

graviers contenu dans un ciment argileux d'âge Pliocène. Ces formations sont souvent surmontées de limons quaternaires (Doazan et al., 1984).

La région de Saint Emillion ne présente pas de réelle unité géologique. Cependant, une large proportion des crus se trouve sur un substrat calcaire ou molassique de l'Oligocène (calcaire à astéries et molasse du Fronsadais). L'altération de ces formations et les recouvrements superficiels entraînent une grande diversité de sols (Van Leuween, 1989).

Attenante à Saint Emillion, la région de Pommerol, repose essentiellement sur des formations graveleuses alluviales de la Dordogne et de l'Isle (Doazan et al., 1984)

La région de l'Entre-Deux-Mers, entre Dordogne et Garonne, présente des formations géologiques assez diversifiées. Ce sont surtout des calcaires lacustres, des molasses et des grés. Des formations superficielles, argiles à graviers de l'Entre-Deux-Mers, parfois épaisses de plusieurs mètres, sont fréquentes dans toute la région (Doazan et al., 1984).

Sur la rive gauche de la Garonne, se succèdent : Sauternes, où le sol caillouteux est issu de la terrasse ancienne de la Garonne qui, localement, repose sur des marnes miocènes ; Barsac, où les sables argileux, faiblement caillouteux et rubéfiés reposent sur un substrat calcaire oligocène très karstifié ; et Graves, où les sols très riches en graviers sont issus des terrasses quaternaires de la Garonne (Doazan et al., 1984).

La région du Médoc, limitée à une bande d'une dizaine de kilomètres de large longeant la rive gauche de l'estuaire de la Gironde, repose sur des terrasses graveleuses d'âge quaternaire qui atteignent fréquemment une épaisseur supérieure à 10 m (Doazan et al., 1984).

Dans toute la région du Bordelais, la vigne est essentiellement rencontrée sur les calcosols, calcisols, brunisols, brunisols oligo-saturés, brunisols luviques, luvisol, et moins fréquemment sur des podzosols (Delmas, 1971).

**Tableau 3.4 : Caractéristiques des sols prélevés dans le Bordelais**

Lieu	Parcelle : nom, caractéristiques, entretien	Sol	Désherbage (kg ha <sup>-1</sup> )		Zone prélevée	Code
			R	IR		
St Emillion "La Madeleine" (55 m)	Pente forte	<b>Calcosol</b> sur molasse du fronsadais (Oligocène) Sol brun jaunâtre, grumeleux, frais	?		R	BD 1
St Emillion "La Croix" (85 m)	Pente moyenne	<b>Calcosol</b> sur calcaire dur à Astéries de l'Oligocène Sol brun gris, frais	?		R	BD 2
St Emillion "Figeac" (30 m)	Pente faible, parcelle enherbée	<b>Brunisol</b> graveleux sur alluvions anciennes de l'Isle (Quaternaire) Sol brun grisâtre, frais	/		R	BD 3
St Emillion "La Bourrue" (40 m)	Pente faible, parcelle enherbée	<b>Calcisol</b> sur sables et argiles carbonatés de l'Oligocène, pseudo-gley en profondeur Sol brun foncé, frais	/		R	BD 4
St Emillion "La Bourrue" (40 m)	Pente faible, parcelle enherbée	<b>Brunisol</b> sur argile sableuse à pseudo-gley de l'Oligocène Sable brun grisâtre, frais	/		R	BD5
St Emillion, "Branne" (5 m)	Bord de la Dordogne, pente nulle, enherbée, viticulture biologique	Horizon supérieur d'un sol sur alluvions récentes de la Dordogne Sol brun, frais	/		R	BD 6
St Emillion "Destieu" (100 m)	Pente nulle (haut de pente), enherbée dans l'inter-rang	<b>Brunisol</b> sur calcaire à Astéries l'Oligocène Sol brun foncé, frais	ATA (dose?)		R	BD 7
Entre-Deux-Mers, Château Dauphiné	?	<b>Luvisol</b> (Boulbène), sur substrat inconnu Sol ocre clair, humide	?	?	R	BD8
Médoc, Labarde Châteaux Giscours	Pente nulle, désherbage total, pas de résidus végétaux	Horizon supérieur d'un sol graveleux sur alluvions anciennes de la de la Garonne (Quaternaire) Sol gris, très graveleux, sec	1995-1998 : ATA 2,8 (1998 traité le 6.3)		R	BD9

Légende : / = aucun désherbage ; ATA= **Amitrole** ; ? = historique phytosanitaire inconnu ; IR = Inter-rang ; R = Rang

### D.3. Choix et caractéristiques des sols viticoles échantillonnés

La région de Saint Emillion comporte des sols très diversifiés et à peu près tous les types de sols y sont trouvés à part les « boubènes » (luvisols limoneux) de l'Entre-Deux-Mers (Van Leuween, communication personnelle). La plupart des sols ont donc été prélevés dans la région de Saint Emillion. Un « boubène », typique de l'Entre-Deux-Mers, et un brunisol graveleux, typique des sols développés sur les terrasses alluviales de la Garonne, ont également été échantillonnés. Les prélèvements ont été effectués, entre le 10 et le 18 mars 1998, avec l'aide et les recommandations de M. Van Leuween, ENITA Bordeaux.

En tout, 9 sols ont été prélevés (Tableau 3.4) :

- Dans la région de Saint Emillion : 3 calcosols, 1 calcisol, 1 brunisol graveleux, 2 brunisols
- Dans la région de l'Entre-Deux-Mers : 1 luvisol acide
- Dans la région du Médoc : 1 sol graveleux sur terrasse ancienne de la Garonne

La majorité des descriptions de sols sont issues du DEA et de la thèse de Van Leuween (1987, 1991), ainsi que de la carte des sols de Saint Emillion (Van Leuween, 1989). Les propriétés physico-chimiques des sols prélevés se trouvent en Annexe 1.

## E. Champagne

### E.1. Contexte géographique et climatique

Le vignoble champenois couvre essentiellement 3 départements, la Marne (70 %), l'Aisne (9 %) et l'Aube (21 %). On distingue la Montagne de Reims, la Vallée de la Marne, la Côte des Blancs, le vignoble de l'Aisne, et le vignoble de l'Aube.

Une des caractéristiques de la Champagne est sa position septentrionale située entre 48° (Bar-sur-Seine) et 49,5° (nord de Reims) de latitude Nord. Le climat est de type océanique, mais les influences continentales n'y sont pas négligeables. La température moyenne annuelle est de l'ordre de 10°C, le vignoble de l'Aube bénéficiant d'un ensoleillement un peu plus important et de

températures d'été plus élevées d'environ 1°C. Le total des précipitations annuelles s'élève entre 650 et 700 mm, réparties assez régulièrement tout au long de l'année. Les pluies sont moins fréquentes en été, mais plus violentes (orages, grêle). Le nombre de jours de gel dans l'année est de 60 à 80 (Guérin et Laurin, 1984 ; Doledec, 1995). Du fait de sa position septentrionale, le vignoble se développe essentiellement sur les versants.

## **E.2. Contexte géologique et pédologique**

L'histoire géologique de la Champagne est celle du Bassin parisien. Elle est marquée par la succession de périodes de sédimentation sous une mer peu profonde et de périodes de régressions caractérisée par des phénomènes d'érosion. A la fin du Stampien (Tertiaire), le Bassin parisien est définitivement émergé. Du fait du contrecoup de l'orogénèse alpine, il subira un soulèvement de sa partie Nord et Est qui permettra l'affleurement de toute la série sédimentaire accumulée et entraînera un pendage des couches géologiques de quelques pour cents. Le vignoble se divise en 2 grandes unités géologiques, Doledec (1995) :

(1) Le vignoble de la Marne et de l'Aisne se situe sur la côte de l'Ile de France et sur les versants de la vallée de la Marne. Il repose sur des formations géologiques du Crétacé et du Tertiaire. Du fait du pendage des couches géologiques, la craie disparaît à Châtillon-sur-Marne sous les formations tertiaires qui constituent le support du vignoble de l'Aisne.

(2) Le vignoble de l'Aube s'étend sur les versants de la Côte des Bars sur des formations Jurassiques. L'étage géologique dominant est le Kimméridgien qui présente des alternances de bancs calcaires et de bancs marneux.

Les principales unités lithologiques rencontrées en Champagne sont (Doledec, 1995) :

- les marnes (29 % de la superficie du vignoble)
- les craies (26% de la superficie du vignoble)
- les calcaires et les formations carbonatées (20 % de la superficie)
- les sables (10 % de la superficie), principalement dans la Marne et l'Aisne
- les argiles (7 % de la superficie) essentiellement dans la Marne et l'Aisne

**Tableau 3.5 : Caractéristiques des sols prélevés en Champagne (Marne et Aube)**

Lieu	Parcelle : nom, caractéristiques, entretien	Sol	Désherbage (kg ha <sup>-1</sup> )		Zone prélevée	Code
			R	IR		
Marne, Chamery, montagne de Reims	Parcelle CIVC "ZV 162", pente moyenne, copeaux de pins en surface	<b>Calcisol</b> sur argile du Sparnacien (Eocène) Sol brun, humide	1992-1997 : <b>ATA 1,2</b>		IR	CM 1
Marne, Chavot courcourt, région d'Epemay	Parcelle CIVC "ZV 14", pente moyenne à faible, résidus de compost ordures ménagères (plastique, métal, verre)	<b>Calcosol anthropique</b> sur argile du Sparnacien Sol brun, très humide, très lourd	<b>ATA dose ?</b> (fond de cuve)		IR	CM 2
Marne, Plumecoq, Côte des Blancs	Parcelle CIVC "PU 3", jeune vigne, apport de terre exogène, copeaux de pins en surface	<b>Rendosol anthropique</b> sur craie sol gris, nombreux de graviers de craie, très humide	1994 : <b>ATA 2,8</b> 1994-1997 : <b>0 ATA</b>		R	CM 3
<b>Aube</b> Ville sur Arce	Pente moyenne, sol très collant	<b>Calcosol</b> issus de matériaux remaniés (solifluxion) sur Marnes grises du Kimméridgien (Jurassique) Sol brun, caillouteux, très humide		?	IR	CA 1
<b>Aube</b> Ville sur Arce	Pente très faible à nulle (haut), sol collant	<b>Rendisol</b> sur calcaire dur du Portlandien (Jurassique) Sol brun rouge, légèrement caillouteux, très humide	19987 – 1997 : <b>ATA dose?</b>		IR	CA 2
<b>Aube</b> Celles sur Ource	Essai ENM CIVC, pente moyenne à faible, inter-rang enherbé (essai enherbement naturel maîtrisé)	<b>Calcosol</b> issu de matériaux remaniés sur Marnes argileuses du Kimméridgien Sol gris, riche en matières organiques, humide	1995 – 1997 : <b>ATA 5,7</b>		IR	CA 3
idem	Essai ENM CIVC	idem	0 ATA		IR	CA 4
<b>Aube</b> Polisy	Pente moyenne, inter-rang travaillé, légèrement enherbé, viticulture biologique	<b>Rendosol</b> sur colluvions au niveau de la transition Portlandien / Kimméridgien Sol brun, légèrement caillouteux, très humide, lourd	/		IR	CA 5
idem	Pente moyenne, inter-rang griffé	idem	?		IR	CA 6

Légende : / = aucun désherbage, ATA = **A**mitrole ; ? = historique phytosanitaire inconnu ; IR = Inter-rang ; R = Rang

Compte tenu de la géologie, la majorité des sols du vignoble sont des rendosols et des calcosols. Sur les formations non carbonatées, les sols développés sont des brunisols. En Champagne, les sols ont souvent été remaniés par l'intervention de l'homme. Cette anthropisation très forte se manifeste par des remaniements en profondeur par des engins mécaniques, ou des apports de terre exogènes ou de craie. Dans les régions de Nogent l'Abbesse et d'Eprenay, 27 % des sols ont subi ce type de modifications (Doledec, 1995)

### **E.3. Choix et caractéristiques des sols viticoles échantillonnés**

La Marne et l'Aube représentent 90 % du vignoble champenois. L'échantillonnage de sols a donc été limité à ces deux départements. Les sols ont été prélevés dans la Marne avec M<sup>lle</sup> Doledec, CIVC et dans l'Aube avec M Duron, Chambre d'agriculture (Tableau 3.5) :

- 3 sols ont été prélevés dans la Marne : 1 rendosol, 1 calcosol et 1 calcisol
- 6 sols ont été prélevés dans l'Aube : 3 rendosols, 3 calcosol et 1 rendisol

Certains sols, identiques du point de vue pédologique mais ayant historiques phytosanitaires différents, ont été prélevés : deux calcosols sur une parcelle dont une partie est désherbée à l'amitrole (CA3) et une autre au sulfosate (CA4) ; et deux rendosols, prélevés à quelques mètres de distance dans une parcelle conduite en de viticulture biologique (CA5) et une parcelle en culture classique (CA6).

Les sols de la Marne sont décrits grâce aux fosses ouvertes par le CIVC, et dans l'Aube grâce document « Les sols viticoles de l'Aube » (Kossura, Chambre d'Agriculture de l'Aube). Leurs propriétés physico-chimiques sont reportées en Annexe 1.

## **F. Côtes du Rhône**

### **F.1. Contexte géographique et climatique**

Le vignoble des Côtes du Rhône s'étend de Lyon à Avignon sur plus de 200 km et concerne 6 départements : Rhône, Loire, Ardèche, Gard, Drôme, Vaucluse. Plus de 72000 hectares sont

classés en appellation d'origine contrôlée (Vaudour, 1997). Bien que toutes ces régions soient historiquement regroupées sous la même appellation, il existe en réalité deux unités viticoles : les Côtes du Rhône septentrionales, et les Côtes du Rhône méridionales. Ces deux entités diffèrent aussi bien d'un point de vue géologique que climatique. Entre ces deux régions, à part quelques îlots de faibles dimensions, la vigne disparaît par manque de qualité des vins qui en sont issus.

#### ***F.1.1. Côtes du Rhône septentrionales***

Elles s'étendent de Vienne à Valence sur les départements du Rhône, de l'Ardèche, et de la Drôme. Ces régions, à l'extrême Est du Massif Central, sont caractérisées par un paysage très escarpé, creusé par le Rhône qui se trouve souvent encaissé entre ses deux rives. L'orientation et l'exposition des deux rives du fleuve joue un rôle primordial sur la présence de la vigne. La majorité du vignoble (Côte-Rôtie, Château grillet, Condrieu, Saint Joseph, Cornas, Saint Perray) est localisée sur la rive droite du Rhône, la rive gauche ne supportant que les vignobles de Crozes-Hermitage et Hermitage au Sud. Le climat est semi-continental avec des températures moyennes d'environ 11°C, et des précipitations annuelles de l'ordre de 800 mm (Kessler et Chambraud, 1990). Le régime des pluies est régulier, la chaleur modérée, et les risques de sécheresse faible. La région n'est pas très ventée car le mistral n'acquière sa vigueur qu'aux alentours de Valence.

#### ***F.1.1. Côtes du Rhône méridionales***

Le vignoble s'étend sur l'Ardèche, la Drôme, le Vaucluse et le Gard. Les zones d'appellation d'origine contrôlée (49000 ha) se situent de part et d'autre du Rhône entre Montélimar et Avignon. Le vignoble est circonscrit à l'Ouest par les contreforts du Massif Central et à l'Est par les Alpes. La vallée du Rhône présente un paysage ouvert aux situations géographiques d'une grande diversité. Du point de vue climatique, le bassin de Nyons-Valréas constitue une région de transition entre domaine tempéré et domaine méditerranéen. La pluviométrie annuelle enregistrée à Valréas est d'environ 800 mm, mais varie de 500 à 1100 mm (Vaudour, 1997). Le vignoble

connaît des pluies irrégulières, souvent très intenses (100 mm h<sup>-1</sup>). La vallée du Rhône méridionale est également caractérisée par l'existence de vent violent, en particulier le mistral qui souffle jusqu'à 120 jours par an à Orange (Kessler et Chambraud, 1990).

## **F.2. Contexte géologique et pédologique**

### ***F.2.1. Côtes du Rhône septentrionales***

Sur la rive droite du Rhône, les vignobles sont, pour leur majeure partie, localisés sur des terrains granitiques ou métamorphiques du Massif Central. Les sols sont en général caillouteux, peu épais à cause des phénomènes d'érosion, et plutôt acides : rankosols, rankosols anthropiques, brunisols acides et brunisols luviqes (Delmas, 1971 ; Demarq, 1984). Dans de nombreux cas, les pentes ont été corrigées par la construction de terrasses de culture. Au Sud, entre Châteaubourg et Cornas, la bordure granitique ou gneissique du Massif Central commence à être en contact par faille avec les terrains sédimentaires, essentiellement calcaires et marno-calcaires du Kimméridgien. Les sols qui en sont issus sont caillouteux, de faible épaisseur, sur des pentes abruptes (Demarq, 1984). Plus au Sud, le vignoble de Saint Perrey se trouve partagé entre les granites, les marno-calcaires, la vallée fossile Pliocène du Rhône et les Löss (Demarq, 1984).

La rive gauche du Rhône, est constituée essentiellement de terrains sédimentaires et de quelques éperons granitiques et métamorphiques. Les terrains sédimentaires, largement majoritaires, sont essentiellement des molasses du Miocène et des alluvions du Quaternaire. Localement, quelques terrasses alluviales fossiles du Pliocène ont été conservées. Des plaquages de löss recouvrent par endroits les formations plus anciennes. Les vignes se situent en majeure partie sur les terrains cristallins et métamorphiques ainsi que sur les vastes terrasses alluvionnaires caillouteuses du Quaternaire (Demarq, 1984).

**Tableau 3.6 : Caractéristiques des sols prélevés dans les Côtes du Rhône méridionales**

Lieu	Parcelle : nom, caractéristiques, entretien	Sol	Désherbage		Zone prélevée	Code
			R	IR		
Domazan 6 "La Rouvière"	Pente nulle, pas de végétaux au sol, mulch de gros galets siliceux en surface	<b>Fersialsol luviq</b> ue peyrique sur alluvions anciennes rhodaniennes du Villafranchien (Pliocène supérieur) sous les galets siliceux, sol brun clair, très sec		?	IR <i>surface</i>	CR 1
idem	idem HORIZON 40 -60 cm	horizonl brun rouge, argileux, très compact, dur et sec	/		IR <i>horizon</i> <i>40-60 cm</i>	CR 2
Domazan 4 "L'Espinassière"	Pente nulle, pas de végétaux au sol, nombreux galets en surface	<b>Calcosol redoxique</b> sur terrasse villafranchienne Sol brun jaunâtre, très sec		?	IR	CR 3
Domazan 30 "Mas de la Baume"	Pente faible, pas de végétaux au sol, nombreux galets en surface	<b>Calcosol redoxique</b> sur Marne, en surface très graveleux Sol brun jaunâtre, très sec		?	IR	CR 4
Domazan 10 "Vermeiranne"	pas de pente (bas), pas de végétaux au sol	<b>Arénosol calcaire</b> profond sur sables du Pliocène Sol brun, très sec		?	IR	CR5

Légende : / = aucun désherbage ; ? = historique phytosanitaire inconnu ; IR = Inter-rang ; R = Rang

### ***F.2.2. Côtes du Rhône méridionales***

La géologie de cette région est complexe. Les terrains, exclusivement sédimentaires, sont extrêmement morcelés. Les terrains affleurants datent essentiellement du Crétacé, du Tertiaire et du Quaternaire. Les formations alluviales quaternaires recouvrent très souvent les terrains plus anciens et occupent une place prépondérante dans les paysages des Côtes du Rhône méridional.

Le bassin sédimentaire de Nyons-Valréas comporte 3 grandes unités stratigraphiques (Vaudour, 1997) : une unité miocène (faciès de mer littorale et de rivage : sables et grès à grains calcaire, marnes sableuses ou argileuse), une unité pliocène (dépôts continentaux, argiles et marnes marines), et les dépôts quaternaires (cailloutis et galets dont les granulométries décroissent vers les dépôts plus récents). Sur ces formations, 21 unités de pédo-paysages ont été identifiées (Vaudour, 1997 et Vaudour et al., 1998). Les sols sont essentiellement : des rendosols, des calcosols, des colluvisols plus ou moins calcaires, des calcarisols, des fluvisols, des arénosols, des anthroposols et des fersialsols.

### **F.3. Choix et caractéristiques des sols viticoles échantillonnés**

L'échantillonnage de sol a été limité à la région méridionale de l'appellation. En effet, la région septentrionale est essentiellement caractérisée par des terrains granitiques, pour lesquels des échantillons ont déjà été prélevés dans le Beaujolais. La région échantillonnée est celle de Domazan, au Sud Ouest d'Avignon, et où la plupart des types de sols rencontrés dans les côtes du Rhône méridionales sont retrouvés sur une surface restreinte. Les prélèvements ont été effectués le 25 mars 1998, avec l'aide de M<sup>lle</sup> Vaudour, Syndicat des Côtes du Rhône – INA PG. 5 sols ont été prélevés (Tableau 3.6):

- sur ancienne terrasse alluviale du Rhône : 1 fersialsol luviqpe peyrique (échantillonnage en surface, ainsi qu'en profondeur, au niveau 40 - 60 cm, dans l'horizon argileux rouge), et 1 calcosol rédoxique
- sur marne du Pliocène : 1 calcosol à tendance redoxique

- sur sables du Pliocène : 1 arénosol calcaire

Les descriptions des sols sont effectuées à partir des observations de terrains (fosses ouvertes par le Syndicat des Côtes du Rhône). Les propriétés des sols se trouvent en Annexe 1.

## **G. Languedoc - Roussillon**

### **G.1. Contexte géographique et climatique**

Le Languedoc-Roussillon viticole correspond à une vaste région allant d'Est en Ouest du Rhône à la frontière espagnole, bordée au Nord par les contreforts du Massif Central et le massif des Corbières, et s'ouvrant largement aux plaines aquitaines et au couloir rhodanien. C'est un vaste amphithéâtre tourné au Sud vers la mer Méditerranée. La vigne couvre près de 400000 ha (dont le tiers en AOC) sur les 4 départements du Gard, de l'Hérault, de l'Aude, et des Pyrénées-Orientales. On peut distinguer 3 zones géomorphologiques. La plus haute est formée par les terrains anciens des Cévennes et Corbières. Le vignoble y trouve peu d'espace, mais il y est de qualité (Fougères, Minervois, Corbières). La zone des collines est représentée par des terrains calcaires, plissés, s'ils sont d'âge secondaire (régions des garrigues) ou tabulaires lorsqu'il s'agit de sédiments laguno-marins tertiaires (Bittérois). On y produit surtout des vins de consommation courante (vin de table). Enfin, la partie basse est construite par des épandages grossiers du Pliocène et du Quaternaire et des dépôts alluvionnaires fins apportés par les fleuves côtiers. Les premiers produisent des vins d'appellation (Costières du Gard, Fitou, Côtes du Roussillon), tandis que les alluvions, très fertiles, produisent surtout des vins de coupage (Barthès et al., 1998).

Le climat est typiquement méditerranéen, doux en hiver, sec en été, très contrasté et violent. La moyenne des températures annuelles avoisine 14°C (Kessler et Chambraud, 1990). Des variations importantes sont cependant observées suivant la proximité de la mer et l'altitude. Les moyennes annuelles de pluviométrie sont de l'ordre de 750 mm à Nîmes et à Montpellier (Kessler et Chambraud, 1990). Cependant, les pluies sont irrégulières et très mal réparties. L'essentiel des

précipitations se situe à l'automne et au printemps sous forme de pluies très violentes. Il tombe 350 mm an<sup>-1</sup> à Barcarès, mais la quantité d'eau peut varier du simple au triple. Elle augmente progressivement depuis le littoral (400 mm an<sup>-1</sup>) jusqu'aux massifs montagneux (1200 mm an<sup>-1</sup>). Les vents secs qui soufflent de terre, mistral, cers et tramontane, sont largement dominants. Ils renforcent la sécheresse, mais assainissent le vignoble. Au contraire, les vents de mer modèrent la chaleur, apportent l'humidité, et le mildiou.

## G.2. Contexte géologique et pédologique

L'histoire géologique du Languedoc-Roussillon est particulièrement complexe. Elle est composée de 3 histoires successives : hercynienne, pyrénéo-alpine, et méditerranéenne.

Les plus anciennes architectures paysagères visibles encore de nos jours datent de l'émergence du massif Hercynien. Les dépôts et formations primaires et précambriennes antérieurs ont subi de telles compressions qu'ils sont diagénésés. Ce mouvement orogénique s'est accompagné de charriages de grandes ampleurs (Nappes de Saint-chinian), a créé des champs de failles et fixé les grands traits structuraux des Cévennes et du Languedoc oriental. Durant le Secondaire, la région est un vaste bassin de décantation, subissant périodiquement des phases de transgression marine. Cette période se caractérise par l'accumulation de calcaires, dolomies et marnes qui forment la région des Garrigues. Ces phases d'abrasion et de colmatage des piedmonts, qui ont duré tout le Secondaire, sont interrompues par l'orogénèse pyrénéo-provençale, provoquée par le coulisage et le serrage des plaques tectoniques ibérique et européenne. Cette phase de compression aboutit à l'émergence des Pyrénées et va déterminer la structure géologique de l'arrière pays languedocien. A partir de l'Oligocène, la partie languedocienne des Pyrénées commence à disparaître par érosion et affaissement, dû à la mise en place de la mer méditerranéenne. Cette mer va s'assécher à plusieurs reprises et laisser des dépôts de calcaires tendres, qui vont former le substrat du Biterrois et Narbonnais, et plus tard des cailloutis qui formeront le substrat d'une partie du terroir des Côtes du Roussillon. Au Quaternaire, se forment

les grandes plaines alluviales comme celle du Rhône de l'Orb ou de l'Hérault. Le Rhône en particulier a laissé une empreinte considérable en épandant un diluvium très important à base de quartz et d'argiles (Barthès et al., 1998 ; Bousquet, 1998).

L'histoire géologique complexe du Languedoc-Roussillon explique la diversité des roches rencontrées, sédimentaires, cristallines et métamorphiques, entraînant une grande différenciation du terroir. En effet, dans cette région, les sols sont en premier lieu liés à la nature géologique de leur substratum. Les autres facteurs, climatiques, topographiques et humains, n'interviennent le plus souvent qu'au niveau des différenciations de second ordre. Les principaux sols rencontrés dans le Languedoc-Roussillon sont (Barthès, 1989 ; Barthès et al., 1998) :

- sur les formations schisteuses : lithosols, rankosols, fersialsols parfois luviques, brunisols, et anthroposols (terrasses de culture)
- sur les formations calco-schisteuses : fersialsols calciques, rendisols et calcisols
- sur les formations gréseuses : lithosols, rankosols, fersialsols parfois luviques, brunisols, néoluvisols, luvisols dystriques, arénosols et anthroposols (terrasses de culture)
- sur les formations calcaires, marneuses, molassique : rendosols et calcosols
- sur les formations alluviales anciennes : fersialsols plus ou moins luviques, recarbonatés ou tronqués suivant leur situation dans le paysage (parfois calcariques), et luvisols rédoxiques
- sur les formations fluviales et littorales récentes : fluviosols rédoxiques ou réductiques.

Les vignes sont établies sur la plupart de ces formations sauf sur les lithosols et les sols réductiques. Les sols les plus typiques de la région méditerranéenne sont certainement les fersialsols, qui ne sont pas rencontrés dans le Nord de la France. Développés sur les cailloutis fluviaux anciens, ces sols sont hérités de paléo-climats chauds. Ils sont caractérisés par une teneur élevée en oxydes de fer, d'où leur coloration rougeâtre. Ces sols « reliques » se sont bien maintenus sur les immenses terrasses alluviales anciennes.

**Tableau 3.7: Caractéristiques des sols prélevés dans le Languedoc-Roussillon**

Lieu	Parcelle : nom, caractéristiques, entretien	Sol	Désherbage (kg ha <sup>-1</sup> )	Zone prélevée	Code
St Gilles, domaine Grand St André	Pente nulle, pas de résidus végétaux au sol	<b>Fersialsol luviq</b> ue sur anciennes terrasses rhodaniennes du Villafranchien (Pliocène) Sol brun rose, très profond, très caillouteux en surface, sec	1995-1998 : 0 ATA	IR	LC 1
Sommières, La plaine Fontanes	Pente moyenne à faible, pas de résidus végétaux au sol	<b>Calcosol</b> sur Marne de l'Eocène et de l'Oligocène Sol brun, profond, peu caillouteux, sec	glyphosate la veille	IR	LC 2
Faugères	Pente nulle, vigne enherbée, mulch caillouteux en surface	<b>Rankosol</b> sur Schistes de l'Ordovicien Sol brun ocre, très superficiel, très caillouteux et très sec	?	IR	LC 3
Vias	Pente nulle, vigne légèrement enherbée	<b>Fersialsol luviq</b> ue formé sur les hautes terrasse de l'Orb-Hérault du Villafranchien Sol rouge orange, gravelo-caillouteux, acide, très sec	?	IR	LC 4
Ensérune	Pente nulle (tiers inférieur de la butte), vigne enherbée	<b>Calcosol</b> sur sables molassiques de l'Helvétien (Miocène) Sol blanc grisâtre, soyeux, non caillouteux, sec	?	IR	LC5
Narbonne	Pente nulle, parcelle plantée en seigle, inondée en hiver pour lutter contre le phylloxéra	<b>Fluvisol</b> calcaire rédoxique Sol brun jaunâtre, très profond, non caillouteux, frais	?	IR	LC 6
St André, Corbières	Pente nulle, vigne enherbée	<b>Rankosol</b> sur grès acide, ferrugineux compact du Turonien et du Coniacien (Crétacé) Sol brun rosâtre, non caillouteux, peu profond, très sec	?	IR	LC 7
Maury, Corbières "Mas Amiel"	Pente faible, parcelle désherbée, mulch caillouteux en surface	<b>Rendisol</b> sur formations calco-schisteuses de l'Albien (Crétacé inférieur) Sol brun gris foncé, superficiel, très caillouteux, très sec	1996 : ATA 3,6 97-98: 0 ATA	IR	LC8
Banyuls, Corbières	Pente très forte (terrasses dégradées), vigne enherbée, mulch caillouteux en surface	<b>Rankosol anthropique</b> sur schistes Sol brun, très superficiel, très caillouteux (50 à 75 %)	?	IR	LC9

Légende : / = aucun désherbage ; ATA = **A**mitrole ; ? = historique phytosanitaire inconnu ; IR = Inter-rang ; R = Rang

### G.3. Choix et caractéristiques des sols viticoles échantillonnés

Les principaux types de sols cités précédemment ont été prélevés dans le Gard, l'Hérault, l'Aude, et les Pyrénées orientales. En tout 9 sols ont été prélevés (Tableau 3.7), du 24 au 25 mars 1998, avec M. Barthès, ENSAM-INRA, Montpellier :

- sur formations schisteuses : 1 rankosol et 1 rankosol anthropique
- sur formation calco-schisteuses : 1 rendisol
- sur formation gréseuse : 1 rankosol,
- sur formation molassique : 1 calcosol
- sur formations alluviales anciennes : 2 fersialsols luviques
- sur formations fluviatile récentes : 1 fluviosol calcaire rédoxique

Les principales propriétés physico-chimiques de ces sols se trouvent en Annexe 1.

## H. Val de Loire

### H.1. Contexte géographique et climatique

Les vignobles du Val de Loire constituent l'ensemble viticole le plus étendu de France. Ils sont situés dans le Sud-Ouest du bassin de Paris et l'extrémité Sud du Massif armoricain, de part et d'autre de la Loire et le long du cours inférieur de quelques-uns de ces affluents comme le Loir, le Cher, la Vienne, le Layon ou la Sèvre Nantaise. Il regroupe 13 départements : Loire-Atlantique, Vendée, Maine-et-Loire, Deux-Sèvres, Sarthe, Indre-et-Loire, Vienne, Loir-et-Cher, Indre, Loiret, Cher, et Nièvre. De Sancerre à Nantes, la Loire traverse des régions de plateaux, parfois légèrement vallonnés, dont l'altitude oscille autour de 100 m. Les reliefs les plus marqués se trouvent dans les collines du Sancerrois qui peuvent atteindre 350 m. Sur près de 500 km, la Loire est presque toujours associée à des paysages viticoles, sauf en Sologne où les terrains argileux miocènes sont peu propices à la vigne (Macaire, 1984).

Les conditions climatiques délimitent 4 aires de production : La Loire Atlantique (Muscadet, Gros plant du Pays nantais), l'Anjou-Saumurois (Anjou, Coteaux du Layon, Saumur), la Touraine

(Bourgueil, Chinon, Touraine), et les vignobles du Centre (Pouilly, Quincy, Sancerre). Ces régions sont contrastées d'un point de vue climatique. Le climat océanique est doux et humide dans le Pays Nantais (précipitation annuelle d'environ 800 mm). Il devient plus continental en Anjou-Saumurois (600 mm an<sup>-1</sup> à Angers et Saumur) et en Touraine (670 mm an<sup>-1</sup> à Tours). Il faut ajouter à ces grandes lignes l'existence de microclimats qui jouent un rôle très important en viticulture. Une zone particulièrement sèche (pluviométrie moyenne < 600 mm an<sup>-1</sup>) a été mise en évidence dans les coteaux du Layon (Morlat, 1989).

## H.2. Contexte géologique et pédologique

Deux grandes unités géologiques sont distinguées dans les vignobles du Val de Loire : le Massif armoricain et le bassin de Paris (Macaire, 1984).

Le Massif armoricain supporte les vignobles du pays nantais et une partie des vignobles d'Anjou. Ce sont essentiellement des terrains éruptifs, métamorphiques et sédimentaires du Précambrien et du Primaire, déformés surtout par les orogénèses cadomiennes et hercyniennes. Les formations secondaires, ne sont représentées que par des dépôts souvent sablo-caillouteux. Les formations sédimentaires du Tertiaire (Pliocène) sont peu nombreuses et apparaissent en taches, au Sud de Nantes. De vastes dépôts d'alluvions et de limons du Quaternaire. Les sols développés sur ces substrats sont essentiellement des brunisols, des brunisols désaturés, des brunisols luviques et des luvisols, Macaire (1984).

Le Bassin parisien supporte les vignobles du centre, de Touraine, du Saumurois et une partie de l'Anjou. Les terrains sont essentiellement d'origine sédimentaire du Secondaire et du Tertiaire. Les sols qui en sont issus sont variés et dépendent principalement de leur nature géologique. Les rendosols, calcosols, rendisols, calcisols et brunisols dominent sur roche calcaire. Sur roche siliceuse, les sols sont essentiellement des luvisols et podzosols (Macaire, 1984).

**Tableau 3.8 : Caractéristiques des sols prélevés en Val de Loire**

Lieu	Parcelle : Nom, caractéristiques, entretien	Sol	Désherbage (kg ha <sup>-1</sup> )		Zone prélevée	Code
			R	IR		
St Nicolas de Bourgueil (Touraine)	“Les Valettes”, essai INRA “1 FON” Pente nulle, désherbage total, 1 inter-rang sur 2 sarments au sol	<b>Arénosol</b> resaturé luviq ue sur alluvions anciennes de la Loire Sol gris, très graveleux, frais	1992-1998 : ATA 1,4		IR	VL 1
Varrains (Saumur)	“Les Elettes”, essai INRA “2 EL” Pente faible, désherbage total	<b>Brunisol luviq ue</b> pachique complexe sur sables argileux du Sénonien Sol gris, peu d’éléments grossiers, frais	1991-1998 : ATA 1,4 à 2,4	1987-1993 : ATA 1,4 à 2,4 1994-1997 : / 1998 : ATA 2,4	IR	VL2
Dampierre (Saumur)	Essai INRA “1 DAM” Pente très faible, désherbage total	<b>Calcosol</b> pachique colluvial sur craie Tuffeau du Turonien moyen Sol brun, peu d’éléments grossiers, frais	1997 : ATA 4,5		IR	VL3
Turquant (Saumur)	Essai INRA “1 TUR” pas de pente, désherbage total	<b>Luvisol</b> brunifié sur limons d’apport éoliens des plateaux Sol brun clair, frais, caillouteux	1997 : ATA 4,5		IR	VL4
St Aubin de Lugnié (Coteau du Layon)	“les Valettes”, essai INRA “1 VAL” Pente forte, désherbage total	<b>Brunisol</b> peu profond (45 cm) sur schistes verts du primaire Sol ocre clair, très caillouteux, frais	1991 : ATA 1 1992-1998 : ?		IR	VL5
St Melaine sur Aubance (Anjou)	“les Hautes Perches”, Essai INRA “1 SCI” Pente faible, désherbage total	<b>Brunisol</b> peu profond (50 cm) sur schistes du Primaire Sol ocre clair, caillouteux, frais	1997 : ATA 4,5		IR	VL6
St Jean des Mauvrets (Anjou)	“Beaumont” : Essai INRA “1 ALT” Pente très faible, désherbage total	<b>Brunisol luviq ue</b> profond sur schiste très altéré du Primaire Sol ocre clair, frais	1997 : ATA 4,5		IR	VL7

Légende : / = aucun désherbage ; ATA = Amitrole ; ? = historique phytosanitaire inconnu ; IR = Inter-rang ; R = Rang

### H.3. Choix et caractéristiques des sols viticoles échantillonnés

Le Val de Loire étant très vaste, l'échantillonnage de sol a été limité aux régions de la Touraine, de l'Anjou et de Saumur. Il a été effectué le 2 mars 1998 d'après les recommandations de M. Morlat avec M. Petit, INRA Angers. Ceci a permis de prélever 4 sols développés sur substrat sédimentaire, en Touraine et en Saumurois, et 3 sols sur substrat métamorphique du Primaire, en Anjou (Tableau 3.8) :

- Touraine : 1 arénosol resaturé luviqque
- Saumurois : 1 calcosol, 1 brunisol luviqque et 1 luvisol
- Coteau du Layon : 1 brunisol acide peu épais
- Anjou : 1 brunisol peu épais et 1 brunisol luviqque profond

Les sols sont décrits grâce aux informations fournies par Morlat lors des prélèvements, et aux profils pédologiques figurant dans sa thèse (Morlat, 1989). Les propriétés physico-chimiques de tous les sols prélevés sont reportées en Annexe 1.

### III. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLS PRELEVES

Les analyses physico-chimiques des sols ont été effectuées par le laboratoire d'analyses de sol de l'INRA d'Arras et comprennent :

- analyse granulométrique, avant et après décarbonatation
- calcaire total
- humidité équivalente : teneur en eau, mesurées à pF3 (potentiel matriciel de  $10^5$  Pa)
- pH eau et pH KCl (1 M)
- teneur en carbone organique (méthode Anne)
- teneur en azote Kjeldahl, qui correspond à l'azote total, minéral et organique
- capacité d'échange cationique des sols (CEC) mesuré à pH = 7,5 (méthode Metson) et au pH du sol (échange à la cobalthexamine)
- cations échangeables à la cobalthexamine : Ca, Mg, K, Na, Mn et Al

**Tableau 3.9 : Principales formes du fer extraites par les différents réactifs utilisés (d'après Jeanroy, 1983)**

FORME DU FER	ORGANIQUES		ORGANO-MINÉRALE	MINÉRALE			
	Complexes			Non cristallines		Cristallines	
	chélates			Oxydes			
Humine	humiques	fulviques	hydroxyferrique	amorphes	mal cristal.	bien cristal.	silicates
RÉACTIFS	EDTA-Na <sub>4</sub> 0,1 M						
	Oxalate, pH = 3 (Tamm)						
	Citrate - bicarbonate - dithionite (Mehra - Jackson)						
	Fer total						

**Tableau 3.10 : Fourchettes de variation des résultats d'analyse des 57 sols viticoles échantillonnés**

		Fourchette de variation
<sup>a</sup> Granulométrie (mg kg <sup>-1</sup> )	Argiles	0 - 56
	Limons	7 - 61
	Sables	1 - 90
	pH eau	4,7 - 8,6
	Corg (mg kg <sup>-1</sup> )	0,4 - 4
	N Kjeldahl (mg kg <sup>-1</sup> )	0,5 - 3,8
	C / N	5,8 - 15,8
	CaCO <sub>3</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	0 - 58
	CEC cobalthexamine (cmol kg <sup>-1</sup> )	3,3 - 31,8
Cations échangeables à la cobalthexamine (cmol kg <sup>-1</sup> )	Ca	1,1 - 33,1
	Mg	0,3 - 5,3
	K	0,1 - 2
	Na	0,02 - 3
	Al	0 - 1,6
Métaux complexés (EDTA) (mg kg <sup>-1</sup> )	Mn	0 - 0,2
	Cu	1 - 537
	Mn	4,1 - 136
	Zn	0 - 72
	Fe	4,7 - 176
	Cu total (mg kg <sup>-1</sup> )	20 - 996
Al et Fe amorphes (Tamm) (g kg <sup>-1</sup> )	Al	0,2 - 2,3
	Fe	0,4 - 3,6
Al et Fe « Libres » (Mehra-Jackson) (g kg <sup>-1</sup> )	Al	0,3 - 3,8
	Fe	1,2 - 29,8

<sup>a</sup> : après décarbonatation

- métaux extractibles à l'EDTA : Cu, Mn, Cu, Zn et Fe.
- cuivre total (après dissolution dans HF)
- Al et Fe « amorphe » (méthode Tamm à l'obscurité : extraction à l'oxalate à pH = 3)
- Al et Fe « libre » (méthode Mehra-Jackson, extraction au citrate – bicarbonate – dithionite, à pH = 7)

L'analyse granulométrique après destruction des carbonates permet d'estimer les quantités d'argiles minéralogiques. Les formes sous lesquelles se trouvent les métaux dans les sols peuvent être estimées grâce à des extractions effectuées avec différents réactifs (Jeanroy, 1983 ; Baize, 1988). Le Tableau 3.9 résume les formes métalliques extraites par chaque réactif, dans le cas du fer (Jeanroy, 1983). L'EDTA extrait les métaux complexés à la matière organique et sous forme d'hydroxydes, et une partie des métaux se trouvant dans la fraction minérale sous forme amorphe. Dans le cas du cuivre, l'EDTA extrait également les espèces carbonatées (Flores-vélez, 1996a). L'oxalate (méthode Tamm) extrait une partie des métaux sous forme complexée ainsi que les métaux se trouvant sous forme amorphe dans la fraction minérale. Le citrate – bicarbonate – dithionite (Mehra-Jackson) extrait toutes les formes de fer libre, non liées aux silicates ou à l'humine. La différence entre le fer extractible par la méthode Mehra-Jackson et par la méthode Tamm donne une estimation de la teneur en oxydes de fer. Dans le reste de ce travail, la dénomination « amorphe » sera utilisée pour désigner la fraction extractible à l'oxalate.

Les résultats des analyses se trouvent en Annexe 1. Les propriétés physico-chimiques des sols échantillonnés sont très variables (Tableau 3.10). Certains sols ont des teneurs très élevées en cuivre, ce qui est lié à l'usage ancien et intensif de bouillie bordelaise, fongicide à base de sulfate de cuivre, pour la lutte contre le mildiou.

## Chapitre 4

# Mise au point des techniques analytiques : Extraction de l' amitrole des sols et analyse des résidus

## I. INTRODUCTION

Pour s'affranchir des difficultés analytiques et pour pouvoir suivre précisément le devenir de l' amitrole dans les sols, les expérimentations sont menées avec du  $^{14}\text{C}$ - amitrole. Dans un premier temps, la mise au point de l' analyse de l' amitrole par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) avec détection de radioactivité est effectuée. Dans un deuxième temps, quoi, l' efficacité des différents solvants à extraire l' amitrole des sols est testée.

## II. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

### A. Amitrole

L' amitrole standard analytique a une pureté  $> 99 \%$  (CFPI-Nufarm). Le  $^{14}\text{C}$ - amitrole (Amersham, Buckinghamshire, Angleterre) a été purifié par chromatographie en couche mince de silice (Annexe 2), après quoi sa pureté radiochimique est de l' ordre de  $98 \%$ . Des solutions aqueuses d' amitrole à  $0,6 \text{ MBq L}^{-1}$  sont préparées par dilution isotopique de  $^{14}\text{C}$ - amitrole et d' amitrole standard analytique, et filtrées à  $0,45 \mu\text{m}$  (Nalgène®).

### B. Protocole expérimental

La séparation de l' amitrole est effectuée par chromatographie en paire d' ions sur colonne C18 grâce à la formation d' une paire d' ion entre l' amitrole chargé positivement et un contre-ion chargé négativement, le dodécylsulfate de sodium (SDS). Le chromatographe utilisé (Waters™ : autosampler 717, system controller Waters 600E) est couplé en ligne avec un détecteur de

**Tableau 4.1 : Gradient d'élution utilisé pour l'analyse CLHP (pourcentage volumique)**

Temps (min)	% A	% B
0	100	0
10	25	75
17	5	95
35	5	95

A : 100 % H<sub>2</sub>O, pH = 2,8 (HCl 1N), dodécyl sulfate de sodium 5 10<sup>-3</sup> M

B : 10 % H<sub>2</sub>O, 90 % CH<sub>3</sub>OH, pH = 2,8 (HCl 1N), dodécyl sulfate de sodium 5 10<sup>-3</sup> M

**Tableau 4.2 : Principales propriétés physico-chimiques des 2 sols utilisés pour la mise au point de l'extraction**

Sol	Argile <sup>a</sup>	Limon <sup>a</sup>	Sable <sup>a</sup>	C <sub>org</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Cu EDTA (mg kg <sup>-1</sup> )	CEC <sup>b</sup> (cmol kg <sup>-1</sup> )	pH	pH
	(g kg <sup>-1</sup> )							eau	KCl
AL2	126	377	496	11,0	<1	79,1	6,7	5,6	4,5
CA5	476	304	122	33,9	93	79,4	34,8	8,0	7,3

<sup>a</sup> : après décarbonatation, C<sub>org</sub> : carbone organique ;

<sup>b</sup> CEC : Capacité d'Echange Cationique à la cobalthexamine, mesurée au pH du sol

radioactivité en flux continu (Radiomatic Flo-one, Packard) avec un débit de liquide scintillant de  $3 \text{ mL min}^{-1}$  (Ultima Flo™, Packard). La colonne est une Waters NovaPak C18 4,6 x 250 mm, équipée d'une pré-colonne C18 4,6 x 25 mm. Les solvants d'élution sont : A : eau, B : eau/méthanol (10/90), les deux étant ajustés à pH 2,8 (HCl 1 M) et contenant du SDS à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Le débit de la phase mobile est de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Le volume injecté est  $200 \mu\text{L}$ . Différents gradients d'élutions sont testés jusqu'à obtenir un temps de rétention satisfaisant. Le gradient d'élution retenu est présenté sur le Tableau 4.1 Dans ces conditions chromatographiques, le temps de rétention de l'amitrole est de 22 min.

### III. EXTRACTION

#### A. Matériels et méthodes

##### A.1. Sols

Deux sols aux propriétés différentes ont été choisis pour mettre au point l'extraction de l'amitrole : un brunisol acide (AL2) et un calcosol argileux (Tableau 4.2).

##### A.2. Solvants

Plusieurs solvants purs ou en mélanges ont été testés : eau, éthanol, méthanol, acétonitrile. L'effet de la force ionique et du pH sur les rendements d'extraction a été étudié dans l'eau et dans certains mélanges eau / alcool. La force ionique a été modifiée par ajout de  $\text{CaCl}_2$ , tandis que le pH a été modifié avec HCl ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

##### A.3. Protocole expérimental

Des échantillons de 5 g de sol (équivalent sec), séchés à l'air et tamisés à 2 mm sont pesés dans des tubes à centrifuger en verre, munis de bouchons en téflon. Les sols sont traités avec 0,5 mL d'une solution aqueuse d'amitrole à  $25 \text{ mg L}^{-1}$  et  $1,45 \text{ GBq L}^{-1}$  et agités 1 h par retournement.

**Tableau 4.3 : Rendements d'extraction de l'amitrole des sols limoneux acide AL2 et argieux calcaire CA5, avec les différents solvants**

Solvant	Rendements d'extraction (%)	
	± écart-type	
	AL2	CA5
Eau	16,1 ± 0,5	27,1 ± 1,4
Éthanol	6 ± 0,4	17,4 ± 0,6
Éthanol sous reflux (Soxhlet)		Non déterminé
Méthanol	4,8 ± 0,2	13,7 ± 0,01
Acétonitrile	3,6 ± 0,1	6,1 ± 0,3
Eau / Ethanol (1:1)	21,6 ± 1,4	36,8 ± 1
Eau / Ethanol (1:2)	17,3 ± 0,3	33,6 ± 1,2
CaCl <sub>2</sub> 10 <sup>-2</sup> M	16,8 ± 0,3	27,6 ± 0,9
NH <sub>4</sub> OH 0,054 M	54,7	49,1
NH <sub>4</sub> OH 0,27 M	86,2	79,8
<b>NH<sub>4</sub>OH 0,54 M</b>	<b>92,7 ± 1,9</b>	<b>89,5 ± 3,5</b>
NH <sub>4</sub> OH 0,054 M / Ethanol (1:1)	64,3	52,8
NH <sub>4</sub> OH 0,054 M / Ethanol (1:1)		
<i>Sonication 15 min</i>	65,0	52,3
NH <sub>4</sub> OH 0,27 M / Ethanol (1:1)	85,4	77
NH <sub>4</sub> OH 0,54 M / Ethanol (1:1)	90,2	83,9
NH <sub>4</sub> OH 0,54 M / Ethanol (2:3)	90,4	79,4
NH <sub>4</sub> OH 0,54 M / Ethanol (1:2)	85,3 ± 3,6	79,5 ± 2,2
NH <sub>4</sub> OH 0,54 M / Méthanol (1:1)	87,6 ± 5,4	
HCl 0,54 M	69,5	Non déterminé

Ils sont ensuite extraits avec 10 mL de solvant par agitation pendant 4 h puis centrifugés à 5000 g pendant 15 ou 30 min (15 min pour les solvants neutres, 30 min pour les solvants alcalins). La radioactivité des surnageants est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation en milieu liquide (Kontron Instruments Betamatic V) sur 0,5 mL d'échantillon mélangé avec 4 mL de liquide scintillant (Packard UltimaGold™). En raison du quenching couleur, la radioactivité des extraits  $\text{NH}_4\text{OH}$  est mesurée après dilution de 0,5 mL d'extrait avec 0,5 mL d'eau et mélange avec 10 mL de liquide scintillant. Pour chaque solvant, au moins 2 répétitions sont effectuées.

L'effet d'une sonication des sols, pendant 15 min avant l'agitation, est testé pour un solvant. L'extraction avec de l'éthanol à chaud (Soxhlet) est également testée avec le sol AL2.

## B. Résultats

Les rendements d'extraction obtenus avec les différents solvants testés sont présentés dans le Tableau 4.3. La plupart des solvants organiques utilisés habituellement pour extraire les pesticides ne sont pas efficaces pour extraire l'amtrole des sols. Seuls les solvants alcalins permettent d'obtenir des rendements d'extraction satisfaisants. Ceci a également été observé par Soulier et al. (1978). Pour les deux sols, les meilleurs rendements sont obtenus avec la concentration la plus élevée en  $\text{NH}_4\text{OH}$ . L'ajout d'un alcool dans les solutions de  $\text{NH}_4\text{OH}$  n'augmente pas les rendements d'extraction. La sonication ne modifie pas les rendements d'extraction. En ce qui concerne l'extraction à chaud avec le soxhlet, l'essai effectué sur le sol AL2 montre qu'au bout de 7 cycles, le rendement obtenu est inférieur à 24 %.

Lorsque le pH des solvants n'est pas modifié, les rendements d'extraction sont plus faibles pour le sol acide AL2. Par contre, lorsque l'extraction est effectuée à pH alcalin, l'amtrole est moins extractible dans le sol calcaire CA5. Ceci est probablement lié à une dispersion plus importante des colloïdes organiques dans le sol acide que dans le sol calcaire, où le complexe argilo-humique est stabilisé par la présence de carbonates de calcium.

Le solvant d'extraction retenu pour la suite des expériences est  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,54 M. Les conditions alcalines provoquant la solubilisation d'une partie des matières organiques, il est nécessaire de purifier les extraits et d'abaisser le pH en vue de leur analyse en CLHP.

### III. PURIFICATION DES EXTRAITS

#### A. Matériels et méthodes

Des essais de filtration des extraits  $\text{NH}_4\text{OH}$  sur disques en cellulose (Whatman) sont effectués par gravité et sous vide. Deux méthodes sont ensuite testées pour purifier les extraits :

1) *Rétention des matières organiques sur des adsorbants organiques* : deux adsorbants sont testés, le charbon actif et une résine organique apolaire (Amberlite XAD-4).

2) *Précipitation des matières organiques* : les extraits sont acidifiés à  $\text{pH} = 2,5$  avec  $\text{HCl}$ , placés 16 h à  $4^\circ\text{C}$ , pour favoriser la floculation des colloïdes, et centrifugés (6000 g, 15 min)

#### B. Résultats

Toutes les méthodes testées, par gravité ou sous vide, pour filtrer les extraits aboutissent à un colmatage rapide des filtres.

1) *Utilisation d'adsorbants* : Aucun des deux adsorbants testés ne permet de retenir la matière organique, ni à  $\text{pH} = 11$ , qui est le pH initial de l'extrait, ni après neutralisation à  $\text{pH} = 7,5$ . Le charbon actif retient plus de 98 % de l'amitrole à  $\text{pH} = 11$  et à  $\text{pH} = 7,5$ .

2) *Précipitation des matières organiques* : Après acidification et centrifugation, une proportion importante de matière organique, correspondant aux acides humiques (macromolécules colorées noir – brun), précipite. En moyenne, 93 % de la radioactivité de l'extrait initial est retrouvé dans le surnageant, pour les extraits des sols AL2 et CA5. L'analyse CLHP des surnageants montre que l'amitrole ne subit aucune dégradation lors des étapes d'extraction alcaline et d'acidification.

Extraction  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,54 M => rendement d'extraction de l'amtrole des sols > 90 % mais :  
- Matières Organiques (MO)  
- pH = 11

Extraits  
 $\text{NH}_4\text{OH}$  0,54 M

Essai filtration Filtres cellulose (gravité ou aspiration sous vide) => Colmatage

Essai Elimination matières organiques (MO)

*Purification*

Adsorbants

- \* Charbon actif : à pH = 11 : rétention faible de MO, rétention d'amtrole à 98 %  
à pH = 7,5 : rétention de MO et de l'amtrole à 99 %
- \* Amberlite XAD-4 : rétention faible de MO

Précipitation acide à pH = 2,5 (HCl) 93 % de l'amtrole dans le surnageant

*Concentration*

*Élimination des sels*

Evaporation : accumulation de  $[\text{NH}_4\text{Cl}]$   
=> interférences CLHP

Résine cationique forte (cartouches SCX) :

- Amtrole faiblement retenu (< 60 %)
- Rétention varie avec charge saline

Résine polaires (cartouches Env+) :

à pH = 7,5 amtrole faiblement retenu

Cl<sup>-</sup>

Résines anioniques :

- faible (Amberlite IRA-93) : rétention faible de Cl<sup>-</sup>  
rétention de l'amtrole à 23 %
- forte (Dowex I) : rétention Cl<sup>-</sup>  
rétention de l'amtrole à 78 %

$\text{NH}_4\text{Cl}$

Résine mixte (cationique et anionique forte) : Amberlite-MB-1

rétention faible de l'amtrole  
rétention faible de  $\text{NH}_4^+$

Figure 4.1: Essais de purification et de concentration réalisés sur les extraits de sol  $\text{NH}_4\text{OH}$

### III. CONCENTRATION

De nombreux essais ont été effectués pour tenter de concentrer les extraits acidifiés. Comme ils se sont tous avérés infructueux, leurs protocoles expérimentaux ne seront pas présentés en détail. Les essais de purification et de concentration réalisés sont résumés sur la Figure 4.1.

La présence de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans les extraits, après leur purification par précipitation des matières organiques en milieu acide, rend impossible le recours à une concentration par évaporation. En effet, l'augmentation de la concentration saline perturbe la chromatographie en paire d'ions, l'ammonium entrant en compétition avec l' amitrole pour le contre-ion.

Des essais ont été entrepris pour concentrer l' amitrole en le retenant sur diverses résines :

- résine cationique forte : La présence de sels en forte concentration ne permet pas une rétention correcte de l' amitrole
- résine polaire, après ajustement du pH des extraits à  $\text{pH} = 7,5$  : l' amitrole n'est cependant pas retenu sur ce type d' adsorbant

D'autres essais ont ensuite été entrepris pour éliminer les sels des extraits en cherchant à retenir  $\text{Cl}^-$  sur une résine anionique (faible ou forte), ou directement  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Cl}^-$  sur une résine mixte anionique et cationique. Ces essais se sont également révélés infructueux.

### VI. CONCLUSION

La Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) en paire d'ion, couplée à un détecteur de radioactivité, permet l'analyse du  $^{14}\text{C}$ -amitrole.

L' amitrole est difficilement extractible des sols. Parmi tous les solvants testés, seuls les solvants alcalins permettent d'obtenir des rendements d'extraction suffisamment élevés pour pouvoir étudier son devenir dans les sols. Le solvant retenu pour la suite des expériences est  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,54 M. La purification des extraits est effectuée par précipitation des matières organiques en milieu acide.

## **3<sup>ème</sup> PARTIE**

### **Etude expérimentale de la rétention de l'amtrole dans les sols viticoles**

**Chapitre 5 : Caractérisation de la rétention de l'amtrole dans les sols**

**Chapitre 6 : Identification des paramètres pédologiques déterminant la  
rétention de l'amtrole dans les sols**

**Chapitre 7 : Caractérisation physico-chimique des complexes amtrole-  
cuivre en solution**

**Chapitre 8 : Effet du cuivre sur la sorption et la désorption de l'amtrole  
dans les sols**

## Chapitre 5

# Caractérisation de la rétention de l'amitrole dans les sols

## I. INTRODUCTION

La rétention d'un soluté par les sols correspond à son passage de la phase liquide à la phase solide. En ce qui concerne les molécules organiques, les phénomènes mis en jeu dans la rétention sont multiples et peuvent avoir une origine physico-chimique et biologique. La rétention physico-chimique peut être la résultante de :

- L'adsorption, qui correspond à l'accumulation des molécules à l'interface liquide - solide. C'est un phénomène réversible, dont la désorption est le phénomène inverse. Différents types d'interactions peuvent intervenir : les interactions ioniques (échanges d'ions, ponts ioniques), les liaisons de coordination (échanges de ligands, complexation aux métaux), les liaisons hydrogène, les interactions de transferts de charges, l'effet hydrophobe et les forces de dispersion de Van der Waals et de London (Calvet, 1989). Lorsque des phénomènes de diffusion dans la phase solide se superposent à l'adsorption, le phénomène global est désigné sous le terme sorption.
- La fixation chimique par formation de liaisons covalentes entre les molécules organiques et les constituants organiques des sols. Ce type de rétention n'est pas réversible et aboutit à l'incorporation des molécules dans la matière organique du sol.

La rétention peut également avoir une origine biologique et résulte alors de l'absorption par un organisme (Benoit, 1994). En pratique, il est très difficile de faire la distinction entre tous les phénomènes impliqués dans la rétention et la libération des pesticides dans les sols, d'autant plus qu'ils sont généralement étudiés à partir des variations de concentrations de la phase liquide, la

rétention étant déduite à partir de la diminution de la concentration en solution. Deux types de méthodes sont couramment utilisées pour évaluer la rétention des pesticides dans les sols :

- les tests en colonne : ils consistent en des percolations d'une solution de pesticide et d'un traceur conservatif, non retenu, dans une colonne de sol, selon un régime permanent. La comparaison des teneurs en pesticide et en traceur dans les éluats permet de calculer un « facteur retard » du pesticide et d'en déduire, sous certaines hypothèses, les paramètres décrivant sa rétention dans le sol.

- les tests en milieu dispersé : ils consistent à agiter le sol en suspension dans une solution de pesticide jusqu'à atteindre l'équilibre. La concentration en pesticide dans la phase solide est déduite par différence entre sa concentration initiale dans la solution et sa concentration dans la solution à l'équilibre. Ceci suppose que la disparition du pesticide dans la solution est liée uniquement à sa rétention dans le sol. Cette technique est très fréquemment utilisée et a fait l'objet d'une normalisation par l'OCDE (directive 106 modifiée le 21 janvier 2001). A l'équilibre, on définit le coefficient de partage sol solution de la molécule, noté  $K_d$ , comme le rapport entre la concentration de pesticide dans le sol et la concentration de pesticide en solution. Ce coefficient caractérise la rétention d'un pesticide dans un sol pour une concentration de pesticide en solution donnée. En effet, le partage d'une molécule entre la phase liquide et la phase solide peut être fonction de sa concentration initiale dans la solution. Il est donc nécessaire d'évaluer la distribution d'un pesticide pour différentes concentrations initiales en solution. Ces mesures, effectuées en conditions d'équilibre et à une température donnée permettent de déterminer une isotherme d'adsorption. Si l'isotherme est linéaire, la distribution du pesticide entre le sol et la solution ne dépend pas de sa concentration initiale, et le coefficient de partage  $K_d$  est constant dans la gamme de concentration testée.

L'objectif de ce chapitre est de fournir des éléments pour l'élaboration d'une méthode d'étude de la rétention de l'amitrole dans les sols. A cette fin, les cinétiques et les isothermes de sorption et de désorption de l'herbicide sont mesurées, dans des sols aux propriétés variées, en

milieu dispersé. Les résultats de ces études permettent d'une part de caractériser de manière assez fine le comportement de l'amtrole dans quelques sols et d'autre part de définir une méthode pour caractériser la rétention de l'herbicide dans un grand nombre de sols.

## II. MATERIELS ET METHODES

### A. Les sols

Quelques sols aux propriétés très différentes sont choisis, en fonction de leur texture, pH, taux de calcaire et taux de matière organique, pour déterminer les cinétiques et les isothermes de sorption et de désorption de l'amtrole (Tableau 5.1). Il s'agit d'un sol limoneux acide d'Alsace (AL2), un sol argileux calcaire de Bourgogne (BG3), un sol limoneux acide du Languedoc – Roussillon (LC9), un sol argileux calcaire de Champagne (CA6), et un sol limoneux neutre du Val de Loire (VL7). Les sols sont séchés à l'air et tamisés à 2 mm avant utilisation.

**Tableau 5.1 : Principales propriétés des sols AL2, BG3, CA6, LC9 et VL7**

Sol	Argile <sup>a</sup>	Limon <sup>a</sup>	Sable <sup>a</sup>	C <sub>org</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Cu EDTA (mg kg <sup>-1</sup> )	CEC <sup>b</sup> (cmol kg <sup>-1</sup> )	pH	pH
	(g kg <sup>-1</sup> )							eau	KCl
AL2	126	377	496	11	<1	79,1	6,7	5,6	4,5
BG3	495	360	76	17	66	53,0	31,1	8,2	7,3
CA6	481	298	60	29	155	66,5	23,9	7,9	7,3
LC9	71	318	610	11	<1	25,3	3,8	4,8	3,4
VL7	179	440	379	10	2	34,7	12,6	7,2	6,5

<sup>a</sup> : après décarbonatation, C<sub>org</sub> : carbone organique ;

<sup>b</sup> CEC : Capacité d'Echange Cationique à la cobalthexamine, mesurée au pH du sol

Les cinétiques de rétention sont déterminées pour les sols AL2, CA6 et VL7. Pour le sol CA6, la cinétique de rétention de l'amtrole est également déterminée :

- après le broyage du sol pendant 20 min dans un bol en agate (broyeur à billes, Retsch), la granulométrie n'étant pas vérifiée après broyage ;
- après stérilisation du sol par la chaleur sèche : le sol est chauffé dans une étuve à 105°C à deux reprises pendant 24 h, à 48 h d'intervalle ;

- après stérilisation du sol par la chaleur humide : le sol est autoclavé à 120°C et 10<sup>5</sup> Pa à deux reprises pendant 20 min, à 48 h d'intervalle.

Les isothermes de sorption, les cinétiques et isothermes de désorption sont déterminées pour les sols AL2, BG3, LC9 et VL7.

## B. L'amtrole

L'amtrole standard analytique a une pureté > 99% (CFPI Nufarm). Le <sup>14</sup>C-amtrole, marqué en C<sub>3</sub> du noyau triazole avec une activité spécifique de 7,15 MBq mmol<sup>-1</sup> (Amersham, Burckinghamshire, U.K.), a une pureté radiochimique > 98 %, après purification par chromatographie en couche mince (Annexe 2). Les solutions radioactives d'amtrole sont préparées dans CaCl<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> M par dilution isotopique de <sup>14</sup>C-amtrole et d'amtrole standard.

## C. Protocoles expérimentaux

### C.1. Cinétique de rétention

Des échantillons de 2 g de sol sont mis en contact avec 10 mL de solution radioactive d'amtrole à 5 mg L<sup>-1</sup> et 0,5 MBq L<sup>-1</sup> dans des tubes à centrifuger en verre. Les tubes, fermés par des bouchons munis de joints en téflon, sont agités par retournement. Après différentes durées de contact, 2 tubes sont centrifugés pendant 15 min à 2000 g, la radioactivité du surnageant est mesurée et le surnageant est analysé par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP). La quantité d'amtrole retenue dans la phase solide est déterminée par différence entre la concentration initiale en solution et la concentration restant en solution après la rétention. Les cinétiques de rétention de l'amtrole sont déterminées :

- dans les 3 sols AL2, CA6 et VL7, à la température ambiante et pour des durées de contact de 1, 2, 4, 6, 8, 16, 24, 48, 72 et 96 h

- dans le sol CA6, à la température ambiante et en présence d'agents biocides (chlorure mercurique ( $\text{HgCl}_2$ ) à  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , azide de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) à  $1 \text{ g L}^{-1}$  et formaldéhyde (CHO) à  $30 \text{ g L}^{-1}$ , pour des durées de contact de 6, 16, 24, 48, 72, 96 et 192 h
- dans le sol CA6 stérile, à la température ambiante et pour des durées de contact de 2, 8, 24, 48, 72, 96 et 168 h
- dans le sol CA6, à la température de  $4^\circ\text{C}$ , et pour des durées de contact de 2, 8, 24, 48, 72, 96 et 168 h

Pour les expériences menées en conditions stériles, la verrerie est stérilisée par autoclavage (20 min à  $120^\circ\text{C}$  et  $10^5 \text{ Pa}$ ) et la solution d'amtrole par filtration à  $0,22 \mu\text{m}$  (Nalgène®).

### C.2. Isothermes de rétention

Les isothermes de sorption sont déterminées après une durée de contact de 24 h dans les sols AL2, BG3, LC9 et VL7. Les suspensions de sol (2 g dans 10 mL) sont préparées comme précédemment. Cinq concentrations d'amtrole sont utilisées, à 1, 2,5, 5, 10 et  $20 \text{ mg L}^{-1}$  avec un marquage de  $0,92 \text{ MBq L}^{-1}$ . Après 24 h d'agitation par retournement, les tubes sont centrifugés (15 min à 2000 g) et la radioactivité du surnageant est mesurée.

### C.3. Cinétiques de désorption

Après l'étape de sorption réalisée avec la solution d'amtrole la plus concentrée ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), les surnageants de centrifugation sont retirés et remplacés par une solution de  $\text{CaCl}_2$   $10^{-2} \text{ M}$  en maintenant un rapport sol / solution identique (1 / 5). Les culots sont remis en suspension et les tubes sont à nouveau agités par retournement. Après 2, 24, 48 et 96 h d'agitation, les tubes sont centrifugés (2000 g, 15 min). La radioactivité des surnageants est mesurée et la solution est analysée comme précédemment. Les surnageants de centrifugation sont retirés et les culots de sols sont extraits avec  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,54 \text{ M}$ . Après centrifugation (2000 g, 15 min), la radioactivité des extraits est mesurée et les surnageants sont analysés par CLHP.

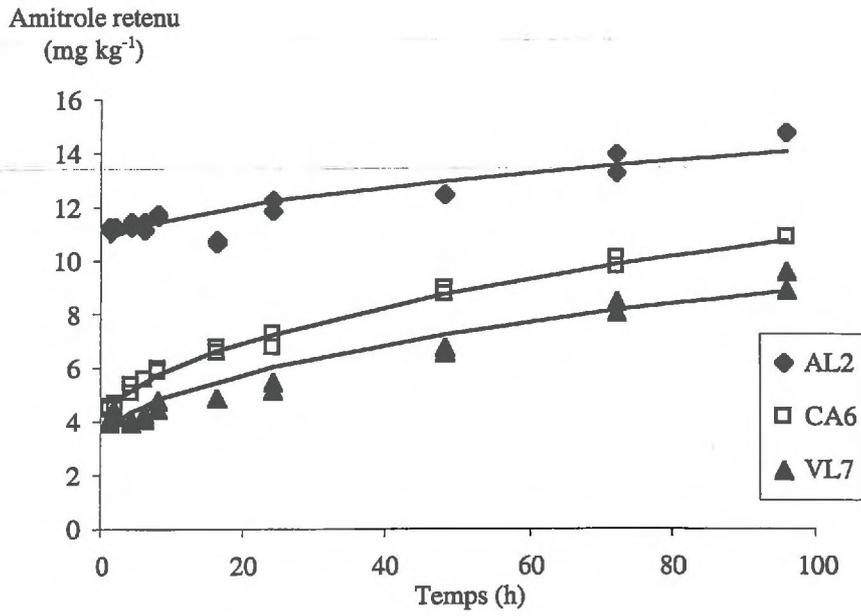
#### C.4. Isothermes de désorption

Le mode opératoire est le même que pour les cinétiques de désorption. Chaque désorption dure 24 h et 6 désorptions successives avec  $\text{CaCl}_2$   $10^{-2}$  M sont effectuées avant l'extraction avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,54 M. La radioactivité dans les surnageants est mesurée. Après la dernière extraction, les culots de sol sont séchés à l'étuve à 50°C puis broyé dans un bol en agate (broyeur à billes, Retsch) pour permettre la quantification de la radioactivité restant associée à la phase solide.

#### D. Mesure et analyse de la radioactivité

La radioactivité dans les solutions est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation en milieu liquide (Kontron Instruments Betamatic V) sur 0,5 mL d'échantillon mélangé avec 4 mL de liquide scintillant (Packard UltimaGold™ XR). En raison du quenching couleur, la radioactivité des extraits  $\text{NH}_4\text{OH}$  est mesurée après dilution de 0,5 mL d'extrait avec 0,5 mL d'eau et mélange avec 10 mL de scintillant. Les solutions sont analysées par CLHP, après une étape de purification dans le cas des extraits  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Chapitre 4).

La radioactivité dans la phase solide est mesurée sur des aliquotes de 150 mg de sols broyés. Les échantillons de sol sont pesés dans des nacelles en cellulose et mélangés à de la cellulose en poudre (Packard). Les échantillons sont soumis à une combustion à 800 °C (Oxidiser 307, Packard) et le  $^{14}\text{CO}_2$  dégagé est piégé dans 6 mL d'une base organique (Carbosorb, Packard) qui est mélangée directement à 12 mL de liquide scintillant (Permafluor, Packard) et compté par scintillation en milieu liquide. Le rendement de combustion est déterminé par combustion de d'échantillons dont la radioactivité est connue.



**Figure 5.1 : Cinétiques de rétention de l'amitrole dans 3 sols.**  
 Symboles : données expérimentales , — : ajustement  $Q(t) = Q_0 + At^{0.5}$

### III. RESULTATS ET DISCUSSION

#### A. Cinétique de rétention de l'amitrole dans les sols

##### A.1 Effet des propriétés des sols sur les cinétiques de rétention

Dans les 3 sols, les cinétiques de rétention de l'amitrole n'atteignent pas d'équilibre au bout de 96 h et présentent 2 phases (Figure 5.1) : une première phase où la rétention est quasiment instantanée et une deuxième phase où la rétention augmente lentement avec le temps.

En général, l'équilibre de distribution des molécules organiques entre la phase solide et la phase liquide est atteint au bout de quelques heures. Cependant, dans certains cas, plusieurs semaines sont nécessaires (Li et Felbeck, 1972 ; Ball et Roberts, 1991 ). L'absence d'équilibre peut être due à plusieurs phénomènes : (1) l'absence d'équilibre chimique ; (2) l'absence d'équilibre physique, c'est à dire la limitation des transferts de masse par diffusion ; (3) la dégradation de la molécule. Selon Brusseau (1991), l'absence d'équilibre chimique n'est pas limitant pour la sorption des composés hydrophobes, qui fait intervenir des interactions non spécifiques, mais peut jouer un rôle non négligeable dans la sorption des composés polaires, qui font intervenir des interactions spécifiques. En ce qui concerne les transferts de masse par diffusion, 3 phénomènes sont distingués (Brusseau, 1991) : la diffusion dans l'eau liée (« film diffusion »), la diffusion intra-agrégat (« intraparticule diffusion »), la diffusion dans le sorbant (« intrasorbent diffusion »). La diffusion dans l'eau liée est un mécanisme négligeable par rapport aux deux autres. Enfin, la dégradation de la molécule en un métabolite ayant une affinité plus importante pour le sol peut également aboutir à une diminution de sa concentration en solution. Les transferts de masse par diffusion et la dégradation sont beaucoup plus lents que les phénomènes physico-chimiques se produisant aux interfaces, qui sont en général rapides.

Amitrole retenu  
(mg kg<sup>-1</sup> sol)

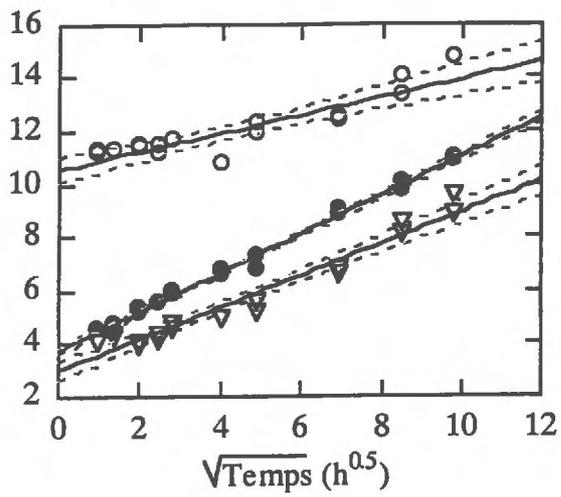


Figure 5.2 : Ajustement des cinétiques de rétention de l'amitrole dans 3 sols  
Symboles : données expérimentales , — : ajustement  $Q(t^{0.5}) = Q_0 + A$

L'analyse CLHP des surnageants, quels que soient le sol et le temps de contact sol-solution, ne révèle que la présence d' amitrole. Ceci veut dire que si l' amitrole est dégradé, soit le produit de dégradation est complètement retenu dans le sol, soit il est volatil.

La meilleure description des données expérimentales est obtenue avec un modèle empirique simple :  $Q(t) = Q_0 + A.t^{0.5}$  ;  $Q$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) étant la quantité d' amitrole retenu au temps  $t$ ,  $Q_0$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) étant la quantité d' amitrole retenu "instantanément", et  $A$  étant un facteur empirique englobant l'ensemble des facteurs impliqués dans les phénomènes de non-équilibre. Un modèle similaire a été utilisé par Walker (1987) pour décrire la désorption. Les phénomènes de diffusion sont caractérisés par une relation linéaire à la racine carrée du temps (Skoop, 1986). L'existence d' une relation linéaire entre la quantité d' amitrole retenu dans les sols et la racine carrée du temps peut être considéré comme un indicateur d' une limitation de la rétention par des phénomènes de diffusion. La linéarisation de cette relation (Figure 5.2) permet de calculer  $Q_0$  et  $A$  par régression linéaire (logiciel Statview). A partir de  $Q_0$ , un coefficient de partage instantané  $Kd_0$  ( $\text{L kg}^{-1}$ ) peut être calculé :  $Kd_0 = VQ_0 / (VC_i - Q_0 M)$  ; où  $C_i$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) est la concentration initiale en amitrole dans la solution,  $M$  ( $\text{kg}$ ) est la masse de sol sec et  $V$  le volume de la solution. Les valeurs de  $Kd_0$ , de  $A$  et des coefficients de détermination de la régression linéaire sont présentées dans le Tableau 5.2. L'écart-type de  $A$  est fourni par la régression linéaire et celui de  $Kd_0$  est calculé suivant la méthode présentée en Annexe 3.

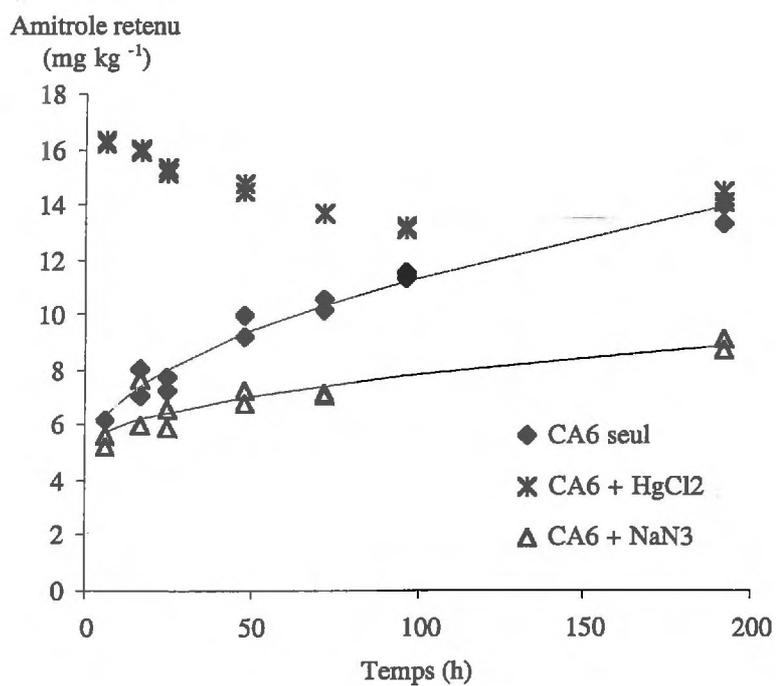
**Tableau 5.2 : Valeurs de  $Kd_0$ ,  $A$  et  $r^2$  pour les 3 sols**

Sol	$Kd_0$ ( $\text{L kg}^{-1}$ )	$A$	$r^2$
AL2	$3,68 \pm 0,09^*$	$0,34 \pm 0,03^*$	0,894
CA6	$0,87 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,01$	0,994
VL7	$0,67 \pm 0,04$	$0,60 \pm 0,03$	0,952

\* : écart - type calculé

# : écart - type fourni par la régression linéaire

La rétention instantanée de l' amitrole est beaucoup plus élevée dans le sol acide AL2 que dans les deux autres sols. Une rétention plus élevée de l' amitrole en milieu acide sur différents matériaux a déjà été observée pas de nombreux auteurs (Russel et al., 1968 ; Nearpass,1969 ;



**Figure 5.3 : Cinétiques de rétention de l'amitrole dans le sol CA6 seul et en présence de biocides : azide de sodium 1 g L<sup>-1</sup> (NaN<sub>3</sub>) et chlorure mercurique 200 mg L<sup>-1</sup> (HgCl<sub>2</sub>)**

Zandwordt et al., 1981 ; Birkner-Wechsler, 1996). Ceci est classique pour les bases faibles qui sont protonées à pH acide développant alors une affinité plus importante pour les constituants des sols chargés négativement (Bailey et al., 1964 ; Nicholls et Evans, 1991 ; Weber et al., 1993).

L'évolution de la rétention de l'amtrole dans les sols en fonction du temps est estimée par le paramètre empirique A. Ce paramètre a une valeur plus élevée dans le sol argileux calcaire CA6 que dans les deux autres sols. La micro-porosité des sols argileux est plus développée que celle des sols limoneux. Ces observations sont donc cohérentes avec l'hypothèse selon laquelle la rétention de l'amtrole dans les sols est limitée par sa diffusion moléculaire.

## **A.2. Effet de l'activité biologique sur les cinétiques de rétention**

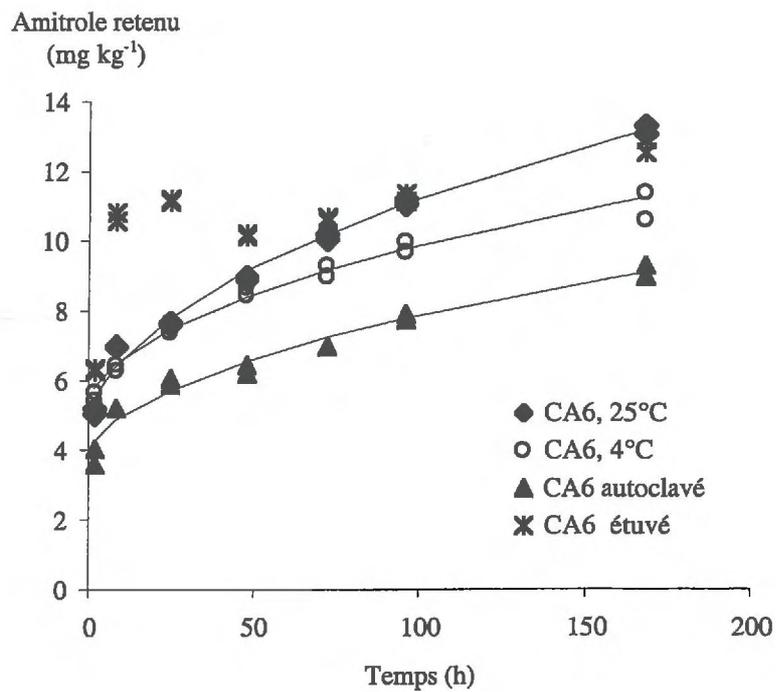
Pour mettre en évidence une éventuelle contribution des phénomènes biologiques à l'absence d'équilibre de rétention, les cinétiques de rétention sont mesurées dans un sol où l'activité biologique est inhibée. Le sol utilisé est le sol argileux calcaire CA6, où la rétention de l'amtrole évolue fortement avec le temps.

### **A.2.1. Cinétiques de rétention dans un sol en présence d'agents biocides**

Plusieurs agents biocides capables d'inhiber l'activité biologique ont été testés. La Figure 5.3 présente les cinétiques de rétention de l'amtrole dans le sol seul et en présence d'azide de sodium et de chlorure mercurique.

L'apport d'azide de sodium dans une solution provoque une augmentation de pH (Dao et al., 1982 ; Wolf et al., 1989). Ceci pourrait être à l'origine de la diminution de la rétention de l'amtrole dans la suspension de sol traitée avec ce biocide. L'analyse des surnageants en CLHP montre cependant un déplacement et un dédoublement du pic chromatographique de l'amtrole, ce qui signifie que la molécule a réagi avec l'azide de sodium.

Le chlorure mercurique modifie considérablement la cinétique de rétention de l'amtrole sur le sol. L'amtrole est au départ fortement retenu puis progressivement relibéré dans la solution.



**Figure 5.4 : Cinétiques de rétention de l'amitrole dans le sol CA6 non stérile, à différentes températures, et dans le sol CA6 stérilisé par autoclavage, à température ambiante**

Ceci pourrait être expliqué par la formation de complexes amtrole–mercure. En effet, Kröller (1966) a montré que l'amtrole réagissait avec le mercure pour former des complexes insolubles dans l'eau. De ce fait l'amtrole pourrait disparaître de la solution par complexation du mercure. Si la stabilité des complexes est faible, l'amtrole pourrait ensuite être échangé au cours du temps avec d'autres molécules présentes en solution (molécules d'eau, ions hydroxyles). L'analyse des surnageants par CLHP ne révèle que la présence d'amtrole. On peut remarquer que dans les conditions très acides (pH 2,8) utilisées pour l'analyse chromatographique, les complexes amtrole-mercure, s'ils existent, sont certainement dissociés.

Enfin, en ce qui concerne le formaldéhyde, l'analyse CLHP d'essais réalisés sans sol montre qu'il réagit également avec l'amtrole.

En conclusion, tous les biocides testés réagissent avec l'amtrole et il est impossible d'utiliser ce type de stérilisation pour étudier la rétention de l'herbicide dans les sols. Ceci révèle par ailleurs une réactivité élevée de l'amtrole.

#### ***A.2.2. Cinétiques de rétention après stérilisation du sol par la chaleur***

Les cinétiques de rétention de l'amtrole sont mesurées dans le sol CA6 après sa stérilisation par la chaleur sèche (étuve) ou par la chaleur humide (autoclave). Dans le sol autoclavé, la rétention de l'amtrole est légèrement plus faible que dans le sol non stérile (Figure 5.4). Elle n'atteint cependant pas d'équilibre au bout de 96 h, ce qui montre que des phénomènes abiotiques peuvent être responsables du non-équilibre.

Lorsque le sol est stérilisé à l'étuve, la rétention de l'amtrole est plus élevée et instantanée. Ce type de résultat, également observé pour l'aniline par Dao et al. (1982), s'explique par la modification des propriétés du sol lors de la stérilisation. Le sol stérilisé à l'étuve est complètement déshydraté, pulvérulent, et une partie non déterminée de sa matière organique devient soluble. La structure tridimensionnelle et les états de surface des constituants solides du

sol sont donc très affectés par ce traitement. En comparaison, la stérilisation par autoclavage, bien qu'elle provoque l'hydrolyse d'une partie de la matière organique, n'entraîne pas la déshydratation des sols et n'a pas le même effet destructeur sur la structure du sol et de ses constituants. Les valeurs de  $Kd_0$  et A dans le sol non stérile et dans le sol autoclavé sont présentées dans le Tableau 5.3.

**Tableau 5.3 : Valeurs de  $Kd_0$ , A et  $r^2$  dans le sol CA6 en conditions non stériles, et après stérilisation du sol par autoclavage**

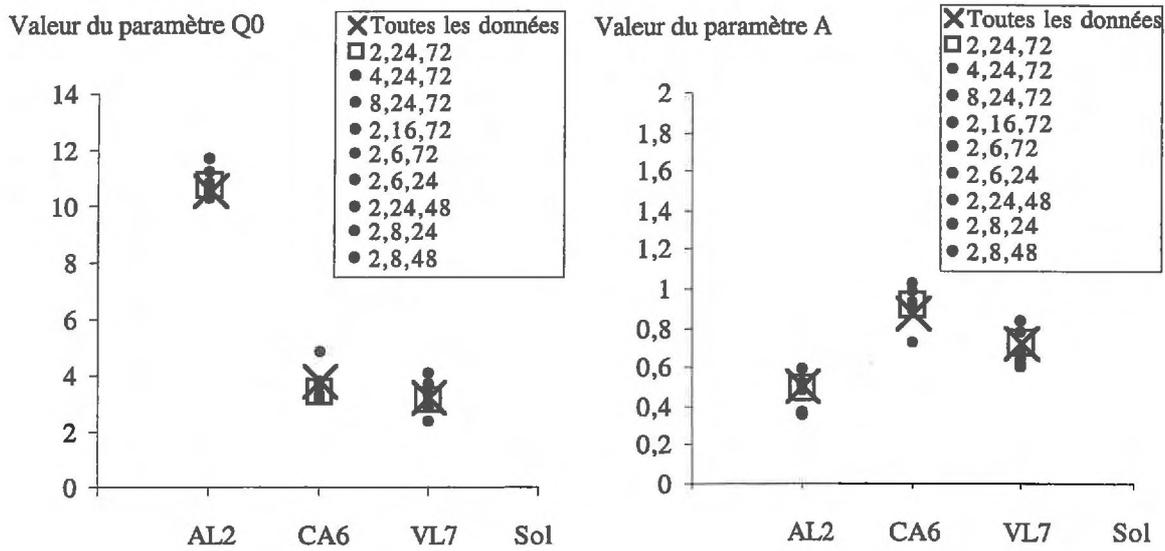
Sol et modalité	$Kd_0$ (L.kg <sup>-1</sup> )	A	$R^2$
CA6, non stérile, 25°C	1,11 ± 0,03*	0,66 ± 0,02#	0,990
CA6, stérilisé par autoclavage, 25°C	0,85 ± 0,03	0,42 ± 0,02	0,980

\* : écart - type calculé ;# : écart - type fourni par la régression linéaire

L'analyse CLHP des surnageants pour tous les temps et toutes les conditions ne met pas en évidence d'autre molécule que l'amtrole.

#### A.2.2. Cinétiques de rétention dans un sol à basse température

La température modifie les vitesses des réactions biologiques et chimiques. A 4°C, la rétention de l'amtrole dans le sol non stérile évolue moins rapidement qu'à 25°C (Figure 5.4). Ceci peut être dû, soit à un ralentissement des réactions chimiques, soit à un ralentissement de la diffusion moléculaire. Dans ces conditions, la valeur de  $Kd_0$  est 1,29 (± 0,03) L kg<sup>-1</sup>, et celle du paramètre A est 0,46 (± 0,02). La rétention instantanée de l'amtrole est donc légèrement plus élevée à 4°C qu'à 25°C. Ceci montre que les phénomènes mis en jeu dans la rétention instantanée sont plutôt exothermiques. En faisant l'hypothèse que la paramètre A suit la loi d'Arrhénius,  $A = B e^{-E_a/RT}$ , où B est un facteur de fréquence,  $E_a$  est l'énergie d'activation associé au phénomène décrit par A, R est la constante des gaz parfaits, et T est la température absolue, il est possible de calculer l'énergie d'activation  $E_a = 15$  kJ mol<sup>-1</sup>. L'énergie d'activation fournit des informations sur le type de réactions mise en jeu. Selon Sparks (1989), de faibles énergies d'activation (< 42 kJ mol<sup>-1</sup>) correspondent habituellement, à des processus contrôlés par la diffusion.



**Figure 5.5 : Comparaison des valeurs des paramètres  $Q_0$  et  $A$  obtenus par ajustement du modèle  $Q(t) = Q_0 + At^{0.5}$  sur toutes les mesures de rétention de l'amtrole dans les sols, et sur quelques combinaisons de 3 mesures**

### A.3. Effet de la macro-structure du sol sur les cinétiques de rétention

Pour tester l'effet de la macro-structure des sols sur la rétention de l' amitrole, la cinétique de rétention est déterminée après le broyage du sol CA6. Les cinétiques de rétention sont identiques dans le sol broyé et dans le sol non broyé. Les valeurs des paramètres  $Kd_0$  et A correspondent respectivement à 1,04 ( $\pm 0,02$ ) et 0,61 ( $\pm 0,01$ ) dans le sol broyé, et 1,00 ( $\pm 0,05$ ) et 0,63 ( $\pm 0,03$ ) dans le sol non broyé. Il semble donc que la rétention de l' amitrole soit limitée par sa diffusion dans la micro-porosité du sol plutôt que dans la macro-porosité.

### A.4. Procédure simplifiée pour la détermination des grandeurs $Q_0$ et A

La rétention de l' amitrole dans les sols n'atteint pas d'équilibre, même au bout d'une semaine de contact entre le sol et l'herbicide. L'absence d'équilibre semble liée à des phénomènes de diffusion dans les micro-pores du sol. Il n'est donc pas possible de caractériser simplement la rétention de l' amitrole par la détermination de son coefficient de partage sol – solution,  $Kd$ , à l'équilibre. Comme il n'est pas envisageable de multiplier les mesures en fonction du temps pour tous les sols échantillonnés, nous avons cherché s'il était possible d'estimer correctement les paramètres  $Q_0$  et A en ajustant le modèle  $Q(t) = Q_0 + At^{0,5}$  avec seulement 3 points de mesures. Ces essais ont été effectués avec les données cinétiques obtenues dans les 3 sols AL2, CA6, et VL7. Pour déterminer quels pas de temps permettent la meilleure estimation de ces paramètres, le modèle est ajusté à toutes les combinaisons des 3 pas de temps possibles et les valeurs de  $Q_0$  et A obtenues ainsi sont comparées aux valeurs obtenues lorsque le modèle est ajusté sur toutes les données. La Figure 5.5 présente les valeurs des paramètres obtenues pour quelques combinaisons de pas de temps, et celles obtenues avec toutes les données cinétiques. Les mesures cinétiques effectuées à 2, 24 et 72 h permettent d'estimer correctement les paramètres  $Q_0$  et A. Ces 3 pas de temps sont donc retenus par la suite pour déterminer des cinétiques simplifiées.

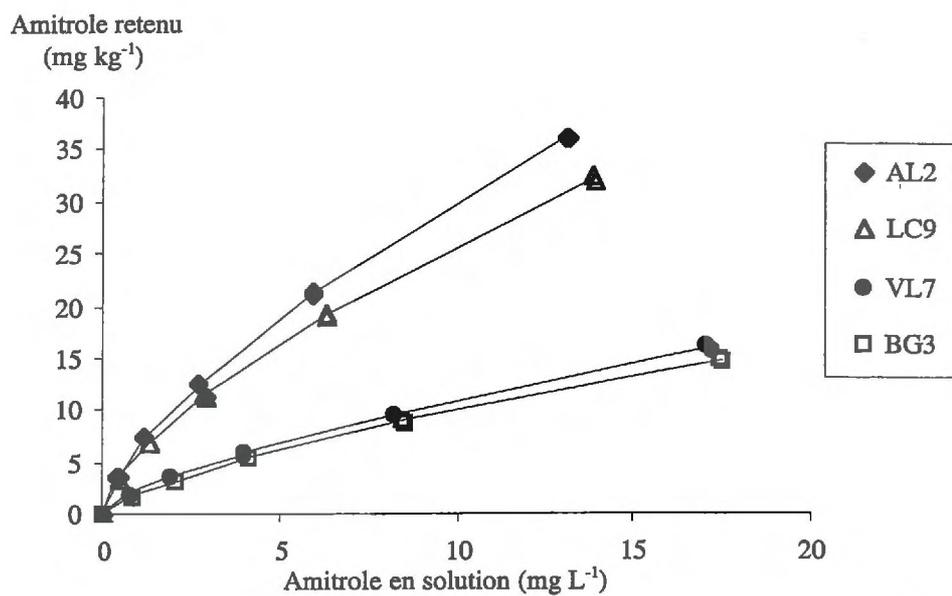


Figure 5.6 : Isothermes de sorption de l'amitrole dans 4 sols à 24 h de contact entre sol et solution. Symboles : données expérimentales ; - : ajustement de Freundlich  $Q = K_f C^n$

## B. Isothermes de sorption de l'amitrole dans les sols

Les isothermes de sorption de l'amitrole dans 4 sols sont déterminées au bout de 24 h de contact entre les sols et la solution (Figure 5.6). En l'absence d'équilibre, ce pas de temps a été choisi car il est le plus souvent utilisé dans les études concernant l'adsorption des pesticides. Les données expérimentales sont décrites avec le modèle empirique de Freundlich :

$$Q = K_f C^n ;$$

où  $Q$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) est la quantité d'amitrole retenu par les sols à 24 h,  $C$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) la concentration d'amitrole en solution à 24 h et  $K_f$  et  $n$  sont les paramètres de Freundlich. Le paramètre  $K_f$  est associé à la capacité d'adsorption des sols tandis que le paramètre  $n$  est lié à la courbure des isothermes et constitue une indication de l'intensité de l'adsorption. Ces deux paramètres sont calculés par régression linéaire après transformation logarithmique. Lorsque les isothermes ne sont pas linéaires, la valeur numérique des  $K_f$  dépend des unités de concentration utilisées dans le calcul (Tableau 5.4). Le passage d'un  $K_f$  calculé avec une unité à un  $K_f$  calculé avec une autre unité n'est pas aisé puisqu'il dépend du paramètre  $n$  qui est sans dimension (Cheng et al., 1999). Dans la littérature, les concentrations sont souvent exprimées en  $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\text{mg kg}^{-1}$ , du fait de l'utilisation exclusive de ces unités en agronomie. Cependant, si l'on veut comparer les valeurs de  $K_f$  pour plusieurs molécules n'ayant pas le même poids moléculaire, il est nécessaire de raisonner en concentration molaire.

**Tableau 5.4 : Valeurs des constantes de Freundlich pour les isothermes de sorption de l'amitrole sur 4 sols**

	Kf ( min - max)*		$n (\pm \text{écart-type})$	$r^2$	
	$\text{mg}^{1-n} \text{kg}^{-1} \text{L}^n$	$\text{mmol}^{1-n} \text{kg}^{-1} \text{L}^n$			
AL2	6,43 (6,15 – 6,71)	1,47 (1,32 – 1,64)	14,64 (13,20 – 16,24)	0,667 ( $\pm 0,015$ )	0,9962
BG3	1,93 (1,89 – 1,96)	0,55 (0,53 – 0,56)	3,89 (3,74 – 4,06)	0,716 ( $\pm 0,005$ )	0,9996
LC9	5,73 (5,69 – 5,76)	1,26 (1,23 – 1,30)	13,34 (12,97 – 13,71)	0,659 ( $\pm 0,004$ )	0,9996
VL7	2,21 (2,15 – 2,27)	0,58 (0,55 – 0,87)	4,64 (4,36 – 4,94)	0,700 ( $\pm 0,008$ )	0,9989

\* : intervalle de confiance à 95 %

Les isothermes de sorption de l'amitrole sur les sols ne sont pas linéaires dans la gamme de concentration explorée ( $0,6 < n < 0,7$ ). Lors d'une étude effectuée sur 3 sols, Birkner-Wechsler (1996) observait des valeurs de  $n$  comprises entre 0,6 et 0,8. Pour tester l'égalité des paramètres de Freundlich  $n$  et  $K_f$ , les droites de régression  $\text{Log } Q = n \text{ Log } C + \text{Log } K_f$  sont comparées 2 à 2 (méthode de Aivazian, 1970, modifiée par Coquet, 1995 ; Annexe 4). Les résultats sont portés dans le Tableau 5.5. Les seuils de significativité se situent à une probabilité  $p < 0,05$ .

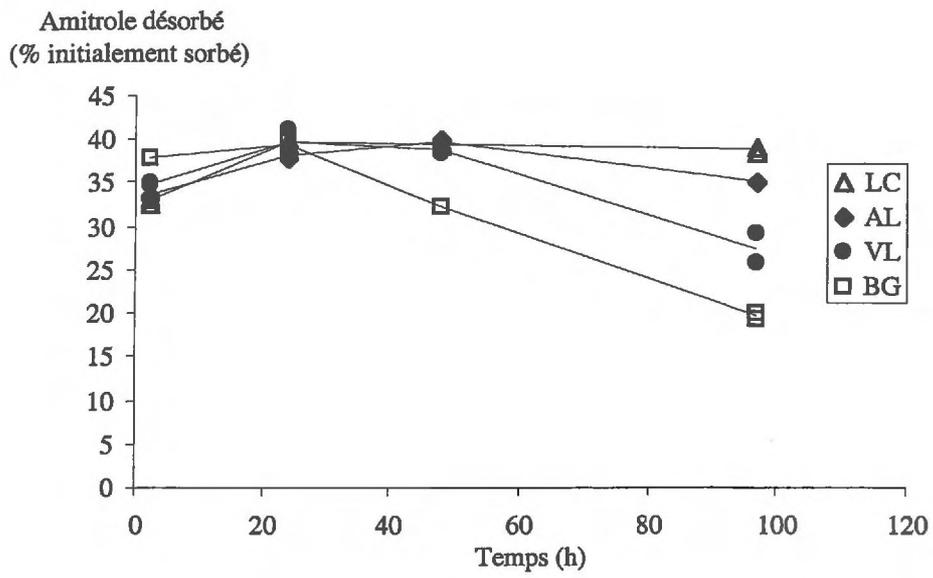
**Tableau 5.5 : Résultats des tests de comparaison des paramètres de Freundlich**

	AL2		BG3		LC9	
	n	Kf	n	Kf	n	Kf
VL7	=	≠	=	≠	≠	≠
LC9	=	≠	≠	≠		
BG3	≠	≠				

Les valeurs de  $n$  se classent dans le même ordre que le pH des sols. La valeur de  $n$  la plus faible est observée dans le sol le plus acide (LC9) tandis que la valeur la plus élevée est observée dans le sol le plus alcalin (BG3). Dans le sol acide, une proportion plus grande d'amitrole se trouve sous forme cationique, ce qui pourrait augmenter l'intensité de son adsorption par échange cationique. Néanmoins, il faut souligner que ces différences demeurent très faibles.

Les valeurs de  $K_f$  se classent dans l'ordre :  $BG3 < VL7 \ll LC9 < AL2$ . Les sols se distinguent à nouveau selon leur pH puisque les sols BG3 et VL7, à pH alcalin et neutre, présentent des  $K_f$  beaucoup plus faibles que les sols LC9 et AL2 à pH acide. L'adsorption plus importante dans le sol AL2 par rapport au sol LC9 (le plus acide) est probablement liée à une CEC légèrement plus élevée. Ceci confirme que les échanges ioniques au niveau du complexe d'échange des sols jouent un rôle prépondérant dans l'adsorption de l'amitrole.

Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux observés par Birkner-Wechsler (1996) qui relevait des valeurs de  $K_f$  comprises entre 1 et  $10,9 \text{ mg}^{1-n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^n$ , respectivement pour un sol à pH alcalin et pour un sol à pH acide, très riche en carbone organique ( $14 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Cette étude mettait en évidence non seulement le rôle du pH mais également le rôle des matières organiques sur la rétention de l'amitrole.



**Figure 5.7 : Cinétiques de désorption de l'amitrole dans 4 sols**

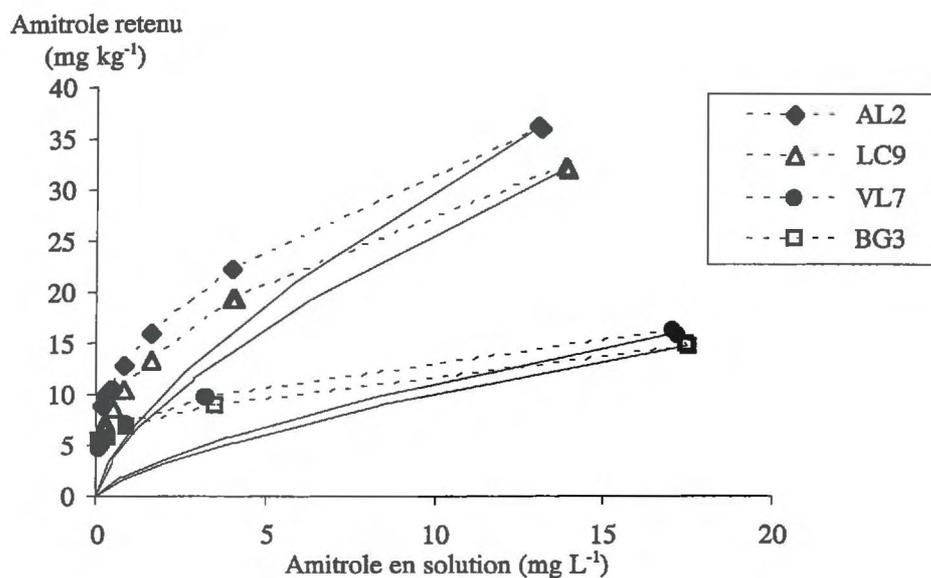
### C. Cinétiques de désorption de l'amtrole dans les sols

Après l'étape de sorption, les cinétiques de désorption de l'amtrole sont déterminées pour les 4 sols AL2, BG3, LC9 et VL7 (Figure 5.7). Les quantités d'amtrole libérées en solution augmentent en fonction de la durée de désorption jusqu'à 24 h. Ce temps de désorption semble optimal et permet de libérer le maximum d'amtrole en solution. Au delà, la quantité d'amtrole désorbée reste constante (LC9) ou diminue (AL2, VL7, BG3). Cette diminution est plus forte dans le sol argileux calcaire BG3 que dans le sol limoneux neutre VL7, alors qu'elle est faible dans le sol limoneux acide AL2. L'analyse CLHP des surnageants au cours de la désorption et après l'extraction avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  des résidus non désorbés ne montre la présence d'aucun produit de dégradation, quel que soit le temps de contact sol / solution. L'évolution de la concentration d'amtrole en solution ne semble donc pas liée à la dégradation de la molécule.

En comparant ces résultats avec ceux qui ont été obtenus pour les cinétiques de rétention, on s'aperçoit que des effets cinétiques semblables existent entre la désorption et la rétention. En effet, la rétention de l'amtrole, limitée par la diffusion moléculaire, augmente au cours du temps plus fortement dans le sol argileux calcaire (CA6), que dans le sol limoneux neutre (VL7) et que dans le sol limoneux acide (AL2). Cet ordre est le même que celui qui est observé pour la diminution de la concentration en solution au cours de la désorption. On peut donc supposer que les mêmes phénomènes sont mis en jeu dans les deux expériences. Lors de la désorption, si le temps de contact est suffisamment long, l'amtrole initialement libre en solution pourrait diffuser dans la micro-porosité et réagir avec les constituants des sols, ce qui aboutirait à sa re-sorption.

### D. Isothermes de désorption de l'amtrole dans les sols

Les isothermes de désorption de l'amtrole sont déterminées pour les 4 sols après 6 désorptions successives de 24 h (Figure 5.8). Plusieurs modèles ont été testés pour ajuster les données expérimentales de la désorption :



**Figure 5.8 : Isothermes de sorption et de désorption de l'amitrole dans 4 sols (24 h de contact entre sol et solution). Symboles : données expérimentales de désorption ; — : ajustement de Freundlich pour la sorption ; ---- : ajustement de Freundlich modifié pour la désorption  $Q = K_{fd} C^{nd} + Q_{ND}$**

(1) le modèle de Freundlich  $Q = K_{fd} C^{nd}$  ;

(2) le modèle de Freundlich modifié selon Schiavon et al. (1990) :  $Q = Q_i - K_{fd} (C_i - C)^{nd}$  ;

(3) le modèle de Freundlich modifié :  $Q = K_{fd} C^{nd} + Q_{ND}$  ;

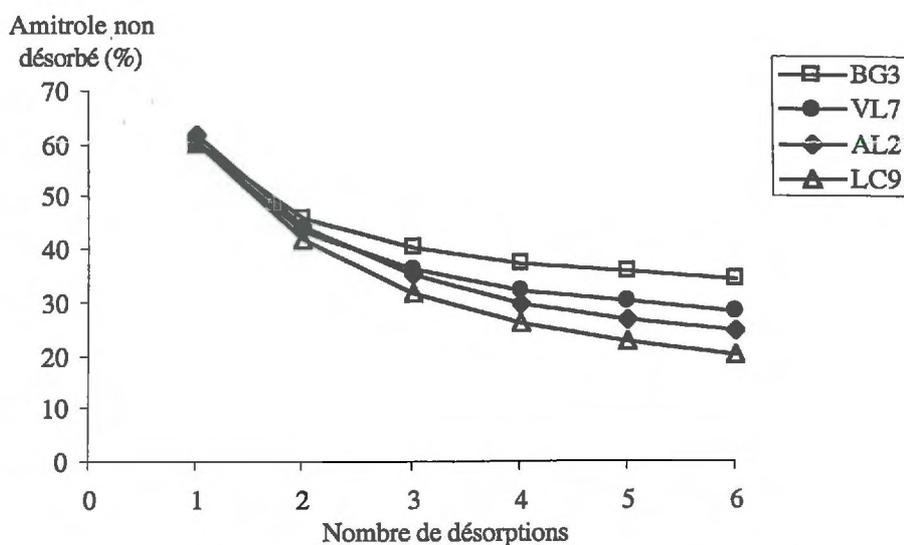
où  $K_{fd}$  et  $nd$ , sont les paramètres de Freundlich,  $Q_i$  et  $C_i$  sont respectivement les concentrations d'amtrole dans le sol et dans la solution avant la première désorption,  $Q$  et  $C$  les concentrations d'amtrole dans le sol et dans la solution après chaque désorption et  $Q_{ND}$  est la concentration d'amtrole non désorbable du sol.

Les paramètres des modèles sont estimés par ajustement non linéaire aux données expérimentales grâce à l'algorithme de Marquardt (Sigma-Plot 4.11, Jandel). Le meilleur ajustement est obtenu avec le modèle (3). Les résultats des ajustements sont présentés dans le Tableau 5.6. Les calculs sont effectués avec les concentrations exprimées en  $mg L^{-1}$  et  $mg kg^{-1}$ .

**Tableau 5.6 : Paramètres d'ajustement des isothermes de désorption de l'amtrole selon le modèle de Freundlich modifié (3)**

	$K_{fd} (\pm \text{écart-type})$ ( $mg^{1-nd} kg^{-1} L^{nd}$ )	$nd (\pm \text{écart-type})$	$Q_{ND} (\pm \text{écart-type})$ ( $mg kg^{-1}$ )	$Q_{ND} (\pm \text{écart-type})$ (% sorbé)	$r^2$
AL2	8,8 ( $\pm 0,4$ )	0,49 ( $\pm 0,01$ )	5,03 ( $\pm 0,32$ )	13,9 ( $\pm 0,9$ )	0,9995
BG3	2,2 ( $\pm 0,3$ )	0,54 ( $\pm 0,04$ )	4,79 ( $\pm 0,21$ )	32,3 ( $\pm 1,4$ )	0,9936
LC9	9,2 ( $\pm 0,3$ )	0,45 ( $\pm 0,01$ )	2,13 ( $\pm 0,23$ )	6,6 ( $\pm 0,7$ )	0,9998
VL7	3,8 ( $\pm 0,6$ )	0,42 ( $\pm 0,04$ )	3,48 ( $\pm 0,45$ )	21,8 ( $\pm 2,8$ )	0,9914

La désorption de l'amtrole montre un phénomène d'hystérésis pour les 4 sols (Figure 5.8). Ce phénomène est mis en évidence par le fait que les pentes ( $nd$ ) des isothermes de désorption sont toutes inférieures à celles des isothermes de sorption. Le paramètre  $K_{fd}$  représente la capacité de l'amtrole à être désorbé. Globalement, on observe une désorption plus élevée dans les sols acides LC9 et AL2 que dans le sol neutre VL7 et le sol calcaire BG3. La valeur de  $K_{fd}$  dépend cependant de la concentration initiale d'herbicide dans le sol au début de la désorption. Or, cette concentration était beaucoup plus élevée dans les sols acides.



**Figure 5.9 : Pourcentage d'amitrole restant dans le sol après chaque désorption (par rapport à la quantité initialement retenue)**

**Tableau 5.7 : Quantités de résidus non extractibles après 6 désorptions au  $\text{CaCl}_2$   $10^{-2}$  M et une extraction avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,54 M**

	RNE mesuré		RNE calculés		Différence	
	$\mu\text{g/g}$	% (initialement retenu)	$\mu\text{g/g}$	% (initialement retenu)	$\mu\text{g/g}$	% (initialement retenu)
AL2	2,7	7,4	4,6	12,6	1,9	5,2
BG3	2,6	18,8	4,3	29,1	1,7	10,2
LC9	1,1	3,7	2,8	8,7	1,7	5,1
VL7	2,0	13,3	3,2	20,2	1,3	6,9

La valeur de  $Q_{ND}$  représente la concentration d' amitrole non désorbable dans le sol. Elle est maximale dans le sol acide AL2 et minimale dans le sol acide LC9. L' acidité du sol n' est donc pas le paramètre déterminant les quantités d' amitrole non désorbées dans les sols. Ces quantités semblent dépendre à la fois du pH et de la CEC des sols.

La proportion d' amitrole non désorbable, rapporté à la quantité d' amitrole initialement sorbée, est maximale dans le sol calcaire BG3 et diminue dans l' ordre VL7 > AL2 > LC9 (Tableau 5.6). Ainsi, l' amitrole est retenu en grandes quantités dans les sols acides, mais peut également être libéré en grandes quantités. En comparaison, la rétention dans le sol neutre VL7 ou le sol calcaire BG3 est plus faible, mais présente un phénomène d' hystérésis plus marqué. Ceci est illustré sur la Figure 5.9 qui présente les quantités d' amitrole restant dans le sol après chaque désorption. A chaque désorption, la libération d' amitrole est plus aisée dans les deux sols acides que dans les sols neutres et calcaires.

A la fin des désorptions, les sols sont extraits avec l' ammoniacque et les extraits analysés par CLHP. Aucun autre composé que l' amitrole n' est détecté dans les extraits, ce qui prouve qu' il n' y a pas eu formation de métabolites extractibles au cours de l' expérience. Afin de vérifier qu' aucune perte de radioactivité n' a eu lieu pendant l' expérience, la radioactivité des culots de sols est mesurée expérimentalement. Le Tableau 5.7 présente les quantités de résidus non extractibles (RNE) dans les sols, mesurés expérimentalement ou estimés par les calculs au cours des désorptions successives. Les différences observées entre les quantités de résidus non extractibles, estimés par le calcul et mesurés expérimentalement, sont faibles. Elles sont certainement liées aux incertitudes des calculs qui s' accumulent au cours des désorptions successives et de l' extraction. En effet, à chaque désorption, la quantité d' amitrole dans le sol est estimée à partir de la quantité d' amitrole en solution, et ces erreurs s' additionnent tout au long des désorptions. Ces résultats montrent que les bilans sont acceptables et qu' il n' y a pas eu de pertes importantes de radioactivité au cours de l' expérience, par exemple par un dégagement de  $^{14}\text{CO}_2$ .

## IV. CONCLUSIONS

Les cinétiques de rétention de l'amtrole dans les sols n'atteignent pas d'équilibre. Apparemment, ceci est lié à la diffusion de l'herbicide dans les micro-pores des sols. La rétention de l'amtrole dans les sols peut être décrite à l'aide d'un modèle empirique faisant intervenir une rétention instantanée couplée à une rétention lente, fonction de la racine carrée du temps. Ce modèle permet de calculer un coefficient de partage instantané,  $Kd_0$ , de l'amtrole, ainsi qu'un paramètre empirique  $A$  décrivant l'ensemble des phénomènes responsables du non-équilibre. La rétention instantanée de l'amtrole est plus élevée dans les sols acides, tandis que l'évolution de la rétention au cours du temps est plus marquée dans les sols riches en colloïdes.

Les isothermes de sorption de l'amtrole, déterminées dans 4 sols, ne sont pas strictement linéaires. Les valeurs des paramètres  $n$  de Freundlich sont comprises entre 0,6 et 0,7. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption de l'amtrole fait intervenir les échanges ioniques au niveau du complexe d'échange des sols. La désorption de l'amtrole des sols dépend également du temps de contact entre le sol et solution. Elle est maximale à 24 h, après quoi une rediffusion de l'herbicide dans les micro-pores du sol semble avoir lieu. La désorption montre l'existence d'un phénomène d'hystérésis pour tous les sols étudiés. Les quantités de résidus non désorbées sont plus élevées dans les sols acides. Cependant, proportionnellement aux quantités initialement sorbées, la désorption apparaît moins aisée dans les sols à pH alcalins. Ces observations montrent que les interactions mises en jeu dans la rétention de l'amtrole varient en fonction du type de sol.

Des mesures effectuées à 2, 24 et 72 h permettent une estimation correcte des paramètres,  $Kd_0$  et  $A$ , caractérisant les cinétiques de rétention de l'amtrole dans les sols. La rétention de l'amtrole dans tous les sols viticoles échantillonnés sera donc déterminée à l'aide d'un nombre restreint de mesures cinétiques au cours du chapitre suivant.

## Chapitre 6

# Identification des paramètres pédologiques déterminant la rétention de l'amtrole dans les sols

### I. INTRODUCTION

La rétention d'un pesticide dans les sols est liée aux caractéristiques propres de la molécule, aux propriétés du sol et aux conditions du milieu. La rétention des pesticides dans les sols est essentiellement due à la présence des colloïdes organiques et minéraux (matières organiques argiles, oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium). Leurs quantités et leurs natures déterminent le degré de rétention d'une molécule donnée dans les sols. Les conditions du milieu peuvent modifier les propriétés physico-chimiques des sols et des pesticides et vont moduler la rétention. On cite en particulier la teneur en eau du sol, la composition ionique, le pH de la solution du sol et sa concentration en matières organiques solubles, ainsi que la température (Calvet, 1989). Ces paramètres ont un rôle plus ou moins important selon la nature des pesticides. Les propriétés d'un pesticide qui déterminent sa rétention sur un adsorbant donné sont : sa structure électronique (nature des groupements fonctionnels et des substituants), ses propriétés acido-basiques, sa polarité, sa solubilité dans l'eau, sa taille et sa configuration spatiale.

L'adsorption des pesticides neutres et hydrophobes est essentiellement liée à la teneur en matière organique des sols. Pour ces pesticides, une relation linéaire entre le coefficient de distribution  $K_d$  et la teneur en carbone organique des sols est observée. Le rapport de  $K_d$  à la teneur en carbone organique, ou  $K_{oc}$ , est donc théoriquement indépendant du sol et peut être considéré comme un coefficient propre à chaque pesticide. Pour ces raisons, le  $K_{oc}$  est un

coefficient fréquemment utilisé dans les procédures d'évaluation des risques de mobilités des pesticides dans les sols (Gustafson, 1989 ; méthode SIRIS, comité de liaison eau – produits antiparasitaires, 1996).

Cependant, pour les pesticides polaires et ionisables, le rôle de la matière organique est moins dominant, et d'autres paramètres interviennent de manière plus significative. En particulier, le pH qui détermine sous quelle forme se trouve le pesticide dans les sols et module son adsorption sur les constituants chargés (Calvet, 1989 ; Nicholls et Evans, 1991). L'importance du pH sur la rétention de l'amtrole dans les sols a été clairement mise en évidence (Sund, 1956 ; Russel et al., 1968 ; Nearpass, 1969 ; Zandwordt et al., 1981 ; Birkner-Wechsler, 1996). Les autres paramètres modulant la rétention ne sont, par contre, pas très bien identifiés. Si une corrélation positive entre la rétention et la teneur en matières organiques des sols est parfois observée (Drewes et Blume, 1976 ; Zandwordt et al., 1981 ; Birkner-Wechsler, 1996), certains travaux montrent que la matière organique n'est pas le paramètre essentiel déterminant la rétention de l'amtrole dans les sols (Sund, 1956 ; Day et al., 1961).

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est de caractériser la rétention de l'amtrole dans les sols représentatifs du vignoble français et d'identifier les paramètres qui la déterminent. A cette fin, la rétention de l'amtrole est déterminée à l'aide de mesures cinétiques dans 57 sols viticoles. L'analyse des relations existant entre la rétention de l'amtrole et les propriétés physico-chimique des sols permet ensuite d'identifier les principaux paramètres qui la modulent.

## **II. MATERIELS ET METHODES**

### **A. Les Sols**

L'ensemble des sols échantillonnés (Chapitre 3) est utilisé pour caractériser la rétention de l'amtrole. Les sols sont séchés à l'air et tamisés à 2 mm avant leur utilisation.

## B. L'amtrole

Des solutions radioactives d'amtrole, à une concentration en amtrole de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  et  $0,17 \text{ MBq L}^{-1}$ , sont préparées dans  $\text{CaCl}_2$   $10^{-2} \text{ M}$  par dilution isotopique de  $^{14}\text{C}$ -amtrole (pureté radiochimique  $> 98 \%$ ) et d'amtrole standard analytique (pureté  $> 99 \%$ ).

## C. Protocole expérimental

Le protocole expérimental utilisé est le même que celui présenté au Chapitre 5. Des suspensions de sol sont préparées avec 2 g de sol mis en contact avec 10 mL de solution radioactive d'amtrole. La rétention de l'amtrole est mesurée après agitation des suspensions pendant 2, 24 et 72 h, deux répétitions étant effectuées par mesure.

Le modèle  $Q(t) = Q_0 + At^{0,5}$  est ajusté aux données expérimentales par une régression linéaire entre  $Q(t)$  et  $t^{0,5}$  (Statview) ; où  $Q(\text{mg kg}^{-1})$  est la quantité d'amtrole retenu au temps  $t$ ,  $Q_0$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) est la quantité d'amtrole retenu instantanément, et  $A$  est un paramètre empirique décrivant l'évolution de la rétention au cours du temps. Ceci permet d'estimer les paramètres  $Q_0$  et  $A$ , et de calculer le coefficient de partage instantané,  $Kd_0$  (Chapitre 5). Par ailleurs, les coefficients de partage expérimentaux  $Kd$  à 2, 24 et 72 h sont également calculés :  $Kd_t = Q_t / C_t$  ; où  $Kd_t$  est le coefficient de partage de l'amtrole au temps  $t$ ,  $Q_t$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) est la quantité d'amtrole retenu dans le sol au temps  $t$ , et  $C_t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) est la concentration d'amtrole en solution au temps  $t$ .

Le pH des suspensions de sol est mesuré après 24 h d'agitation, dans deux répétitions, à l'aide d'un pH-mètre (682 Titroprocessor, Metrohm). En effet, le pH des suspensions dans les conditions utilisées pour l'étude de la rétention ( $\text{pH}_{\text{ret}}$ ) diffère légèrement de la valeur de pH obtenue dans les conditions standard (INRA, Arras) du fait d'un rapport sol / solution et d'une composition de la phase liquide différente.

Tableau 6.1 : Valeurs des paramètres  $Kd_0$ , A,  $Kd_{23}$ ,  $Kd_{24}$  et  $Kd_{72}$ , caractérisant la rétention de l'amitrole dans les sols

	$Kd_0$	*E.-C.	A	E.-C.	$Kd_{23}$	E.-C.	$Kd_{24}$	E.-C.	$Kd_{72}$	E.-C.	
BOURGOGNE	BG1	0,24	0,02	0,23	0,02	0,30	0,00	0,53	0,02	0,69	0,02
	BG2	0,99	0,06	0,52	0,04	1,25	0,03	1,75	0,02	2,63	0,08
	BG3	0,53	0,15	0,84	0,10	0,90	0,07	0,71	1,01	3,12	0,08
	BG4	0,43	0,04	0,47	0,03	0,61	0,00	0,99	0,00	1,57	0,07
	BG5	0,81	0,04	0,31	0,02	0,91	0,01	1,30	0,05	1,57	0,07
	BG6	1,29	0,04	0,40	0,02	1,46	0,05	2,02	0,09	2,55	0,01
	BG7	2,02	0,06	0,72	0,03	2,48	0,04	3,66	0,01	5,57	0,07
	BG8	1,91	0,05	0,77	0,02	2,38	0,02	3,70	0,11	5,72	0,02
	moyenne	1,03	0,67			1,29	0,79	1,83	1,24	2,93	1,84
	médiane	0,90				1,08		1,52		2,59	
VAL DE LOIRE	VL1	0,48	0,02	0,16	0,01	0,53	0,01	0,69	0,03	0,82	0,03
	VL2	0,26	0,03	0,17	0,03	0,33	0,03	0,44	0,03	0,62	0,06
	VL3	0,53	0,03	0,20	0,02	0,59	0,02	0,83	0,04	0,96	0,03
	VL4	0,32	0,05	0,26	0,04	0,37	0,02	0,69	0,08	0,82	0,01
	VL5	1,55	0,10	0,18	0,05	1,70	0,12	1,75	0,03	2,19	0,08
	VL6	1,48	0,03	0,32	0,02	1,65	0,02	1,99	0,00	2,54	0,02
	VL7	0,67	0,04	0,60	0,03	1,02	0,03	1,34	0,08	2,44	0,12
	moyenne	0,76	0,54			0,88	0,58	1,11	0,59	1,48	0,86
médiane	0,53				0,59		0,83		0,96		
CHAMPAGNE - AUBE	CA1	1,31	0,06	0,61	0,03	1,56	0,07	2,49	0,07	3,42	0,08
	CA2	1,41	0,08	0,79	0,05	1,84	0,07	2,82	0,16	4,70	0,16
	CA3	1,50	0,06	0,63	0,03	1,78	0,06	2,76	0,10	3,82	0,11
	CA4	1,88	0,15	0,66	0,07	2,13	0,03	3,61	0,14	4,60	0,17
	CA5	1,68	0,06	0,62	0,03	1,96	0,05	3,03	0,06	4,10	0,09
	CA6	0,87	0,02	0,73	0,01	1,11	0,05	1,91	0,12	3,17	0,11
	moyenne	1,44	0,35			1,73	0,36	2,77	0,57	3,97	0,62
médiane	1,46				1,81		2,79		3,96		
CHAMPAGNE - MARNE	CM1	0,36	0,02	0,24	0,01	0,43	0,02	0,64	0,01	0,86	0,03
	CM2	1,77	0,08	0,57	0,04	2,04	0,07	3,01	0,20	4,01	0,06
	CM3	0,39	0,03	0,44	0,02	0,53	0,02	0,96	0,02	1,38	0,07
	moyenne	0,84	0,81			1,00	0,90	1,54	1,29	2,09	1,69
médiane	0,39				0,53		0,96		1,38		
ALSACE	AL1	0,23	0,03	0,51	0,02	0,40	0,00	0,82	0,07	1,39	0,03
	AL2	3,68	0,09	0,34	0,03	4,03	0,01	4,58	0,20	5,84	0,44
	AL3	1,23	0,04	0,76	0,02	1,56	0,05	2,63	0,08	4,02	0,10
	AL4	2,21	0,07	0,70	0,03	2,63	0,07	3,91	0,15	5,73	0,25
	AL5	0,71	0,03	0,60	0,02	0,95	0,02	1,59	0,06	2,43	0,07
	AL6	0,95	0,07	0,67	0,04	1,17	0,01	2,17	0,00	3,02	0,04
	AL7	1,05	0,03	0,52	0,02	1,26	0,01	1,92	0,07	2,64	0,04
	moyenne	1,44	1,16			1,71	1,23	2,52	1,32	3,58	1,70
médiane	1,05				1,26		2,17		3,02		
BEAUJOLAIS	BJ1	2,19	0,10	0,56	0,04	2,57	0,15	3,36	0,15	4,83	0,01
	BJ2	1,42	0,17	0,50	0,09	1,69	0,12	2,28	0,03	3,25	0,65
	BJ3	1,64	0,22	0		1,76	0,04	1,26	0,01	1,60	0,16
	moyenne	1,75	0,39			2,01	0,49	2,30	1,05	3,23	1,62
médiane	1,64				1,76		2,28		3,25		
CÔTES DU RHÔNE	CR1	1,06	0,08	0,44	0,05	1,20	0,07	1,88	0,14	2,32	0,02
	CR2	1,50	0,13	0,08	0,07	1,61	0,02	1,48	0,06	1,81	0,21
	CR3	0,55	0,04	0,44	0,03	0,72	0,07	1,11	0,06	1,67	0,07
	CR4	0,41	0,02	0,37	0,02	0,54	0,02	0,86	0,03	1,25	0,06
	CR5	0,06	0,02	0,20	0,01	0,13	0,02	0,24	0,01	0,43	0,00
	moyenne	0,72	0,57			0,84	0,58	1,12	0,62	1,50	0,71
médiane	0,55				0,72		1,11		1,67		
LANGUEDOC - ROUSSILLON	LC1	1,74	0,05	0,42	0,03	1,99	0,05	2,56	0,04	3,36	0,17
	LC2	0,17	0,01	0,27	0,01	0,26	0,01	0,45	0,01	0,71	0,01
	LC3	0,25	0,06	0,48	0,05	0,45	0,01	0,75	0,08	1,37	0,04
	LC4	3,50	0,14	0,02	0,04	3,54	0,05	3,52	0,03	3,63	0,34
	LC5	0,22	0,03	0,16	0,02	0,29	0,02	0,35	0,00	0,55	0,00
	LC6	0,44	0,03	0,34	0,02	0,56	0,00	0,87	0,05	1,20	0,07
	LC7	1,59	0,10	0,29	0,05	1,81	0,02	2,00	0,04	2,65	0,16
	LC8	0,26	0,06	0,18	0,05	0,30	0,04	0,51	0,12	0,59	0,01
	LC9	3,31	0,07	0,16	0,02	3,41	0,07	3,82	0,14	4,08	0,01
moyenne	1,28	1,35			1,40	1,34	1,65	1,37	2,02	1,42	
médiane	0,44				0,56		0,87		1,37		
BORDELAIS	BD1	4,04	0,15	0,62	0,04	4,52	0,01	6,80	0,22	9,00	0,10
	BD2	38,42	1,60	0,19	0,02	42,67	0,04	58,30	7,02	87,97	7,39
	BD3	8,38	0,74	0,48	0,09	8,94	0,96	14,44	0,03	17,08	0,95
	BD4	4,37	0,20	0,63	0,05	5,18	0,04	6,77	0,28	10,87	0,60
	BD5	2,52	0,07	0,40	0,03	2,79	0,09	3,47	0,13	4,41	0,13
	BD6	1,45	0,43	1,14	0,23	2,42	0,19	2,99	0,13	9,04	0,18
	BD7	2,31	0,13	0,69	0,06	2,85	0,08	3,79	0,05	6,17	0,09
	BD8	2,01	0,10	0,40	0,05	2,22	0,06	2,91	0,03	3,61	0,35
	BD9	1,21	0,03	0,41	0,02	1,38	0,04	1,92	0,02	2,48	0,05
	moyenne	7,19	11,91			8,11	13,16	11,26	18,04	16,74	27,08
médiane	2,52				2,85		3,79		9,00		

\*E.-C. : écart-type

### III. RESULTATS ET DISCUSSION

#### A. Description des cinétiques de rétention

Les coefficients de détermination  $r^2$  pour l'ajustement du modèle  $Q(t) = Q_0 + At^{0,5}$  aux données expérimentales sont :

- $r^2 > 0,9$  pour 47 sols (82 % des sols)
- $0,9 < r^2 < 0,8$  pour 5 sols (9 % des sols)
- $0,8 < r^2 < 0,7$  pour 2 sols (4 % des sols)
- $r^2 < 0,7$  pour 3 sols (5 % des sols)

De manière générale, le modèle décrit les données de manière satisfaisante. Les mauvais ajustements observés pour 3 sols ( $r^2 < 0,7$ ) sont dus à une rétention de l'amitrole totalement instantanée. Les valeurs de  $Kd_0$ ,  $A$ ,  $Kd_2$ ,  $Kd_{24}$  et  $Kd_{72}$  sont présentées dans le Tableau 6.1.

#### B. Rétention instantanée

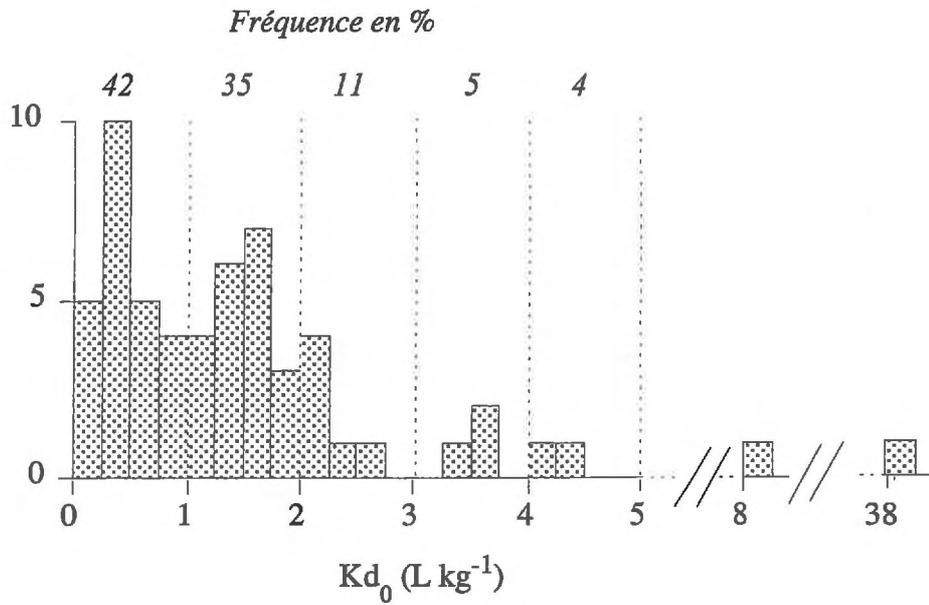
##### B.1. Etude statistique des valeurs de $Kd_0$

La distribution des valeurs de  $Kd_0$  pour les 57 sols est présentée sur la Figure 6.1. Les valeurs de  $Kd_0$  sont très variables suivant les sols et sont comprises entre 0,06 et 38,4 L kg<sup>-1</sup>, avec une valeur moyenne de 2,1 et une médiane de 1,3 L kg<sup>-1</sup>. La valeur de  $Kd_0$  la plus élevée est observée pour un calcosol (sol brun calcaire) du Bordelais (BD2), tandis que la valeur la plus faible correspond à un arénosol calcaire (sol sableux calcaire) des Côtes du Rhône (CR5).

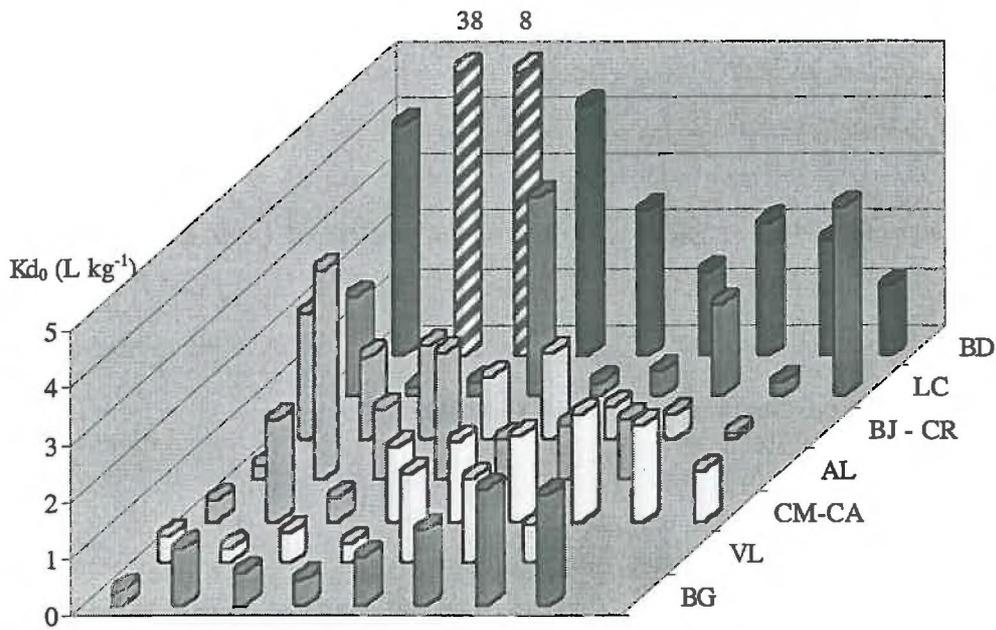
##### B.2. Analyse régionale de $Kd_0$ et effet du type de sol

La Figure 6.2 présente la distribution des  $Kd_0$  suivant les régions d'origine des sols.

① *Bourgogne (BG)* : Les valeurs de  $Kd_0$  pour les 8 sols bourguignons sont comprises entre 0,2 et 2 L kg<sup>-1</sup> pour deux calcosols (sols bruns calcaires) qui se différencient essentiellement par leur teneur en calcaire et en matière organique. Le premier sol, BG1, contient plus de 40 % de



**Figure 6.1 : Distribution des valeurs de  $Kd_0$  dans 57 sols viticoles**



**Figure 6.2 : Distribution des valeurs de  $Kd_0$  selon les régions viticoles**

calcaire total et a une teneur en carbone organique faible ( $< 1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) tandis que le second, BG7, ne contient que 8 % de calcaire total et a une teneur en carbone organique plus élevée ( $> 2 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Le  $Kd_0$  moyen est  $1 (\pm 0,7) \text{ L kg}^{-1}$ , et la médiane  $0,9 \text{ L kg}^{-1}$ . Les valeurs de  $Kd_0$  sont relativement homogènes. Elles semblent déterminées par la teneur en calcaire et en matière organique des sols.

② *Val de Loire (VL)* : Les valeurs de  $Kd_0$  pour les 7 sols du le Val de Loire sont comprises entre  $0,3 \text{ L kg}^{-1}$  pour un luvisol brunifié (sol brun lessivé) VL4, et  $1,6 \text{ L kg}^{-1}$  pour un brunisol (sol brun légèrement acide), VL5. Le  $Kd_0$  moyen est  $0,8 (\pm 0,5) \text{ L kg}^{-1}$ , et la médiane  $0,5 \text{ L kg}^{-1}$ . Globalement, la rétention de l'amtrole est relativement faible dans les sols de Val de Loire.

③ *Champagne (CM – CA)* :

(1) *Marne (CM)*: Pour les 3 sols provenant de la Marne,  $Kd_0$  est compris entre  $0,4 \text{ L kg}^{-1}$  pour un calcisol (sol brun calcique), CM1 et  $1,8 \text{ L kg}^{-1}$  pour un calcosol (sol brun calcaire), CM2. On peut noter que le sol développé sur craie (CM3) retient peu l'amtrole, certainement à cause d'une teneur très élevée en calcaire ( $> 57 \%$  de calcaire total), essentiellement sous forme caillouteuse. Le  $Kd_0$  moyen est  $0,8 (\pm 0,8) \text{ L kg}^{-1}$ , et la médiane  $0,4 \text{ L kg}^{-1}$ .

(2) *Aube (CA)*: Pour les 6 sols provenant de l'Aube,  $Kd_0$  est compris entre  $0,9 \text{ L kg}^{-1}$  pour un rendosol (rendzine calcaire), CA6, et  $1,9 \text{ L kg}^{-1}$  pour un calcosol (sol brun calcaire), CA4. Le  $Kd_0$  moyen est  $1,4 (\pm 0,4) \text{ L kg}^{-1}$ , et la médiane  $1,5 \text{ L kg}^{-1}$ . Les valeurs de  $Kd_0$  sont relativement homogènes dans les sols de l'Aube et illustrent une certaine homogénéité des propriétés des sols rencontrés dans cette région. De manière générale, on observe que les sols de l'Aube retiennent plus fortement l'amtrole que les sols de la Marne.

④ *Alsace (AL)* : Les valeurs de  $Kd_0$  pour les 7 sols alsaciens sont comprises entre  $0,2 \text{ L kg}^{-1}$  pour un Calcosol (sol brun calcaire), AL1, et  $3,7 \text{ L kg}^{-1}$  pour un brunisol (sol brun acide), AL2. Le  $Kd_0$  moyen est  $1,4 (\pm 1,2) \text{ L kg}^{-1}$ , et la médiane  $1,0 \text{ L kg}^{-1}$ . Les valeurs de  $Kd_0$  sont très

variables suivant les sols et illustrent la diversité pédologique de la région. Elles semblent essentiellement déterminées par le pH des sols.

⑤ *Beaujolais (BJ)* : Les valeurs de  $Kd_0$  pour les 3 sols du Beaujolais sont comprises entre 1,4 L kg<sup>-1</sup> pour un rankosol sur granite (sol d'érosion), BJ2 et 2,2 L kg<sup>-1</sup> pour un rankosol sur métatufs volcaniques, BJ1. Le  $Kd_0$  moyen est 1,7 ( $\pm$  0,4) L kg<sup>-1</sup>, et la médiane 1,6 L kg<sup>-1</sup>. Les valeurs de  $Kd_0$  observées dans le Beaujolais sont plus élevées qu'en Bourgogne. Ces sols ne sont pas carbonatés, et sont essentiellement caractérisés par un pH plus acide et des teneurs plus élevées en oxydes et hydroxydes métalliques.

⑥ *Côtes du Rhône (CR)* : Les valeurs de  $Kd_0$  pour les 5 sols des Côtes du Rhône sont comprises entre 0,06 L kg<sup>-1</sup> pour un arénosol calcaire (CR5) et 1,5 L kg<sup>-1</sup> pour l'horizon inférieur d'un sol fersialsol luviq (sol fersialitique lessivé), CR2. Le  $Kd_0$  moyen est 0,7 ( $\pm$  0,6) L kg<sup>-1</sup> et la médiane 0,6 L kg<sup>-1</sup>. De manière générale, la rétention de l'amitrole est relativement faible dans les sols de Côtes du Rhône. Les valeurs de  $Kd_0$  sont plus élevées dans les sols lessivés à pH acide que dans les sols carbonatés.

⑦ *Languedoc-Roussillon (LC)* : Les valeurs de  $Kd_0$  pour les 9 sols du Languedoc-Roussillon sont comprises entre 0,2 L kg<sup>-1</sup> pour un calcosol (LC2) et 3,5 L kg<sup>-1</sup> pour un fersialsol luviq (LC4). Le  $Kd_0$  moyen est de 1,3 ( $\pm$  1,4) L kg<sup>-1</sup> et la médiane est de 0,4 L kg<sup>-1</sup>. Les valeurs de  $Kd_0$  sont très variables selon les sols et illustrent la diversité pédologique de la région. Les valeurs de  $Kd_0$  les plus élevées sont observées dans les sols lessivés acides.

⑧ *Bordelais (BD)* : Les valeurs de  $Kd_0$  pour les 9 sols du Bordelais sont comprises entre 1,2 L kg<sup>-1</sup> pour l'horizon supérieur d'un sol graveleux calcique (BD9) et 38,4 L kg<sup>-1</sup> pour un calcosol (BD2). Le  $Kd_0$  moyen est 7,2 ( $\pm$  11,9) L kg<sup>-1</sup>, et la médiane 2,5 L kg<sup>-1</sup>. Les valeurs de  $Kd_0$  sont très variables et globalement très élevées. Apparemment, ceci ne peut pas être expliqué par les caractéristiques pédologiques des sols.

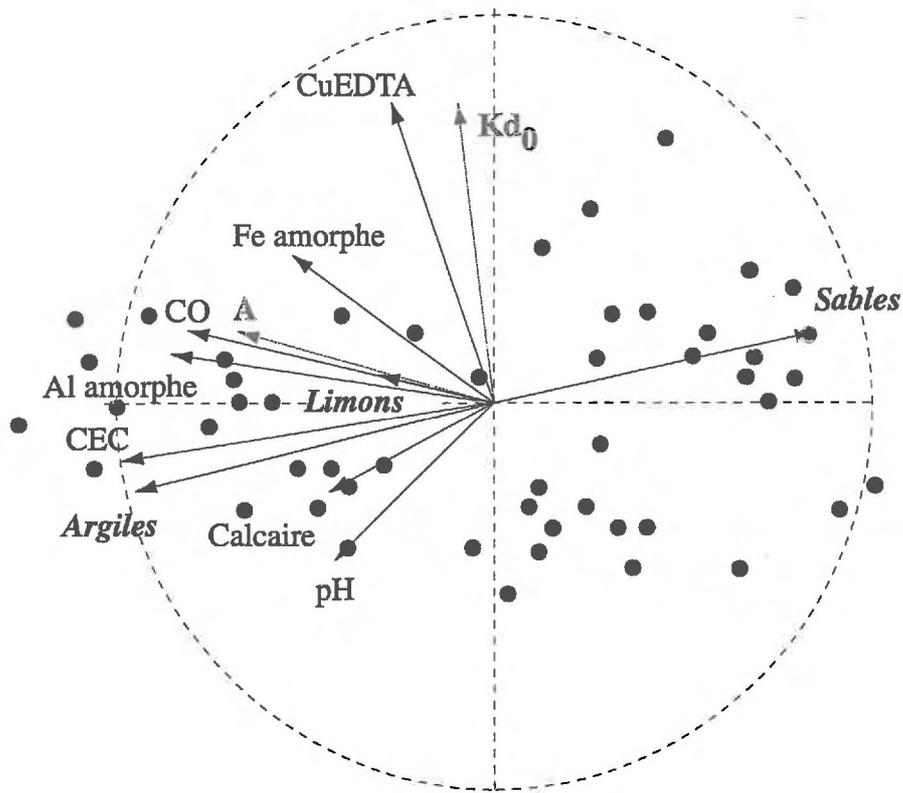


Figure 6.3 : Analyse en composantes principales des relations entre  $Kd_0$ , A et les propriétés physico-chimiques des sols

Les fourchettes de variations de  $Kd_0$  dans les 57 sols sont très grandes. Ceci correspond à une rétention minimale de 1 % de la quantité d'amtrole initialement introduite (CR5) jusqu'à un maximum de 90 % (BD2). Dans certaines régions, il est possible de relier les variations de  $Kd_0$  aux propriétés pédologiques des sols. Ainsi, globalement, les valeurs de  $Kd_0$  sont plus élevées dans les sols lessivés à pH acides que dans les sols carbonatés. Parmi les sols carbonatés, une teneur faible en carbonates et une teneur en matières organiques élevée semblent favoriser la rétention. Cependant, des variations très importantes de  $Kd_0$  ne sont pas expliquées par les caractéristiques pédologiques. Ainsi, les  $Kd_0$  très élevés qui sont observés dans les sols de la région Bordelaise ne peuvent pas être reliés à un type de sol particulier. Pour tenter d'expliquer les variations de  $Kd_0$ , il est nécessaire d'examiner plus précisément les relations de  $Kd_0$  avec les propriétés physico-chimiques des sols.

### B.3. Propriétés physico-chimiques des sols déterminant $Kd_0$

Les relations entre  $Kd_0$  et les propriétés physico-chimiques sont estimées grâce à une analyse en composantes principales (Figure 6.3) et à la matrice de corrélation linéaire (Tableau 6.2). Ceci permet d'identifier les facteurs impliqués dans la rétention de l'amtrole. Pour affiner l'analyse, il faut ensuite stratifier l'échantillonnage de sol en catégories de sols relativement homogènes.

L'analyse des corrélations montre que le premier paramètre déterminant les variations de  $Kd_0$  dans les 57 sols est leur teneur en cuivre extractible à l'EDTA (coefficient de corrélation linéaire  $r = 0,885$ ). Ce résultat peut être expliqué par les propriétés particulières des sols viticoles et de l'amtrole. En effet, les sols viticoles sont riches voire très riches en cuivre. Or, il a été démontré par de nombreux auteurs que l'amtrole forme des complexes avec de nombreux métaux (Sund, 1956 ; Fredrick et Gentile, 1960b ; Ashton, 1963 ; Russel et al., 1968 ; Lenarcik et al., 1980 ; Maqueda et al., 1999). La formation de complexes entre un métal et une molécule organique modifie considérablement le comportement des deux espèces chimiques dans le sol (Morillo et al., 2000). Le cuivre pourrait augmenter la rétention de l'amtrole dans les sols grâce à plusieurs mécanismes : d'une part, l'amtrole pourrait complexer le cuivre déjà retenu dans le sol, le cuivre

	argile	limon	sable	Corg	pH <sub>nat</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Cu	Cu	Mn	Zn	Fe	CEC	Ca	Mg	K	Na	Al	Mn	Al	Fe	Al	Fe	Kd <sub>0</sub>	A	
	Total							EDTA					Cobalthexamine					Tamm		Mehra-Jackson		Kd <sub>0</sub>	A		
'argile	1																								
'limon	0,25	1																							
'sable	-0,78	-0,42	1																						
Corg	0,49	-0,04	-0,53	1																					
pH <sub>nat</sub>	0,32	-0,13	-0,36	0,29	1																				
CaCO <sub>3</sub>	0,22	-0,31	-0,61	0,46	0,41	1																			
Cu Total	0,14	-0,03	-0,17	0,36	0,16	0,18	1																		
Cu EDTA	0,02	-0,09	-0,07	0,31	0,15	0,16	0,97	1																	
Mn EDTA	-0,29	0,16	0,29	-0,18	-0,37	-0,35	-0,08	-0,02	1																
Zn EDTA	0,16	-0,22	-0,31	0,75	0,12	0,51	0,29	0,30	-0,09	1															
Fe EDTA	-0,43	0,25	0,41	-0,26	-0,56	-0,49	-0,10	-0,05	0,35	-0,17	1														
CEC Cobalthexamine	0,86	0,15	-0,76	0,69	0,43	0,38	0,27	0,16	-0,39	0,35	-0,54	1													
Ca Cobalthexamine	0,86	0,10	-0,77	0,70	0,47	0,43	0,28	0,17	-0,41	0,37	-0,57	0,99	1												
Mg Cobalthexamine	0,26	0,27	-0,20	0,22	-0,03	-0,10	0,13	0,06	-0,02	0,13	0,02	0,44	0,35	1											
K Cobalthexamine	0,52	0,19	-0,56	0,69	0,42	0,31	0,27	0,23	-0,14	0,48	-0,35	0,63	0,61	0,31	1										
Na Cobalthexamine	0,05	0,20	-0,15	-0,06	0,04	0,03	0,01	-0,03	0,09	-0,10	-0,04	0,01	-0,02	0,32	-0,01	1									
Al Cobalthexamine	-0,14	0,03	0,18	-0,23	-0,73	-0,20	-0,09	-0,15	0,00	-0,20	0,26	-0,29	-0,31	-0,18	-0,29	0,02	1								
Mn Cobalthexamine	-0,23	0,07	0,26	-0,28	-0,63	-0,28	-0,15	-0,11	0,80	-0,09	0,32	-0,37	-0,38	-0,10	-0,30	-0,03	0,282	1							
Al Tamm	0,64	0,21	-0,50	0,50	0,12	0,10	0,29	0,22	-0,29	0,34	-0,21	0,67	0,66	0,34	0,52	-0,15	-0,01	-0,19	1						
Fe Tamm	0,39	0,41	-0,24	0,44	-0,06	-0,24	0,25	0,18	0,09	0,11	0,31	0,42	0,37	0,42	0,28	-0,09	-0,11	-0,09	0,40	1					
Al Mehra-Jackson	0,66	0,33	-0,41	0,23	-0,23	-0,15	0,13	0,04	-0,16	0,07	-0,12	0,54	0,50	0,37	0,27	-0,01	0,294	0,00	0,79	0,35	1				
Fe Mehra-Jackson	0,73	0,39	-0,51	0,25	-0,13	-0,08	0,08	-0,05	-0,08	-0,09	-0,20	0,57	0,53	0,32	0,29	0,07	0,212	-0,05	0,57	0,49	0,82	1			
Kd <sub>0</sub>	-0,11	-0,10	0,03	0,13	-0,02	0,11	0,84	0,89	0,02	0,17	0,00	0,00	0,01	-0,08	0,04	-0,03	0,032	0,00	0,09	0,06	0,02	-0,10	1		
A	0,42	0,27	-0,40	0,61	0,25	0,08	0,24	0,18	0,04	0,40	0,02	0,54	0,52	0,43	0,53	-0,05	-0,34	-0,11	0,52	0,57	0,27	0,27	-0,11	1	

<sup>1</sup>granulométrie après décarbonatation ; Corg : Carbone organique

**Tableau 6.2 : Matrice de corrélation entre les paramètres Kd<sub>0</sub> et A, décrivant la rétention de l'amitrole, et les propriétés physico-chimiques des 57 sols**

servirait alors de pont cationique entre l'herbicide et la phase solide ; d'autre part, l'amtrole pourrait complexer le cuivre en solution, en supposant que les complexes amtrole – cuivre ont une affinité plus grande pour le sol que l'herbicide seul. En général, à part dans des conditions extrêmes d'acidité, le cuivre est fortement retenu dans les sols, et sa concentration en solution est très faible (Mc Laren et Crawford, 1973 ; Msaky, 1987 ; Godfrin et Van Bladel, 1990). L'augmentation de la rétention de l'amtrole dans le sol en présence de cuivre est donc probablement due à des phénomènes de complexation de surface.

Pour identifier les autres propriétés physico-chimiques des sols intervenant dans la rétention de l'amtrole, il est nécessaire de stratifier les échantillons de sols en catégories contenant des teneurs en cuivre similaires. Les sols sont classés en 3 catégories :

- ① 24 sols ayant des teneurs faibles en cuivre :  $\text{Cu EDTA} < 50 \text{ mg kg}^{-1}$
- ② 23 sols ayant des teneurs intermédiaires en cuivre :  $50 \text{ mg kg}^{-1} < \text{Cu EDTA} < 100 \text{ mg kg}^{-1}$
- ③ 10 sols ayant des teneurs élevées en cuivre :  $\text{Cu EDTA} > 100 \text{ mg kg}^{-1}$

Les distributions des valeurs de  $Kd_0$  pour les différentes catégories de sols sont présentées sur la Figure 6.4. L'effet du cuivre sur  $Kd_0$  est très net, et la distribution de  $Kd_0$  est décalée vers les valeurs élevées lorsque la teneur en cuivre des sols augmente.

Les matrices de corrélations entre  $Kd_0$  et les propriétés physico-chimiques des sols sont calculées pour les deux premières catégories de sols (Tableaux 6.3 et 6.4). Ceci met en évidence que le deuxième paramètre déterminant les valeurs de  $Kd_0$  est le pH des sols. Le coefficient de corrélation  $r$  entre  $Kd_0$  et le pH mesuré directement dans les suspensions de sols lors de la rétention ( $\text{pH}_{\text{ret}}$ ), vaut respectivement -0,88 pour la première catégorie de sols et -0,84 pour la seconde. Trois types de sols peuvent être distingués (Figure 6.5) : les sols calcaires ( $\text{pH}_{\text{ret}} \geq 7$ ) pour lesquels les valeurs de  $Kd_0$  sont les plus faibles, les sols neutres ( $6 < \text{pH}_{\text{ret}} < 7$ ) pour lesquels les valeurs de  $Kd_0$  sont intermédiaires, et les sols acides ( $\text{pH}_{\text{ret}} \leq 6$ ) pour lesquels les valeurs de  $Kd_0$  sont les plus élevées.

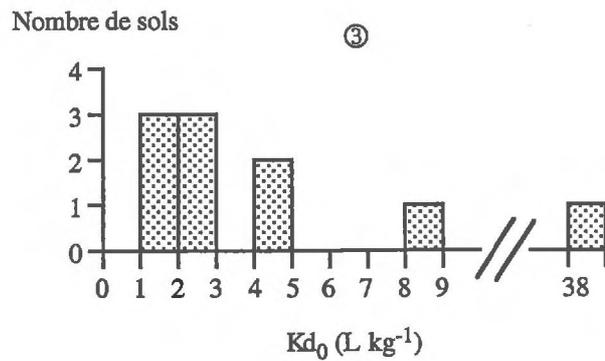
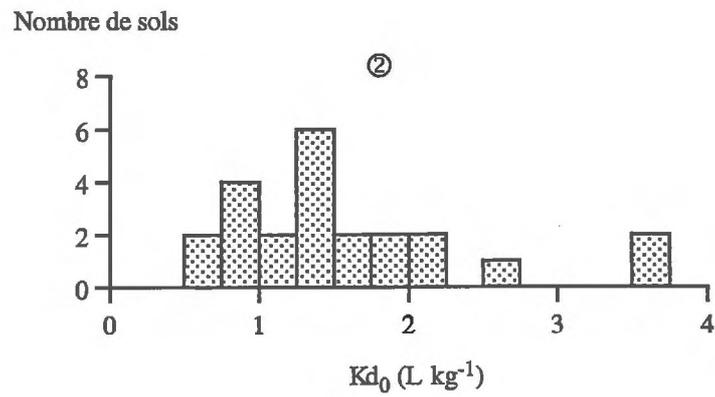
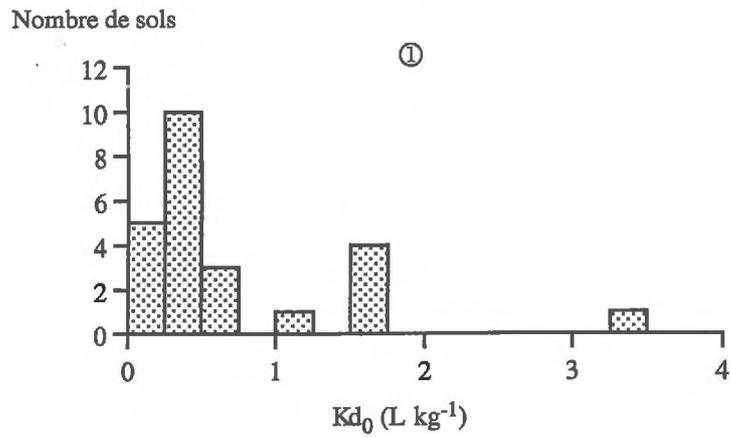
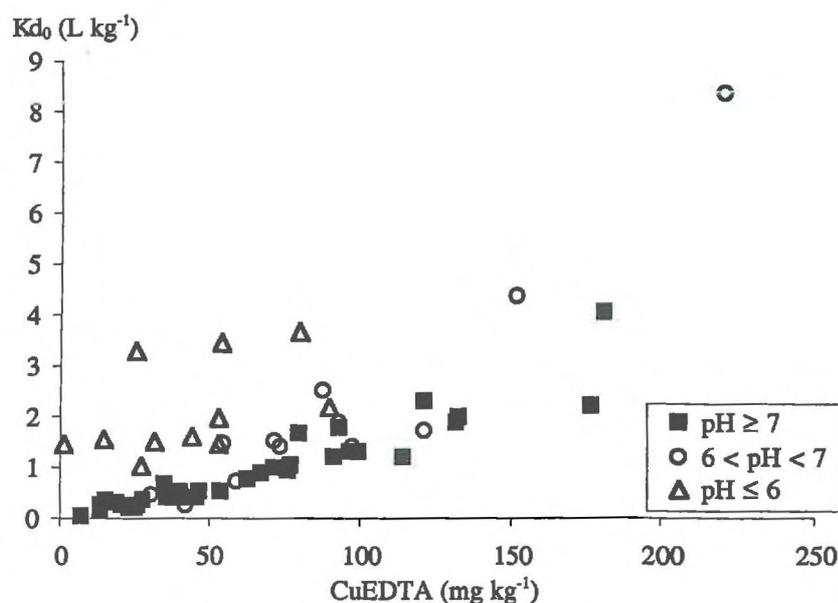


Figure 6.4 : Distribution de  $Kd_0$  en fonction de la teneur en cuivre des sols :

- ① dans 24 sols où  $CuEDTA < 50 \text{ mg kg}^{-1}$
- ② dans 23 sols où  $CuEDTA$  est compris entre 50 et  $100 \text{ mg kg}^{-1}$
- ③ dans 10 sols où  $CuEDTA > 100 \text{ mg kg}^{-1}$



**Figure 6.5 : Relation entre  $Kd_0$  et la teneur en Cu EDTA des sols en fonction du pH ( $pH_{ret}$ ) des sols ( $Kd_0 = 38,4 \text{ L kg}^{-1}$  est exclu de la représentation)**

L'effet du pH sur la rétention de l'amitrole dans les sols (Zandwordt et al., 1981 ; Birkner-Wechsler, 1996) sur la matière organique (Nearpass, 1969) ou sur les argiles (Russel et al., 1968 ; Nearpass, 1970) a déjà été montré. Il est lié au caractère basique de l'amitrole ( $pK_a = 4,2$ ) qui, en condition acide, est chargé positivement, ce qui lui confère une affinité plus importante pour les constituants des sols globalement chargés négativement. Plusieurs auteurs ont montré que l'acidité à la surface des colloïdes minéraux ou organiques, qui est plus marquée que celle de la solution environnante, peut provoquer la protonation des pesticides basiques, ce qui aboutit à leur rétention (Stevenson et al., 1982 ; Koskinen et Harper, 1990). Ce phénomène a également été observé pour l'amitrole, par Nearpass (1970) qui montre que l'adsorption de l'amitrole sur une montmorillonite dépend plus fortement de l'acidité de surface de l'argile que de l'acidité de la solution environnante.

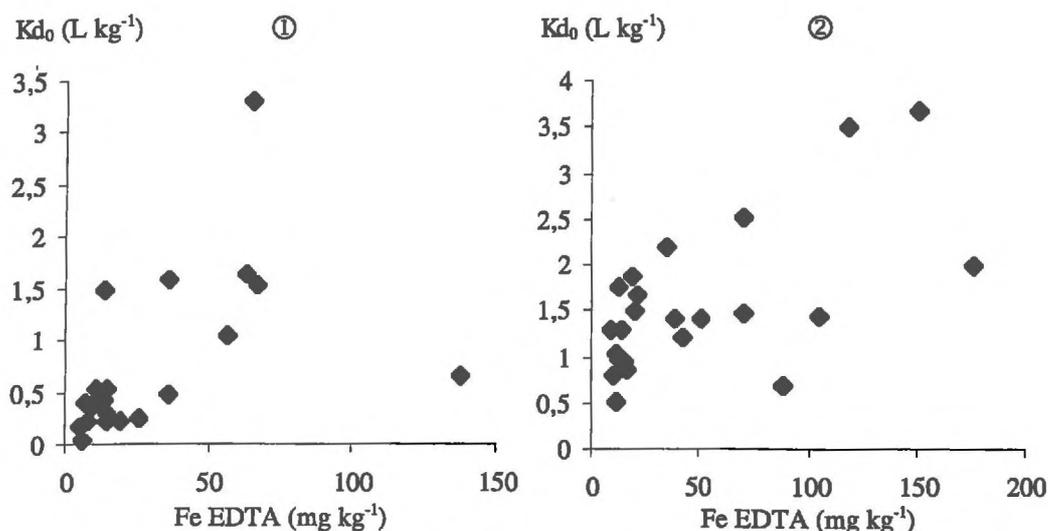
L'analyse des matrices de corrélation des deux catégories de sols ① et ②, ayant des teneurs faibles et moyennes en cuivre, montre également que  $Kd_0$  est légèrement corrélé aux teneurs en

	argile	limon	sable	Corg	pH <sub>m</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Cu	Cu	Mn	Zn	Fe	CEC	Ca	Mg	K	Na	Al	Mn	Al	Fe	Al	Fe	Kd <sub>0</sub>	A
							Total	EDTA				Cobalthexamine					Tamm		Mehra-Jackson					
'argile	1																							
'limon	0,21	1																						
'sable	-0,75	-0,49	1																					
Corg	0,13	-0,07	-0,34	1																				
pH <sub>m</sub>	0,15	-0,07	-0,31	0,30	1																			
CaCO <sub>3</sub>	0,23	-0,28	-0,59	0,49	0,45	1																		
Cu Total	0,13	0,46	-0,23	0,13	0,03	-0,14	1																	
Cu EDTA	-0,15	0,38	0,00	0,02	0,20	-0,22	0,81	1																
Mn EDTA	-0,32	0,20	0,25	-0,18	-0,54	-0,34	-0,05	0,13	1															
Zn EDTA	-0,02	-0,28	-0,08	0,54	0,14	0,37	-0,06	0,13	0,09	1														
Fe EDTA	-0,33	0,32	0,22	-0,16	-0,40	-0,39	0,07	0,22	0,52	-0,14	1													
CEC Cobalthexamine	0,88	0,04	-0,71	0,48	0,38	0,42	0,03	-0,19	-0,46	0,21	-0,45	1												
Ca Cobalthexamine	0,83	-0,02	-0,68	0,52	0,43	0,46	0,00	-0,20	-0,48	0,27	-0,51	0,99	1											
Mg Cobalthexamine	0,65	0,26	-0,43	-0,09	0,01	-0,04	0,07	-0,05	-0,13	-0,20	0,08	0,54	0,43	1										
K Cobalthexamine	0,33	0,15	-0,38	0,46	0,51	0,21	0,03	0,12	-0,24	0,18	-0,11	0,45	0,44	0,14	1									
Na Cobalthexamine	0,29	0,27	-0,41	0,02	0,08	0,19	0,41	0,18	-0,08	-0,14	-0,11	0,19	0,14	0,48	-0,15	1								
Al Cobalthexamine	-0,13	0,06	0,18	-0,09	-0,76	-0,23	0,22	-0,13	0,04	-0,18	0,27	-0,27	-0,31	-0,10	-0,36	0,03	1							
Mn Cobalthexamine	-0,15	0,03	0,22	-0,24	-0,67	-0,26	-0,14	-0,07	0,88	0,14	0,29	-0,34	-0,35	-0,12	-0,26	-0,09	0,245	1						
Al Tamm	0,72	0,09	-0,47	0,42	-0,05	0,12	0,24	-0,04	-0,32	0,17	-0,17	0,75	0,73	0,30	0,35	-0,04	0,178	-0,17	1					
Fe Tamm	0,11	0,41	-0,22	0,18	-0,10	-0,09	0,22	0,27	0,18	-0,03	0,66	0,08	0,03	0,32	0,22	0,02	-0,02	-0,06	0,30	1				
Al Mehra-Jackson	0,66	0,25	-0,29	-0,15	-0,52	-0,25	0,17	-0,25	-0,05	-0,26	0,01	0,41	0,34	0,47	-0,17	0,11	0,475	0,11	0,64	0,18	1			
Fe Mehra-Jackson	0,51	0,31	-0,29	-0,10	-0,51	-0,21	0,26	-0,16	0,05	-0,34	0,16	0,23	0,16	0,41	-0,19	0,23	0,424	0,09	0,48	0,42	0,87	1		
Kd <sub>0</sub>	-0,16	0,18	0,21	-0,21	-0,88	-0,37	0,20	-0,01	0,27	-0,19	0,49	-0,37	-0,42	-0,02	-0,37	-0,02	0,847	0,34	0,15	0,33	0,49	0,54	1	
A	0,17	0,26	-0,30	0,55	0,28	0,11	0,31	0,29	0,19	0,34	0,15	0,30	0,29	0,13	0,46	0,10	-0,23	0,05	0,24	0,21	-0,10	-0,08	-0,33	1

'granulométrie après décarbonatation ; Corg : Carbone organique

**Tableau 6.3 : Matrice de corrélation entre Kd<sub>0</sub> et A, et les propriétés physico-chimiques des 24 sols ayant une teneur en Cu EDTA < 50 mg kg<sup>-1</sup>**

fer extractible à l'EDTA, avec un coefficient de corrélation  $r$  de 0,49 et 0,63 respectivement pour la première et la deuxième catégorie de sols. Bien que ce ne soit qu'une tendance, cette relation pourrait être liée à la formation de complexes entre le fer et l' amitrole (Figure 6.6).



**Figure 6.6 : Relation entre  $K_{d0}$  et la teneur en Fe EDTA des sols :**

① pour les sols ayant une teneur en Cu EDTA  $< 50 \text{ mg kg}^{-1}$

② pour les sols ayant une teneur en  $50 < \text{Cu EDTA} < 100 \text{ mg kg}^{-1}$

Sund (1956) affirme que l' amitrole et le fer forment des complexes stables, sans préciser l'état d'oxydation du fer. Fredrick et Gentile (1960b) montrent que l' amitrole forme la formation de complexes entre l' amitrole et le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Dans les sols, en conditions oxydées, le fer se trouve majoritairement sous forme  $\text{Fe}^{3+}$ . La formation de complexes de surfaces entre l' amitrole et le fer pourrait expliquer l'augmentation de la rétention de l' amitrole avec la concentration en fer extractible à l'EDTA dans les sols. Enfin, pour compléter l'analyse des matrices de corrélation, on peut remarquer la corrélation élevée entre  $K_{d0}$  et la teneur en aluminium échangeable (à la cobalthexamine) des sols. Cette relation est due au fait que la teneur en aluminium échangeable est corrélée au pH.

Pour approfondir cette analyse, une troisième hiérarchisation des sols, en catégories ayant des teneurs en cuivre et un pH similaire, est effectuée. Les sols ayant des teneurs en Cu EDTA  $> 100 \text{ mg kg}^{-1}$  (10 sols) sont exclus de l'analyse. Les classes de sols distinguées sont :

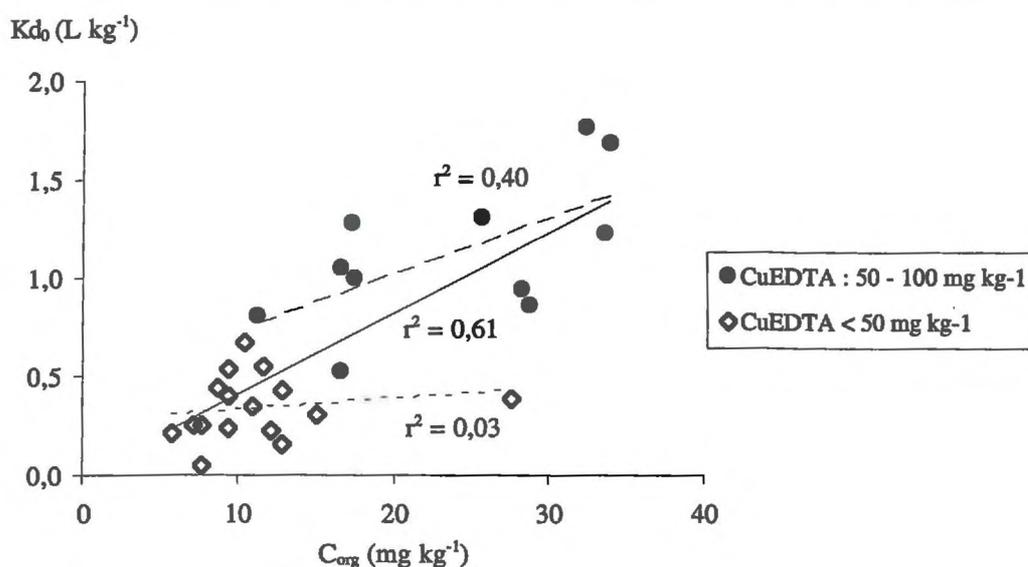
	argile	limon	sable	Corg	pH <sub>ca</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Cu	Cu	Mn	Zn	Fe	CEC	Ca	Mg	K	Na	Al	Mn	Al	Fe	Al	Fe	Kd <sub>1</sub>	A
							Total	EDTA				Cobalthexamine					Tamm		Mehra-Jackson					
'argile	1																							
'limon	0,13	1																						
'sable	-0,77	-0,30	1																					
Corg	0,65	-0,19	-0,59	1																				
pH <sub>ca</sub>	0,58	-0,20	-0,53	0,48	1																			
CaCO <sub>3</sub>	0,25	-0,37	-0,65	0,49	0,47	1																		
Cu Total	0,31	-0,38	-0,13	0,36	0,23	0,23	1																	
Cu EDTA	0,14	-0,35	-0,10	0,32	0,22	0,29	0,67	1																
Mn EDTA	-0,17	0,36	0,18	-0,10	-0,14	-0,38	-0,34	-0,31	1															
Zn EDTA	0,25	-0,27	-0,42	0,76	0,19	0,60	0,29	0,32	-0,19	1														
Fe EDTA	-0,61	0,26	0,61	-0,53	-0,74	-0,60	-0,46	-0,44	0,41	-0,35	1													
CEC Cobalthexamine	0,86	0,05	-0,71	0,74	0,60	0,34	0,56	0,36	-0,24	0,37	-0,76	1												
Ca Cobalthexamine	0,88	0,02	-0,75	0,75	0,65	0,40	0,54	0,37	-0,27	0,38	-0,77	0,99	1											
Mg Cobalthexamine	-0,04	0,15	0,03	0,16	-0,04	-0,12	0,45	0,22	0,10	0,16	-0,17	0,37	0,27	1										
K Cobalthexamine	0,62	0,03	-0,62	0,69	0,57	0,41	0,17	0,23	-0,09	0,56	-0,62	0,65	0,63	0,16	1									
Na Cobalthexamine	0,07	0,40	-0,25	0,08	-0,26	0,02	0,22	0,03	0,04	0,12	0,07	0,23	0,19	0,48	0,02	1								
Al Cobalthexamine	-0,17	0,00	0,24	-0,34	-0,71	-0,23	-0,08	-0,26	-0,11	-0,21	0,35	-0,35	-0,38	-0,24	-0,31	0,10	1							
Mn Cobalthexamine	-0,50	0,42	0,40	-0,57	-0,83	-0,49	-0,43	-0,41	0,47	-0,40	0,83	-0,62	-0,64	-0,09	-0,62	0,24	0,522	1						
Al Tamm	0,70	0,17	-0,52	0,37	0,42	0,10	0,26	0,10	-0,26	0,24	-0,56	0,66	0,65	0,16	0,57	0,06	-0,078	-0,40	1					
Fe Tamm	0,33	0,42	-0,05	0,32	0,00	-0,48	0,16	-0,10	0,55	-0,05	0,09	0,41	0,35	0,42	0,09	0,33	-0,165	0,10	0,13	1				
Al Mehra-Jackson	0,66	0,30	-0,41	0,24	0,15	-0,12	0,16	-0,07	-0,27	0,09	-0,39	0,57	0,54	0,16	0,40	0,18	0,174	-0,21	0,90	0,25	1			
Fe Mehra-Jackson	0,84	0,34	-0,61	0,34	0,39	0,00	0,24	0,02	-0,12	-0,04	-0,57	0,78	0,77	0,16	0,46	0,16	-0,022	-0,37	0,71	0,43	0,79	1		
<b>Kd<sub>1</sub></b>	-0,41	0,10	0,38	-0,31	-0,84	-0,31	-0,05	0,09	0,02	-0,11	0,63	-0,48	-0,49	-0,16	-0,50	0,16	0,595	0,73	-0,32	-0,07	-0,15	-0,41	1	
<b>A</b>	0,45	0,20	-0,34	0,50	0,41	0,01	0,08	0,00	0,43	0,30	-0,29	0,56	0,54	0,42	0,44	0,19	-0,533	-0,20	0,39	0,56	0,24	0,37	-0,53	1

'granulométrie après décarbonatation ; Corg : Carbone organique

**Tableau 6.4 : Matrice de corrélation entre Kd<sub>1</sub> et A, et les propriétés physico-chimiques des 23 sols ayant une teneur Cu EDTA comprise entre 50 et 100 mg kg<sup>-1</sup>**

- (a) Cu EDTA < 50 mg kg<sup>-1</sup>, pH < 7
- (b) Cu EDTA < 50 mg kg<sup>-1</sup>, pH ≥ 7
- (c) 50 mg kg<sup>-1</sup> < Cu EDTA < 100 mg kg<sup>-1</sup>, pH < 7
- (d) 50 mg kg<sup>-1</sup> < Cu EDTA < 100 mg kg<sup>-1</sup>, pH ≥ 7

Les matrices de corrélation entre  $Kd_0$  et les propriétés physico-chimiques de sols sont calculées pour toutes ces classes (données non présentées). Elles ne permettent pas de mettre en évidence l'intervention d'autres propriétés physico-chimiques des sols dans la rétention de l'amtrole, à part celles déjà identifiées. En regroupant les deux classes de sols à pH ≥ 7 (classe b): Cu EDTA < 50 mg kg<sup>-1</sup> et d) : 50 mg kg<sup>-1</sup> < Cu EDTA < 100 mg kg<sup>-1</sup>), une corrélation positive entre  $Kd_0$  et teneur en carbone organique des sols ( $r^2 = 0,61$ ) est observée (Figure 6.7).



**Figure 6.7 : Relation entre  $Kd_0$  et la teneur en carbone organique ( $C_{org}$ ) dans les sols à pH ≥ 7 et Cu EDTA < 100 mg kg<sup>-1</sup>**

Régression linéaire :  
 — avec les sols (b) + (d) : Cu EDTA < 100 mg kg<sup>-1</sup>  
 - - - avec les sols (b) : Cu EDTA < 50 mg kg<sup>-1</sup>  
 - · - avec les sols (d) : 50 < Cu EDTA < 100 mg kg<sup>-1</sup>

Cependant, comme le montre la Figure 6.7, cette relation apparente est probablement due au fait que les sols ayant les teneurs en carbone organique les plus élevées ont également les teneurs en cuivre les plus élevées. Dans ces conditions il n'est donc pas possible de distinguer l'effet du cuivre de l'effet du carbone organique sur les variations de  $Kd_0$  dans ces sols.

**Tableau 6.5 : Résultats des régressions multiples effectuées sur K<sub>d</sub> pour les 57 sols. Les variables sont retenues à partir du seuil de significativité p < 0,05**

(a) avec pHret  
(b) avec pHeau  
(c) avec pHKCl

Résumé régression  
Kd vs 2 Indépend.

Nombre	57
Manquants	0
R	,901
R carré	,812
R carré ajusté	,806
Ec. type résiduel	2,243

Coeff. de régression  
Kd vs 2 Indépend. (a)

	Coefficient	Erreur standardisée	Coeff. standardisé	Valeur de t	Valeur de p
Terme cst.	4,004	2,345	4,004	1,707	,0935
Cu EDTA	,060	,004	,912	15,290	<,0001
pH ret	-,946	,351	-,161	-2,698	,0093

Résumé régression  
Kd vs 2 Indépend.

Nombre	57
Manquants	0
R	,898
R carré	,807
R carré ajusté	,800
Ec. type résiduel	2,277

Coeff. de régression  
Kd vs 2 Indépend. (b)

	Coefficient	Erreur standardisée	Coeff. standardisé	Valeur de t	Valeur de p
Terme cst.	2,926	2,243	2,926	1,304	,1976
Cu EDTA	,059	,004	,904	15,003	<,0001
pH eau	-,702	,300	-,141	-2,337	,0232

(c)

Coeff. de régression  
Kd vs 2 Indépend.

Nombre	57
Manquants	0
R	,899
R carré	,808
R carré ajusté	,801
Ec. type résiduel	2,269

	Coefficient	Erreur standardisée	Coeff. standardisé	Valeur de t	Valeur de p
Terme cst.	1,611	1,640	1,611	,982	,3305
Cu EDTA	,059	,004	,906	15,065	<,0001
pH KCl	-,585	,242	-,145	-2,417	,0191

Résumé régression  
Kd vs 2 Indépend.