  facilement accessible semble être épuisé en quelques cycles car la concentration de cet anion finit par diminuer dans les derniers percolats des colonnes M, MA et MA'.

## Conclusion

Dans les colonnes M, MA et MA', l'évolution de la concentration en ion chlorure des percolats semble manifester une libération de cet anion à partir de la matière organique de la litière.

Nous écarterons donc son utilisation comme paramètre de la dilution dans cette étude des solutions issues d'horizons superficiels.

De toutes façons, pour ces colonnes, l'effet dilution, qui devrait induire une diminution de la concentration des éléments dans les percolats successifs, est totalement masqué, pour certaines espèces ( $\text{NO}_3$ , Al,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , K), par une mise en solution fortement croissante au cours de l'expérimentation.

Nous étudierons en particulier l'augmentation de la concentration en ion nitrate dans les percolats des colonnes MA et MA', autre manifestation du rôle de la matière organique, et ses conséquences sur la composition chimique de la solution d'infiltration dans le sol.

## II DEVELOPPEMENT DE LA NITRIFICATION DANS LES COLONNES D'HORIZONS SUPERFICIELS

Dans les percolats des colonnes MA et MA' le taux de nitrate augmente fortement au cours des cycles (*fig. 12 et 16*). En absence d'apport par des engrais sur le sol étudié et sachant que la concentration de nitrate dans les pluies est très faible, ce nitrate ne peut provenir que de l'oxydation de la matière organique, au cours de la nitrification.

### A - LA NITRIFICATION LIEE AUX CONDITIONS DE L'EXPERIMENTATION

Comme l'expérience de traçage des solutions dans les colonnes par le Tritium l'a montré, les premiers percolats sont les plus proches de la solution initiale. Ces premiers percolats contiennent peu de nitrates : dans le sol, au moment du prélèvement, la nitrification était donc faible ou arrêtée à un stade précédant la formation des nitrates.

Il faut donc admettre que les conditions de l'expérimentation au laboratoire (apports réguliers de solution, température autour de 20 °c), ont été favorables à l'activité des microorganismes nitrificateurs, très sensibles en effet à la température et à l'humidité.

Des observations similaires effectuées par REMACLE (1977), LEMEE (1967), montrent l'accroissement très rapide de la nitrification in vitro, à température élevée, alors que la vitesse est très faible dans le sol en place.

Dans le milieu naturel, en partie à cause de cette forte sensibilité des agents nitrificateurs aux conditions d'aération, d'humidité, de température, la nitrification suit une évolution saisonnière très marquée (LEMEE, 1967, RUNGE 1974

et on peut penser qu'elle se développe, temporairement, aussi dans le sol étudié en place, comme elle s'est développée dans les colonnes.

## B - DEVELOPPEMENT DE LA NITRIFICATION SELON LES HORIZONS

La nitrification ne se développe pas dans la colonne M bien que les conditions de température et d'humidité soient identiques à celles des colonnes MA et MA'. Le taux de nitrate reste à un niveau extrêmement faible.

*La nitrification ne semble donc pouvoir s'exprimer que lorsque la solution issue du micropodzol traverse l'horizon minéral ALE.*

Certains auteurs (LEMEE 1967, RUNGE 1974, VAN PRAAG et WEISSEN 1973) ont déjà montré l'importance de la différenciation pédologique pour la nitrification : par exemple, cette activité est généralement bloquée dans un mor, alors qu'elle s'exprime dans un mull à partir de la couche  $O_h$  de la litière et dans les horizons minéraux sous-jacents.

Les causes de cette différence de comportement sont encore mal précisées : les microorganismes nitrificateurs sont sans doute inhibés au niveau de la rhizosphère, donc se rencontrent en plus grand nombre dans les horizons minéraux, (LABROUE et LASCOMBES 1971). Leur inhibition est peut-être liée à la présence de composés phénoliques (VAN PRAAG et WEISSEN 1973, TOUTAIN 1974).

En ce qui concerne l'évolution de la matière organique entre le micropodzol et l'horizon ALE, on doit mentionner ici *la différence de coloration et de vitesse de filtration* observée entre les percolats M et les percolats MA et MA' :

- les percolats M sont colorés en brun-jaune. Ils passent lentement à la filtration (à  $0,025 \mu\text{m}$  mais également à  $0,45 \mu\text{m}$ ); le filtrat est alors moins coloré et une pellicule brunâtre reste sur le filtre;

- les percolats MA et MA' sont dans l'ensemble incolores et leur filtration est assez rapide.

Ces composés bruns présents dans les percolats M sont certainement à rapprocher des composés issus des litières, identifiés en particulier par HANRION, 1974, comme des polycondensats phénoliques possédant des noyaux aromatiques et des édifices aminés. Ils sont appelés parfois des polyphénols protéines, et considérés comme les précurseurs des acides fulviques.

Ces composés, lorsque les conditions de floculation des argiles sont réalisées, peuvent s'adsorber sur la matière minérale (TOUTAIN 1974). L'adsorption porte sur des produits peu azotés (SIESKIND 1962, HANRION 1974); en s'insolubilisant, les polyphénols protéines perdent une partie de leurs chaînes peptidiques qui est alors biodégradée en fournissant de l'azote soluble facilement accessible aux agents nitrificateurs.

Remarque : la colonne MA'<sup>bis</sup> est une des trois répliques de colonnes contenant le micropodzol et l'horizon ALE, dans le deuxième type d'expérimentation. Elle a été percolée et analysée indépendamment des deux autres répliques,

à partir du moment où les percolats recueillis à sa base se sont trouvés colorés légèrement en brun-jaune. (percolats MA<sup>bis</sup> 10,11,12...). Cette couleur s'est estompée progressivement au cours des cycles de percolation suivants.

*En conclusion*, l'augmentation de la concentration en nitrate des percolats MA et MA', alors que cette concentration reste très faible dans les percolats M, semble liée à la nature des horizons pédologiques. Nous n'approfondirons pas dans ce travail les causes de l'inhibition de l'activité nitrificatrice dans le micropodzol ni le rôle de l'horizon ALE dans la levée de l'inhibition, mais nous essaierons de connaître quelles sont les conséquences de cette nitrification sur l'évolution géochimique des horizons où elle se développe.

Dans un premier temps, nous étudierons le bilan des cations et de la silice pour chaque type de colonne, afin de mettre en évidence les relations entre l'augmentation de la teneur en nitrate, lorsqu'elle se produit, et l'évolution de la concentration en certains éléments.

### III BILAN DES CATIONS ET DE LA SILICE

#### COMPARAISON ENTRE LES PERCOLATS ISSUS DU MICROPODZOL, ET LES PERCOLATS AYANT TRAVERSE LE MICROPODZOL ET L'HORIZON ALE OU SE DEVELOPPE LA NITRIFICATION

1 - Le sodium et le magnésium ont des comportements assez proches l'un de l'autre au cours des percolations. Leur concentration diminue, dès les premiers percolats (colonnes M et MA'), ou après avoir augmenté faiblement pendant un nombre limité de cycles (colonnes MA).

Cette évolution semble principalement liée à la dilution de la solution contenue dans les colonnes sous l'effet des apports d'eau distillée successifs.

On sait que leur concentration en solution s'explique, au moins partiellement, par les apports des eaux de pluie également chargées en ion chlorure. Cependant le devenir de ces deux cations et de l'anion diffère sans doute sensiblement dans le sol, dès le micropodzol : ainsi, au cours des percolations, l'augmentation de (Cl<sup>-</sup>) dans les premiers percolats M, MA et MA', ne s'accompagne pas d'une mise en solution comparable du sodium ou du magnésium, dont les concentrations, on l'a vu, diminuent ou augmentent moins vite. (*fig. 11, 12, 16*).

2 - Dans les percolats issus du micropodzol, l'aluminium dans la solution filtrée à 0,025  $\mu$ m est déjà en concentration non négligeable, légèrement croissante au cours des percolations (0,07 à 0,12 mmole/l).



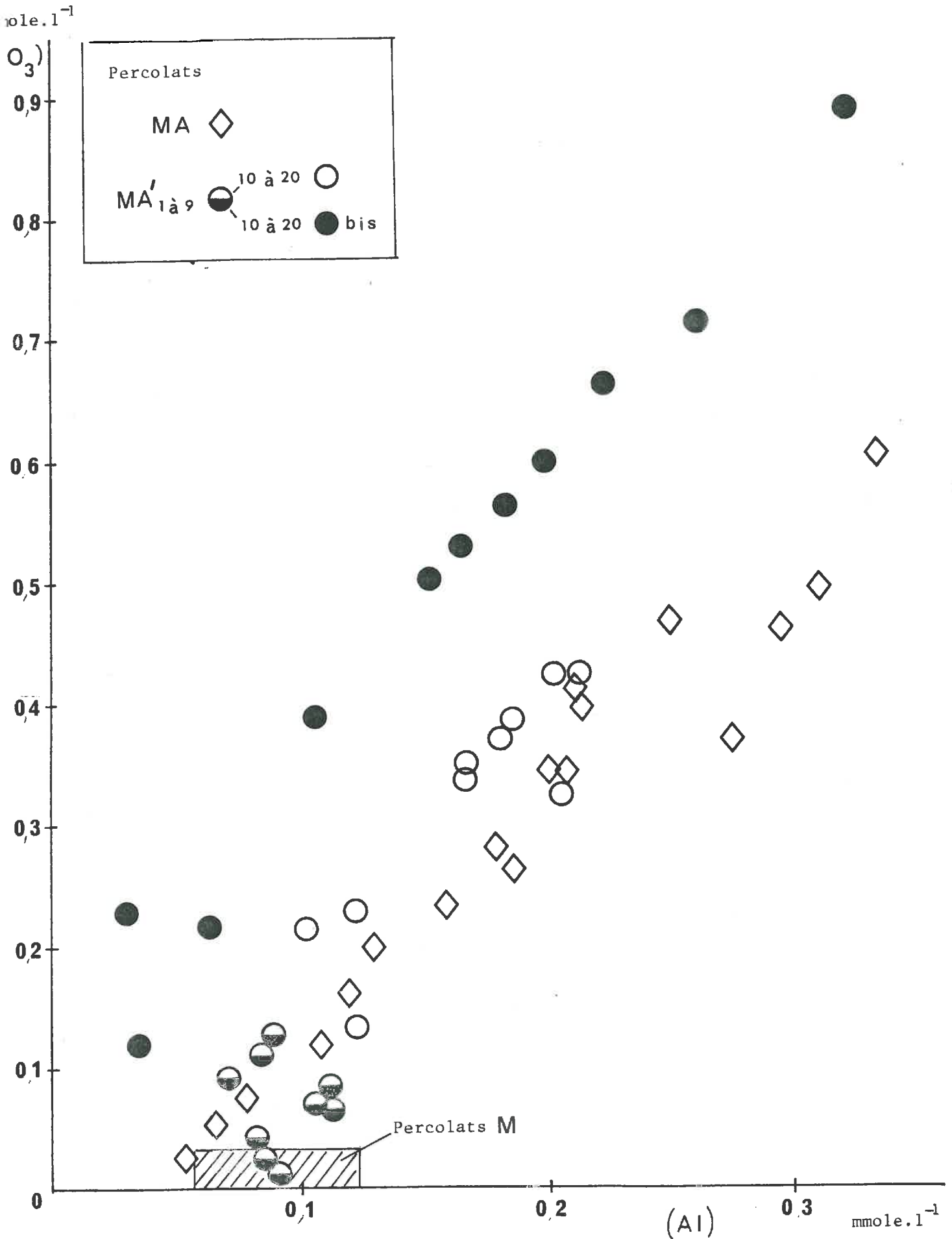


Figure 19 - Diagramme de corrélation (Al) , (NO<sub>3</sub>) pour les percolats M, MA et MA'

Cependant on observe des teneurs bien plus élevées dans les percolats MA et MA' (jusqu'à 0,3 mmole/l).

En effet, au cours des cycles successifs de percolations, pour les colonnes contenant le micropodzol et l'horizon ALE, l'aluminium augmente fortement en solution et cette évolution apparaît simultanée à l'augmentation de la teneur en nitrate (*fig.19*).

Une étude plus précise montre l'existence de trois étapes dans la libération d'aluminium et de nitrate (*fig.20*)

a - Libération d'aluminium non lié au nitrate

Les premiers percolats MA et MA' encore très pauvres en nitrate contiennent déjà entre 0,05 et 0,09 mmole/l d'aluminium.

b - Augmentation de l'ion nitrate en solution sans augmentation simultanée de l'aluminium

Ce phénomène est variable selon les colonnes. Il n'est pas observé dans le cas des colonnes MA; il est surtout visible en ce qui concerne les premiers percolats MA'bis colorés, à partir de l'obtention desquels la colonne MA'bis a été traitée de manière indépendante.

c - Libération croissante et simultanée de l'aluminium et de l'ion nitrate en solution

Pour cette dernière phase, les coefficients de corrélation entre l'aluminium et le nitrate sont élevés :

Percolats MA <sub>1</sub> à MA <sub>18</sub>	$(NO_3^-) = 1,90 (Al) - 0,067$	R = 0,974
Percolats MA' <sub>10</sub> à MA' <sub>20</sub>	$(NO_3^-) = 2,22 (Al) - 0,057$	R = 0,888
Percolats Ma' <sub>13</sub> bis à MA' <sub>20</sub> bis	$(NO_3^-) = 2,25 (Al) + 0,152$	R = 0,998

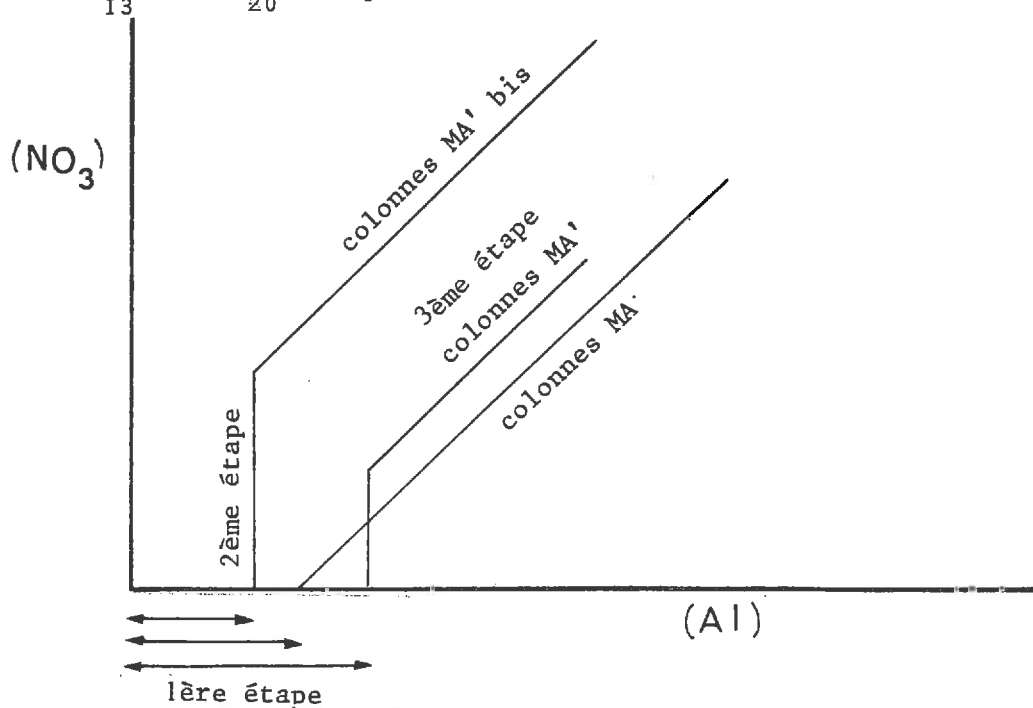


Figure 20 - Représentation schématique des différentes étapes dans la libération d'aluminium et de nitrate en solution

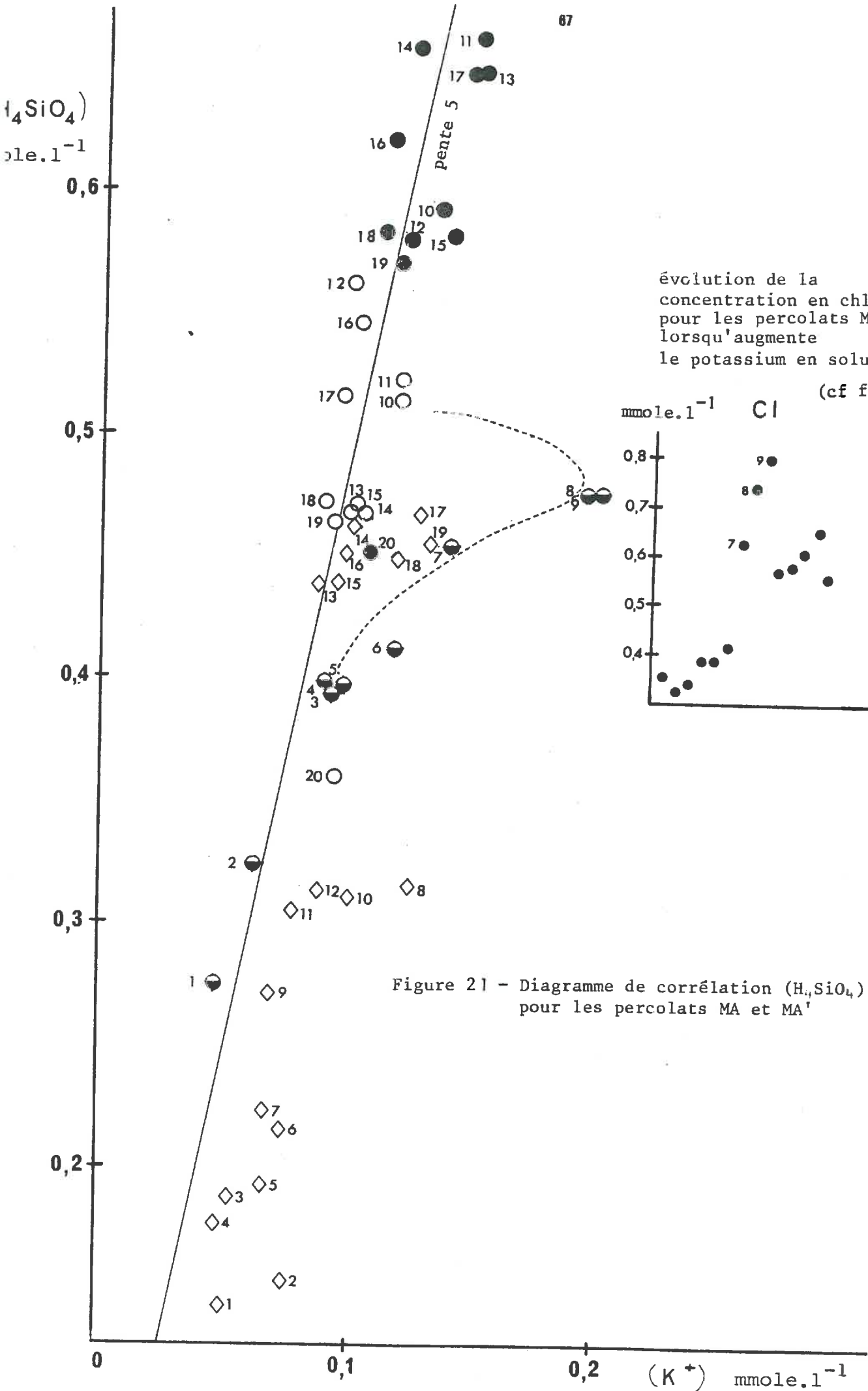


Figure 21 - Diagramme de corrélation  $(H_4SiO_4)$ ,  $(K^+)$  pour les percolats MA et MA'

3 - Le potassium et la silice apparaissent mis en solution au cours des percolations dans la colonne M comme dans les colonnes MA et MA', puisque malgré les apports d'eau distillée, la concentration de ces deux éléments se maintient ou augmente même le plus souvent.

Les percolats issus du micropodzol atteignent des teneurs élevées, comparables aux teneurs les plus fortes observées dans les percolats MA et MA'. De plus le rapport de leur concentration  $\frac{(Si)}{(K)}$  dans les solutions reste sensiblement le même pour les trois types de colonnes. (*fig. 21*).

Ainsi, il est difficile, pour ces deux éléments, de faire la part entre une libération déjà abondante dans le micropodzol, et une mise en solution également dans l'horizon ALE.

Cependant lorsqu'on étudie plus précisément l'évolution de leur concentration au cours des cycles de percolation, on constate dans les percolats M, une augmentation extrêmement rapide de  $(H_4SiO_4)$  alors que  $(K^+)$  est variable mais globalement n'augmente pas (*fig. 11*).

Par contre dans les percolats MA et MA', l'augmentation de  $(K^+)$  et de  $(H_4SiO_4)$  est beaucoup plus progressive (*fig. 12 et 16*) et semble correspondre au développement de la nitrification.

Les corrélations  $(H_4SiO_4)$ ,  $(NO_3^-)$  et  $(K^+)$ ,  $(NO_3^-)$  dans les percolats MA et MA' sont médiocres (*fig. 22 et 23*) mais différentes raisons peuvent expliquer en partie ce phénomène :

. l'existence manifeste d'une contrainte sur la concentration en silice des derniers percolats MA et MA', qui cesse brusquement d'augmenter pour se stabiliser à des teneurs élevées. Ce fait est également observé dans les percolats M;

. l'origine diverse, organique et minérale, du potassium en particulier: alors que pour l'ensemble des percolats MA', le potassium n'apparaît pas corrélé à l'ion chlorure, deux percolats (MA'<sub>8</sub> et MA'<sub>9</sub>) ont une teneur exceptionnellement élevée en potassium, et seul l'ion chlorure présente également une brutale augmentation de concentration, pour les mêmes percolats (*fig. 21*). Ceci permet de penser qu'une partie au moins du potassium est libérée sous forme de chlorure.

### Conclusion

Dans les horizons superficiels, la mobilité des espèces chimiques, principalement l'aluminium, la silice et le potassium, apparaît importante.

A l'issue du micropodzol, les percolats sont déjà concentrés en ces trois éléments.

Dans l'horizon ALE, l'augmentation dans les percolats de la teneur en nitrate semble s'accompagner d'une mise en solution fortement accrue de l'aluminium. Dans le même temps on observe une libération progressive de silice et de potassium dont l'intensité semble également dépendre en partie du développement de la nitrification.

Cependant, les corrélations observées entre la concentration de ces éléments et la teneur en nitrate n'existent pas toujours : l'un des éléments apparaît

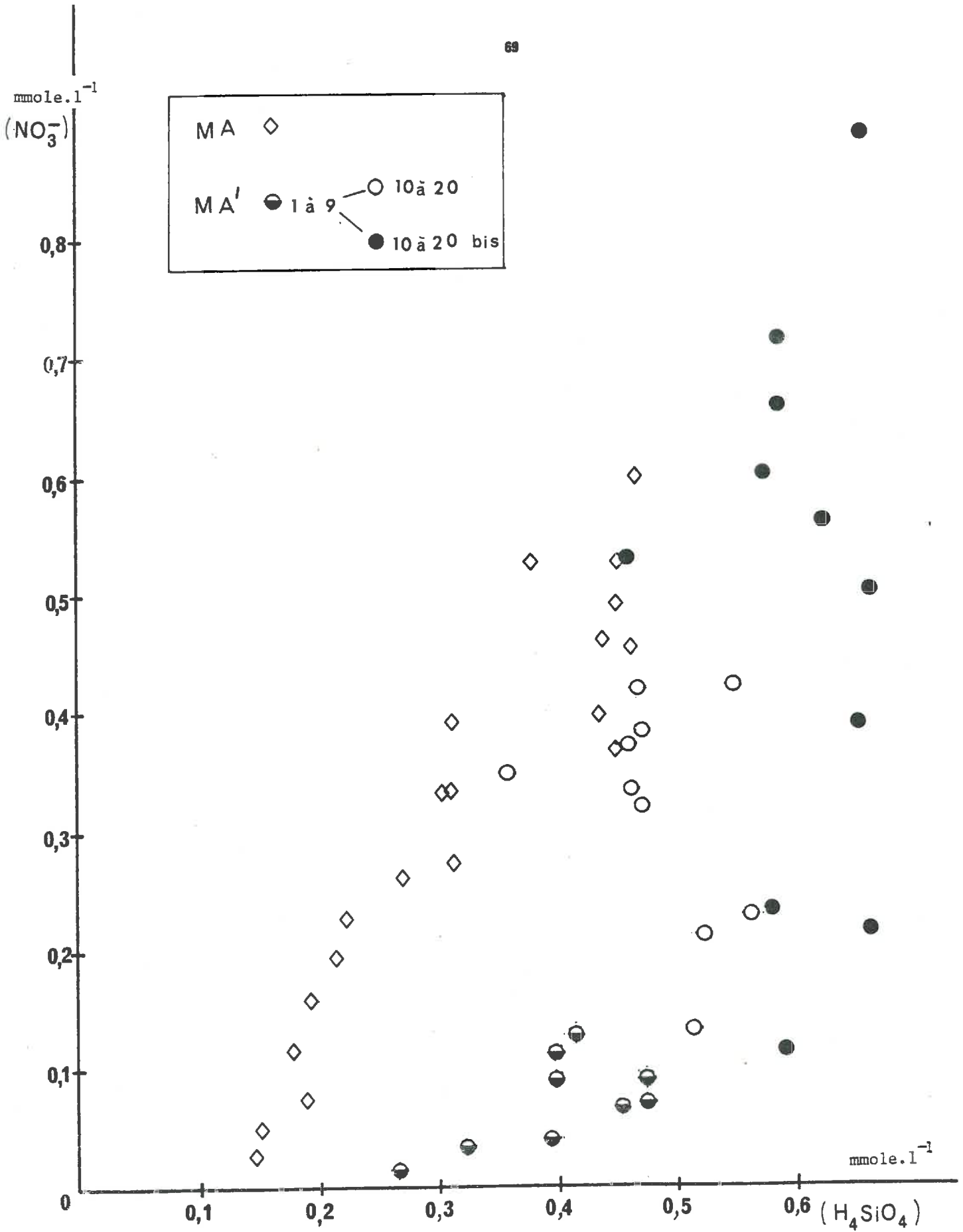


Figure 22 - Diagramme de corrélation (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) , (NO<sub>3</sub>) pour les percolats MA et MA'

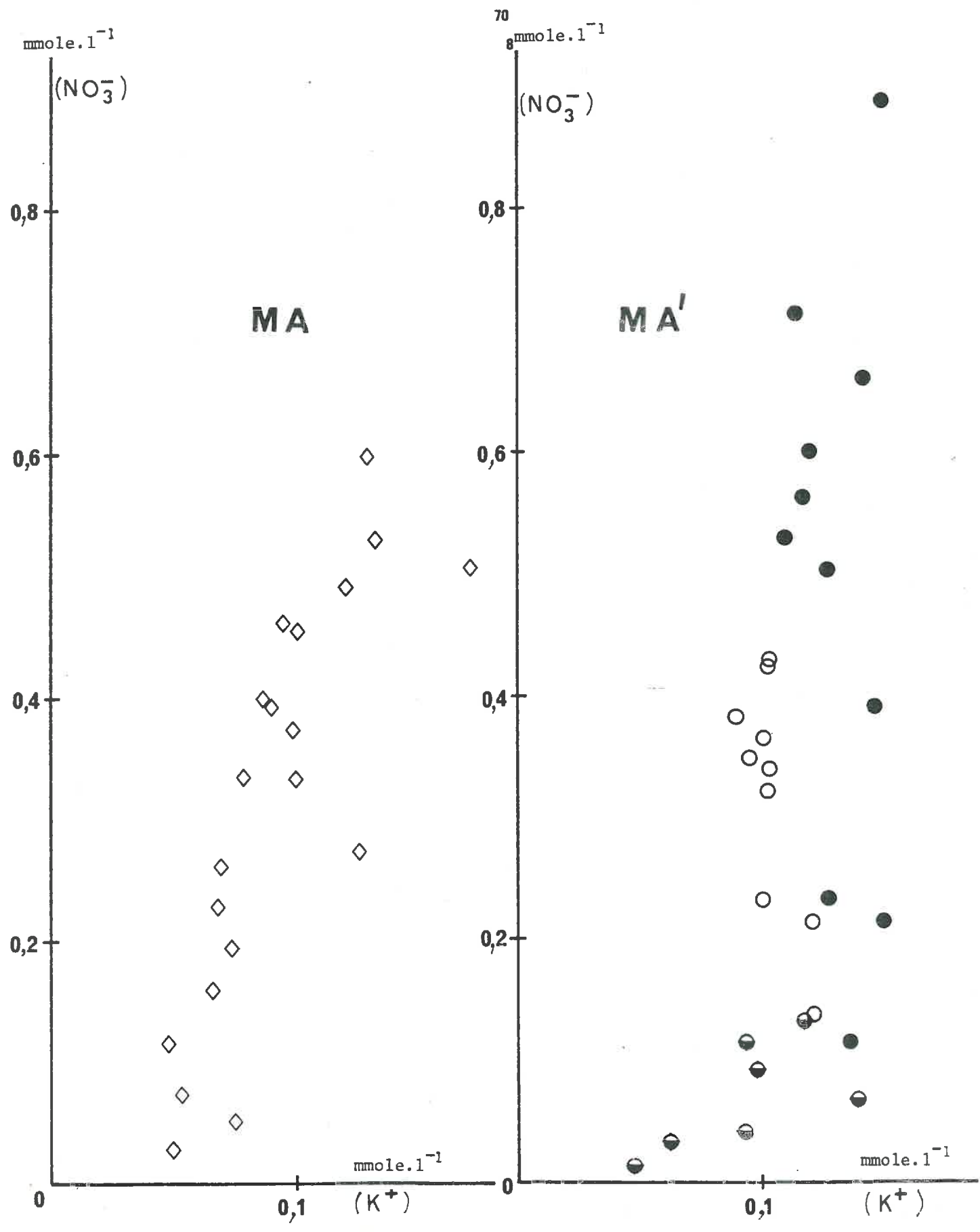


Figure 23 - Diagramme de corrélation (K) ,  $(NO_3)$  pour les percolats MA et MA'

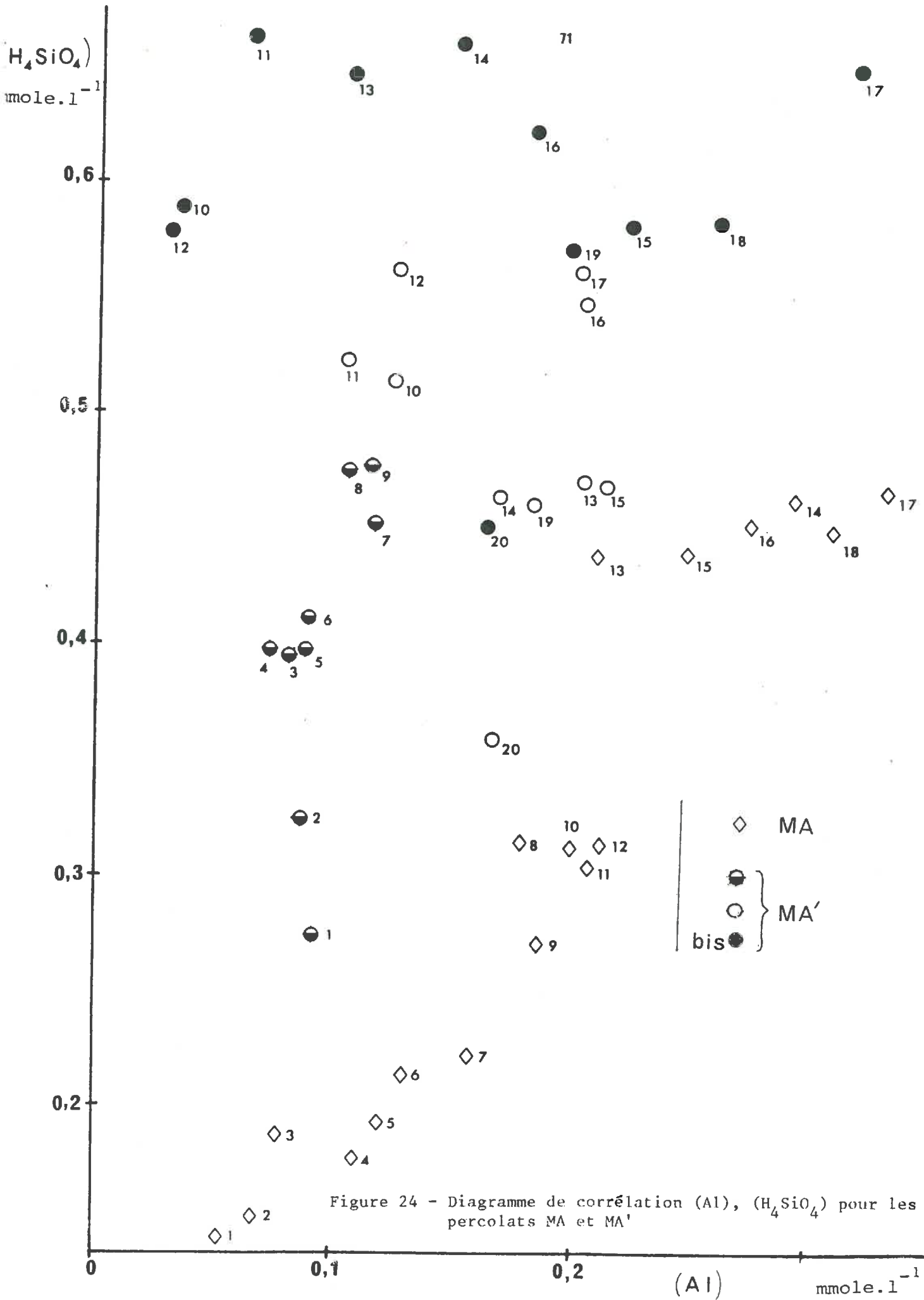


Figure 24 - Diagramme de corrélation (Al), ( $H_4SiO_4$ ) pour les percolats MA et MA'

en effet soumis à une contrainte, tandis que les autres continuent à être libérés (phase de latence dans la libération d'aluminium, palier de concentration en silice...).

On observe donc les conséquences d'un phénomène, passager dans la nature, comme la nitrification, qui, dans l'horizon ALE, entraîne la mise en solution de fortes quantités d'aluminium, (et de façon moins certaine de silice et de potassium), ces éléments devant être moins mobiles dans cet horizon, le reste de l'année.

Cet effet de la nitrification sur la mise en solution des cations a été surtout étudié en milieu calcaire où de fortes corrélations entre les concentrations en calcium et en nitrate de la solution de drainage ont été observées, (DURAND 1976, FAURIE 1977).

En milieu acide, les travaux de LIKENS et al (1970, 1977) montrent l'augmentation de la solubilisation des cations (en particulier de l'aluminium) et de la silice, corrélativement au développement de la nitrification. Ces observations ont été réalisées à l'échelle d'un bassin versant soumis à une déforestation et à des traitements par herbicides.

L'explication générale de ce phénomène (LIKENS et al 1970, FAURIE 1977) est l'augmentation des hydrolyses par les ions  $H^+$  produits lors de l'oxydation de la matière organique en nitrate. La discussion qui suit a pour but d'examiner de quelle manière cette source d' $H^+$  intervient dans le calcul du bilan des hydrolyses.

#### IV BILAN DES $H^+$

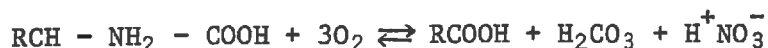
##### A - $H^+$ LIBERES, $H^+$ CONSOMMES, $H^+$ RESTANT EN SOLUTION

Les protons libérés proviennent d'acides forts totalement dissociés ou d'acides faibles partiellement dissociés.

• La quantité d' $H^+$  apportés par les *acides forts* peut être évaluée indirectement par les anions de ces acides en solution. Cette relation nécessite de connaître :

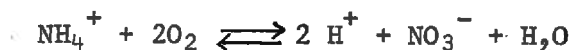
- la part des anions produits sous forme d'acides forts (une partie peut être en effet apportée sous forme de sels);
- le nombre d' $H^+$  liés à ces anions : en particulier lorsque la nitrification se développe, le nombre d' $H^+$  fournis par ion  $NO_3^-$  est fonction du composé azoté initial considéré (FAURIE 1977).

exemple : . un acide aminé libère par oxydation 1 ion  $H^+$ , 1 ion  $NO_3^-$  et des acides faibles :





. 1 ion  $\text{NH}_4^+$  libère par oxydation 2 ions  $\text{H}^+$  par ion  $\text{NO}_3^-$  :



• L'alcalinité de la solution mesure la part des acides faibles dissociés moins le nombre d'ions  $\text{H}^+$  libres restant en solution.

Ainsi, entre deux états 1 et 2 de la solution :

$$(\text{H}^+ \text{ libérés})_1^2 = (\text{Alc})_1^2 + \alpha (\text{NO}_3^-)_1^2 + \beta (\text{SO}_4^{=})_1^2 + (\text{H}^+)_1^2$$

Si les anions d'acides forts sont les nitrates et les sulfates.

$$\text{et } (\text{H}^+ \text{ consommés})_1^2 = (\text{Alc})_1^2 + \alpha (\text{NO}_3^-)_1^2 + \beta (\text{SO}_4^{=})_1^2$$

Entre ces deux états, la somme des ions  $\text{H}^+$  consommés par les hydrolyses est égale à la somme des équivalents cations libérés par les hydrolyses pendant la même période.

#### B - APPLICATION: BILAN DES $\text{H}^+$ AU COURS DE L'EXPERIMENTATION LORSQUE LA NITRIFICATION SE DEVELOPPE

1 -  $\text{H}^+$  libérés

- Nature de la forme azotée précédant la forme nitrate :

$(\text{NH}_4^+)$  diminue au cours des percolations, lorsque  $(\text{NO}_3^-)$  augmente. (tab.17); mais cette diminution est moins intense que l'augmentation des nitrates.

TABLEAU 17 : Comparaison de l'évolution des concentrations en  $\text{NO}_3^-$  et en  $\text{NH}_4^+$  dans quelques percolats MA' analysés

	MA' 6	MA' 14	MA' 20	MA'bis 14	MA'bis 17
$(\text{NH}_4^+)$	0,146	0,132	0,093	0,088	0,018
$(\text{NO}_3^-)$	0,128	0,229	0,324	0,502	0,888

Il semble donc que  $\text{NH}_4^+$  soit effectivement la forme azotée précédant la forme nitrate, ce qui est d'ailleurs généralement le cas lors de la minéralisation de l'azote organique.

Mais  $\text{NH}_4^+$  paraît également produit au cours de l'expérimentation avec deux origines possibles :

- (1)  $\text{NH}_4^+$  est progressivement remis en solution à partir de sa forme échangeable sur les argiles.
- (2)  $\text{NH}_4^+$  est produit à partir de composés organiques neutres azotés (acides aminés...).

Pour notre calcul de bilan limité à la période d'expérimentation, les deux hypothèses donnent des conclusions différentes :

. Hypothèse 1 :  $\text{NH}_4^+$  reste la forme initiale. Le bilan est donc  $2\text{H}^+$  libérés par ion  $\text{NO}_3^-$  (moins les  $\text{H}^+$  éventuellement échangés contre  $\text{NH}_4^+$ ).

. Hypothèse 2 : la forme initiale pour l'expérimentation est en partie  $\text{NH}_4^+$  et en partie un composé neutre; dans ce dernier cas 1 ion  $\text{H}^+$  est libéré par 1 ion  $\text{NO}_3^-$  (moins les  $\text{H}^+$  consommés pour la production des ions  $\text{NH}_4^+$  restant en solution).

Les sulfates sont en concentration décroissante au cours de l'expérimentation, lorsque les apports d'eau distillée augmentent. On considèrera leur participation, sous forme d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ , comme négligeable pour le calcul du bilan des  $\text{H}^+$ .

2 -  $\text{H}^+$  consommés et somme des cations libérés par hydrolyse

$$(\text{H}^+ \text{ consommés})_1^2 = \left[ (\text{Alc}) + (\text{NO}_3^-)_1 \right]^2$$

Les cations libérés par hydrolyse dans ces horizons sont principalement l'aluminium et le potassium. Pour ce dernier élément, il est difficile de distinguer la part de sa mise en solution sous forme de sel de la part liée aux hydrolyses. ( $\text{K}^+$ ) doit être considéré comme une valeur maximale de la quantité libérée par hydrolyse.

$$(\text{H}^+ \text{ consommés})_1^2 = \left[ 3(\text{Al}^{3+}) + (\text{K}^+) \right]_1^2$$

Sur les figures 25 et 26 : on a porté  $(\text{NO}_3^-)$  en fonction de  $3(\text{Al}^{3+}) + (\text{K}^+) - (\text{Alc})$  pour chacune des séries de colonnes où se développe la nitrification. D'après la pente des droites de régression obtenues, on peut calculer le coefficient  $\alpha$ .  $\alpha$  est variable selon les colonnes et compris entre 1 et 2 :

percolats MA  $\alpha \approx 1,7$

percolats MA'  $\alpha \approx 1,1$

percolats MA'<sup>bis</sup>  $\alpha \approx 1,3$

Ces valeurs sont compatibles avec la production, au cours de l'expérimentation, de  $\text{NO}_3^-$  à partir des  $\text{NH}_4^+$  présents et la libération simultanée de nouvelles quantités de  $\text{NH}_4^+$ , ces phénomènes étant d'intensité variable selon les colonnes.

Les droites de régression obtenues ne passent pas par l'origine. L'abscisse à l'origine, positive, représente  $3(\text{Al}^{3+}) + (\text{K}^+) - (\text{Alc})$  lorsque la nitrification est nulle, c'est à dire par exemple avant le début des percolations. Ceci exprime le fait que les cations ont été mis en solution autrement que par les acides faibles mesurés par l'alcalinité:

- . acides forts comme  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- . échanges sur le complexe par d'autres cations que  $\text{H}^+$
- . origine sous forme de sel pour  $\text{K}^+$

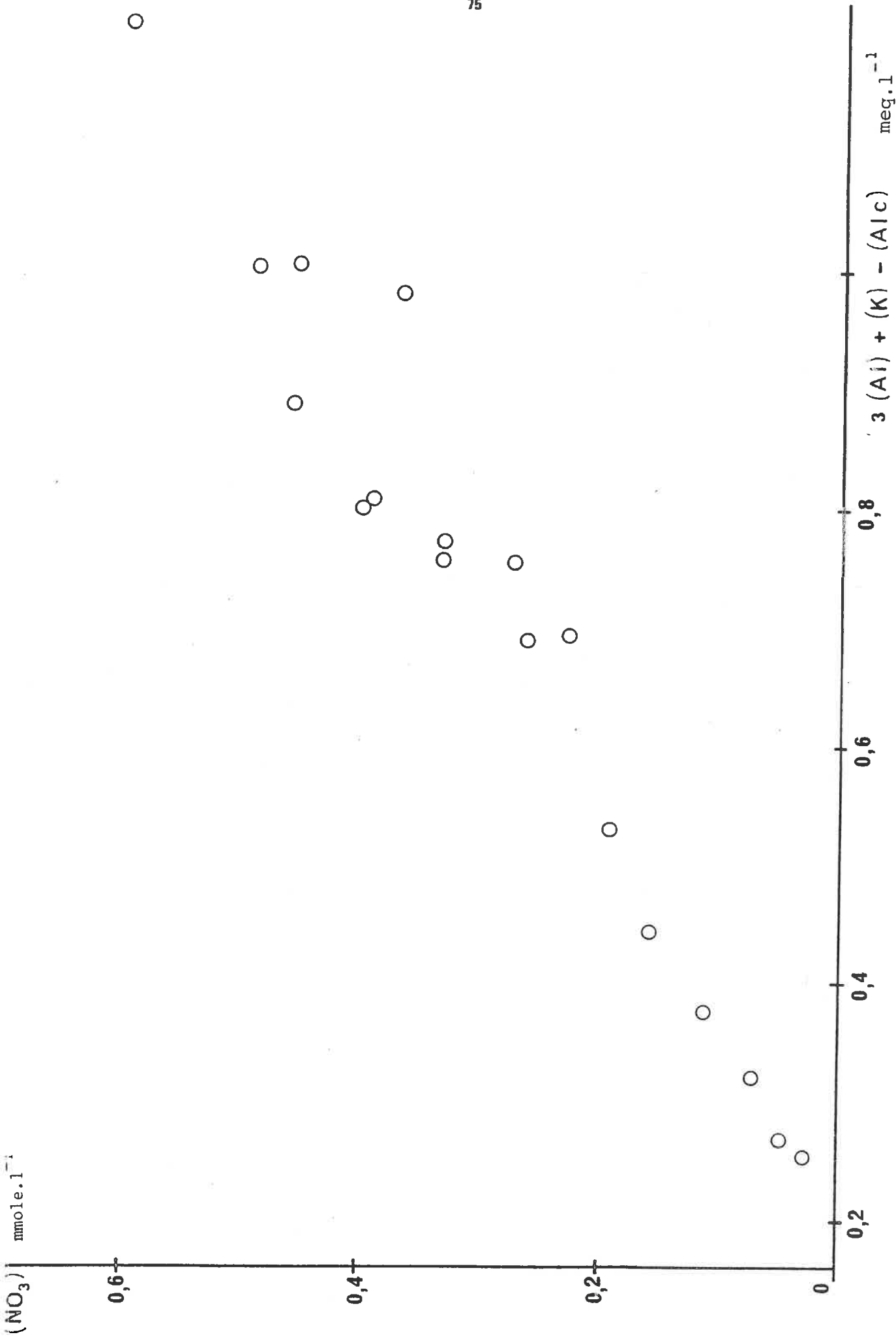


Figure 25 - Diagramme de corrélation  $(NO_3)$ ,  $3(Ai) + (K) - (Alc)$  pour les percolats MA

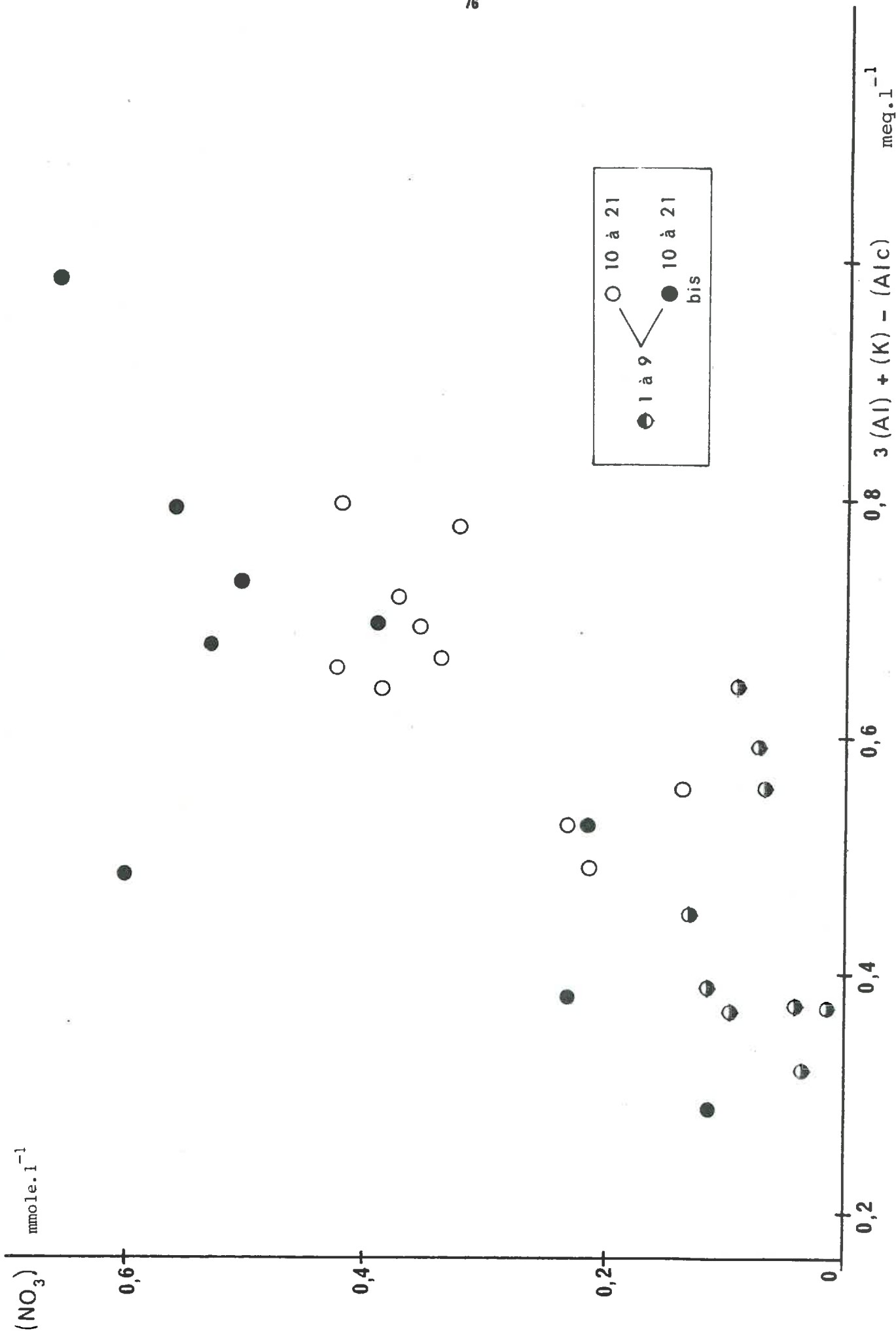


Figure 26 - Diagramme de corrélation  $(NO_3)$  -  $3(AI) + (K) - (AIC)$  pour les données MAI

### 3 - $H^+$ restant libres en solution

. dans les percolats issus des colonnes MA, le pH varie peu : tous les ions libérés semblent utilisés au cours des hydrolyses.

. dans les percolats issus des colonnes MA' et MA'<sup>bis</sup>, le pH diminue lorsque le taux de nitrate croît: fortement lorsque la concentration en aluminium n'augmente pas, moins vite lorsque la corrélation ( $Al^{3+}$ ), ( $NO_3^-$ ) apparaît.

### Conclusion

Dans l'horizon ALE, l'ion ammonium  $NH_4^+$  contenu dans la solution initiale au moment du prélèvement ou produit au cours de l'expérimentation dans les colonnes MA et MA' est oxydé en ion nitrate  $NO_3^-$ . Les protons produits lors de cette transformation sont consommés par les hydrolyses libérant en particulier l'aluminium.

Selon les colonnes, cette nitrification est plus ou moins intense et la consommation des ions  $H^+$  est plus ou moins complète : ainsi la nitrification peut s'accompagner d'une acidification de la solution issue de l'horizon ALE, susceptible aussi d'intensifier les hydrolyses dans les horizons sous-jacents.

### CONCLUSION

Au cours des percolations des colonnes d'horizons superficiels M, MA et MA', on observe une production d'acides, entraînant toujours une augmentation des hydrolyses et parfois une acidification de la solution. En particulier, on a pu étudier les conséquences, sur l'évolution du sol et des percolats, du développement de la nitrification dans l'horizon ALE, phénomène se produisant sans doute passagèrement dans le milieu naturel. La nitrification produit de fortes quantités d' $H^+$  et on assiste alors simultanément à une mobilisation croissante d'aluminium, de silice et de potassium.

Cependant une étude comparée des concentrations de ces éléments et de la teneur en nitrate montre que des contraintes existent se manifestant par exemple par une phase de latence précédant la libération d'aluminium liée au nitrate, ou encore, lorsqu'on atteint de fortes teneurs en silice, par un ralentissement de la libération de cette espèce, marqué par un "palier" de concentration.

Par contre, le sodium et le magnésium ne paraissent pas vraiment affectés par cette rapide augmentation des hydrolyses. Leur comportement est plutôt lié à l'ion chlorure, ils sont alors libérés faiblement au cours des premiers cycles; ou bien leur concentration diminue progressivement tout au long de l'expérimentation à cause des apports d'eau distillée sur les colonnes.

## CHAPITRE 3

# PARTICIPATION DES HORIZONS PROFONDS , EG , XTG , C , A LA SOLUTION DU SOL

Pour les colonnes d'horizons profonds, la solution percolante est :

- soit une partie de la solution recueillie au cycle précédent et diluée avant recyclage (percolation des horizons isolés du reste du profil; colonnes E, X, C, première série d'expérimentation);
- soit la solution recueillie sous l'horizon sus-jacent (reconstitution du profil de sol; colonnes E', X', deuxième série d'expérimentation).

### I PERCOLATION DES HORIZONS ISOLES DU RESTE DU PROFIL

Dans ces horizons où la phase solide est essentiellement minérale, le chlorure peut être considéré comme un élément inerte au cours des percolations. Sa concentration diminue dans les percolats E, X et C, au fur et à mesure que les apports d'eau distillée se poursuivent.

On se basera dans ce chapitre sur l'hypothèse de l'inertie du chlorure pour déduire par comparaison la part des autres éléments fournis ou soustraits à la solution au cours des cycles de percolation.

On étudiera par exemple l'évolution dans les percolats successifs du rapport de la concentration de chaque élément à celle du chlorure.

#### A - COMPORTEMENT DES DIFFERENTS ELEMENTS AU COURS DES CYCLES DE PERCOLATION

Le chlorure est l'élément dont la concentration accuse la plus forte diminution au cours des cycles, pour les trois types de colonnes.

Les concentrations des autres éléments diminuent en général moins vite ou même augmentent parfois.

Sur les figures 27, 28 et 29, on peut observer l'évolution de leur concentration dans les percolats successifs, comparée à celle de l'ion chlorure représentant un schéma d'éluion simple, sans interaction avec la phase solide.

On constate au bout d'un petit nombre de cycles :

- pour les percolats E, un *enrichissement modéré* de la solution en silice, sulfate, nitrate, aluminium, potassium, et peut-être magnésium et  $H^+$ ;

- pour les percolats X, un *enrichissement modéré* de la solution en silice, sulfate, nitrate, aluminium, sodium, magnésium et peut-être  $H^+$ ;

- pour les percolats C, un *enrichissement net* de la solution en silice, sodium, magnésium, nitrate, sulfate et un enrichissement modéré en en potassium et  $H^+$ .

## B - ORIGINE DES ELEMENTS NON INERTES

Puisque la production de  $NO_3^-$  et de  $SO_4^{=}$  augmente dans les trois horizons, il existe donc encore à cette profondeur des composés organiques, oxydables dans le cadre de l'expérimentation, susceptibles de fournir des protons.

Ces protons sont consommés puisque le rapport  $\frac{(H^+)}{(Cl^-)}$  est peu variable (colonnes E et X) ou augmente de toutes façons moins vite que le rapport  $\frac{(NO_3^-)}{(Cl^-)}$  ou  $\frac{(SO_4^{=})}{(Cl^-)}$  (colonnes E, X, C).

Cette consommation de protons traduit l'existence d'*hydrolyses*, à rapprocher de la libération des cations et de la silice.

Si la consommation des ions  $H^+$  compense leur libération au cours des percolations des colonnes E et X, par contre dans la colonne C, les hydrolyses ne sont pas assez rapides pour utiliser tous les ions  $H^+$  fournis.

### Conclusion

Dans cette expérimentation où chaque horizon est isolé du reste du profil, on a observé la "réponse" de la phase minérale à deux actions : l'apport d'eau distillée imposé par le protocole d'expérimentation, et la production d'acides, sous forme d' $HNO_3$  et d' $H_2SO_4$ , dans les colonnes même, au cours des percolations.

Le bilan est positif (rarement nul) pour tous les éléments en solution. Mais certaines différences apparaissent, entre les horizons, en ce qui concerne les cations mis en solution :

. le sodium n'est mobilisé qu'à partir de l'horizon XTG alors que le magnésium semble déjà libéré (faiblement) dans l'horizon EG. Ces deux éléments augmentent fortement dans les percolats issus de l'arène;

. par contre l'aluminium paraît plus mobile dans les colonnes E (où le pH est globalement le plus acide) que dans les colonnes X et surtout dans l'arène. Il en est de même pour le potassium plus mobile dans E que dans X mais qui est à nouveau libéré dans l'arène.

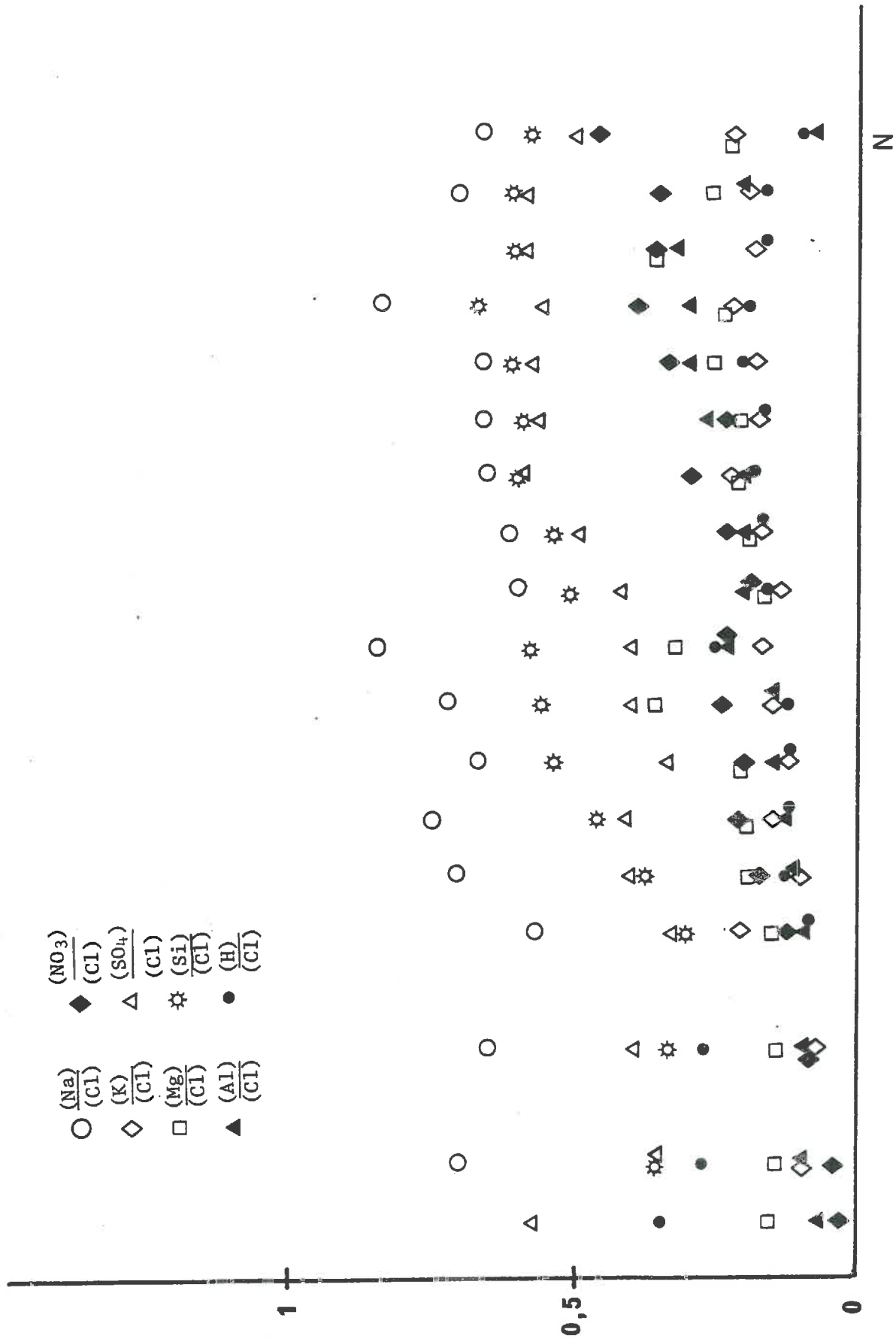


Figure 27 - Evolution du rapport des concentrations de chaque élément au chlorure dans les percolats E



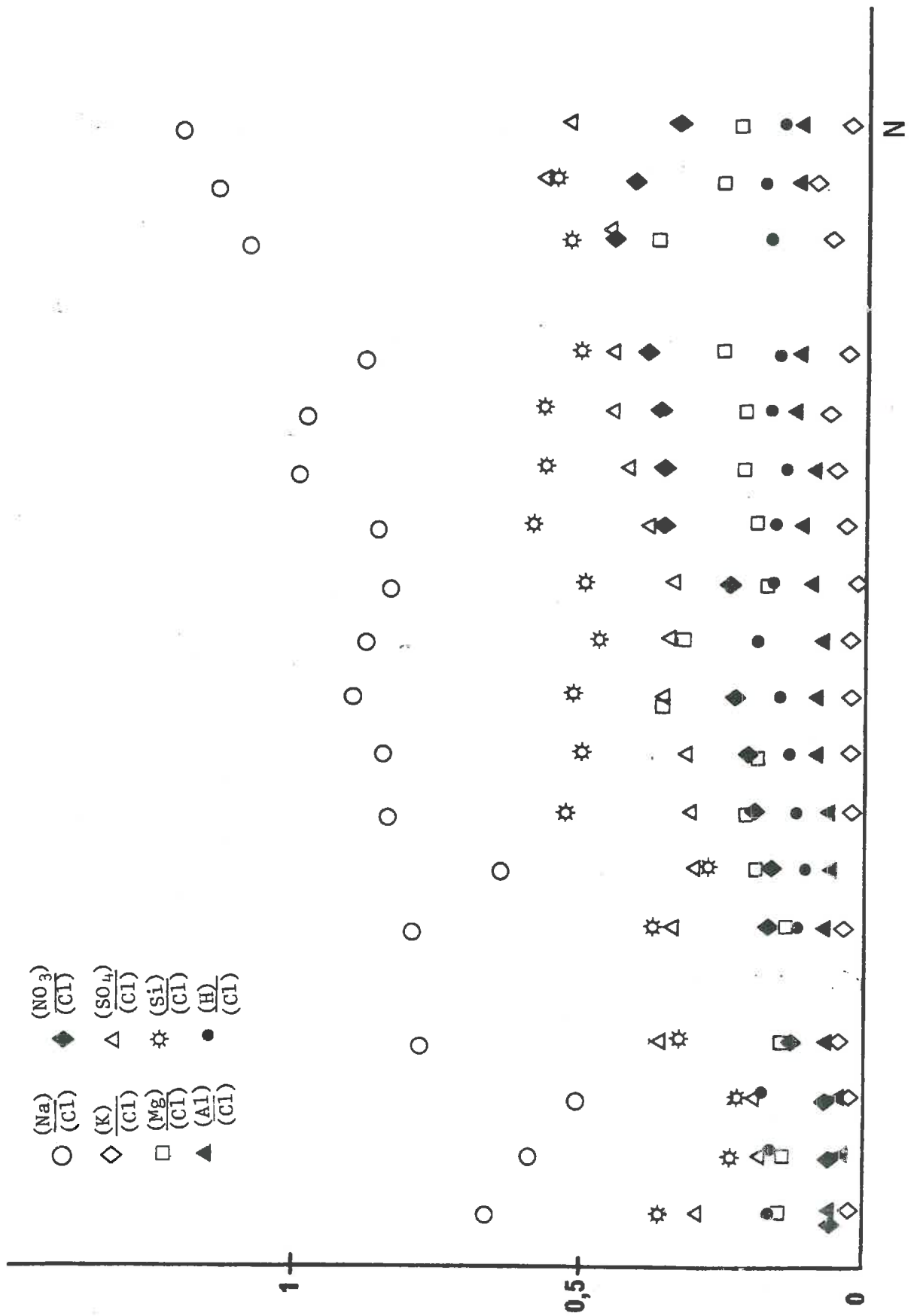


Figure 20 - Evaluation des éléments des sédiments de la station 11-12-13-14-15-16-17-18-19-20-21-22-23-24-25-26-27-28-29-30-31-32-33-34-35-36-37-38-39-40-41-42-43-44-45-46-47-48-49-50-51-52-53-54-55-56-57-58-59-60-61-62-63-64-65-66-67-68-69-70-71-72-73-74-75-76-77-78-79-80-81-82-83-84-85-86-87-88-89-90-91-92-93-94-95-96-97-98-99-100-101-102-103-104-105-106-107-108-109-110-111-112-113-114-115-116-117-118-119-120-121-122-123-124-125-126-127-128-129-130-131-132-133-134-135-136-137-138-139-140-141-142-143-144-145-146-147-148-149-150-151-152-153-154-155-156-157-158-159-160-161-162-163-164-165-166-167-168-169-170-171-172-173-174-175-176-177-178-179-180-181-182-183-184-185-186-187-188-189-190-191-192-193-194-195-196-197-198-199-200-201-202-203-204-205-206-207-208-209-210-211-212-213-214-215-216-217-218-219-220-221-222-223-224-225-226-227-228-229-230-231-232-233-234-235-236-237-238-239-240-241-242-243-244-245-246-247-248-249-250-251-252-253-254-255-256-257-258-259-260-261-262-263-264-265-266-267-268-269-270-271-272-273-274-275-276-277-278-279-280-281-282-283-284-285-286-287-288-289-290-291-292-293-294-295-296-297-298-299-300-301-302-303-304-305-306-307-308-309-310-311-312-313-314-315-316-317-318-319-320-321-322-323-324-325-326-327-328-329-330-331-332-333-334-335-336-337-338-339-340-341-342-343-344-345-346-347-348-349-350-351-352-353-354-355-356-357-358-359-360-361-362-363-364-365-366-367-368-369-370-371-372-373-374-375-376-377-378-379-380-381-382-383-384-385-386-387-388-389-390-391-392-393-394-395-396-397-398-399-400-401-402-403-404-405-406-407-408-409-410-411-412-413-414-415-416-417-418-419-420-421-422-423-424-425-426-427-428-429-430-431-432-433-434-435-436-437-438-439-440-441-442-443-444-445-446-447-448-449-450-451-452-453-454-455-456-457-458-459-460-461-462-463-464-465-466-467-468-469-470-471-472-473-474-475-476-477-478-479-480-481-482-483-484-485-486-487-488-489-490-491-492-493-494-495-496-497-498-499-500-501-502-503-504-505-506-507-508-509-510-511-512-513-514-515-516-517-518-519-520-521-522-523-524-525-526-527-528-529-530-531-532-533-534-535-536-537-538-539-540-541-542-543-544-545-546-547-548-549-550-551-552-553-554-555-556-557-558-559-560-561-562-563-564-565-566-567-568-569-570-571-572-573-574-575-576-577-578-579-580-581-582-583-584-585-586-587-588-589-590-591-592-593-594-595-596-597-598-599-600-601-602-603-604-605-606-607-608-609-610-611-612-613-614-615-616-617-618-619-620-621-622-623-624-625-626-627-628-629-630-631-632-633-634-635-636-637-638-639-640-641-642-643-644-645-646-647-648-649-650-651-652-653-654-655-656-657-658-659-660-661-662-663-664-665-666-667-668-669-670-671-672-673-674-675-676-677-678-679-680-681-682-683-684-685-686-687-688-689-690-691-692-693-694-695-696-697-698-699-700-701-702-703-704-705-706-707-708-709-710-711-712-713-714-715-716-717-718-719-720-721-722-723-724-725-726-727-728-729-730-731-732-733-734-735-736-737-738-739-740-741-742-743-744-745-746-747-748-749-750-751-752-753-754-755-756-757-758-759-760-761-762-763-764-765-766-767-768-769-770-771-772-773-774-775-776-777-778-779-780-781-782-783-784-785-786-787-788-789-790-791-792-793-794-795-796-797-798-799-800-801-802-803-804-805-806-807-808-809-810-811-812-813-814-815-816-817-818-819-820-821-822-823-824-825-826-827-828-829-830-831-832-833-834-835-836-837-838-839-840-841-842-843-844-845-846-847-848-849-850-851-852-853-854-855-856-857-858-859-860-861-862-863-864-865-866-867-868-869-870-871-872-873-874-875-876-877-878-879-880-881-882-883-884-885-886-887-888-889-890-891-892-893-894-895-896-897-898-899-900-901-902-903-904-905-906-907-908-909-910-911-912-913-914-915-916-917-918-919-920-921-922-923-924-925-926-927-928-929-930-931-932-933-934-935-936-937-938-939-940-941-942-943-944-945-946-947-948-949-950-951-952-953-954-955-956-957-958-959-960-961-962-963-964-965-966-967-968-969-970-971-972-973-974-975-976-977-978-979-980-981-982-983-984-985-986-987-988-989-990-991-992-993-994-995-996-997-998-999-1000

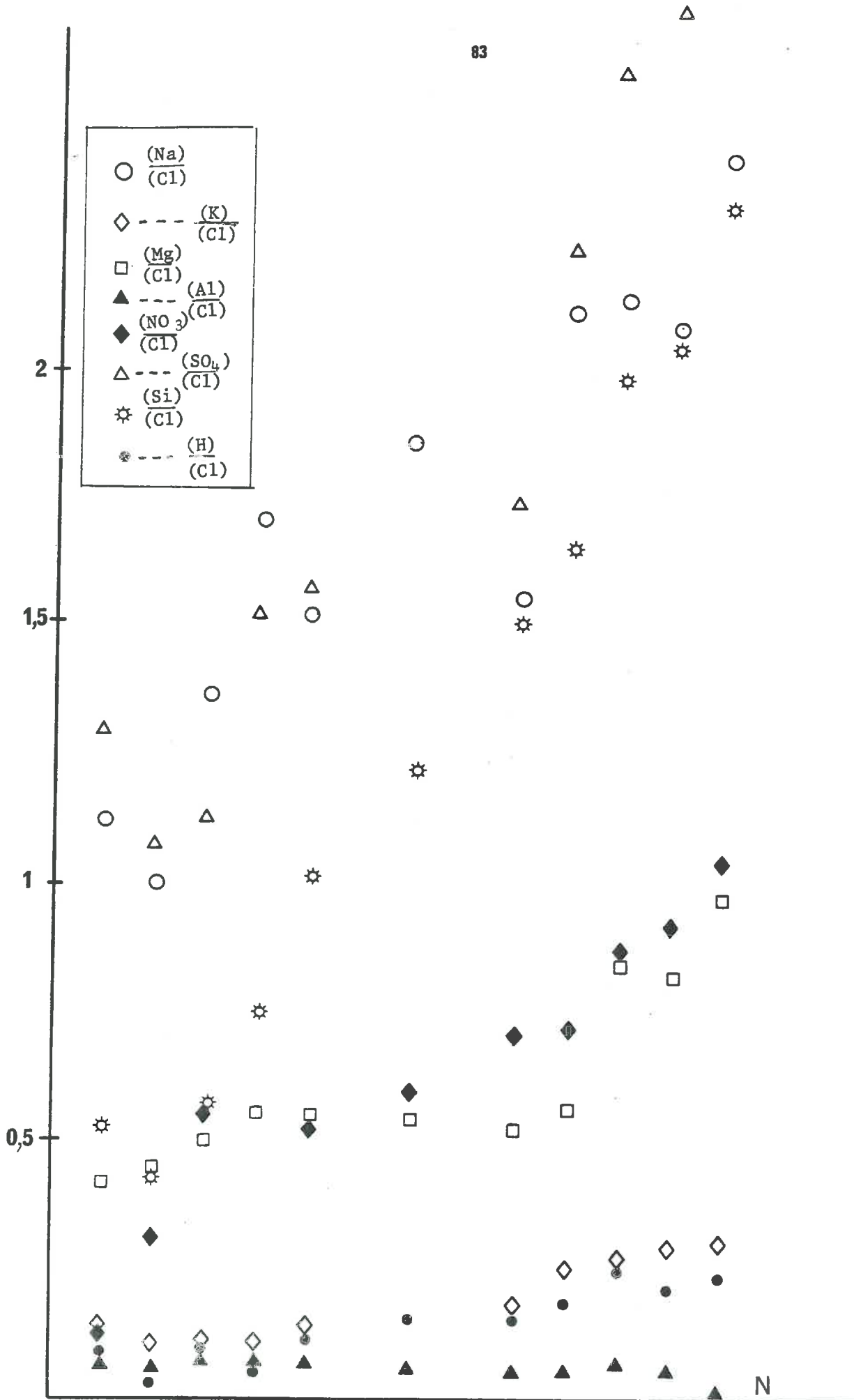


Figure 29 - Evolution du rapport des concentrations de chaque élément au chlorure, dans les percolats C

Afin de confronter ces observations au comportement de ces mêmes horizons dans des conditions plus proches de la réalité, nous avons procédé à des percolations de solutions issues des colonnes MA sur l'horizon EG, puis des solutions alors recueillies, sur l'horizon XTG.

## II PERCOLATION DES HORIZONS EG ET XTG PAR DES SOLUTIONS ISSUES DES HORIZONS SUS-JACENTS

### A - APPORT SUR L'HORIZON EG DES SOLUTIONS AYANT TRAVERSE LE MICROPODZOL ET L'HORIZON ALE

Les solutions apportées sur l'horizon E sont les percolats MA' précédemment étudiés, pour lesquels la nitrification, rappelons-le, s'est développée au cours de l'expérimentation, entraînant de fortes concentrations en particulier en aluminium, silice et potassium, et une acidité accrue.

On a représenté sur la figure 30, en fonction des cycles de percolation, l'évolution de la concentration des apports successifs sur les colonnes E pour chaque élément, et l'évolution de la concentration des solutions recueillies pour ces mêmes éléments.

D'après l'allure des courbes de concentration des apports et des recueils en chlorure, élément en solution réagissant peu avec la phase solide, il apparaît incontestable que les solutions apportées influencent les percolats recueillis au moins à partir du huitième percolat. Les premiers percolats représentent sans doute essentiellement la solution contenue initialement dans les colonnes E'.

On utilisera cette remarque pour comparer et interpréter les courbes de concentration des apports et des recueils en ce qui concerne les autres éléments que le chlorure. Il est en effet impossible de calculer directement le bilan de chaque élément entre les apports et les recueils, puisqu'on ne sait pas faire correspondre précisément un percolat recueilli à un ou même plusieurs apports antérieurs.

#### 1 - $H^+$ libérés et $H^+$ consommés

. la nitrification : la concentration en nitrate des percolats E' augmente comme augmente aussi celle des apports. Certains percolats E' (E'7 à E'10) devenant plus concentrés que les solutions apportées auparavant, nous pouvons affirmer qu'il existe au cours de l'expérimentation une *production de nitrate dans l'horizon E lui-même*, donc vraisemblablement une production d'ions  $H^+$ .

. les ions  $H^+$  et l'alcalinité : l'augmentation de la teneur en  $H^+$  des apports et leur production lors de la nitrification dans l'horizon E se manifestent par une très faible augmentation des  $H^+$  et une très faible diminution de l'alcalinité dans les percolats recueillis.

Ceci exprime une *consommation des  $H^+$*  apportés et de ceux libérés par la production de nitrate, pour les hydrolyses.

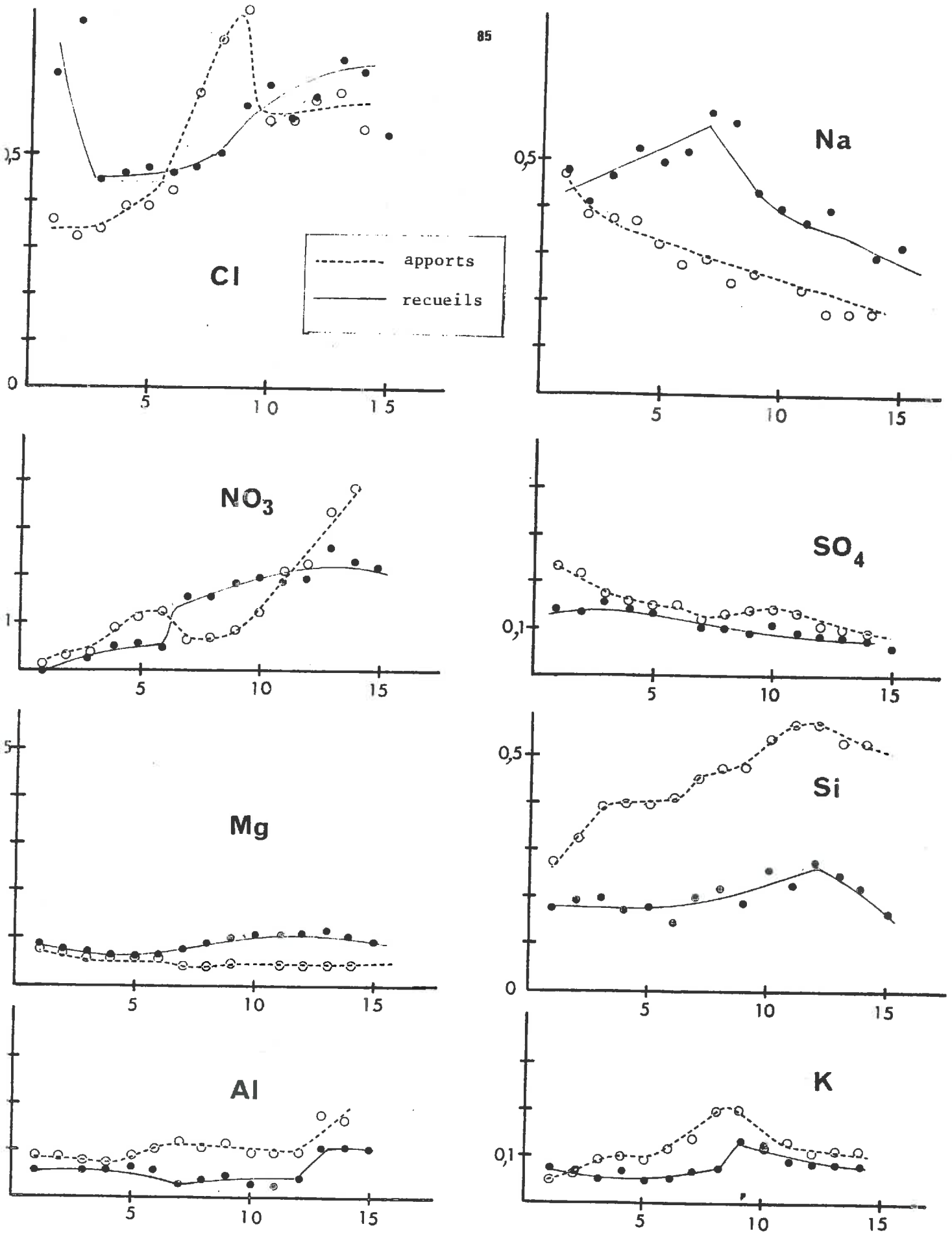


Figure 30 - Comparaison de la composition chimique des solutions apportées et des solutions recueillies pour les colonnes E' (en  $\text{mmole.l}^{-1}$ )

## 2 - les cations et la silice.

. le sodium : la concentration en sodium des percolats E' varie peu pendant les huit premiers cycles de percolation. Puis la diminution progressive de ( $\text{Na}^+$ ) dans les apports finit par se manifester également dans les percolats E'. Le comportement de l'ion sodium ressemble donc à celui de l'ion chlorure; la concentration de cet élément n'apparaît pas sensiblement modifiée lors de l'infiltration de la solution dans l'horizon EG;

. le magnésium : les percolats E' sont plus concentrés en magnésium que les apports. Surtout, cette concentration augmente encore plus dans les derniers percolats alors que la teneur en magnésium des apports diminue. Au cours des percolations, il y a donc *libération de magnésium* dans l'horizon E;

. l'aluminium : les premiers percolats recueillis sont à un niveau de concentration plus faibles que les apports. Puis la teneur en aluminium diminue encore (percolats E'8 à E'12) avant de rejoindre brusquement le niveau des apports, plus concentrés. Pendant quelques cycles de percolation, *l'aluminium apparaît donc soustrait* à la solution;

. la silice : les premiers percolats recueillis sont à un niveau de concentration plus faible que les apports. Puis la teneur en silice augmente (percolats E'8 à E'12): l'influence des apports de plus en plus concentrés se manifeste. Mais dans les tout derniers percolats, la teneur en silice diminue alors que les apports continuent à être plus concentrés.

Le comportement de la silice est à rapprocher de celui de l'aluminium au cours des percolations: *l'aluminium apporté est immobilisé* alors que la *silice augmente* en solution. Puis lorsque *l'aluminium soluble augmente*, la *silice est à son tour précipitée*.

### Conclusion

Cette série de percolations confirme tout d'abord la libération du magnésium dans l'horizon E, alors que le sodium ne semble pas mis en solution dans le même temps.

Par ailleurs, lorsque la solution apportée sur l'horizon E est concentrée en aluminium et en silice, on observe une immobilisation partielle de ces éléments qui se manifeste ici par une diminution de la concentration, alternativement, de l'un ou l'autre de ces éléments.

## B - APPORT SUR L'HORIZON XTG DES SOLUTIONS AYANT TRAVERSE LE MICRO-PODZOL, L'HORIZON ALE ET L'HORIZON EG

Les solutions apportées sur l'horizon XTG sont les percolats E'.

La colonne X' contenant l'horizon XTG, utilisée pour cette expérimentation a tendance à se colmater lors des apports de solution. La solution percolante s'écoule lentement après formation d'une lame d'eau en surface. Le traçage par le Tritium montre une sortie de ce marqueur très étalée dans le

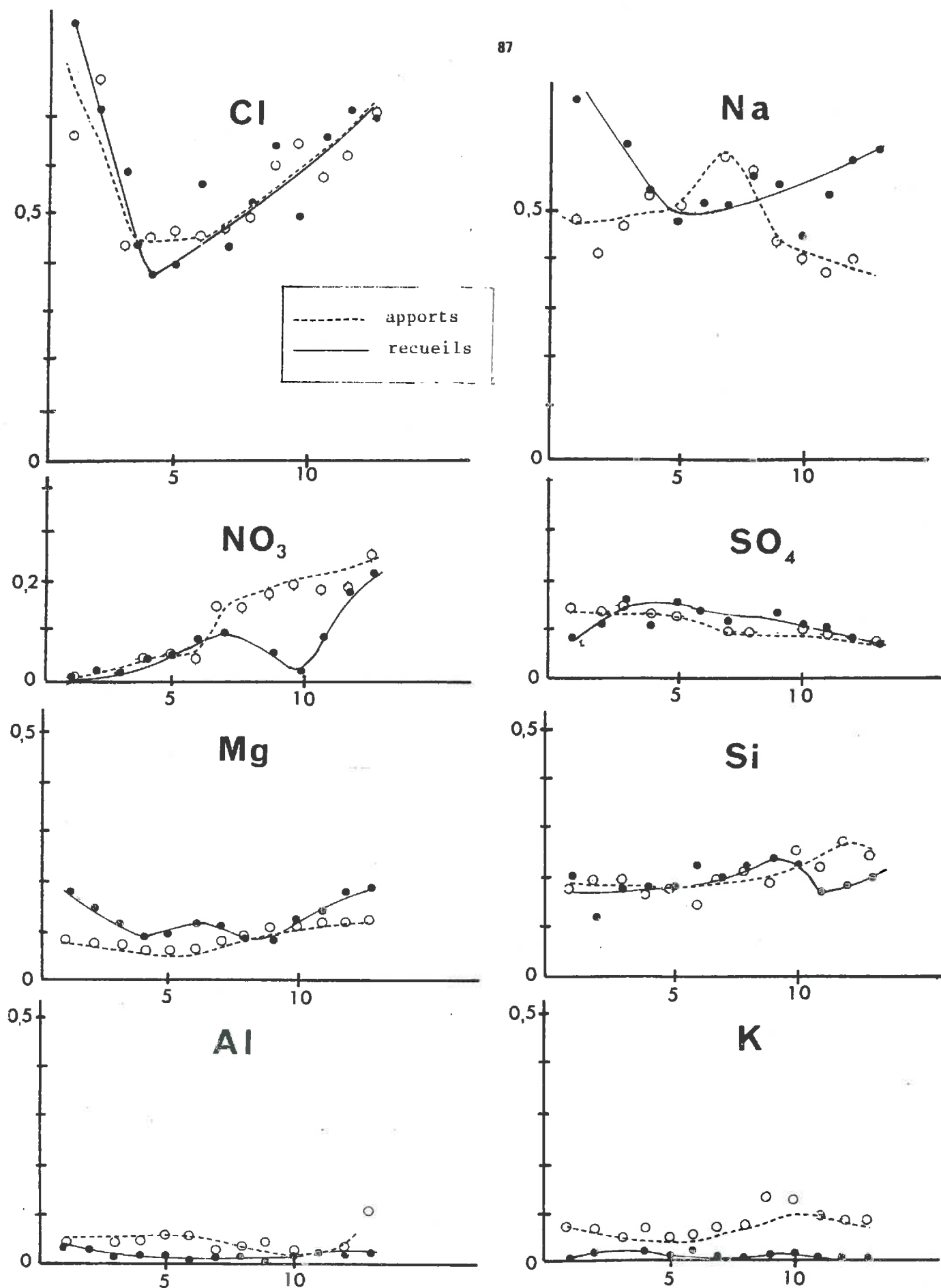


Figure 31 - Comparaison de la composition chimique des solutions apportées et des solutions recueillies pour la colonne X' (en mmole.l<sup>-1</sup>)

temps : les mélanges des apports avec la solution initialement contenue dans la colonne ont pour effet de "tamponner" fortement les signaux d'entrée. (1ère partie, chap 3).

On ne peut donc pas retrouver, comme précédemment, à partir de quand les percolats recueillis sont surtout influencés par les apports, et distinguer ainsi les modifications de la solution liée à son passage sur l'horizon XTG.

On constate cependant que : (fig. 31)

- avec des variations assez importantes (dus peut-être à la variabilité de la solution révélée par les faibles volumes de percolation utilisés dans ce cas (1<sup>er</sup> Partie, chap. 2)) la concentration en *chlorure* est comprise entre 0,4 et 0,75 mmole/l ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la concentration dans les apports;
- le pH des percolats X' est dès le début moins acide que celui des percolats E' (4,5 contre environ 4,2); la teneur en *nitrate* est croissante; la teneur en *sulfate* est légèrement décroissante;
- la *silice* est en concentration à peu près équivalente à celle des apports;
- le *sodium* et le *magnésium* sont en concentration toujours supérieure aux percolats E' alors que l'*aluminium* et le *potassium* sont en concentration nettement inférieure.

### Conclusion

Dans cette dernière expérimentation, les percolats recueillis représentent principalement la solution initialement contenue dans l'horizon XTG. Lorsqu'on les compare aux percolats E' issus de l'horizon sus-jacent, en particulier aux premiers percolats E' proches également de la solution initialement contenue dans la colonne, il semble que l'augmentation du pH avec la profondeur s'accompagne d'une augmentation du sodium et du magnésium en solution, et d'une diminution de l'aluminium et du potassium solubles; la silice reste en concentration peu différente.

### CÓNCLUSION

Au cours de ce chapitre on a étudié le fonctionnement géochimique des horizons EG, XTG et C dans deux cas particuliers :

- la solution percolante est la solution initialement contenue dans l'horizon et soumise à des apports d'eau distillée successifs;
- la solution percolante est plus concentrée, avec des caractéristiques fonction de l'horizon supérieur dont elle est issue.

Dans les deux cas, des ions  $H^+$  sont produits en quantité modérée, avec des ions nitrate, dans l'horizon percolé.

On observe toujours une augmentation des hydrolyses qui se traduit par une consommation des ions  $H^+$  produits ou apportés dans les colonnes, et par la

libération de certains éléments :

- le sodium et le magnésium paraissent peu sensibles aux différences de concentration des solutions percolantes; leur libération dépend surtout de la nature de l'horizon percolé : le magnésium est mis en solution dès l'horizon EG tandis que le sodium apparaît libéré dans l'horizon XTC et surtout dans l'arène. Leur libération est sans doute liée à l'abondance croissante des minéraux altérables du granite en profondeur (1ère partie, chap 1);

- le bilan du potassium, de la silice et de l'aluminium est positif dans la première série d'expérimentation, pour chacun des horizons. Par contre, lorsque la solution percolante est issue de l'horizon supérieur, ces trois éléments apparaissent soumis à un contrôle de leur concentration en solution : leur bilan est parfois négatif.

La nature de ces contrôles sera discutée dans le chapitre suivant traitant des équilibres entre les percolats et différents minéraux.



**TROISIEME PARTIE :**

**DISCUSSION DES RESULTATS**

**ET . LEUR SIGNIFICATION**

## CHAPITRE 1

## EQUILIBRES SOLUTIONS - MINERAUX

Les ions en solution interviennent dans le calcul des équilibres par leurs *activités* en solution.

Celles-ci sont calculées à 25 °C à l'aide du programme informatique des distributions initiales, à partir des concentrations totales des éléments en solution (FRITZ, 1976).

Dans tout ce chapitre, nous assimilerons l'activité de l'eau à l'unité, erreur d'autant plus négligeable que les solutions sont diluées.

Par ailleurs, nous supposerons que les phases minérales sont des phases pures : leur activité sera admise égale à 1.

## I MINERAUX PRIMAIRES DU GRANITE

Les diagrammes de la figure 32 sont construits à partir des réactions d'équilibre entre chaque minéral et la solution, et de leurs constantes d'équilibre figurant dans le tableau 18.

TABLEAU 18 : Réactions d'hydrolyse et constantes d'équilibre à 25 °C des principaux minéraux primaires du granite

Minéral	Réactions d'équilibre	log K (1)
quartz	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$	- 4,02
microcline	$\text{Si}_3\text{AlO}_8\text{K} + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	1,29
albite	$\text{Si}_3\text{AlO}_8\text{Na} + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	3,94
anorthite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8\text{Ca} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{++}$	24,69
muscovite	$\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K} + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	17,05

(1) HELGESON, 1969

Les points représentatifs des percolats dans les diagrammes d'équilibre (fig. 32) se situent dans des domaines de concentration correspondant à des solutions sous-saturées par rapport au microcline, à l'albite, à l'anorthite, mais parfois proches du domaine de stabilité de la muscovite.

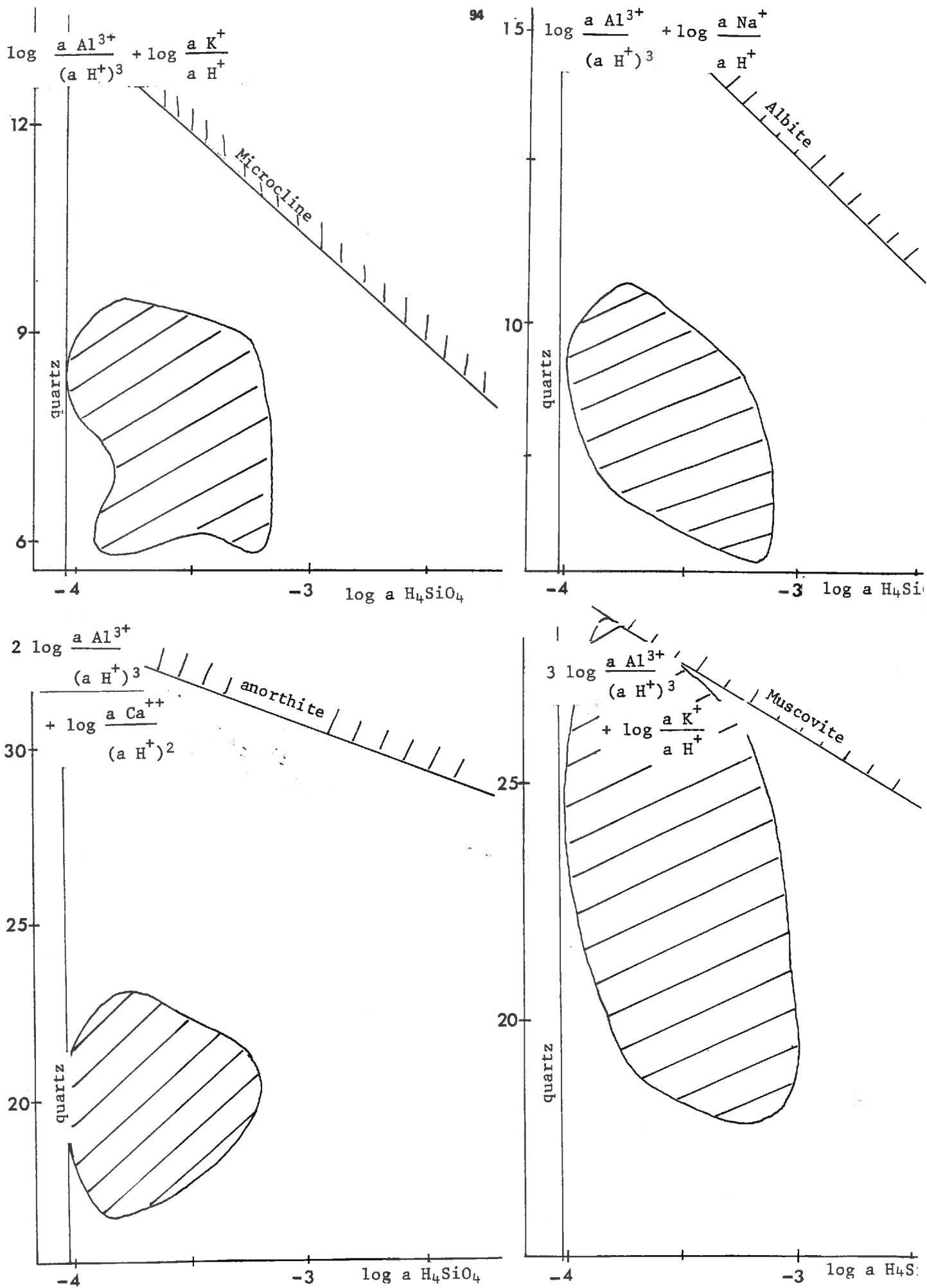


Figure 32 - Place des percolats dans les diagrammes d'équilibre du microcline, de l'albite, de l'anorthite et de la muscovite

Par contre les percolats sont sursaturés par rapport au quartz. Ce fait, classiquement observé pour les eaux naturelles, signifie que le quartz ne précipite pas ou précipite très lentement.

## II MINÉRAUX SECONDAIRES CLASSIQUES : GIBBSITE, KAOLINITE, SILICE AMORPHE

### A - DONNEES THERMODYNAMIQUES

TABLEAU 19 : Réactions d'équilibre et constantes d'équilibre à 25 °C de quelques minéraux secondaires de référence

Minéral	Réactions d'équilibre	log K
silice amorphe	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$	(1) - 2,66
gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	(1) 8,04±0,21
kaolinite	$\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	(2) 2,768±0,35
kaolinite de Géorgie	id.	(2) 4,01
kaolinite d'England	..id.	(2) 3,51
halloysite	id.	(1) 4,385±0,08

(1) HEMINGWAY et ROBIE (1977)

(2) MATTIGOD et KITTRICK (1980)

Selon les auteurs, des données légèrement variables existent pour les enthalpies de formation  $\Delta G_f^\circ$  et les constantes d'équilibre. Elles dépendent de la procédure d'obtention de l'équilibre, des données utilisées pour les calculs intermédiaires comme les  $\Delta G_f^\circ$  de chaque élément en solution ou de l'eau...

Par ailleurs, la solubilité d'une même espèce minérale (kaolinite) varie en fonction de sa cristallinité.

Nous avons choisi ici de présenter des données récentes et cohérentes de HEMINGWAY et ROBIE (1977) et MATTIGOD et KITTRICK (1980).

B - DISCUSSION SUR L'EXISTENCE D'EQUILIBRES AVEC DES MINERAUX SECONDAIRES A PARTIR DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE

1 - Mise en évidence de l'existence d'un équilibre pour une partie des percolats

a - L'ensemble des percolats apparaît sous-saturé par rapport à la silice amorphe. Une grande partie d'entre eux est par ailleurs sursaturée par rapport à la gibbsite et à la kaolinite de référence (tab.19).

b - Dans les diagrammes des figures 33 et 34, le nuage de points constitué par l'ensemble des percolats est relativement allongé et de pente négative : lorsque le pH augmente,  $\log a \text{Al}^{3+}$  (1) et même  $\log a \text{Al}^{3+} + \log a \text{H}_4\text{SiO}_4$  diminuent.

L'augmentation du pH étant ici a priori liée à l'augmentation des hydrolyses avec la profondeur, les concentrations de la silice et de l'aluminium en solution devraient également augmenter : la pente négative est donc plutôt la manifestation d'une précipitation de l'aluminium et peut-être de la silice lorsque le pH augmente.

c - Pour chacun des horizons considéré isolément, on ne retrouve pas généralement d'allongement du nuage de points représentatifs des percolats dans une direction de pente négative.

On peut donc penser qu'au moins une partie des percolats de chaque colonne reste sous-saturée par rapport aux équilibres étudiés, ceci pour deux raisons principales :

- la dilution imposée aux solutions par l'ajout d'eau distillée.
- l'acidification liée à la nitrification lorsqu'elle se développe.

Dans ces conditions, l'équilibre en cause sera matérialisé par l'alignement des points situés les plus à droite dans le diagramme qui convient, c'est à dire le diagramme  $\log a \text{Al}^{3+}$ , pH pour la gibbsite, le diagramme  $\log a \text{Al}^{3+} + \log a \text{H}_4\text{SiO}_4$ , pH pour la kaolinite, etc...

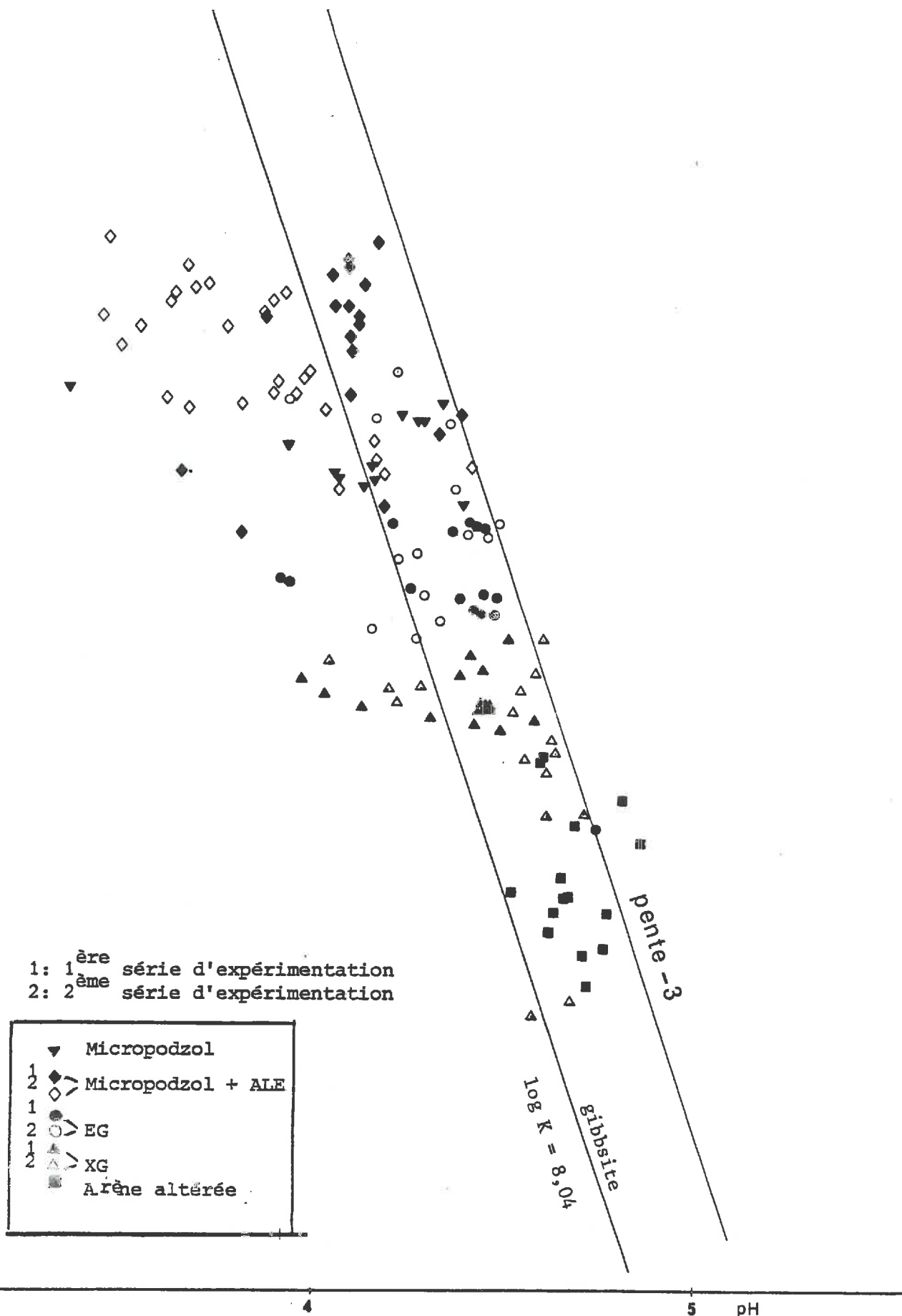
On constate déjà que, dans le diagramme des figures 33 et 34, le nuage de points semble limité sur sa droite par un alignement de pente proche de -3. Mais il faut rechercher dans quel diagramme, pour quel minéral cette observation est la plus nette.

---

(1)  $a \text{Al}^{3+}$  : activité de l'ion  $\text{Al}^{3+}$

a Al<sup>3+</sup>

Figure 33 - Place des percolats dans le diagramme d'équilibre de la gibbsite



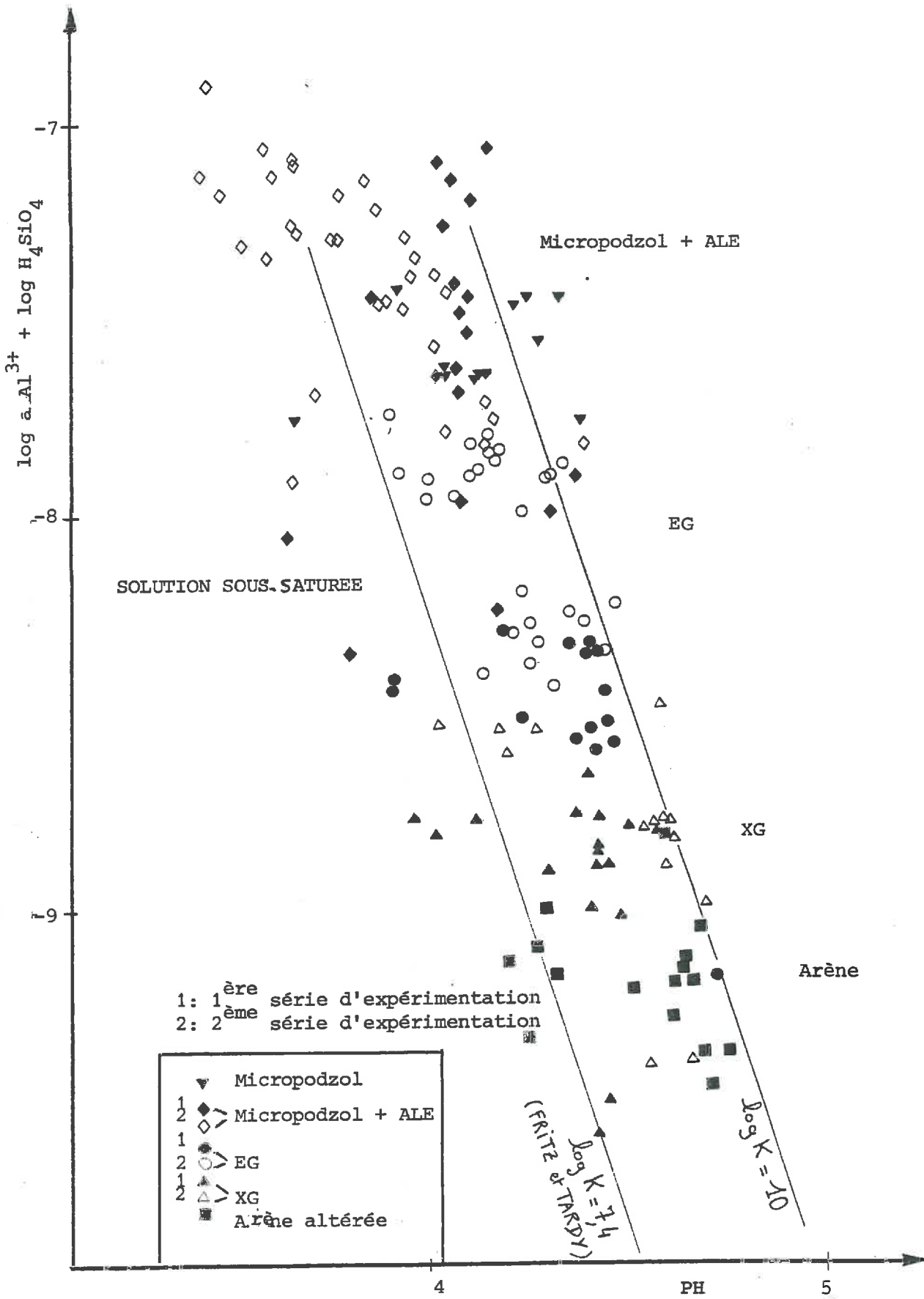


Figure 34 - Place des percolats dans le diagramme d'équilibre de la kaolinite

2 - Nature de la phase minérale en équilibre avec une partie des percolats.

Le nuage de points représentatifs des percolats présente une pente négative dans les diagrammes  $\log a \text{Al}^{3+}$ ; pH;  $\log a \text{K}^+$ , pH;  $\log a \text{H}_4\text{SiO}_4$ , pH; (fig. 33, 35, 36).

Ces trois éléments sont donc immobilisés lorsque le pH augmente en solution.

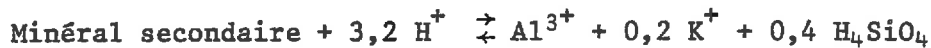
On a alors cherché quelle équation d'équilibre, c'est à dire quelle combinaison linéaire de  $\log a \text{Al}^{3+}$ ,  $\log a \text{K}^+$  et  $\log a \text{H}_4\text{SiO}_4$  en fonction du pH, donnait le meilleur alignement-limite du nuage.

Pour 98 percolats, choisis en éliminant les solutions les plus diluées et les plus acides donc vraisemblablement n'ayant pas atteint l'équilibre recherché, le calcul de la régression linéaire multiple de  $\log a \text{Al}^{3+}$ ,  $\log a \text{K}^+$  et  $\log a \text{H}_4\text{SiO}_4$  en fonction du pH a donné l'équation :

$$\log a \text{Al}^{3+} + 0,2 \log a \text{K}^+ + 0,4 \log a \text{H}_4\text{SiO}_4 = -3,1 \text{ pH} + 6,7$$

avec un coefficient de régression multiple  $R = 0,902$

☆ Le coefficient attribué au pH dans cette régression multiple est tout à fait vraisemblable, car très proche de la valeur théorique -3,2, correspondant aux équivalents-cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{K}^+$  échangés avec les protons dans la réaction d'équilibre :



☆ De même, la solubilité de cette phase minérale, donnée par la constante de la droite de régression, soit  $\log K = 6,7$ , est proche de la solubilité estimée en calculant  $\Delta G_R^\circ$  de la réaction d'équilibre à partir des  $\Delta G_f^\circ$  des espèces en solution et des oxydes correspondants.

Les valeurs de  $\Delta G_f^\circ$  utilisées sont celles proposées par TARDY et GARRELS (1974).

$$\begin{aligned} \Delta G_R^\circ &= \Delta G_f^\circ \text{Al}^{3+} + 0,2 \Delta G_f^\circ \text{K}^+ + 0,4 \Delta G_f^\circ \text{H}_4\text{SiO}_4 + 1,6 \Delta G_f^\circ \text{H}_2\text{O} \\ &- 0,5 \Delta G_f^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,4 \Delta G_f^\circ \text{SiO}_2 - 0,8 \Delta G_f^\circ \text{H}_2\text{O} - 0,1 \Delta G_f^\circ \text{K}_2\text{O} \end{aligned}$$

$$\Delta G_R^\circ = -9,544 \text{ kcal.mole}^{-1} = -39,932 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

$$\text{soit } \log K_{25^\circ\text{C}} = \frac{-\Delta G_R^\circ}{2,3 RT} = 6,996$$

Par comparaison, pour ces mêmes percolats, on a reporté, dans le tableau 20, le coefficient de corrélation et la pente des droites de corrélation obtenus en faisant varier les proportions de Si, Al ou K dans les polynômes correspondant à d'éventuelles équations d'équilibre.



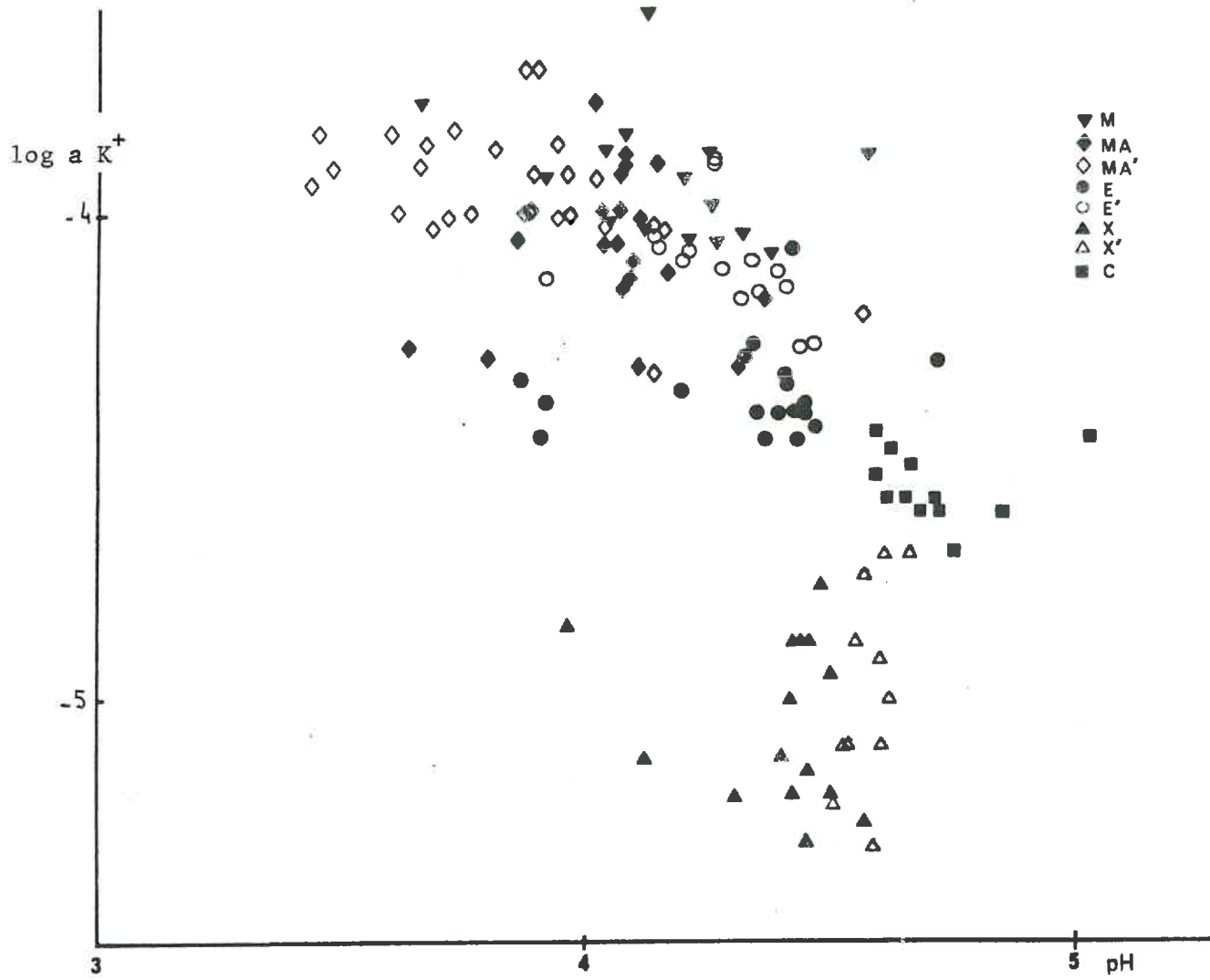


Figure 36 - Diagramme de corrélation  $\log a K^+$  , pH

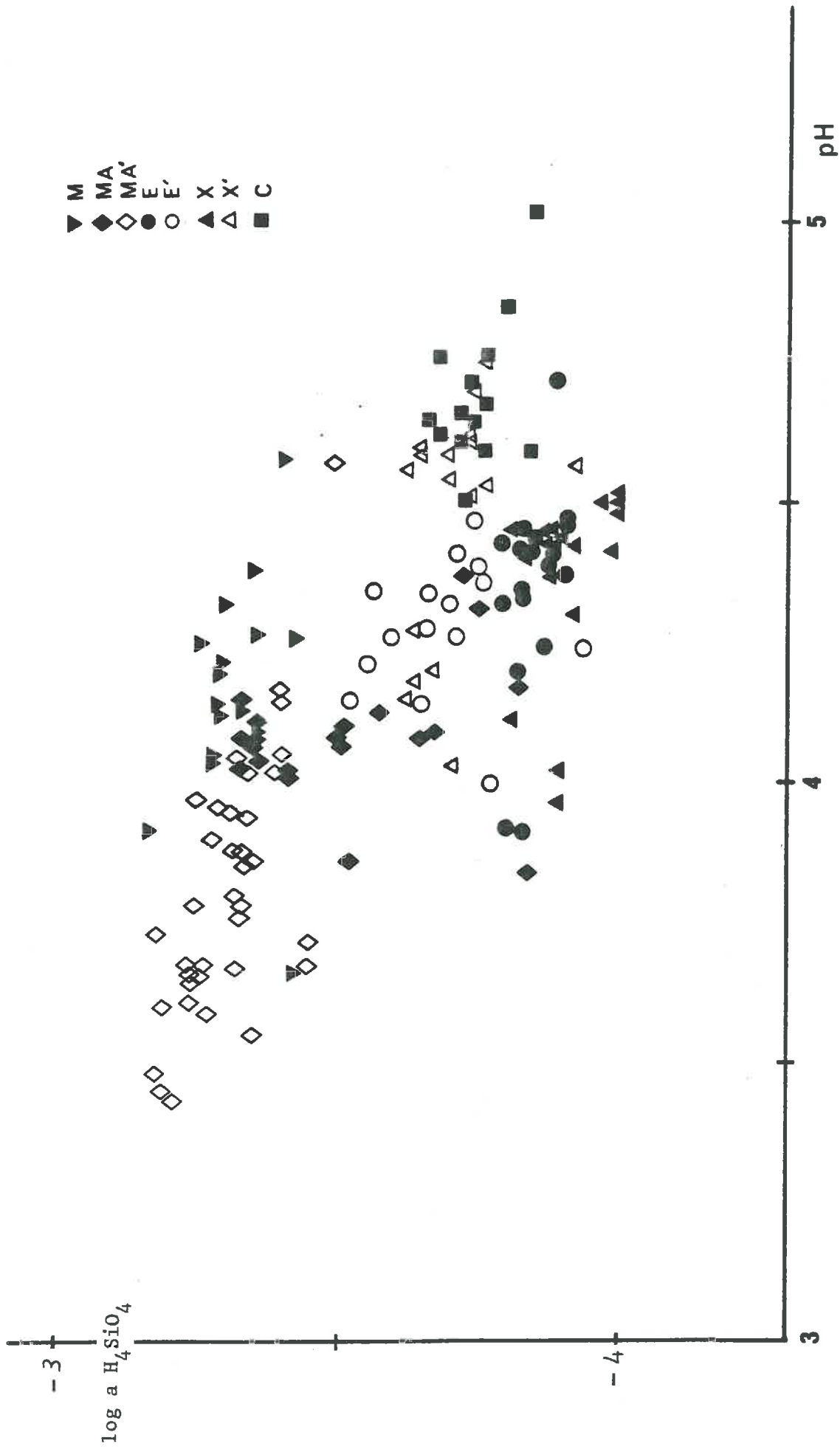


Figure 35 - Diagramme de corrélation log a H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, pH

TABLEAU 20 : Exemples de corrélations obtenues en faisant varier les proportions de Si, Al, K dans des équations d'équilibre

	coefficient de corrélation	pente	pente théorique
$\log a \text{ Al}^{+++}$	0,896	- 2,11	- 3
$\log a \text{ K}^+$	0,702	- 0,96	- 1
$\log a \text{ H}_4\text{SiO}_4$	0,558	- 0,48	-
$\log a \text{ Al}^{3+} + \log a \text{ H}_4\text{SiO}_4$	0,892	- 2,6	- 3
$\log a \text{ Al}^{3+} + 1,5 \log a \text{ H}_4\text{SiO}_4$	0,877	- 2,84	- 3
$\log a \text{ Al}^{3+} + 2 \log a \text{ H}_4\text{SiO}_4$	0,861	- 3,15	- 3
$\log a \text{ Al}^{3+} + 3 \log a \text{ H}_4\text{SiO}_4$	0,827	- 3,63	- 3
$\log a \text{ Al}^{3+} + \log a \text{ H}_4\text{SiO}_4 + 0,2 \log a \text{ K}^+$	0,889	- 2,88	- 3,2
$0,8 \log a \text{ Al}^{3+} + \log a \text{ H}_4\text{SiO}_4 + 0,2 \log a \text{ K}^+$	0,878	- 2,51	- 2,6

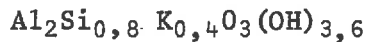
On constate que l'aluminium est déjà bien contrôlé en solution par le pH. Mais la pente calculée ne correspond pas à la pente théorique.

Si on fait varier les proportions d'aluminium, silice et potassium dans les polynômes d'équilibres testés, il apparaît que le nuage des points représentatifs des percolats est assez inerte : les coefficients de corrélation et les pentes des droites obtenues varient modérément.

En conclusion, on soulignera la difficulté d'obtenir avec précision l'équation de la phase minérale dont l'équilibre contrôle l'aluminium, le potassium et la silice en solution.

De plus d'autres éléments peuvent participer à cette phase minérale, comme le fer, qui n'étant pas analysé dans des solutions ne peut être testé simultanément.

Néanmoins, le meilleur alignement-limite du nuage de points représentatifs des percolats est obtenu pour une phase minérale de formule :



Cette formule pourrait correspondre à un allophane, proche de l'imogolite immobilisée dans les horizons B de sols bruns acides (ainsi que dans les horizons Bs de podzol ou B de sols bruns forestiers) (FARMER, 1979). En effet la formule de cette imogolite est  $(\text{OH})_3 \text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$  ; le rapport  $\frac{\text{Si}}{\text{Al}}$  y est égal à 0,5.

### III CONFRONTATION DES RELATIONS DE BILAN ET DES EQUILIBRES

Il s'agit dans un premier temps de rassembler les données des deux chapitres précédents concernant les relations de bilan et mettant en évidence un contrôle de la silice, de l'aluminium et du potassium en solution.

Puis, d'après l'évolution comparée des concentrations de ces éléments dans les percolats, et d'après la place des points représentatifs dans les diagrammes d'équilibre; on discutera la nature des phases minérales hydrolysées et précipitées.

#### A - MISE EN EVIDENCE DE CONTROLES SUR LA CONCENTRATION DE SILICE, D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM EN SOLUTION, AU COURS DES PERCOLATIONS

1 - Evolution des concentrations dans la solution du sol tout au long du profil.

Dans les diagrammes d'équilibre de la gibbsite, de la kaolinite, de l'alophaane calculé, et pour chacune des deux séries de percolations, *les groupes de percolats issus de chaque horizon sont globalement disposés dans l'ordre de la superposition des horizons dans le profil de sol : des horizons de surface à l'arène, le pH augmente et au moins l'un des éléments Al, Si, K diminue.*

Si l'on étudie dans le détail l'évolution des concentrations en Al, Si et K en fonction des horizons, on observe les tendances suivantes :

##### a - 1ère série d'expérimentation

TABLEAU 21 : Evolution de la silice, de l'aluminium et du potassium avec la profondeur

Percolats comparés	Horizons traversés	Evolution de (Si), (Al), (K) (2)
M aux premiers MA (1)	ALE	(Al), (K) et surtout (Si) diminuent
Premiers MA à E	EG	(Al), (K) diminuent, (Si) peu différent
E à X	XTG	(Al), (K) diminuent, (Si) peu différent
X à C	C	(Al) diminue, (Si) et (K) augmentent

(1) On a considéré à part le phénomène nitrification dans les colonnes MA au cours duquel (Si), (Al), (K) augmentent fortement. Par contre les premiers percolats MA où cette nitrification est encore faible représentent mieux l'étape de l'évolution de la solution du sol, au moment du prélèvement, entre les percolats M et les percolats d'horizons sous-jacents.

(2) Le sens de l'évolution des concentrations en silice, aluminium, potassium, est indépendant de la plus ou moins grande dilution, liée aux apports d'eau distillée pour les différents types de percolats : ce sens est le même en effet, que l'on compare les concentrations absolues ou les rapports  $\frac{(Si)}{(Cl)}$ ,  $\frac{(Al)}{(Cl)}$ ,  $\frac{(K)}{(Cl)}$  où (Cl) est censé paramétrer l'effet-dilution.

### Conclusion

En dehors des périodes éventuelles de nitrification, lorsque la solution traverse les horizons du profil, il y a diminution de la concentration en aluminium et parfois de la concentration en silice et potassium, ce qui manifeste la réalité de précipitations dans les horizons considérés.

b - 2ème série d'expérimentation (cf 2ème partie, Chap.3, §II)

On retiendra surtout la mise en évidence de précipitation dans l'horizon E, lorsque la solution, issue de l'horizon ALE et concentrée en silice et en aluminium, le percole : on observe d'abord *une immobilisation de l'aluminium* supérieure aux apports puis *une diminution préférentielle de la silice* en solution.

2 - Evolution des concentrations en silice, aluminium et potassium dans l'horizon ALE lorsque se développe la nitrification (cf 2ème partie, Chap.2, § III)

Le schéma général est alors une augmentation de (Si), (Al) et (K) en solution, mais des contrôles sont peut-être à l'origine de deux phénomènes observés :

- *ralentissement de la libération de silice* pour les derniers percolats MA et MA' alors que l'aluminium continue à être dissous corrélativement à la production de nitrate.
- *phase de latence dans la libération de l'aluminium* pour les premiers percolats MA' où (Si) et (NO<sub>3</sub>) commencent à augmenter en solution ensemble.

B - DISCUSSION SUR LA NATURE DES PHASES MINÉRALES HYDROLYSÉES ET PRÉCIPITÉES EN RELATION AVEC L'ÉVOLUTION DU RAPPORT  $\frac{(Si)}{(Al)}$  EN SOLUTION

Dans chaque horizon, le bilan de Si, Al et K est fonction des hydrolyses dans l'horizon lui-même, des précipitations éventuelles, et des apports sur l'horizon. En particulier l'évolution du rapport  $\frac{(Si)}{(Al)}$  en solution auquel nous

nous attacherons plus particulièrement dans cette discussion, dépendra de ces trois phénomènes.

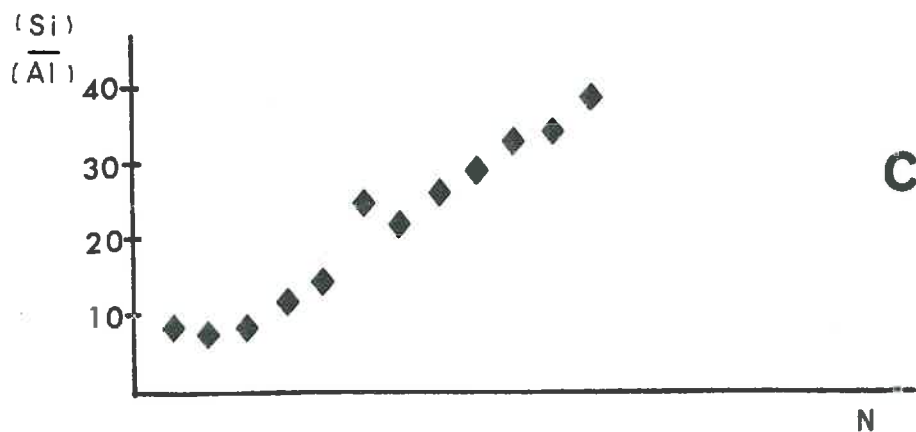
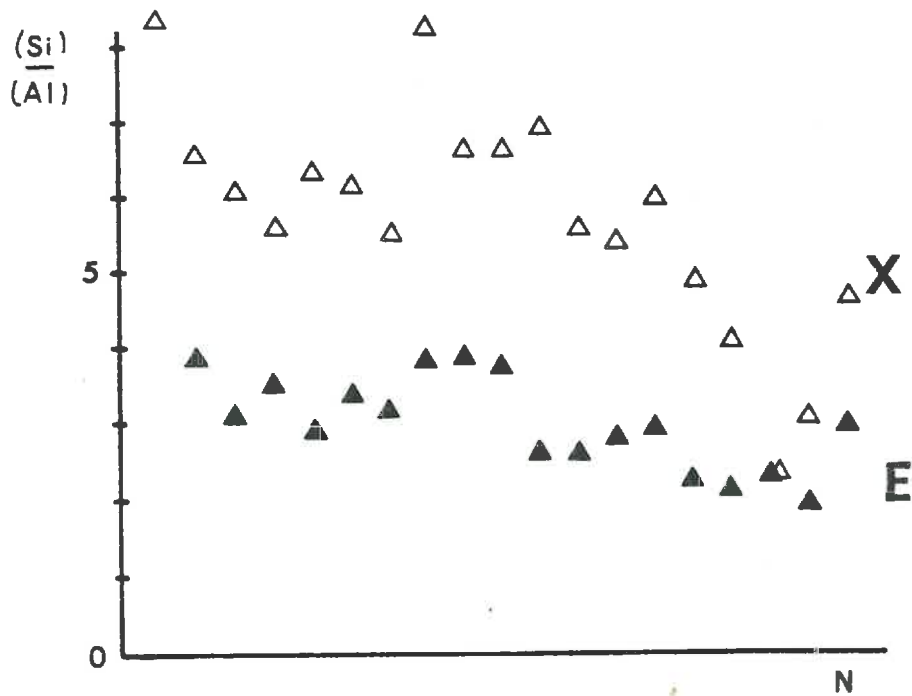
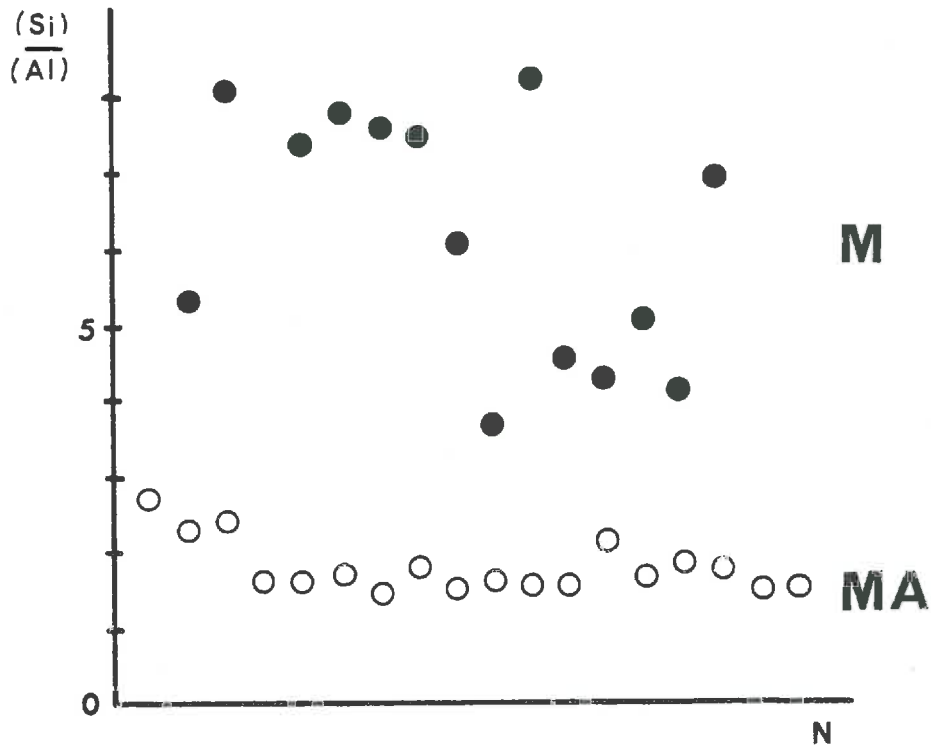


Figure 37 - Evolution du rapport des concentrations  $\frac{(H_4SiO_4)}{(Al)}$  dans les percolats lors de la première expérimentation

## 1 - Horizons profonds - Percolats E, X et C

## a - D'un horizon à l'autre

Avec la profondeur, le niveau de concentration en aluminium diminue (tab.21) tandis que le rapport  $\frac{(Si)}{(Al)}$  augmente dans les percolats. (fig.37)

$\alpha$  - les hydrolyses : dans ces horizons, les hydrolyses libèrent (chapitre précédent) en plus de l'aluminium et de la silice, du magnésium dans l'horizon E puis du sodium et du potassium, en particulier de façon intense dans l'arène. Il est vraisemblable que ces éléments proviennent des minéraux altérables du granite (micas, feldspaths) car leur libération croît avec l'abondance de ces minéraux en profondeur.

$\beta$  - les précipitations : d'un horizon à l'autre, il y a précipitation d'une phase solide alumineuse. Par ailleurs la plupart des percolats issus de ces horizons (sauf les plus dilués et les plus acides) sont proches de l'équilibre avec l'allophane  $\frac{Si}{Al} = 0,4$  pris en compte dans la régression linéaire.

$\gamma$  - les apports : pour chaque horizon, la solution issue de l'horizon sus-jacent est caractérisée par un rapport  $\frac{(Si)}{(Al)}$  élevé, au moins supérieur à 2 (fig.37).

Ces éléments permettent de construire une hypothèse expliquant l'évolution de la silice et de l'aluminium dans ces horizons (diminution de la concentration en aluminium, enrichissement préférentiel de la solution en silice

☆ Lorsque les minéraux primaires du granite sont hydrolysés, ils libèrent la silice et l'aluminium dans un rapport molaire  $\frac{Si}{Al}$  égal à environ 2 ou 3 (ou même supérieur).

☆ Si le minéral précipité a une stoechiométrie  $\frac{Si}{Al}$  inférieure au rapport  $\frac{Si}{Al}$  de la libération par hydrolyse, la solution va s'enrichir progressivement en silice comparativement à l'aluminium. Ceci est donc le cas si le minéral précipité est un allophane  $\frac{Si}{Al} = 0,4$  et même s'il s'agissait d'un minéral proche de la kaolinite  $\frac{Si}{Al} = 1$

Dans tous les cas à l'équilibre, lorsque le pH augmente, il faut qu'au moins Al diminue.

Lorsque les apports sont caractérisés par  $\frac{(Si)}{(Al)}$  élevé, l'enrichissement de la solution en silice par rapport à l'aluminium est encore accentué.

## b - Dans chaque horizon au cours des percolations

## . Percolats E et X :

Au cours de l'expérimentation, lorsque les horizons E et X sont percolés isolément et que leur solution est soumise à des apports répétés d'eau distillée, la silice et l'aluminium (et le potassium) passent à nouveau en solution (2ème partie, Chap.3,I) . Dans ce cas, on observe une diminution

du rapport  $\frac{(Si)}{(Al)}$  en solution au cours des percolations (fig.37), donc un renversement de la tendance à l'enrichissement de la solution en silice observée d'un horizon à l'autre.

Sachant que les hydrolyses libérant Mg ou Na se produisent au cours des percolations, pour que le rapport  $\frac{(Si)}{(Al)}$  diminue cette fois, il est nécessaire que la précipitation de la phase minérale soit ralentie ou stoppée. Ceci serait la conséquence de la dilution imposée à la solution, tendant à l'éloigner de la saturation avec ce minéral. Il est même envisageable que cette phase minérale soit à nouveau dissoute dans ces conditions, ce qui conduirait également à une diminution du rapport  $\frac{(Si)}{(Al)}$  en solution et une remobilisation de l'aluminium.

#### . Percolats C

Au cours des percolations, le rapport  $\frac{(Si)}{(Al)}$  augmente encore dans les percolats C, (fig.37) malgré les apports importants également d'eau distillée. La silice passe en solution mais l'aluminium n'apparaît pas libéré dans cet horizon. (2ème partie, Chap.3, I).

On peut donc penser, dans ce cas, que les hydrolyses de minéraux primaires très intenses au cours des percolations, libèrent la silice et l'aluminium en quantité bien supérieure au déficit en ces deux éléments, créé par la dilution. Il y a donc toujours une importante précipitation de la phase minérale réengageant tout l'aluminium libéré.

En Conclusion, dans les horizons E, X et C, le schéma réactionnel - hydrolyses de minéraux primaires, précipitation d'une phase minérale à  $\frac{Si}{Al}$  faible, inférieur à 1 - permet d'expliquer la diminution progressive de l'aluminium en solution et l'enrichissement relatif de cette solution en silice, d'un horizon à l'autre. Si par contre, dans chaque horizon, la solution subit une dilution (ou tout autre phénomène susceptible de l'éloigner de la saturation avec les équilibres) les minéraux primaires étant peu abondants dans les horizons E et X, il est possible que la phase minérale qui précipitait auparavant soit à nouveau partiellement dissoute. Dans l'horizon C par contre, les hydrolyses de minéraux primaires étant très intenses, ramènent très vite la solution diluée vers la saturation et la phase minérale secondaire continue à précipiter.

#### 2 - Horizon ALE

a - Précipitation dans l'horizon ALE, à partir de la solution issue du micropodzol (hors nitrification)

Les percolats issus du micropodzol ont un rapport  $\frac{(Si)}{(Al)}$  élevé (entre 4 et 8) et variable (fig.37).

Comparativement, après avoir traversé l'horizon ALE, la solution s'est appauvrie en silice principalement ; la concentration absolue ( $H_4SiO_4$ ) est nettement plus faible et le rapport  $\frac{(Si)}{(Al)}$  dans les percolats MA et MA' est environ égal à 2,5. (fig.37 et 38).

Ces premiers percolats MA et MA', pour lesquels le taux de nitrate est encore faible, sont situés sur la partie droite du nuage de points dans les diagrammes d'équilibre étudiés et en particulier sont proches de l'équilibre présumé avec l'allophane.



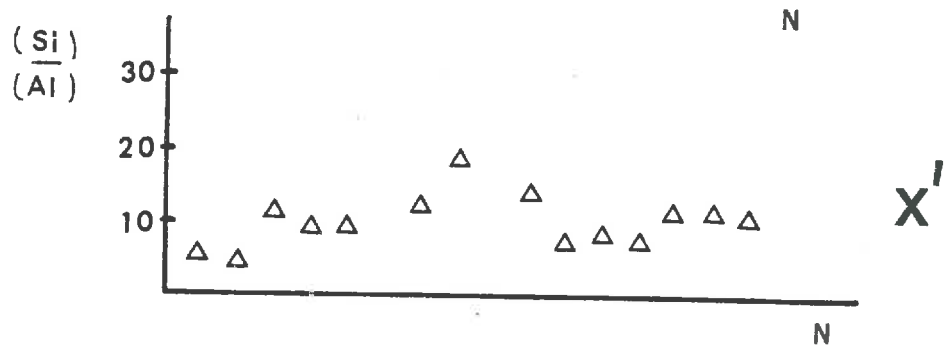
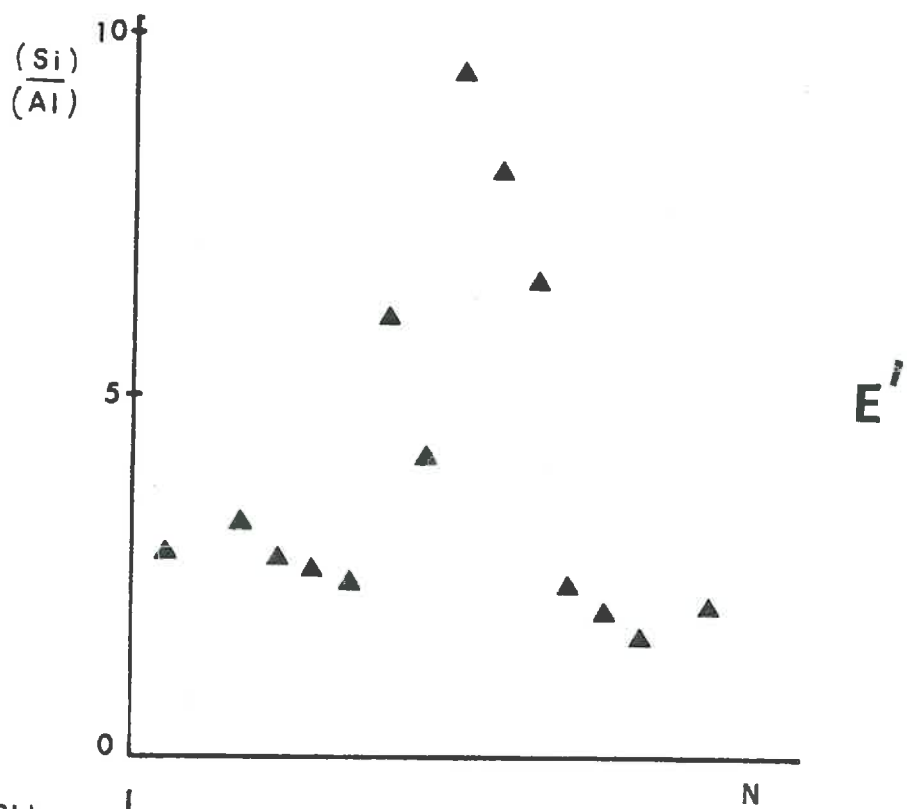
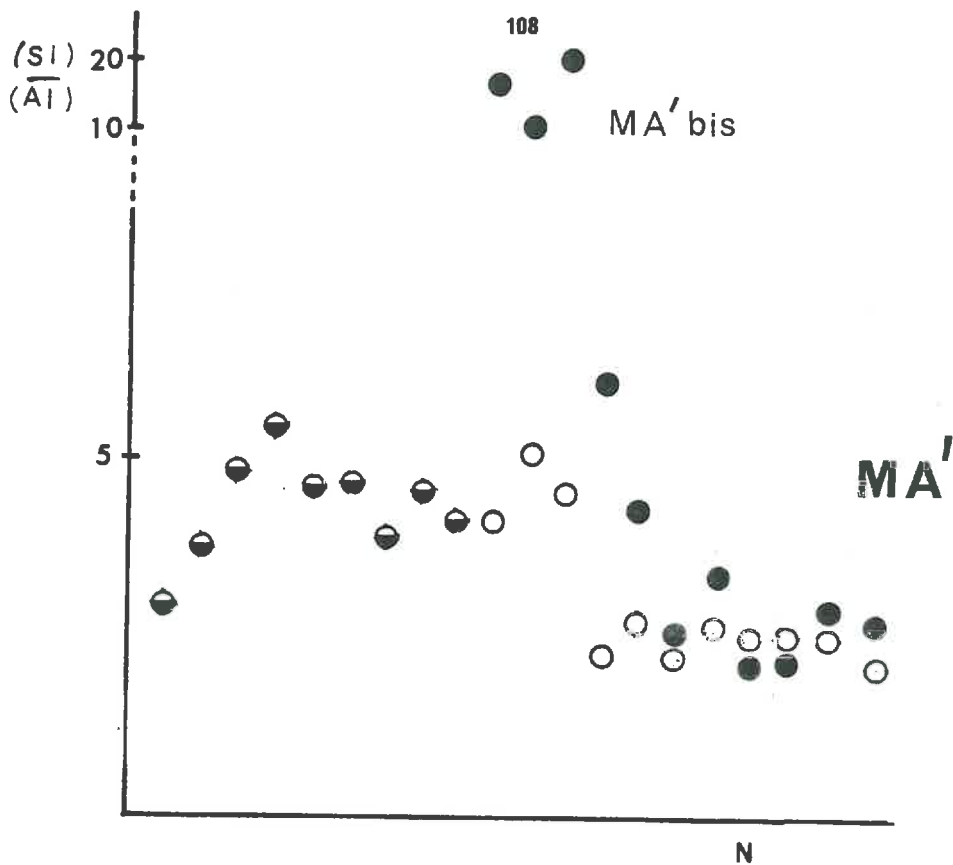


Figure 38 - Evolution du rapport des concentrations  $\frac{(H_4SiO_4)}{(Al)}$  dans les percolats lors de la deuxième expérimentation

Cependant la précipitation de cette phase minérale seule ne peut expliquer l'évolution de la solution observée entre le micropodzol et l'horizon ALE, puisqu'au contraire le rapport  $\frac{(Si)}{(Al)}$  augmenterait.

Il faut nécessairement faire intervenir l'immobilisation préférentielle de silice dans l'horizon ALE, peut-être par la précipitation d'une phase fortement siliceuse dont le rapport molaire  $\frac{Si}{Al}$  est supérieur au rapport des concentrations  $\frac{(Si)}{(Al)}$  de la solution issue du micropodzol.

*Remarque* : les percolats MA'bis reproduisent au cours des percolations l'évolution de la solution entre le micropodzol et l'horizon ALE: lorsqu'on décide de les analyser séparément (2ème partie, Chap.2, II), à cause de leur coloration en brun-jaune exprimant une circulation de la solution très rapide dans l'horizon ALE, avec des caractères voisins des percolats issus du micropodzol, le rapport  $\frac{(Si)}{(Al)}$  en solution est très élevé, entre 10 et 20 (fig.38)

Puis ces percolats, on l'a vu, redeviennent progressivement incolores - sans doute la circulation dans l'horizon ALE s'est elle ralentie - et le rapport  $\frac{(Si)}{(Al)}$  est alors nettement plus faible, inférieur à 5 (fig. 38). L'horizon ALE semble donc, dans ce cas encore, le lieu d'une immobilisation préférentielle de silice par rapport à l'aluminium.

#### b - Nitrification dans l'horizon ALE

Lorsque se développe la nitrification, les percolats issus des colonnes MA' sont de plus en plus acides et leurs points représentatifs s'éloignent du nuage formé par l'ensemble des autres percolats dans les diagrammes d'équilibre (fig.39).

Pourtant dans les derniers percolats MA', comme dans les derniers percolats MA, la concentration de la silice n'augmente plus en solution alors que la libération de quantités croissantes d'aluminium se poursuit.

Dans ce cas encore, il semble donc que la silice est immobilisée dans une phase essentiellement siliceuse.

Ainsi à plusieurs reprises, pour expliquer la diminution de la concentration en silice de la solution, on est amené à proposer la précipitation d'une phase essentiellement siliceuse.

On sait que différentes variétés d'opale organique et inorganique se situent entre la solubilité du quartz (0,1 mmole/l) et celle de la silice amorphe (2,2 mmole/l selon MARSHALL et WAREKOWSKI, 1980) :

- . 0,36 à 0,53 mmole/l pour des variétés d'opales géologiques inorganiques ou biogéniques fossilisées;
- . autour de 0,6 mmole/l dans le sol (WILDING, SMECK et DREES, 1977 p 520);
- . plus de 0,36 mmole/l pour l'opale des phytolithes (BARTOLI et WILDING, 1980).

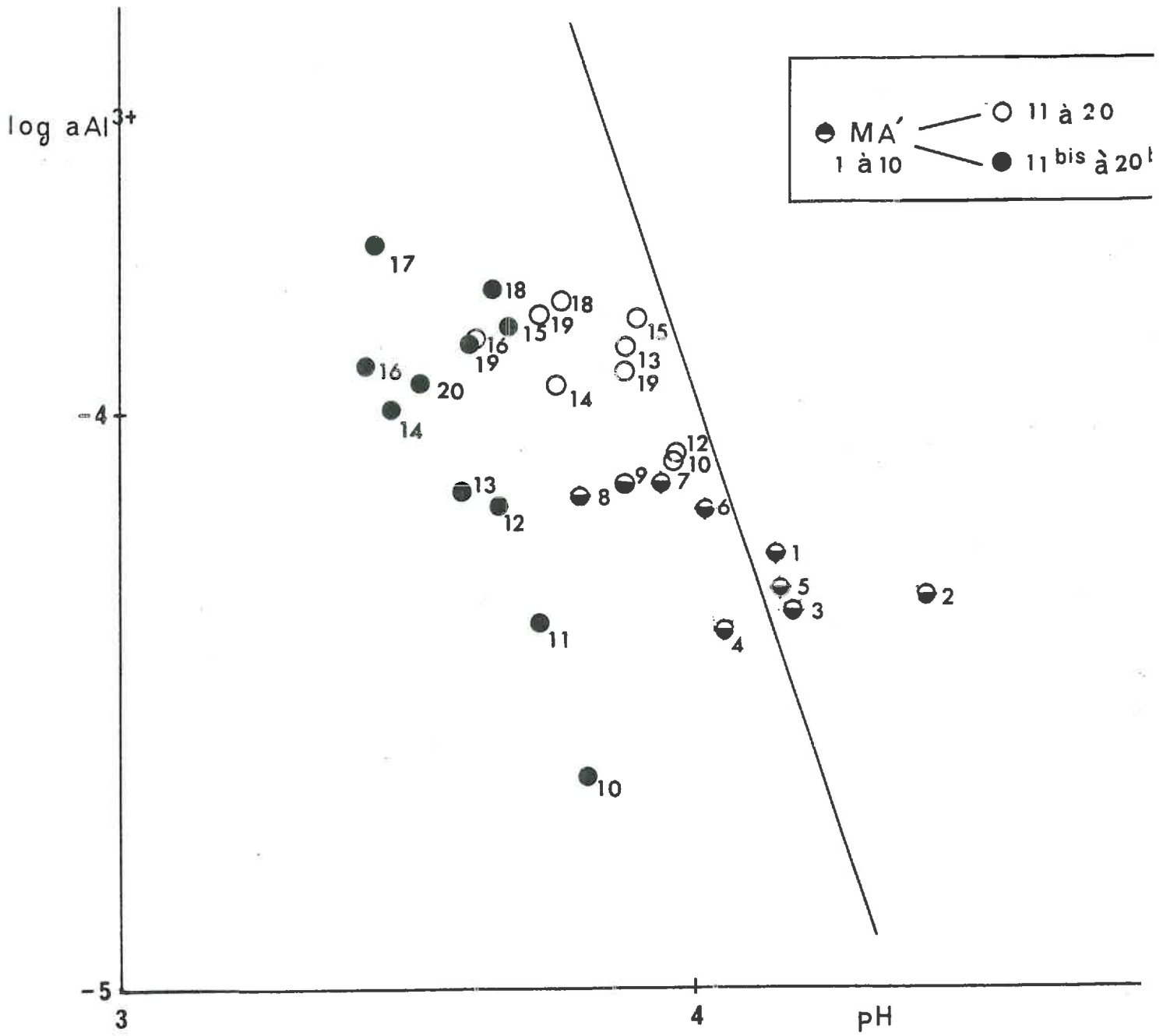


Figure 39 - Place des percolats MA' dans le diagramme d'équilibre de la gibbsite

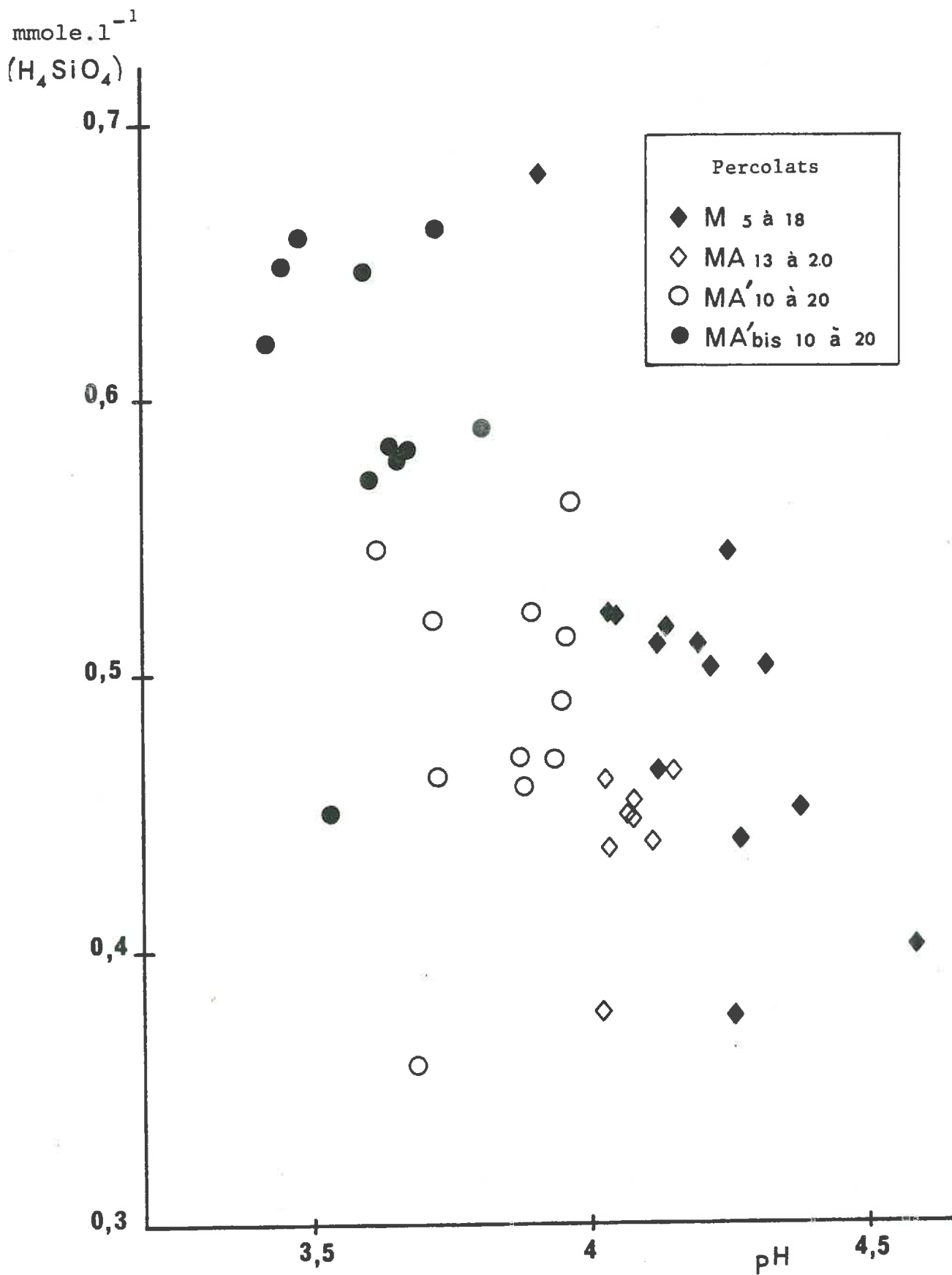


Figure 40 - Comparaison des concentrations en silice des derniers percolats M, MA et MA' en fonction de leur pH

Cependant, le palier de silice (derniers percolats MA et MA') ne correspond pas toujours au même niveau de concentration:

- . autour de 0,46 mmole/l pour les percolats MA
- . autour de 0,60 mmole/l pour les percolats MA'bis

Il semble que cette solubilité augmente lorsque le pH diminue (*fig. 40*) ce qui ne peut être expliqué par la réaction d'équilibre  $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$  où les protons n'interviennent pas. On peut par contre faire appel à des phénomènes de surface : lorsque le pH diminue, l'aluminium généralement adsorbé à la surface de la silice et qui forme ainsi une couche protectrice, est mobilisé et la solubilité de la silice augmente (BARTOLI et WILDING, 1980);

Selon cette hypothèse, on conçoit également que pour un même pH, la solubilité de la silice dans les percolats M soit plus élevée (*fig. 40*). En effet, pour un même pH, la solution issue du micropodzol contient nettement moins d'aluminium soluble que les derniers percolats MA et MA'.

## CONCLUSION

Dans ce chapitre, on a d'abord situé les percolats dans les diagrammes d'équilibre où figurent des minéraux primaires du granite et quelques minéraux secondaires simples : on constate ainsi une sous-saturation des percolats par rapport au microcline, à l'albite, et à l'anorthite, une sursaturation d'une partie d'entre eux par rapport à la muscovite, et une sursaturation par rapport au quartz; pour les minéraux secondaires, une sous-saturation par rapport à la silice amorphe et une sursaturation par rapport à la gibbsite et aux kaolinites de référence dont la solubilité est donnée dans le tableau 19.

Puis on a essayé de fournir des hypothèses sur la nature du ou des minéraux contrôlant dans les percolats les concentrations de silice et d'aluminium, ceci par deux approches complémentaires :

- à partir de différents diagrammes d'équilibre, d'après la forme du nuage des points et en particulier en s'attachant aux percolats les plus susceptibles d'être à l'équilibre;
- à partir de l'évolution du rapport  $\frac{(\text{Si})}{(\text{Al})}$  en solution, lorsque la précipitation est manifeste ou lorsque les hydrolyses l'emportent.

En conclusion, il semble que la diminution des concentrations en aluminium et (ou) en silice avec la profondeur, lorsque le pH augmente, compte tenu de l'augmentation simultanée des hydrolyses de minéraux primaires, peut être expliquée par la précipitation d'une phase minérale dont le rapport  $\frac{\text{Si}}{\text{Al}}$  est inférieur au rapport  $\frac{\text{Si}}{\text{Al}}$  des minéraux hydrolysés.

Al

Cette phase minérale est peut-être un allophane de formule :

$\text{Al}_2\text{Si}_{0,8}\text{K}_{0,4}\text{O}_3(\text{OH})_{3,6}$ , si l'on considère l'allongement-limite optimum du nuage des points représentatifs des percolats dans les diagrammes d'équilibre. Cependant, dans les horizons de surface, il semble qu'une phase essentiellement siliceuse contrôle la concentration de la silice en solution, à des teneurs relativement élevées:

## CHAPITRE 2

### COMPARAISON ENTRE LES PERCOLATS ET LES EAUX DE SOURCE

Dans ce chapitre, on comparera les percolats aux eaux de source, recueillies à la sortie des bassins versants, dans la forêt de Fougères.

Ces eaux ont donc traversé des sols de nature comparable au profil étudié et ont parfois circulé au contact du granite en profondeur.

On essaiera de comprendre, à partir des conclusions tirées de l'étude des percolats sur les premières étapes de l'acquisition de la composition chimique de la solution du sol, quel chemin d'évolution doit suivre cette solution jusqu'aux eaux de source, quelle part dans cette évolution peut être attribuée au fonctionnement géochimique des horizons étudiés.

#### I - $H^+$ LIBRES ET $H^+$ CONSOMMÉS

1 -  $H^+$  libres : tous les percolats sont plus acides (pH 3,4 à 4,8) que l'ensemble des eaux de source (pH 4,8 à 7,5)

2 -  $H^+$  consommés : l'alcalinité qui mesure les protons consommés à partir des acides faibles moins les  $H^+$  libres en solution,  $(Alc) = \Sigma (A^-) - (H^+)$  est le plus souvent négative ou nulle pour les percolats. L'alcalinité devient positive, parfois fortement pour les eaux de source (0,050 meq/l à 0,600 meq/l).

Dans les percolats, il y a donc de nombreux  $H^+$  libres en solution et ceux-ci proviennent d'acides forts principalement : à ces pH acides, les acides faibles sont encore peu dissociés.

Par contre aux pH plus basiques, dans les eaux de source, le rôle des acides faibles intervient ( $CO_2$  en particulier).

Il est possible d'évaluer la quantité d' $H^+$  libérés provenant d'acides forts par les anions de ces acides restant en solution, comme  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  ... (cf 2ème partie, Chap 2, IV).

Or la teneur en nitrate est extrêmement faible pour l'ensemble des eaux de source avec de rares exceptions : 3 prélèvements sur 68 ont une concentration en nitrate un peu supérieure à 0,050 mmole/l.

Au regard de ces observations, on ne peut certifier que la nitrification se développe dans le sol en place comme dans les colonnes. Sous forêt, il faudrait prendre en compte la disparition du nitrate dans les eaux par tous les processus de dénitrification ou d'assimilation par la végétation.

Il est possible que les quelques valeurs de  $(\text{NO}_3^-)$  élevées dans les eaux de source soient le témoin du développement passager de la nitrification dans le sol. En effet, dans la plupart des colonnes, cette nitrification débute rapidement dès la mise en percolation : on conçoit donc que le sol en place peut être un terrain favorable, même brièvement, à l'activité de ces germes nitrificateurs. Une brutale augmentation de la teneur en nitrate dans le sol a pu être observée dans des situations comparables, sous certaines conditions climatiques, après de gros orages (TOUTAIN, 1974) par exemple.

Quoi qu'il en soit, on retiendra que, sauf peut-être lorsque la nitrification se développe dans l'horizon ALE, l'augmentation du pH et de l'alcalinité entre les percolats et les eaux de source exprime une *consommation plus grande de protons par les hydrolyses*.

## II - CHLORURE, MAGNESIUM, SODIUM

Les concentrations en chlorure des percolats les moins dilués (premiers percolats recueillis sous chaque colonne) sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les eaux de source.

Par contre, à chlorure égal, les percolats contiennent moins de sodium et plus de magnésium que les eaux de source (*fig. 41, 42*).

Ainsi, le sodium et le magnésium paraissent avoir des évolutions contraires des percolats aux eaux de source. Le premier cation semble augmenter en concentration dans les eaux de source, le deuxième diminue au contraire relativement.

Pour ces deux éléments, on ne peut exclure la variabilité de la composition chimique de la pluie. Mais du fait de la répétition du phénomène, on peut supposer que le *magnésium est immobilisé aux pH neutres ou basiques, alors que le sodium augmente en solution dans les eaux de source, lorsque les hydrolyses augmentent*.

## III - CALCIUM

Dans les percolats le calcium est en concentration très faible, et sa libération n'est pas observée de façon significative au cours des percolations.

Dans les eaux de source, sa concentration est bien supérieure et augmente avec le pH, donc vraisemblablement avec les hydrolyses. (*fig. 43*).

## IV - SILICE, ALUMINIUM, POTASSIUM

Dans les percolats, la concentration de ces trois éléments varie fortement selon les horizons : globalement, la tendance est à la diminution de leur concentration, des horizons de surface à l'horizon C avec dans ce dernier une légère reprise de l'augmentation de la teneur en silice et en potassium.

Pour les eaux de source, l'évolution de la concentration de ces trois éléments semble en continuité avec son évolution dans l'arène altérée : (Al) diminue encore, (Si) augmente et (K) augmente modérément (*fig. 44, 45, 46*).

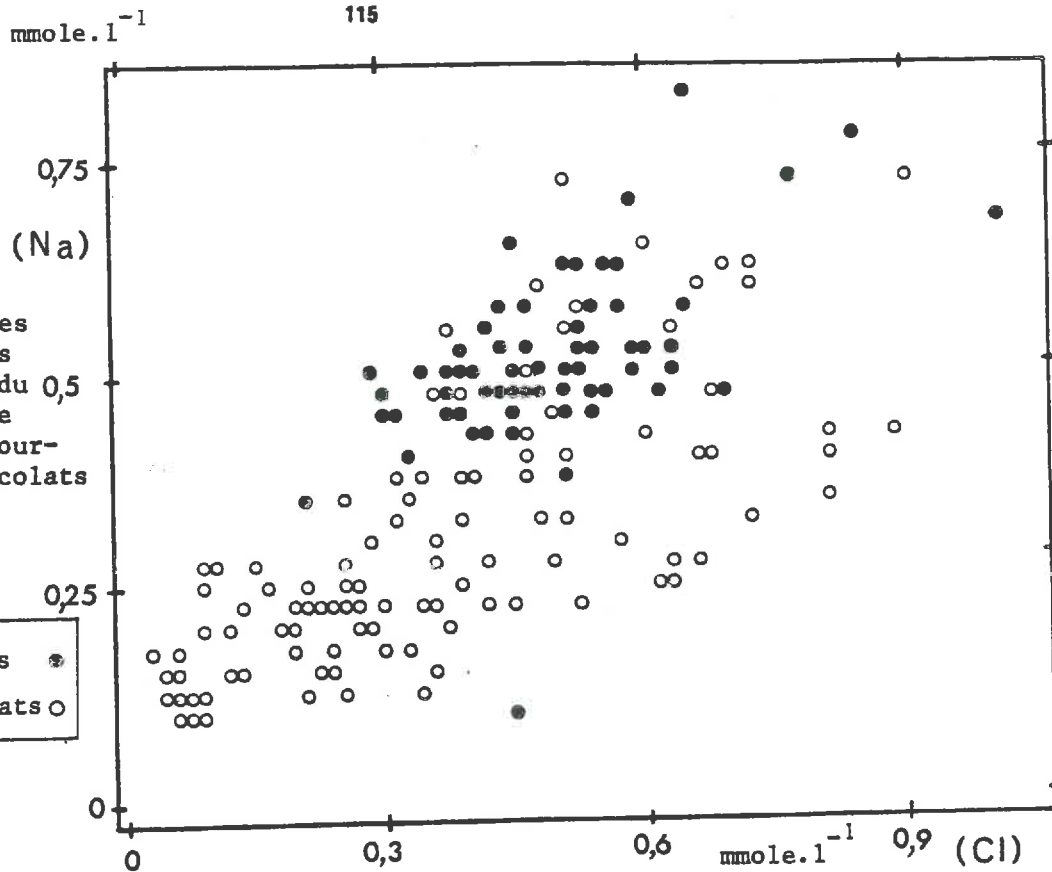


Figure 41 - Comparaison des concentrations du sodium et du 0,5 chlorure entre les eaux de source et les percolats

Sources ●  
Percolats ○

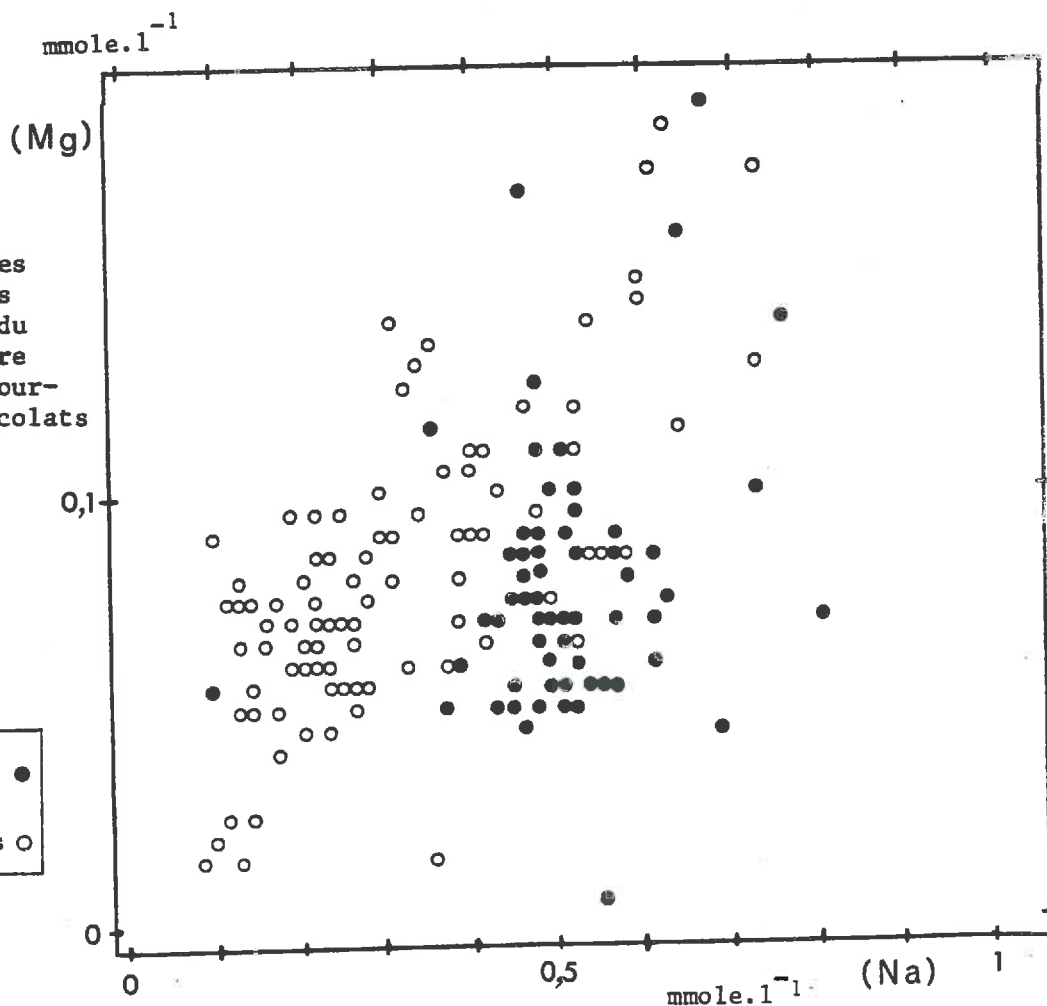


Figure 42 - Comparaison des concentrations du sodium et du magnésium entre les eaux de source et les percolats

Sources ●  
Percolats ○



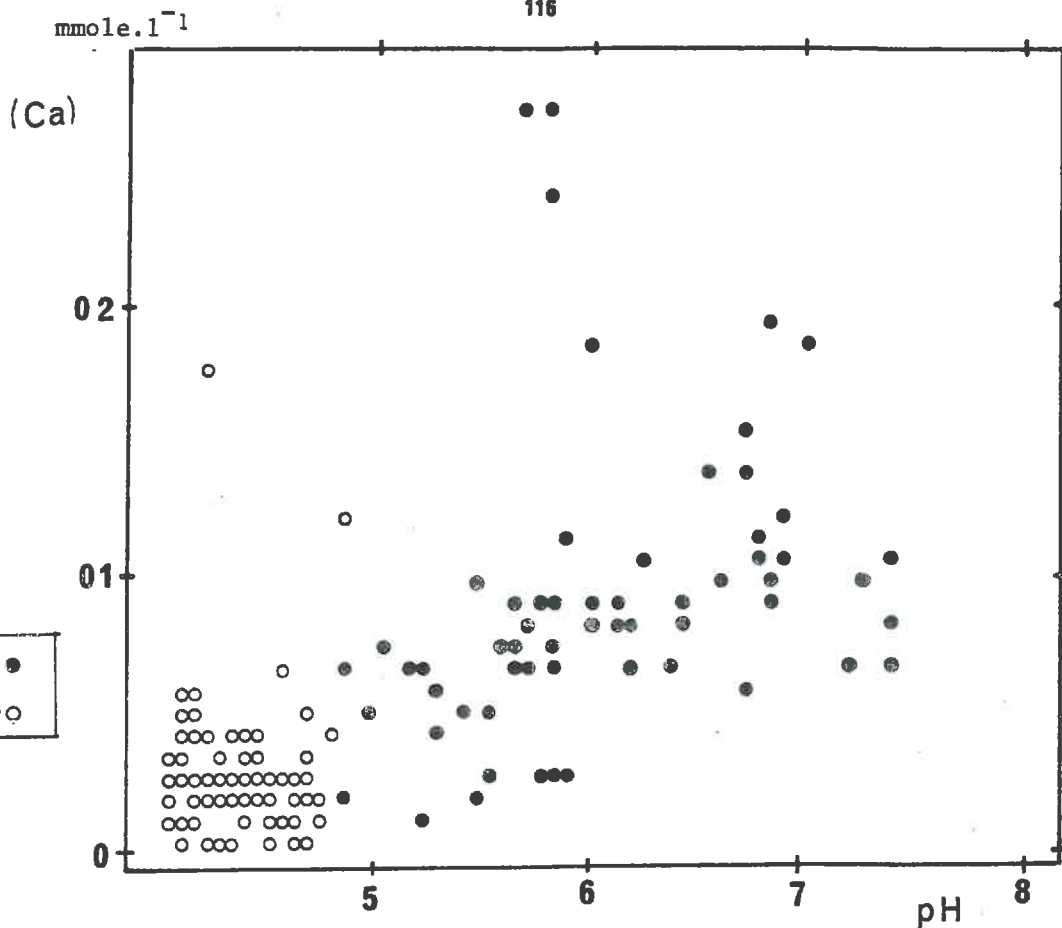


Figure 43 - Comparaison de la concentration en calcium et du pH entre les eaux de source et les percolats

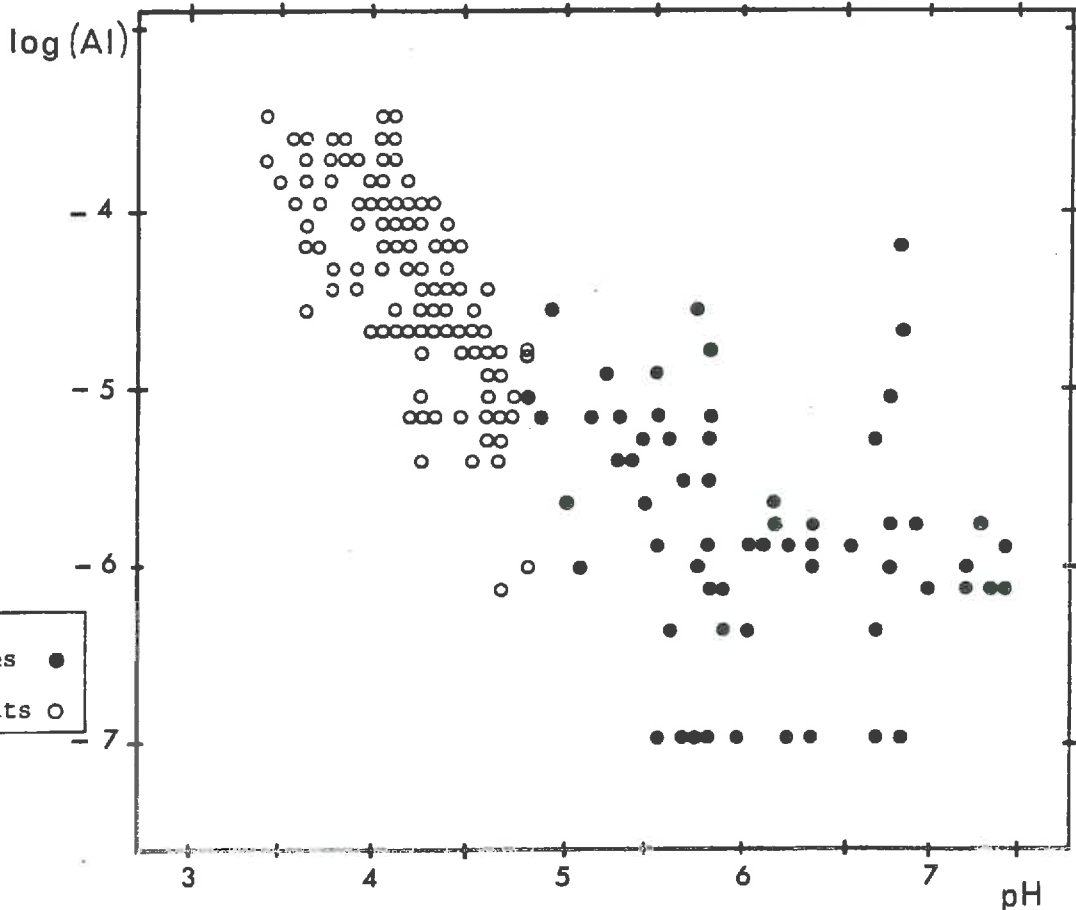


Figure 44 - Comparaison de la concentration en aluminium et du pH entre les eaux de source et les percolats

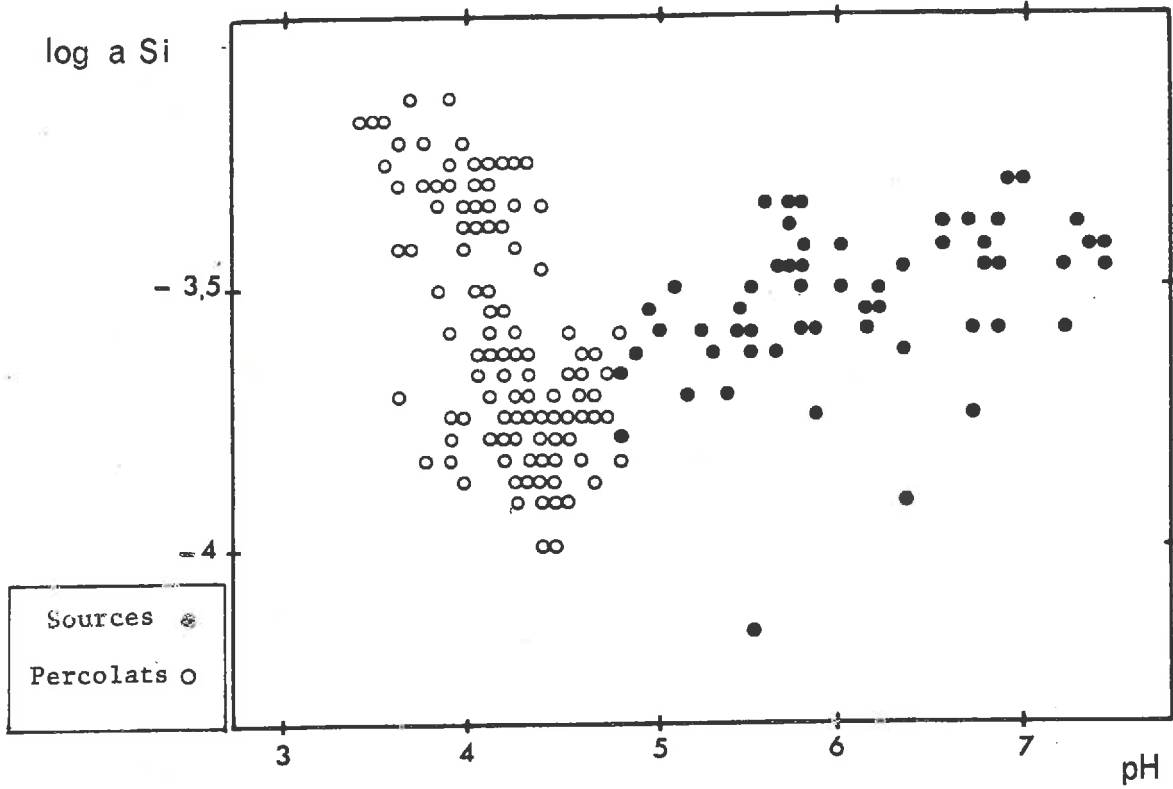


Figure 45 - Comparaison de la concentration en silice et du pH entre les eaux de source et les percolats

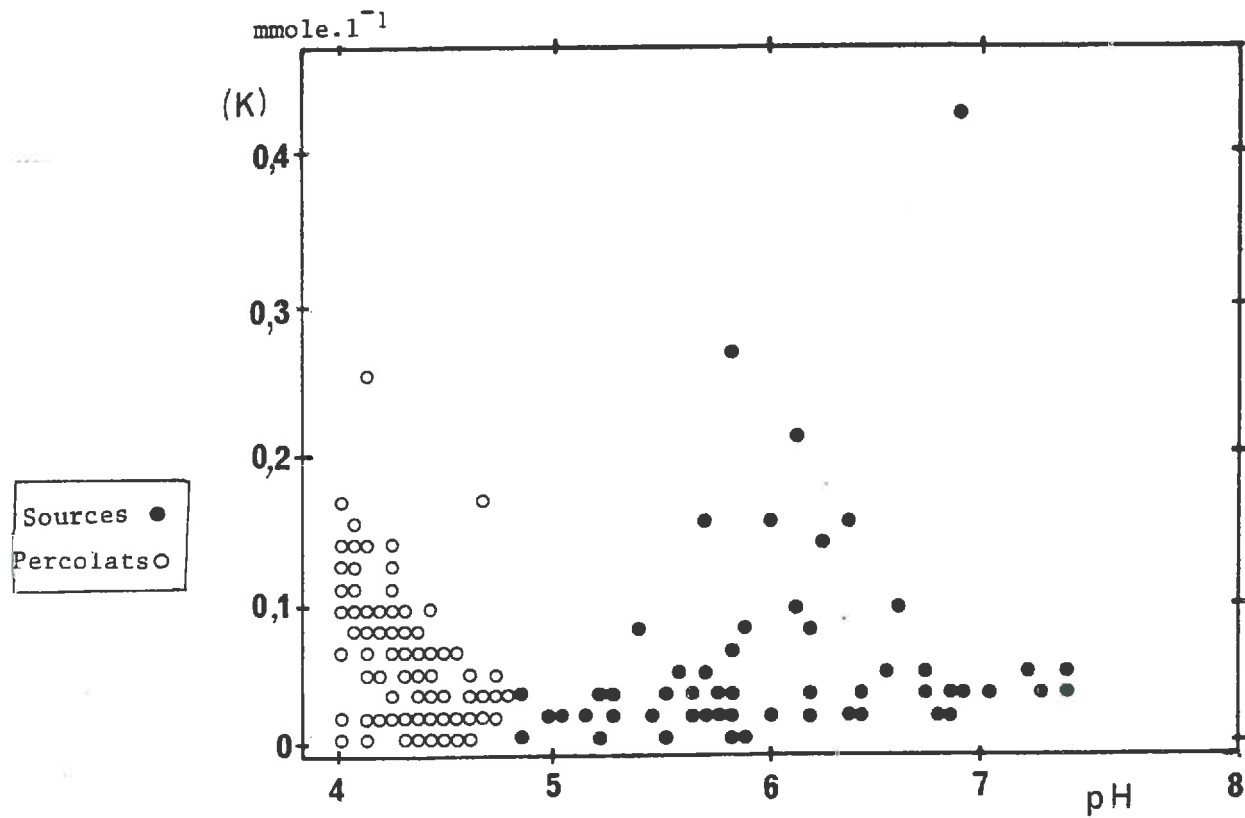


Figure 46 - Comparaison de la concentration en potassium et du pH entre les eaux de source et les percolats

*DISCUSSION ET CONCLUSION*

L'évolution des concentrations entre les percolats et les eaux de source semble correspondre à une *intensification des phénomènes géochimiques observés dans les horizons profonds et en particulier dans l'horizon C* : libération accrue du sodium, immobilisation de l'aluminium, légère augmentation de la concentration en potassium, augmentation de la concentration en silice.

Apparaissent de plus une augmentation nette de la concentration en calcium, alors que sa libération à partir des horizons n'avait pas été décelée de manière significative au cours de l'expérimentation, et une immobilisation du magnésium.

La libération accrue du calcium est sans doute à mettre en relation avec l'augmentation du calcium total analysé dans l'arène saine par rapport à l'arène altérée (cf 1ère partie, Chap.1) . Les eaux de source drainent en effet vraisemblablement aussi des eaux ayant circulé au contact de la roche.

Cette augmentation de la libération des cations, excepté du magnésium, est en accord avec l'augmentation du pH et de l'alcalinité, entre les percolats et les eaux de source, manifestant l'augmentation des protons consommés par hydrolyse.

**QUATRIEME PARTIE :**

**ELEMENTS GENERAUX D ' INTERPRETATION**

**DES SOLUTIONS DE SOLS ACIDES**

On a voulu dans cette quatrième partie regrouper des éléments plus généraux *d'interprétation des solutions des sols acides*. On s'est attaché plus particulièrement à approfondir deux notions utilisées pour caractériser les solutions : *l'alcalinité et l'acidité*.

Le premier chapitre aborde les problèmes de mesure de l'alcalinité dans les solutions issues de sols acides, ainsi que l'expression détaillée des espèces participant à l'alcalinité dans ces solutions. Rappelons que l'alcalinité totale était utilisée dans les chapitres précédents d'interprétation des percolats pour paramétrer l'avancement des hydrolyses.

Le deuxième chapitre concerne a priori un domaine assez différent. Il s'agit en effet d'une contribution à la réflexion sur les méthodes de mesure de l'acidité d'échange d'un sol : après extraction des cations échangeables, la mesure de l'acidité d'échange se ramène à la mesure de l'acidité de la solution d'extraction, notion symétrique de l'alcalinité.

On essaie cette fois de connaître l'expression détaillée des espèces en solution participant à l'acidité, et d'interpréter ainsi les courbes de titration de l'acidité.

Dans les deux cas, on utilisera les moyens de calcul de répartition des espèces en solution en ions simples et ions complexes, à partir des analyses des éléments totaux, en particulier le programme informatique de calcul des distributions initiales (FRITZ, 1975).

## CHAPITRE 1

# MESURE ET SIGNIFICATION DE L'ALCALINITE DANS LES SOLUTIONS DE SOLS ACIDES

### I GENERALITES

#### A- DEFINITION ET MESURE DE L'ALCALINITE

1 - définition analytique : l'alcalinité d'une solution représente la somme des bases susceptibles d'accepter les ions  $H^+$  lors d'une titration par un acide fort (STUMM et MORGAN, 1970 - BOURRIE, 1976)

2 - mesure : la quantité d'ions  $H^+$  nécessaires pour "neutraliser" toutes les espèces accepteuses de protons dans la solution est mesurée par une titration avec un acide fort, au cours de laquelle successivement et par ordre de pK décroissants, les espèces basiques conjuguées d'acides faibles sont transformées en leurs acides respectifs.

Le point d'équivalence est déterminé par une méthode graphique développée par GRAN (1952) et basée sur le fait suivant :

Lorsque toutes les espèces possédant des propriétés basiques sont neutralisées, tout apport supplémentaire de protons par l'acide titrant se retrouve en solution. Alors la quantité d'ions  $H^+$  en solution croît proportionnellement au volume d'acide ajouté.

La méthode de GRAN consiste à porter, en fonction de  $v$  le volume d'acide titrant ajouté, la quantité d'ions  $H^+$  en solution tout au long de la titration, soit  $F = (v_0 + v) 10^{-pH}$  ( $v_0$  étant le volume initial de l'échantillon). (fig. 47) Lorsque  $v$  est supérieur au volume équivalent à la neutralisation,  $v_{eq}$ , les points de la titration portés sur le graphe  $(F, v)$  s'alignent sur une droite dont la pente est donnée par la normalité de l'acide titrant  $C_A$ .

L'abscisse à l'origine indique le volume d'acide ajouté équivalent à la "neutralisation" de la solution,  $v_{eq}$ , dont on déduit l'alcalinité.:

$$(Alc) \cdot v_0 = C_A \cdot v_{eq}$$

La méthode de GRAN s'applique également aux eaux très acides, pour lesquelles dès le début de la titration, la quantité d'ions  $H^+$  fixés est négligeable.

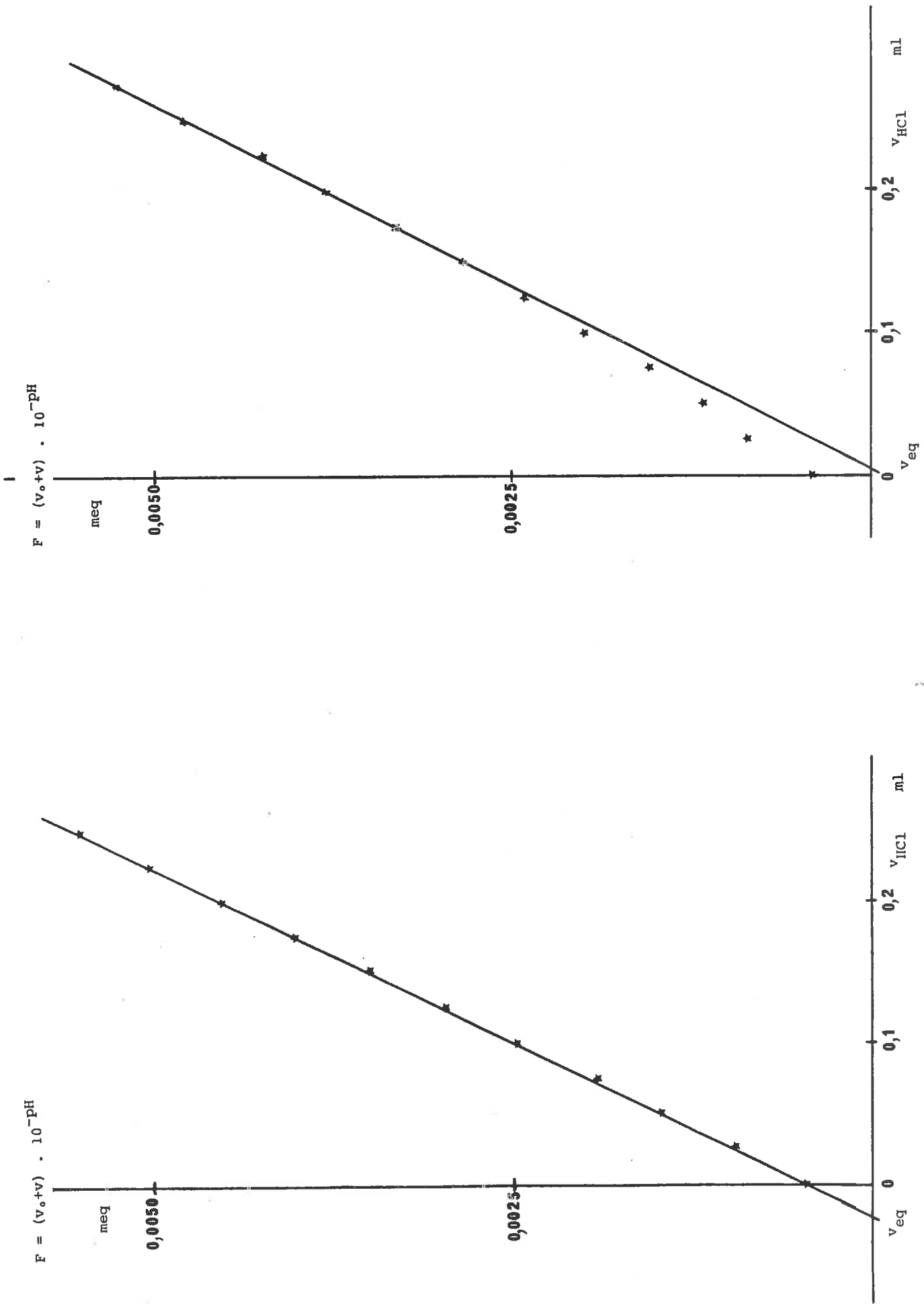


Figure 47 - Exemples de détermination de l'alcalinité de deux solutions acides (percolats) par la méthode de

Dans ce cas les points représentatifs de la fonction de Gran s'alignent dès les premières additions d'acide (*fig.47*). L'alcalinité mesurée est négative. Au minimum, elle peut être égale à  $-(H^+)$ .

## B - EXPRESSION DES ESPECES CHIMIQUES EN SOLUTION PARTICIPANT A L'ALCALINITE

### 1 - Alcalinité carbonatée

Dans la plupart des eaux naturelles (peu acides), les espèces carbonatées sont essentiellement responsables de l'alcalinité :

$$(Alc) = (HCO_3^-) + 2(CO_3^{2-}) + (OH^-) - (H^+)$$

Les propriétés de ces eaux liées à l'alcalinité, leur pouvoir tampon, ont été étudiées de façon détaillée par STUMM et MORGAN (1970), BOURRIE (1976,a,b)

### 2 - Alcalinité due aux autres espèces

Les solutions naturelles peuvent contenir en quantité non négligeable des espèces chimiques possédant des propriétés basiques susceptibles de participer à l'alcalinité : ions métalliques hydroxylés, anions d'acides organiques, silicates, sulfites, phosphates...

Ainsi il est possible, en fonction des espèces présentes dans les solutions étudiées, d'exprimer de façon détaillée la somme des bases correspondant à la définition de l'alcalinité. (BOURRIE,1976 a) (*fig.48*).

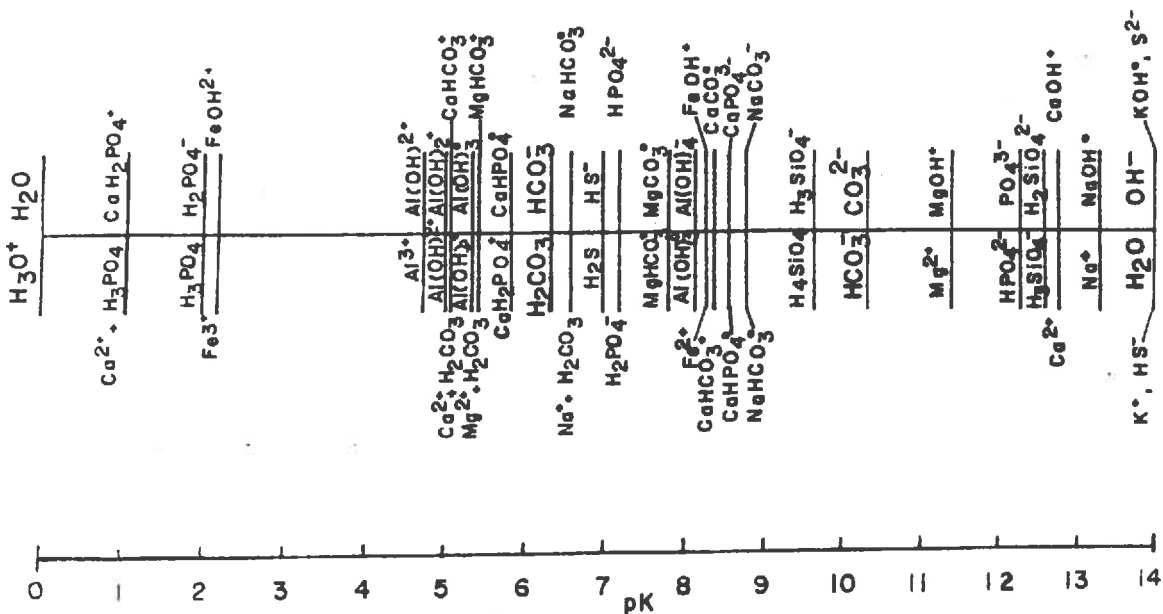


Figure 48 - Echelle des couples acide-base minéraux les plus courants d'après BOURRIE (1976 a)



Par exemple, si Al, K, Na, Mg, Si, Fe, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O sont les espèces en solution, l'alcalinité est la somme :

$$\begin{aligned} (\text{Alc}) = & (\text{OH}^-) + (\text{KOH}^\circ) + (\text{NaOH}^\circ) + (\text{CaOH}^+) + (\text{MgOH}^+) + 2 (\text{H}_2\text{SiO}_4^{--}) + (\text{H}_3\text{SiO}_4^-) \\ & + 2 (\text{CO}_3^{--}) + 2 (\text{NaCO}_3^-) + 2 (\text{CaCO}_3^\circ) + 2 (\text{MgCO}_3^\circ) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{NaHCO}_3^\circ) + (\text{MgHCO}_3^+) \\ & + (\text{CaHCO}_3^+) + (\text{FeOH}^+) + (\text{FeOH}^{2+}) + 4[\text{Al}(\text{OH})_4^-] + 3[\text{Al}(\text{OH})_3] + 2[\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_2] \\ & - (\text{H}^+) \end{aligned}$$

### C - CALCUL DE LA PRESSION DE CO<sub>2</sub> EN EQUILIBRE AVEC UNE SOLUTION, A PARTIR DE SON ALCALINITE

La connaissance de l'alcalinité carbonatée et du pH permet de calculer la pression de CO<sub>2</sub> d'une solution, puisque des relations d'équilibre existent entre pCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, H<sub>2</sub>O et H<sup>+</sup> (BOURRIE, 1976 b)

Lorsque l'alcalinité mesurée est aussi le fait d'autres espèces chimiques que les carbonates, l'alcalinité carbonatée peut être évaluée par différence entre l'alcalinité totale (mesurée) et l'alcalinité due aux autres espèces (calculée à partir de leurs concentrations totales).

Ce calcul est effectué par ordinateur en utilisant la programme de calcul des "distributions initiales" (FRITZ, 1976) qui procède schématiquement de la manière suivante :

a - A partir des concentrations totales en chaque élément et du pH, pour la température de la solution, les espèces chimiques sont réparties en ions simples et en ions complexes dont la molalité et l'activité sont calculées.

b - Le programme somme les équivalents-bases parmi ces ions, autres que les espèces carbonatées, qui interviennent dans l'alcalinité.

c - Par différence avec l'alcalinité totale mesurée, on obtient alors l'alcalinité carbonatée puis la fugacité de CO<sub>2</sub> en équilibre avec la solution.

En fait, ce calcul est effectué par approximations successives car après chaque valeur obtenue de l'alcalinité carbonatée, les activités des autres espèces aqueuses doivent être modifiées (il faut tenir compte des ions NaHCO<sub>3</sub><sup>o</sup>, NaCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ...etc...).

## II APPLICATION AUX SOLUTIONS DES SOLS ACIDES

### 1 - Surestimation des $f\text{CO}_2$ calculées

La figure 49 présente selon les horizons contenus dans les colonnes de percolations, les valeurs de  $f\text{CO}_2$  calculées par le programme des distributions initiales.

On constate que, malgré de larges variations au sein de chaque type de colonnes, les  $f\text{CO}_2$  calculées sont systématiquement plus élevées pour les solutions issues d'horizons superficiels (percolats MA') que pour les solutions issues des horizons profonds (percolats E, X, C).

Par ailleurs ces  $f\text{CO}_2$  atteignant parfois 4 atmosphères sont bien évidemment surestimées : à titre indicatif on admet une valeur de  $f\text{CO}_2$  dans les solutions du sol de  $10^{-2,5}\text{atm.}$  à  $10^{-0,5}\text{atm.}$  En fait il semble que les percolats au moment de leur recueil et de leur analyse sont pratiquement en équilibre avec la pression atmosphérique (d'après des mesures directes de  $p\text{CO}_2$  dans certains percolats réalisées par DUMONT (CNRS Caen); et puisque le pH varie peu dans les solutions, avant et après leur filtration sous vide, opération qui en favorisant le dégazage de  $\text{CO}_2$  devrait augmenter le pH).

### 2 - Causes possibles de cette surestimation du calcul de $f\text{CO}_2$

Le programme calcule l'alcalinité non carbonatée à partir des espèces données par l'analyse, c'est à dire dans le cas des eaux de percolations que nous étudions à partir d'espèces purement minérales (Na, K, Ca, Mg, Al,  $\text{SO}_4$ , Cl,  $\text{NO}_3$ , Si).

La présence d'espèces minérales intervenant dans l'alcalinité mesurée mais non prises en compte dans son expression (car non analysées) est peu probable : dans les percolats (MA), ni fer ni manganèse en quantité appréciable n'ont été détectés.

Il est vraisemblable par contre d'envisager l'existence "d'anions" d'acides organiques dans ces percolats. Une précision supplémentaire vient de l'obtention tardive de la pente de l'acide titrant pour la droite de Gran, ce qui indique la présence d'anions d'acides à pK très faible.

Remarquons de toutes façons les risques d'imprécision du calcul de  $f\text{CO}_2$  à pH acide. En effet pour un même pH,  $f\text{CO}_2$  augmente très vite lorsque l'alcalinité carbonatée augmente :

$$(\text{Alc})_{\text{carbonatée}} = (10^{-7,81 + \text{pH}}) \cdot p\text{CO}_2 - 10^{-\text{pH}} \quad (\text{BOURRIE, 1976 b})$$

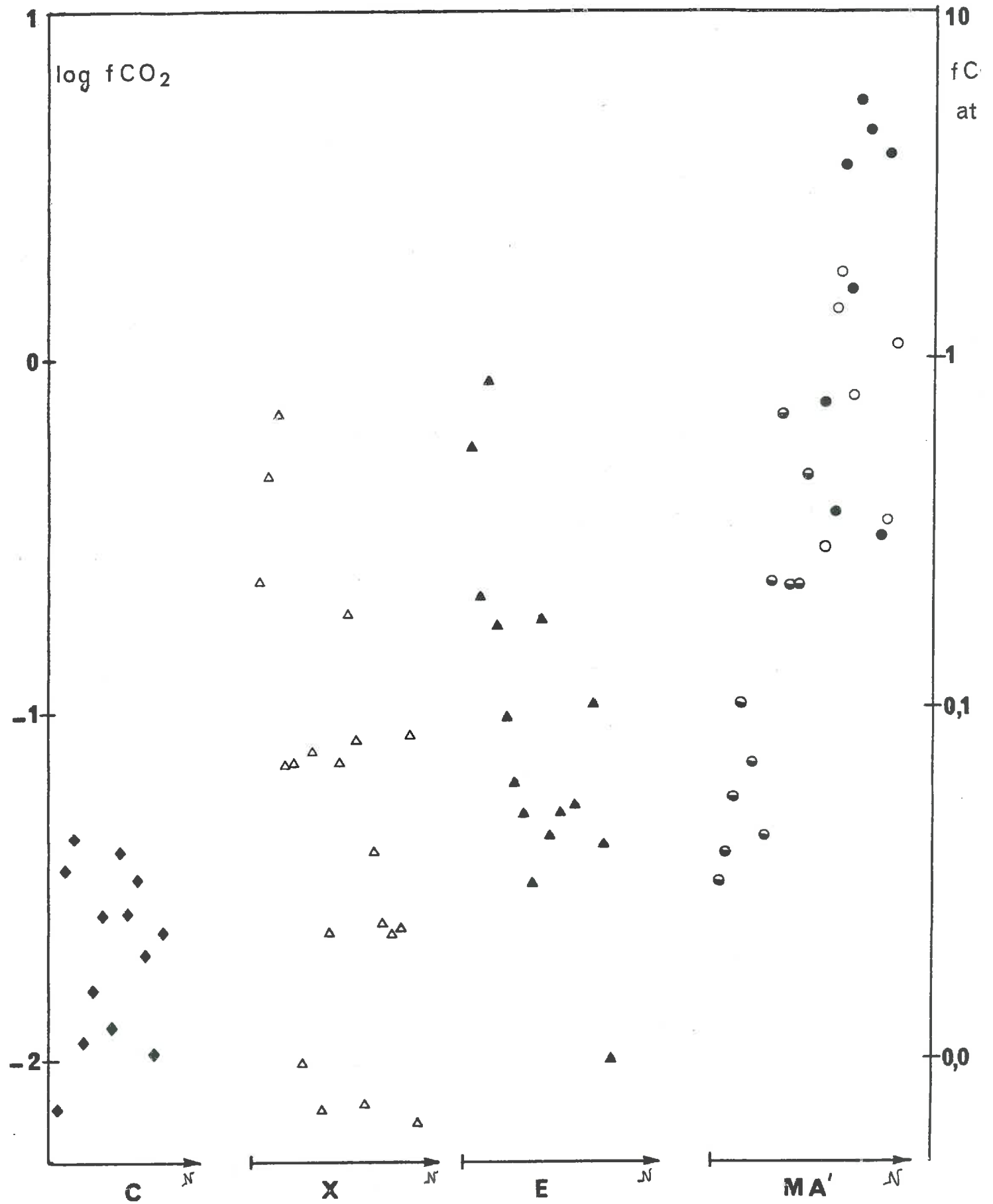


Figure 49 - Valeurs de  $f\text{CO}_2$  calculées par le programme de distributions initiales, lorsqu'on ne tient pas compte des acides organiques faibles présents dans les percolats

$$\text{Donc } \frac{d(\text{Alc}) \text{ carbonatée}}{d p\text{CO}_2} = 10^{-7,81 + \text{pH}}$$

soit par exemple  $dp\text{CO}_2$  varie comme  $10^4 d(\text{Alc})$  carbonatée à pH 3,8

#### Remarque

Pour les solutions acides, il est possible que le programme de calcul des distributions initiales, qui permet de calculer aussi la répartition des espèces en ions simples et en ions complexes, ne converge pas.

A pH très acide, l'alcalinité totale de la solution tend vers  $-(\text{H}^+)$ . L'alcalinité carbonatée évaluée par  $(\text{Alc})_{\text{totale}} + (\text{H}^+) - (\text{Alc})_{\text{non carbonatée}}$  tend vers zéro.

Or cette somme algébrique que calcule l'ordinateur doit être nécessairement positive; et dans un premier temps même  $(\text{Alc})_{\text{totale}} + (\text{H}^+)$  doit être positif.

Ainsi il suffit que la mesure de l'alcalinité de solutions très acides soit légèrement sous-estimée pour que l'alcalinité carbonatée tende vers zéro par valeurs négatives dès les premières boucles du calcul, ce qui est une cause suffisante de la non-convergence du programme.

#### Conclusion

Après avoir présenté la méthode de mesure de l'alcalinité la mieux adaptée aux solutions acides, on a montré quelles connaissances supplémentaires peut apporter l'interprétation détaillée de l'alcalinité: à partir des analyses totales des éléments minéraux en solution et à l'aide du programme de calcul des distributions initiales (répartition des éléments en ions simples ou complexes), on peut connaître la part de l'alcalinité liée à chacun de ces éléments. Dans la plupart des solutions naturelles, on en déduit par différence avec l'alcalinité mesurée la pression de  $\text{CO}_2$  en équilibre avec le milieu. Pour les solutions issues des sols acides, des horizons superficiels en particulier, cette différence fournit en fait une quantification des protons déjà libérés par les *acides organiques faibles*, de leur participation effective aux hydrolyses. Dans ce cas, la pression de  $\text{CO}_2$  doit être mesurée indépendamment.

## CHAPITRE 2

### CONTRIBUTION A LA MESURE DE

### L'ACIDITE D'ECHANGE

#### INTRODUCTION

##### Définition:

L'acidité d'échange est définie par la somme des équivalents - cations autres que les cations basiques  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  présents sur le complexe adsorbant d'un sol.

L'acidité d'échange est essentiellement due aux protons échangeables et à l'aluminium échangeable (plus, éventuellement, au fer et au manganèse échangeables).

##### Méthode de mesure:

Comme pour la détermination de S, la somme des bases adsorbées l'acidité d'échange est mesurée à partir d'une solution d'extraction des cations du complexe; ESPIAU et PEYRONNEL (1976) ont proposé un protocole pratique et recommandé l'utilisation de KCl N comme extractant.

L'acidité d'échange est alors déterminée à partir de la titration de la solution d'extraction par une base forte (NaOH N), dans laquelle les espèces basiques également présentes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  ne sont pas réactives:

On utilise la courbe dérivée  $-\frac{dpH}{dv}$  en fonction de v, volume de base forte apportée, dont les pics correspondent à un pouvoir tampon minimum de la solution. Classiquement le premier pic est interprété comme le point de neutralisation des protons ( $\text{OH}^-$  apportés =  $\text{H}^+$  initiaux) et le deuxième pic (le plus souvent deux pics voisins) est interprété comme le point de neutralisation de l'aluminium (*fig.50*) (ESPIAU et PEYRONNEL (1976), (1977); ESPIAU (1978) ROUILLER, PHILIPPY, BARTOLI, GUILLET (1979); ROUILLER, GUILLET, BRUCKERT (1980); ESPIAU et PEDRO (1980)).

Cependant, cette interprétation ne représente pas précisément la réalité: aucun des deux derniers pics voisins n'a de correspondance stoechiométrique avec la molalité de l'aluminium en solution.

Au cours de la titration, l'acidité de toutes les espèces présentes en solution est neutralisée par la soude. Or on ne connaît pas la nature et la constante d'acidité de ces espèces. En particulier, l'aluminium se présente sous différentes formes hydroxylées, en fonction du pH, qui ne sont pas connues avec certitude.

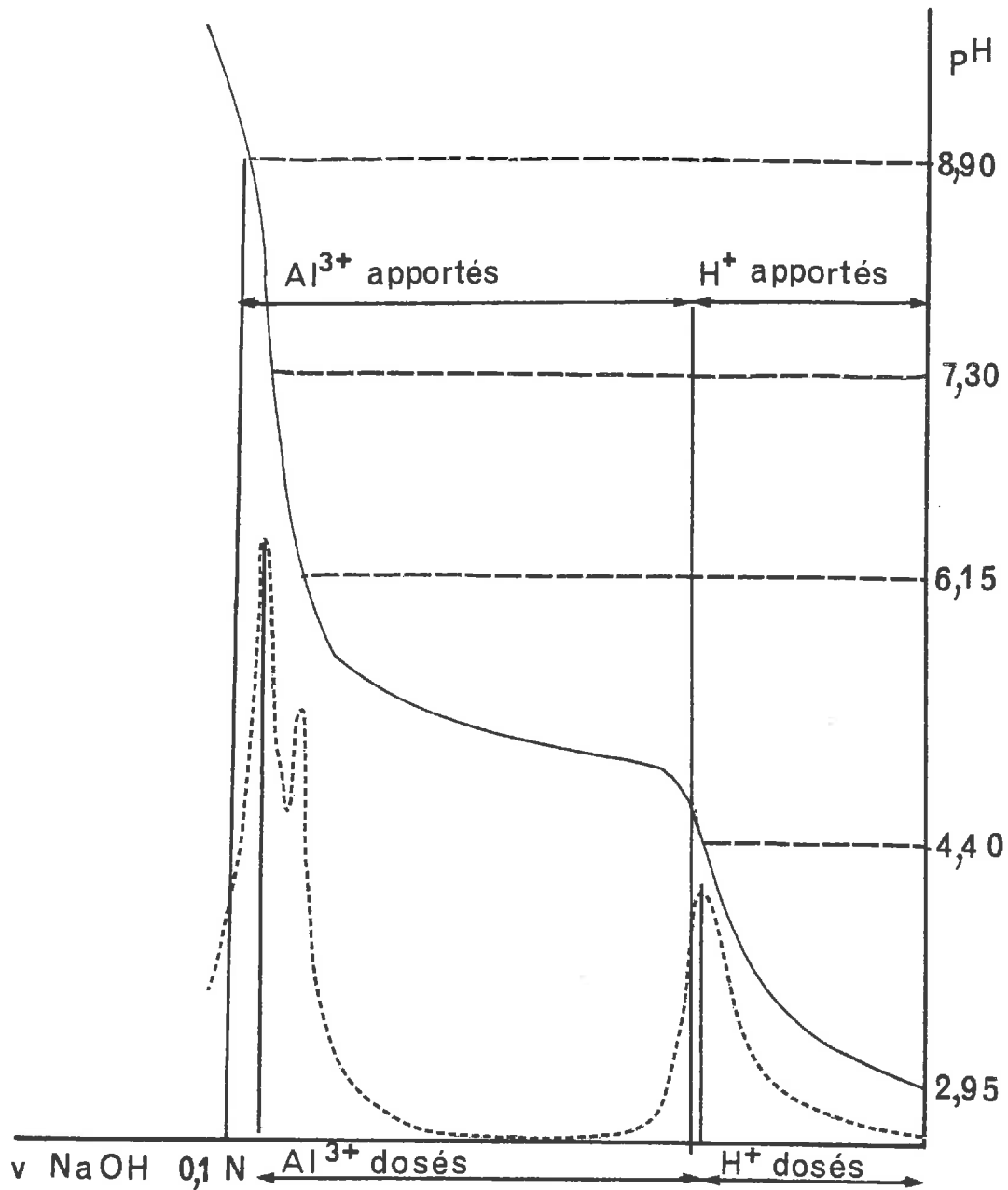


Figure 50 - Courbes directe et dérivée d'une titration acidimétrique d'une solution synthétique en milieu KCl N ; interprétation des points d'inflexion; d'après ESPIAU et PEDRO (1980)

Il convient donc de connaître plus rigoureusement la signification des points singuliers de la courbe de titration: après avoir introduit la notion d'acidité d'une solution (notion symétrique de l'alcalinité étudiée dans le chapitre précédent), on verra comment la simulation par calcul des titrations acide-base peut permettre une meilleure interprétation des courbes expérimentales.

## I ACIDITE D'UNE SOLUTION; POUVOIR TAMPON

### A - EXPRESSION ANALYTIQUE DE L'ACIDITE

L'acidité d'une solution est égale au nombre d'ions  $\text{OH}^-$  apportés susceptibles d'être neutralisés par les espèces solubles présentes.

Ainsi lorsque les espèces acides sont essentiellement les protons et l'aluminium, l'acidité est donnée par l'expression :

$$(\text{Acidité}) = (\text{H}^+) - (\text{OH}^-) + (\text{Acidité - Al})$$

Pour exprimer l'acidité due à l'aluminium, nous devons faire des hypothèses sur la nature des formes de l'aluminium aux différents pH de la titration.

Si par exemple, cet élément se présente sous différentes formes hydroxylées monomères,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , l'acidité devient

$$(\text{Acidité}) = (\text{H}^+) - (\text{OH}^-) + 4 (\text{Al}^{3+}) + 3 [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + 2 [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_3^0]$$

### B - MODIFICATION EVENTUELLE DE L'EXPRESSION DE L'ACIDITE AU COURS DE LA TITRATION

La forte augmentation du pH de la solution au cours de la titration par une base forte entraîne une importance croissante de l'acidité carbonatée, du fait de la dissolution du gaz carbonique atmosphérique si aucune précaution n'est prise à ce sujet.

L'acidité devient alors :

$$(\text{Acidité}) = (\text{H}^+) - (\text{OH}^-) + (\text{Acidité - Al}) + (\text{Acidité carbonatée})$$

$$(\text{Acidité carbonatée}) = 2(\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-)$$

### C - POUVOIR TAMPON

Par définition le pouvoir tampon  $\beta$  d'une solution est égal à :

$$\frac{d(\text{Alcalinité})}{d\text{pH}}$$

$$\text{Or } d(\text{Alcalinité}) = - d(\text{Acidité})$$

$$\text{D'où } \beta = \frac{- d(\text{Acidité})}{d\text{pH}}$$

$$\beta \text{ est minimum si } \frac{d^2 (\text{Acidité})}{d\text{pH}^2} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d^2 (\text{Alcalinité})}{d\text{pH}^2} = 0$$

Il est donc théoriquement possible de connaître la signification des points d'inflexion de la courbe de titration ( $\beta$  minimum) à condition de connaître l'expression analytique de l'acidité en fonction du pH :

Exemple : Premier point d'inflexion

Pour alléger l'écriture des calculs, on considérera qu'autour du pH du premier point d'inflexion (généralement entre 4 et 4,5) seules interviennent les espèces  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ . A ce pH également  $(\text{OH}^-)$  est négligeable devant  $(\text{H}^+)$ .

$$(1) \quad (\text{Acidité}) = (\text{H}^+) + 4(\text{Al}^{3+}) + 3[\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + 2[\text{Al}(\text{OH})_2^+]$$

$$(2) \quad (\text{Al})_t = (\text{Al}^{3+}) + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] \quad \text{équation de conservation de masse}$$

$$(3) \quad \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})^{2+}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Al}^{3+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_1 \quad (4) \quad \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_2^+} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Al}(\text{OH})^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_2 \quad \text{loi d'action de masse}$$

En considérant les coefficients d'activité de chaque espèce en solution comme des constantes (la force ionique du milieu KCl N est dès le départ élevée par rapport aux quantités de soude apportée), on peut les intégrer dans les constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$  que l'on appellera  $K_1'$  et  $K_2'$ .

$$(5) \quad \frac{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}] \cdot (\text{H}^+)}{(\text{Al})^{3+}} = K_1' \quad (6) \quad \frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^+] \cdot (\text{H}^+)}{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]} = K_2'$$

$$(5') \quad [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] = K_1' \frac{(\text{Al}^{3+})}{(\text{H}^+)} \quad (6') \quad [\text{Al}(\text{OH})_2^+] = K_1' K_2' \frac{(\text{Al}^{3+})}{(\text{H}^+)^2}$$

Remarque : si  $K_1 = 10^{-5}$  et  $K_2 = 10^{-4,77}$ , pour une force ionique égale à 1, on obtient :

$$K_1' = 10^{-4,6} \quad \text{et} \quad K_2' = 10^{-4,38}$$

$$\text{D'après (5'),} \quad \frac{d[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]}{d(\text{H}^+)} = \frac{K_1'}{(\text{H}^+)} \cdot \frac{d(\text{Al}^{3+})}{d(\text{H}^+)} - \frac{K_1'}{(\text{H}^+)^2} \cdot (\text{Al}^{3+})$$

$$\text{D'après (6')} \quad \frac{d[\text{Al}(\text{OH})_2^+]}{d(\text{H}^+)} = \frac{K_1' K_2'}{(\text{H}^+)^2} \cdot \frac{d(\text{Al}^{3+})}{d(\text{H}^+)} - \frac{2K_1' K_2'}{(\text{H}^+)^3} \cdot (\text{Al}^{3+})$$



$$\text{D'après (2),} \quad \frac{d(\text{Al}^{3+})}{d(\text{H}^+)} = \frac{-d[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]}{d(\text{H}^+)} - \frac{d[\text{Al}(\text{OH})_2^+]}{d(\text{H}^+)} \quad (7)$$

On peut alors exprimer  $\frac{d(\text{Al}^{3+})}{d(\text{H}^+)}$  en fonction de  $(\text{H}^+)$  et  $(\text{Al}^{3+})$

$$\text{et comme } (\text{Al})_t = (\text{Al}^{3+}) \left[ 1 + \frac{K_1'}{(\text{H}^+)} + \frac{K_1'K_2'}{(\text{H}^+)^2} \right]$$

$$\text{On peut donc exprimer } \frac{d(\text{Al}^{3+})}{d(\text{H}^+)}, \frac{d[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]}{d(\text{H}^+)} \text{ et } \frac{d[\text{Al}(\text{OH})_2^+]}{d(\text{H}^+)}$$

en fonction de Al total et  $\text{H}^+$ .

Finalement on obtient :

$$\beta = 2,3 (\text{Al})_{\text{total}} \cdot \frac{K_1' (\text{H}^+) \left[ (\text{H}^+)^2 + 4 K_2' (\text{H}^+) + K_1' K_2' \right] + 2,3 (\text{H}^+)}{\left[ (\text{H}^+)^2 + K_1' (\text{H}^+) + K_1' K_2' \right]^2}$$

En dérivant  $\beta$  par rapport au pH, on obtient une fonction de  $(\text{H}^+)$  et de  $(\text{Al})_{\text{total}}$ .

$\frac{d\beta}{dpH}$  s'annule si :

$$(\text{Al})_t K_1' (\text{H}^{+2} - K_1' K_2') \left[ \text{H}^{+2} + \text{H}^+ (8K_2' - K_1') + K_1' K_2' \right] - (\text{H}^{+2} + K_1' \text{H}^+ + K_1' K_2')^3 = 0$$

### Conclusion

Par cet exemple, on a voulu montrer qu'il était possible de préciser la signification des pics de la courbe de titration de l'acidité, à condition de connaître la distribution des espèces, ions simples et ions complexes en solution au pH considéré.

Les pics correspondant à l'annulation de la dérivée seconde de l'alcalinité ou de l'acidité, ne sont pas représentés en général par des fonctions simples.

Ainsi, dans notre hypothèse de distribution des espèces alumineuses en solution, la valeur du pH au premier point d'inflexion ne dépend pas uniquement des  $\text{H}^+$  libérés du complexe adsorbant, mais aussi de l'aluminium total extrait; ceci explique peut-être la différence observée par ESPIAU et PEDRO (1980) entre les quantités d' $\text{H}^+$  apportés et dosés.

Il existe des moyens de calcul qui permettent de connaître, à partir des concentrations totales des éléments, leur répartition en ions simples et en ions complexes, et le pH, en simulant une neutralisation progressive de l'acidité de la solution.

Pour la courbe de titration simulée obtenue il est alors possible de déterminer la signification des points d'inflexion.

## II UTILISATION DE LA SIMULATION PAR CALCUL

Classiquement le programme DISSOL (FRITZ, 1975), que nous avons utilisé, calcule l'évolution de la composition chimique d'une solution de composition initiale donnée, lorsqu'une roche de composition également connue se dissout progressivement à son contact.

Ce calcul tient compte des événements géochimiques comme la précipitation de minéraux secondaires au cours de la dissolution. Il fonctionne soit en système ouvert, soit en système fermé.

Dans le cas de cette utilisation particulière :

- la solution initiale a la composition chimique d'une solution obtenue après extraction par KCl N;
- la soude est ajoutée progressivement à la solution. Elle joue le rôle de fournisseur d'ions que joue la roche en cours de dissolution dans le programme classique (comme si l'on dissolvait NaOH cristallisé);
- à chaque incrément correspondant à un ajout de NaOH, le programme calcule l'évolution de la solution en système fermé.

Les modifications nécessaires du programme DISSOL ont été effectuées par B. FRITZ.

Remarques :

- ce programme calcule à chaque incrément la dérivée de la molalité de chaque espèce, en particulier de  $H^+$ , par rapport au volume de soude ajoutée. On peut donc construire la courbe dérivée simulée;

- l'évolution des molalités est calculée à volume constant. En fait dans une titration expérimentale le volume de NaOH apporté est en général faible devant le volume de solution titrée. L'erreur réalisée ainsi est négligeable.

## III COMPARAISON DES COURBES DE TITRATION ACIDIMETRIQUE SIMULEES ET REELLES

Les titrations simulées ont été réalisées à partir de la solution d'extraction de la garniture cationique de l'horizon A<sub>2</sub> du micropodzol ou de l'horizon ALE, par KCl N, selon la méthode de routine proposée par ESPIAU et PEYRONNEL (1976).

TABLEAU 22 : Réactions et constantes de dissociation des espèces alumineuses en solution à 25 °C

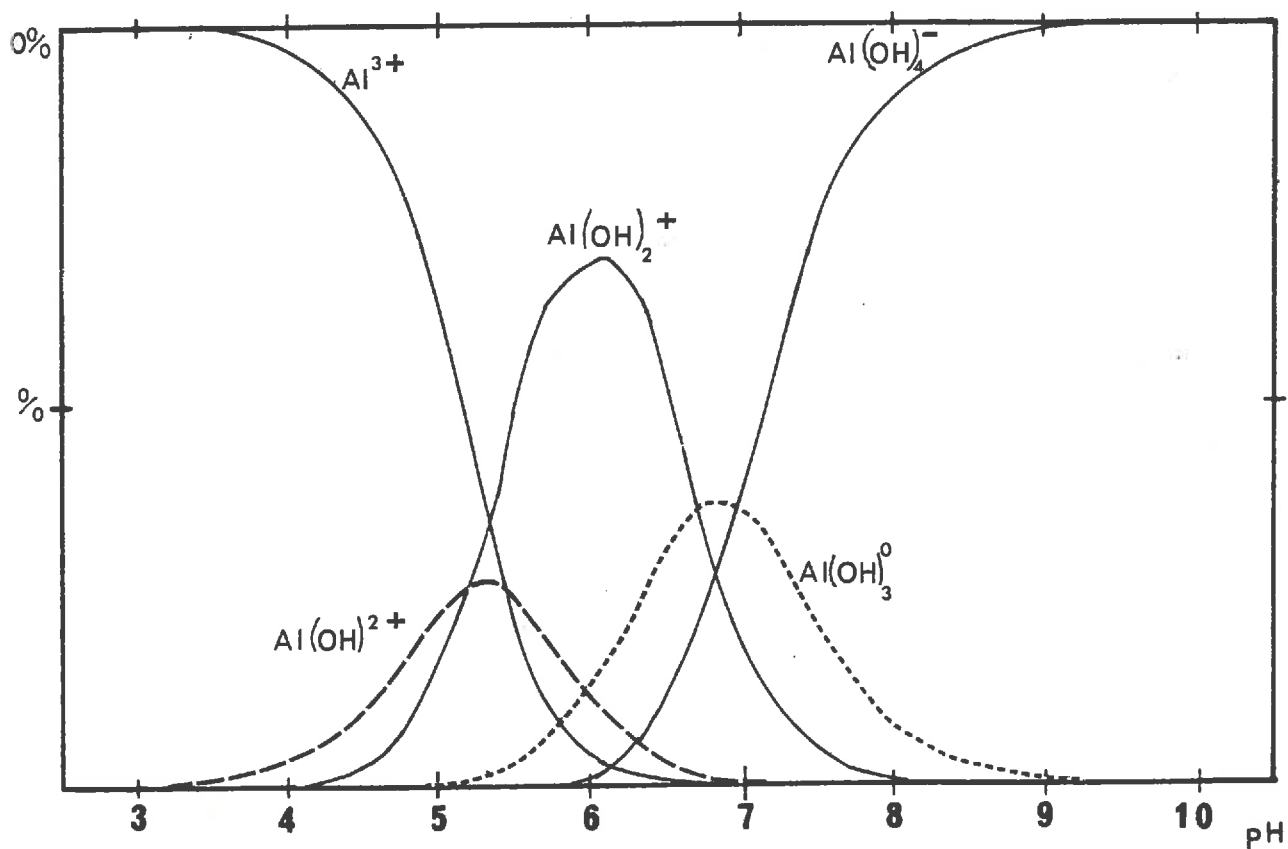
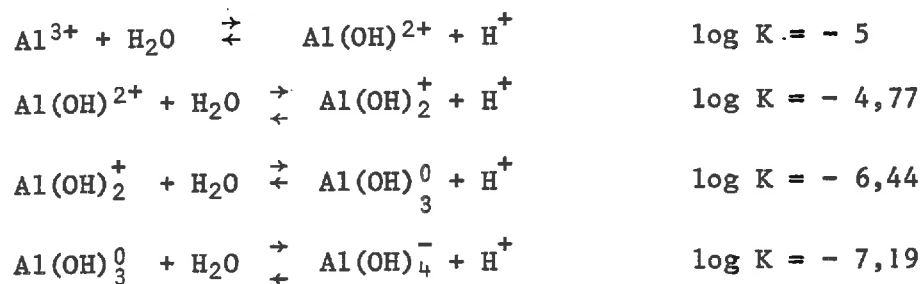


Figure 51 - Répartition des ions alumineux hydroxylés en solution en fonction du pH à 25 °C

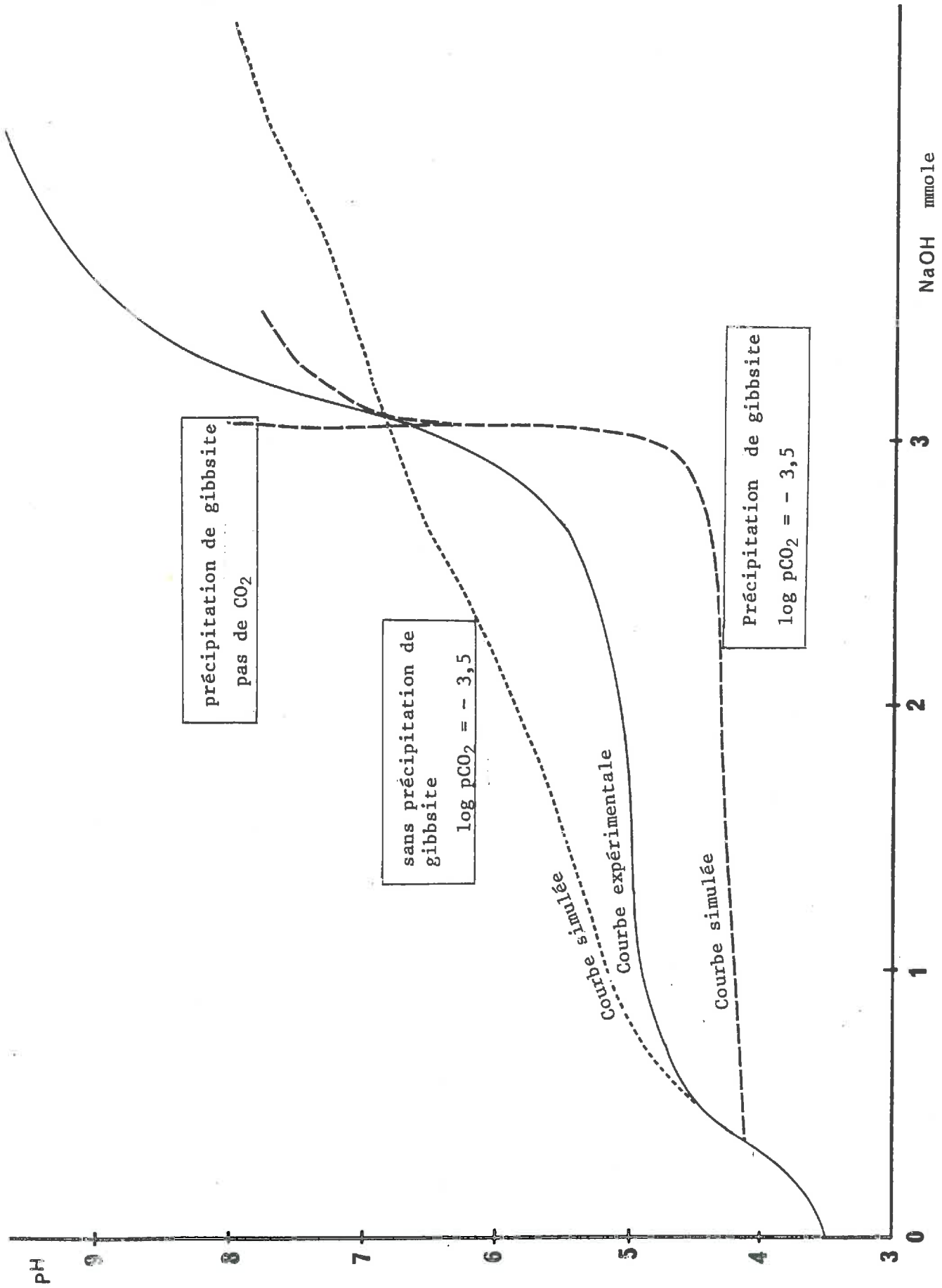


Figure 52 - Courbes directes des titrations expérimentales et simulées de la solution d'extraction de l'horizon A2 du micropodzol

## A - PREMIERE HYPOTHESE DE SIMULATION

*Hypothèse* : Tout l'aluminium reste soluble au cours de la titration. Les formes de l'aluminium et leur répartition en fonction du pH sont celles présentées dans le tableau 22 et la figure 51.

1 - Comparaison des courbes directes (*fig. 52*)

La courbe expérimentale est, au début de la titration, identique à la courbe simulée.

Puis elle s'en écarte : le pH augmente moins vite expérimentalement au fur et à mesure des ajouts de NaOH.

Ensuite, assez brusquement, la solution ne tamponne plus l'augmentation des  $\text{OH}^-$  en solution lors de la titration expérimentale. Par contre l'augmentation du pH reste plus progressive dans la titration simulée.

2 - Comparaison des courbes dérivées (*fig. 53 et 54*)

La courbe simulée présente un premier pic entre pH 4,26 et 4,44, puis deux pics peu nets (d'autant moins que la pression de  $\text{CO}_2$  augmente) vers pH 6,1 et 7,4.

La courbe expérimentale présente un premier pic à pH acide comme la courbe simulée. Le deuxième pic est par contre nettement plus accusé par rapport à ce premier pic, contrairement à la courbe simulée.

*Discussion :*

Dans cette hypothèse de simulation, les fonctions acides des différentes formes de l'aluminium sont relativement proches (*tab. 22*). De ce fait, les différentes étapes de neutralisation sont peu discernables sur la courbe directe simulée et on n'observe pas de pic net sur la courbe dérivée correspondante : la solution garde toujours un pouvoir tampon relativement important.

La comparaison des courbes expérimentale et simulée montre que l'hypothèse sur les formes de l'aluminium apparaît inexacte. L'existence d'un "palier" dans la courbe directe expérimentale exprime la prédominance d'une forme alumineuse qui bloque pour sa formation presque tous les  $\text{OH}^-$  apportés et empêche donc le pH d'augmenter.

Cette forme peut être :

- . soluble : il s'agirait alors d'un polymère hydroxylé apparaissant préférentiellement aux formes monomères.

- . précipitée : cette éventualité fera l'objet d'un deuxième essai de simulation.

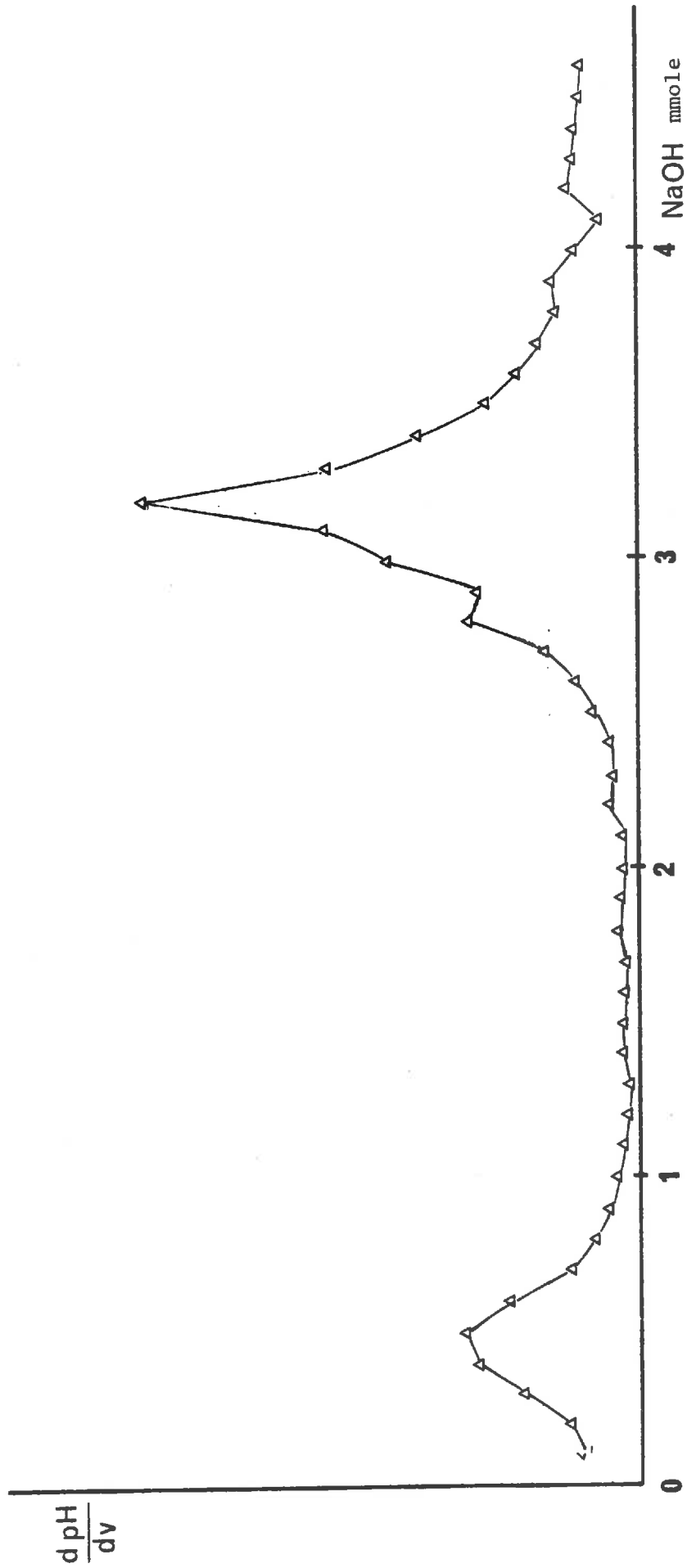


Figure 53 - Courbe dérivée de la titration expérimentale de la solution d'extraction de l'horizon A<sub>2</sub> du micropodzol

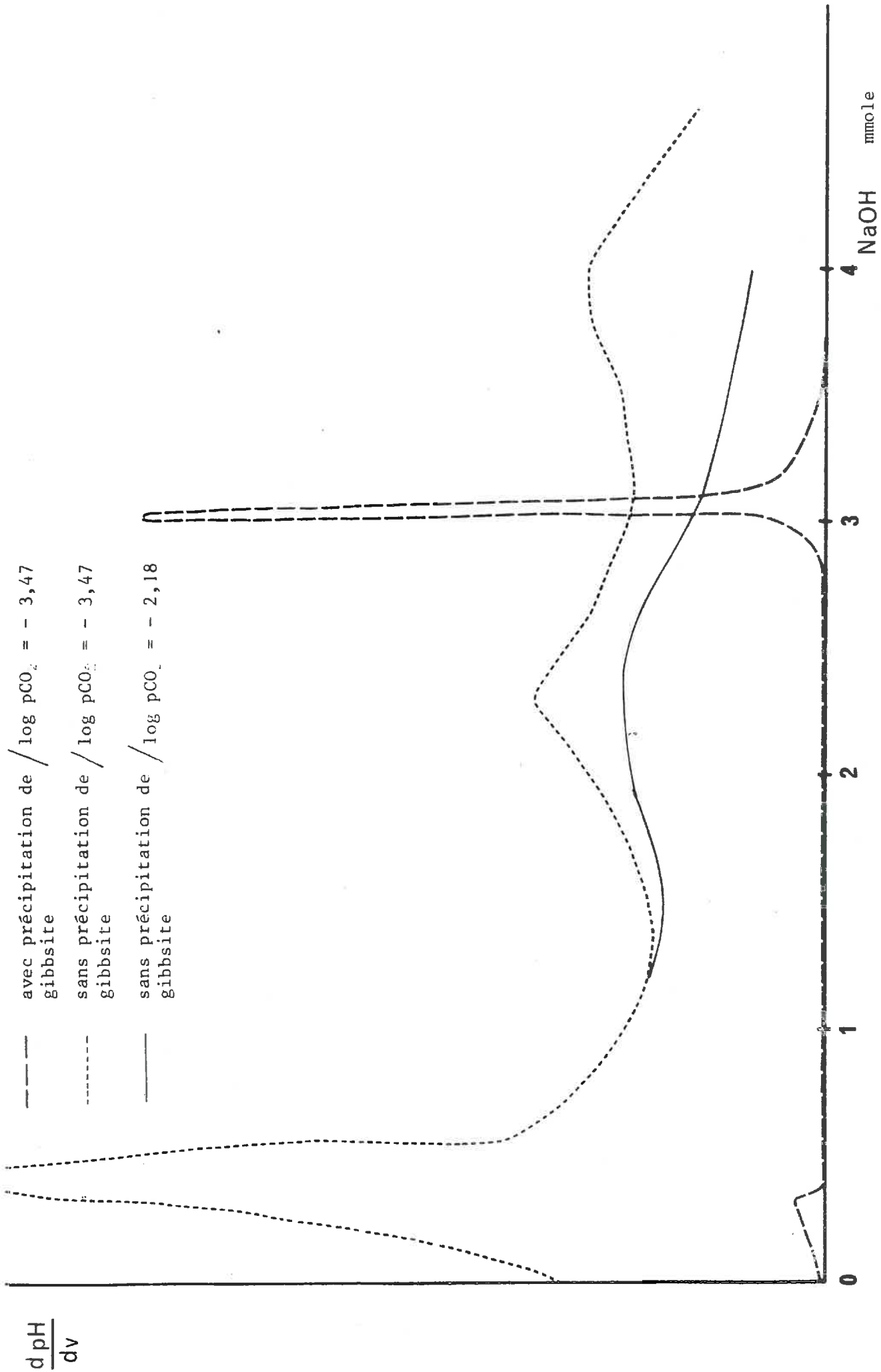


Figure 54 - Courbes dérivées des titrations simulées de la solution d'extraction de l'horizon A<sub>2</sub> du micropodzol

## B - DEUXIEME HYPOTHESE DE SIMULATION

*Hypothèse* : Au cours de la titration, de la gibbsite précipite. Les formes solubles de l'aluminium en fonction du pH restent celles présentées dans le tableau 22. La solubilité de la gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  est donnée par :

$$(a \text{Al}^{3+}) \times (a \text{OH}^-)^3 = K_s \text{ avec } \log K_s = -33,77$$

1 - Comparaison des courbes directes (*fig. 52*)

La courbe simulée présente un "palier" comme la courbe réelle. Mais le passage à ce palier est plus progressif dans la titration expérimentale et le palier se situe à un pH moins acide que dans la courbe simulée.

2 - Comparaison des courbes dérivées (*fig. 53 et 54*)

La courbe dérivée simulée présente un premier pic à pH acide qui est en fait tronqué lorsque la gibbsite commence à précipiter.

Puis la solution a un pouvoir tampon infini  $\frac{dpH}{dv} \approx 0$

On observe ensuite un pic très contrasté et très fugace.

*Discussion*

La précipitation de gibbsite lors de la titration acidimétrique d'une solution se manifeste par l'existence d'un palier dans la courbe de titration directe, comparable à celui obtenu expérimentalement. Mais s'il y a précipitation d'une forme alumineuse, elle correspond à un produit de solubilité :

$(\text{Al}^{3+}) \times (\text{OH}^-)^3$  de  $10^{-31,6}$  environ, donc supérieur à celui de la gibbsite utilisée lors de la simulation, mais proche des valeurs obtenues par SARAZIN (1979) c'est-à-dire  $10^{-31,3}$  et  $10^{-32,0}$  pour  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorphe.

On a testé cet hydroxide amorphe, en simulant, cette fois, la titration de la solution d'extraction de l'horizon ALE (*fig. 55*) : le passage au "palier" obtenu dans les courbes directes est, expérimentalement, plus progressif que lors de la titration simulée.

Par ailleurs, après ce palier, le pH augmente moins brutalement, expérimentalement, que dans la courbe directe simulée.

Ces observations permettent de penser qu'une précipitation éventuelle de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  est précédée par une polymérisation progressive de l'aluminium en solution et que sa dissolution est produite inversement par la dépolymérisation de ce composé. On rejoint ici les observations de HEM (1972) sur le processus de précipitation de la gibbsite.

Cependant, l'existence d'un complexe hydroxylé soluble de l'aluminium, dominant largement les autres espèces entre les pH acides où l'aluminium est essentiellement sous forme  $\text{Al}^{3+}$  et les pH basiques où l'aluminium est essentiellement sous forme  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , reste possible. Cette hypothèse peut également expliquer l'allure de la courbe directe de titration expérimentale où le passage à un "palier" est plus progressif que pour la courbe simulée, ce qui se traduit sur la courbe dérivée par  $\frac{dpH}{dv}$  supérieur à la valeur simulée



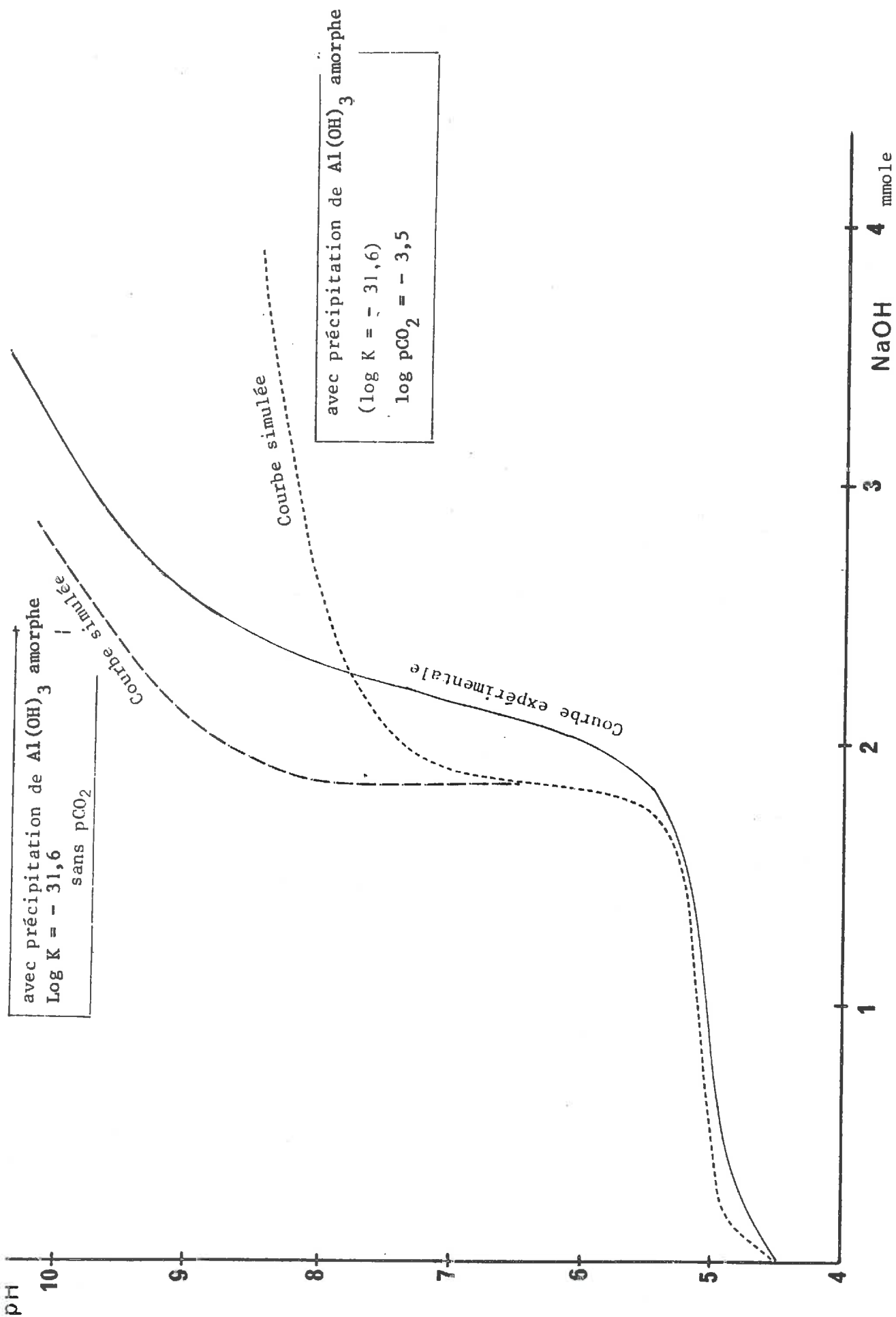


Figure 55 - Courbe directe des titrations expérimentale et simulées de la solution d'extraction de l'horizon A1E

## IV CONCLUSION

Il est donc clair que l'on ne pourra interpréter exactement les courbes de titration acidimétrique, directes ou dérivées, sans connaître la nature des espèces alumineuses en solution, monomères ou polymères, ou éventuellement de la forme précipitée...

On s'est attaché à d'autres méthodes d'interprétation et d'analyse de la solution d'extraction:

## A - DETERMINATION DE L'ACIDITE INITIALE DE LA SOLUTION D'EXTRACTION

*Utilisation de la méthode de Gran (cf 4ème partie, Chap.1)*

Lorsque l'on titre l'acidité d'une solution par une base forte, la fonction de Gran représente la quantité d'ions  $\text{OH}^-$  en solution tout au long de la titration :  $F = (v_0 + v) 10^{-\text{pOH}}$

Lorsque toutes les espèces participant à l'acidité de la solution sont neutralisées, cette fonction devient proportionnelle à  $v$  (volume de soude ajoutée) et la pente de la droite obtenue est donnée par le titre de la base ajoutée.

De cette manière, on dose la totalité des espèces acides présentes en solution. Mais pour obtenir la droite de Gran, la titration doit se poursuivre jusqu'à des pH très basiques (tout l'aluminium doit être sous forme  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) On risque donc par cette méthode de prendre en compte également l'acidité due à la dissolution de  $\text{CO}_2$ , si l'on ne prend garde d'effectuer la titration sous atmosphère inerte.

Par ailleurs, l'acidité d'échange n'est pas égale directement à l'acidité initiale de la solution d'extraction :

$$(\text{Acidité d'échange}) = (\text{H}^+)_{\text{O}} + \sum_{n=0}^4 (3-n) \left[ \text{Al}(\text{OH})_n^{(3-n)+} \right]_{\text{O}}$$

$$(\text{Acidité})_{\text{O}} = (\text{H}^+)_{\text{O}} - (\text{OH}^-)_{\text{O}} + \sum_{n=0}^4 (4-n) \left[ \text{Al}(\text{OH})_n^{(3-n)+} \right]_{\text{O}}$$

négligeable

En effet, dans la première expression chaque espèce alumineuse intervient par sa charge, donc par le nombre de sites du complexe qu'elle occupe.

Dans la deuxième expression le coefficient attribué aux espèces alumineuses correspond au nombre d' $\text{OH}^-$  qu'elles sont susceptibles de capter pour se transformer en  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

D'où en absence d'autres espèces :

$(\text{Acidité d'échange}) = (\text{Acidité})_{\text{O}} - (\text{Al})_{\text{total}}$
---

## B- DETERMINATION DE L'ALCALINITE INITIALE DE LA SOLUTION D'EXTRACTION

Nous proposons ici de titrer l'alcalinité de la solution d'extraction par un acide fort. En effet, si l'aluminium et les protons sont seuls responsables de l'acidité d'échange :

$$(\text{Alcalinité})_0 = \sum_{n=0}^4 n \left[ \text{Al}(\text{OH})_n^{(3-n)-} \right]_0 - (\text{H}^+)_0$$

$$\text{D'où } (\text{Acidité d'échange}) = 3 (\text{Al})_{\text{total}} - (\text{Alc})_0$$

La mesure de l'alcalinité initiale de la solution d'extraction présente plusieurs avantages

- sur la mesure de l'acidité par titration avec une base forte : partant d'un pH déjà acide, on atteint rapidement la droite de Gran et surtout, on évite la formation de polymères ou de précipités, et la dissolution de gaz carbonique.
- sur la mesure du pH et de l'aluminium total : elle permet de tenir compte des formes alumineuses en solution autres que  $\text{Al}^{3+}$ , ions hydroxylés dont la charge est inférieure à 3, sans faire cependant d'hypothèse sur leur nature.

Cependant, l'une ou l'autre de ces deux méthodes de mesure, de l'acidité initiale ou de l'alcalinité initiale de la solution d'extraction, nécessite de connaître la molalité totale des ions responsables de l'acidité (aluminium, fer...) pour en déduire l'acidité d'échange du sol.

## CONCLUSION

La mesure de l'acidité d'échange, à partir d'une solution d'extraction de la garniture cationique du complexe d'un sol, s'effectue par une titration au cours de laquelle l'acidité des différentes espèces en solution est neutralisée. L'interprétation des points d'inflexion de la courbe de titration obtenue passe par la connaissance de la nature des espèces acides successivement neutralisées. Or la nature des formes hydroxylées de l'aluminium en particulier, n'est pas connue avec certitude, mis à part les ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . La simulation de telles titrations est donc un outil important pour tester la nature des espèces participant à l'acidité et, calculant l'évolution de leur distribution en solution, pour déterminer la signification exacte des points d'inflexion.

Dans ce chapitre, la comparaison de courbes de titration expérimentales et simulées semble montrer la formation d'une espèce alumineuse qui domine largement en solution entre  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  - soit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorphe précipitée par polymérisation progressive, soit un ion complexe soluble - et qui reste à déterminer plus précisément.

La méthode proposée de mesure de l'acidité d'échange (mesure de l'alcalinité de la solution d'extraction) ne nécessite pas d'hypothèse sur la répartition des espèces en solution en fonction du pH mais rend indispensable la connaissance de la concentration totale des éléments responsables de l'acidité de la solution.

## CONCLUSION

Ce travail a eu pour objet d'étudier l'acquisition de la composition chimique de l'eau lorsqu'elle traverse les différents horizons d'un profil de sol.

Le profil pédologique choisi correspond à un type de sol largement représenté dans le Massif Armoricain. Il s'agit d'un sol brun acide, faiblement lessivé, présentant des caractères de podzolisation en surface.

L'expérimentation réalisée a permis d'isoler le comportement géochimique des différents horizons, puisque ceux-ci ont été placés dans des colonnes et soumis à des percolations en laboratoire.

Ce comportement observé, c'est-à-dire les interactions entre le sol et la solution qui percole, dépend des conditions de circulation de la solution (temps de percolation, espace poral percolé, participation de la solution initialement contenue dans la colonne...) mais aussi de la composition chimique de la solution elle-même.

C'est pourquoi dans une partie de l'expérimentation nous avons étudié le comportement géochimique de chaque horizon, lorsqu'il est soumis à des *apports d'eau distillée* qui tendent à diluer la solution qu'il contient ; et dans un second temps nous avons essayé de reconstituer l'infiltration de la solution à travers le profil de sol, c'est-à-dire en percolant les horizons avec *une solution déjà marquée par son passage sur les horizons sus-jacents*.

De plus, nous nous sommes attachée à comparer, d'un horizon à l'autre, la composition chimique de *la solution initialement contenue* dans les colonnes de sol, au moment de leur prélèvement.

La composition chimique d'un percolat recueilli est fonction du *mélange* entre cette "solution initiale" et les solutions déjà apportées en percolation sur la colonne, ainsi que des *interactions de ces solutions avec les phases solides au cours de l'expérimentation* :

. Le phénomène mélange a été observé dans différents types de

colonnes par un traçage de la solution percolante avec du Tritium. Ceci a permis de montrer que l'apport d'une solution se manifeste, dans les percolats recueillis ultérieurement, avec un retard variable et plus ou moins réparti sur plusieurs cycles de percolation, selon les colonnes ; généralement les tout premiers volumes recueillis au début de l'expérimentation sont proches de la solution initiale donc permettent d'approcher sa composition.

. Par ailleurs nous avons pu isoler, dans l'évolution de la composition chimique de la solution, la part qui résulte cette fois directement de ses interactions avec le sol, de la manière suivante, selon la nature des apports :

1 - Lorsque les apports sont de l'eau distillée ou bien, à chaque cycle de percolation, une partie du percolat précédent dilué, le mélange strictement de la "solution initiale" et de l'eau distillée conserve les rapports des concentrations des divers éléments en solution. On a donc utilisé les variations de ces rapports au cours des cycles de percolation pour connaître l'évolution de chaque élément comparé aux autres : libération préférentielle, évolution parallèle ou disjointe...

En particulier, sauf pour les colonnes contenant la couche d'humus qui semble libérer du chlorure lorsque des solutions diluées la traverse, l'ion chlorure en solution ne paraît pas avoir d'interaction significative avec les phases solides. En conséquence, l'évolution de la concentration des autres espèces a été comparée à l'évolution de cet élément.

2 - Lorsque les apports sont les percolats issus des horizons sus-jacents, nous avons pu seulement connaître le sens des réactions se produisant dans la colonne, dans le cas où l'évolution des percolats recueillis sous cette colonne était contradictoire avec un simple mélange entre les apports et la "solution initiale".

Cette démarche d'interprétation des percolats ayant été utilisée, l'étude du bilan des cations, de la silice, et des  $H^+$  consommés a montré que :

- d'un horizon à l'autre, les solutions initiales portent la marque de l'avancement des hydrolyses avec la profondeur ;
- dans chaque type de colonne, des hydrolyses se sont produites au cours de l'expérimentation.

Des cations comme le sodium et le magnésium sont, au cours des hydrolyses, libérés de plus en plus intensément avec la profondeur.

Le sodium n'apparaît en fait libéré de manière significative qu'à partir de l'horizon X T G et fortement dans l'arène altérée, alors que la mise en solution du magnésium commence plus haut dans le profil.

Ainsi lorsque la solution traverse verticalement le profil, elle s'enrichit en ces deux cations, sans doute à cause de l'abondance croissante des minéraux du granite qui contiennent en particulier d'autant plus de

sodium qu'ils sont moins altérés.

Malgré l'augmentation des hydrolyses, les trois éléments silice, aluminium et potassium ont une évolution variable, qui apparaît fortement dépendante des conditions de dilution et d'acidité de la solution :

a - d'un horizon à l'autre, la silice, l'aluminium et le potassium, libérés dans le micropodzol, sont immobilisés lorsque le pH augmente avec la profondeur ; et c'est l'aluminium qui est le mieux corrélé négativement avec le pH.

La formule d'un allophane  $\text{Si}_{0,8}\text{Al}_2 \text{K}_{0,4} \text{O}_3 (\text{OH})_{3,6}$ , dont le rapport  $\frac{\text{Si}}{\text{Al}}$  est proche de celui de l'imogolite, a été avancée comme pouvant correspondre à la phase précipitée éventuelle.

b - Dans chaque horizon, au cours de l'expérimentation, lorsqu'il y a production d' $\text{H}^+$  et/ou apports d'eau distillée, les solutions ont tendance à s'éloigner de l'équilibre initial ; et la silice, l'aluminium et le potassium peuvent augmenter en solution.

En fait, chaque horizon réagit différemment au déséquilibre provoqué par l'expérimentation :

+ dans l'horizon A L E, du fait du développement important de la nitrification apparue dans les colonnes, la solution s'acidifie progressivement. On s'éloigne alors nettement de l'équilibre précédent : l'aluminium est libéré en quantité abondante et bien corrélé, la plupart du temps, avec l'augmentation de l'ion nitrate en solution. Les concentrations de la silice et du potassium augmentent également, et, lorsqu'on atteint de fortes teneurs en silice, il semble que celle-ci précipite à son tour dans une phase essentiellement siliceuse.

+ dans les horizons sous-jacents, le pH varie peu au cours des percolations. Mais alors que dans l'arène altérée, les solutions retournent à l'équilibre principalement du fait des hydrolyses des minéraux primaires, ces hydrolyses ne suffisent pas dans les horizons E G et X T G et la phase minérale secondaire initialement précipitée semble avoir été déstabilisée.

L'extrapolation de ces observations au milieu naturel paraît vraisemblable lors de périodes de fortes pluies où la solution s'écoule rapidement (tendance à la dilution) ou de forte activité biologique (tendance à l'acidification). En particulier, la nitrification, inhibée dans le micropodzol, se développe sans doute à certaines époques dans l'horizon A L E et, par les nombreux protons qu'elle produit, intensifie les hydrolyses ou acidifie la solution.

Ainsi la silice, l'aluminium et le potassium après avoir été immobilisés dans cet horizon sont à nouveau libérés. Cette remobilisation peut se poursuivre plus bas dans le profil puisque les horizons E G et X T G sont pauvres en minéraux primaires hydrolysables.

A partir de l'arène altérée par contre, l'évolution semble beaucoup

moins variable, l'abondance des minéraux primaires hydrolysables compensant rapidement une acidification ou une dilution de la solution qui percole.

Les eaux de source correspondent dans l'ensemble à la poursuite des phénomènes géochimiques qui se déroulent dans l'arène altérée : importance croissante des hydrolyses des minéraux primaires du granite entraînant une augmentation du pH et des concentrations en silice, sodium, calcium et potassium. La précipitation de phases secondaires se marque par une diminution encore accrue de la concentration en aluminium et semble-t-il par une immobilisation du magnésium.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressée à plusieurs reprises à l'*alcalinité*, comme une notion globale pouvant nous renseigner sur les protons consommés à partir des acides faibles, lors du calcul du bilan des  $H^+$ .

Cependant, pour des problèmes pratiques rencontrés de non-convergence du calcul des activités des ions en solution ou pour expliquer des valeurs calculées de pression de  $CO_2$  équilibrante visiblement erronées, nous avons été amenée à analyser l'expression détaillée de l'*alcalinité*.

Dans les eaux acides où les acides faibles sont peu dissociés, l'*alcalinité* est très proche de  $-(H^+)$  (protons libres en solution). La différence lorsque le pH augmente est due en partie aux acides faibles organiques et en partie aux ions hydroxylés, principalement métalliques comme l'aluminium.

L'expression détaillée de l'*alcalinité* montre comment ces espèces interviennent et comment un calcul de distribution des espèces minérales en solution permet d'estimer la part des acides faibles organiques. La mesure de l'*alcalinité* dans les solutions acides peut donc apporter une caractérisation intéressante de ces solutions.

Cette réflexion sur l'*alcalinité* nous a amenée à approfondir la notion symétrique d'*acidité* d'une solution, notion intervenant en particulier lors de la *mesure de l'acidité d'échange d'un sol* : il s'agit en effet d'une titration acidimétrique de la solution d'extraction du complexe cationique du sol.

L'écriture détaillée de l'expression de l'*acidité* de cette solution permet de connaître l'évolution simultanée de toutes les espèces solubles au cours de la titration. Cette évolution peut même être simulée par ordinateur. Ainsi, on peut espérer connaître précisément à quelles espèces neutralisées correspondent les points d'inflexion de la courbe de titration et en conséquence, savoir interpréter exactement ce type de courbe lors de la méthode de routine de mesure de l'*acidité d'échange*.

Cependant, les simulations réalisées dans cette étude ne permettent pas encore de conclure car nous nous sommes heurtée à la diversité des hypothèses concernant les formes de l'aluminium en solution, qui n'ont pas été toutes testées.

## **ANNEXES**



	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	
Percolats n°																			
pH	3,34	3,66	4,09	4,80	4,04	4,05	4,12	4,14	4,20	4,13	4,26	3,92	4,22	4,27	4,25	4,32	4,38	4,58	
cations mmole.l <sup>-1</sup>	Na	0,205	0,337	0,274	0,077	0,245	0,178	0,217	0,166	0,128	0,145	0,130	0,103	0,098	0,138	0,114	0,095	0,107	
	K	0,081	0,169	0,145	-	0,135	0,096	0,093	0,115	0,260	0,103	0,118	0,088	0,088	0,134	0,091	0,082	0,132	
	Mg	0,046	0,060	0,051	0,015	0,047	0,038	0,045	0,060	0,030	-	0,026	0,023	0,022	0,021	0,013	0,026	0,016	0,021
	Ca	0,034	0,033	0,031	0,009	0,022	0,028	0,039	0,058	0,017	0,022	0,020	0,019	0,016	0,016	0,014	0,014	0,010	0,042
	Al	-	0,072	0,055	-	0,072	0,067	0,068	0,069	-	0,077	0,103	0,082	0,110	0,104	0,109	0,123	0,066	-
anions mmole.l <sup>-1</sup>	Alc	-0,095	-0,095	-0,089	-	-	-	-	-0,042	-0,084	-0,084	-0,053	-0,011	-0,022	-0,022	0,037	0	-	
	Cl	0,321	0,548	-	-	0,863	0,842	0,833	-	0,742	0,800	0,560	0,600	0,520	0,550	0,470	0,410	0,540	
	NO <sub>3</sub>	-	0,027	0,027	-	0,027	0,035	0,027	0,027	-	0,035	0,022	-	0,001	0,088	0,035	0,027	-	
	SO <sub>4</sub>	0,191	0,315	0,224	0,054	0,155	0,168	0,153	-	0,265	0,205	0,178	0,215	0,265	0,275	0,265	0,245	0,275	
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	0,179	0,378	0,438	0,098	0,521	0,520	0,510	0,516	0,510	0,464	0,376	0,680	0,502	0,440	0,544	0,503	0,450	0,400	

	MA1	MA2	MA3	MA4	MA5	MA6	MA7	MA8	MA9	MA10	MA11	MA12	MA13	MA14	MA15	MA16	MA17	MA18	MA19	MA20	
Percolats n°																					
pH	3,80	4,17	3,64	4,31	4,37	4,09	4,08	4,08	4,13	4,10	3,86	4,07	4,04	4,03	4,11	4,07	4,15	4,07	4,08	4,02	
cations mmole.l <sup>-1</sup>	Na	0,309	0,367	0,369	0,390	0,389	0,416	0,400	0,414	0,415	0,333	0,318	0,260	0,275	0,245	0,245	0,274	0,242	0,246	0,254	
	K	0,050	0,075	0,053	0,048	0,066	0,073	0,068	0,126	0,069	0,100	0,078	0,088	0,086	0,100	0,093	0,098	0,128	0,120	0,132	0,171
	Mg	0,078	-	0,073	0,081	0,088	0,092	0,088	0,108	0,096	0,092	0,087	0,081	0,072	0,067	0,059	0,061	0,057	0,057	0,058	0,055
	Ca	0,039	0,042	0,033	0,037	0,037	0,044	-	0,048	0,031	0,053	0,053	0,039	0,031	0,040	0,047	0,032	0,028	0,046	0,024	0,030
	Al	0,053	0,066	0,078	0,110	0,120	0,129	0,158	0,179	0,186	0,301	0,207	0,212	0,212	0,295	0,250	0,275	0,333	0,311	-	-
anions mmole.l <sup>-1</sup>	Alc	-0,047	0,006	-0,035	0	-0,018	-0,071	-0,153	-0,094	-0,070	-0,059	-0,082	-0,082	-0,071	-0,047	-0,059	-0,088	0	-0,059	-0,112	
	Cl	0,505	0,577	0,615	0,688	0,852	0,882	0,810	0,892	0,813	0,781	0,719	0,668	0,659	0,636	0,616	0,636	0,622	0,634	0,610	
	NO <sub>3</sub>	0,026	0,049	0,075	0,115	0,159	0,195	0,226	0,274	0,261	0,336	0,394	0,398	0,456	0,460	0,367	0,598	0,491	0,527	0,505	
	SO <sub>4</sub>	0,155	0,150	0,142	0,114	0,124	0,122	0,124	0,118	0,102	0,103	0,106	0,121	0,114	0,115	0,118	0,116	0,127	0,134	0,124	
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	0,143	0,152	0,187	0,177	0,192	0,214	0,222	0,313	0,269	0,310	0,303	0,312	0,437	0,462	0,439	0,450	0,465	0,448	0,453	0,378	

Percolat n°	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	E <sub>5</sub>	E <sub>6</sub>	E <sub>7</sub>	E <sub>8</sub>	E <sub>9</sub>	E <sub>10</sub>	E <sub>11</sub>	E <sub>12</sub>	E <sub>13</sub>	E <sub>14</sub>	E <sub>15</sub>	E <sub>16</sub>	E <sub>17</sub>	E <sub>18</sub>	E <sub>19</sub>	E <sub>20</sub>
pH	3,75	3,92	4,24	3,91	-	4,42	4,37	4,41	4,43	4,45	4,19	4,35	4,32	4,34	4,43	4,39	4,41	4,47	4,46	4,72
Na	-	0,305	0,281	0,284	0,266	0,230	0,232	0,226	0,198	0,193	0,218	0,175	0,185	0,165	0,155	0,143	0,174	-	0,146	0,153
K	-	0,040	-	0,034	0,079	0,084	0,034	0,044	0,034	0,038	0,043	0,038	0,050	0,053	0,038	0,038	0,045	0,036	0,039	0,050
Mg	0,082	0,064	0,086	0,064	0,068	0,058	0,065	0,064	0,060	0,095	0,085	0,050	0,057	0,054	0,053	0,055	0,049	0,075	0,052	0,051
Ca	0,056	0,022	0,033	0,044	0,028	0,028	0,011	0,028	0,033	0,017	0,023	0,016	0,016	0,023	0,039	0,031	0,014	0,016	0,016	0,011
Al	0,037	0,041	0,042	0,042	0,050	0,038	0,040	0,038	0,042	0,039	0,058	0,057	0,058	0,051	0,063	0,064	0,062	0,064	0,041	-
Alc	-0,053	-0,035	0,012	0	-	0,047	0,006	0	0	-0,006	-0,006	-0,012	-0,035	-0,035	+0,006	0	+0,024	-0,018	-	0
Cl	0,508	0,449	-	0,448	-	0,425	0,347	0,314	0,301	0,270	0,265	0,298	0,304	0,252	0,238	0,219	0,216	0,207	0,212	0,234
NO <sub>3</sub>	0,013	0,020	0,035	0,035	0,040	0,053	0,058	0,062	0,058	0,062	0,058	0,053	0,066	0,071	0,053	0,071	0,080	0,071	0,071	0,102
SO <sub>4</sub>	0,239	0,157	0,154	0,173	0,150	0,136	0,139	0,126	0,100	0,105	0,103	0,121	0,147	0,145	0,130	0,122	0,116	0,117	0,120	0,112
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	-	0,159	0,134	0,147	0,147	0,129	0,127	0,145	0,161	0,148	0,151	0,149	0,162	0,149	0,139	0,131	0,143	0,122	0,123	0,130

Percolat n°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>	X <sub>9</sub>	X <sub>10</sub>	X <sub>11</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>13</sub>	X <sub>14</sub>	X <sub>15</sub>	X <sub>16</sub>	X <sub>17</sub>	X <sub>18</sub>	X <sub>19</sub>	X <sub>20</sub>
pH	4,12	4,02	3,96	-	4,42	4,42	4,41	4,45	4,45	4,42	4,30	4,37	4,40	4,45	4,43	4,50	4,52	4,50	4,48	4,57
Na	0,296	0,336	0,302	0,292	0,268	0,263	0,239	0,250	0,225	0,228	0,230	0,220	0,216	0,238	0,218	0,185	0,248	0,201	0,211	0,211
K	0,088	-	0,014	0,011	0,013	0,010	-	0,007	0,005	0,006	0,006	0,003	0,008	0,013	0,013	0,006	-	0,011	0,011	0,006
Mg	0,091	0,125	0,078	0,076	0,069	0,067	0,071	0,070	0,068	0,069	0,061	0,065	0,066	0,062	0,058	0,064	-	0,061	0,058	0,062
Ca	0,037	0,028	0,028	0,037	0,020	0,026	0,020	0,026	0,025	0,025	0,020	0,016	0,015	0,015	0,034	0,041	0,021	0,013	0,014	0,027
Al	0,019	0,020	0,021	0,021	0,020	0,020	0,019	0,019	0,020	0,020	0,018	0,024	0,027	0,023	0,026	0,026	0,044	0,032	0,020	0,021
Alc	-0,021	-0,011	0	-	-	-	-	-	-0,016	0	0,016	-0,003	-0,026	-0,032	-0,016	-0,021	-0,026	-0,005	+0,016	-0,011
Cl	0,446	0,570	0,615	0,377	-	0,335	0,379	0,300	0,265	0,260	0,264	0,265	0,254	0,243	0,222	0,213	-	0,189	0,186	0,178
NO <sub>3</sub>	0,022	0,027	0,031	0,044	0,053	0,053	0,062	0,058	0,053	0,058	-	0,062	0,089	0,084	0,080	0,080	0,106	0,084	0,075	0,058
SO <sub>4</sub>	0,129	0,105	0,114	0,133	0,107	0,109	0,111	0,091	0,083	0,091	0,091	0,088	0,095	0,099	0,097	0,093	0,090	0,084	0,105	0,093
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	0,155	0,129	0,129	0,119	0,129	0,120	0,102	0,156	0,131	0,132	0,121	0,131	0,147	0,135	0,125	0,107	0,100	0,099	0,101	-



Percolat n°	MA' 1	MA' 2	MA' 3	MA' 4	MA' 5	MA' 6	MA' 7	MA' 8	MA' 9	MA' 10	MA' 10 bis	MA' 11	MA' 11 bis	MA' 12	MA' 12 bis	MA' 13
pH	4,14	4,57	4,17	4,05	4,15	4,02	3,94	3,80	3,88	3,96	3,81	3,90	3,73	3,97	3,66	3,88
Na	0,475	0,385	0,374	0,372	0,324	0,287	0,292	0,242	0,260	-	0,230	0,225	0,235	0,166	0,174	0,169
K	0,047	0,062	0,093	0,097	0,093	0,118	0,139	0,196	0,200	0,120	0,135	0,120	0,150	0,100	0,126	0,102
Mg	0,079	0,070	0,058	0,061	0,061	0,056	0,044	0,039	0,046	0,015	-	0,044	0,048	0,038	0,040	0,041
Ca	0,042	0,024	0,018	0,022	0,012	0,019	0,007	0,010	0,028	t	0,009	0,024	0,012	0,007	0,007	0,003
Al	0,092	0,087	0,082	0,073	0,087	0,103	0,116	0,105	0,115	0,124	0,034	0,104	0,064	0,125	0,030	0,205
Alc	-0,055	0	-0,038	-0,055	-0,038	-0,068	-0,075	-0,085	-0,100	-0,068	-0,050	-0,060	-0,185	-0,054	-0,167	-0,063
Cl	0,358	0,321	0,340	0,387	0,387	0,421	0,627	0,743	0,808	0,573	0,573	0,564	0,608	0,599	0,629	0,665
NO <sub>3</sub>	0,015	0,033	0,040	0,093	0,115	0,128	0,066	0,071	0,089	0,133	0,115	0,213	0,216	0,229	0,232	0,320
SO <sub>4</sub>	0,229	0,215	0,174	0,160	0,150	0,150	0,121	0,134	0,142	0,135	0,154	0,122	0,168	0,103	0,125	0,085
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	0,274	0,324	0,394	0,397	0,397	0,411	0,453	0,475	0,476	0,513	0,590	0,522	0,662	0,562	0,578	0,470

Percolat n°	MA' 15 bis	MA' 15	MA' 16 bis	MA' 16	MA' 17 bis	MA' 17	MA' 18 bis	MA' 18	MA' 19 bis	MA' 19	MA' 20 bis	MA' 20
pH	3,60	3,67	3,62	3,43	3,42	3,45	3,94	3,65	3,88	3,61	3,69	3,53
Na	0,194	0,189	0,144	0,150	0,139	0,180	0,123	0,172	0,127	-	0,122	0,147
K	0,146	0,140	0,102	0,115	0,089	0,147	0,089	0,112	0,100	0,118	0,094	0,108
Mg	0,045	0,055	0,040	0,044	0,038	0,065	0,035	0,052	0,034	0,045	0,033	0,038
Ca	0,005	0,003	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t
Al	0,106	0,224	0,205	0,183	0,203	0,321	0,187	0,260	0,183	0,200	0,171	0,167
Alc	-0,233	-0,175	0,055	-0,134	0,015	-0,144	0,004	-0,220	-0,074	-0,228	-0,092	-0,075
Cl	0,655	0,704	0,621	0,590	0,633	0,840	0,600	0,720	0,608	0,632	0,472	0,474
NO <sub>3</sub>	0,390	0,658	0,422	0,561	0,888	0,383	0,716	0,372	0,600	0,347	0,528	0,528
SO <sub>4</sub>	0,113	0,061	0,071	0,080	0,070	0,084	0,069	0,076	0,072	0,060	0,093	0,099
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	0,646	0,581	0,546	0,620	0,520	0,648	0,470	0,582	0,460	0,570	0,358	0,450





## BIBLIOGRAPHIE

- AUROUSSEAU P. , CURMI P. , LE CALVEZ-LE BARS Y. , ROUSSEL F. (1978).-Caractérisation des horizons profonds dans des séquences de sols à développement de surface de type podzolique. *11<sup>e</sup> Congrès. International Society of Soil Science*, Edmonton Canada, juin 1978, vol.1.
- BARTOLI F., WILDING L.P. (1980). - Dissolution of Biogenic Opal as a function of its physical and chemical properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* , vol 44, n°4, pp. 873-878
- BOURRIE G., (1976). - Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride. *Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg*, 174 p. et *Sci. Géol. Mém.* 52 (1978)
- BOURRIE G., (1976). - Relations entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO<sub>2</sub> dans les eaux naturelles. *Science du Sol, Bull. A.F.E.S.*, n°3, pp. 141-159
- BOURRIE G. , GRIMALDI C. (1979).- Premiers résultats concernant la composition chimique des solutions issues de sols bruns acides sur granite en climat tempéré océanique. Données naturelles et expérimentales. *Colloques Internationaux du CNRS*, n° 303 - Migrations organo-minérales dans les sols tempérés.
- BOURRIE G. (1981).- Geochemistry of spring waters, seasonal variations and aluminum control. *A paraître*.
- BRÜCKERT S. , SELINO (1978).- Mise en évidence de l'origine biologique ou chimique des structures microagrégées foisonnantes des sols bruns ocres. *Pédologie*. 28/1, pp 46-59.
- CHARPENTIER S., (1979). - Caractérisation géochimique d'eaux extraites d'horizons diagnostiques du Massif Armoricain. Essai d'interprétation multidimensionnelle. *Mémoire D.E.A. Univ. de Rennes*. SDS 158 - 57 p.
- DURAND R. (1976). - Premiers résultats sur la composition chimique de la solution du sol en milieu crayeux. *C.R. Acad. Sc., Paris*, 282, pp. 1423-1426
- ESPIAU P. et PEYRONEL A. (1976). - L'acidité d'échange dans les sols. Méthode de détermination de l'aluminium échangeable et des protons échangeables. *Science du Sol, Bull. A.F.E.S.*, n°3, pp. 161-175.
- ESPIAU P. , PEYRONEL A. (1977).- Acidité d'échange dans les sols : application à une séquence altitudinale des sols du Massif du Mont Aigoual. *Science du Sol, Bull. A.F.E.S.* , n° 1, pp.25-44.
- ESPIAU P. (1978).- Etude d'une série de sols de l'étage montagnard Corse. Contribution de la minéralogie des argiles et de l'acidité d'échange à l'interprétation de la pédogenèse. *Science du Sol, Bull. A.F.E.S.*, n° 3, pp 167-183.
- ESPIAU P. et PEDRO G. (1980). - Caractérisation du complexe d'échange des sols acides. Le taux d'acidité d'échange et sa signification pédogénétique sous climat tempéré. *Ann. agron.*, 31 (4), pp. 363-383.

- FARMER V.C., SMITH B.F.L. and TAIT J.M. (1979). - The stability, free energy and heat of formation of imogolite. *Clay Minerals*, 14, pp. 103-107
- FAURIE G. (1977). - Etude in vitro du rôle de la nitrification sur la lixiviation du calcium dans les sols calcaires. *Science du Sol*, *Bull. A.F.E.S.*, n°4, pp. 207-218
- FRITZ B. (1976). - Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. *Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg*, 152 p., et *Sci. Géol. Mém.* 41 (1975).
- GRAN G. (1952). - Determination of <sup>de</sup>equivalence point in potentiometric titrations. Part II. International Congress on analytical chemistry. *Analyst*, 77, pp. 661-671
- HANRION M. (1974). - Contribution à l'étude de l'évolution des hydro-solubles organiques de hêtre en milieu acide. *Thèse, Univ. Nancy I*, 85 p.
- HELGESON H.C. (1969). - Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. of Science*, Vol 267, pp.729-804
- HEM J.D. and SMITH R.W. (1972). - Effect of aging on aluminium hydroxide complexes in dilute aqueous solutions. Chemistry of aluminium in natural water. *Geological survey water-supply paper*, 1827 -D., 51 p.
- HEMINGWAY B.S., ROBIE R.A. (1977).- Enthalpies of formation of low-albite, gibbsite and NaAlO<sub>2</sub>, revised values for  $\Delta H_f^\circ$  (298) and  $\Delta G_f^\circ$  (298) of some aluminosilicate minerals. *Jour.Res. U.S. Geol. Surv.*, 5, pp 413-429.
- JONIN M. (1973). - Les différents types granitiques de la Mancellia et l'unité du batholithe manceau (Massif Armoricain). *C.R. Acad. Sc., Paris*, t. 277, Série D, pp. 281-284
- LABROUE L. et LASCOMBES G. (1971). - Minéralisation de l'azote organique dans les sols alpins du Pic du Midi de Bigorre. *Oecologia Plantarum*, 6 (3).
- LEMEE G. (1967). - Investigations sur la minéralisation de l'azote et son évolution annuelle dans des humus forestiers "in situ". *Oecologia Plantarum*, Vol. 2, pp. 285-324
- LIKENS G.E., BORMANN F.H., JOHNSON N.M., FISHER D.W. and PIERCE R.S. (1970). - Effects of forest cutting and herbicide treatment on nutrient budgets in the hubbard brook watershed - ecosystem. *Ecological monographs*, Vol: 40, n°1, pp. 23-47
- LIKENS G.E., BORMANN F.H., PIERCE R.S., EATON J.S., and JOHNSON N.M. (1977). - Biogeochemistry of a Forested Ecosystem. *Springer-Verlag, New York*, 148 p.
- MATTIGOD S.V., KITTRICK (1980). - Temperature and water activity as variables in soil mineral activity diagrams. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 44, n°1, pp. 149-154
- MONNIER G., STENGEL P., FIES J.C., (1973). - Une méthode de mesure de la densité apparente de petits agglomérats terreux. Application à l'analyse des systèmes de porosité du sol. *Am. agron.*, 24 (5) pp. 533-545
- REGEARD A. (1979). - Méthodes d'analyse minérale des eaux naturelles et des solutions du sol. *Note technique ENSFA-ENSA-INRA, Rennes*. SDS 155. 43 p.
- REMACLE J. (1977). - Microbial transformation of Nitrogen in forests. *Oecologia Plantarum*, tome 12, n°1, pp. 33-42



- ROUILLER J., GUILLET B. et BRUCKERT S. (1980). - Cations acides échangeables et acidités de surface. Approche analytique et incidences pédogénétiques. *Science du Sol, Bull. A.F.E.S.*, n°2, pp. 161-175
- ROUILLER J., PHILLIPPY R., BARTOLI F. et GUILLET B. (1979). - Acidité dans les sols, titration potentiométrique. *Note technique CPB n°26, Nancy*, 17 p.
- ROUSSEL F. (1980). - Etude d'une toposéquence sur schistes pourprés de Montfort. Application aux problèmes de mise en valeur forestière sur les sols dégradés dans la région de Rennes. *Thèse, Univ. de Rennes*, 215 p.
- RUNGE M. (1974). - Die Stickstoff-Mineralisation im Boden eines Sauerhumus Buchenwaldes. Teil II : Die Nitratproduktion. *Oecologia Plantarum*, tome 9, n°3, pp. 219-229
- SANSON J. (1961). - Recueil de données statistiques relatives à la climatologie de la France. *Météorologie nationale*
- SARAZIN G. (1979). - Géochimie de l'aluminium au cours de l'altération des granites et des basaltes sous climat tempéré. *Thèse, Univ. Paris VII*, 169 p.
- SIESKIND O. (1962). - Contribution à l'étude des interactions argile-matière organique : adsorption des acides aminés par la montmorillonite. *Thèse Doct. d'Etat, Univ. Strasbourg*.
- STENGEL P. (1979). - Utilisation de l'analyse des systèmes de porosité pour la caractérisation de l'état physique du sol in situ. *Ann. Agron.*, 30 (1), pp. 27-51
- STUMM W. and MORGAN J.J. (1970). - Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. *Wiley - interscience. A division of John Wiley and Sons, Inc. New York*. 583 p.
- SUTCLIFFE J.F. (1962). - Mineral salts absorption in plants. International Series of Monographs on Pure and Applied Biology. Plant Physiology Division. *Pergamon Press*. Vol. 1 194 p.
- TARDY Y. et GARRELS R.M. (1976). - Prediction of Gibbs energies of formation. I. Relationships among Gibbs energies of formation of hydroxides, oxides and aqueous ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.40, pp. 1051-1056
- TOUTAIN F. (1966). - Etude du sol et des eaux de la forêt de Fougères (I. et V.). *Thèse 3ème cycle, Univ. Paris*, 192 p.
- TOUTAIN F. (1974). - Etude écologique de l'humification dans les hêtraies acidiphiles. *Thèse Univ. Nancy*, 124 p.
- VAN PRAAG H.J. and WEISSEN F. (1973). - Elements of a functional definition of oligotroph humus based on the nitrogen nutrition of forest stands. *J. Applied Ecology*, Vol.10, n°2, pp. 569-584
- WILDING L.P., SMECK N.E., DREES L.R. (1977). - Silica in Soils : Quartz, Cristobalite, Tridymite and Opal. In *Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America*. Ed. by Dixon and Weed, pp. 471-552

## LISTE DES FIGURES

- 1 - Localisation de l'étude
- 2 - Courbe granulométrique cumulative des différents horizons du profil
- 3 - Part des volumes de vides texturaux et structuraux, et du volume de solide, pour un même volume total de sol, dans les différents horizons du profil
- 4 - Comparaison des diagrammes de RX de la fraction inférieure à  $2 \mu\text{m}$  d'un horizon limoneux EG et de l'arène granitique altérée C
- 5 - Colonne de percolation
- 6 - Schéma de percolation; premier type d'expérimentation
- 7 - Schéma de percolation; deuxième type d'expérimentation
- 8 - Comparaison de l'état d'humidité de quelques colonnes avec les volumes de vides texturaux et structuraux des horizons correspondants
- 9 - Vitesse d'écoulement des percolats, pour quelques colonnes, après l'apport d'une solution en surface
- 10 - Evolution de l'activité du Tritium dans les percolats recueillis après l'apport d'une solution marquée en  $\text{H}^3$  sur quelques colonnes
- 11 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus de la colonne M. Quantités apportées et recueillies au cours des 16 premiers cycles
- 12 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus des colonnes MA. Quantités apportées et recueillies au cours des 16 premiers cycles et pour une colonne
- 13 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus des colonnes E. Quantités apportées et recueillies au cours des 16 premiers cycles et pour une colonne
- 14 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus des colonnes X. Quantités apportées et recueillies au cours des 16 premiers cycles et pour une colonne
- 15 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus de la colonne C. Quantités apportées et recueillies au cours des 16 premiers cycles
- 16 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus des colonnes MA'. Quantités recueillies au cours des 16 premiers cycles et pour une colonne
- 17 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus des colonnes E'. Quantités apportées et recueillies au cours des 16 premiers cycles et pour une colonne
- 18 - Evolution de la concentration en chaque élément des percolats successifs issus de la colonne X'. Quantités apportées et recueillies au cours des 16 premiers cycles

- 19 - Diagramme de corrélation (Al) , (NO<sub>3</sub>) pour les percolats M, MA et MA'
- 20 - Représentation schématique des différentes étapes dans la libération d'aluminium et de nitrate en solution
- 21 - Diagramme de corrélation (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) , (NO<sub>3</sub>) pour les percolats MA et MA'
- 22 - Diagramme de corrélation (K) , (NO<sub>3</sub>) pour les percolats MA et MA'
- 23 - Diagramme de corrélation (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) , (K) pour les percolats MA et MA'
- 24 - Diagramme de corrélation (Al), (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) pour les percolats MA et MA'
- 25 - Diagramme de corrélation (NO<sub>3</sub>) , 3(Al) + (K) - (Alc) pour les percolats MA
- 26 - Diagramme de corrélation (NO<sub>3</sub>) , 3(Al) + (K) - (Alc) pour les percolats MA'
- 27 - Evolution du rapport des concentrations de chaque élément au chlorure dans les percolats E
- 28 - Evolution du rapport des concentrations de chaque élément au chlorure, dans les percolats X
- 29 - Evolution du rapport des concentrations de chaque élément au chlorure, dans les percolats C
- 30 - Comparaison de la composition chimique des solutions apportées et des solutions recueillies pour les colonnes E'
- 31 - Comparaison de la composition chimique des solutions apportées et des solutions recueillies pour la colonne X'
- 32 - Place des percolats dans les diagrammes d'équilibre du microcline, de l'albite, de l'anorthite et de la muscovite
- 33 - Place des percolats dans le diagramme d'équilibre de la gibbsite
- 34 - Place des percolats dans le diagramme d'équilibre de la kaolinite
- 35 - Diagramme de corrélation  $\log a K^+$ , pH
- 36 - Diagramme de corrélation  $\log a H_4SiO_4$ , pH
- 37 - Evolution du rapport des concentrations  $\frac{(H_4SiO_4)}{(Al)}$  dans les percolats lors de la première expérimentation
- 38 - Evolution du rapport des concentrations  $\frac{(H_4SiO_4)}{(Al)}$  dans les percolats lors de la deuxième expérimentation
- 39 - Place des percolats MA' dans le diagramme d'équilibre de la gibbsite
- 40 - Comparaison des concentrations en silice des derniers percolats M, MA et MA' en fonction de leur pH

- 41 - Comparaison des concentrations du sodium et du chlorure entre les eaux de source et les percolats
- 42 - Comparaison des concentrations du sodium et du magnésium entre les eaux de source et les percolats
- 43 - Comparaison de la concentration en calcium et du pH entre les eaux de source et les percolats
- 44 - Comparaison de la concentration en aluminium et du pH entre les eaux de source et les percolats
- 45 - Comparaison de la concentration en silice et du pH entre les eaux de source et les percolats
- 46 - Comparaison de la concentration en potassium et du pH entre les eaux de source et les percolats
- 47 - Exemples de détermination de l'alcalinité de deux solutions acides (percolats) par la méthode de Gran
- 48 - Echelle des couples acide-base minéraux les plus courants d'après BOURRIE (1978)
- 49 - Valeurs de  $f\text{CO}_2$  calculées par le programme de distributions initiales, lorsque l'on ne tient pas compte des acides organiques faibles présents dans les percolats
- 50 - Courbe directe et dérivée d'une titration acidimétrique d'une solution synthétique en milieu KCL N ; interprétation des points d'inflexion - d'après ESPIAU et PEDRO (1980) .
- 51 - Répartition des ions alumineux hydroxylés en solution en fonction du pH à 25 °C
- 52 - Courbes directes des titrations expérimentale et simulées de la solution d'extraction de l'horizon A<sub>2</sub> du micropodzol
- 53 - Courbe dérivée de la titration expérimentale de la solution d'extraction de l'horizon A<sub>2</sub> du micropodzol
- 54 - Courbes dérivées des titrations simulées de la solution d'extraction de l'horizon A<sub>2</sub> du micropodzol
- 55 - Courbe directe des titrations expérimentale et simulée de la solution d'extraction de l'horizon ALE

## LISTE DES TABLEAUX

- 1 - Quelques données climatiques à la station de Fougères (1891-1931) d'après SANSON (1961)
- 2 - Composition minéralogique du granite de Vire
- 3 - Nomenclature des horizons du profil
- 4 - Analyse granulométrique
- 5 - Définitions des différents types de porosités et de densités pouvant caractériser un profil de sol
- 6 - Densités et porosités des horizons du profil
- 7 - Analyses totales du granite, de l'arène altérée et de l'horizon EG limoneux
- 8 - Carbone total et azote total
- 9 - PH, capacité d'échange
- 10 - Correspondance entre la dénomination des horizons et celle des colonnes
- 11 - Teneurs en eau pondérales au moment du prélèvement des colonnes de sol
- 12 - Teneurs en eau pondérales dans une colonne MA' à la fin de l'expérimentation
- 13 - Teneurs en eau pondérales dans une colonne E' à la fin de l'expérimentation
- 14 - Teneurs en eau pondérales dans une colonne X' à la fin de l'expérimentation
- 15 - Volume de solution contenue dans les colonnes
- 16 - Composition chimique en meq/l de la solution obtenue après un lessivage rapide par de l'eau distillée de feuilles mortes de hêtres
- 17 - Comparaison de l'évolution des concentrations en  $(\text{NO}_3^-)$  et en  $(\text{NH}_4^+)$  dans quelques percolats
- 18 - Réactions d'équilibre et constantes d'équilibre à 25 °C des principaux minéraux primaires du granite
- 19 - Réactions d'équilibre et constantes d'équilibre à 25 °C de quelques minéraux secondaires de référence
- 20 - Exemples de corrélations obtenues en faisant varier les proportions de Si, Al, K dans les équations d'équilibre

- 21 - Evolution de la silice, de l'aluminium et du potassium avec la profondeur
- 22 - Réactions et constantes de dissociation des espèces alumineuses en solution à 25 °C

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : CADRE DE L'EXPERIMENTATION	
Chapitre 1 : Description du profil pédologique étudié	5
I - Choix du matériel pédologique d'étude	
II - Présentation du cadre de l'étude	
A - Caractères climatiques	
B - Géologie	6
C - Le milieu forestier	
III - Description et caractérisation analytique du profil de sol	7
A - Description	
1 - Description macroscopique	
2 - Description microscopique	8
B - Nomenclature des horizons	12
C - Données analytiques	13
1 - Granulométrie	
2 - Mesures de densités, porosités	
3 - Détermination minéralogique, par diffraction des RX, de la fraction inférieure à 2 $\mu\text{m}$	17
4 - Analyses totales	19
5 - Matière organique	20
6 - pH, complexe adsorbant	
Conclusion	
Chapitre 2 : Conduite des percolations	23
I - Colonnes de percolation	
A - Dispositif expérimental	
B - Colonnes de sol	
1 - Méthode de prélèvement	
2 - Nature des horizons prélevés et nomenclature des colonnes	
II - Les deux types d'expérimentation	
A - Premier type d'expérimentation : horizons percolés indépendamment des autres	
B - Deuxième type d'expérimentation : reconstitution de la succession des horizons dans le profil	27
III - Analyse de la composition chimique des percolats	
Chapitre 3 : Etat d'humidité des colonnes et approche de la circulation des solutions	29
Introduction	
I - Mesures de teneur en eau dans les colonnes de sol	30
A - Résultats	
1 - Mesures de teneur en eau au moment du prélèvement des monolithes de sol	
2 - Mesures de teneur en eau dans les colonnes de sol détruites à la fin de l'expérimentation	
B - Interprétation	31
1 - Volume de solution contenue dans les colonnes	

2 - Comparaison entre l'état d'humidité des colonnes au moment du prélèvement des monolithes de sol et à la fin de l'expérimentation	32
3 - Hétérogénéité de l'état d'humidité des colonnes après ressuyage	
4 - Part de la porosité occupée par la solution dans les colonnes après ressuyage	
II - Vitesse d'écoulement des percolats à la base des colonnes	31
III - Traçage du transfert de la solution percolante par le Tritium	
A - Conduite de l'expérimentation	
B - Résultats et interprétation	31
Conclusion	

## DEUXIEME PARTIE : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Chapitre 1 : Caractérisation chimique générale des percolats	41
I - Présentation générale des solutions issues des différents horizons	
1 - Evolution de la composition chimique des percolats sous l'effet des apports d'eau distillée, dans le premier type d'expérimentation	42
2 - Ordre d'abondance des éléments dans les percolats issus des différents horizons	
II - Remarque préalable à l'interprétation des percolats en terme de bilan	43
Chapitre 2 : Participation des horizons superficiels, micropodzol, ALE, à la solution du sol	59
I - Le comportement de l'ion chlorure $\text{Cl}^-$ lié à la dilution de la solution au cours des percolations	61
A - Première hypothèse	
B - Deuxième hypothèse	
Conclusion	62
II - Développement de la nitrification dans les colonnes d'horizons superficiels	
A - La nitrification liée aux conditions de l'expérimentation	
B - Développement de la nitrification selon les horizons	63
III - Bilan des cations et de la silice	64
1 - Le sodium et le magnésium	
2 - L'aluminium	
a - Libération d'aluminium non lié au nitrate	66
b - Augmentation de l'ion nitrate en solution sans augmentation simultanée de l'aluminium	
c - Libération croissante et simultanée de l'aluminium et de l'ion nitrate en solution	
3 - Le potassium et la silice	68
Conclusion	



IV - Bilan des H <sup>+</sup>	72
A - H <sup>+</sup> libérés, H <sup>+</sup> consommés, H <sup>+</sup> restant en solution	
B - Application : bilan des H <sup>+</sup> au cours de l'expérimentation lorsque la nitrification se développe	73
1 - H <sup>+</sup> libérés	
2 - H <sup>+</sup> consommés et somme des cations libérés par hydrolyse	74
3 - H <sup>+</sup> restant libres en solution	77
Conclusion	
Conclusion	

### Chapitre 3 : Participation des horizons profonds EG, XTG, C, à la solution du sol

I - Percolation des horizons isolés du reste du profil	79
A - Comportement des différents éléments au cours des cycles de percolation	
B - Origine des éléments non inertes	80
Conclusion	
II - Percolation des horizons EG et XTG par des solutions issues des horizons sus-jacents	84
A - Apport sur l'horizon EG des solutions ayant traversé le micropodzol et l'horizon ALE	
1 - H <sup>+</sup> libérés et H <sup>+</sup> consommés	
2 - Les cations et la silice	86
Conclusion	
B - Apport sur l'horizon XTG des solutions ayant traversé le micropodzol, l'horizon ALE et l'horizon EG	
Conclusion	88
Conclusion	

## TROISIEME PARTIE : DISCUSSION DES RESULTATS ET LEUR SIGNIFICATION

Chapitre 1 : Equilibres solutions-minéraux	93
I - Minéraux primaires du granite	
II - Minéraux secondaires classiques : gibbsite, kaolinite, silice amorphe	95
A - Données thermodynamiques	
B - Discussion sur l'existence d'équilibres avec des minéraux secondaires, à partir des diagrammes d'équilibre	96
1 - Mise en évidence de l'existence d'un équilibre pour une partie des percolats	
2 - Nature de la phase en équilibre avec une partie des percolats	99
III - Confrontation des relations de bilan et des équilibres	103
A - Mise en évidence de contrôles sur la concentration de silice, d'aluminium et de potassium en solution, au cours des percolations	
1 - Evolution des concentrations dans la solution du sol tout au long du profil	
a - Première série d'expérimentation	
b - Deuxième série d'expérimentation	104

2 - Evolution des concentrations en silice, aluminium et potassium dans l'horizon ALE lorsque se développe la nitrification	
B - Discussion sur la nature des phases minérales hydrolysées et précipitées en relation avec l'évolution du rapport $\frac{(Si)}{(Al)}$ en solution	
1 - Horizons profonds - Percolats E, X, C	106
a - D'un horizon à l'autre	
$\alpha$ - les hydrolyses	
$\beta$ - les précipitations	
$\gamma$ - les apports	
b - Dans chaque horizon au cours des percolations	
2 - Horizon ALE	107
a - Précipitation dans l'horizon ALE, à partir de la solution issue du micropodzol (hors nitrification)	
b - Nitrification dans l'horizon ALE	10
Conclusion	11.
Chapitre 2 : Comparaison entre les percolats et les eaux de source	11
I - $H^+$ libres et $H^+$ consommés	
1 - $H^+$ libres	
2 - $H^+$ consommés	
II - Chlorure, magnésium, sodium	11.
III - Calcium	
IV - Silice, aluminium, potassium	
Discussion et conclusion	11.
QUATRIEME PARTIE : ELEMENTS GENERAUX D'INTERPRETATION DES SOLUTIONS DE SOLS ACIDES	
Chapitre 1 : Mesure et signification de l'alcalinité dans les solutions de sols acides	12.
I - Généralités	
A - Définition et mesure de l'alcalinité	
1 - Définition analytique	
2 - Mesure	
B - Expression des espèces chimiques en solution participant à l'alcalinité	12.
1 - Alcalinité carbonatée	
2 - Alcalinité due aux autres espèces	
C - Calcul de la pression de $CO_2$ en équilibre avec une solution, à partir de son alcalinité	12
II - Application aux solutions de sols acides	12.
1 - Surestimation des $fCO_2$ calculées	
2 - Causes possibles de cette surestimation du calcul de $fCO_2$	
Conclusion	12

Chapitre 2 : Contribution à la mesure de l'acidité d'échange	131
Introduction	
- définition	
- méthode de mesure	
I - Acidité d'une solution; pouvoir tampon	133
A - Expression analytique de l'acidité	
B - Modification éventuelle de l'expression de l'acidité au cours de la titration	
C - Pouvoir tampon	
II - Utilisation de la simulation par calcul	136
III - Comparaison des courbes de titration acidimétrique simulées et réelles	
A - Première hypothèse de simulation	139
1 - Comparaison des courbes directes	
2 - Comparaison des courbes dérivées	
Discussion	
B - Deuxième hypothèse de simulation	142
1 - Comparaison des courbes directes	
2 - Comparaison des courbes dérivées	
Discussion	
IV - Conclusion	144
A - Détermination de l'acidité initiale de la solution d'extraction	
B - Détermination de l'alcalinité initiale de la solution d'extraction	145
Conclusion	
CONCLUSION GENERALE	147