

I.N.R.A.

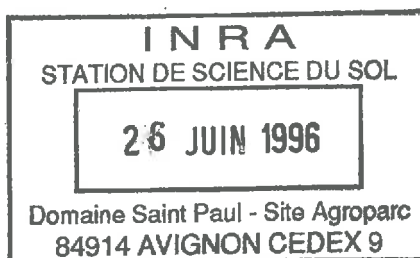
Unité de Science du sol
Avignon - Monfavet

I.U.T LYON

Département de chimie
Promotion 1995-1996

**EVOLUTION DE L'ALCALINITE
D'UNE SOLUTION DE SOL
AU COURS DU TEMPS**

BIDAL David



Responsable de stage:

Anne-Marie de Cockborne

22 avril - 30 juin

AVANT - PROPOS

Je tiens tout d'abord à souligner le plaisir que j'ai eu à faire mon stage à l'INRA d'Avignon où l'ambiance a été fort agréable.

Ensuite je voudrais remercier tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce stage:

Laurent BRUCKLER : directeur de l'Unité de Science du Sol, qui m'a accueilli pour ce stage dans son service.

Anne - Marie de COCKBORNE: mon maître de stage pour toute l'attention et la patience dont elle a fait preuve à mon égard lors de mon stage, ainsi que pour toute l'aide qu'elle m'a apporté.

Enfin un grand merci à Philippe, Ghislain, Stéphanie, Olivier, Frédérique, Eric, Philippe, Ben et tout le personnel de l'Unité de Science du Sol pour leur convivialité qui a rendu ce stage très passionnant.

RESUME

Cette étude a eu pour but d'estimer l'alcalinité carbonatée et l'alcalinité non carbonatée de la solution du sol de parcelles ayant reçu en épandage, dans l'horizon de surface 0-30 cm, des pommes de retrait. Nous avons considéré trois traitements: Le témoin 0 t/ha de pommes, puis deux doses différentes 500 t/ha et 1000 t/ha de pommes.

Nous avons suivi, au cours du temps, l'évolution des deux formes d'alcalinité et analysé cette évolution en fonction de la température et de l'humidité du sol. De cette analyse, il ressort que l'alcalinité non carbonatée est unique du à la formation d'acides organiques faibles, apparaissant lors de la putréfaction des pommes, car nous n'observons pas d'alcalinité non carbonatée dans la parcelle témoin (absence d'épandage de pommes).

La quantité d'alcalinité non carbonatée est d'autant plus élevée que l'apport de pommes a été important. Par ailleurs, cette alcalinité non carbonatée croît avec la température, et l'humidité du sol.

La présence d'un pH acide du à la formation de CO_2 lors de la putréfaction, contribue à accroître la présence d'alcalinité carbonatée dans des proportions importantes.

La quantité de Carbone organique soluble à 90 cm de profondeur, pour le traitement 1000 t/ha évolue dans le même sens que l'alcalinité non carbonatée.

SOMMAIRE

	<i>pages</i>
Introduction	4
Chapitre I	5
L'Institut National de la Recherche Agronomique (I.N.R.A.)	
I Présentation de l' <i>INRA</i>	5
Le domaine S ^t Maurice	6
Le domaine S ^t Paul	6
II L'unité des sciences du sol	6-7
Chapitre II	10
Rappels théoriques	
I Définitions	10
1-1 Le sol	10
1-2 L'humidité pondérale	11
1-3 Le milli-équivalent	11
1-4 La normalité	12
II Théorie de l'alcalinité	12
2-1 Définitions	12
2-1-1 D'un acide et d'une base	12
2-1-2 Du pH	12
2-2 Alcalinité	13
2-2-1 Définition	13
2-2-2 Alcalinité carbonatée	13
2-2-3 Alcalinité non carbonatée	14
2-2-4 Propriétés fondamentales de l'alcalinité	14
2-2-5 Espèces majoritaires en fonction du pH	14

Chapitre III 16

Dispositif expérimental et méthodes de mesures

I Dispositif expérimental de terrain	16
1-1 Schéma du dispositif	16
1-2 Composition du sol	18
1-3 Instrumentation des parcelles	18
II Extraction de la solution du sol	19
2-1 Calendrier de prélèvements	20
2-2 Organisation de l'échantillon prélevé de sol	21
2-3 Extraction de la solution du sol	21
III Dosage de l'alcalinité	22
3-1 Principe de dosage	22
3-2 Mode opératoire	22
3-3 Calculs	24
3-3-1 Humidité pondérale	24
3-3-2 Alcalinité	25
3-3-3 Application à un échantillon de sol	27

Chapitre IV 29

Mise au point méthodologique du dosage de l'alcalinité

I Précision de la mesure	29
2-1 Détermination du titre exact des solutions synthétiques	29
2-2 Reproductibilité	30
II Limite de détection en présence des deux alcalinités	31
III Importance de la dilution dans l'estimation de l'alcalinité totale par la fonction de GRAN	34
IV Conclusion partielle	37

Chapitre V 38

Présentation des résultats

I Paramètres physiques du sol	39
1-1 Densité du sol en place	39
1-2 Température moyenne du sol	40
1-3 Humidité du sol en place	41
II Alcalinité de la solution du sol	45
2-1 Influence des paramètres temps et profondeur du sol	45
2-2 Influence de l'humidité du sol	48
2-3 Influence de la température	51
III Carbone organique soluble	52
Conclusion	56
Liste des tableaux	57
Liste des figures	58-59
Bibliographie	60
Annexes	

INTRODUCTION

L'étude des mécanismes dans le sol suite aux épandages de pommes, résulte du problème posé par les fortes fluctuations annuelles de la filière "fruits et légumes" tant en ce qui concerne leur production que leur commercialisation. La surproduction qui dans le cas des pommes s'est élevée en 1994-1995 à 124 910 tonnes pour la région P.A.C.A. a été mise en décharge, or cette mise en décharge de produits organiques fermentescibles va être interdite à partir de juillet 2002, ce qui implique de développer des techniques de valorisation pour leur élimination.

Ces produits organiques fermentescibles, provenant de l'apport d'une source carbonatée, sont responsables de réactions en chaîne pouvant engendrer certains dangers sur l'environnement. Les acides organiques faibles formés, lors de la dégradation des pommes, vont participer à la dissolution et à la complexation de métaux toxiques, comme le fer (toxique si > 0.05 mg/l) ou le manganèse (> 0.20 mg/l), pouvant être entraînés par un phénomène de lessivage (fortes pluies) vers la nappe.

Suite au problème posé par cette mise en décharge, les organismes de la profession agricole ont demandé à l'INRA - Unité de Science du Sol d'Avignon, d'étudier les conséquences sur l'environnement de tels épandages.

Mon travail, au sein de ce projet, a été d'analyser l'évolution dans la solution du sol les deux formes d'alcalinité : alcalinité non-carbonatée et carbonatée, et la présence de carbone organique soluble, en fonction du temps, de l'humidité et de la température du sol.

CHAPITRE I

L'INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE (I.N.R.A.)

I Présentation de l'Institut National de la Recherche Agronomique

L'*INRA* a été créé en 1946, alors dirigé par le ministère chargé de l'Agriculture; l'*INRA* a fêté cette année, dans toute la France au mois de juin, son 50^{ème} anniversaire.

En 1984, l'institut devient un Etablissement à caractère Scientifique et Technique (E.P.S.T.), et se trouve placé sous la double tutelle du :

- Ministère chargé de la Recherche et de la Technologie,
- Ministère chargé de l'Agriculture et des Forêts.

Sa mission (décret du 14-12-84) consiste à :

- organiser et exécuter toutes les recherches intéressant l'agriculture et les industries qui lui sont liées,
- contribuer à l'élaboration de la politique nationale de la recherche,
- publier et diffuser les résultats de ses travaux,
- apporter son concours à la formation,
- effectuer des expériences scientifiques.

L'institut dispose d'un budget d'environ 2.5 milliards de francs, dont 80% proviennent de l'état et 20% de ses propres ressources. L'effectif du personnel permanent est de 8500 agents, ce qui le place en troisième position des organismes de recherche française, après le Centre National de Recherches Scientifiques (C.N.R.S.) et le Commissariat à l'Energie Atomique (C.E.A.).

L'*INRA* comprend 300 sites d'activités, soit 1100 hectares exploités dans le cadre d'un travail expérimental. Le centre de recherche en Avignon fait parti des plus importants, 500 personnes y sont répartis sur trois domaines :

- le domaine S^t Paul à Montfavet,
- le domaine S^t Maurice à Montfavet,
- un cite sur l'avenue Vivaldi en Avignon,
- un domaine expérimental à St Marcel les Valence (Drôme),
- un autre à Alénias (Pyrénées orientales),
- Bornes les Mimosas (Alpes maritimes) s'occupe de la forêt,
- Grenoble de l'économie rurale,
- Marseille à Luminy de la biotechnologie des champignons filamenteux.

- *Le domaine St Maurice:*

Ses principaux axes de recherches sont :

- l'amélioration des plantes maraîchères par la création de nouvelles variétés de légumes adaptés aux conditions de production,
- la pathologie végétale (la lutte biologique et/ou chimique comprend généralement la lutte contre les champignons, bactéries et virus de la culture),
- le GRISP : Groupement Régional et Intérêt Scientifique Phytosanitaire.

- *Le domaine St Paul:*

Les secteurs de recherche développés sont la production végétale et le milieu physique.

Ils sont répartis en plusieurs unités :

- | | |
|-------------------------------------------------------|----------------------------|
| - bioclimatologie et la STEFCE, | - biométrie, |
| - echophysiologie et horticulture, | - arboriculture fruitière, |
| - phytopharmacie et GRAPPA, | - zoologie et apidologie, |
| - technologie des produits végétaux et fruits, | - l'apiculture, |
| - arboriculture fruitière, | - science du sol, |
| - laboratoire de micro-informatique et d'automatique, | - écodéveloppement, |
| - services généraux : gestion du personnel, | - documentation. |

L'*INRA* est situé au coeur d'une région agricole. Ses recherches visent à améliorer les facteurs de production maraîchère et fruitière, la gestion des forêts méditerranéennes, l'aménagement de l'espace rural, la télédétection et les biomathématiques. Les chercheurs collaborent avec d'autres centres *INRA* et divers organismes de recherches scientifiques et techniques.

II L'unité science du sol

Cette unité appartient au secteur Milieu Physique.

Son objectif général est la compréhension des processus et des phénomènes physiques qui ont lieu dans le sol ou en rapport avec le sol.

Les principaux axes de recherches sont :

- l'influence de l'état et de la constitution des sols sur la circulation de l'eau des solutés, les gaz et la chaleur,
- les mécanismes de contrôle de la qualité des eaux de surface et de profondeur, à l'échelle de la parcelle cultivée et du bassin versant,
- le rôle des propriétés mécaniques du sol sur la croissance racinaire.

Du point de vue finalisé, les applications de ces travaux concernent les problèmes d'environnement, mais aussi l'optimisation des facteurs du milieu pour la croissance et le développement des couverts végétaux.

Les travaux sont effectués en équipe et se partagent entre les analyses au laboratoire, les missions sur le terrain, et l'exploitation des résultats.

SCIENTIFIQUES:

Laurent BRUCKLER: Modélisation des transferts d'eau et de chaleur dans le système sol-plante-atmosphère.

Bernard CABIBEL: Modélisation des transferts d'eau dans le système sol-racines.

André CHANZY: Caractérisation des états de surface et estimation du bilan hydrique à partir de données issues de la télédétection.

Jean-Claude FIES: Analyse expérimentale des relations entre l'évolution des états de surface et l'infiltrabilité.

François LAFOLIE: Modélisation des transferts couplés d'eau et de solutés dans les milieux poreux complexes.

Pierre RENAULT: Modélisation des transferts gazeux dans les milieux poreux complexes.

Vincent VALLES: Géochimie des eaux et de la solution du sol, application du traçage géochimique à la quantification des flux hydriques.

Liliana DI PIETRO: Modélisation de transferts hydriques dans le milieu fissuré.

Claude DOUSSAN: Modélisation de transferts hydriques, et du système racinaire.

Laurent GARCIA: Modélisation de la dynamique ruissellements-infiltrations en fonction des états de surface.

INGENIEURS:

Patrick BERTUZZI: Analyse expérimentale et théorique de la répartition entre l'évaporation directe du sol et la transpiration des couverts végétaux.

A. M. de COCKBORNE: Analyse expérimentale et théorique du transport couplé eau-nitrate, méthodologie en analyse chimique.

Alain FAURE: Relations entre les propriétés physiques et mécaniques des sols et les modèles d'architecture racinaire.

Nicole SOUTY: Relations entre les propriétés physiques et mécaniques des lits de semences et l'implantation de cultures

ORGANIGRAMME GENERAL DE L'INRA

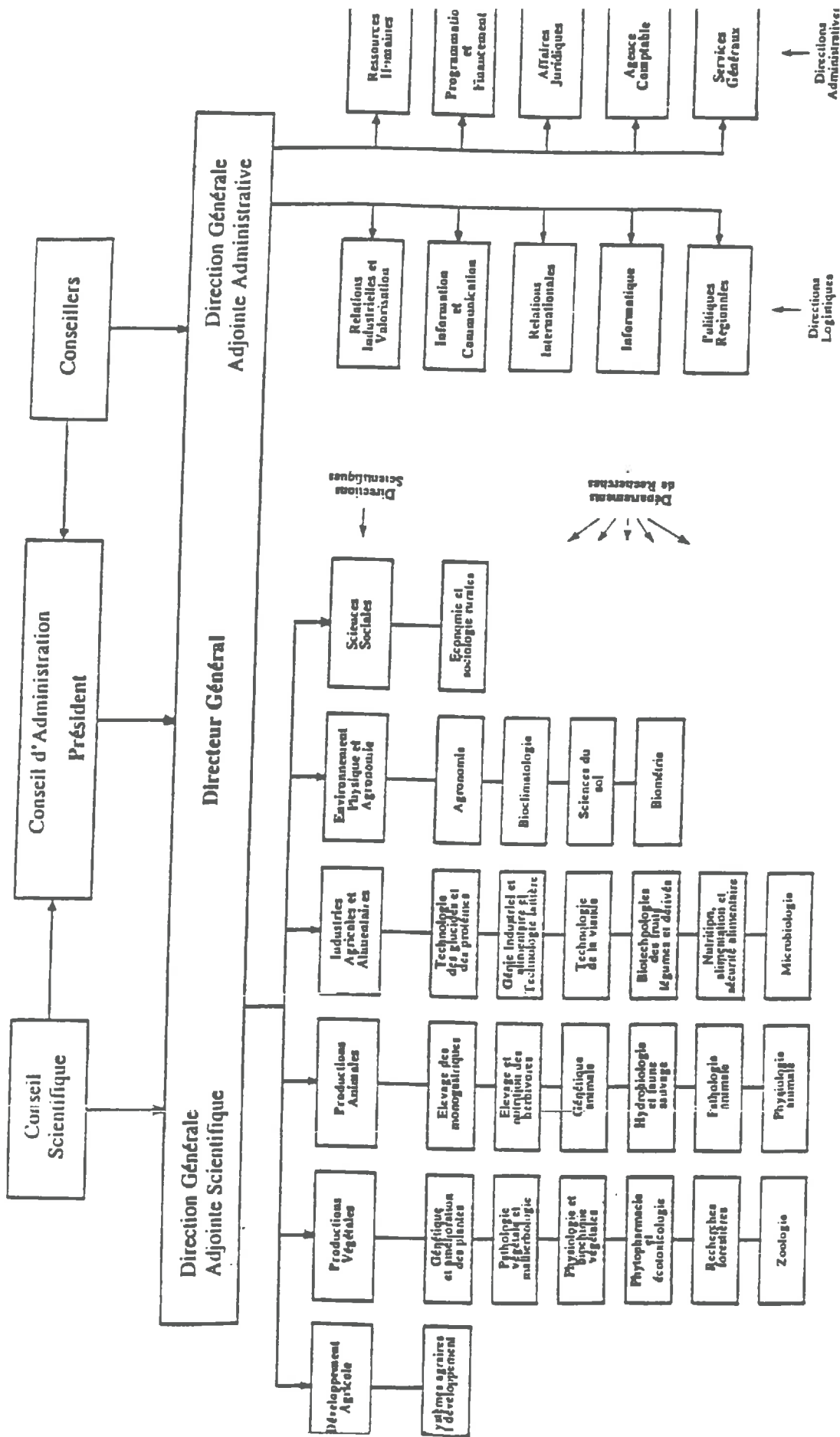


Figure 0 - Organisation générale de l'INRA

Les implantations

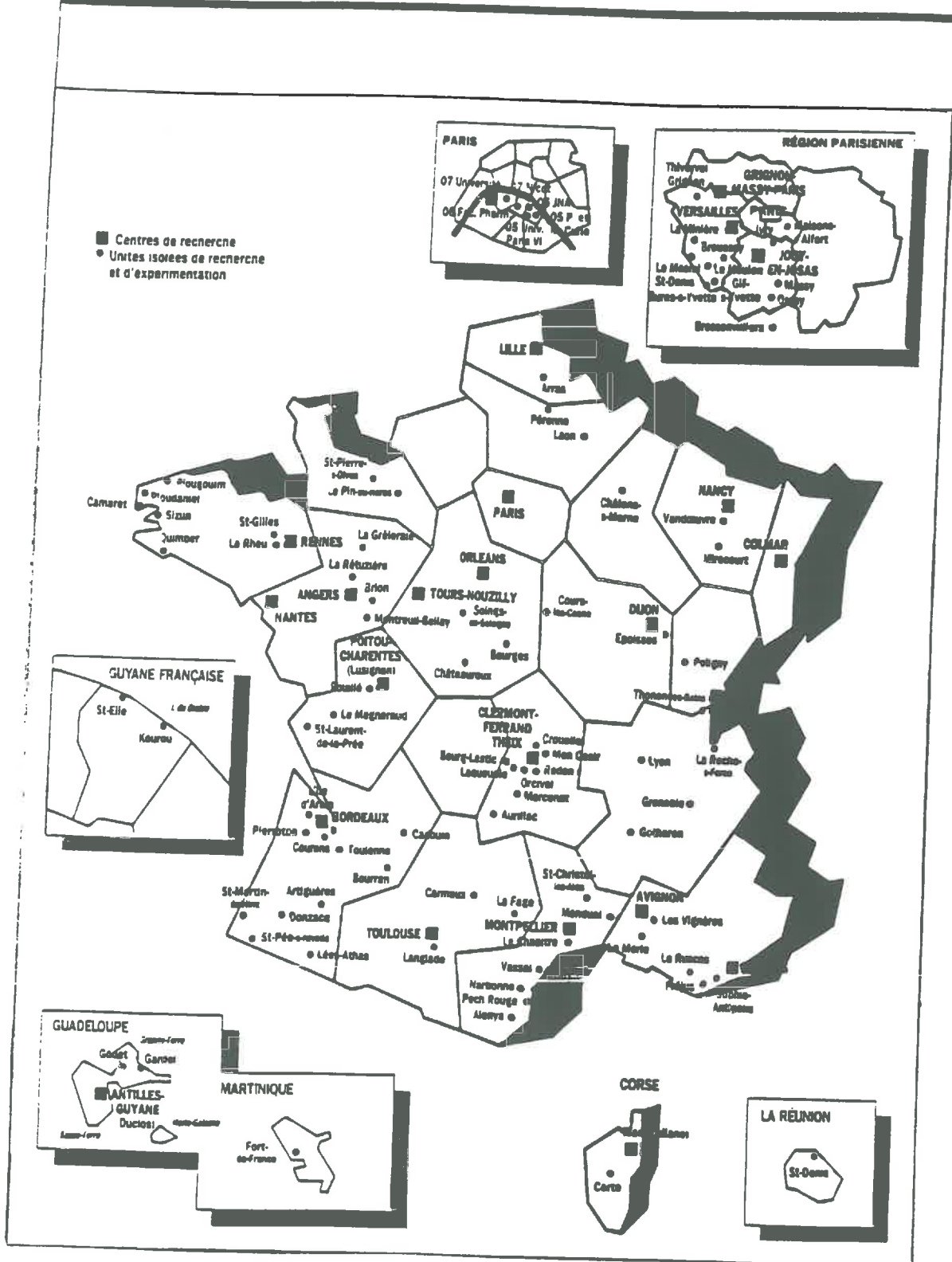


Figure 1 - Implantation de l'INRA

CHAPITRE II

RAPPELS THEORIQUES

I Définitions

1-1 Le sol

Il se compose en trois phases (*figure 1*) :

- une phase solide,
- une phase gazeuse,
- une phase liquide.

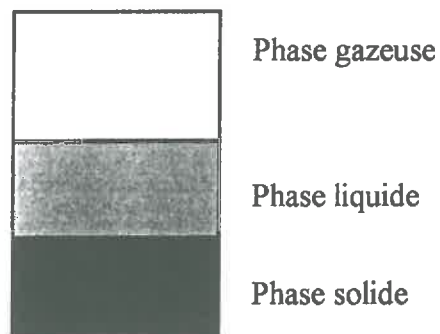


Figure 2 - Les trois phases du sol.

La phase solide est constituée d'argile, de limon et de sable et des cailloux.

argile 0- 2 μ
limon fin 2-20 μ
limon grossier 20-50 μ
sable -fin 50-500 μ
-grossier 500-2000 μ
gravier diamètre supérieur 2000 μ

Le limon, le sable et les cailloux sont des éléments ne réagissant pas avec les éléments chimiques, alors que les cations comme le calcium, le potassium se fixent sur les feuillets d'argile qui portent des charges négatives.

⇒ Dans la partie vide du système se situe :

- La phase gazeuse composée : essentiellement d'air de l'atmosphère (azote, dioxyde de carbone, oxygène, ...), et de vapeurs d'eau.

- La phase liquide, solution du sol où sont dissouts tous les éléments solubles : le nitrate, chlorure, potassium, sodium, ...

⇒ La porosité du sol :

La porosité d'un sol résulte de l'assemblage des éléments constituant du sol, et se compose de pores de différentes tailles .

Lorsque la porosité est remplie d'eau , on dit que le sol est "saturé" ;

Lorsque l'eau n'occupe qu'une partie de cette porosité, on dit que le sol est "non-saturé".

Expression de la porosité :

$$N_t = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s}$$

avec ρ_d : densité du sol en place ;

et ρ_s : densité de la phase solide.

1-2 L'humidité pondérale

L'humidité pondérale du sol est la quantité d'eau en poids contenue dans une masse de sol. Elle s'exprime en pourcentage de la masse de sol sec :

$$H_{pd} = \frac{M_{H_2O}}{M_{soid}} \times 100$$

1-3 Le milli-équivalent

Le milli-équivalent est une unité de mesure, un équivalent en anion correspond à un équivalent cationique, ou un équivalent de base est égal à un équivalent d'acide.

1-4 La normalité

La normalité d'une solution désigne sa concentration, le nombre de moles qu'elle contient par litre et est donnée par la relation :

$$c = \frac{n}{v} \quad \text{avec} \quad n = \frac{m}{M}$$

c : concentration en mol/l.

n : nombre de moles.

v : volume en ml.

m : masse en g.

M : masse molaire en g/mol.

II Théorie de l'alcalinité

2-1 Définitions

2-1-1 D'un acide et d'une base

Un acide correspond à toutes substances susceptibles de libérer des protons, et une base à toutes substances susceptibles de capter des protons.

2-1-2 Définition du pH

Le pH est une grandeur de mesure liée à l'activité des protons.

Il est donné par la relation :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

a_{H^+} : activité des protons

L'activité et la concentration des protons sont liées entre elles par la relation :

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \times [\text{H}^+]$$

γ_{H^+} : coefficient d'activité des protons.

On peut donc écrire grâce aux deux relations précédentes l'équation :

$$\text{pH} = - \log (\gamma_{\text{H}^+} \times [\text{H}^+])$$

Mais dans le cas de solutions diluées le coefficient d'activité des protons peut être considéré comme égal à 1, l'équation précédente devient alors égale à :

$$\text{pH} = - \log [\text{H}^+]$$

Le pH, pour des solutions diluées, est directement proportionnel à la concentration des protons $[\text{H}^+]$.

2-2 Alcalinité

2-2-1 Définition

L'alcalinité est définie comme étant la capacité d'un système aqueux à neutraliser l'acidité. Celle-ci est reliée par la relation :

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HBO}_3^-] + [\text{BO}_3^-] + \dots + [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

L'alcalinité (Alc) s'exprime en milli-équivalents.

L'alcalinité ainsi représentée est l'alcalinité totale, mais elle peut se décomposer en deux types d'alcalinités :

- alcalinité carbonatée,
- alcalinité non carbonatée.

2-2-2 Alcalinité carbonatée

Elle est constituée de tous les anions carbonates .

La relation précédente devient alors :

$$\text{Alc}_c = \text{HCO}_3^- + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{NaHCO}_3 + 2\text{CaCO}_3 + \text{NaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + \dots$$

2-2-3 Alcalinité non carbonatée

L'alcalinité non carbonatée est constituée de tous ce qui n'est pas l'alcalinité carbonatée :

- alcalinité organique (comme l'acétate de sodium CH_3COONa),
- alcalinité boratée (comme l'ion H_2BO_3^-),
- alcalinité phosphatée (comme l'ion H_2PO_4^-),
- autres alcalinités.

La relation précédente devient alors :

$$\text{Alc}_{\text{nc}} = [\text{H}_2\text{PO}_2^-] + 2[\text{HPO}_4^{--}] + [\text{H}_2\text{BO}_3^-] + [\text{HBO}_3^{--}] + [\text{BO}_3^{---}] + \dots$$

2-2-4 Propriétés fondamentales de l'alcalinité (BOURRIE, 1976)

La relation générale de l'alcalinité combinée avec l'équation d'électroneutralité de la solution donne l'équation :

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

Cette équation montre que l'alcalinité est invariante lorsque :

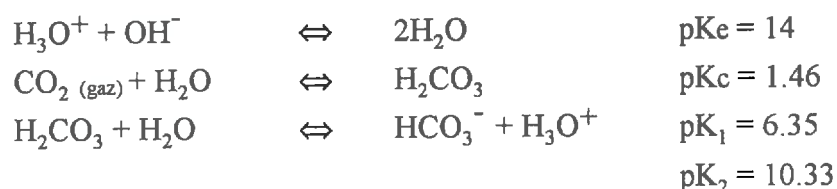
- un sel d'acide ou de base forte est dissout ou précipité,
- la pression et température varient,
- le pH varie,
- du CO_2 est dissout ou dégazé.

Mais elle varie pour une précipitation ou une dissolution d'un sel d'acide ou de base faible.

2-2-5 Espèces majoritaires en fonction de la valeur du pH

Suivant les constantes d'équilibres des réactions, les espèces présentes sont différentes pour des valeurs de pH différents.

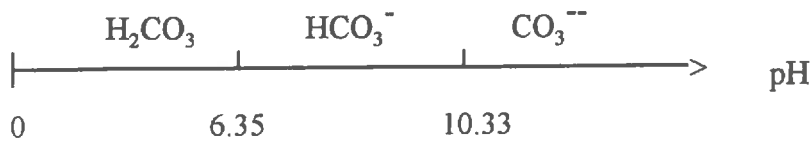
Voici les constantes d'équilibres à 25 °C :



pK_e : constante d'équilibre de l'eau.

pK : constante d'équilibre de la réaction.

D'après la valeur de ses constantes de réactions, on peut établir un domaine de prédominance pour chaque espèce chimique, soit :



Une espèce est dite prédominante lorsqu'elle a une concentration cent fois plus forte que les autres espèces en présence.

Ainsi, en fonction de la valeur du pH et de l'équation de définition du pH, on peut déterminer les espèces majoritaires tout en simplifiant cette même équation :

- pH < 4.35

L'espèce majoritaire est H₂CO₃, avec le CO₂ sous forme dissoute.

L'équation de l'alcalinité non carbonatée devient alors :

$$[\text{Alc}] = - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- 4.35 < pH < 8.33

L'espèce majoritaire est HCO₃⁻, et nous sommes à pH neutre donc les ions OH⁻ et H₃O⁺ sont négligeables, on a donc pour l'équation de l'alcalinité non carbonatée :

$$[\text{Alc}] = [\text{HCO}_3^-]$$

- 8.33 < pH < 12.33

Les espèces majoritaires étant HCO₃⁻, CO₃²⁻ et OH⁻, ce qui implique pour l'équation de l'alcalinité non carbonatée :

$$[\text{Alc}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

- 12.33 < pH

L'espèce majoritaire est CO₃²⁻.

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODES DE MESURES

I *Le dispositif expérimental de terrain*

L'étude est réalisée sur une parcelle située au lieu dit "Château-Vert", au hameau des Vignières sur la commune de Cavaillon (Vaucluse). Cette parcelle a été divisée en trois sous-parcelles de 625 m² (25 m × 25 m). A chacune de ces sous parcelles ont été apportées dans l'horizon 0-30 cm une quantité différente de pommes broyées:

- Parcelle 1:

Il s'agit du dispositif témoin qui n'a pas reçu d'apport.

- Parcelle 2:

L'apport a été de 500 tonnes par hectare, soit 20 tonnes pour les 625 m².

- Parcelle 3:

L'apport a été de 1000 tonnes par hectare, soit 40 tonnes pour les 625 m².

1-1 Schéma du dispositif

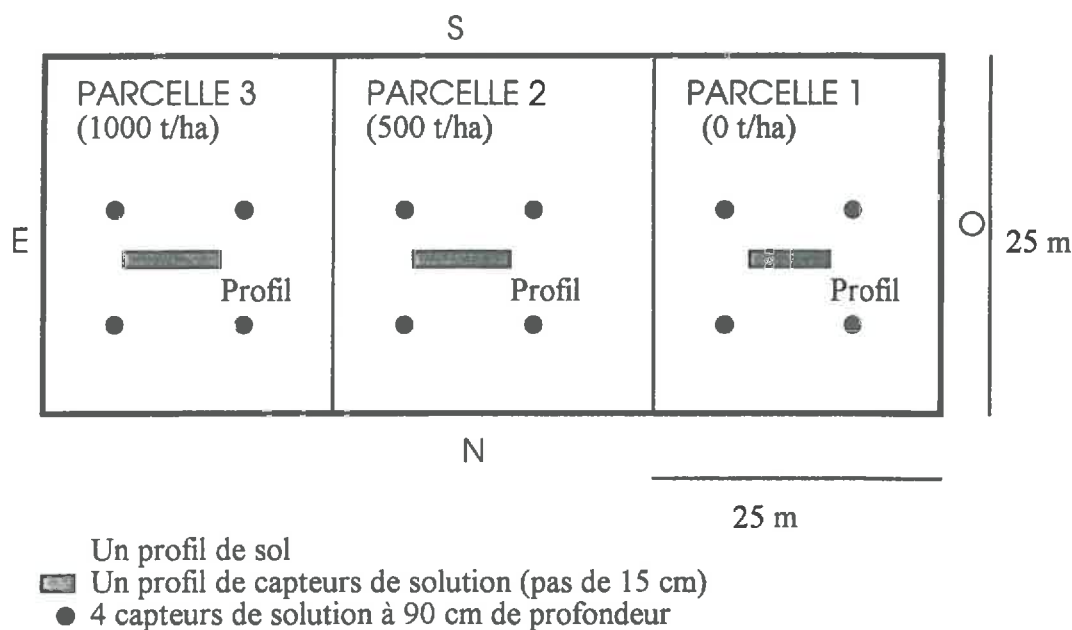


Figure 3 - Schéma de la parcelle des Vignières.

L'incorporation des pommes a eu lieu les 6 et 7 novembre 1995, et par la suite les trois parcelles n'ont reçu aucune culture. Cependant, à partir du 25 avril 1996, on a pu observé l'apparition de plantules de pommiers provenant des pépins de pommes incorporés au terrain.

Sur les parcelles 2 et 3, on observe quasiment aucune adventice, en revanche la parcelle 1 s'est retrouvée envahie par ces herbes.

Nous avons procédé à une estimation de cette levée: Pour ce faire, nous avons considéré par parcelles de 4 carrés de un mètre de côté, et nous avons compté d'une part, les plantules de pommiers et d'autre part, les adventices. Pour chaque lot, il a été estimé par pesée la masse de matière fraîche et de matière sèche après séchage à 70°C, puis 105°C. Les résultats sont donnés si-dessous.

N° parcelle	Parcelle 3 1000 T/ha		Parcelle 2 500 T/ha		Parcelle 1 0 T/ha
	Pommiers	adventices	Pommiers	adventices	adventices
plants au m ²	52±23	7±4	3±2	19±7	42±30
Humidité % T°C = 70 °C	58.7±1.6	75.7±7.9	62.2±1.3	78.9±2.5	
Humidité % T°C = 105°C	59.2±1.5			79.4±2.7	76.7±4.2

Tableau 1 - Dénombrement des plantules et estimation de leur humidité

L'humidité a été calculée par rapport à la matière fraîche.

1-2 Composition du sol

Le sol est de texture limoneuse jusqu'à une profondeur d'environ 70 cm, puis devient sableuse au delà (*tableau 2*).

	<i>Horizon 20 - 40 cm</i>	<i>Horizon 70 - 100 cm</i>
Granulométrie du sol	<i>g/kg</i>	<i>g/kg</i>
argile	227	128
limon fin	240	89
limon grossier	134	155
sable fin	287	513
sable grossier	112	115
carbone organique en g/kg	7.7	2.3
matières organiques en g/kg	13.2	4
azote total en g/kg	0.78	0.21
pH eau	8.5	8.7
Calcaire total en g/kg	275	28
Capacité d'échange cationique en cmol/kg	8.9	5.6

Tableau 2 - Composition du sol.

1-3 Instrumentation des parcelles

L'instrumentation a été faite pour:

- le suivi hydrique : teneur en eau du sol, pouvoir de succion;
- la densité du sol en place;
- la température;
- la concentration des sels dissouts: extraction de la solution du sol par bougies poreuses, et, prélèvements de sol à la tarière;
- pour le suivi des données climatiques: pluviométrie, température, rayonnement solaire, vitesse du vent, humidité relative de l'air.

Le travail que j'ai réalisé a porté uniquement sur la solution du sol, et plus particulièrement sur ses deux modes d'extraction dont je détaillerais les principes de fonctionnement.

II Extraction de la solution du sol

Pour extraire la solution du sol deux techniques ont été mises en place:

- Les bougies poreuses:

Ce système est implanté dans le sol à la profondeur souhaitée. Il reste en place tout au long de l'expérimentation, on peut donc à chaque instant revenir au même point de prélèvement. Elle est dite "méthode non- destructrice au cours du temps".

Ces bougies poreuses sont constituées en leur extrémité d'une céramique poreuse, imperméable à l'air mais perméable à l'eau, montée sur un tube étanche permettant de prélever la solution du sol. L'application d'une dépression à l'intérieur de la canne crée une différence de potentiel entre l'intérieur de la bougie et la solution du sol pénètre alors dans le capteur. La solution ainsi extraite sera analysée en laboratoire.

L'échantillon de liquide recueilli provient d'un volume de sol mal connu. Aussi pour intéresser toujours le même volume de sol nous avons appliqué une dépression de 600 mb. Mais avec ce système de prélèvement nous n'accéderons qu'à la phase mobile de la solution du sol, celle qui est susceptible de se déplacer vers les horizons profonds.

Pour chaque parcelle, il a été implanté 4 bougies poreuses à 90 cm de profondeur disposées en carré et un profil dans l'horizon 0- 90 cm suivant un pas de 15 cm (*figure 1*).

- Prélèvements de sol :

La tarière est un instrument permettant de prélever des échantillons de sol à différentes profondeurs. Ce sol est ensuite dilué dans de l'eau déminéralisée, dans laquelle on analysera les éléments solubilisés.

Cette technique d'extraction du sol est une méthode destructrice car, au cours du temps, on ne peut pas revenir au même endroit. Si, pour chaque traitement, on effectue un seul profil, il ne faut pas négliger l'aspect variabilité spatiale. Dans notre cas, les phénomènes suivis induisaient une variabilité bien supérieure à la variabilité spatiale ce qui nous a permis d'effectuer un prélèvement de sol par traitement.

En début d'étude, les prélèvements de sol ont été hebdomadaires et le pas de prélèvement pour l'horizon 0- 90 cm était de 30 cm. A partir du 3 janvier 1996, la fréquence est passée à environ 3 semaines, et dans ce cas, le pas de prélèvement est passé à 15 cm. Au 16 avril 1996, nous nous sommes intéressés à l'horizon 0- 180 cm, avec un pas de 30 cm.

Lors de ces prélèvements, on a réalisé au terrain les mesures de pH, de la température, du potentiel Rh du sol à chaque niveau .

2-1 Calendrier de prélèvements

<i>Dates</i>	<i>Prélèvements de sol</i>
8 et 9-11-95	pas de 30 cm
11-11-95	pas de 30 cm
20-11-95	pas de 30 cm
29-11-95	pas de 30 cm
06-12-95	pas de 30 cm
19-12-95	pas de 30 cm
16-01-96	pas de 15 cm
08-02-96	pas de 15 cm
20-02-96	pas de 15 cm
13-03-96	pas de 15 cm
16-04-96	pas de 30 cm

Tableau 3 - Calendrier de prélèvements du sol.

<i>Mois</i>	<i>jours de prélèvements</i>
Novembre	23, 29
Décembre	6, 12, 19
Janvier	3, 10, 17, 25, 31
Février	7, 14, 22, 29
Mars	13, 28
Avril	3, 10

Tableau 4 - Calendrier de prélèvements de la solution du sol par bougies poreuses

2-2 Organisation de l'échantillon prélevé de sol

Sur le sol prélevé, on effectue les préparations et les mesures suivantes :

- mesure de la teneur en eau par la méthode gravimétrique;
- extraction de la solution du sol pour déterminer les teneurs :
 - anions minéraux (Cl^- , SO_4^{--} , NO_3^- , NO_2^-),
 - cations majeurs (Ca, Mg, Na, K, NH_4),
 - métaux lourds (Mn, Zn, Fe, Cu),
 - acides organiques,
 - différentes formes d'alcalinité,
- dosage de l'azote total sur une aligote de sol séchée à l'air,
- Le restant de sol sera mis à la congélation pour d'autres contrôles éventuels.

2-3 Extraction de la solution du sol

La mise en solution du sol dans de l'eau déminéralisée doit se faire sitôt rentré du terrain pour éviter la prolifération de la population bactérienne.

Peser environ exactement 100 g de sol humide et ajouter 200 ml d'eau déminéralisée. Agiter mécaniquement durant une heure.

Une filtration est réalisée sur filtre moyen, puis une micro filtration avec des filtres $0.45\mu\text{m}$. La solution est alors répartie comme suit pour les divers usages :

- 20 ml sont acidifiés par 25 μl d'acide chlorhydrique de concentration 0.1 N pour le dosage des éléments majeurs (Ca, Mg, Na, K, NH_4) et des oligo-éléments (Mn, Zn, Fe, Cu) ;
- une partie de la solution, non modifiée, est destinée au dosage de l'alcalinité par titration, et au dosage des éléments tels que: Cl^- , SO_4^{--} , NO_2^- , NO_3^- ; et les ions organiques à l'électrophorèse capillaire.

Pour éviter une évolution du nitrate et du nitrite, la détermination des anions minéraux est faite dans les 24 heures qui suivent l'extraction.

Sur la solution extraite par les capteurs de solution sera analysé par électrophorèse capillaire: les anions minéraux; le reste de la solution est conservé pour l'analyse du carbone organique soluble, suivant le mode:

- 30 ml reçoivent 300 μl d'azide (NaN_3) à 30 g/l, pour bloquer l'évolution de la solution afin de doser le carbone organique soluble (méthode d'analyse basée sur la catalyse physique).

Par la suite, seules les méthodes d'analyses des alcalinités et du carbone organique soluble seront développées, car elles rentrent dans le cadre des résultats analysés.

III *Dosage de l'alcalinité*

3-1 Principe du dosage

Ce dosage comporte trois étapes:

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

2° Le dégazage de l'échantillon acidifié par un gaz dépourvu de CO_2 permettra d'éliminer celui-ci produit lors de la neutralisation des carbonates.

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

3-2 Mode opératoire

- Prélever à la pipette le volume de solution échantillon nécessaire, il pourra être de 25 ou 50 ml, cela étant lié au volume total d'échantillon disponible.
- Verser dans un bêcher de 250 ml de forme haute et ajouter 50 ml ou 100 ml d'eau milliQ, suivant les besoins.
- Agiter la solution (agitateur magnétique : 2 sur un échelle allant de 0 à 10).
- Verser par faibles volumes l'acide chlorhydrique à 0.1 N jusqu'à pH 2.7, et noter simultanément la température, le pH et le volume cumulé d'acide correspondant.
- Dégazer durant 15 à 20 mn (à pression de 1- 1.5 bars), avec de l'azote pur.
- Ajuster la solution à la température finale.
- Agiter la solution, de la même façon que précédemment et verser la soude, par faibles fractions, de même concentration que l'acide jusqu'à obtention du pH initial de la solution. Noter simultanément le pH et le volume cumulé de base correspondant.

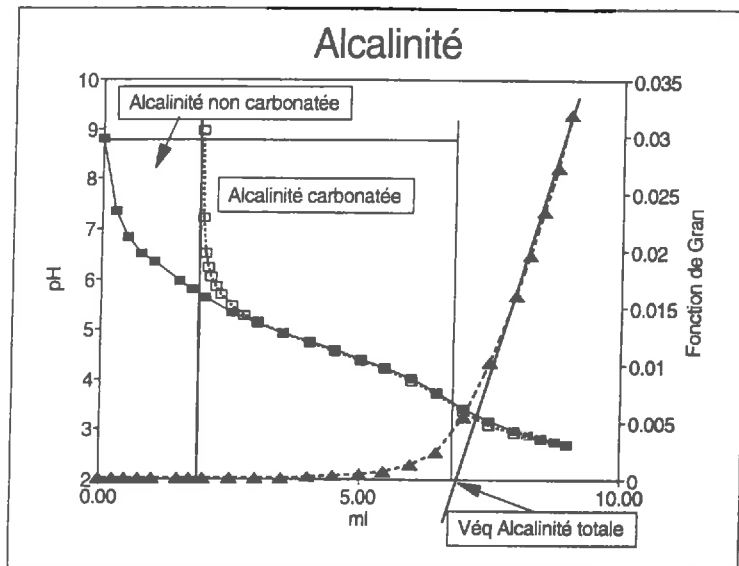


Figure 4 - La fonction de GRAN.

A partir de la fonction de GRAN on déterminera l'alcalinité totale.

3-3 Calculs

3-3-1 Humidité pondérale

- Mesures nécessaires:

- Tare de la boîte vide: T
- Tare de la boîte + la masse du sol humide: $(T + M_w)$
- Tare de la boîte + la masse du sol séché 24 heures à 105°C: $(T + M_d)$

- Humidité pondérale par rapport au sol sec:

$$Hp_d = \frac{(T + M_w) - (T + M_d)}{T + (M_d - T)}$$

- Humidité pondérale par rapport au sol humide:

$$Hp_d = \frac{(T + M_w) - (T + M_d)}{(T + M_w) - T}$$

3-3-2 Alcalinité

- *L'alcalinité totale:*

L'équation de *GRAN* s'exprime comme suit :

$$F = (V_0 + V_a) \times 10^{-\text{pH}}$$

Cette équation, dans sa partie linéaire, n'est plus liée qu'au volume d'acide (figure) et a pour expression : $F = aV_a + b$

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

$$\text{soit } F = 0$$

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

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

- *L'alcalinité carbonatée:*

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

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

- *L'alcalinité non carbonatée:*

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

$$\text{Alc}_{\text{nc}} = \text{Alc}_t - \text{Alc}_c$$

- *Expression en milli-équivalents:*

Elle se fait par simple calcul de concentration, sachant qu'une solution 0.1 N contient 100 milli-équivalents par litre, soit:

$$C_A V_A = C_B V_B$$

avec C_A : concentration de l'acide.

V_A : volume d'acide versé en ml.
 C_B : concentration de l'alcalinité.
 V_B : volume de la prise d'essai en ml.

$$\text{soit } C_B = \frac{C_A \times V_A}{V_B}$$

⇒ Applications numériques:

L'exemple donné est une solution contenant:

- 1 ml de NaHCO_3 à 6.3 mg de HCO_3^-/l ,
- 5 ml de NaCH_3COO à 6.3 mg de $\text{CH}_3\text{COO}/l$.

- Détermination de l'alcalinité totale:

L'expression numérique de l'équation de GRAN dans sa partie linéaire est:

$$F = 0.033414V_a - 0.19448$$

soit pour $F = 0$

$$V_{\text{eqAlc}_t} = 5.82 \text{ ml}$$

Le volume équivalent de l'alcalinité totale est donc estimé à 5.82 ml.

- Détermination de l'alcalinité carbonatée:

La valeur initiale du pH de la solution échantillon était de 8.04

Le volume final d'acide était de 6.58 ml.

Valeurs de pH encadrant la valeur initiale lors du dosage en retour.

<i>pH</i>	<i>V_{base}</i>
7.70	5.65
9.59	5.70

Tableau 5 - Valeurs d'encadrements du pH.

On en déduit la valeur du volume de base ou le volume équivalent qui est alors de 5.66 ml.

$$V_{\text{acide final}} - V_{\text{base}} = V_{\text{eqAlc}_c}$$

$$\text{soit } V_{\text{eqAlc}_c} = 6.58 - 5.66 = 0.92 \text{ ml}$$

- Détermination de l'alcalinité non carbonatée:

Par différence, on obtient l'alcalinité non carbonatée:

$$V_{\text{eqAlc}_{\text{nc}}} = V_{\text{eqAlc}_t} - V_{\text{eqAlc}_c}$$

$$\text{soit } V_{\text{eqAlc}_{\text{nc}}} = 5.82 - 0.92 = 4.90 \text{ ml}$$

- Expression en milli-équivalents:

D'après l'équation vue précédemment, on a:

$$C_B = \frac{m_{\text{eq}} \times V_{\text{eqAlc}}}{V_B}$$

- M_{eq} égal à 100, car la concentration de l'acide est à 0.1 N.

- V_B égal à 106 ml, car il y a 100 ml d'eau et 6 ml d'échantillon.

Alcalinités	Alcalinité totale	Alcalinité carbonatée	Alcalinité non carbonatée
micro-équivalents	582	92	490

Tableau 6 - Détermination des micro-équivalents.

3-3-3 Application à un échantillon de sol

- Expression de l'alcalinité en kilo équivalents par hectare:

Il est nécessaire de connaître pour les calculs:

- M : la masse de sol humide ayant été utilisée pour effectuer l'extraction.

- V : le volume d'eau déminéralisée, en ml, ayant servi à l'extraction de la solution du sol.

- Le volume de la solution du sol, en ml, présente dans la masse de sol M , soit :

$$V_{\text{ss}} = M \times H_{\text{p}_w}$$

- Le volume total d'extraction, en ml, soit :

$$V_w = V + V_{\text{ss}}$$

- V_0 : le volume aliquote de la solution d'extraction servant au dosage.

- C_{Alc_c} : l'alcalinité carbonatée en m_{eq}/l de la solution d'extraction, en ml.

- $C_{\text{Alc}_{\text{nc}}}$: l'alcalinité non carbonatée en m_{eq}/l de la solution d'extraction.

La concentration en alcalinité carbonatée en $m_{\text{éq}}$ par litre de la solution de sol est :

$$C_{\text{Alc}_c \text{ du sol}} = \frac{C_{\text{Alc}_c} \times V_w}{V_0 \times V_{\text{sr}}}$$

La concentration en alcalinité non carbonatée en $m_{\text{éq}}$ par litre de la solution de sol est :

$$C_{\text{Alc}_{nc} \text{ du sol}} = \frac{C_{\text{Alc}_{nc}} \times V_w}{V_0 \times V_{\text{sr}}}$$

Pour ramener ces concentrations à l'hectare d'une parcelle, il faut disposer de la densité apparente séchée γ_d de l'horizon de sol considéré.

La masse de sol sec d'un horizon pour un hectare est de :

$$M_s = \gamma_d \times V_p$$

avec V_p : Volume de sol d'un hectare de surface et de profondeur 30 cm.

Le volume de la solution du sol, en ml, pour un hectare est de :

$$V_s = \frac{M_s \times H p_d}{\gamma_w}$$

avec $\gamma_w = 1$

Nous pouvons donc déterminer le stock de l'alcalinité en kilo équivalents par hectare, soit :

$$k_{\text{éq}}/\text{ha} = V_s \times C$$

γ_w : densité de l'eau.

V_p : volume de l'horizon, en m^3 ou en litre.

C : concentration de la solution du sol en $k_{\text{éq}}/l$.

CHAPITRE IV

MISE AU POINT METHODOLOGIQUE DU DOSAGE DE L'ALCALINITE

Une étude antérieure de mise au point méthodologique du dosage de l'alcalinité à partir de solutions synthétiques a déjà été effectuée au laboratoire (MADEC, 1996 et SERIGNAN, 1993) et a dégagé les éléments suivants :

- L'abaissement de la température, lors de l'un des deux dosages, a une grande influence. Cet écart de température ne doit pas excéder plus de 1.1°C.
- Le volume de la prise d'essai; plus il est faible, plus les valeurs des alcalinités sont imprécises, en particulier celle de l'alcalinité non carbonatée qui est obtenue par différence.
- L'étude sur la limite de détection révèle que l'augmentation du volume de la prise d'essai repousse cette limite de détection.
- La dilution des échantillons par l'ajout d'acide et de base durant le dosage, n'a aucun effet sur la titration.
- Le pH initial de la solution influe lors du dosage en retour sur le volume de soude à verser, les valeurs de l'alcalinité en sont faussées pour un pH supérieur à 9.
- Les dosages de l'alcalinité sont parfaitement reproductibles, et ont une faible incertitude variant de 1 à 5.1 %, selon le dosage à l'acide ou à la soude.

Par ailleurs, dans son étude, Madec(1996) a répertorié toutes les anomalies rencontrées lors de ce dosage, et il a indiqué les méthodes a employé pour y remédier. Parallèlement à cela, il a abordé l'influence sur la précision du dosage de la proportion d'alcalinité carbonatée par rapport à l'alcalinité non carbonatée .

Dans notre travail, nous avons complété cette analyse en étudiant l'influence du volume d'échantillon par rapport au volume d'eau de dilution :

I Précision de la mesure

1-1 Détermination du titre exact des solutions synthétiques

Cette détermination a été faite en 5 exemplaires pour la solution de NaHCO_3 et celle de NaCH_3COO , les résultats en sont donnés au tableau 7.

Solutions	Titres théoriques		Titres estimés			
	Normalité	m _{éq} /ml	Normalité	Ecart type	m _{éq} /ml	Ecart type
NaHCO ₃	0.1	100	0.099	0.0006	99.0	0.6
NaCH ₃ COO	0.1	100	0.091	0.00044	91.0	0.44

Tableau 7 - Détermination des titres des solutions synthétiques.

1-2 Reproductibilité

Cette étude a été réalisée pour les différentes alcalinités, et les dosages ont été effectués en 5 exemplaires.

- En l'absence d'alcalinité non carbonatée:

	Alcalinité totale Fonction de <i>GRAN</i>	Alcalinité carbonatée Dosage en retour	Alcalinité carbonatée moyenne des dosages allé et retour
Micro-équivalents	494.8 ± 3.0	495.9 ± 4.0	495.6 ± 3.0
Coefficients de variations (%)	0.61	0.81	0.61

Tableau 8 - Reproductibilité de NaHCO₃.

D'après les coefficients de variation (annexe II), on peut en conclure que la reproductibilité est bonne, tant pour le dosage allé (alcalinité totale - Fonction de *GRAN*) que pour le dosage en retour (alcalinité carbonatée). Cependant, on note que le dosage en retour conduit à un coefficient de variation plus élevé (0.81%), ce qui est tout fait normal puisqu'il s'agit d'un dosage par différence ce qui augmente l'incertitude sur la valeur du résultat.

Au vu des résultats, on peut se permettre d'effectuer la moyenne des données obtenues au dosage allé et retour, ce qui donne un coefficient de variation de 0.61 %.

-En l'absence d'alcalinité carbonatée:

On a déterminé les différentes alcalinités, mais en l'absence d'alcalinité carbonatée, la courbe du dosage en retour coïncide parfaitement avec celle du dosage allé. Dans ces conditions, l'alcalinité totale est égale à l'alcalinité non carbonatée.

Micro-équivalents	456.2 ± 2.2
Coefficients de variations (%)	0.48

Tableau 9 - Reproductibilité de NaCH₃COO.

Comme précédemment, le coefficient de variation est également faible, nous avons donc une bonne reproductibilité.

II Limite de détection en présence des deux alcalinités

Cette étude a consisté à estimer quelle était la limite de détection et la précision du dosage lorsque sont présentes simultanément l'alcalinité carbonatée et l'alcalinité non carbonatée dans des proportions variables.

L'analyse a porté sur le coefficient de variation (CV %) et sur l'écart à la valeur vraie (E_{vv} %). Ces deux paramètres ont été estimés pour chacune des alcalinités : carbonatée, noncarbonatée, et totale. Par ailleurs, nous avons calculé le rapport alcalinité carbonatée sur alcalinité totale, afin de pouvoir comparer l'ensemble de ces résultats entre eux. Les résultats de cette étude sont donnés dans le tableau 10.

Alc _C R=----- Alc _{tot}	Alcalinité carbonatée		Alcalinité non carbonatée		Alcalinité totale	
	Coefficient de variation (%)	Ecart à la valeur vraie (%)	Coefficient de variation (%)	Ecart à la valeur vraie (%)	Coefficient de variation (%)	Ecart à la valeur vraie (%)
0.02	8.36	8.47	0.48	1.82	0.35	1.96
0.038	6.75	13.32	0.89	2.61	0.9	1.9
0.091	1.2	2.67	0.6	2.93	0.49	2.91
0.167	0.62	4.32	0.48	3.14	0.46	3.33
0.180	/	/	/	/	/	/
0.289	0.59	4.34	1	1.27	0.8	2.19
0.523	0.2	0	0.2	2.6	0.51	1.2
0.71	0.51	1.2	4	4	0.43	0.3
0.83	0	3.8	0.98	2	0.17	2.83
0.846	0.61	3	2.9	1.97	0.17	0.54
0.91	/	3	3.15	8	0.31	2
0.96	0.41	3.2	4.17	20	0.2	2.3
0.98	0.82	3.2	4.8	47.05	0.28	1.76

Tableau 10- Coefficient de variation et Ecart à la valeur vraie pour les différentes alcalinités.

Pour chaque rapport , le dosage a été fait en 3 exemplaires.

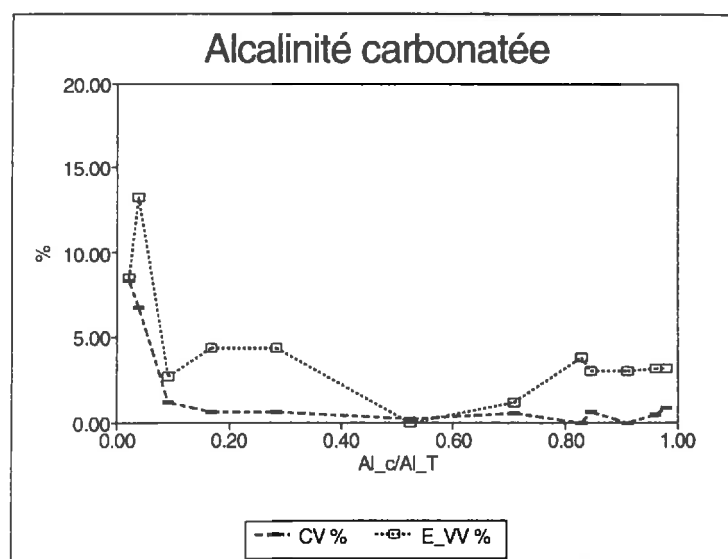


Figure 5 - Coefficient de variation et Ecart à la valeur vraie pour alcalinité carbonatée.

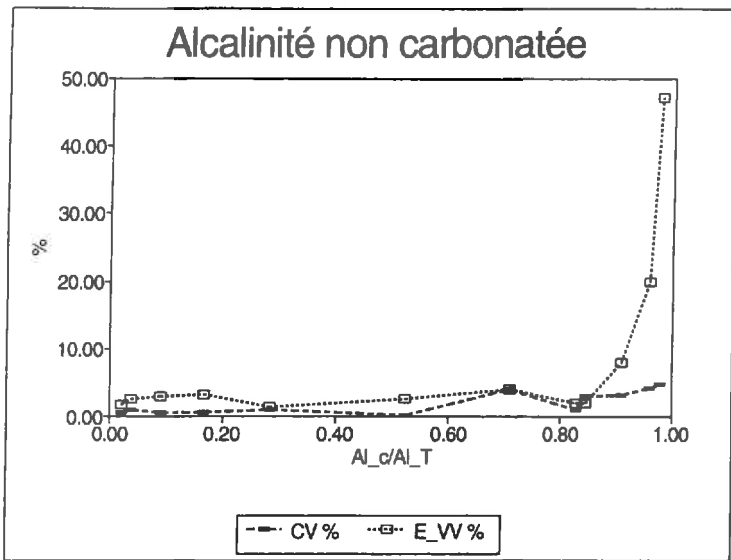


Figure 6 - Coefficient de variation et Ecart à la valeur vraie pour alcalinité non carbonatée

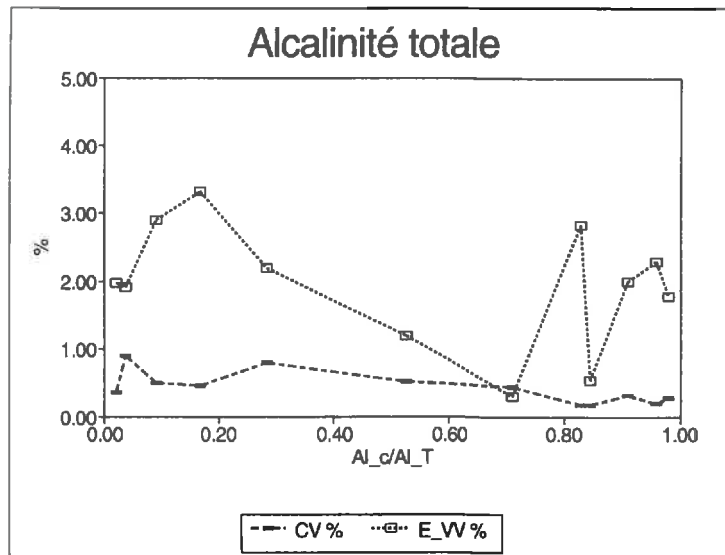


Figure 7 - Coefficient de variation et Ecart à la valeur vraie pour alcalinité totale

◆ Analyse du coefficient de variation (%) :

- Alcalinité carbonatée :

On observe que tant que le rapport reste égal ou supérieur à la valeur 0.15, le Coefficient de variation ne dépasse jamais 1 %. Mais au delà de $R = 0.15$, le Coefficient de variation augmente assez rapidement pour atteindre 8.4 % ($R = 0.02$).

- Alcalinité non-carbonatée :

Tant que le rapport ne dépasse pas la valeur 0.5, la valeur du Coefficient de variation est toujours inférieur à 1 %, par la suite cette valeur oscille entre 3 et 4.5 %.

- Alcalinité totale :

Le coefficient de variation reste toujours inférieur à 1 % quelque soit la valeur du rapport ($R = Alc_c / Alc_{tot}$).

◆ Analyse de l'écart à la valeur vraie (%) :

- Alcalinité carbonatée :

Nous observons que lorsque le rapport augmente, l'Ecart à la valeur vraie oscille entre 3 et 4 % jusqu' à $R = 0.1$, au delà, la valeur de l'Ecart à la valeur vraie croit rapidement .

- Alcalinité non-carbonatée :

Tout au long de l'accroissement du rapport, la valeur de l' Ecart à la valeur vraie reste inférieur à 5 % jusqu' à $R = 0.9$; ensuite, elle croit de façon exponentielle.

- Alcalinité totale :

On peut observer que quelque soit la valeur du rapport, l'Ecart à la valeur vraie ne dépasse jamais 3.5 %.

III Importance de la dilution dans l'estimation de l'alcalinité totale par la fonction de GRAN

Le but de cette étude est de montrer l'importance de la dilution dans le calcul de l'alcalinité totale par la fonction de GRAN. Pour ce faire, nous avons utilisé différents volumes de solutions d'alcalinités carbonatées et non carbonatées ayant une concentration de 10 méq/l.

◆ **Alcalinité non carbonatée :**

En l'absence d'alcalinité carbonatée, la courbe du dosage en retour coïncide exactement avec celle du dosage allé, en conséquence nous n'analyserons que le dosage allé.

Pour chaque concentration étudiée, nous avons ajouté à chaque prise d'essai (1, 2, 5, 8, et 10 ml) 100 ml d'eau milliQ. Chaque dosage a été fait en 3 exemplaires. Le calcul de la fonction de GRAN a été fait en tenant compte de l'ajout des 100 ml, puis sans tenir compte de celui-ci.

V ml prise d'essai	µeq réels	µeq mesurés	CV (%)	Evv (%)
1	9.1	9.2 ± 4.6	50	1.09
2	18.2	12.7 ± 3.6	13.95	30.2
5	45.5	43.4 ± 2.7	8.29	4.6
8	72.8	70.6 ± 2.5	3.54	1.33
10	91.1	83.7 ± 2.4	2.86	8.1

Tableau 11 : Résultats tenant compte de la dilution des 100 ml d'eau milliQ

V ml prise d'essai	µeq réels	µeq mesurés	CV (%)	Evv (%)
1	9.1	30.4 ± 3.6	11.8	234.07
2	18.2	31.8 ± 4.6	14.47	74.72
5	45.5	4.91 ± 3.6	7.33	7.91
8	72.8	79.2 ± 0.9	1.14	8.79
10	91.1	86.5 ± 2.4	2.77	5.05

-Tableau 12 : Résultats ne tenant pas compte de la dilution des 100 ml d'eau milliQ.

- L'analyse des résultats donnés aux tableaux 10 et 11, montre que le Coefficient de variation diminue lorsque la quantité d'alcalinité non-carbonatée augmente. On peut également souligner le fait, qu' à partir d'une concentration de 18 µeq, que l'on tienne compte ou non de la dilution par l'eau miliQ dans le calcul par la fonction de GRAN, le Coefficient de variation reste toujours du même ordre de grandeur .

- Pour l'écart à la valeur vraie (E_{vv} %), on peut remarquer que lorsqu'on tient compte de la dilution, on obtient des résultats par défaut, mais les écarts restent dans le raisonnable puisque inférieur à 8 %, exception faite dans le cas des 2 ml où l'on observe que, dans la reproductibilité, une des solutions donne une valeur très éloignée des deux autres.

⇒ Lorsqu'on ne tient pas compte de la dilution, on en conclut que pour des valeurs inférieures ou égales à 50 µeq, le résultat obtenu n'a pas de signification.

♦ **Alcalinité carbonatée :**

En présence d'alcalinité carbonatée, nous avons analysé les résultats du dosage allé et du dosage en retour (calcul par la fonction de GRAN).

V ml de prise d'essai	µeq mesurés	CV (%)	E _{vv} (%)
1	10	/	6.0
2	20	/	1.0
5	50	3.09	10.0
8	80	0.73	2.5
10	100	4.8	4.0

- *Tableau 13* : Résultats tenant compte de la dilution des 100 ml

V ml de prise d'essai	µeq mesurés	CV (%)	E _{vv} (%)
1	10	/	59.0
2	20	/	17.0
5	50	14.54	7.41
8	80	1.83	2.5
10	100	5.8	4.0

- *Tableau 14* : Résultats ne tenant pas compte de la dilution des 100 ml

- L'analyse des résultats donnés aux tableaux 12 et 13, montre que d'une façon générale que le Coefficient de variation diminue lorsque la quantité d'alcalinité carbonatée augmente.

- Pour l'Ecart à la valeur vraie, on observe que lorsqu'on tient compte de la dilution, les résultats obtenus sont par défaut, mais les écarts restent correct puisque inférieur à 6 %, sauf pour les 2 ml où la valeur trouvée est un peu supérieure aux autres.

⇒ La limite de détection, du dosage de l'alcalinité carbonatée se situe entre 50 et 100 µeq.

IV Conclusion partielle

Quelle que soit le type d'alcalinité présente la reproductibilité du dosage a toujours une très bonne précision, puisque inférieur à 2 %.

Au niveau de la limite de détection , lorsque deux alcalinités sont présentes, elle est également bonne: Pour l'alcalinité totale, le Coefficient de variation n' excède jamais 1 %, et, l' Ecart à la valeur vraie ne dépasse pas 3.5 % .

Lorsque la quantité d'alcalinité carbonatée ou d'alcalinité non carbonatée est inférieure à 50 μeq , le volume d' eau milliQ ajoutée, doit être pris en compte dans le calcul, car l'écart à la valeur vraie devient trop importante.

CHAPITRE V

PRESENTATION DES RESULTATS

L'apport de matières carbonées facilement fermentescibles va engendrer un certain nombre de phénomènes, dont les différentes étapes peuvent être connues par l'analyse de certains éléments. L'étude de l'alcalinité carbonatée et de l'alcalinité non carbonatée, est un moyen d'analyser une étape des phénomènes, dont le schéma général est le suivant:

1ère étape :

Les bactéries présentes dans le sol consomment l'oxygène dissous, d'où production de CO_2 qui a pour conséquence un abaissement progressif du pH. Ce résultat a été observé au terrain. L'analyse des résultats a été effectuée par MADEC (1996).

2ème étape :

Après la disparition de l'oxygène dissous, les bactéries vont consommer l'oxygène de molécules oxydantes comme le nitrate. C'est l'étape de la dénitrification. Le nitrate présent dans le sol tend à diminuer, et l'on voit l'apparition du nitrite qui lui-même disparaît sous la formation d'autres éléments comme N_2O , NO , N_2 . Le potentiel d'oxydo-réduction s'abaisse ce qui place la solution du sol à la limite de la stabilité de $\text{NO}^-/\text{NO}_2^-$.

On peut remarquer que la pression en CO_2 augmente de manière conséquente au profit de O_2 .

Cette étape peut se résumer comme suit :

Transformation d'une forme oxydante NO_3^- à des formes réduites NO_2^- , N_2O , NO , N_2 .

3ème étape :

On observe la solubilisation des métaux comme le Fer, le Manganèse, mais également la production d'acides organiques qui complexent ces métaux. On peut noter que l'apparition de ces acides organiques a lieu en fin de la deuxième étape et de façon très importante lors de la 3ème étape.

Dans certains cas, on note également l'accroissement de la teneur en Magnésium en même temps que celle du Manganèse ce qui correspond alors à une altération de la roche mère contenant des micas.

On remarque l'apparition d'ammonium due à la minéralisation de l'azote organique, ayant pour réaction principale: l'*ammonification*. A ce niveau là, le potentiel d'oxydo-réduction atteint des valeurs négatives indiquant que nous sommes en milieu réducteur.

Cette 3ème étape est assez caractéristique puisqu'elle montre une production importante d'H₂ jusqu'à une température de 30°C , et une production de méthane au-dessus de cette température .

Dans les solutions de sol que nous avons analysées, étaient présentes l'alcalinité carbonatée et l'alcalinité non carbonatée, dont nous avons étudié l'évolution. Plusieurs paramètres physiques vont influencer cette évolution: la température et l'humidité du sol, et le temps écoulé entre la date d'épandage et celle de la mesure.

Notre objectif a donc été d'analyser la variation de l'alcalinité en fonction de ces différents paramètres.

I Paramètres physiques du sol

1.1 Densité du sol en place

La mesure de densité en place a été effectuée à la sonde à transmission gamma (annexe III). Pour notre analyse, nous avons considéré des horizons de 15 cm d'épaisseur dans l'horizon 0- 90 cm . L'étude a été faite avant et après travail du sol.

Avant labour et incorporation des pommes, on peut voir (figure 8 -initial-) que la densité du sol en moyenne est dans l'horizon 0-30 cm de 1.58, elle décroît légèrement jusqu'à 50 cm, puis se stabiliser aux environs de 1.45.

Pour l'étude, trois parcelles ont été retenues (chapitre II), elles ont subi un labour dans les quarante premiers centimètres et deux d'entre elles ont reçu un enfouissement de pommes ce qui a conduit à une modification de la structure du milieu, donc à une modification de la densité du sol en place de l'horizon 0-50 cm (figure 8). Cette pratique culturale a induit une baisse notable de la densité des horizons de surface; ainsi l'horizon 0-30 cm ne présente plus qu'une densité moyenne de 1.1 à 1.2 pour les 3 parcelles.

La densité va nous permettre de calculer le stock de l'élément mesuré en kg/ha pour l'horizon considéré. Dans le cas de l'alcalinité, le stock sera exprimé en kéq/ha.

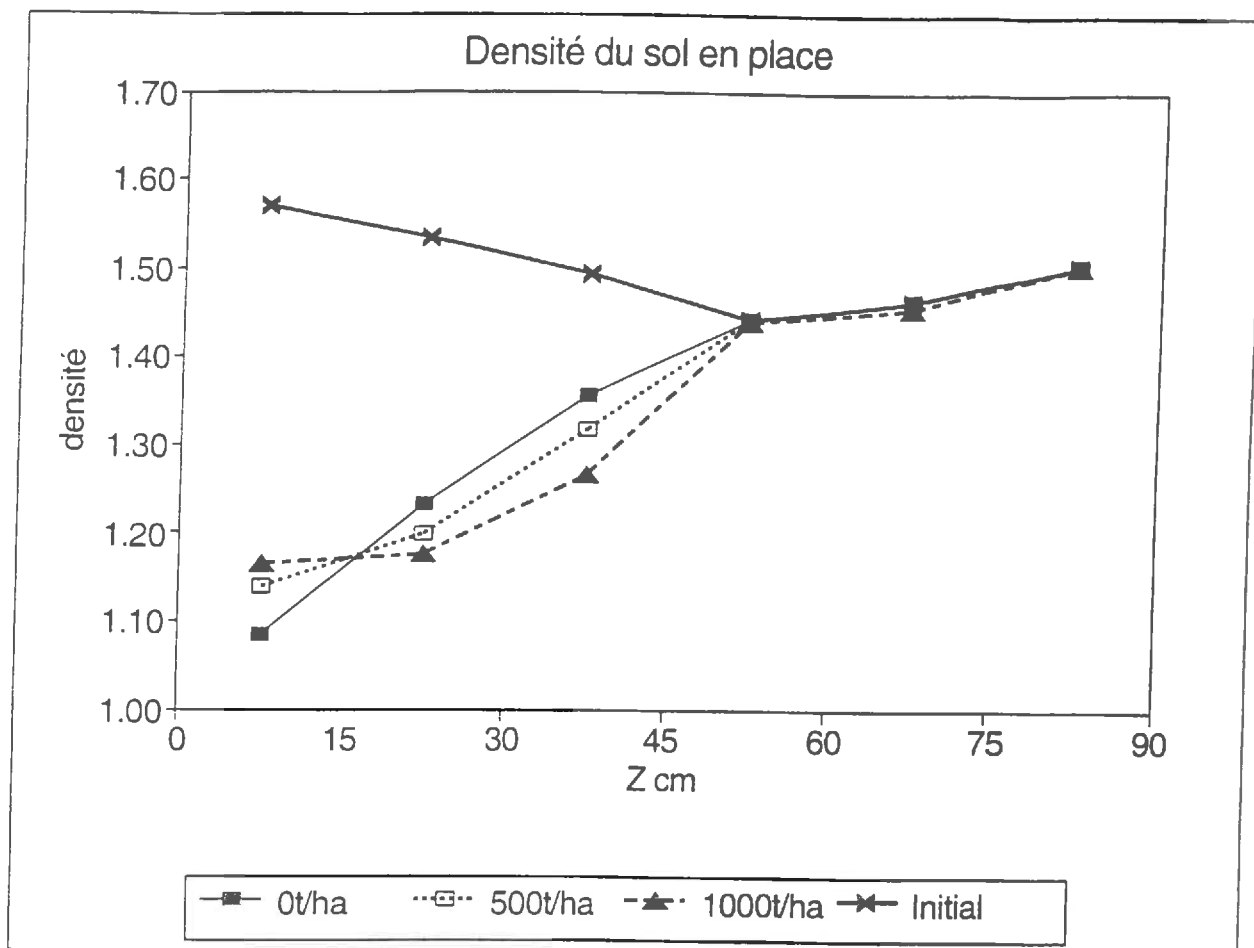


Figure 8 - Densité du sol en place

1.2 Température moyenne du sol

Nous nous sommes intéressés à la température moyenne mesurée à la surface du sol suivant un pas journalier. Les valeurs moyennes mensuelles sont données si-dessous.

mois	T°C moyenne
novembre	9.3
décembre	6.8
janvier	8.9
Février	5.2
Mars (jusqu'au 20)	7.5

Tableau 15 - Températures moyennes mensuelles du sol

En température minimale, on observe des valeurs au-dessous de zéro lors des vingt premiers jours de décembre, les 4, 18 et 19 janvier 1996, et entre le 6 et 20 février 1996.

1.3 Humidité du sol en place

L'évolution de l'humidité du sol au cours de l'étude a été fonction de l'état initial d'humidité du sol, de la pluviométrie, de l'évapotranspiration et de la quantité d'eau apportée lors de l'épandage des pommes.

Pour le traitement 500 t/ha, cela représente en moyenne une pluie de 45 mm, et pour le traitement 1000 t/ha une pluie de 90 mm. Il est à noter que compte-tenu de la composition sirupeuse du jus, cette apport d'eau va rester cantonné dans l'horizon d'incorporation (0-30 cm), et ne se déplacera que lors des pluies qui diluront la solution du sol.

⇒ *La pluviométrie:*

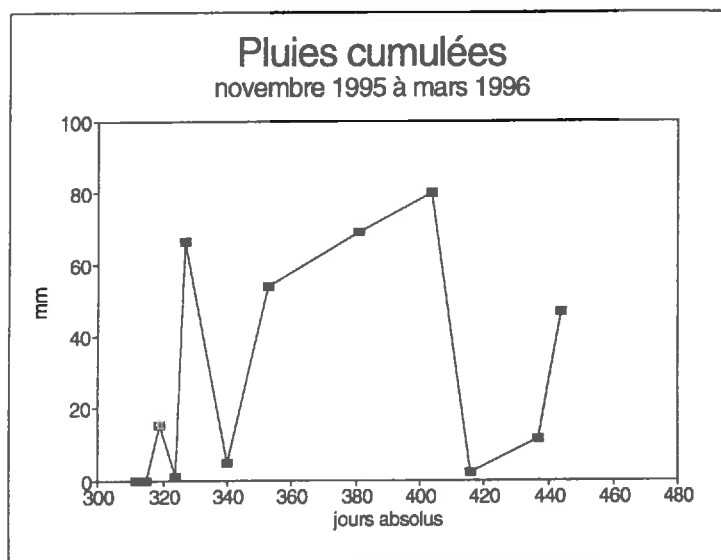


Figure 9 - Pluviométrie de novembre 1995 à mars 1996

La représentation graphique de la pluviométrie sur la période d'étude, est présentée en valeurs cumulées entre deux périodes de mesures. On note qu'entre le 3 janvier 1996 (368 j) et le 8 février 1996 (404 j), la pluviométrie a été importante.

⇒ *Estimation du degré de saturation:*

Pour estimer la porosité totale (§I du chapitre II) des trois parcelles, nous avons pris comme valeur de la densité solide $\rho_s = 2.7$, valeur classique pour la nature du sol que nous étudions.

Lorsque le sol est saturé toute la porosité est occupée par la phase liquide.

Le degré de saturation du sol peut se calculer en effectuant le rapport du volume d'eau présent dans le sol sur le volume d'eau à saturation. L'unité de surface considérée a été l'hectare, et l'épaisseur de l'horizon 30 cm, (3 horizons: 0-30 cm , 30-60 cm, 60-90 cm). L'analyse a aussi porté sur l'ensemble de l'horizon 0-90 cm, et dans ce cas l'épaisseur considérée a été de 90 cm.

D'où le degré de saturation du sol D_{H_2O} exprimé en pourcentage :

$$D_{H_2O} = \frac{V_{H_2O\text{mesuré}}}{V_{H_2O\text{à saturation}}}$$

⇒ *Analyse de l'humidité du sol des différents horizons:*

- *Horizon 0-30 cm :*

L'analyse de la figure 10, montre que l'allure de l'évolution au cours du temps de l'humidité du sol est semblable pour les trois parcelles, mais que le traitement 1000t/ha à des teneurs plus élevées que les parcelles de traitements 0t/ha et le 500 t/ha qui ont un degré de saturation oscillant autour de 40 % .

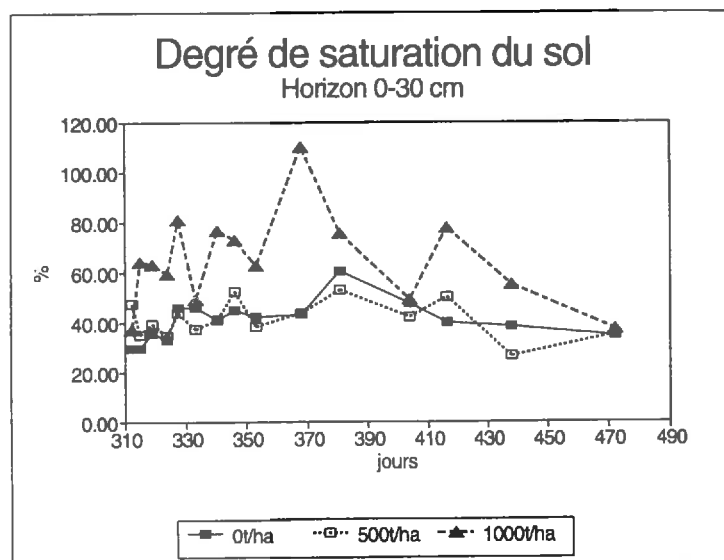


Figure 10 - Degré de saturation du sol pour l'horizon 0-30 cm

- *Horizon 30-60 cm :*

L'évolution au cours du temps du degré de saturation de chaque parcelle est similaire avec des valeurs voisines, oscillant entre 40 et 60 % . Le taux d'humidité à cette profondeur est assez homogène.

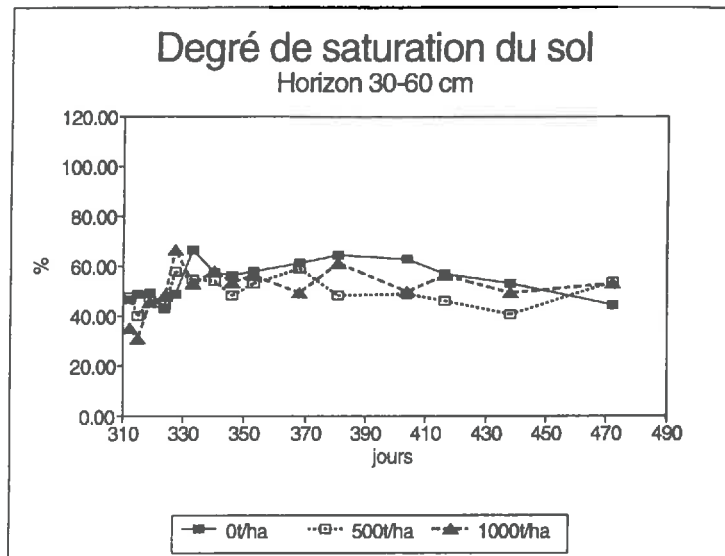


Figure 11 - Degré de saturation pour l'horizon 30-60 cm

- *Horizon 60- 90 cm :*

La parcelle du traitement 1000 t/ha est beaucoup plus humide que les deux autres qui sont voisines, mais au cours de la période 370- 420 jours, la parcelle du traitement 500 t/ha voit son degré de saturation fortement diminué par rapport aux autres, en effet le degré de saturation passe de 40 à 30 %. Cette chute peut s'expliquer par un phénomène de capillarité du à la nappe alluviale présente dans le secteur d'étude à une profondeur assez variable.

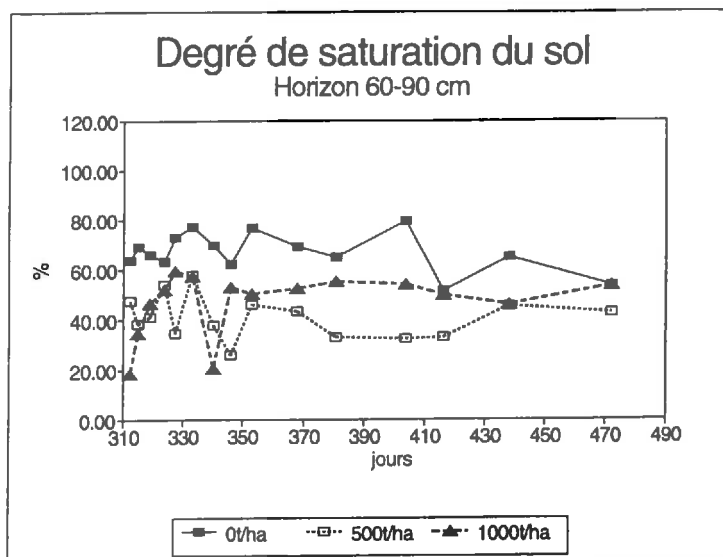


Figure 12 - Degré de saturation pour l'horizon 60-90 cm

- Horizon 0- 90 cm :

Lorsqu'on considère l'ensemble du profil 0-90 cm, les différences observées entre les traitements 0 t/ha et 1000 t/ha, sont moins importantes, on a donc un certain lissage du phénomène lorsqu'on intègre sur l'ensemble de l'horizon. Par ailleurs, cette intégration sur l'ensemble du profil met en évidence un comportement un peu différent du traitement 500 t/ha qui tout au long de l'étude présente des humidités plus faibles.

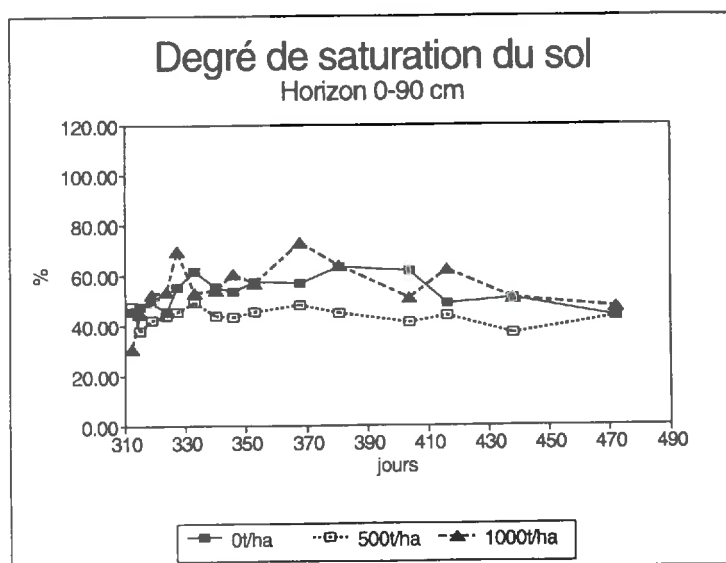


Figure 13 - Degré de saturation pour l'horizon 0-90 cm

II Alcalinité de la solution du sol

2.1 Influence des paramètres temps et profondeur de sol

⇒ *Alcalinité carbonatée:*

-Parcelle de traitement 0 t/ha :

Quelle que soit la date, l'évolution des profils sont comparables, les différences rencontrées peuvent être attribuées à l'hétérogénéité spatiale de la parcelle étudiée.

A la date du 16/04/96, nous nous sommes intéressés à l'horizon 0-180 cm. On observe un accroissement de la concentration dans l'horizon 120-150 cm qui vraisemblablement provient d'un lessivage occasionné par les pluies survenues les jours précédents.

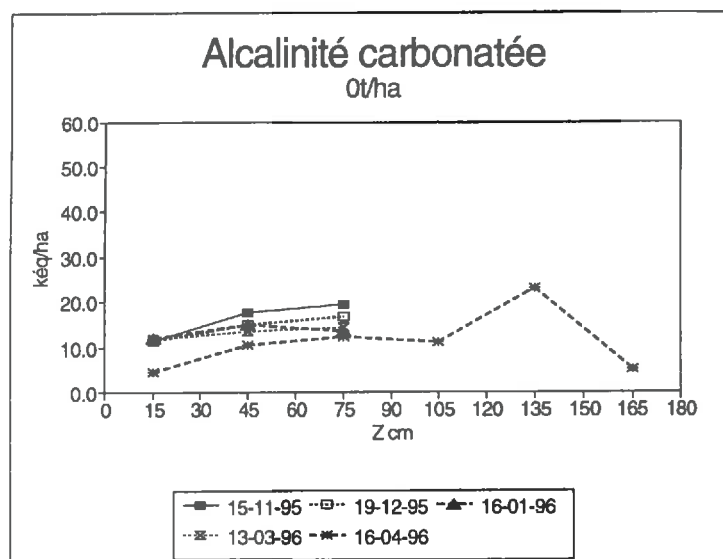


Figure 14 - Alcalinité carbonatée 0 t/ha
sous l'influence du temps et de la profondeur de sol

-Parcelle du traitement 500 t/ha :

L'allure générale des graphes est sensiblement la même que dans le cas du profil 0 t/ha avec une augmentation notable des teneurs. On peut remarquer que l'accroissement de la concentration dans l'horizon profond au 16/04/96 n'a pas lieu pour le 500 t/ha.

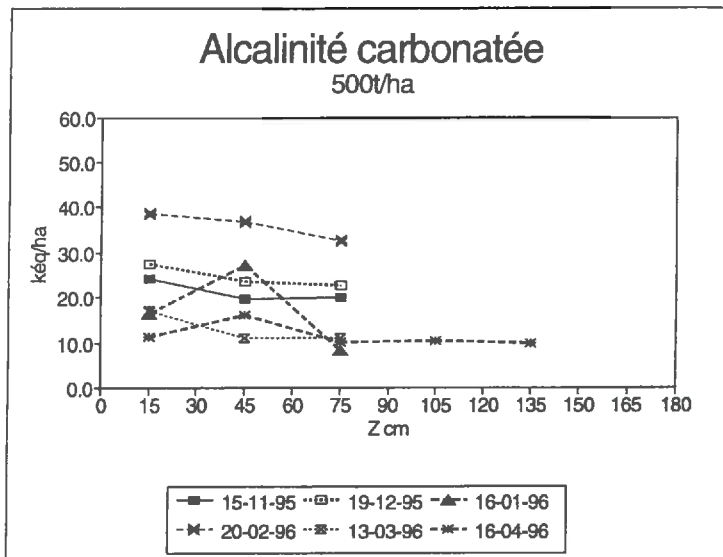


Figure 15 - Alcalinité carbonatée 500 t/ha sous l'influence du temps et de la profondeur

-Parcelle de traitement 1000 t/ha :

Du 15/11/95 au 16/01/96, on note une augmentation progressive au cours du temps de la quantité d'alcalinité carbonatée. Par la suite, il y a une diminution de cette quantité jusqu'au 13/03/96, et de nouveau un accroissement au 16/04/96.

Au 16/04/96, on note un accroissement de l'alcalinité carbonatée de l'horizon 120-150 cm, probablement du aux pluies antérieures (similitude avec la parcelle 0t/ha).

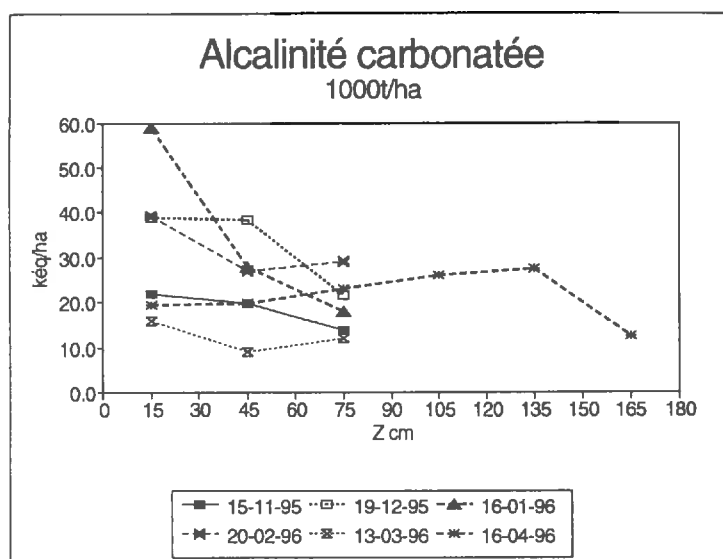


Figure 16 - Alcalinité carbonatée 1000 t/ha sous l'influence du temps et de la profondeur

⇒ Alcalinité non-carbonatée:

L'alcalinité non carbonatée a été observée uniquement pour les traitements 500 et 1000 t/ha, ce qui nous permet d'affirmer que cette alcalinité non carbonatée a pour origine les acides organiques faibles formés lors de la putréfaction des pommes.

-Parcelles de traitements 500 t/ha et 1000 t/ha :

→ Au 15/11/95, 10 jours après l'épandage des pommes, on observe pour le 500 t/ha que l'alcalinité non carbonatée est en très faible quantité par rapport au 1000 t/ha, où la teneur est en moyenne de 60 Kéq/ha, mais cette teneur élevée chute très vite pour s'annuler dans l'horizon 30- 60 cm.

→ Au 19/12/95, c'est à dire un mois plus tard, la quantité d'alcalinité non carbonatée est assez forte dans l'horizon 0- 60 cm, quelle que soit le traitement. Dans la tranche 30-60 cm, on a estimé l'alcalinité non carbonatée pour le traitement 500t/ha à 100 Kéq/ha et le traitement 1000 t/ha à 150 Kéq/ha.

→ Au 16/01/96, on observe pour le traitement 500 t/ha un fort abaissement de la teneur en alcalinité non carbonatée qui cependant reste localisée dans l'horizon 0-90 cm; tout comme pour le traitement 1000 t/ha, qui présente une quantité d'alcalinité carbonatée supérieure.

→ Au 20/02/96, on note que quelque soit la profondeur pour le traitement 500 t/ha, la présence d'acides organiques est inexistante. En revanche, dans le cas du 1000 t/ha, la production est assez importante dans l'horizon 0- 90 cm.

→ Au 16/04/96, on observe un déplacement de l'alcalinité non carbonatée vers la profondeur, à des teneurs encore élevées pour le traitement 1000 t/ha.

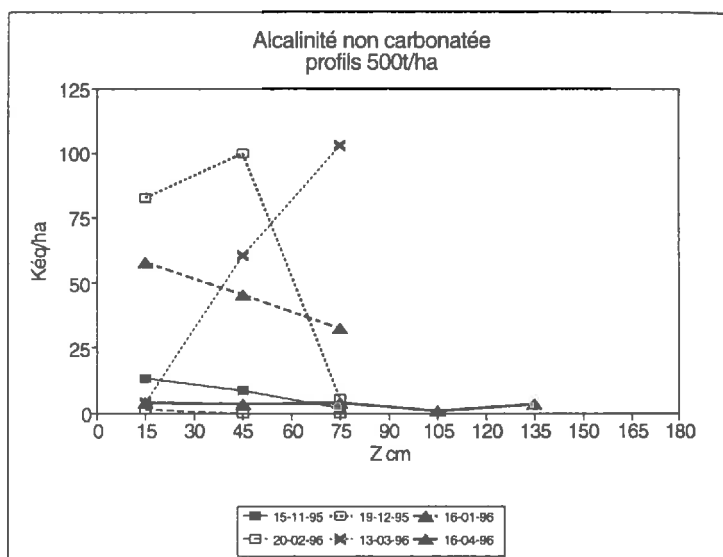


Figure 17 - Alcalinité N-carbonatée 500 t/ha sous l'influence du temps et de la profondeur

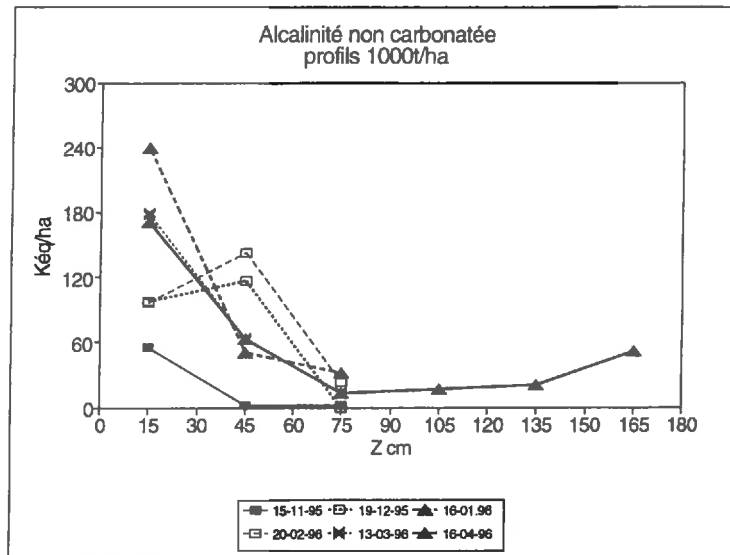


Figure 18 - Alcalinité N-carbonatée 1000 t/ha sous l'influence du temps et de la profondeur

2.2 Influence de l'humidité du sol

- *Alcalinité carbonatée :*

Nous avons considéré les horizons : 0-30, 30-60, et 60-90 cm.

Pour les traitements 0 t/ha et 500 t/ha, on observe aucune relation entre la teneur en alcalinité carbonatée et le taux de saturation du sol; en revanche, cette relation existe dans le cas du traitement 1000 t/ha. Cette relation qui est linéaire a été estimée pour chaque horizon, où nous obtenons en moyenne une variance expliquée de 40 %.

• 0- 30 cm : $y = 0.84 \pm 0.30 x - 25 \pm 14$ $r^2 = 0.43$

• 30- 60 cm : $y = 0.63 \pm 0.22 x - 8 \pm 7$ $r^2 = 0.4345$

• 60- 90 cm : $y = 0.40 \pm 0.14 x + 1.8 \pm 6.2$ $r^2 = 0.444$

où x est le degré de saturation en eau du sol, et y la teneur en alcalinité carbonatée en Keq/ha.

L'ensemble des données est représenté dans les figures 19, 20, 21.

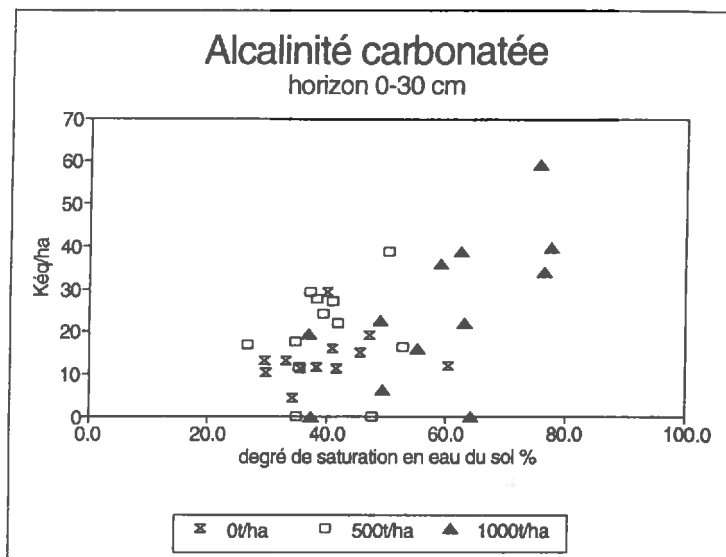


Figure 19 - Alcalinité carbonatée sous l'influence de l'humidité du sol

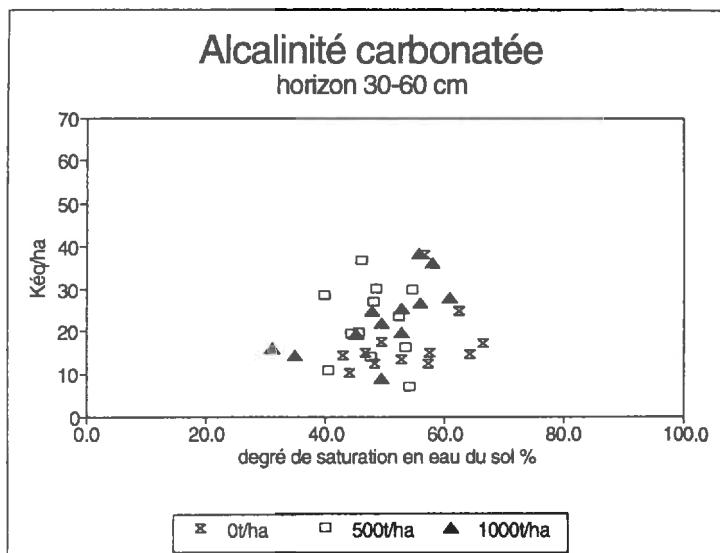


Figure 20 - Alcalinité carbonatée sous l'influence de l'humidité du sol

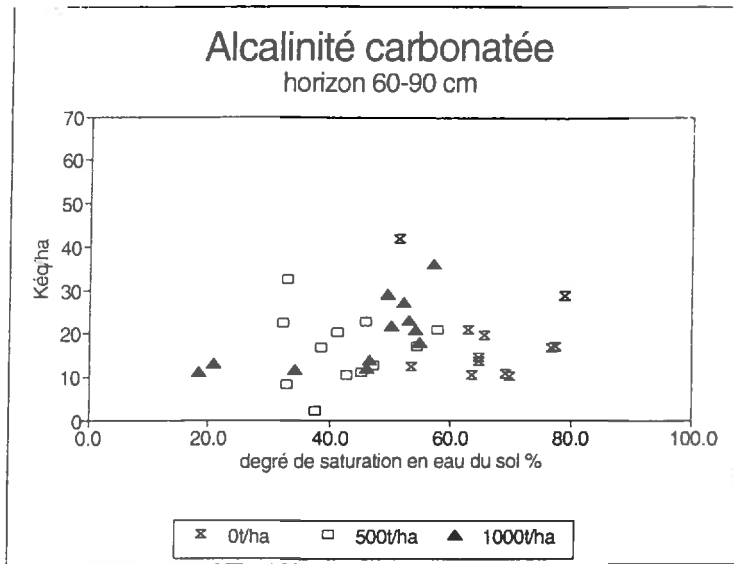


Figure 21 - Alcalinité carbonatée
sous l'influence de l'humidité du sol

- *Alcalinité non-carbonatée* :

Nous avons étudié comme précédemment les horizons:0-30, 30-60, 60-90 cm. Des relations semi-logarithmique concernent les traitements 500 t/ha et 1000 t/ha, pour les horizons 30-60 cm et 60-90 cm, entre le degré de saturation et l'alcalinité non carbonatée.

- 30-60 cm : la relation n'est observable que pour les traitements 500 t/ha et 1000 t/ha,

$$\text{Log } y = 0.044 \pm 0.017 \text{ Log } x - 0.88 \pm 0.58$$

avec une variance expliquée est de 24.7 %.

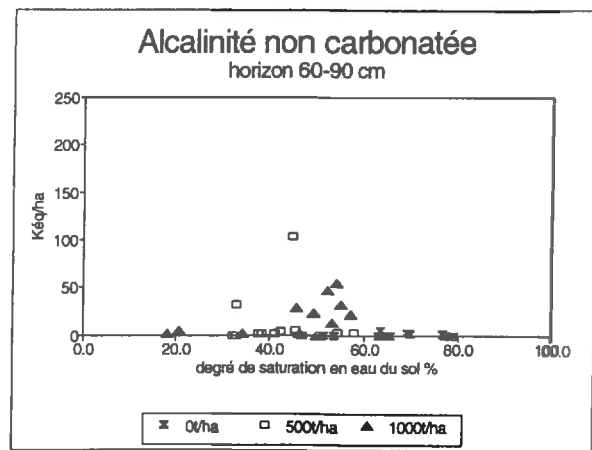
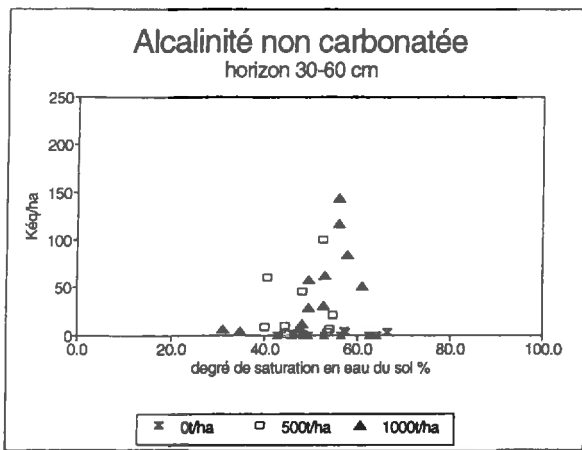
- 60-90 cm : Cette relation n'est valable que pour le traitement 1000t/ha,

$$\text{Log } y = 0.031 \pm 0.009 \text{ Log } x - 0.3 \pm 0.4$$

avec une variance expliquée de 57.3 %.

où x est le degré de saturation en eau du sol et y la teneur en alcalinité non carbonatée en Keq/ha.

L'ensemble des données est représenté dans les figures 22 et 23.



Figures 22 et 23 - Alcalinité non carbonatée sous l'influence de l'humidité du sol

2.3 Influence de la température du sol

Alcalinité carbonatée:

La température a été cumulée entre deux dates de mesures. L'analyse de la figure 24 montre que la température au sol n'apparaît pas comme un facteur influençant l'évolution de l'alcalinité carbonatée.

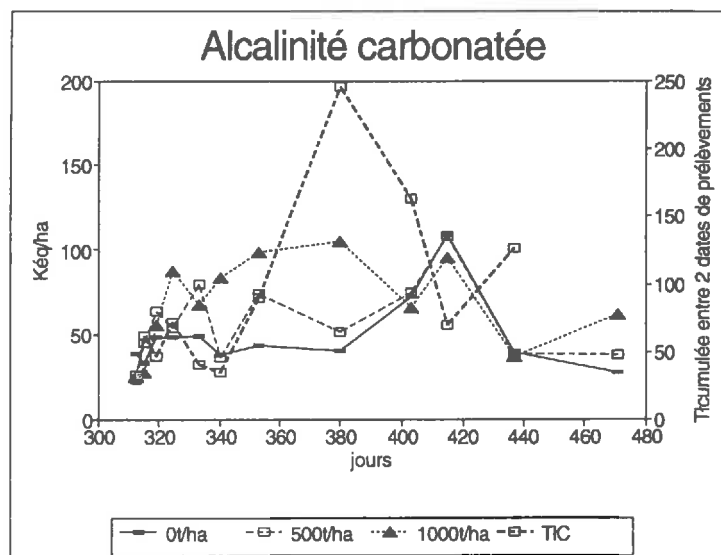


Figure 24 - Alcalinité carbonatée sous l'influence de la température du sol

L'alcalinité non carbonatée:

Comme précédemment, la température de surface du sol est cumulée entre deux dates de mesures. L'analyse de la figure 25 met en évidence une relation entre l'évolution de l'alcalinité non carbonatée ou production d'acides organiques faibles et la température. En effet,

au stock les plus élevés en alcalinité non carbonatés, correspond la température cumulée la plus importante. Cette évolution est normale, en effet lorsque la température est élevée, le mécanisme de putréfaction s'accélère, d'où l'apparition d'acides organiques faibles en plus grande quantité.

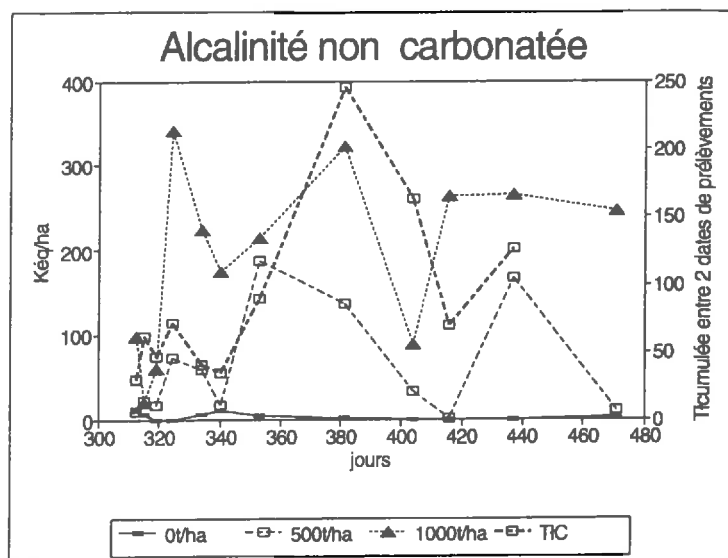


Figure 25 - Alcalinité carbonatée sous l'influence de l'humidité du sol

III Carbone organique soluble

Le carbone organique soluble (annexe IV) a été analysé uniquement à partir des solutions extraites du sol par les bougies poreuses. En effet, lorsqu'on effectue une extraction de la solution du sol par dilution du sol dans de l'eau déminéralisée ou une solution de sulfate de potassium, on a tendance à privilégier que l'extraction de certains types de molécules organiques, alors que l'extraction par bougies poreuses nous donne directement la solution du sol sans grande modification pour ces éléments là.

Pour notre étude, nous avons analysé uniquement les résultats pour la profondeur 90 cm, seule profondeur où le dispositif "bougies poreuses" a fonctionné de façon continu.

Evolution au cours du temps:

Le traitement 0t/ha présente des quantités très faibles de carbone organique soluble qui sont cohérentes avec ce que l'on trouve couramment dans un sol.

Pour les traitements 500 et 1000 t/ha, 10 jours après l'épandage de pommes la concentration en carbone organique soluble augmente dans la solution du sol, croît jusqu'au 10 janvier 1996 (375 j.). Pour le traitement 1000 t/ha où nous disposons de données jusqu'au 16

avril 1996, on observe qu'à partir du 375 jour la concentration de carbone organique oscille autour d'une valeur moyenne de 2500 mg/l.

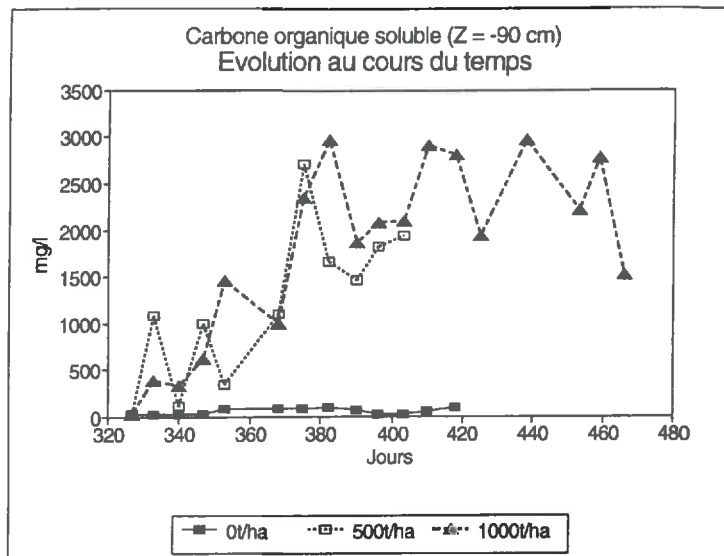


Figure 26 - Evolution au cours du temps
du carbone organique soluble

Relation avec l'alcalinité non carbonatée:

Nous avons comparé l'évolution au cours du temps de la concentration en carbone organique de la solution du sol estimé à 90 cm de profondeur, avec le stock d'alcalinité non carbonatée sur l'horizon 0-90 cm.

→ *Traitement 0 t/ha* : l'évolution des deux variables en fonction du temps est parfaitement cohérente (figure 27): traces d'alcalinité non carbonatée et de carbone organique soluble.

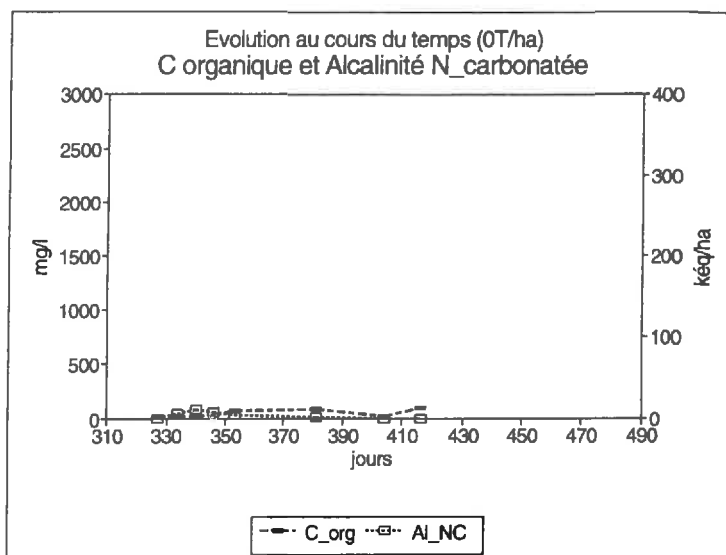


Figure 27 - Traitement 0 t/ha: C organique et Alcalinité N-carbonatée

→ *Traitement 500 t/ha* : Nous n'observons pas de relation entre les deux variables (figure 28).

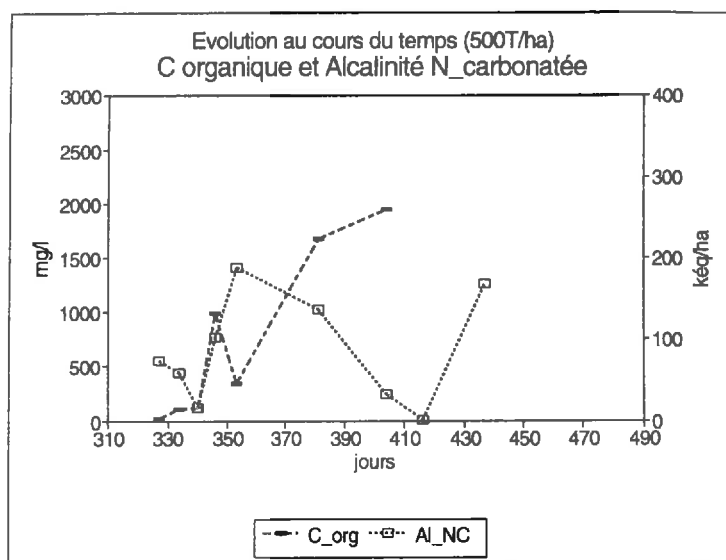


Figure 28 - Traitement 500 t/ha: C organique et Alcalinité N-carbonatée

→ *Traitement 1000 t/ha* : L'évolution des deux variables est parfaitement cohérente à partir du 6 décembre 1995, et cela jusqu'à la fin de l'étude.

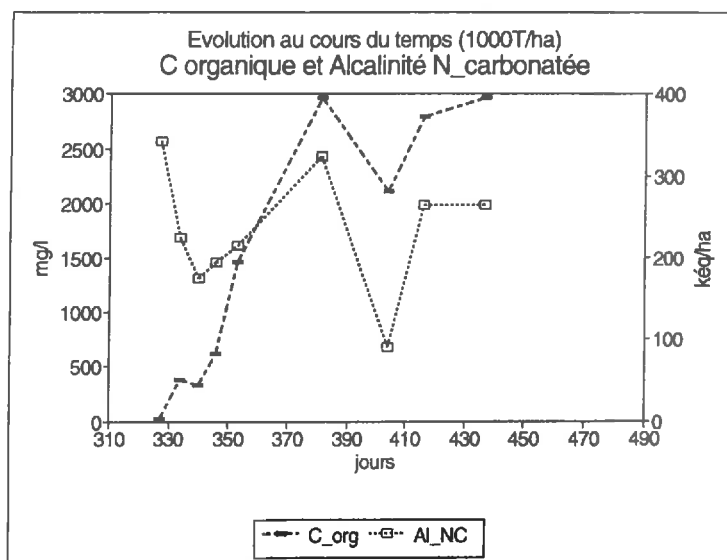


Figure 29 - Traitement 1000 t/ha: C organique et Alcalinité N-carbonatée

CONCLUSION

Cette étude a été principalement axée sur l'estimation de l'alcalinité carbonatée et non carbonatée de la solution du sol.

Nous avons estimé la précision de la méthode de dosage en établissant, dans nos conditions de mesures, la limite de détection, et nous avons montré qu'au delà de $50\mu\text{eq/l}$, la validité des résultats était fortement compromise.

L'alcalinité a été estimée au cours du temps pour trois épandages de pommes à la parcelle 0 t/ha (témoin), 500 t/ha et 1000 t/ha.

L'alcalinité non carbonatée est uniquement présente dans les solutions du sol des traitements 500 t/ha et 1000 t/ha, ce qui permet d'affirmer qu'il a pour origine les acides organiques faibles. Cette alcalinité non carbonatée se déplace, au cours du temps, en profondeur, poussée par les apports d'eau météorique. Au cours du temps, le stock croît en relation avec l'humidité du sol, mais aussi avec la température à la surface du sol qui conditionne le développement de la population microbienne du sol.

L'alcalinité carbonatée est plus importante pour les traitements 500 t/ha et 1000 t/ha, car l'activité microbienne consomme l'oxygène, et, fabrique le dioxyde de carbone qui contribue à un abaissement du pH. Nous passons donc d'un milieu alcalin à un milieu légèrement acide, d'où accroissement de la dissolution des carbonates.

L'analyse du Carbone organique soluble n'a pu qu'être partielle, car nous n'avons disposé, de façon, que de solution du sol à 90 cm pour les traitements 500 t/ha et 1000 t/ha. La seule relation que nous ayons dégagée, a été pour le traitement 1000 t/ha entre la quantité d'alcalinité non carbonatée et le Carbone organique soluble.

Cette étude n'est que partielle, il serait intéressant d'analyser d'autres relations avec d'autres éléments, tels que le Ca et le Mg pour l'alcalinité carbonatée, ou le Mn et le Fe pour l'alcalinité non carbonatée.

Ce stage m'a permis de comprendre que la chimie est un outil qui peut être utilisé dans de nombreuses disciplines pour étudier des mécanismes chimiques ou/et physico-chimiques. J'ai pu à cette occasion étendre mes connaissances au domaine de l'agronomie et de la physique du sol.

LISTE DES TABLEAUX

	<i>pages</i>
Tableau 1 - Dénombrement des plantules et estimation de leur humidité	17
Tableau 2 - Composition du sol	18
Tableau 3 - Calendrier de prélèvements du sol	20
Tableau 4 - Calendrier de prélèvements de la solution par bougies poreuses	20
Tableau 5 - Valeur d'encadrements du pH	26
Tableau 6 - Détermination des micro-équivalents	27
Tableau 7 - Détermination des titres des solutions synthétiques	30
Tableau 8 - Reproductibilité de NaHCO_3	30
Tableau 9 - Reproductibilité de NaCH_3COO	31
Tableau 10 - Coefficient de variation et Ecart à la valeur vraie pour les différentes alcalinités	32
Tableau 11 - Résultats tenant compte de la dilution des 100 ml (Alcalinité non-carbonatée)	35
Tableau 12 - Résultats ne tenant pas compte de la dilution des 100 ml (Alcalinité non-carbonatée)	35
Tableau 13 - Résultats tenant compte de la dilution des 100 ml (Alcalinité carbonatée)	36
Tableau 14 - Résultats ne tenant pas compte de la dilution des 100 ml (Alcalinité carbonatée)	36
Tableau 15 - Températures moyennes mensuelles du sol	40

LISTE DES FIGURES

	<i>pages</i>
Figure 0 - Organisation générale de l'INRA	8
Figure 1 - Implantation de l'INRA	9
Figure 2 - Les trois phases du sol	10
Figure 3 - Schéma de la parcelle des Vignières	16
Figure 4 - Fonction de GRAN	24
Figure 5 - Coefficient de variation et Ecart à la valeur vraie pour alcalinité carbonatée	32
Figure 6 - Coefficient de variation et Ecart à la valeur vraie pour alcalinité non carbonatée	33
Figure 7 - Coefficient de variation et Ecart à la valeur vraie pour alcalinité totale	33
Figure 8 - Densité du sol en place	40
Figure 9 - Pluviométrie de novembre 1995 à mars 1996	41
Figure 10 - Degré de saturation du sol pour l'horizon 0-30 cm	42
Figure 11 - Degré de saturation du sol pour l'horizon 30-60 cm	43
Figure 12 - Degré de saturation du sol pour l'horizon 60-90 cm	44
Figure 13 - Degré de saturation du sol pour l'horizon 0-90 cm	44
Figure 14 - Alcalinité carbonatée 0 t/ha sous l'influence du temps et de la profondeur	45
Figure 15 - Alcalinité carbonatée 500 t/ha sous l'influence du temps et de la profondeur	46
Figure 16 - Alcalinité carbonatée 1000 t/ha sous l'influence du temps et de la profondeur	46
Figure 17 - Alcalinité N-carbonatée 500 t/ha sous l'influence du temps et de la profondeur	47

Figure 18 - Alcalinité N-carbonatée 1000 t/ha sous l'influence du temps et de la profondeur	48
Figures 19 et 20- Alcalinité carbonatée sous l'influence de l'humidité du sol	49
Figure 21 - Alcalinité carbonatée sous l'influence de l'humidité du sol	50
Figures 22 et 23 - Alcalinité non carbonatée sous l'influence de l'humidité du sol	51
Figure 24 - Alcalinité carbonatée sous l'influence de la température du sol	51
Figure 25 - Alcalinité carbonatée sous l'influence de l'humidité du sol	52
Figure 26 - Evolution au cours du temps du carbone organique soluble	53
Figure 27 - Traitement 0 t/ha: C organique et Alcalinité N-carbonatée	54
Figure 28 - Traitement 500 t/ha: Corganique et Alcalinité N-carbonatée	54
Figure 29 - Traitement 1000 t/ha: C organique et Alcalinité N-carbonatée	55

BIBLIOGRAPHIE

SERIGNAN P.(1993) - Etude d'une technique de dosage de l'alcalinité. Ecole Nationale de Chimie de Montpellier.

MADEC J.M. (1996) - Evolution de l'alcalinité d'une solution de sol au cours du temps. I.U.T. de Marseille.

ANNEXES

ANNEXE I

EXEMPLE DE CALCUL D'UN DOSAGE

Echantillon : 8 carb

V0 = volume de l'échantillon

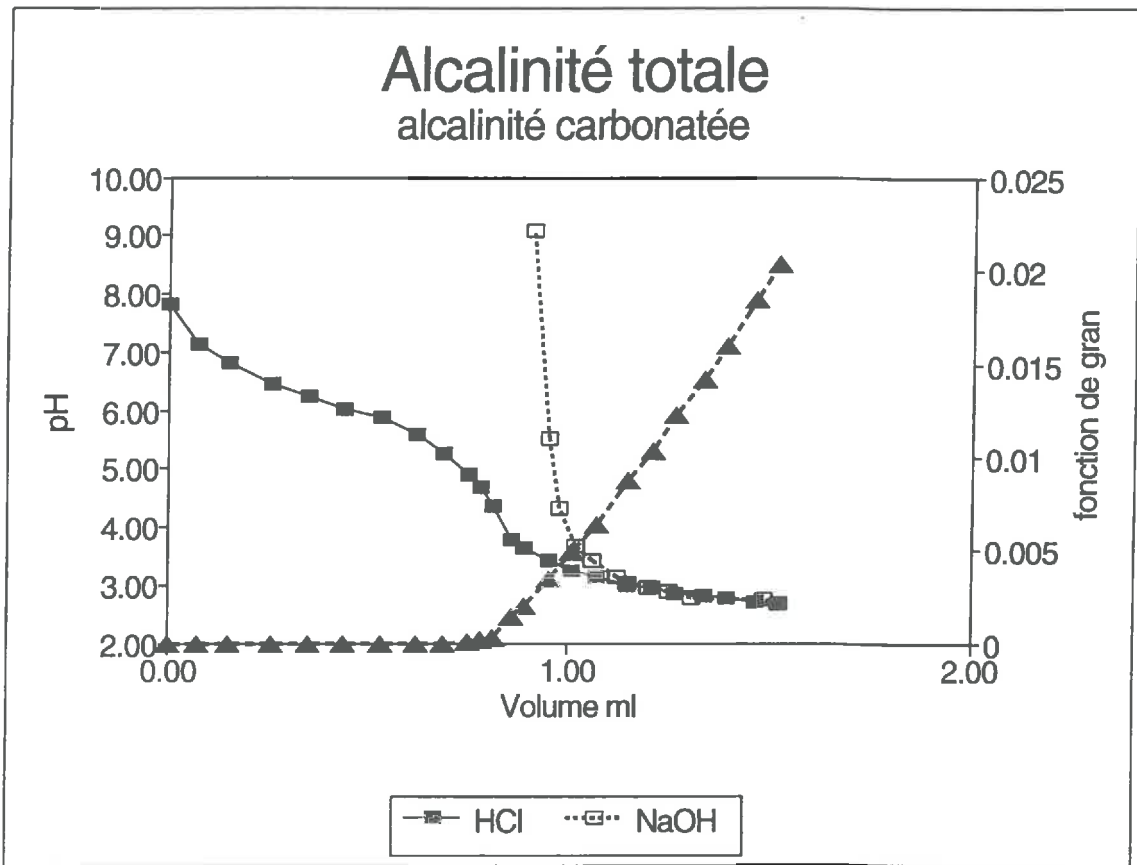
Va	pH ₁	pH ₂	Vb	h=10 ^{-pH}	F_Gran	h*(Va+Vb)
0	7.84			1.45E-08	1.16E-07	
0.07	7.14			7.24E-08	5.85E-07	
0.15	6.82			1.51E-07	1.23E-06	
0.26	6.46			3.47E-07	2.86E-06	
0.35	6.23			5.89E-07	4.92E-06	
0.44	6.04			9.12E-07	7.7E-06	
0.53	5.86			1.38E-06	1.18E-05	
0.62	5.59			2.57E-06	2.22E-05	
0.69	5.28			5.25E-06	4.56E-05	
0.75	4.92			1.2E-05	0.000105	
0.78	4.69			2.04E-05	0.000179	
0.81	4.37			4.27E-05	0.000376	
0.86	3.8			0.000158	0.001404	
0.89	3.65			0.000224	0.00199	
0.95	3.42			0.00038	0.003403	
1.01	3.26			0.00055	0.004951	
1.07	3.15			0.000708	0.006421	
1.15	3.02			0.000955	0.008738	
1.21	2.95			0.001122	0.010334	
1.27	2.88			0.001318	0.01222	
1.34	2.82			0.001514	0.014137	
1.4	2.77			0.001698	0.015963	
1.47	2.71			0.00195	0.018465	
1.53	2.67			0.002138	0.020375	
1.53		2.67	0			
1.49		2.73	0.04			
1.31		2.8	0.22			
1.25		2.89	0.28			
1.2		2.97	0.33			
1.15		3.04	0.38			
1.12		3.16	0.41			
1.06		3.42	0.47			
1.02		3.7	0.51			
0.98		4.32	0.55			
0.95		5.53	0.58			
0.9		9.09	0.62			

Résultats	
Second membre	-0.2767
Err std de l'est. de Y	0.002339
R carré	0.99886
Nombre d'observations	10
Degres de liberte	8
Coefficient(s) X	0.331874
Err std du coef.	0.003963

Avec :

- V_a : le volume d'acide versé en ml.
- V_b : le volume de base versé en ml.
- V_{af} : le volume d'acide final en ml.
- (V_{af} - V_b) : le volume final d'acide moins le volume de base versé.
- pH₁ : le pH pour le dosage allé.
- pH₂ : le pH pour le dosage retour.

- Exemple de graphique de ce même dosage:



ANNEXE II

CALCULS STATISTIQUES

A Rappel d'un écart type

L'écart type est donné par la relation :

$$\sigma^2 = \text{Var}(X) = E[(X - E(X))^2]$$

Avec :

σ : écart type.

$\text{Var}(X)$: variance de X.

X : variable aléatoire.

$E(X)$: espérance mathématique (ici, la moyenne des X).

B Rappel d'un coefficient de variation

Le coefficient de variation est donné par la relation :

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100$$

Avec :

CV : coefficient de variation en pourcentage.

σ : écart type.

\bar{X} : moyenne de X.

C Rappel de l'écart à la valeur vraie

L'écart à la valeur vraie est donnée par la relation :

$$E_{vv} = \left| \frac{V_{\text{estimée}} - V_{\text{théorique}}}{V_{\text{théorique}}} \right| \times 100$$

Avec :

E_{vv} : écart à la valeur vraie en pourcentage.

$V_{\text{estimée}}$: valeur de l'alcalinité estimée.

$V_{\text{théorique}}$: valeur de l'alcalinité théorique.

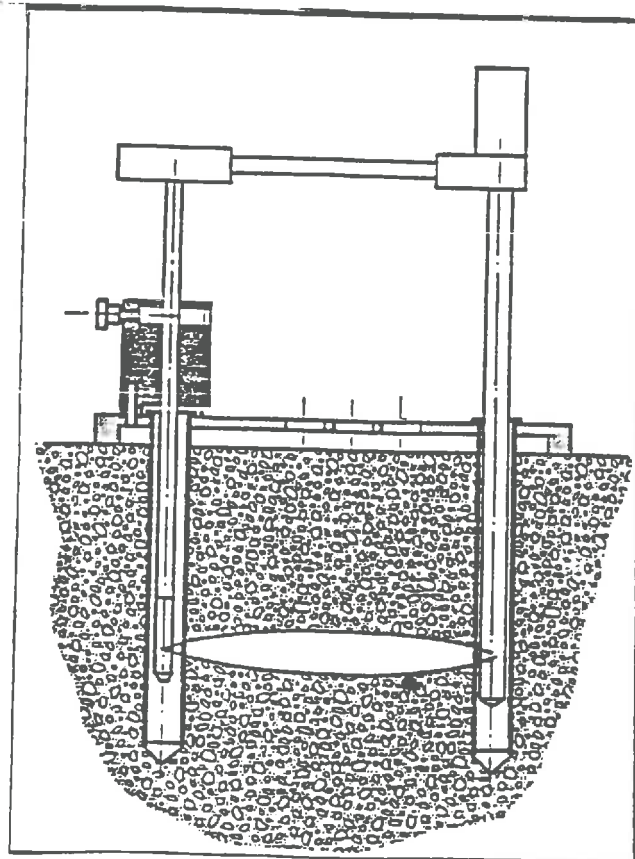
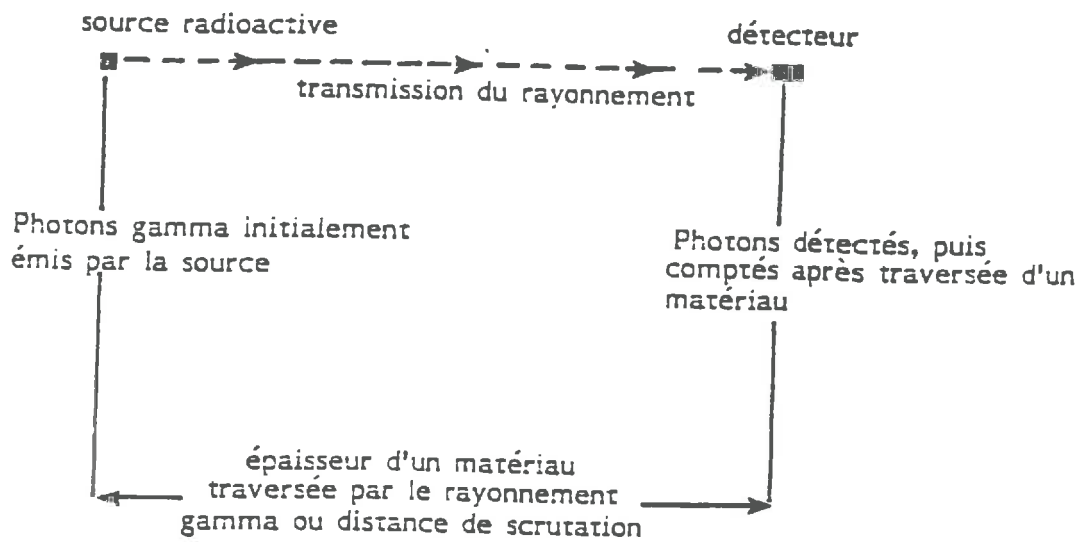
ANNEXE III

Double sonde gammamétrique LPC- INRA

⇒ Principe de la méthode:

Le principe de la méthode consiste à déplacer conjointement, dans le sol dont on veut connaître la densité, une source radioactive et un détecteur séparés par une épaisseur de sol connue.

Le schéma suivant expose les phénomènes :



ANNEXE IV

CARBONE ORGANIQUE SOLUBLE

A- Principe de l'appareil

Le principe de cet appareil est basé sur un phénomène d'oxydation chimique se réalisant à basse température et déclenché par l'ultra-violet (persulfate-UV).

Pour l'étude de l'épandage des pommes, les mesures effectuées sur le carbone organique soluble ont été réalisées à l'INRA Agronomie de BORDEAUX. Ces analyses ont été faites sur un appareil Dohrman DC-180, avec une sensibilité de 10 ppb.

B- Etalonnage de l'appareil

L'étalonnage de cet appareil se fait à partir d'une solution de biphtalate de potassium suivant une gamme d'étalons de 1000 ,2000 et 4000ppm.

C- Préparation des échantillons

- Sur la solution du sol extraite par bougies poreuses, on effectue une microfiltration à l'aide d'un filtre de 0.45 μm ;
- On stabilise ensuite l'échantillon par l'ajout d'une solution d'azide de sodium (NaN_3) à 30 g/l; pour 30 ml d'échantillon, on ajoute 300 μl d'azide;
- On conserve la solution ainsi obtenue à 4°C jusqu'à l'analyse (3 mois maximum).