

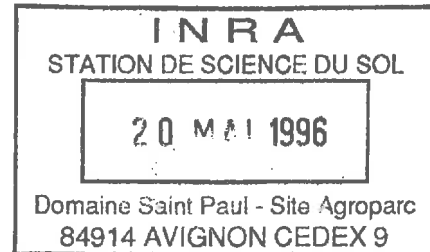
Institut National de la Recherche Agronomique

Unité des sciences du sol

Domaine S' Paul

Site Agroparc

84914 Avignon



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

Responsable de stage
Anne-Marie de Cockborne

12 Février - 19 avril

MADEC Jean-Marc
I.U.T. MARSEILLE - St Jérôme
Département chimie
Promotion 1995 - 1996

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à faire part du plaisir que j'ai eu à effectuer ce stage dans l'unité de Science du sol de l'*INRA*.

Je tiens tout d'abord à remercier Laurent Brukler, directeur de l'unité de Science du sol, de m'avoir accueilli au sein de son service.

Je remercie également Anne Marie de Cockborne, mon maître de stage, pour toute l'attention qu'elle m'a portée et son aide précieuse pour la rédaction de ce stage.

Enfin, un grand merci à Philippe, Ghislain, Olivier, Stéphanie, Johanne, Claude et tout le personnel de l'*INRA* pour leur sympathie et leur bonne humeur qui ont rendu ce stage très agréable.

RESUME

Cette étude a pour but de doser les alcalinités d'une solution de sol ayant reçu un épandage de pommes (aux Vignières, commune de Cavaillon, Vaucluse).

Dans un premier temps l'étude a porté sur la mise au point méthodologique du dosage de l'alcalinité par titrimétrie. Elle s'est faite sur des solutions synthétiques d'acétate de sodium (NaCH_3COO) et d'hydrogène-carbonate (NaHCO_3) de sodium et a permis de tester et déterminer la reproductibilité et la précision du dosage.

Par la suite nous nous sommes intéressés à la solution du sol. Trois traitements ont été envisagés ; le témoin à 0 t/ha, un apport moyen à 500 t/ha et un apport maximum à 1000 t/ha. Pour les deux parcelles ayant reçu des pommes, on observe, qu'in situ, le pH a évolué au cours du temps. On passe d'un milieu calcaire à un milieu légèrement acide dans l'horizon 0-50 cm. Alors que dans le même temps, le système passe d'un état oxydant à un état réducteur. Parallèlement à cela, il y a une apparition d'acides organiques faibles (alcalinité non carbonatée) qui migrent en profondeur. Alors que l'accroissement de l'alcalinité carbonatée est lié à la formation de CO_2 qui dissout les carbonates. Ces fluctuations sont fonctions des trois paramètres : temps, température et degré de saturation en eau du sol.

Mots clés : alcalinité carbonatée, non carbonatée, totale, dosage, fonction de *GRAN*, milli-équivalents.

SOMMAIRE

	<i>pages</i>
Introduction	4
Chapitre I	5
L'Institut National de la Recherche Agronomique (I.N.R.A.)	
I Présentation de l'INRA	6
Le domaine S ^t Maurice	6
Le domaine S ^t Paul	7
II L'unité des sciences du sol	7
Chapitre II	9
Rappels théoriques	
I Définitions	10
1-1 Le sol	11
1-2 L'humidité pondérale	11
1-3 Le milli-équivalent	11
1-4 La normalité	11
II Théorie de l'alcalinité	11
2-1 Définitions	11
2-1-1 D'un acide et d'une base	11
2-1-2 Du pH	12
2-2 Alcalinité	12
2-2-1 Définition	12
2-2-2 Alcalinité carbonatée	13
2-2-3 Alcalinité non carbonatée	13
2-2-4 Propriétés fondamentales de l'alcalinité	13
2-2-5 Espèces majoritaires en fonction du pH	14
III Principe de la fonction de <i>GRAN</i>	15
IV Rappels sur les oxydo-réductions	17

Chapitre III 18

Dispositif expérimental et méthodes de mesures

I Dispositif expérimental de terrain	19
1-1 Schéma du dispositif	19
1-2 Composition du sol	20
II Extraction de la solution du sol	20
2-1 Calendrier de prélèvements	21
2-2 Organisation de l'échantillon de sol prélevé	21
2-3 Extraction de la solution du sol	22
III Dosage de l'alcalinité	22
3-1 Principe de dosage	22
3-2 Mode opératoire	22
3-3 Calculs	23
3-3-1 Humidité pondérale	23
3-3-2 Alcalinité	23
3-3-2-1 Calculs	23
3-3-2-2 Applications numériques	25
3-3-3 Application à un échantillon de sol	26

Chapitre IV 28

Mise au point méthodologique du dosage de l'alcalinité

I Problèmes pouvant être rencontrés lors de l'analyse des courbes de titration	29
1-1 Courbe allée de titration	29
1-2 Courbe en retour de la titration	30
II Reproductibilité du dosage de l'alcalinité	30
2-1 Détermination du titre exact des solutions synthétiques	31
2-2 Reproductibilité	31
III Limite de détection en présence des deux alcalinités	32
IV Conclusion partielle	35

Chapitre V 36

Présentation des résultats

I Evolution du milieu au cours du temps	37
---	----

1-1 Evolution du pH au cours du temps et de la profondeur	37
1-2 Evolution du potentiel d'oxydo-réduction au cours du temps et de la profondeur	38
1-3 Etat de saturation du sol	39
1-4 Discussion	40
II Evolution de l'alcalinité	40
2-1 L'alcalinité non carbonatée	40
2-2 L'alcalinité carbonatée	41
III Les paramètres : température, temps et degré de saturation en eau du sol	42
3-1 Influence du degré de saturation du sol sur la quantité en alcalinité non carbonatée	42
3-2 Influence de la température sur la quantité en alcalinité non carbonatée	43
IV Conclusion partielle	44
Conclusion	45
Liste des tableaux	46
Liste des figures	47
Bibliographie	48
Annexes	

INTRODUCTION

La filière fruits et légumes est soumise à de fortes fluctuations annuelles, tant en ce qui concerne la production que la commercialisation, ce qui conduit à la mise en place de mesures tendant à régulariser les marchés. Dans le cas des pommes, la part représentée par les retraits est importante. Pour l'année 1994-1995, cette quantité s'est élevée à 124 910 tonnes pour la région P.A.C.A., dont 20 000 tonnes en provenance du terroir de Cavaillon. Une grande partie de ces retraits est 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.

Or, l'apport d'une source carbonée engendrant des produits organiques fermentescibles est bien souvent à l'origine de réactions en chaîne qui peuvent avoir des conséquences néfastes sur l'environnement. En effet, les acides organiques faibles formés au cours de l'évolution de la fermentation, vont contribuer à la dissolution et la complexation de métaux comme le fer et le manganèse. Ces éléments considérés comme toxiques lorsque leur taux atteint 0.05 mg/l pour le manganèse et 0.20 mg/l pour le fer peuvent être entraînés par lessivage vers la nappe lors de fortes pluies.

A la demande des organismes de la profession agricole, l'INRA - Unité de Science du sol d'Avignon, étudie les conséquences sur l'environnement de tels épandages en maximisant les doses d'apport. Ils se sont intéressés à l'aspect physique et géochimique du milieu sol.

Le travail qui m'a été confié s'insère donc dans ce programme de recherche, où j'ai été plus particulièrement chargé de suivre l'évolution de l'alcalinité non carbonatée (formation d'acides organiques faibles) et carbonatée de la solution du sol.

CHAPITRE I

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

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, cette année l'INRA fêtera dans toute la France au mois de juin le 50^{dème} anniversaire de sa création.

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 millions 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 français, 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 (Avignon),
- un cite en Avignon sur l'avenue Vivaldi.
- un domaine expérimental à St Marcel les Valence,
- un autre à Alénios,
- Bornes les Mimosas s'occupe de la foret,
- 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

Elle 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.

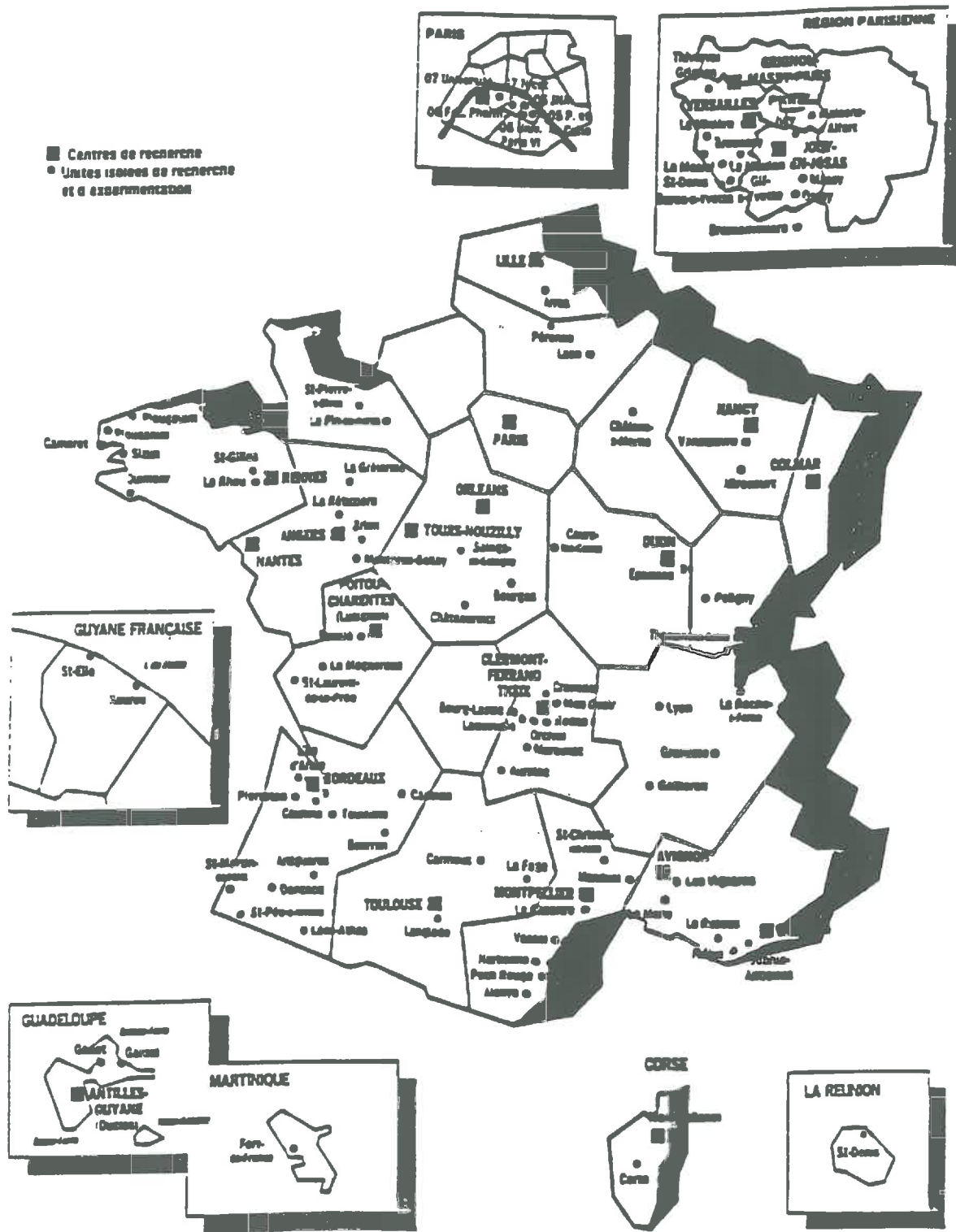


Figure n°0 : Implantations de l'INRA.

CHAPITRE II

RAPPELS THEORIQUES

Chapitre II

Rappels théoriques

I Définitions

1-1 Le sol

Il se décompose en trois phases (figure 1) :

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

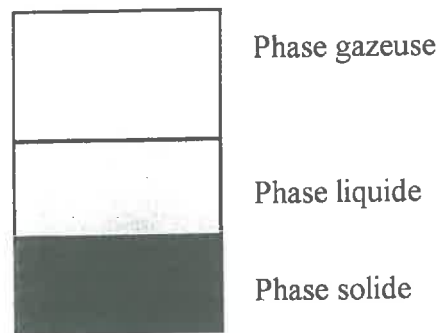


Figure 1 - Les trois phases du sol.

La phase gazeuse située dans l'espace vide du sol, se compose essentiellement d'air de l'atmosphère (azote, dioxyde de carbone, oxygène, ...), et de vapeurs d'eau.

La phase liquide est la solution du sol où sont dissous tous les éléments solubles dans l'eau dont le nitrate, chlorure, potassium, sodium, ...

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

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

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 :

$$H_{pd} = \frac{M_{H_2O}}{M_{soid}} \times 100 \quad (1)$$

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 :

$$c = \frac{n}{v} \quad \text{avec} \quad n = \frac{m}{M} \quad (2) \text{ et } (3)$$

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 :

$$\text{pH} = - \log a_{\text{H}^+} \quad (4)$$

a_{H^+} : activité des protons

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

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \times [\text{H}^+] \quad (5)$$

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

On peut donc écrire grâce aux relations (4) et (5) l'équation :

$$\text{pH} = - \log (\gamma_{\text{H}^+} \times [\text{H}^+]) \quad (6)$$

Mais dans le cas de solutions diluées le coefficient d'activité des protons peut être considéré comme égal à 1, l'équation (6) devient alors égale à :

$$\text{pH} = - \log [\text{H}^+] \quad (7)$$

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 :

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HBO}_3^-] + [\text{BO}_3^{3-}] + \dots + [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (8)$$

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 (CO_3).

La relation (8) devient alors :

$$\text{Alc}_c = \text{HCO}_3^- + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{NaHCO}_3 + 2\text{CaCO}_3 + \text{NaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + \dots \quad (9)$$

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 (8) devient alors :

$$\text{Alc}_{nc} = [\text{H}_2\text{PO}_2^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{BO}_3^-] + [\text{HBO}_3^{2-}] + [\text{BO}_3^{3-}] + \dots \quad (10)$$

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

La relation (8) combinée avec l'équation d'électroneutralité de la solution donne l'équation :

$$[\text{Alc}] = ([\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Mg}^{++}] + 2[\text{Ca}^{++}]) - ([\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{--}]) \quad (11)$$

Cette équation montre que l'alcalinité est invariante lorsque :

- un sel d'acide ou de base forte est dissout ou précipité,

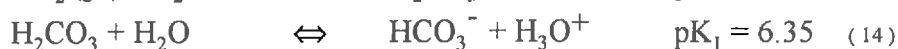
- la pression et température varient,
- le pH varie,
- du CO₂ est dissout ou dégazé.

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 :

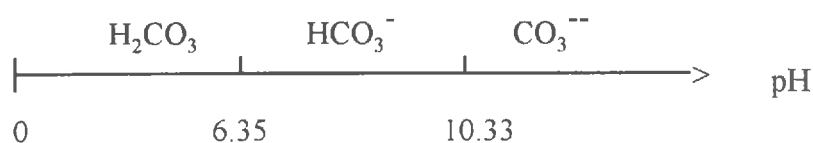


$$\text{pK}_2 = 10.33$$

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 (6), on peut déterminer les espèces majoritaires tout en simplifiant cette même équation :

$$- \text{pH} < 4.35$$

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

L'équation (10) devient alors :

$$[\text{Alc}] = - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (15)$$

- 4.35 < pH < 8.33

L'espèce majoritaire est HCO_3^- , et nous sommes à pH neutre donc les ions OH^- et H_3O^+ sont négligeables, on a donc pour l'équation (10) :

$$[\text{Alc}] = [\text{HCO}_3^-] \quad (16)$$

- 8.33 < pH < 12.33

Les espèces majoritaires étant HCO_3^- , CO_3^{--} et OH^- , ce qui implique pour l'équation (10) :

$$[\text{Alc}] = [\text{CO}_3^{--}] + [\text{OH}^-] \quad (17)$$

- 12.33 < pH

L'espèce majoritaire est CO_3^{--} .

III Principe de la fonction de GRAN

La détermination du volume équivalent nécessaire à neutraliser l'alcalinité est réalisée grâce à la recherche du point d'inflexion de la courbe de neutralisation d'une monobase, soit de l'alcalinité totale. Mais pour une plus grande précision, il est préférable d'utiliser la fonction de *GRAN*, qui s'avère plus adéquate à la lecture du point d'équivalence, en particulier lorsque nous ne sommes pas en présence d'une monobase et où le point d'inflexion ne coïncide pas avec celui-ci. Cette fonction représente le nombre de protons libres dans le milieu. Ainsi nous tracerons une fonction proportionnelle aux ions H^+ en ordonnée (pH), et le volume d'acide ajouté en abscisse (figure 2). Lorsque tous les ions H^+ ont neutralisé toutes les bases en présence, l'alcalinité s'annule et devient négative, alors la fonction de *GRAN* devient linéaire, et son extrapolation à l'origine nous permet de connaître le volume équivalent de l'alcalinité totale.

La fonction de *GRAN* est régie suivant la relation :

$$\text{Fonction de GRAN} = \text{nombre de protons libres dans le milieu} \quad (18)$$

$$\text{Fonction de GRAN} = V_{\text{solution}} \times [\text{H}^+] \quad (19)$$

La fonction de *GRAN* se calcule comme suit :

$$\text{Fonction de } GRAN = (V_a + V_0) \times 10^{-\text{pH}} \quad (20)$$

avec V_a : volume d'acide ajouté en ml.

V_0 : volume de prise d'essai de l'échantillon en ml.

On effectue alors un ajustement linéaire de type :

$$Y = aX + b \quad (21)$$

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

$$X = V_a$$

a et b sont des paramètres d'ajustement.

On calcule alors le volume équivalent pour $Y = 0$

à savoir, $V_{\text{éq}} = \frac{a}{b}$ (22)

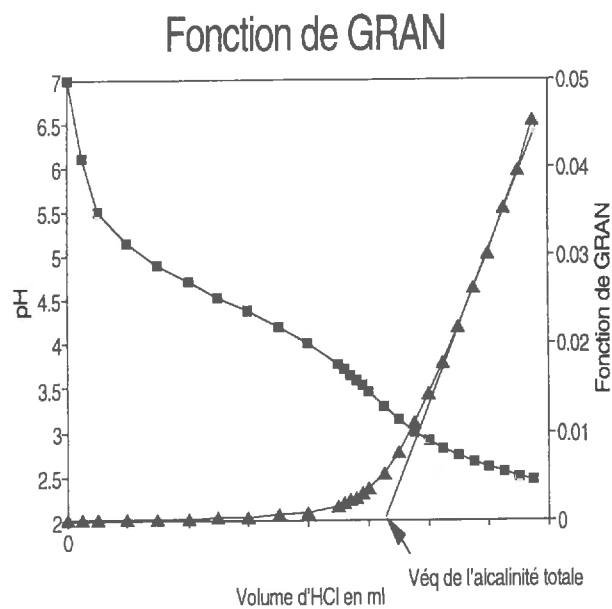


Figure 2 - La fonction de *GRAN*.

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

IV Rappels sur les oxydo-réductions

↳ *Definition*

Une réaction d'oxydo-réduction est un transfert d'électrons, elle se fait entre un donneur, le réducteur et un accepteur, l'oxydant :



Red_1 représente le réducteur et Ox_1 l'oxydant conjugué. L'ensemble Red_1/Ox_1 est un couple redox. Red_1 ne cédera un électron que si une entité est capable de le capter :



Red_2/Ox_2 est un deuxième couple redox et la réaction globale s'écrit :



↳ *Potentiel d'oxydo-réduction*

Si n électrons, e , sont échangés, a un système simple :



correspond le potentiel, d'après la loi de Nernst :

$$\pi = \pi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^a}{[\text{Ox}]^b} \quad (27)$$

En transformant les logarithmes népériens en logarithmes décimaux, l'expression devient :

$$\pi = \pi^0 + \frac{0.058}{n} \log \frac{[\text{Red}]^a}{[\text{Ox}]^b} \quad (28)$$

Avec :

π : différence de potentiel.

π^0 : potentiel normal d'oxydo-réduction.

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

F : le Faraday.

[Red] et [Ox] représentent les activités de l'oxydant et du réducteur.

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODES DE MESURES

Chapitre III

Dispositif expérimental et méthodes 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.

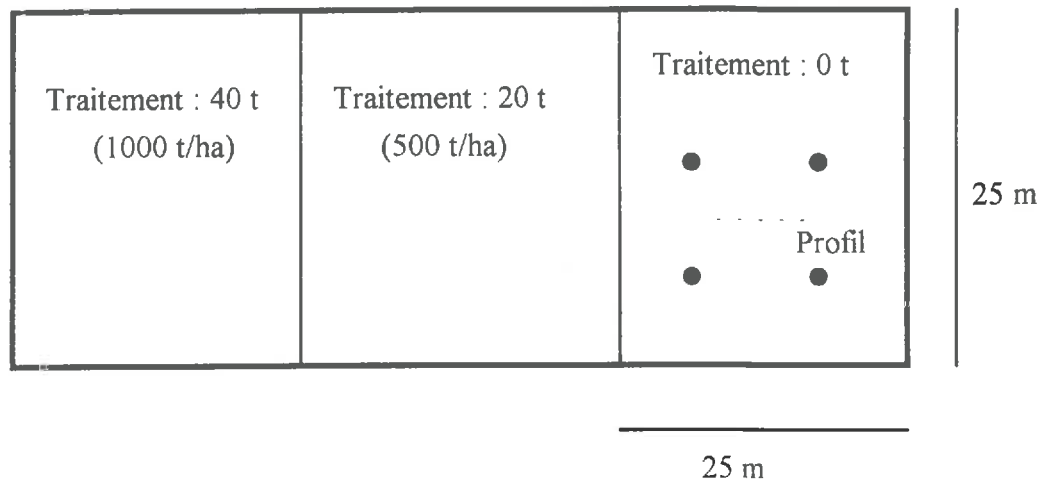
- Parcelle 2

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



- Un profil de sol
- Un profil de capteurs de solution (pas de 15 cm)
- 4 capteurs de solution à 90 cm de profondeur

Figure 3 - Schéma de la parcelle des Vignières.

L'incorporation a eu lieu les 6 et 7 novembre 1995, et par la suite les trois parcelles n'ont reçu aucune culture.

1-2 Composition du sol

Le sol est de texture limoneuse jusqu'à une profondeur d'environ 70 cm, puis devient sableux au delà (tableau 1).

	<i>Horizon 20 - 40 cm</i>	<i>Horizon 70 - 100 cm</i>
Granulométrie du sol	g/kg	g/kg
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 1 - Composition du sol.

Les trois parcelles ont été instrumentées à différentes profondeurs pour le suivi hydrique (teneur en eau du sol, pouvoir de succion), la densité du sol en place, la température, l'extraction de la solution du sol (bougies poreuses), et en surface pour la mesure de données météorologiques (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, donc dans ce qui suit je ne détaillerai que le matériel qui a permis de l'extraire.

II Extraction de la solution du sol

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

↳ Les bougies poreuses. Ce dispositif implanté à différente profondeur permet de prélever la solution du sol toujours au même point durant toute la durée de l'étude. On

applique au système 24 heures avant le prélèvement une dépression d'environ 600 mb. 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).

↳ Les prélèvements de sol s'effectuent à la tarière, c'est une méthode destructive car au cours du temps on ne peut pas revenir au même endroit. Si on effectue un seul profil par traitement, il faut donc étudier au préalable la variabilité spatiale, ou faire l'hypothèse que la parcelle est homogène ou que le phénomène suivi est prépondérant par rapport à la variabilité spatiale. C'est cette dernière hypothèse qui a été retenue.

En début d'étude les prélèvements 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 a été de 15 cm pour l'horizon 0-90 cm.

Lors de ces prélèvements, on réalise les mesures du pH, de la température, du potentiel Eh du sol à chaque niveau.

2-1 Calendrier de prélèvements

Dates	Prélèvements de sol	Capteurs de solution
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	C
06-12-95	pas de 30 cm	C
19-12-95	pas de 30 cm	C
16-01-96	pas de 15 cm	C
08-02-96	pas de 15 cm	
20-02-96	pas de 15 cm	
13-03-96	pas de 15 cm	C

Tableau 2 - Calendrier de prélèvements du sol.

2-2 Organisation de l'échantillon prélevé de sol

- Une partie de ce sol sert pour la mesure de la teneur en eau par la méthode gravimétrique.
- Une autre partie est destinée à l'extraction de la solution du sol.
- Une autre sera séchée à l'air pour le dosage de l'azote total.
- Le restant 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.

Peser environ exactement 100 g de sol humide et ajouter 200 ml d'eau déminéralisée.

Agité mécaniquement durant une heure.

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

- 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,

- le reste, non modifié, est destiné 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.

Le tout sera conservé à 4°C.

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 c'est dans ce cas là qu'on utilisera la fonction de *GRAN* lors des calculs.

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

3° Le dosage en retour par la soude qui 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 mn (à pression de 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 fractions faibles, 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.

L'application du dosage de l'alcalinité est donné en annexe I.

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 :*

$$Hp_d = \frac{(T + M_w) - (T + M_d)}{T + (M_d - T)} \quad (29)$$

↳ *Humidité pondérale par rapport au sol humide :*

$$Hp_d = \frac{(T + M_w) - (T + M_d)}{(T + M_w) - T} \quad (30)$$

3-3-2 Alcalinité

3-3-2-1 Calculs

↳ *L'alcalinité totale*

D'après l'équation de GRAN (équation 20), on a :

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

Cette équation, dans sa partie linéaire, n'est plus liée qu'au volume d'acide (figure 2) et a pour expression :

$$F = aV_a + b$$

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

$$\begin{aligned} \text{soit } F &= 0 \\ \text{alors } V_a &= \frac{b}{a} \end{aligned} \quad (31)$$

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.

$$\text{pH} = f(V_{\text{acide final}} - V_{\text{NaOH}}) \quad (32)$$

↳ *L'alcalinité non carbonatée*

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

$$\text{Alc}_{\text{nc}} = \text{Alc}_t - \text{Alc}_c \quad (33)$$

↳ *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 :

$$C_A V_A = C_B V_B \quad (34)$$

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.

$$\text{soit } C_B = \frac{C_A \times V_A}{V_B} \quad (35)$$

3-3-2-2 Applications numériques

L'exemple donné est une solution contenant :

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

↳ Détermination de l'alcalinité totale

La représentation graphique du dosage est donnée à la figure 2 (page 16). L'expression numérique de l'équation de GRAN dans sa partie linéaire est :

$$\begin{aligned} F &= 0.020037V_a - 0.1411 \\ \text{soit pour } F &= 0 \\ V_{\text{eqAlc}_t} &= 7.04 \text{ ml} \end{aligned} \quad (\text{cf. 31})$$

Le volume équivalent de l'alcalinité totale est donc estimé à 7.04 ml.

↳ Détermination de l'alcalinité carbonatée

La valeur initiale du pH de la solution échantillon était de 8.63.
Le volume final d'acide était de 8.75 ml.

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

<i>pH</i>	<i>V_{base}</i>
6.73	3.5
9.48	3.75

Tableau 3 - Valeurs d'encadrements du pH.

On en déduit la valeur du volume de base ou le volume équivalent qui est alors de 3.67 ml.

$$\begin{aligned} V_{\text{acide final}} - V_{\text{base}} &= V_{\text{eqAlc}_c} \\ \text{soit } V_{\text{eqAlc}_c} &= 8.75 - 3.67 \\ &= 5.08 \text{ ml} \end{aligned} \quad (36)$$

↳ Détermination de l'alcalinité non carbonatée

Par différence, on obtient l'alcalinité non carbonatée :

$$\begin{aligned}
 V_{\text{eqAlc}_{nc}} &= V_{\text{eqAlc}_t} - V_{\text{eqAlc}_c} \\
 \text{soit } V_{\text{eqAlc}_{nc}} &= 7.04 - 5.08 \\
 V_{\text{eqAlc}_{nc}} &= 1.96 \text{ ml}
 \end{aligned}
 \tag{37}$$

↳ *Résultats en milli-équivalents*

D'après l'équation vue précédemment (cf.27), on a :

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

Avec :

- m_{eq} égal à 100, car le concentration de l'acide est à 0.1 N.
- V_B égal à 107 ml, car il y a 100 ml d'eau et 7 ml d'échantillon.

d'où :

Alcalinités	Alcalinité totale	Alcalinité carbonatée	Alcalinité non carbonatée
milli-équivalents	657.94	474.77	183.17

Tableau 4 - Détermination des milli-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 :

$$V_{ss} = M \times H_{p_w}$$
- Le volume total d'extraction, en ml, soit :

$$V_w = V + V_{ss}$$
- V_0 : le volume aliquote de la solution d'extraction.
- C_{Alc_c} : l'alcalinité carbonatée en m_{eq}/l de la solution d'extraction, en ml.
- $C_{\text{Alc}_{nc}}$: l'alcalinité non carbonatée en m_{eq}/l de la solution d'extraction.

La concentration en alcalinité carbonatée en m_{eq} par litre de la solution de sol est :

$$C_{\text{Alc}_c \text{ du sol}} = \frac{C_{\text{Alc}_c} \times V_w}{V_0 \times V_{ss}} \tag{38}$$

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

$$C_{\text{Alc}_{nc} \text{ du sol}} = \frac{C_{\text{Alc}_{nc}} \times V_w}{V_0 \times V_{s_s}} \quad (39)$$

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 :

$$M_s = \gamma_d \times V_p \quad (40)$$

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

$$V_s = \frac{M_s \times H p_d}{\gamma_w} \quad (41)$$

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

$$k_{\text{éq}}/\text{ha} = V_s \times C \quad (42)$$

Avec

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

Chapitre IV

Mise au point méthodologique du dosage de l'alcalinité

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

- L'abaissement de 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.

Cependant cette étude n'a pas pris, de façon approfondie, l'influence de la proportion d'alcalinité carbonatée par rapport à l'alcalinité non carbonatée. C'est ce que nous avons traité dans ce chapitre en reprenant également certains points analysés par SERIGNAN (1993).

I Problèmes pouvant être rencontrés lors de l'analyse des courbes de titration

1-1 Courbe allée de la titration

La droite de la fonction de *GRAN* peut ne pas être parfaitement linéaire et présenter un léger décrochement. Ceci est dû au fait que dans cette deuxième partie sont neutralisées certaines formes particulières d'acides organiques qui ne l'ont pas été dans la première partie de la fonction de *GRAN*. Dans ces conditions, l'ajustement se fera sur les derniers points linéaires (figure 4).

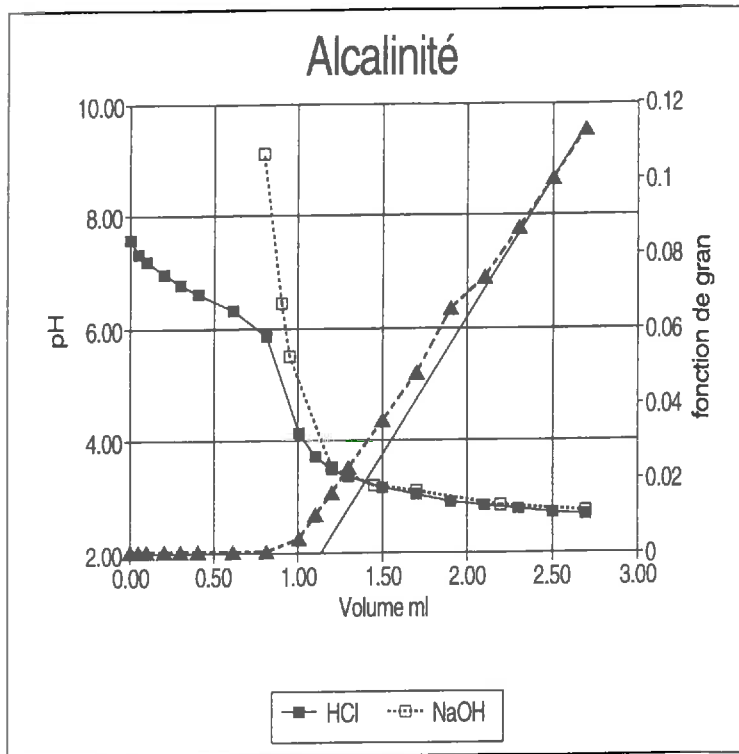


Figure 4 - Problèmes de dosage allé.

1-2 Courbe en retour de la titration

Elle doit être en tous points confondus ou au dessus de la courbe allée. Si cette courbe en retour passe au dessous, trois causes à cela :

- Le titre de la base est plus faible que celui de l'acide, il faudra donc faire une correction.
- Une perte de volume de la solution échantillon lors du dégazage (bullage trop violent).
- Un problème de température de la solution à doser.

Si seule est présente l'alcalinité carbonatée, cette courbe en retour doit coïncider en tous points parfaitement avec la courbe allée jusqu'au point final.

En présence des deux alcalinités, elle doit remonter verticalement au niveau du volume équivalent correspondant à l'alcalinité carbonatée. Si ce n'est pas le cas, à cela quatre causes possibles :

- La soude utilisée est carbonatée.
- L'échantillon a mal été dégazé après le dosage à l'acide.
- Après chaque ajout de NaOH le temps de stabilisation du pH a été insuffisant.
- La solution échantillon est trop ancienne.

Il est possible de corriger l'erreur en estimant le volume équivalent à partir des 2 ou 3 points qui amorcent correctement la montée de la courbe (figure 5).

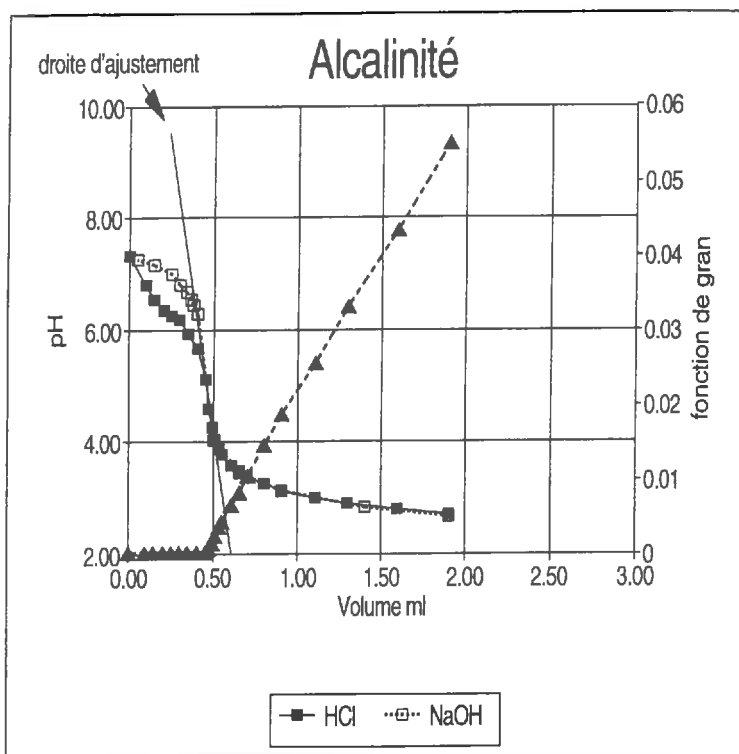


Figure 5 - Problèmes de dosage en retour.

II Reproductibilité du dosage de l'alcalinité

2-1 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 5.

Solutions	Titres théoriques		Titres estimés			
	Molarité	$m_{\text{éq}}/\text{ml}$	Molarité	Ecart type	$m_{\text{éq}}/\text{ml}$	Ecart type
NaHCO_3	0.1	100	0.098	0.0008	98.0	0.8
NaCH_3COO	0.1	100	0.098	0.0006	98.0	0.6

Tableau 5 - Détermination des titres des solutions synthétiques.

2-2 Reproductibilité

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

↳ *En 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
Milli-équivalents	481.18 ± 2.45	477.26 ± 5.49	478.22 ± 3.82
Coefficients de variations (%)	0.51	1.15	0.82

Tableau 6 - Reproductibilité du carbonate.

D'après les coefficients de variation (cf. annexe II), on peut en conclure que la reproductibilité est très 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 (1.15 %), ce qui est logique puisqu'il s'agit d'un dosage par différence ce qui accroît l'incertitude sur la valeur du résultat.

Compte tenu des résultats, on peut se permettre d'effectuer la moyenne des données obtenues au dosage allé et en retour, ce qui donne un coefficient de variation de 0.82 %.

↳ *En absence d'alcalinité carbonatée*

Comme précédemment nous avons 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.

	Alcalinité totale fonction de <i>GRAN</i>
Milli-équivalents	481.18 ± 2.94
Coefficients de variations (%)	0.61

Tableau 7 - Reproductibilité de l'acétate.

Le coefficient de variation (cf. annexe II) est également très faible, on a donc une bonne reproductibilité.

III 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.

Pour ce faire nous avons fait varier les rapports :

$$R_1 = \frac{Alc_{nc}}{Alc_c} \quad \text{et} \quad R_2 = \frac{Alc_c}{Alc_{nc}} \quad \text{de 2.5 à 50.}$$

Dans le premier cas c'est l'alcalinité non carbonatée qui est prédominante, dans l'autre, l'alcalinité carbonatée.

Pour chaque rapport, le dosage a été fait en trois exemplaires ce qui nous a permis d'estimer le coefficient de variation (cf. annexe II). Dans tous les cas nous avons également calculé l'écart à la valeur vraie (cf. annexe II). Les résultats sont donnés aux tableaux 8 et 9.

Rapports R_1	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 (%)
2.5	0.59	4.34	1.0	1.27	0.80	2.19
5	0.62	4.32	0.48	3.14	0.46	3.33
10	1.2	2.67	0.60	2.93	0.49	2.91
25	6.75	13.32	0.89	2.61	0.90	1.92
50	8.36	8.47	0.48	1.82	0.35	1.96

Tableau 8 - Alcalinité non carbonatée dominante.

Rapports R_2	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 (%)
2.5	0.51	1.2	4	4	0.43	0.3
5	0	3.8	0.98	2.0	0.17	2.83
10	0	3.0	3.15	8.0	0.31	2.0
25	0.41	3.20	4.17	20.0	0.20	2.31
50	0.82	3.20	4.08	47.05	0.28	1.76

Tableau 9 - Alcalinité carbonatée dominante.

L'alcalinité dominante présente toujours un coefficient de variation faible (C.V. $\leq 1\%$).

L'alcalinité non carbonatée minoritaire (tableau 9) a un coefficient de variation quasiment constant, quelle que soit la valeur du rapport R_2 (exception faite pour R_2 égal à 5). En revanche le coefficient de variation de l'alcalinité carbonatée minoritaire (tableau 8) croît lorsque le rapport R_1 augmente, et on peut calculer l'expression numérique de la relation :

(C.V. %) = f(R₁) qui donne ;

$$C.V. \% = 0.1807R_1 + 0.1607$$

avec une variance expliquée de 94.7 %.

L'écart à la valeur vraie est plus faible pour l'alcalinité dominante. Pour l'alcalinité minoritaire, l'écart à la valeur vraie est plus faible dans le cas de l'alcalinité carbonatée (maximum à 13.3 %) que dans celui de l'alcalinité non carbonatée (maximum à 47 %). Mais dans ce dernier cas, on a pu établir une relation entre l'écart à la valeur vraie E_{VV} et le rapport R₂ dont la représentation graphique est donnée à la figure 6.

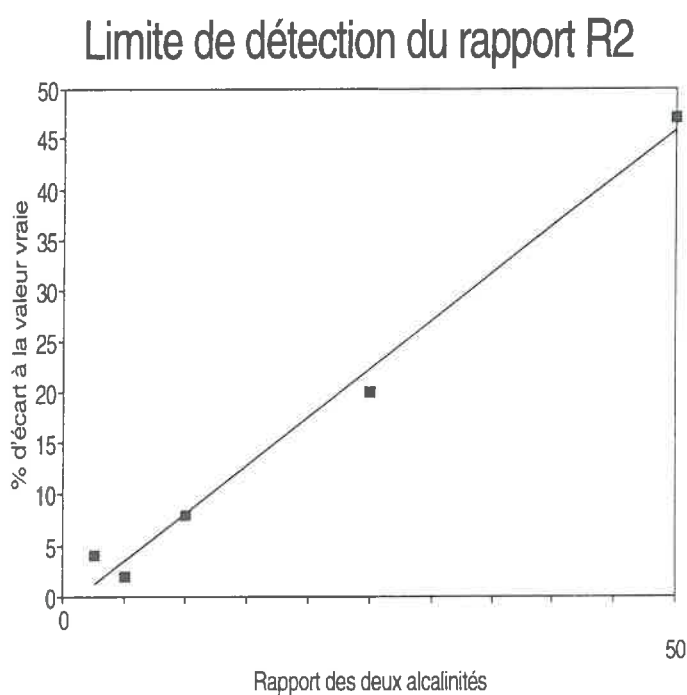


Figure 6 - (E_{VV} %) = f(R₂).

Cette relation linéaire est de la forme :

$$Y = aX + b$$

L'expression numérique est la suivante :

$$E_{VV} = 0.9395R_2 - 1.18$$

Avec une variance expliquée de 98,8 %, ce qui nous permettra pour nos échantillons d'estimer la précision du résultat.

IV Conclusion partielle

On peut en conclure que, quelle que soit l'alcalinité en présence la reproductibilité du dosage a toujours une très bonne précision, ainsi que la limite de détection.

Par contre, les variations de l'écart à la valeur vraie ne sont pas les mêmes selon l'alcalinité dominante. En effet, pour le rapport R_1 , il n'y a pas de corrélation entre l'écart à la valeur vraie et la valeur du rapport, seul le rapport 25 est important, tous les autres sont inférieurs à 9 %.

Pour le rapport R_2 , on a une corrélation entre l'écart à la valeur vraie et la valeur du rapport, on pourra toujours connaître l'ordre de grandeur d'imprécision, pour des valeurs de R_2 comprises entre 2.5 et 50.

CHAPITRE V

PRESENTATION DES RESULTATS

Chapitre V

Présentation des résultats

I Evolution du milieu au cours du temps

Le sol qui a servi de base à l'étude est calcaire. A l'état initial son pH est de 8.5 et le milieu bien aéré est oxydant. Compte-tenu de l'apport d'une source carbonée facilement minéralisable, tel que des pommes, nous avons suivi au cours du temps l'évolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction par des mesures in situ lors des prélèvements de sol. Les données sont représentées aux figures 7 et 8.

1-1 Evolution du pH au cours du temps et en fonction de la profondeur

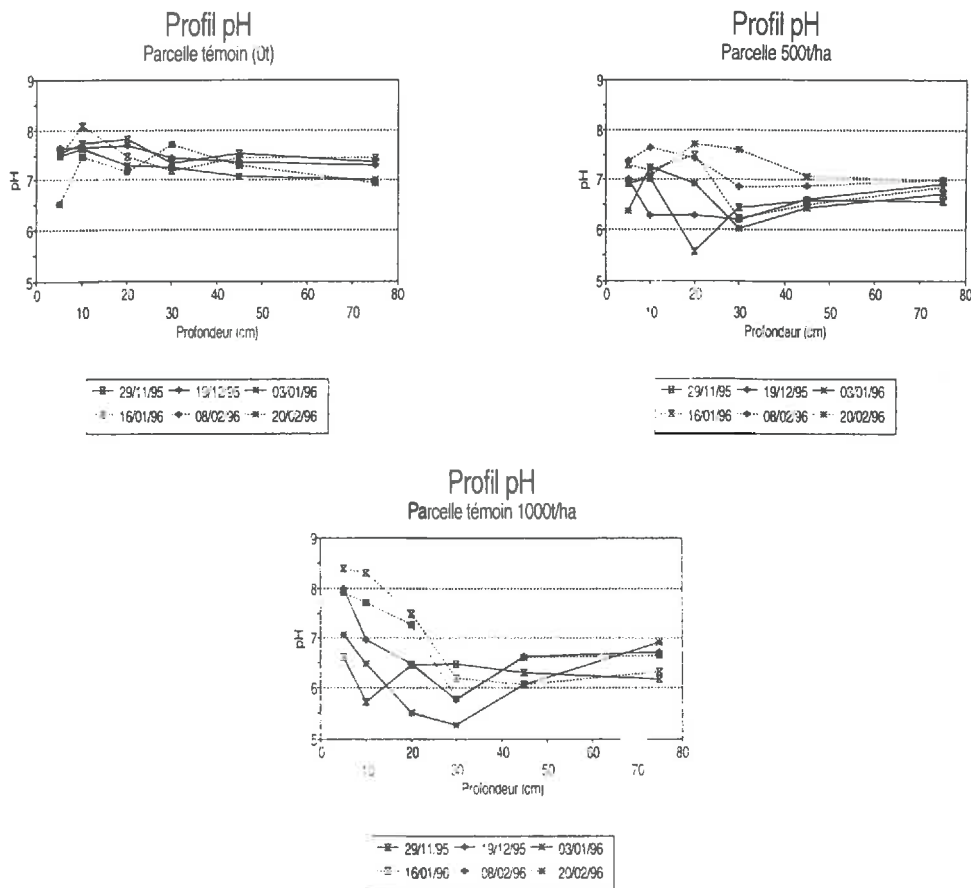


Figure 7 - Evolution du pH au cours du temps et en fonction de la profondeur.

On observe que pour la parcelle n'ayant pas reçu de pommes, le pH pour une date donnée varie peu en fonction de la profondeur, et au cours du temps. L'écart maximal en surface est d'une unité de pH, et d'une demi-unité pour les profondeurs (figure 7).

La parcelle à 500 t/ha de pommes par hectare présente un abaissement du pH au cours du temps dans l'horizon 0-50 cm. Au delà de 50 cm le pH ne varie pas et se trouve identique aux valeurs obtenues pour le 0 t/ha. L'écart maximal de 2.5 unité pH est à la profondeur de 20 cm.

La parcelle à 1000 t/ha connaît un abaissement important du pH dans l'horizon 0-50 cm, avec une variation de 3.5 unité pH. Au delà de 50 cm peu de variation, mais cependant une variation au cours du temps plus importante que pour la parcelle 500t/ha (figure 7).

1-2 Evolution du potentiel d'oxydo-réduction au cours du temps et de la profondeur

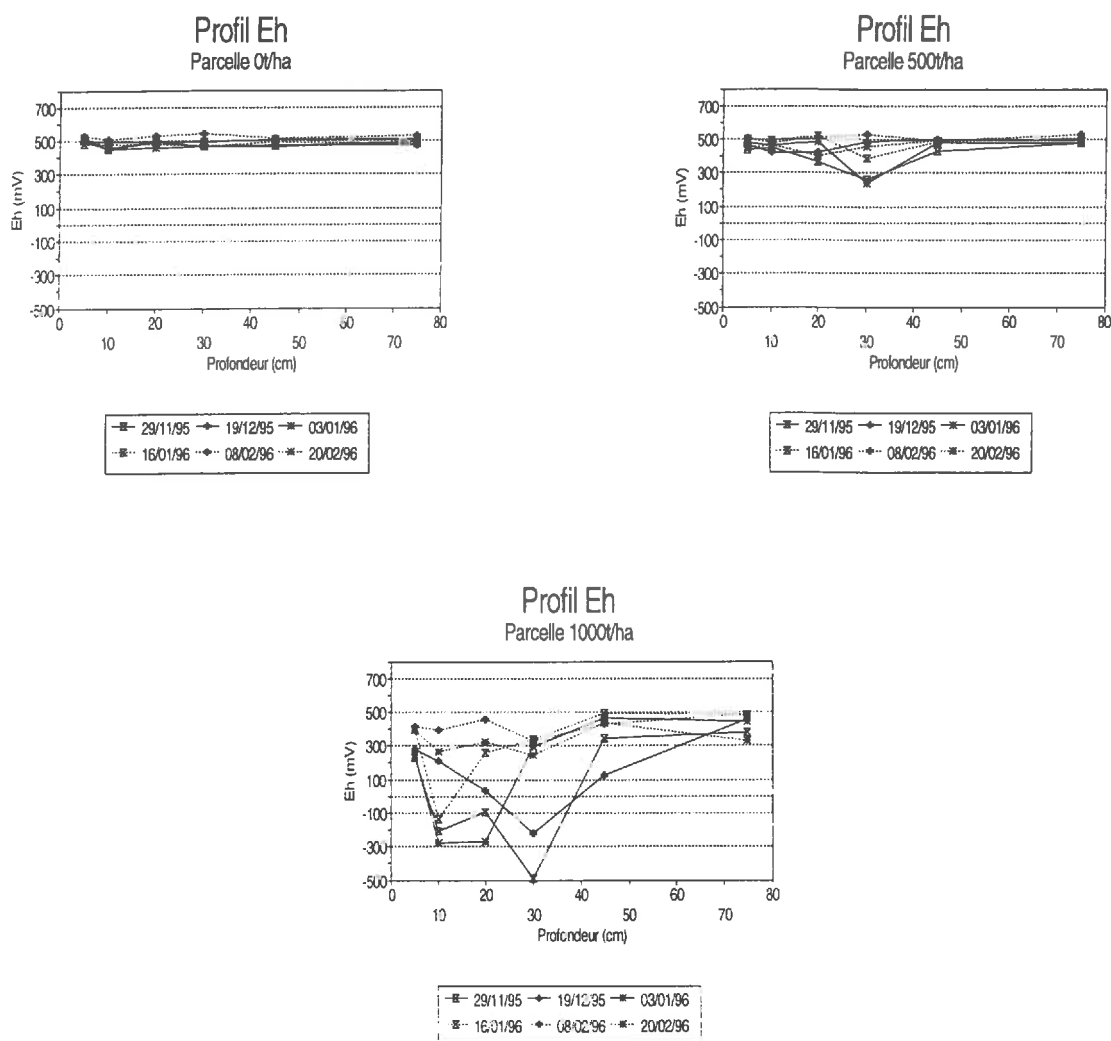


Figure 8 - Evolution du potentiel d'oxydo-réduction au cours du temps et de la profondeur.

Le potentiel d'oxydo-réduction reste constant au cours du temps et en fonction de la profondeur pour la parcelle témoin (0 t/ha).

La parcelle à 500 t/ha présente un maxima de variation à la profondeur de 30 cm. Ceci devant être lié à la profondeur d'enfouissement des pommes qui s'est effectué dans l'horizon 0 à 30 cm. Au delà de 50 cm on se trouve dans les mêmes conditions que la parcelle 0 t/ha. Le milieu reste oxydant puisque la valeur minimale est de 200 mV (figure 8).

Les variations de potentiel d'oxydo-réduction pour la parcelle à 1000 t/ha, comme pour la parcelle 500t/ha, se situent dans l'horizon 0 à 30 cm. A partir du 15-11-95, le milieu devient réducteur et le reste jusqu'au 03-01-96. Au cours du temps, les variations du potentiel d'oxydo-réduction apparaissent en profondeur où nous notons un écart de 200 mV qui n'existe pas dans les autres parcelles.

1-3 L'état de saturation du sol

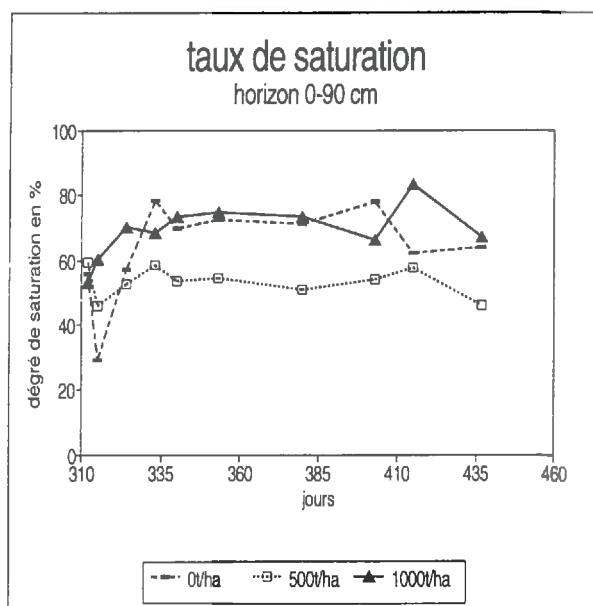


Figure 9 - Taux de saturation sur l'horizon 0-90 cm pour les trois parcelles.

L'estimation du degré de saturation en eau du sol a été faite sur l'horizon 0-90 cm. A l'état initial les trois parcelles présentent des valeurs voisines, mais très rapidement une différence apparaît, qui pour les traitements 0t /ha et 1000t /ha disparaît après le 20 novembre 1995. En revanche, l'écart se maintient pour le traitement 500 t/ha tout au long de l'expérimentation (figure 9). La parcelle de 500 t/ha est beaucoup plus sèche, le degré de saturation oscillant de 45 à 59 %, alors que les deux autres ont des valeurs qui varient, pour la 0t/ha de 56 à 78 %, et pour la 1000 t/ha de 53 à 100 %.

Le rappel de l'estimation du degré de saturation est donné en annexe III.

1-4 Discussion

La présence de pommes, source carbonée facilement minéralisable, a contribué au développement de certains phénomènes qui débouchent sur une production importante de CO_2 . Cette production de CO_2 a pour conséquence d'abaisser le pH. Par ailleurs, le passage d'un milieu oxydant aéré à un milieu réducteur laisse pressentir la formation d'acides organiques qui peuvent engendrer la complexation des métaux lourds à l'état d'oxyde en milieu oxydant.

Le degré de saturation, qui à certains moments avoisine les 100 %, conduit à un milieu asphyxiant, causant la réduction du milieu.

II Evolution de l'alcalinité

L'analyse de l'évolution de l'alcalinité carbonatée et non carbonatée au cours du temps a été effectuée pour les horizons 0-30 cm, 30-60 cm et 60-90 cm, pour les trois traitements.

Les données sont représentées aux figures 10 et 11.

2-1 L'alcalinité non carbonatée

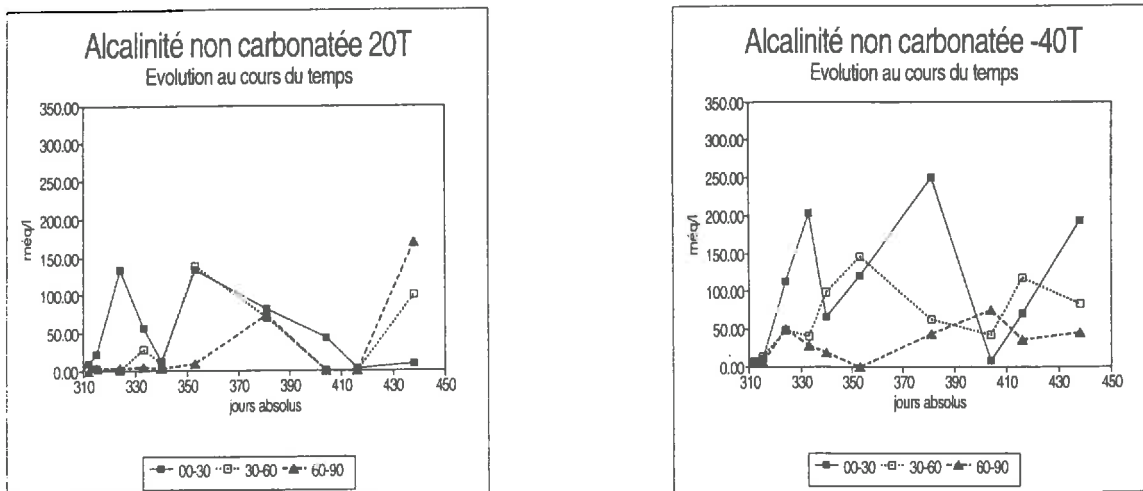


Figure 10 - Evolution de l'alcalinité non carbonatée au cours du temps.

Le sol de la parcelle 0 t/ha ne présente pas d'alcalinité non carbonatée quelle que soit la période ou la profondeur (figure 10). En revanche, les deux autres traitements présentent des quantités d'alcalinité non carbonatée importantes, mais très variables au cours du temps. Ainsi, on observe un maxima le 20 novembre 1995, puis du 19 décembre 1995 au 8 février 1996, et une remonté s'amorce en date du 13 mars 1996 (figure 10).

La représentation graphique de la quantité d'alcalinité non carbonatée en fonction de la profondeur, pour les traitements à 500 t/ha et 1000 t/ha, montre une présence importante de celle-ci, qui au cours du temps se déplace en profondeur, mais avec des évolutions différentes suivant les traitements.

En date du 16-01-96, l'alcalinité non carbonatée pour les deux traitements se situe dans l'horizon 0-45 cm, avec un comportement élevé dans le traitement à 1000 t/ha.

Ainsi au 20-02-96, le traitement 1000 t/ha présente un maxima dans l'horizon 30-45 cm, alors que le traitement à 500 t/ha est quasiment à 0 sur tout le profil (figure 10).

Au 13-03-96 la quantité la plus importante pour les 500 t/ha se situe dans l'horizon 50-90 cm, alors que pour les 1000 t/ha le maxima se situe dans la tranche 0-45 cm, et probablement au-delà de 75 cm, puisque dans les deux cas on observe l'amorce dans l'horizon 75-90 cm.

2-2 L'alcalinité carbonatée

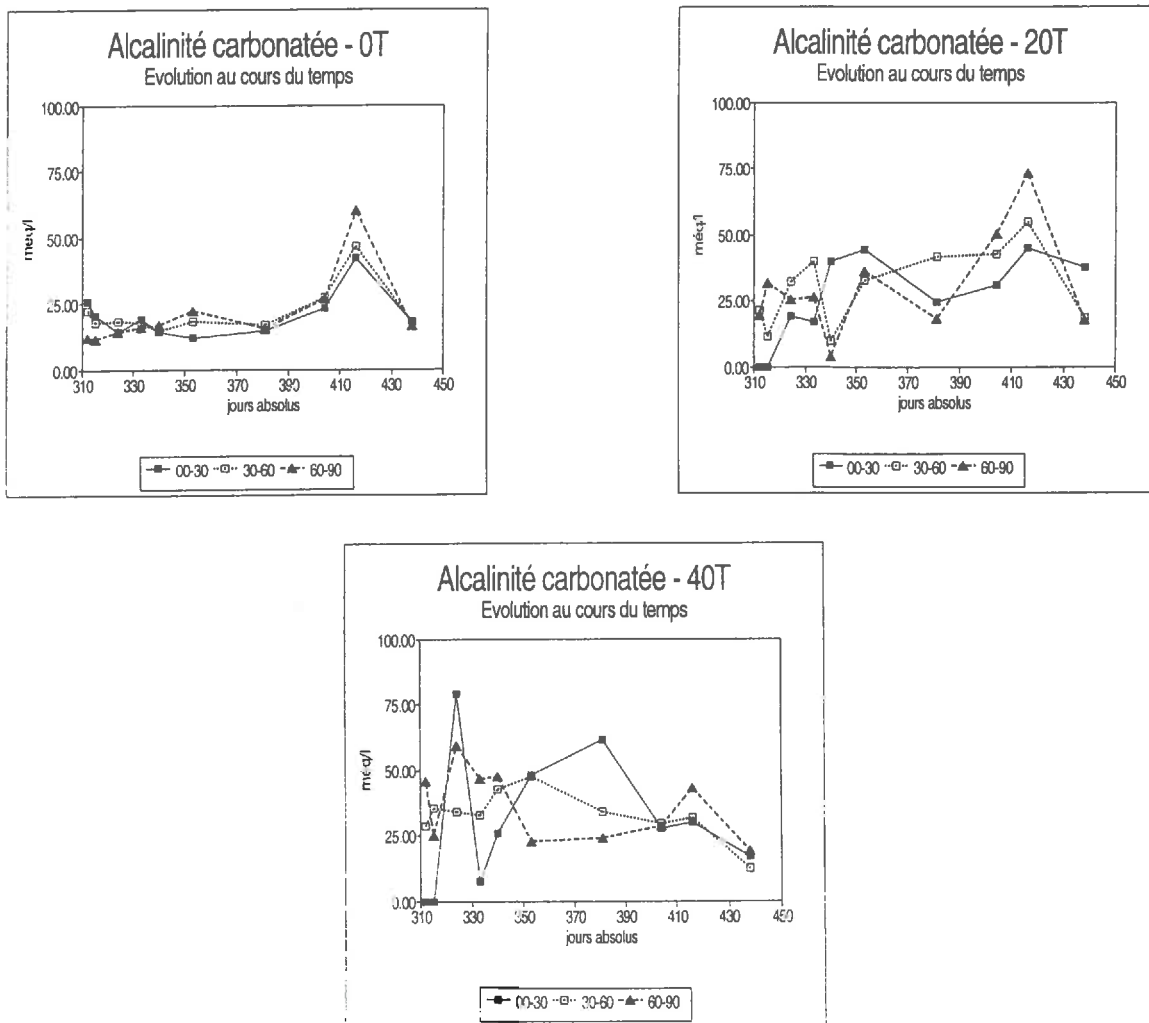


Figure 11 - Evolution de l'alcalinité carbonatée au cours du temps.

On observe la présence d'alcalinité carbonatée pour les trois traitements (figure 11).

La quantité d'alcalinité carbonatée pour le traitement 0 t/ha, est pratiquement constante jusqu'au 8 février 1996 et peu variable d'un horizon à l'autre. Au 20 février 1996, on observe un accroissement important qui ne peut pas s'expliquer par une baisse du degrés de saturation du sol, par ailleurs, cette valeur ne peut pas être erronée, car on observe la même répercussion pour des éléments comme le calcium, le magnésium et le potassium. Les valeurs de l'alcalinité carbonatée pour les deux autres traitements sont plus élevées et très variables au cours du temps. Ceci est tout à fait en accord avec l'apparition de CO₂ et d'acides organiques qui vont contribuer à la mise en solution des carbonates de calcium et de magnésium des roches mères.

Au 16-01-96, le sol de la parcelle 1000 t/ha présente des quantités élevées d'alcalinité carbonatée dans l'horizon 0-40 cm. Pour le sol de la parcelle 500 t/ha, l'alcalinité carbonatée est élevée dans l'horizon 40-55 cm. Au 08-02-96, les traitements 0 t/ha et 1000 t/ha sont assez comparables, en revanche le 500 t/ha voit sa quantité d'alcalinité carbonatée croître avec la profondeur.

En date du 20-02-96 les résultats obtenus pour les traitements 0 t/ha et 500 t/ha se détachent de l'ensemble en présentant une quantité importante d'alcalinité carbonatée. En revanche au 13-03-96 l'alcalinité carbonatée a bien diminuée pour les trois traitements.

III Les paramètres : température, temps et degré de saturation en eau du sol

3-1 Influence du degré de saturation en eau du sol sur la quantité d'alcalinité non carbonatée

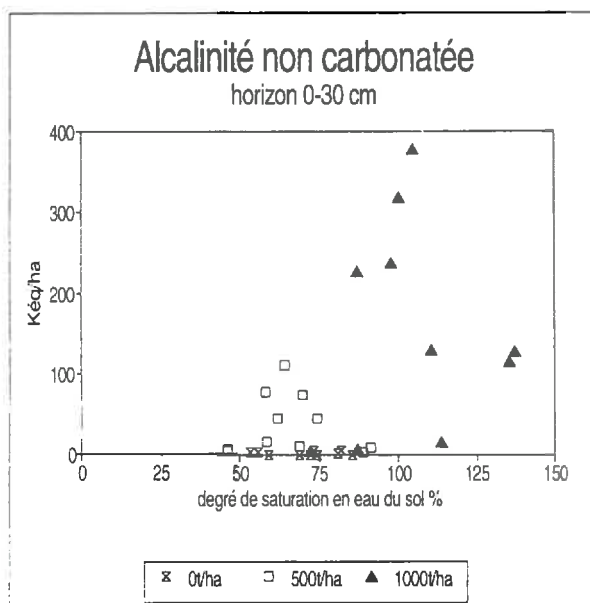


Figure 12 - Influence du degré de saturation sur la quantité d'alcalinité non carbonatée.

Si l'on considère l'horizon 0-90 cm, la teneur en eau du sol n'apparaît pas comme un facteur influent sur la formation d'alcalinité non carbonatée. En revanche, si on analyse uniquement les résultats obtenus sur l'horizon 0-30 cm, le taux d'humidité apparaît alors comme l'un des facteurs déterminants. La formation d'acides organiques faibles apparaît globalement comme une fonction croissante du taux d'humidité pour un traitement donné. Cependant, au delà de 100 % de saturation la relation s'inverse, et l'on observe une décroissance de la production d'acides organiques faibles, diminution probablement liée à l'asphyxie du milieu. Conjointement à cela, il est à noter qu'un taux de saturation trop élevé contribuera à entraîner ces acides organiques faibles vers les horizons profonds via la nappe.

3-2 Influence de la température à la surface du sol sur la quantité d'alcalinité non carbonatée

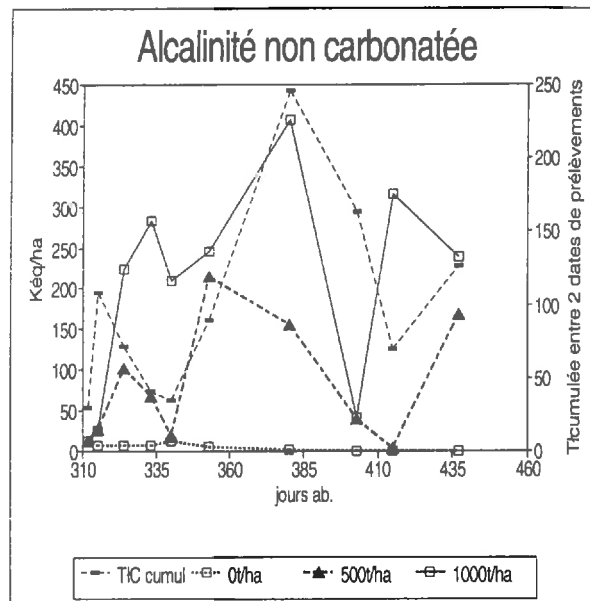


Figure 13 - Influence de la température à la surface du sol sur la quantité d'alcalinité non carbonatée.

La température à la surface du sol est cumulée entre deux dates de prélèvements. L'analyse de la figure 13 met en évidence une relation très nette entre ce paramètre et la formation d'acides organiques faibles. A des températures cumulées élevées correspond un taux élevé d'alcalinité non carbonatée. Cependant, cette figure traduit aussi l'influence du paramètre temps, c'est à dire le nombre de jours qui sépare le prélèvement de sol de la date d'épandage des pommes.

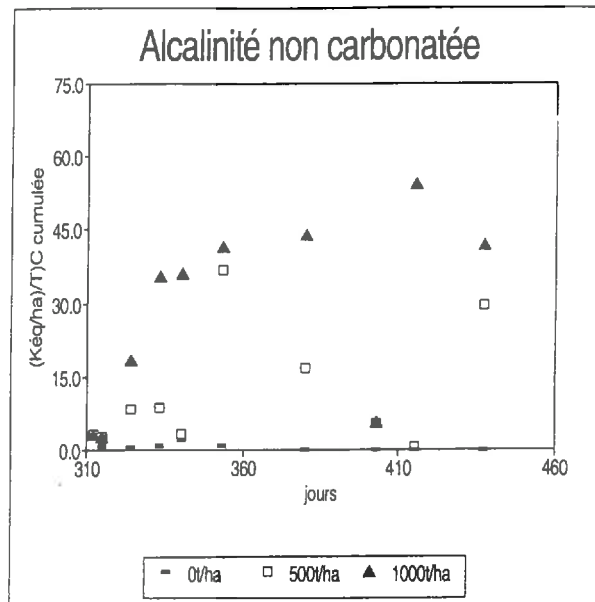


Figure 14 - Influence de la température à la surface du sol sur la quantité d'alcalinité non carbonatée, soit le rapport du stock sur la température cumulée, fonction du temps.

Pour traduire plus nettement l'influence des deux paramètres nous avons établi la relation entre le rapport traduisant le stock d'alcalinité non carbonatée (k_{eq}/ha) sur la température au sol cumulée entre deux dates de prélèvements et la date du prélèvement exprimée en jours (figure). L'analyse de cette relation montre que quelque soit le traitement, la quantité d'acides organiques faibles produite est fonction croissante du temps et de la température, exception faite de la date du 8 février 1996. Pour cette date, le traitement 500 t/ha présente une alcalinité non carbonatée seulement dans l'horizon 0-30 cm et le traitement 1000 t/ha a une alcalinité non carbonatée très faible pour le même horizon (7.5 k_{eq}/ha), alors qu'au 16 janvier elle était de 318 k_{eq}/ha et au 20 février de 127 k_{eq}/ha , et que les horizons profonds sont assez voisins des dates citées.

IV Conclusion partielle

Cette analyse a montré que la production et l'évolution de l'alcalinité non carbonatée sont liées à trois facteurs principaux ; le degré de saturation en eau du sol, le temps et la température au sol, qui semble être le facteur dominant dans la période étudiée. Par ailleurs, l'accroissement de l'alcalinité non carbonatée dans les parcelles ayant reçu des pommes est du à l'apparition progressive de CO_2 et d'acides organiques faibles.

CONCLUSION

Ce travail a eu deux objectifs, en premier lieu la mise au point méthodologique du dosage de l'alcalinité, et par la suite l'analyse des conséquences d'épandages de pommes au sol, sur l'évolution dans le temps de l'alcalinité de la solution du sol.

La mise au point méthodologique a porté principalement sur la précision du dosage lorsque sont présentes simultanément l'alcalinité carbonatée et l'alcalinité non carbonatée. Nous avons montré que dans ce cas, si on peut admettre que la précision du résultat est correct pour l'alcalinité carbonatée en présence minoritaire, en revanche cette précision s'avère être mauvaise, pour une alcalinité non carbonatée en présence minoritaire. En effet, pour l'alcalinité carbonatée l'écart à la valeur vraie est au plus de 13.5 %, alors que pour l'alcalinité non carbonatée, il est de 47 %.

L'alcalinité non carbonatée dans le cas de l'étude se compose exclusivement d'acides organiques faibles, et se trouve absente de la parcelle témoin et la quantité d'alcalinité carbonatée reste à peu près constante au cours du temps. Pour les deux autres traitements, 500 t/ha et 1000 t/ha, on note une apparition de ces acides organiques cinq jours après l'épandage, leur quantité croît au cours du temps, et la baisse observée, fin février début mars, correspond à leur apparition dans les horizons profonds. Trois paramètres contribuent à l'accroissement de la quantité d'alcalinité non carbonatée : la température à la surface du sol, l'état d'humidité du sol et le temps qui sépare la date de prélèvement de celle de l'épandage.

Parallèlement à l'accroissement de la quantité d'alcalinité non carbonatée, on note que le sol passe progressivement d'un système oxydant à un système réducteur, en particulier pour le traitement 1000 t/ha. Par ailleurs, on enregistre un abaissement du pH du sol dû à la production de CO₂ qui contribue à l'accroissement de la quantité d'alcalinité carbonatée.

Les conséquences de la formation de ces acides organiques sont la dissolution et la complexation de métaux lourds tels que le fer, le cuivre, le zinc et le manganèse, qui lors de fortes pluies risquent d'être entraînés dans les horizons profonds via la nappe.

L'évolution de l'alcalinité du sol a été suivie au cours de la période automne hiver, où nous avons enregistré de fortes pluies et des températures relativement basses. Afin d'analyser le cycle complet des réactions, voir si le sol revient à un système oxydant, il sera intéressant de poursuivre l'étude sur des périodes plus sèches avec une remontée des températures.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Composition du sol	20
Tableau 2 - Calendrier de prélèvements du sol	21
Tableau 3 - Valeurs d'encadrements du pH	25
Tableau 4 - Détermination des milli-équivalents	26
Tableau 5 - Détermination des titres des solutions synthétiques	31
Tableau 6 - Reproductibilité du carbonate	31
Tableau 7 - Reproductibilité de l'acétate	31
Tableau 8 - Alcalinité non carbonatée dominante	33
Tableau 9 - Alcalinité carbonatée dominante	33

LISTE DES FIGURES

Figure 0 - Implantation de l' <i>INRA</i>	8
Figure 1 - Les trois phases du sol	10
Figure 2 - La fonction de <i>GRAN</i>	16
Figure 3 - Schéma de la parcelle des Vignières	19
Figure 4 - Problèmes de dosage allé	30
Figure 5 - Problèmes de dosage en retour	31
Figure 6 - $(E_{vv} \%) = f(R_2)$	34
Figure 7 - Evolution du pH au cours du temps et en fonction de la profondeur	37
Figure 8 - Evolution du potentiel d'oxydo-réduction au cours du temps et en fonction de la profondeur	38
Figure 9 - Taux de saturation sur l'horizon 0-90 cm pour les trois parcelles	39
Figure 10 - Evolution de l'alcalinité non carbonatée au cours du temps	40
Figure 11 - Evolution de l'alcalinité carbonatée au cours du temps	41
Figure 12 - Influence du degré de saturation sur la quantité d'alcalinité non carbonatée	42
Figure 13 - Influence de la température à la surface du sol sur la quantité d'alcalinité non carbonatée	43
Figure 14 - Influence de la température à la surface du sol sur la quantité d'alcalinité non carbonatée, soit le rapport du stock sur la température cumulée, en fonction du temps	44

BIBLIOGRAPHIE

BOURRIE G. (1976) - Relation entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres du CO₂ dans les eaux naturelles. Bulletin AFES 3 pages 141 - 159.

LEFEVRE M. (1988) - Alcalinisation physiologique des solutions nutritives par le sorgho et le lupin. D.E.A. de Géochimie de l'Environnement.

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

ANNEXES

TABLE DES ANNEXES

pages

ANNEXE I

A3

Exemple de calculs des coefficients de la fonction de *GRAN* et de graphique sur Quatropro

ANNEXE II

A6

Calculs statistiques

A Rappel d'un écart type (chap IV § 2-1) **A7**

B Rappel d'un coefficient de variation (chap IV § 2-2) **A7**

C Rappel de l'écart à la valeur vraie (chap IV § III) **A7**

ANNEXE III

A8

Estimation du degré de saturation

ANNEXE I

*EXEMPLE DE DOSAGE
SUR QUATROPRO*

Exemple de calculs des coefficients de la fonction de GRAN et de graphique sur Quattropro

Ech :40T 0-15 cm du 08/02/96

V0 = volume de l'échantillon

V _a	pH ₁	pH ₂	V _b	h=10 ^{-pH}	F_Gran	h*(V _a +V0)		
0	7.8			1.58E-08	7.92E-07			
0.1	7.2			6.31E-08	3.16E-06			
0.3	6.65			2.24E-07	1.13E-05			
0.5	6.34			4.57E-07	2.31E-05			
0.75	5.93			1.17E-06	5.96E-05			
0.9	5.63			2.34E-06	0.000119			
1	5.29			5.13E-06	0.000262			
1.1	4.66			2.19E-05	0.001118			
1.15	4.21			6.17E-05	0.003154			
1.2	3.97			0.000107	0.005486			
1.3	3.66			0.000219	0.011223			
1.4	3.47			0.000339	0.017417			
1.5	3.34			0.000457	0.02354			
1.75	3.14			0.000724	0.03749			
2	3.01			0.000977	0.050816			
2.25	2.88			0.001318	0.068879			
2.5	2.8			0.001585	0.083207			
2.75	2.73			0.001862	0.098225			
3	2.67			0.002138	0.113312			
V _b)								
3		2.67	0					
2.5		2.79	0.5					
2		2.99	1					
1.5		3.3	1.5					
1.25		3.75	1.75					
1.1		5	1.9					
1.04		8.7	1.96					

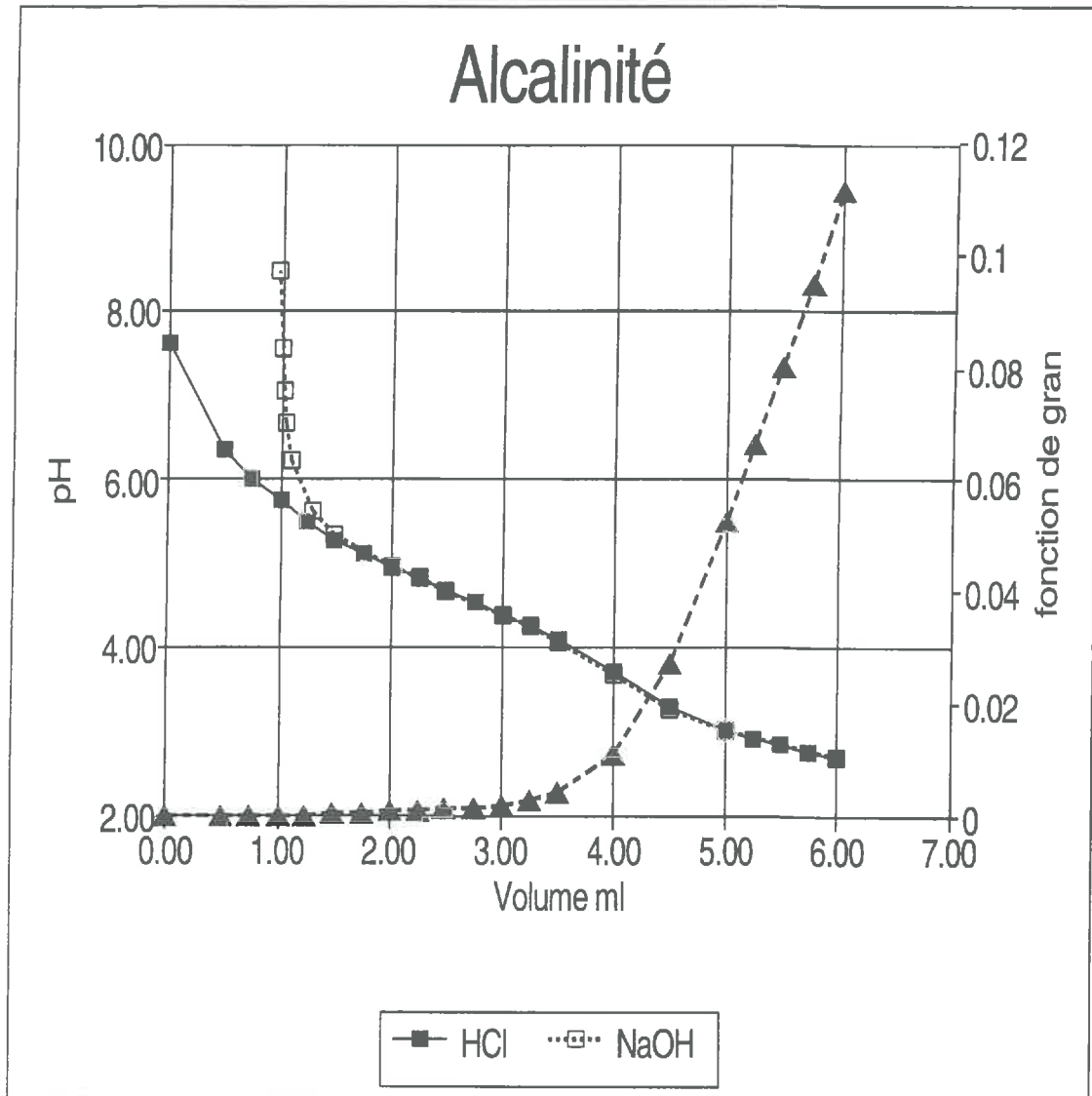
Résultats :

Second membre	-0.06643
Err std de l'est. de Y	0.000919
R carré	0.999502
Nombre d'observations	11
Degrés de liberté	9
Coefficient(s) X	0.059784
Err std du coef.	0.000445

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

*ESTIMATION DU DEGRE DE
SATURATION*

Estimation du degré de saturation

Sachant que la porosité totale, ou valeur vide du sol, où est contenue la phase liquide et la phase gazeuse est donnée par la relation :

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

Avec :

ρ_d : densité apparente du sol, elle est mesurée par un densimètre gamma.

ρ_s : densité solide du sol, dans notre cas nous la considérons égale à 2.7.

N_t : porosité totale.

Humidité volumique du sol :

$$H_v = H_{pd} \times \rho_d$$

Avec :

H_v : humidité volumique.

H_{pd} : humidité pondérale du sol.

D'où le degré de saturation du sol en pourcentage :

$$D_{H_{\%}} = \frac{H_v}{N_t} \times 100$$

Avec :

$D_{H_{\%}}$: degré de saturation en pourcentage.