



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Surfaces Interfaces Continentales Hydrologie

Présentée et soutenue par :

M. JEREMY JEAN-GUY COTTES

le mercredi 11 septembre 2019

Titre :

Le couple Eh/pH du sol: sa mesure, son impact sur la mobilité des nutriments et la croissance du tournesol

Ecole doctorale :

Sciences de l'Univers de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)

Unité de recherche :

Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (ECOLAB)

Directeur(s) de Thèse :

MME MARITXU GUIRESSE

MME ALIX SOURNIA-SAQUET

Rapporteurs :

Mme AURELIE METAY, MONTPELLIER SUPAGRO

M. VINCENT VALLES, UNIVERSITE D'AVIGNON

Membre(s) du jury :

Mme SOPHIE TINGRY, CNRS MONTPELLIER, Président

M. CEDRIC CABANES, AGRONUTRITION, Invité

M. JAVIER DAVID SCHEINER, EI PURPAN, Invité

Mme ALIX SOURNIA-SAQUET, CNRS TOULOUSE, Membre

Mme MARITXU GUIRESSE, TOULOUSE INP, Membre

M. OLIVIER HUSSON, CIRAD MONTPELLIER, Membre

“La vie est comme une pièce de théâtre : ce qui compte, ce n'est pas qu'elle dure longtemps, mais qu'elle soit bien jouée.”

Sénèque

RESUME

Ce travail de thèse s'inscrit dans un contexte d'agriculture durable qui vise à consommer de moins en moins d'intrants tout en maintenant des niveaux de production de biomasse croissante, aussi bien en termes de quantité que de qualité. De tels niveaux ne peuvent être atteints qu'à la condition que les végétaux cultivés puissent se développer dans des conditions optimales, et notamment avoir accès aux éléments minéraux essentiels à leur croissance.

De nombreux facteurs interviennent dans la mise à disposition des nutriments présents dans le sol pour les cultures comme le pH ou le potentiel d'oxydo-réduction (Eh). Plusieurs auteurs ont montré que les plantes fonctionnaient au sein d'une gamme interne Eh/pH bien spécifique et qu'elles ont la capacité de modifier ces paramètres dans la rhizosphère pour assurer l'homéostasie intracellulaire.

Cette étude a pour objectif final de contribuer à la compréhension des effets du potentiel redox du sol sur la mobilité et la mise à disposition des nutriments pour la plante. La difficulté réside dans la nécessité de réaliser les mesures aussi bien pour le Eh que le pH, in situ dans le sol et en présence de plantes. Bien que connaître le Eh sol soit essentiel, sa mesure reste complexe en raison du manque de fiabilité des protocoles proposés, de l'hétérogénéité du système poral du sol et de la variabilité temporelle des conditions pédoclimatiques. Ainsi, le premier défi relevé par ces travaux a été d'ordre métrologique.

Cette thèse propose des avancées pratiques sur la mesure du Eh dans les sols en utilisant des électrodes combinées. Le dispositif a été appliqué au suivi d'une culture en pots (1L) de tournesols placés pendant 70 jours dans différentes conditions pédoclimatiques. Cette campagne a notamment permis d'évaluer les relations existantes entre le couple Eh /pH du sol et la forme chimique disponible des principaux nutriments présents dans celui-ci (N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, B, Zn, Cu et Mo). Les travaux ont ainsi montré que l'azote et le fer étaient les variables clés déterminant le Eh des sols. Alors que certains éléments (N, Fe, Mn, S) sont directement dépendants des variations du Eh et du pH des sols, d'autres (Mg, Ca, P, Cu, Zn, Mo) voient leur disponibilité indirectement impactée. Considérant l'ensemble de ces résultats, la question posée a alors été de savoir si la mesure du Eh du sol permettrait, d'une quelconque manière, de fournir un indicateur capable de rendre compte de « l'état favorable » du sol dans lequel sont cultivés les plantes. Afin de répondre à ce besoin un nouveau paramètre, nommé Eh_{cumul} a été proposé, à l'instar du degré jour qui décrit, en agronomie, les besoins en température des plantes pour leur développement. De fortes corrélations entre Eh_{cumul} et la croissance des tournesols ont permis de confirmer qu'il existe bien des conditions optimales de Eh des sols : 440 mV/ENH, dans notre expérimentation. Plus les conditions s'éloignent de cette valeur optimale, et moins le tournesol produit de biomasse. Faisant l'hypothèse que l'activité biologique des sols pouvait jouer un rôle central sur les valeurs du Eh, le suivi du tournesol a également été mené sur des sols préalablement stérilisés par étuvage. Ayant été portés 5 jours à 105°C, ces sols ont vu leur teneur en carbone organique dissous (COD) bien supérieure aux autres, suite à une dégradation de la matière organique la plus labile. L'augmentation du COD a eu de multiples impacts, dont celui de maintenir une valeur de Eh relativement modérée. Ces résultats ouvrent des perspectives concernant l'impact des matières organiques du sol pour y maintenir des valeurs de potentiels d'oxydo-réduction optimales pour la croissance des végétaux.

ABSTRACT

This work is part of a sustainable agriculture context that aims to consume fewer and fewer inputs while maintaining increasing biomass production levels, both in terms of quantity and quality. Such levels can only be achieved if cultivated plants can develop under optimal conditions, including access to the mineral elements essential for their growth.

Many factors are involved in the availability of nutrients in the soil for crops such as pH or oxidation-reduction potential (Eh). Several authors have shown that plants grow within a specific Eh/pH range and are able to alter these parameters in the rhizosphere to ensure intracellular homeostasis.

The final objective of this study is to understand the effects of soil redox potential on mobility and availability of nutrients to the plant. The need to carry out measurements for both Eh and pH, in situ in the soil with plants is a real matter. Measuring soil Eh is essential but complex due to the lack of measurement reliability resulting from high temporal variability and metrological challenges.

This work proposes practical advancements for measuring Eh in soils using combined electrodes.

The protocol was applied to monitor a sunflowers pot culture (1L) for a 70 days campaign under different soil and climate conditions. The relationships between soil Eh / pH and the availability of nutrients presents in the soil (N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, B, Zn, Cu and Mo) has been analysed. This study has highlighted the impact of nitrogen and iron in soil Eh values. While some elements (N, Fe, Mn, S) are directly impacted by soil Eh and pH variations, others (Mg, Ca, P, Cu, Zn, Mo) have their mobility and availability indirectly affected. Considering all these results, the objective of this experiment was to determine if soil Eh would in any way provide an indicator that could represents the "favourable state" of soil for plants growth. To achieve this objective a new parameter, called Eh_{cumul} , has been proposed, similar to the degree day, which describes, in agronomy, the temperature needs for plants growth. Strong correlations between Eh_{cumul} and sunflower growth revealed the existence of optimal soil Eh conditions: 440 mV/ENH, in our experiment. Assuming that biological activity of the soils could play a central role in Eh values, sunflower monitoring was also carried out on soils previously sterilized by drying (105°C for 5 days). The dissolved organic carbon (DOC) contents of these soils is increased compared to non-sterilised soils, due to degradation of the most labile organic matter. The consequence was a moderated and constant Eh value. These results open up perspectives on the impact of soil organic matter to maintain optimal soil redox potential values for plant growth.

REMERCIEMENTS

Mardi 24 Septembre 2019, l'après tempête... Les travaux de recherche sont finis depuis un bon moment maintenant. Le manuscrit a été rédigé, déposé, lu et révisé par les rapporteurs. La soutenance a déjà eu lieu. Je viens tout juste, ce matin, de recevoir mon attestation de réussite. Ça y est... je suis officiellement docteur ! Tant d'épreuves surmontées... tant de chemin parcouru pour en arriver là...

Depuis le 12 Septembre, lendemain de la soutenance, une sensation de soulagement s'est emparée de moi. Je me sens libre, léger... tranquille. Et pourtant ! Derrière mon écran d'ordinateur, alors que j'ai la sensation d'avoir franchi des montagnes (mes montagnes) pour finir cette thèse qui aura duré en tout et pour tout 4 ans et 8 mois, un dernier exercice me reste à faire. Et pas n'importe lequel ! Une épreuve que j'attends depuis bien longtemps. Comme un rendez-vous, une rencontre planifiée, je savais que ce moment viendrait, je l'attendais... Il est maintenant temps pour moi de remercier toutes les formidables personnes qui ont été présentes à mes côtés durant cette thèse.

On dit souvent que « faire une thèse s'apparente à une longue traversée du désert ». On passe beaucoup de temps seul, à faire avancer son projet de recherche soi-même, à se questionner, à « se battre », dans la solitude... Je ne suis pas d'accord ! Bien que parfois douloureuse (comme toutes les thèses), cette thèse m'aura montré à quel point je suis bien entouré, à quel point mes proches mais également mon entourage professionnel étaient là pour m'aider à traverser les épreuves imposées par le doctorat. Je me dois de remercier toutes ces personnes, qui m'ont permis d'en arriver là aujourd'hui ! C'est à mon formidable entourage, familial, amical et professionnel que je voudrais ici adresser mes plus sincères remerciements.

Mon aventure dans l'agronomie a commencé il y a de cela 6 ans maintenant grâce à une personne, un « grand monsieur », qui, à l'époque, a osé croire en moi et m'a donné ma chance... **Cédric Cabanes**. Mon aventure chez Agronutrition a été rendue possible grâce à vous Cédric. Je ne sais toujours pas ce qui vous a poussé il y a 6 ans à « parier sur le stagiaire que j'étais », mais l'aventure Agronutrition aura été une expérience formidable ! Merci d'avoir cru en moi, merci de m'avoir laissé ma chance, merci de votre soutien indéfectible durant toutes ces années, merci d'avoir contribué à élargir mes horizons en me proposant d'apporter ma contribution au Cluster Chimie Verte.

Merci aussi à toute **l'équipe d'Agronutrition de l'époque**, avec qui j'ai passé de beaux moments d'échanges et de partage. Merci à **Dominique Deher** de m'avoir fait découvrir l'univers de la Qualité. J'ai beaucoup aimé être dans ton service Dom. On a passé de supers moments et travaillé sur des projets vraiment intéressants. Grâce à toi j'ai pu découvrir une discipline qui m'était jusqu'alors totalement inconnue. Merci aussi aux copains du labo,

Sophie et **Julien**, avec qui j'ai passé des pauses déjeuners vraiment sympas. L'aventure Agronutrition aura été ma première vraie expérience dans le monde de la PME. Je regrette tout autant que vous qu'elle ne puisse continuer, quoiqu'il en soit sachez que ces 6 années passées chez Agronutrition auront été magnifiques, et ce grâce à vous !

Merci à **Nicole Barollo** pour tous ces bons moments passés au Cluster Chimie Verte. Grâce à toi et Cédric j'ai l'occasion d'œuvrer dans une initiative que vous deux avez lancée et qui est chère à mes yeux. Chimiste de formation mais également attentif à la chimie verte et surtout « plutôt très chauvin » (Comme tout Occitan quoi...), avoir l'occasion de participer au Cluster Chimie Verte Occitanie est pour moi une réelle passion et un immense plaisir. Grâce à toi Nicole, ma petite implication au sein du cluster, a été sur ces dernières années une vraie bouffée d'oxygène, me permettant de sortir de temps en temps du contexte de la thèse, pour aller échanger et de rencontrer des industriels locaux.

Cette thèse n'aurait pu avoir lieu sans l'aide d'une équipe d'encadrants. Atypique, de par vos différentes origines, vos univers opposés, la chimie analytique d'un côté et l'agronomie de l'autre, mais pas moins efficace et performante.

Merci à **Maritxu Guiesse** d'avoir encadré ma thèse durant ces 4 ans. Merci Maritxu d'avoir accepté le projet que proposait Agronutrition. Venant de la chimie je ne connaissais rien du tout à l'Agronomie ni à la Pédologie. Grâce à vous j'ai pu découvrir ces deux disciplines. Merci pour votre bienveillance, ainsi que votre soutien. Merci pour toute l'aide que vous m'avez apporté, surtout à la fin, lorsque mon contrat avec Agronutrition s'est arrêté alors que la thèse n'était pas finie. J'ai également beaucoup aimé les moments d'échanges que nous avons eu ensemble.

Merci à **Alix Sournia-Saquet** de m'avoir fait découvrir le domaine de la Chimie Analytique. Merci également Alix pour ton accueil au LCC durant ma première année de thèse. Tu m'as permis d'acquérir une certaine rigueur de travail pour mieux répondre aux exigences de la chimie analytique. Grâce à toi j'ai également eu l'occasion de participer au Congrès des Journées d'Electrochimie (2017) qui aura été une très belle expérience. Merci pour ton implication dans le suivi de la rédaction de ce manuscrit ainsi que de l'article scientifique.

Merci à **Olivier Husson** pour toute ton aide apportée tout au long de la thèse. Grâce à toi j'ai pu découvrir le CIRAD et rencontrer des gens supers. Merci de m'avoir aidé à participer aux formations proposées par le CIRAD, me permettant notamment de découvrir et utiliser R. Merci pour tous tes déplacements sur Toulouse durant ces 4 ans, d'avoir pris le temps de m'encadrer et de suivre l'avancée de mes travaux. Merci pour tous tes précieux conseils qui m'ont énormément aidé. Cette thèse t'a demandé une grosse implication et malgré la distance tu as toujours été là. Je suis encore impressionné par ta capacité de travail (surtout lors de la rédaction du papier) ainsi que ta disponibilité et ta réactivité dont tu fais preuve au quotidien.

Merci à **Javier Scheiner** pour ta participation dans cette thèse. Merci également de m'avoir fait découvrir l'Ecole d'Ingénieurs de Purpan. Je me rends compte que j'ai pas mal

navigué durant cette thèse entre différents établissements et laboratoires. Cette ouverture qui m'a été offerte, je la dois à vous tous !

Maritxu, Alix, Javier, Olivier, vous êtes ma « team » encadrants. Merci de vous être impliqués comme vous l'avez fait. Au départ ce projet a été un réel choc des cultures. Deux univers radicalement opposés se sont rencontrés, la Chimie et l'Agronomie, menant des fois à quelques incompréhensions entre les uns et les autres. Et pourtant vous m'avez aidé à construire et faire avancer un projet à la frontière entre deux disciplines, à construire des ponts entre ces deux mondes. Ce projet n'aurait jamais pu aboutir sans votre entière collaboration ainsi que votre implication dans ce réel travail d'équipe. Pour mener à bien cette thèse il fallait nécessairement passer par cette étape d'échanges et de débats pour tirer le meilleur de ce que pouvait offrir la chimie analytique et l'agronomie. Nous avons fait comme nous avons pu, en intégrant les problématiques et les contraintes de chacun, tout en essayant de tenir compte des différentes orientations et visions apportées par ces deux univers pour aller dans une direction commune. Je pense que nous avons réussi à faire quelque chose de bien.

Ce travail n'aurait pu être concrétisé sans l'implication des membres du jury. Un grand merci à **Sophie Tingry**, **Aurélie Metay** et **Vincent Valles** pour avoir accepté de juger mon travail et pour les discussions passionnantes que nous avons eues lors de la soutenance.

De même je souhaiterais également remercier les membres de mon comité de pilotage et notamment **Corine Bayourthe** ainsi que **Jean-Pierre Sarthou** pour leur aide et leurs retours sur les différents grands moments de la thèse.

Ce travail de recherche a également fait intervenir des stagiaires, tous autant formidables les uns que les autres, avec qui j'ai passé d'excellents moments. Merci à **Ludovic Palayret**, **Amélie Cattanéo**, **Xavier Hieu**, **Eloïse Coppeaux** ainsi que **Angèle du Cheyron** pour votre implication, votre sérieux et pour votre énorme contribution dans l'avancée des travaux. Chaque rencontre fut unique et j'en garde d'excellents souvenirs. J'espère que cette aventure vous aura permis de découvrir un peu plus le milieu de la recherche et que vous en retiendrez également les bons moments partagés. Vous vous êtes tous très vite intégrés dans le projet. D'une grande autonomie vous avez tous été les parfaits stagiaires. En ce qui me concerne j'ai adoré travailler avec chacun d'entre vous !

Je ne pourrai remercier le LCC sans également remercier **Alain Moreau**. Merci Alain pour ton accueil chaleureux, ton accessibilité et ton positivisme permanent ! J'ai passé de bons moments à échanger avec toi, tu m'as aidé lors de mon arrivée au LCC. Tu étais toujours disponible dès que j'avais besoin. Toujours une petite blague pour rester souriant et de bonne humeur. Tu étais également là lors des grands moments, au congrès de Bordeaux, à la soutenance. Je garderai un très bon souvenir de notre rencontre.

Un grand merci également à **Christine Casino** pour toute ton aide et ton accueil lors de mes déplacements au CIRAD. Savoir que quelqu'un de compétent et toujours souriant est là pour vous aider et vous accueillir lors de votre venue est d'une très grande aide. Merci Christine !

Côté EcoLab, il est indispensable pour moi de remercier également ces deux formidables personnes qui m'ont tant aidé lors de mon arrivée au labo et que j'ai fini par surnommer les « gardiennes d'EcoLab », **Virginie** et **Marie-Jo**. En plus de découvrir le monde de la recherche agronomique, je suis arrivé « en cours de route » à EcoLab, et s'il y a bien une chose qui est sûre c'est qu'au début je me sentais complètement « perdu » ! Merci Virginie et Marie-Jo d'avoir été là lorsque j'en avais le plus besoin. Merci de m'avoir aidé lorsque je devais mettre en place ma campagne agronomique sans savoir comment m'y prendre ni comment acheter le matériel. Merci de m'avoir « filé un coup de main » lorsque j'ai eu besoin de travailler en salle blanche. Merci pour tout !

Pour réussir cette thèse, il fallait aussi un soutien et un accompagnement administratif à EcoLab. Merci également à **Annick** pour toute ton aide dans la gestion et les démarches administratives. Toujours avec le sourire, tu m'as sauvé plus d'une fois de situations bien périlleuses.

Et puis il y a aussi les collègues du quotidien, les magnifiques rencontres que j'ai pu faire durant ces 4 ans et les formidables personnes que j'ai eu la chance de côtoyer ! Merci au « demoiselles du bureau » : **Pili, Eva, Marine, Betty** mais également aux copains et collègues : **Titi, Virginie, Marie-Jo, Emilie, Christophe, Benjamin, Vivien, Chuxian** et **Robin**. Merci pour ces bons moments passés en votre compagnie, lors notamment des pauses déjeuners... Merci pour tout le soutien que vous avez manifesté lorsque vous m'avez vu dépérir dans cette consommation effrénée et excessive de Coca (me permettant tant bien que mal de tenir durant les longues journées de manip). D'ailleurs merci pour le cadeau des canettes lors de la soutenance. Le plan était machiavélique... l'idée géniale !

Pour avancer dans cette thèse j'ai également pu compter sur l'immense soutien de mon entourage, et il y a eu pas mal de présents ! Merci à toute la famille sans qui je ne serais pas là où j'en suis aujourd'hui... Merci à mes **parents**, à la **mamie**, à « **kiki junior** », à la « **frangine** ». Grâce à vous j'ai acquis des valeurs qui me sont chères : l'ouverture d'esprit, la persévérance, la curiosité... toutes ces choses qui font ce que je suis aujourd'hui. Merci également à la famille « un peu plus belle » ! Merci à **Bernadette, Didier, Jérémy, Fanny, Michael, Hélène, Alice, Apolline** et **Léonie**. Merci pour tous ces bons moments passés en votre compagnie, tous ces anniversaires surprise (Bernadette, on l'a fait !) et ces moments de fêtes qui font tant de bien. Je ne pourrai jamais assez vous remercier, toute la famille, pour tout ce que vous m'avez apporté. Merci d'être toujours présents, pour tout ce que vous avez fait et ce que vous continuez à faire !

Merci également à tous les copains. Merci à **John, Xavi, Chloé, Hugo, Justine, Jordan, Nico, Marion, Rémi, Edwige, Thomas** et **Océane** pour les bols d'air et les moments de détente. Merci pour votre amitié sans faille. Merci pour ces parties de Pala jusqu'au coucher du soleil, ces bons moments apéro à l'appart, ce semi à Prague (couru jusqu'à la fin ! On a tous fini !!!). Un chouette groupe de copains s'est formé, j'espère que pleins d'autres bons moments nous attendent ! Encore désolé pour ma mauvaise foi et mes méthodes peu scrupuleuses lors de

nos parties d'Avalon, mais le mensonge et la manipulation sont des pratiques qui se savourent uniquement lors des parties de jeux de société.

Merci aussi à tous les aînés ! « Mes tous petits » (qui ont maintenant bien grandis hein !). Merci à **Sita, Mumu, Azouille, Ecu, Junc** et **Wap** pour ces très bons moments passés avec vous aux éclais mais surtout pour ces moments encore meilleurs passés avec vous ensuite ! Ces soirées pizza végétariennes faites à l'appart (pizza plutôt réussites je dois bien l'avouer...).

Merci aussi à tous les copains du CRCT. Merci à **Nico, Agné, Magda, Laurent** (alias Thomas), **Oliver, Aurora, Rémi** et **Audrey**. Grâce à Marjorie j'ai eu la chance de découvrir un formidable groupe de copains. J'ai passé de très bons moments en votre compagnie, que ce soit à l'occasion de soirées (chez Nico et Agné notamment) lorsque nous étions plus jeunes ou plus récemment lors de goûter ou repas le midi avec les petits bouts de chou de chacun. L'âge avançant les activités ont changé, mais la joie et la bonne humeur ont toujours été au rendez-vous ! J'espère pouvoir continuer à passer encore de bons moments avec chacun d'entre vous !

Merci **Alexandre, Coralie, Cassandre, Romain** et **Patricia** pour votre présence et votre soutien. Ce n'est pas tous les jours que nous nous voyons mais j'aime les échanges que nous entretenons avec chacun d'entre vous. Avec Marjo vous comptez beaucoup pour nous. On espère pouvoir vite vous revoir !

Enfin il me reste à remercier une dernière personne, une personne toute particulière. Cela fait maintenant 10 ans que nous partageons notre vie. Nous nous sommes rencontrés à la BU de Paul Sabatier. Pour les deux scientifiques que nous sommes le lieu est peut-être un peu cliché mais je trouve qu'il n'y a pas mieux. En me lançant dans la thèse je savais que je t'embarquais également dans une sacrée galère. Je ne le dirai jamais assez mais merci **Marjorie** pour ton soutien indéfectible tout au long de cette thèse ! Je t'ai épousé pour ce que tu es, tu m'as soutenu dans la thèse tout en ayant parfaitement conscience des difficultés qui nous attendaient. Ces 4 ans, et surtout cette dernière année ont été assez compliqués. Je me suis pas mal reposé sur toi pour la gestion de notre « ptite famille ». Je ne compte plus le nombre de week-ends « boulot » que je t'ai imposé ainsi que les horaires de travail à rallonge, très tôt le matin, tard le soir. Et pourtant tu as toujours été là ! Tu ne t'es jamais plaint, au contraire, tu étais présente pour me booster lorsque j'en avais besoin, pour me redonner l'énergie de continuer lorsque je commençais à douter...

Certains disent que la thèse revient à mettre entre parenthèses sa vie personnelle. Avec un super mariage, un beau voyage de noces et surtout un magnifique bout de chou qui remplit notre quotidien de bonheur, tout ça sur la durée de la thèse, je crois que l'on peut dire que nous faisons partie de ceux qui font exception à la règle... Même si ce ne fût pas facile tous les jours, je suis fier de ce que nous avons construit, de la petite famille que nous formons aujourd'hui avec notre petit Alexis... et tout ça, grâce à toi ! Alors je le redis encore une fois, **Merci pour tout Marjorie !**

TABLE DES MATIERES SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
1. CHAPITRE 1 : Contexte et Objectifs.....	7
1.1. Notions d'Oxydoréduction et de pH	10
1.1.1. Le Potentiel d'Oxydoréduction.....	10
1.1.2. Le pH.....	19
1.1.3. Relation Eh – pH et Diagrammes de Pourbaix.....	20
1.1.4. Le potentiel électronique p_e	22
1.1.5. Le Eh_{pH7}	24
1.2. Le couple Eh / pH en agronomie	25
1.2.1. Le pH dans les sols.....	25
1.2.2. Le Eh des sols.....	27
1.2.3. Le Eh/pH du sol et la croissance des plantes.....	28
1.2.4. L'inondation des sols et le Eh et pH du sol.....	29
1.3. Les nutriments des plantes	31
1.3.1. Azote.....	31
1.3.2. Phosphore	38
1.3.3. Soufre	43
1.3.4. Cations Alcalins ou alcalino-terreux : Potassium, Magnésium, Calcium	50
1.3.5. Fer.....	52
1.3.6. Manganèse	60
1.3.7. Cuivre.....	64
1.3.8. Zinc	66
1.3.9. Bore	69
1.3.10. Molybdène	71
1.4. Synthèse des effets du couple Eh/pH de la biodisponibilité des nutriments	73
1.5. Objectifs, questions posées et démarche suivie	79
2. CHAPITRE 2 : Mise au point d'un protocole de mesure du Eh et du pH du sol.....	81
2.1. Objectifs des travaux et contraintes	83
2.2. Connaissances sur les paramètres électrochimiques mesurés.....	84
2.2.1. Mesure d'une différence de potentiel par potentiométrie	85
2.2.2. Mesure du pH.....	91

2.2.3.	Mesure du potentiel redox Eh.....	92
2.2.4.	Les Electrodes de mesure du Eh et du pH.....	93
2.2.5.	Les méthodes de mesure du Eh et du pH du sol.....	111
2.3.	Choix du Matériel : pré-sélection du matériel présent sur le marché.....	112
2.3.1.	Multimètres.....	113
2.3.2.	Electrodes pH.....	114
2.3.3.	Electrodes Eh.....	116
2.3.4.	Cellules de conductivité.....	117
2.4.	Tests préliminaires sur le matériel de mesure sélectionné.....	120
2.4.1.	Ecoulement de KCl des électrodes Eh et pH.....	120
2.4.2.	Multimètres : homogénéité des canaux et source d'alimentation.....	128
2.4.3.	Etude de la répétabilité des mesures en fonction de l'électrode choisie et sélection finale du matériel utilisé pour les mesures <i>in situ</i>	129
2.5.	Tests préliminaires sur le sol.....	130
2.5.1.	Passage d'une suspension de sol à un sol humide pour la mesure du pH.....	131
2.5.2.	Test variation du taux d'humidité du sol.....	133
2.6.	Mise au point d'un protocole de mesure de Eh et pH dans le sol.....	136
2.6.1.	Mise au point d'un protocole de nettoyage des électrodes Eh.....	137
2.6.2.	Définition du temps optimal de mesure de Eh et pH.....	138
2.6.3.	Répétabilité et précision des mesures de Eh et de pH du sol.....	142
2.6.4.	Mise au point d'un protocole de validation de la mesure de Eh et de suppression des points aberrants.....	144
2.7.	Conclusion sur la mise au point des protocoles de mesures.....	147
3.	CHAPITRE 3 : Mise en place d'une campagne de mesures visant à étudier l'impact du pH et du potentiel d'oxydoréduction (Eh) du sol sur la croissance des plantes.....	149
3.1.	Contraintes et Objectifs des travaux.....	151
3.2.	Plan expérimental et modalités.....	151
3.3.	Sol utilisé.....	153
3.4.	Réalisation des mesures du Eh et du pH du sol.....	154
3.4.1.	Procédure de nettoyage des électrodes Eh.....	155
3.4.2.	Procédure d'étalonnage des électrodes Eh et pH.....	155
3.4.3.	Protocole de mesure du Eh et du pH du sol.....	155
3.4.4.	Organisation des mesures journalières et gestion du temps.....	156
3.5.	Suivi de la croissance des plantes.....	161
3.6.	Suivi de la composition chimique de la solution du sol.....	162
3.6.1.	Prélèvement des échantillons de solution de sol à l'aide d'un rhizon.....	162
3.6.2.	Dosages des éléments minéraux et du carbone organique dissous.....	164
3.6.3.	Mesure de la conductivité ionique des solutions.....	166

3.7.	Mesures faites sur le sol en fin de campagne	166
3.7.1.	La composition chimique du sol	166
3.7.2.	Texture du sol	167
3.7.3.	Capacité d'échange cationique (CEC).....	168
3.8.	Bilan des analyses chimiques réalisées pour chaque élément	168
3.9.	Suivi des paramètres physiques du sol	169
3.9.1.	La densité réelle du sol.....	169
3.9.2.	La densité apparente du sol	169
3.9.3.	La porosité du sol	172
3.9.4.	Taux d'humidité massique réel (Soil Water Content)	173
3.9.5.	Part de la porosité accessible à l'eau (WFPS) ou à l'air (AFPS)	175
3.10.	Analyse des données.....	176
4.	CHAPITRE 4 : Le couple Eh/pH du sol et la croissance du blé et du tournesol.....	177
4.1.	Résultats Agronomiques Généraux.....	179
4.1.1.	Le sol.....	179
4.1.2.	Croissance du tournesol	189
4.1.3.	Croissance du Blé.....	196
4.1.4.	Conclusion des résultats agronomiques.....	197
4.2.	Suivi du couple Eh/pH du sol.....	198
4.2.1.	Evolution du Eh et du pH du sol dans le temps.....	198
4.2.2.	Le couple Eh/pH et la composition chimique du sol	208
4.2.3.	Conclusion sur Le couple Eh/pH et la mobilité des nutriments	264
4.3.	Le Eh du sol cumulé (en mV.jours) et la croissance des plantes.....	265
4.3.1.	Le Eh cumulé, Eh _{cumul} (mV.jours)	265
4.3.2.	La croissance du tournesol et le Eh cumulé	267
4.3.3.	La croissance du tournesol et le temps passé dans chaque plage rédox.....	269
4.4.	Conclusion préliminaire	271
	CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES.....	273
	BIBLIOGRAPHIE	281
	ANNEXES.....	295
	TABLE DES MATIERES	327
	INDEX DES FIGURES	333
	INDEX DES TABLEAUX.....	334
	INDEX DES EQUATIONS.....	335

INTRODUCTION
GENERALE

Un des principaux enjeux imposés à l'Homme durant ces dernières décennies a été d'arriver à assurer suffisamment de productions agricoles pour nourrir une population en constante augmentation. Ce défi a été surmonté grâce à l'intensification de l'agriculture fondée sur l'optimisation de la production par rapport à la surface cultivée. Cette agriculture a été rendue possible grâce à l'émergence de la mécanisation, l'utilisation d'intrants agricoles et la sélection végétale et animale (de Wit et al. 1987; Smith et al. 2015).

Aujourd'hui, ce mode d'agriculture se retrouve confronté à ses limites. Il doit, en effet, faire face à une décroissance de l'augmentation des rendements générés par l'apport d'intrants agricoles conventionnels, mettant alors en évidence l'existence de facteurs limitants supplémentaires (Ladha et al. 2003; Fernandez et al. 2009). Le seuil maximal de rendement est quasiment atteint avec les intrants agricoles les plus utilisés.

De plus, l'agriculture fait également face à de nouvelles problématiques d'ordre environnementales. Ces dernières sont surtout mises en exergue avec l'émergence de réglementations plus strictes. Les principaux éléments de contraintes reposent sur le fait que les excédents d'engrais contribuent à une dégradation des qualités du sol (de Wit et al. 1987). Une récente étude a également mis en avant le facteur à haut risque que représente les quantités actuelles d'azote et de potassium utilisées à l'échelle mondiale comme les intrants agricoles (Steffen et al. 2015). Une utilisation conjointe et excessive d'azote et de phosphore en agriculture est notamment responsable de l'eutrophisation des zones côtières en Europe (Street and Wc 2010). De plus les phosphates naturels représentent une ressource non renouvelable et non substituable (Cordell et al. 2009).

Face à l'émergence d'une crise alimentaire, énergétique et écologique, l'agriculture doit désormais être productive mais aussi durable en intégrant dans sa démarche les aspects économiques, sociaux et environnementaux. L'agroécologie est une des solutions pouvant permettre d'inscrire l'agriculture dans cette dimension de développement durable. Elle s'appuie sur des processus et mécanismes naturels pour favoriser la disponibilité des éléments nutritifs pour les plantes dans le but de diminuer la dépendance aux intrants agricoles de synthèse.

Nombreux sont les facteurs qui interviennent dans la mise à disposition pour les cultures des nutriments présents dans le sol. Le potentiel Hydrogène, pH, caractérise l'activité des protons. Il est considéré en Agronomie comme un paramètre clé. Il intervient, entre autres, dans les trajectoires de la pédogenèse, formation des sols et grands cycles biogéochimiques, la solubilisation des éléments nutritifs, et les processus essentiels à la base du fonctionnement énergétique des cellules (Marschner 1995; Chadwick and Chorover 2001; Li 2007). A contrario, le potentiel d'oxydoréduction Eh, qui concerne l'activité des électrons, n'est que rarement étudié (Husson 2013). Pourtant, les électrons sont au cœur d'un grand nombre de réactions (Marcus 1964). Cependant, en agronomie, les réactions redox ne sont pas autant considérées que le pH (les flux de protons) (Husson 2013). Le potentiel d'oxydoréduction Eh, est toutefois un facteur clé du fonctionnement de la culture et du sol, se positionnant comme le dénominateur commun de plusieurs disciplines liées à l'agriculture (Lambers et al. 2008).

Plusieurs auteurs ont notamment montré que les plantes fonctionnaient au sein d'une gamme interne Eh/pH bien spécifique (Dietz 2003; Cornelissen et al. 2011) et qu'elles sont capables d'interagir avec l'environnement proche de leurs racines (appelé rhizosphère) pour assurer l'homéostasie intracellulaire (Scheibe et al. 2005; Hinsinger et al. 2009). Le potentiel redox est un facteur majeur du bon fonctionnement cellulaire. Des déséquilibres de ce paramètre peuvent notamment causer des dommages sévères voire la mort des cellules (Scheibe et al. 2005; DeAngelis et al. 2010). La majorité des plantes cultivées ont un pH optimal situé entre 6,5 et 7. Plus généralement, la gamme pH permettant d'obtenir des conditions favorables à la croissance des plantes s'étend de 6 à 7,5. Pour le potentiel d'oxydoréduction, les valeurs optimales de croissance des plantes sont comprises entre 400 et 450 mV/ENH (Husson 2013). Lorsque le Eh passe en dessous de 350 mV/ENH, la croissance s'atténue fortement notamment en raison d'une baisse des activités de photosynthèse et des activités enzymatiques (Pezeshki 2001; Dwire et al. 2006).

Le fonctionnement physiologique de la plante, dépend donc d'une gamme Eh/pH donnée, et celle-ci doit assurer le maintien de ces paramètres, quel que soit le milieu (Dietz 2003; Cornelissen et al. 2011). La modification du couple Eh/pH au niveau de la rhizosphère peut alors être réalisée soit directement via les exsudats racinaires, soit indirectement via la sélection spécifique de microorganismes (Hinsinger et al. 2009). La sécrétion d'exsudats racinaires représente néanmoins un coût énergétique important pour la plante et tout ceci laisse à penser que plus le couple Eh/pH du milieu sera éloigné du couple optimal de fonctionnement physiologique de la plante, plus le coût énergétique pour cette dernière sera important (Neumann and Römheld 2007; Gobat et al. 2010). A l'échelle microbienne, les microorganismes interviennent également dans la régulation de Eh et pH, en modifiant le Eh et pH de leur environnement, selon leurs besoins. Ils contribuent ainsi indirectement, via leur sélection, à améliorer les conditions Eh/pH du milieu dans lequel se trouve la plante (Rabotnova and Schwartz 1962; Ladha et al. 2003). Et inversement, chaque type de microorganismes est adapté à des conditions Eh/pH bien spécifiques plus ou moins larges. Ils ne peuvent se développer que dans certaines gammes de valeurs Eh/pH (Husson 2013). Par exemple, les bactéries anaérobies ont un domaine Eh/pH très réduit par opposition aux bactéries dénitrifiantes qui possèdent une gamme plus étendue (Becking et al. 1960; Rabotnova and Schwartz 1962). Le potentiel d'oxydoréduction du sol aura réciproquement une importance sur la sélection des microorganismes présents dans le milieu et des fortes fluctuations de Eh et/ou pH représenteront une force de sélection des communautés bactériennes (Pett-Ridge and Firestone 2005).

Il y a donc une co-évolution qui s'installe entre les plantes, les microorganismes et le couple Eh/pH du sol qui a donc un impact direct sur les organismes vivants (sélectivité, dépenses énergétiques...) et inversement les organismes vivants influent directement sur le couple Eh/pH du sol (DeAngelis et al. 2010; Husson 2013).

Mesurer le Eh et le pH du sol représente donc un enjeu majeur. Cependant, de nombreux auteurs ont signalé que les mesures de Eh dans le sol sont complexes, pas forcément

quantitatives et bien souvent peu fiables (Teasdale et al. 1998; Husson 2013). La mesure du Eh du sol, *in situ*, soulève plusieurs problématiques et questions notamment liées à l'instrumentation. Une méthode de mesure du Eh du sol a été proposée par Husson et al. (2016), cependant cette dernière est difficile à mettre en œuvre, sa préparation nécessite du temps et la précision de la mesure est très sensible, en particulier, aux conditions de séchage du sol.

Il en est de même pour la réalisation de mesure de pH de sols *in situ*. Aujourd'hui les référentiels et normes actuels de mesure du pH du sol (norme NF ISO 10390, ou encore l'ancienne norme AFNOR NF X-31-103) préconisent de réaliser les mesures du pH du sol dans des suspensions de sol préalablement préparées. Or ces méthodes de mesure sont destructrices. Il n'est alors pas possible de suivre l'évolution du pH d'un sol en continu au cours du temps. De plus les valeurs de Eh et de pH mesurées dans des suspensions de sol ne reflètent pas forcément les conditions réelles des niveaux « *in situ* » de Eh et pH imposés à la plante. Une méthodologie pour une mesure simple, précise et reproductible du Eh et du pH du sol est donc nécessaire.

Né de la collaboration entre la société Agronutrition, soucieuse d'améliorer son offre d'agrofourmiture et des chercheurs universitaires, ce travail a fait l'objet d'un financement CIFRE par l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie. En lien avec les besoins d'Agronutrition, la nécessité était donc de proposer un mode opératoire qui soit un juste équilibre entre qualité de mesure, facilité de mise en œuvre et possibilité de réalisation *in situ* et au champ. Les objectifs de la présente étude sont les suivants :

- Développer un protocole simple d'utilisation pour des mesures précises et fiables, dérivé des travaux de Husson et al. (2016) et axé sur l'utilisation d'électrodes combinées
- Valider l'équipement et mettre en place des procédures pour une mesure reproductible et précise du Eh et du pH du sol sur de longues périodes de temps
- Comprendre les principaux facteurs responsables de la valeur du Eh dans le sol, dont l'activité biologique
- Evaluer l'impact du Eh et du pH sur la disponibilité des nutriments et *in fine* sur la croissance des plantes cultivées.

Un premier chapitre purement bibliographique, permet dans un premier temps de faire le point sur la définition de ces deux paramètres, Eh et pH, et sur leur utilisation en agronomie. Ensuite, les principaux éléments nutritifs sont définis essentiellement, du point de vue de leur sensibilité au Eh et au pH du sol, et réciproquement selon l'impact qu'ils peuvent avoir sur la valeur du Eh et pH du sol.

Le second chapitre est centré sur la mise au point de la mesure du Eh et du pH du sol. Après la réalisation de la sélection du matériel de mesure le plus adapté à la mesure du Eh et du pH du sol, une méthodologie de mesure des deux paramètres a été mise au point. La précision et la répétabilité des mesure a également été évaluée.

Le protocole de mesure ainsi défini a pu être appliqué, dans les deux derniers chapitres, à une culture de tournesol et de blé afin d'étudier l'impact de variations du Eh et du pH du sol sur la mise à disposition des nutriments du sol et réciproquement, le rôle que peuvent jouer ces éléments minéraux sur les conditions de Eh et pH du sol. Posant l'hypothèse que l'activité biologique pouvait jouer un rôle central sur le Eh du sol, des modalités de sol stérilisés ont été mises en place dans cette partie expérimentale.

L'intérêt de ce travail se situe notamment au niveau de son positionnement pluridisciplinaire. Pour mener à bien ces travaux, les recherches devaient s'inscrire à la fois dans les domaines de la chimie et de l'agronomie. Une mutualisation des compétences chimiques et agronomiques était alors nécessaire. C'est dans cet état d'esprit qu'a été construit le partenariat entre la société Agronutrition, commanditaire du projet, le Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), le Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (EcoLab) et le Centre de Coopération International en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD). Les équipes de chacun des quatre établissements impliqués dans le projet ont ainsi apporté leur expertise, chimique d'un côté et agronomique de l'autre, pour une meilleure compréhension du sujet.

Les résultats présentés dans le cadre de cette thèse ont été valorisés par la publication d'un article intitulé « Effects of soil redox potential (Eh) and pH on growth of sunflower and wheat » et paru dans la revue « Archives of Agronomy and Soil Science » (Cottes et al. 2019) ([ANNEXE 1](#)).

CHAPITRE 1

Contexte et Objectifs

La production de biomasse par les végétaux se produit par la photosynthèse, assurée par leurs parties aériennes qui prélèvent ainsi le carbone présent dans le dioxyde de carbone atmosphérique, et l'eau (Figure 1). Les composés organiques résultant de la photosynthèse contiennent majoritairement les trois éléments que sont le carbone, l'oxygène et l'hydrogène, et qui représentent à eux seuls 90 à 96% de la matière sèche des plantes. Le reste est alors composé des autres éléments minéraux nécessaires à son bon fonctionnement qu'elle absorbe par l'intermédiaire de ses racines (Schvartz et al. 2005), en même temps que l'eau. L'activité respiratoire des racines nécessite l'accès à l'oxygène des parties souterraines du végétal.

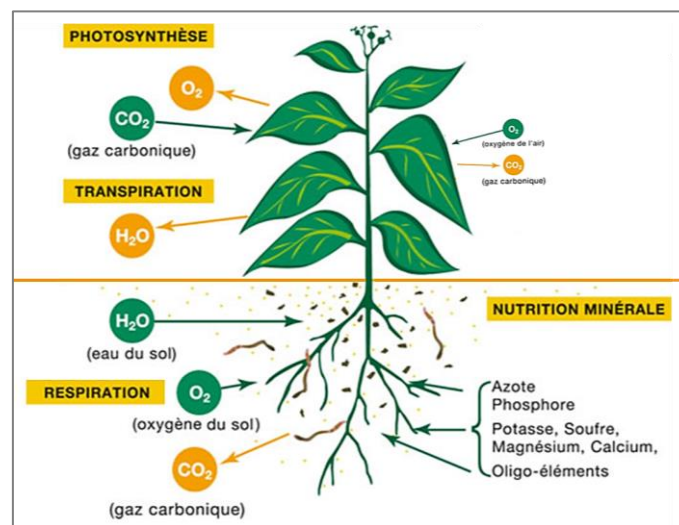


Figure 1 : Physiologie de la plante (Feller et al. 2016)

Les éléments minéraux nécessaires à la croissance des végétaux sont divisés en deux groupes, les macro-éléments et les oligo-éléments. Les premiers sont les nutriments dont les plantes ont besoin en plus grandes quantités. Leurs teneurs dépassent 0,01% de la Matière Sèche (MS) des végétaux cultivés. La grande majorité des végétaux ont besoin des 6 macro-éléments suivants : L'azote (N), le phosphore (P), le potassium (K), le magnésium (Mg), le soufre (S) et le calcium (Ca).

Les oligo-éléments, également appelés micronutriments sont les nutriments dont la plante n'a besoin qu'en petites quantités. Ils sont souvent nécessaires en tant que cofacteurs de l'activité enzymatique. Ils sont présents à moins de 0,01% dans la Matière Sèche (MS) des végétaux cultivés. Ce groupe comprend principalement : Le fer (Fe), le manganèse (Mn), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le bore (B), et le molybdène (Mo).

Selon les auteurs et les ouvrages, la liste des macronutriments et des oligoéléments est susceptible d'intégrer des éléments complémentaires comme : le silicium (Si), le chlore (Cl), le sodium (Na), le cobalt (Co) et le nickel (Ni).

Contrairement aux macronutriments, où la croissance et le développement de la plante est souvent liée à la quantité de macronutriments disponibles pour cette dernière, la réponse de nombreuses plantes aux oligo-éléments est presque « une affaire de tout ou rien ». Tant que la concentration en oligo-éléments se situe dans une certaine plage, la réponse de la

plante est la même, quelle que soit la concentration exacte du nutriment. Si la concentration de l'élément nutritif s'élève au-dessus de cet intervalle, des problèmes de toxicité se posent et si la concentration est inférieure à cet intervalle, les plantes deviennent déficientes en l'élément nutritif.

Dans le sol, les interrelations entre les oligo-éléments et les macro-éléments sont nombreuses et sont fortement régulées par le pH et le potentiel d'oxydoréduction (Eh) du sol (Husson 2013). En effet, ces deux paramètres sont des variables clés largement déterminantes dans la chimie du sol (Pezeshki 2001; Kögel-Knabner et al. 2010). Eh et pH déterminent la forme chimique des éléments, et par conséquent leur solubilité, leur mobilité et leur assimilabilité par les plantes. Dans les sols, les éléments directement dépendants des variations du Eh et du pH du sol peuvent engendrer des interactions (précipitations...) avec d'autres éléments. Ainsi directement ou indirectement le Eh et le pH du sol ont un impact sur la disponibilité d'un très grand nombre d'éléments pour les plantes (Marschner 1995).

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont été exclusivement focalisés sur l'étude de ces 6 macro-éléments et ces 6 oligo-éléments généralement retenus.

Dans une première partie les concepts généraux du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et du potentiel hydrogène (pH) du sol sont détaillés, avant de les appliquer au domaine de l'agronomie.

Dans une seconde partie, chaque nutriment d'intérêt fait l'objet d'une synthèse bibliographique : ses différentes formes dans le sol ainsi que son rôle physiologique et agronomique. La disponibilité des nutriments y est également étudiée en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction (Eh) du sol, ainsi que les interactions existantes entre les nutriments.

Une synthèse finale permet de faire le point sur l'impact du Eh et du pH du sol sur les nutriments présents dans sol et sur les stratégies que les végétaux sont capables de mettre en place pour améliorer l'accès aux éléments nécessaires à leur croissance.

1.1. Notions d'Oxydoréduction et de pH

Dans cette première partie un état de l'art des connaissances actuelles du Eh et du pH est présenté. Les grands concepts qui découlent du Eh et du pH, comme notamment le potentiel électronique, seront également abordés.

1.1.1. Le Potentiel d'Oxydoréduction

L'électrochimie fait partie de notre quotidien : les piles et accumulateurs de nos appareils portables et des véhicules ; la synthèse de l'aluminium et de l'eau de javel, la dorure, et les capteurs comme l'électrode pH sont par exemple issus de procédés électrochimiques. Par définition, un procédé électrochimique de transformation de la matière se distingue d'un procédé chimique par le fait qu'au lieu de réactifs chimiques, c'est le courant électrique qui

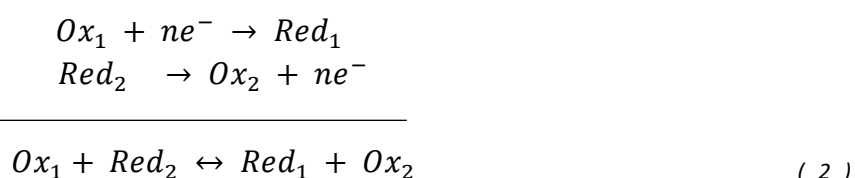
est utilisé pour obtenir la transformation. Elle implique des transferts d'électrons aux électrodes, le transport des composés au sein de la cellule vers les électrodes et le transport des charges dans l'électrolyte pour assurer le courant ionique.

1.1.1.1. De la réaction d'oxydoréduction au potentiel rédox

Les réactions d'oxydo-réduction ou réactions rédox constituent une grande classe de réactions chimiques. Elles sont à la base de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique et vice versa. Ce sont des réactions pour lesquelles un ou plusieurs électrons sont globalement échangés entre les réactifs. En fonction de sa capacité à gagner ou perdre des électrons le réactif est appelé « Oxydant » s'il est susceptible de gagner un ou plusieurs électrons, et « Réducteur » s'il est susceptible de perdre un ou plusieurs électrons, selon la *relation 1* :



Ox et *Red* sont dits conjugués et forment un couple d'oxydo-réduction *Ox/Red* appelé aussi couple rédox. Pour que cet échange d'électrons ait lieu, il faut qu'au moins un élément constitutif de l'espèce change de degré d'oxydation. Le nombre d'oxydation ou degré d'oxydation d'un atome correspond à la différence d'électrons de valence entre l'atome isolé et l'atome lorsque l'édifice est formé, toutes les liaisons étant considérées comme purement ioniques. *L'équation 1* ne peut exister seule : les électrons émis ou interceptés doivent être captés ou libérés par une autre espèce présente lors de la réaction chimique et intervenant dans un autre couple rédox. La réaction d'échange d'électrons entre 2 couples rédox, appelés *Ox₁/Red₁* et *Ox₂/Red₂*, s'écrit alors :



Cette réaction (*équation 2*) est désignée comme étant une réaction d'oxydo-réduction ou réaction de pile. En effet une pile est un générateur électrique qui résulte de l'association par la jonction électrolytique de deux demi-piles. Chaque demi pile (constituée par les deux espèces *Ox* et *Red* d'un couple rédox en contact avec un conducteur) est le siège d'une oxydation ou d'une réduction.

En reliant électriquement un compartiment contenant une anode à un autre contenant une cathode, les électrons injectés à l'anode (siège d'une oxydation) pourront passer par le circuit extérieur et venir remplacer ceux perdus à la cathode (siège d'une réduction). Un courant électrique sera alors établi. Un tel montage est appelé une cellule galvanique ou encore pile électrochimique (Figure 2). Pour que la pile puisse fonctionner de manière continue, l'équilibre des charges dans chacun des compartiments doit être rétabli par la migration d'ions indifférents du point de vue rédox à travers un pont électrolytique (Figure 2).

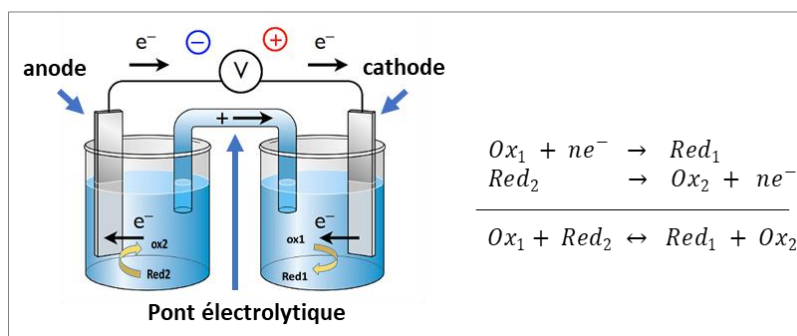


Figure 2 : Schéma d'une cellule galvanique (Moser 2016)

1.1.1.2. De l'enthalpie libre à la loi de Nernst

La force électromotrice (f.e.m. ou ΔE) en Volts (appelée aussi voltage ou tension) d'une cellule galvanique mesure l'aptitude de la réaction de la pile à faire circuler les électrons à travers un circuit électrique. C'est la différence entre les deux potentiels des électrodes de la pile à courant nul. Elle se mesure avec un voltmètre de forte impédance (Figure 2). La force électromotrice est la grandeur intensive associée au travail électrique. La grandeur extensive correspondante étant la charge électrique parcourant le circuit (Moser 2016). Lorsque les constituants de la pile sont dans les conditions standards (activité des espèces égale à 1, soit pH = 0), la force électromotrice est nommée E^0 .

1.1.1.2.1. Enthalpie libre (ΔG)

Tous les types d'énergie (travail mécanique, travail de volume, chaleur, travail électrique...) s'expriment comme le produit d'une grandeur extensive et d'une grandeur intensive. Dans le cas d'un travail électrique (w), la relation s'écrit (Moser 2016) :

$$|w| = \Delta E \times \Delta \rho$$

La charge ρ est la grandeur extensive : sa valeur pour un système est la somme de chacune de ses parties. La tension électrique ΔE est la grandeur intensive : elle est la même pour un système entier et pour chacune de ses parties.

Pour déterminer si un processus est spontané ou non, il est nécessaire de déterminer deux variations d'entropies, celle du système et celle du milieu extérieur, puis d'examiner le signe de la somme de ces deux variations. J. W. Gibbs, qui a posé les fondements de la thermodynamique à la fin du 19^{ème} siècle a démontré que ces deux calculs pouvaient se combiner en un seul. La variation de l'enthalpie de l'environnement est donnée par la quantité de chaleur qui lui est transmise lors d'un processus (Moser 2016). L'enthalpie libre ΔG , ou énergie (libre) de Gibbs, est alors définie par la relation 3 (Müller 2007) :

$$\Delta G = \Delta H - (T \times \Delta S) \quad (3)$$

Avec :

- ΔG = l'enthalpie libre en J
- ΔH = l'enthalpie en J

- T = la température en °K
- ΔS = l'entropie en J.K⁻¹

A température et pression constantes, la variation de l'enthalpie libre d'un système est proportionnelle à la variation globale d'entropie du système et de son milieu extérieur. Le processus associé est spontané si $\Delta G < 0$.

Pour une réaction chimique, il est possible à partir des enthalpies et entropies standard de formation de ses réactifs et de ses produits de calculer l'enthalpie et entropie standard de la réaction ΔH_r^0 et ΔS_r^0 . A partir de ces données, l'enthalpie libre standard de réaction ΔG_r^0 est définie par la relation (Müller 2007) :

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - (T \times \Delta S_r^0)$$

L'enthalpie ΔH est une mesure de l'énergie disponible sous forme de chaleur. La part « $T \times \Delta S$ » de celle-ci représente l'énergie dégradée est donc impropre à être transformée en travail.

La valeur de l'enthalpie libre ΔG indique la quantité maximale de travail, autre qu'un travail de volume, qu'il est possible de tirer d'un système qui subit une transformation à T et P constantes. Ce travail peut être un travail mécanique (dans un moteur thermique ou dans un muscle) ou bien un travail électrique (processus se déroulant dans une pile électrochimique ou dans une cellule biologique).

L'enthalpie libre molaire de l'un des constituants d'un mélange ne peut pas être donnée dans des conditions standard, puisqu'il n'apparaît pas à l'état pur (Moser 2016). Il est alors nécessaire de déterminer son enthalpie libre molaire partielle ou potentiel chimique.

1.1.1.2.2. Potentiel chimique et activité

S'il est pris en exemple le cas d'un gaz parfait, la loi des gaz parfait résume le comportement des gaz lorsqu'on maintient constant l'une des variables d'état – volume, pression ou température – et que l'on étudie comment les deux autres variables changent l'une en fonction de l'autre. Elle correspond à la relation suivante (Müller 2007) :

$$P \times V = n \times R \times T$$

Qui peut également s'écrire :

$$V = \frac{n \times R \times T}{P}$$

Avec :

- P = la pression en Pa
- V = le volume en m³
- n = le nombre de mole
- R = la constante universelle des gaz parfaits ($R = 8.31441 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Lorsque la pression d'un gaz varie de P_i à P_f , alors que le volume V reste constant, ΔG est égal à (Müller 2007) :

$$\Delta G = \int_{P_i}^{P_f} V \times dP = n R T \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = n R T \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

Si pour une mole de gaz pur on a $P_i = P^0$, sa pression dans un mélange de gaz correspond à la pression partielle (P_m), et les égalités suivantes sont vérifiées :

$$P_i = P^0 \quad , \quad P_f = P_m \quad , \quad \Delta G = G_m - G^0$$

Donc :

$$G_m = G^0 + R T \ln\left(\frac{P_m}{P^0}\right) = G^0 + R T \ln(a_m) \quad (4)$$

G_m est l'enthalpie libre molaire partielle du constituant dans le mélange. Cette grandeur est plus communément appelée potentiel chimique du constituant et notée μ_m . Le rapport adimensionnel $a_m = \frac{P_m}{P^0}$ est appelé activité du constituant.

Par définition, l'activité a_m est égale à la pression partielle P_m de m (cas d'un gaz parfait), ou à la fraction molaire x_m de m (cas d'un mélange idéal). Dans les solutions, l'activité du soluté est égale à sa concentration (C_m en M) à condition que sa concentration soit suffisamment diluée pour que toutes les interactions (soluté-solvant, solvant-solvant et soluté-soluté) puissent être considérées comme identiques (cas d'une solution idéale). L'écart à l'idéalité est mesuré par l'introduction d'un coefficient de proportionnalité γ_m ($0 < \gamma_m < 1$) entre l'activité et la grandeur physique (P_m , x_m ou C_m) (Miomandre et al. 2019).

L'activité a_m , grandeur thermodynamique, est reliée à la concentration $[m]$, grandeur expérimentale, par l'intermédiaire du coefficient d'activité γ_m selon la relation (Müller 2007) :

$$a_m = \gamma_m \times [m] \quad (5)$$

Avec :

- a_m = l'activité du soluté en mol.L⁻¹
- $[m]$ = la concentration du soluté en mol.L⁻¹
- γ_m = le coefficient d'activité de m dans la solution considérée (nombre sans dimension)

Selon le théorème d'Euler sur les fonctions homogènes du premier ordre il est possible d'écrire pour toute grandeur extensive la relation entre cette grandeur et les grandeurs molaires partielles, ce qui donne pour le cas de l'enthalpie libre (Müller 2007) :

$$G_{(du\ mélange)} = \sum_i (n_{im} \times \mu_m)$$

Avec, n_m = le nombre de moles de réactifs.

Le potentiel chimique μ_m peut alors s'écrire (Müller 2007) :

$$\mu_m = \mu^0 + R T \ln(a_m) \quad (6)$$

Avec, μ^0 = le potentiel chimique standard du constituant (J.mol⁻¹).

Plus l'activité d'un constituant sera élevée, plus son potentiel chimique sera grand. μ_m renseigne donc sur la potentialité d'un corps à être chimiquement actif.

1.1.1.2.3. Relation entre l'enthalpie libre de la réaction (ΔG_r) et le quotient réactionnel (Q)

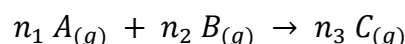
L'enthalpie libre de la réaction est égale à :

$$\Delta G_r = \sum_i (n_i \times G_m(\text{produits})) - \sum_j (n_j \times G_m(\text{réactifs})) \quad (7)$$

Avec :

- $n_{i/j}$ = nombre de moles des produits ou réactifs de la réaction
- G_m = l'enthalpie libre molaire partielle des produits et des réactifs de la réaction (J.mol^{-1})

En prenant le cas d'une réaction chimique de la forme (Moser 2016) :



Il est possible d'écrire :

$$\Delta G_r = n_3 G_{m(C)} - (n_1 G_{m(A)} + n_2 G_{m(B)})$$

Ce qui donne en remplaçant G_m par l'expression de l'enthalpie libre molaire partielle des constituants du mélange (équation 4) :

$$\Delta G_r = n_3 G_{(C)}^0 - (n_1 G_{(A)}^0 + n_2 G_{(B)}^0) + R T (n_3 \ln a_C - n_1 \ln a_A - n_2 \ln a_B)$$

Les deux premiers termes représentent l'enthalpie libre standard de la réaction. Cette dernière peut alors s'écrire :

$$\Delta G_r^0 = n_3 G_{(C)}^0 - (n_1 G_{(A)}^0 + n_2 G_{(B)}^0)$$

Le dernier terme de la précédente relation peut aussi être réarranger sous la forme :

$$R T (n_3 \ln a_C - n_1 \ln a_A - n_2 \ln a_B) = R T \ln \left(\frac{(a_C)^{n_3}}{(a_A)^{n_1} \times (a_B)^{n_2}} \right) = R T \ln Q$$

L'expression finale devient alors (Harris 2007) :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + R T \ln Q \quad (8)$$

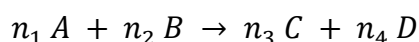
Q est aussi appelé le quotient réactionnel (Harris 2007) :

$$Q = \frac{\prod_j a_j^{n_j} (\text{produit})_j}{\prod_i a_i^{n_i} (\text{réactif})_i}$$

Il est à noter que pour des solides et des liquides purs les égalités suivantes seront validées : $a = 1$ et $G = G^0$. Dans le cas d'un soluté, l'activité a_m d'un constituant est reliée à sa concentration molaire C_m .

1.1.1.2.4. Relation entre l'enthalpie libre de la réaction (ΔG_r) et la constante d'équilibre (K)

En définissant $K = Q_{eq}$ comme étant la valeur du quotient réactionnel à un point d'équilibre atteint par une réaction chimique de type :



K s'écrit alors (Harris 2007) :

$$K = Q_{eq} = \frac{(a_D)^{n_4} \times (a_C)^{n_3}}{(a_A)^{n_1} \times (a_B)^{n_2}}$$

K est aussi appelée la constante d'équilibre de la transformation. A ce point d'équilibre, $dG_r = 0$ et il est possible d'écrire (Harris 2007) :

$$dG_r = 0 = \Delta G_r^0 + R T \ln K$$

Ou bien :

$$\Delta G_r^0 = - R T \ln K \quad (9)$$

Cette relation (*équation 9*) est l'une des plus importantes de la thermodynamique. Dans le cas d'un équilibre entre un composé peu soluble et ses ions en solution, la constante d'équilibre de ce type d'équilibre est appelée produit de solubilité et noté K_s .

1.1.1.2.5. Relation entre l'enthalpie libre de réaction (ΔG_r) et la force électromotrice (ΔE)

La relation entre l'enthalpie libre ΔG_r (J.mol^{-1}) de la réaction et la f.e.m. (ΔE en V) est donnée par l'équation suivante (Harris 2007) :

$$\Delta G_r = - n F \Delta E \quad (10)$$

Avec :

- F = la constante de Faraday soit $\approx 96\,500$ C
- n = le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction

Lorsque l'enthalpie libre ΔG de la réaction d'oxydo-réduction globale d'une pile galvanique est négative, la réaction est spontanée. Les électrons se déplacent de l'anode vers la cathode et la f.e.m. mesurée est positive lorsque la cathode est connectée à la borne positive d'un voltmètre. Dans les conditions standard, la *relation 10* devient (Harris 2007) :

$$\Delta G_r^0 = - n F \Delta E^0$$

1.1.1.2.6. Loi de Nernst : Relation entre le potentiel redox et le potentiel redox standard

Le potentiel d'oxydo-réduction d'un couple (Ox/Red) nommé E est aussi appelé potentiel d'électrode ou potentiel redox. Il est égal à la force électromotrice de la pile constituée des deux demi-piles suivantes :

- La demi-pile du couple (Ox/Red) considéré
- La demi-pile d'une demi-pile dite de référence

Lorsque tous les constituants de la demi-pile du couple redox (Ox/Red) sont dans leur état standard, le potentiel redox du couple (Ox/Red) porte le nom de potentiel redox standard (E^0). Il est à noter que E^0 est calculé à $\text{pH} = 0$ et qu'il dépend de la température (Gauchard 2010).

Par convention le potentiel standard E^0 d'un couple redox Ox/Red est défini comme la f.e.m. standard de la pile formée par ce couple, dans le sens conventionnel de la réduction ($\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red}$), et un couple de référence $\text{Ox}_{\text{réf}}/\text{Red}_{\text{réf}}$. Le potentiel standard d'un couple redox E^0 (Ox/Red) est alors exprimé par rapport à un couple de référence. Le couple H^+/H_2 a

été choisi arbitrairement comme couple de référence et son potentiel redox standard pour toutes les températures est égal à 0 ($E^0_{(H^+_{(aq)}/H_{2(g)})} = 0 \text{ V/ESH}$) (Bard and Faulkner 2001; Moser 2016).

La relation qui permet de prévoir la variation de la f.e.m. avec la concentration et/ou la pression des constituants d'un couple redox a été découverte par le chimiste allemand Walther Nernst et porte son nom (Bard and Faulkner 2001; Gauchard 2010; Moser 2016).

La combinaison des équations 8 et 10 donne la relation suivante (Harris 2007) :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + R T \ln Q = - n F \Delta E$$

Comme vu ci-dessus, dans les conditions standard :

$$\Delta G_r^0 = - n F \Delta E^0$$

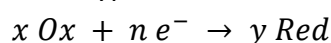
ainsi la précédente relation devient :

$$- n F \Delta E = - n F \Delta E^0 + R T \ln Q$$

ou bien :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R T}{n F} \ln Q \quad (11)$$

Ainsi, pour la réaction rédox de type :



L'équation de Nernst correspond donc à (Harris 2007) :

$$E = E^0 - \frac{R T}{n F} \ln \left(\frac{a(\text{Red})^y}{a(\text{Ox})^x} \right) \quad (12)$$

Elle peut également être trouvée sous la forme (Harris 2007) :

$$E = E^0 + \frac{R T}{n F} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^x}{a(\text{Red})^y} \right) \quad (13)$$

Avec :

- E = le potentiel redox du couple Ox/Red (V)
- E^0 = le potentiel redox standard du couple Ox/Red (V)
- R = la constante des gaz parfaits ($8.31441 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- T = la température ($^{\circ}\text{K}$)
- n = le nombre d'électrons échangés
- F = la constante de Faraday (96485 C)

1.1.1.2.7. Classification des potentiels standards et évolution d'un système comprenant plusieurs couples redox

Les valeurs du potentiel standard E^0 permettent de classer les couples redox du plus positif au plus négatif c'est-à-dire du plus oxydant au plus réducteur (Figure 3).

L'avidité plus ou moins importante d'un élément vis à vis des électrons s'appelle l'électronégativité qu'on symbolise par le caractère χ : les éléments les plus fortement attracteurs et accepteurs d'électrons sont les plus électronégatifs, les éléments les plus fortement donneurs d'électrons sont donc les moins électronégatifs. Le chimiste américain

Linus Pauling (1901-1994) a eu l'idée de quantifier cette électronégativité par des valeurs numériques sur une échelle s'étendant arbitrairement de 0 à 4 (Arnaud 1995).

Les propriétés oxydantes et réductrices sont en lien avec l'électronégativité. Les atomes qui sont fortement électronégatifs sont de bons oxydants (fluor, oxygène...). Les atomes métalliques, plus particulièrement les alcalins, quant à eux sont des réducteurs efficaces par leur potentiel d'ionisation faible (sodium, césium...) (Figure 3).

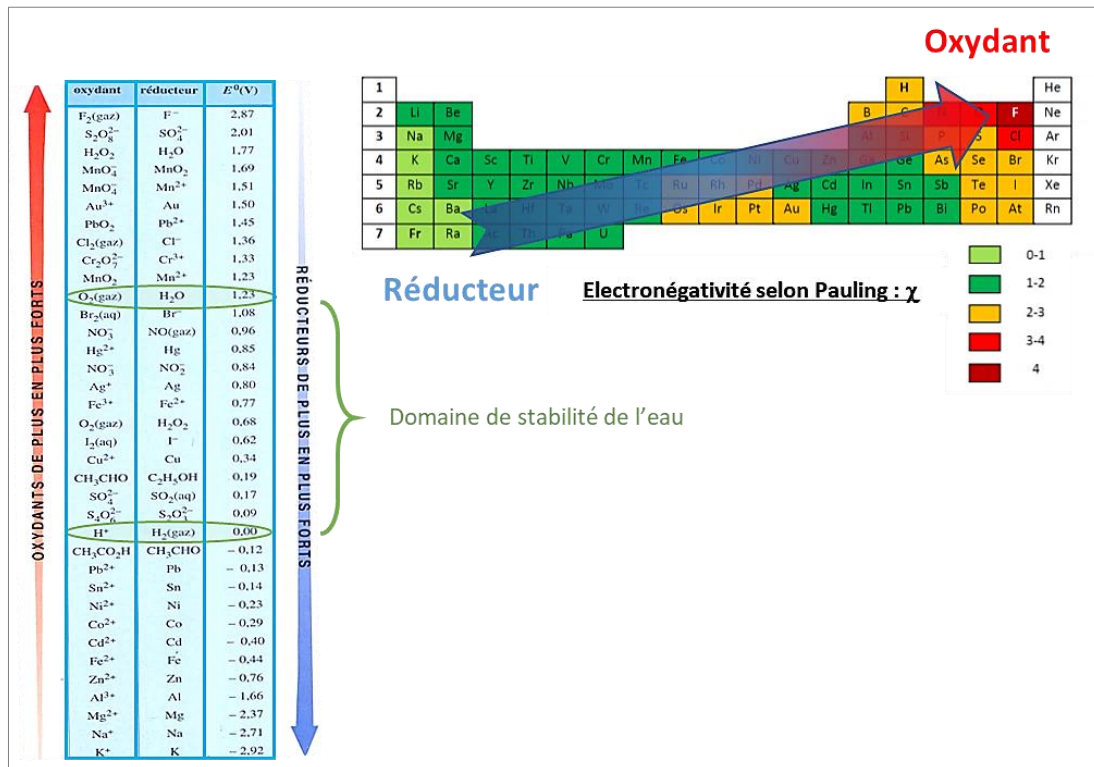
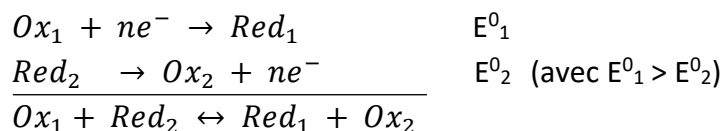


Figure 3 : Classification des couples redox : Table des potentiels redox standard et évolution de l'électronégativité et des propriétés oxydantes ou réductrice des éléments dans le tableau périodique (Arnaud 1995)

Ainsi, l'électronégativité augmente régulièrement le long d'une diagonale du bas à gauche vers le haut à droite du tableau périodique des éléments allant des éléments les plus réducteurs vers les éléments les plus oxydants (Figure 3). Du fait de leur absence de réactivité chimique les éléments de la dernière colonne (les gaz nobles) sont éliminés de ce classement.

Ainsi, pour une réaction d'oxydo-réduction bilan générale :



La réaction sera dite spontanée si $\Delta G_r^0 < 0$. Etant donné que $\Delta G_r^0 = -n F \Delta E^0$, $\Delta G_r^0 < 0$ sera vérifiée si (Harris 2007) :

$$\begin{array}{l}
 -n F (E_1^0 - E_2^0) < 0 \\
 E_2^0 < E_1^0
 \end{array}$$

Les valeurs du potentiel standard permettent ainsi de prévoir le sens d'une réaction d'oxydo-réduction prenant place entre deux couples rédox Ox₁/Red₁ et Ox₂/Red₂ (Moser

2016). La réaction spontanée correspond à la réaction de l'oxydant du couple ayant le potentiel redox le plus élevé (Ox₁) avec le réducteur du couple ayant le potentiel redox le plus faible (Red₂). Ceci est aussi connu comme étant la règle du gamma (Figure 4).

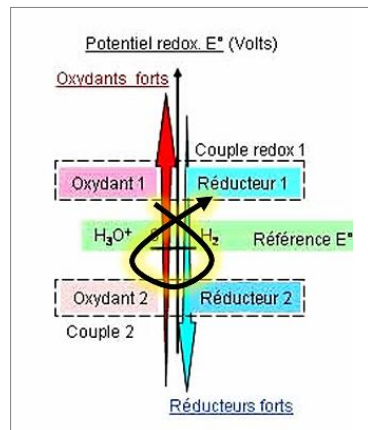


Figure 4 : Règle du gamma, mise en évidence d'une réaction spontanée (Arnaud 1995)

Ainsi, il en ressort que dans le sol tout réducteur dont le potentiel est inférieur à celui du couple H⁺/H₂ doit réduire l'eau pour former l'oxydant qui doit être stable (Figure 4). De même, tout oxydant dont le potentiel est supérieur à celui du couple O₂/H₂O doit oxyder l'eau pour former le réducteur qui doit être stable (Figure 4). En revanche, tout système redox situé entre ces deux limites est stable dans l'eau.

De plus l'échelle de potentiel donnée à pH = 0 dépend du niveau d'acidité du milieu. La variation du potentiel est alors représentée sous la forme de diagrammes Eh-pH, aussi appelés diagrammes de Pourbaix (*partie 1.1.3 - p20*) (Fabre and Reynes 2013).

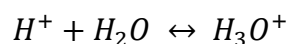
1.1.2. Le pH

Le scientifique danois Sørensen a défini le concept de pH comme égal à l'inverse du logarithme de l'activité des protons (Westcott 1978) :

$$pH = -\log(a(H^+)) \quad (14)$$

C'est uniquement par souci de simplicité que la concentration est le plus souvent utilisée à la place de l'activité car c'est une valeur expérimentale plus facilement accessible.

Dans les solutions aqueuses les ions H⁺ libres sont toujours associés aux molécules d'eau selon la réaction :



Par conséquent, la définition correcte du pH est :

$$pH = -\log(a(H_3O^+))$$

Là aussi par simplicité, dans les équations mettant en jeu des protons, H₃O⁺ est souvent remplacé par H⁺ et il est usuellement écrit :

$$pH = -\log([H^+]) \quad (15)$$

La concentration en protons H⁺ exprimée en fonction du pH, correspond à la fonction réciproque de la *relation 15* (Westcott 1978) :

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (16)$$

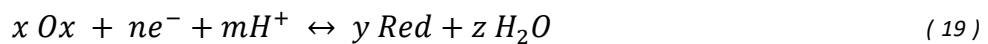
A 25°C, la concentration des ions hydroxydes OH⁻ est liée à la concentrations en protons H⁺ par la relation de la constante d'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau, notée Ke (Westcott 1978) :

$$Ke = [H^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \quad (17)$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \quad (18)$$

1.1.3. Relation Eh – pH et Diagrammes de Pourbaix

Dans une grande partie des réactions d'oxydoréduction mises en jeu dans le sol (nitrification, dénitrification...) le transfert d'électron s'accompagne le plus souvent d'un transfert de protons. Dans ce cas la demi-équation rédox s'écrit :



D'après la loi de Nernst le potentiel rédox peut s'écrire :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(Red)^y \times a(H_2O)^z}{a(Ox)^x \times a(H^+)^m} \right)$$

Comme l'eau est un corps pur, son activité $a(H_2O) = 1$. Le potentiel redox Eh, correspondant à la mesure de E par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH), peut s'écrire :

$$Eh = E^0 - \frac{RT}{nF} \left[\ln \left(\frac{a(Red)^y}{a(Ox)^x} \right) - m \ln(a(H^+)) \right]$$

Comme $pH = -\log([H^+])$, la relation devient :

$$Eh = E^0 - \frac{RT \ln 10}{F} \left[\frac{1}{n} \times \log \left(\frac{a(Red)^y}{a(Ox)^x} \right) + \frac{m}{n} \times pH \right] \quad (20)$$

Ainsi, à 25°C l'équation s'écrit :

$$Eh = E^0 - \frac{0,05916}{n} \times \log \left(\frac{a(Red)^y}{a(Ox)^x} \right) - 0,05916 \times \frac{m}{n} \times pH \quad (21)$$

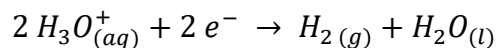
Cette équation met alors en avant le caractère dépendant du Eh envers le pH dans des réactions impliquant un transfert d'électron et un transfert de protons, autrement dit une grande majorité de réaction se produisant dans le sol. Husson et al. (2016) ont notamment mis en avant ce phénomène à travers leur étude. Des différences apparentes de potentiel rédox de plusieurs échantillons de sols étaient en réalité un artefact dû aux différences de pH des échantillons. Ils ont alors conclu que le Eh seul ne pouvait pas être utilisé en tant que bon indicateur de l'activité électronique. Ils en ont déduit que pour qu'une valeur de Eh puisse être interprétée cette dernière devait obligatoirement être accompagnée de la valeur du pH correspondant.

La valeur du Eh d'un échantillon ne peut alors plus être considérée comme un point ponctuel situé sur un simple plan à 1 dimension mais comme une coordonnée d'un point placé

sur un plan à 2 dimensions ayant comme seconde coordonnée son pH. Ce plan n'est autre qu'un diagramme $Eh = f(pH)$, également appelé diagramme de Pourbaix.

Les diagrammes de Pourbaix (du nom du chimiste Marcel Pourbaix) représentent la stabilité des différentes espèces rédox d'un élément en fonction du pH (Pourbaix 1945). Ils sont basés sur la thermodynamique des réactions mais n'intègrent pas la notion de cinétique, autrement dit les vitesses de réaction.

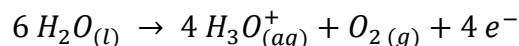
Les limites supérieures et inférieures du diagramme Eh-pH dans l'environnement naturel sont déterminées par les conditions dans lesquelles l'eau est électroinactive (ne s'oxyde pas et ne se réduit pas). L'eau en milieu acide sera réduite en hydrogène selon la réaction redox suivante (VanLoon and Duffy 2017) :



Le Eh de la réaction sera alors égal à :

$$Eh = 0 - 0,0591 pH \quad (22)$$

L'eau sera oxydée en oxygène gazeux conformément à la réaction (VanLoon and Duffy 2017) :



Le Eh de la réaction sera égal à :

$$Eh = 1,229 - 0,0591 pH \quad (23)$$

Ainsi, à 25°C les limites supérieure et inférieure ont pour coefficient directeur -0,05916 (équations 24 et 25).

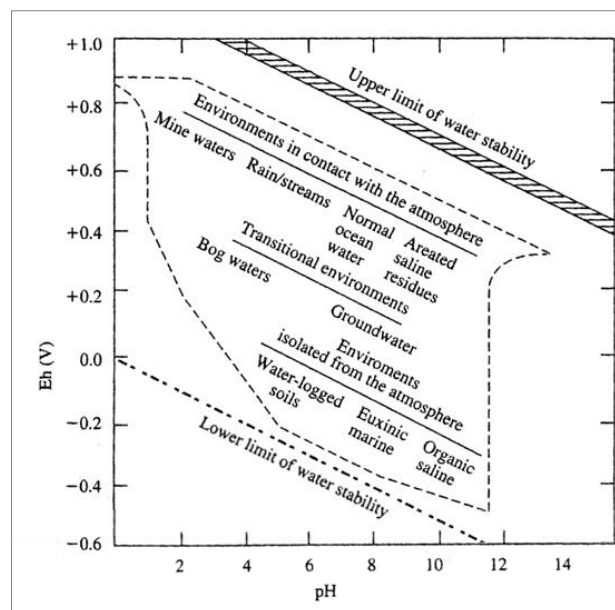


Figure 5 : Diagramme de Pourbaix et limites de stabilité des eaux naturelles à la surface de la Terre (Becking et al. 1960)

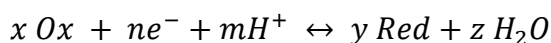
Il est cependant important de préciser que selon les espèces utilisées pour tracer le diagramme Eh – pH la droite ($Eh = f(pH)$) n'a pas toujours une pente dont le coefficient directeur est égal à -0,05916. L'équation 20 montre que la pente sera conditionnée par le facteur $-0,05916 \times \frac{m}{n}$, avec m le nombre de protons mis en jeu et n le nombre d'électrons échangés. Lorsque m et n sont tous les deux égaux quelle que soit leur valeur, la pente de la

droite $Eh = f(\text{pH})$ est bien $-0,05916$. En revanche, si m ou n sont différents, le rapport $\frac{m}{n}$ n'est plus égal à 1, et la pente de la droite $Eh = f(\text{pH})$ devient $-0,05916 \frac{m}{n}$.

1.1.4. Le potentiel électronique pe

Sillén (1964) a suggéré qu'il était plus logique et plus pratique d'utiliser pe , le potentiel électronique, au lieu de Eh dans l'étude des équilibres rédox. L'électron étant le réactif commun aux équilibres rédox il devrait être traité comme les autres espèces participantes. L'utilisation du potentiel électronique s'est ensuite largement répandue et son utilisation s'est généralisé auprès de bon nombre d'auteurs. Ponnampertuma (1972), Lindsay et Schwab (1982), Sparks (2003) ou encore Bourrié et al. (2018) ont notamment utilisé à plusieurs reprises pe .

Toutefois se pose le problème que l'électron est une charge (ici négative) et non comme le proton un ion (H_3O^+). Tout comme le pH est une mesure de l'activité du proton, le pe est défini comme le logarithme négatif de l'activité électronique, et peut être relié au potentiel rédox. En prenant la demi-réaction d'oxydoréduction modèle :



La constante d'équilibre s'écrit (Sparks 2003) :

$$K = \frac{a(\text{Red})^y \times a(\text{H}_2\text{O})^z}{a(\text{Ox})^x \times a(e^-)^n \times a(\text{H}^+)^m}$$

Avec, $a(\text{H}_2\text{O})^z = 1$.

L'équation peut être réécrite de la manière suivante :

$$\log(K) = \log(a(\text{Red})^y) - \log(a(\text{Ox})^x) - n \log(a(e^-)) - \log(a(\text{H}^+)^m)$$

Etant donné que pe a été défini comme le logarithme négatif de l'activité électronique, de la manière que le pH a été défini comme le logarithme négatif de l'activité de l'hydrogène la précédente équation devient :

$$\log(K) = \log(a(\text{Red})^y) - \log(a(\text{Ox})^x) + n pe - \log(a(\text{H}^+)^m)$$

$$pe = \frac{1}{n} [\log(K) - \log(a(\text{Red})^y) + \log(a(\text{Ox})^x) + \log(a(\text{H}^+)^m)]$$

$$pe = \frac{1}{n} \left[\log(K) - \log\left(\frac{a(\text{Red})^y}{a(\text{Ox})^x \times a(\text{H}^+)^m}\right) \right]$$

Comme :

$$\Delta G_r^0 = -n F E^0 = -R T \ln K$$

$$\log(K) = \frac{n F}{R T \ln 10} E^0$$

Dans ce cas où K est la constante d'équilibre de la demi-réaction rédox, l'équation devient :

$$pe = \frac{1}{n} \left[\frac{n F}{R T \ln 10} E^0 - \log\left(\frac{a(\text{Red})^b}{a(\text{Ox})^a \times a(\text{H}^+)^m}\right) \right]$$

$$pe \times \frac{RT}{F} = \left[\frac{nF}{RT \ln 10} E^0 - \frac{1}{\ln 10} \ln \left(\frac{a(Red)^b}{a(Ox)^a \times a(H^+)^m} \right) \right] \times \frac{RT}{nF}$$

$$pe \times \frac{RT}{F} = \frac{1}{\ln 10} \times \left[E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(Red)^b}{a(Ox)^a \times a(H^+)^m} \right) \right]$$

$$pe = \frac{F}{RT \ln 10} \times E \quad (24)$$

Comme pour E_h , pe peut être exprimé en fonction de son potentiel standard, autrement dit, la valeur du pe dans les conditions standard ($P = 1\text{bar}$, $T = 298,15\text{K}$) :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(Red)^b}{a(Ox)^a \times a(H^+)^m} \right)$$

$$pe \times \frac{RT \ln 10}{F} = pe^0 \times \frac{RT \ln 10}{F} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(Red)^b}{a(Ox)^a \times a(H^+)^m} \right)$$

$$pe = pe^0 - \frac{1}{n \ln 10} \ln \left(\frac{a(Red)^b}{a(Ox)^a \times a(H^+)^m} \right)$$

$$pe = pe^0 - \frac{1}{n} \log \left(\frac{a(Red)^b}{a(Ox)^a \times a(H^+)^m} \right) \quad (25)$$

Aujourd'hui encore dans de nombreux ouvrages en agronomie utilisent pe plutôt que E_h . Pourtant à température ambiante et en ramenant les mesure de E par rapport à ESH , le pe est directement lié à E_h par la relation :

$$pe = \frac{1}{0,05916} \times E_h$$

Autrement dit l'utilisation de pe revient à utiliser E_h . Les diagrammes $pe - pH$ sont exactement les mêmes que les diagrammes $E_h - pH$ à un facteur près (0,05916). Comme souligné par Husson (2016) le concept de pe ne surmonte pas l'ambiguïté liée au fait que le E_h et le pH ne sont pas indépendants, puisque lui-même est dépendant du pH et peut être écrit de la façon suivante :

$$pe = pe^0 - \frac{1}{n} \log \left(\frac{a(Red)^b}{a(Ox)^a \times a(H^+)^m} \right)$$

$$pe = pe^0 - \frac{1}{n} \log \left(\frac{a(Red)^b}{a(Ox)^a} \right) - \frac{1}{n} \log(a(H^+)^m)$$

$$pe = pe^0 - \frac{1}{n} \log \left(\frac{a(Red)^b}{a(Ox)^a} \right) - \frac{m}{n} pH$$

1.1.5. Le Eh_{pH7}

Afin de mieux définir les conditions d'oxydo-réduction d'un système, certains auteurs (Glinski 1985; Stumm and Morgan 1996) ont proposé de corriger la valeur du Eh en ramenant cette dernière à un pH de référence, correspondant à la neutralité, pH = 7. Ils ont alors défini Eh_{pH7} également écrit par certains auteurs Eh_7 .

Comme déterminé précédemment, l'expression du Eh par rapport pH est égal à :

$$Eh = E^0 - \frac{R T \ln 10}{F} \left[\frac{1}{n} \times \log \left(\frac{a(\text{Red})^b}{a(\text{Ox})^a} \right) + \frac{m}{n} \times pH \right]$$

$$Eh = E^0 - \frac{R T \ln 10}{n F} \log \left(\frac{a(\text{Red})^b}{a(\text{Ox})^a} \right) - \frac{m R T \ln 10}{n F} \times pH$$

A pH = 7, ce dernier sera égal à :

$$Eh_{pH7} = E^0 - \frac{R T \ln 10}{n F} \log \left(\frac{a(\text{Red})^b}{a(\text{Ox})^a} \right) - \frac{m R T \ln 10}{n F} \times 7$$

L'équation de conversion d'un Eh mesuré en sa valeur à pH = 7 (Eh_{pH7}) est obtenue en combinant les deux précédentes équations :

$$Eh_{pH7} - Eh = - \frac{m R T \ln 10}{n F} \times 7 + \frac{m R T \ln 10}{n F} \times pH$$

$$Eh_{pH7} = Eh - \frac{m R T \ln 10}{n F} \times (7 - pH) \quad (26)$$

A 25°C cette équation peut alors s'écrire :

$$Eh_{pH7} = Eh - \frac{m}{n} \times 0,05916 \times (7 - pH) \quad (27)$$

Avec notamment :

- m = nombre de protons mis en jeu
- n = nombre d'électrons échangés

Parce que Stumm and Morgan (1996) et Glinski (1985) ont travaillé sur des réactions impliquant des couples rédox connus ayant un rapport $\frac{m}{n} = 1$ ils ont simplifié l'équation en :

$$Eh_{pH7} = Eh - 0,05916 \times (7 - pH) \quad (28)$$

Néanmoins, dans le cas de mesures rédox appliqués au sol les couples rédox fixant le Eh du sol et les quantités transférées de protons et d'électrons sont mal identifiées et l'approximation $\frac{m}{n} = 1$ n'est pas forcément valable. Il semble donc difficile d'utiliser le paramètre Eh_{pH7} dans le cas de mesures de sol, comme mis en avant par Ponnamparuma (1972). A l'heure actuelle, la meilleure façon d'interpréter le Eh du sol reste donc encore l'analyse des diagrammes de Pourbaix.

1.2. Le couple Eh / pH en agronomie

Cette partie a pour objectif de présenter le couple Eh / pH du sol tel qu'il est généralement considéré en agronomie. Dans un premier temps le pH est abordé, puis un état de l'art des connaissances actuelles du Eh du sol sera présenté.

1.2.1. Le pH dans les sols

Comme le souligne Sparks (2003), le pH du sol a souvent été appelé la variable maîtresse des sols. Il influence considérablement de nombreuses réactions et processus chimiques du sol. Le pH permet de définir l'acidité d'un sol. Les plages de pH du sol ont été classées par plusieurs auteurs comme suit (Sparks 2003) :

Tableau 1 : Termes descriptifs pour différentes plages de pH du sol (Sparks 2003)

Termes descriptifs	Gamme pH
Extrêmement acide	< 4,5
Très fortement acide	4,5 – 5,0
Fortement acide	5,1 – 5,5
Modérément acide	5,6 – 6,0
Légèrement acide à neutre	6,1 – 7,3
Légèrement alcalin	7,4 – 7,8
Fortement alcalin	> 7,8

Trois types de pH peuvent être mesurés dans les sols, chacun d'eux dépendant d'un type d'acidité, à savoir : l'acidité Active, l'acidité Echangeable et l'acidité Résiduelle (Brady and Weil 2008). L'existence de ces différents types d'acidité est due au phénomène d'adsorption des cations dans le sol (Figure 6). Le pH mesuré diffèrera selon le type d'acidité mesuré.

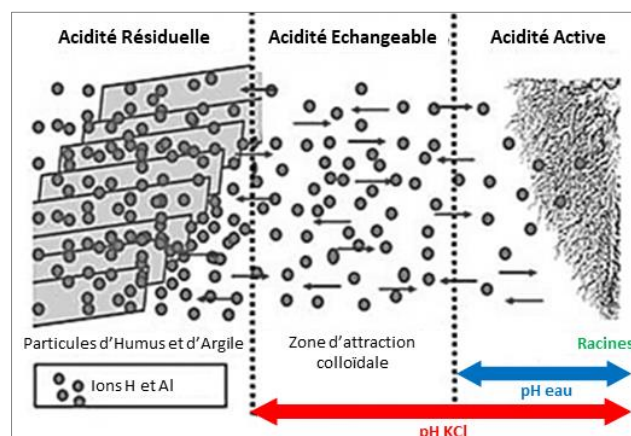


Figure 6 : Les différents types d'acidité (d'après Brady and Weil (2008))

L'acidité active correspond à la quantité de protons présents dans la solution du sol. Les protons présents dans la solution sont en équilibre avec les H⁺ échangeables qui sont retenus sur le complexe échangeur de cations du sol (CEC) (Figure 6). Cette quantité de protons affecte

en premier la croissance des plantes. Le pH de l'acidité active est considéré comme le pH ayant un impact direct sur les plantes (via leurs racines) et les micro-organismes du sol.

L'acidité échangeable (ou d'échange), fait intervenir la notion de Capacité d'Echange Cationique (CEC) du sol. Les composants argileux et humiques du sol ont des sites chargés négativement sur leurs surfaces qui adsorbent et retiennent les cations par force électrostatique (Mengel and Kirkby 2001). Cette charge électrique est essentielle à l'accès aux nutriments par les plantes car de nombreux nutriments sont absorbés par les végétaux sous forme de cations. De manière générale, les sols présentant de grandes quantités de charges négatives sont les plus fertiles car ils constituent un réservoir nutritif plus important (McKenzie et al. 2004). Les principaux ions associés à la CEC dans les sols sont notamment le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le sodium (Na^+) et le potassium (K^+) (Rayment and Higginson 1992). Néanmoins cela dépend surtout de la composition chimique du sol. Pour chaque cation un équilibre dynamique s'opère entre la quantité de cations adsorbés à la surface des particules chargées négativement et la solution du sol (Mengel and Kirkby 2001; Sparks 2003). Des variations de concentrations dans l'un des deux « réservoir » entraîne un nouvel équilibre. Par exemple une diminution de la quantité de cations présents dans la solution du sol entrainera la désorption du cation jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre soit atteint entre les phases. Des échanges de cations sur les sites d'adsorption ont également lieu (Mengel and Kirkby 2001).

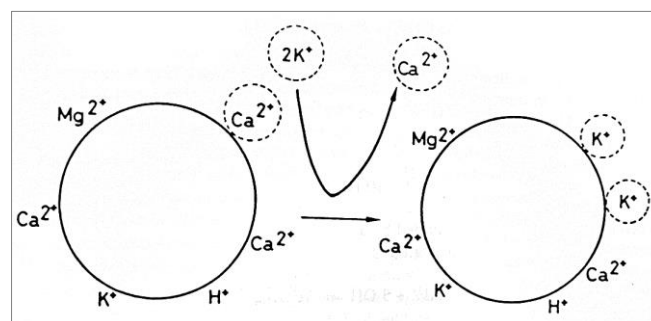


Figure 7 : Principe des échanges de cations. Le cation Ca^{2+} est remplacé par deux cations K^+ (Mengel and Kirkby 2001)

Généralement tous les cations sont interchangeables mais le degré avec lequel un cation est remplacé par un autre dépend de la force de rétention du cation adsorbé. Cette intensité de fixation dépend de la valence et de l'hydratation des ions, de telle sorte que la fixation des cations suit un ordre préférentiel (Mengel and Kirkby 2001). Néanmoins cet ordre de préférence est différent pour chaque type d'argile et d'humus et dépend fortement de la concentration en cations présents dans la solution. C'est notamment pour cela qu'à mesure que les sols deviennent plus acides, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ et K^+ sont remplacés par H^+ , Al^{3+} et Mn^{2+} (McKenzie et al. 2004).

L'acidité échangeable fait alors référence à la quantité de cations dits acides, comme H^+ et Al^{3+} , adsorbée par la CEC (Figure 6). Cette acidité dépend en grande partie du pH et de la

capacité d'échange cationiques du sol. Lorsque la CEC d'un sol est élevée mais fixe une faible quantité d'ions alcalins, le sol devient plus résistant aux changements de pH. Son effet tampon est alors augmenté. On parle également d'acidité potentielle.

L'acidité résiduelle, quant à elle, comprend tout l'aluminium et l'hydrogène liés aux éléments minéraux du sol. Elle prend ainsi en compte les ions hydrogène et aluminium, ainsi que les hydroxydes d'aluminium très fortement retenus par les argiles et matières organiques. L'acidité résiduelle est de ce fait l'acidité la moins disponible.

1.2.2. Le Eh des sols

Dans les sols le potentiel redox (Eh) fluctue entre -300 et +900 mV/ENH. En fonction des potentiels redox mesurés dans les sols, quatre classes principales de sol ont été définies (Sparks 2003; Reddy and DeLaune 2008; Husson 2013) :

Tableau 2 : Principales classes de Eh de sol (adapté de Reddy and DeLaune (2008))

Termes descriptifs	Eh (mV/ENH)
Les sols oxydés	> + 400
Les sols modérément réduits	+ 400 < Eh < + 400
Les sols réduits	- 100 < Eh < + 100
Les sols fortement réduits	- 300 < Eh < - 100

Les valeurs du Eh du sol dépendent fortement du taux d'humidité du sol. Ainsi les sols secs (conditions aérobies) ont un Eh généralement supérieur à 400 mV/ENH, les sols humides un Eh compris entre 200 et 400 mV/ENH et les sols inondés (conditions anaérobies) un Eh inférieur à 200 mV/ENH (Figure 8) (Pezeshki 2001; Sparks 2003; Reddy and DeLaune 2008).

Les Eh des sols négatifs sont rencontrés dans des conditions anaérobies intenses typiques des sols saturés de manière permanente.

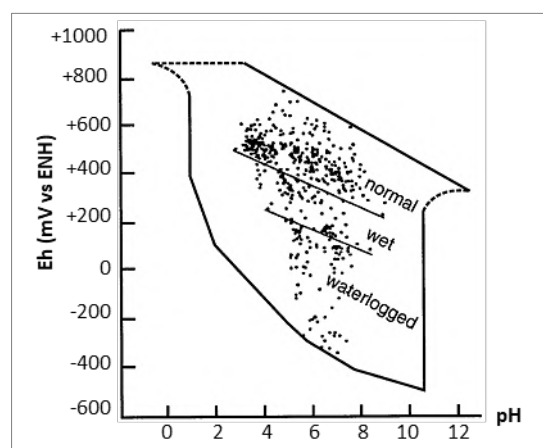


Figure 8 : Eh/pH caractéristiques des sols (Sparks 2003)

Les sols cultivés se situent le plus souvent entre 300 et 500 mV/ENH en conditions aérobies (Macías and Arbestain 2010). Leur pH est compris entre 4 et 9 (Brady and Weil 2013).

Aujourd'hui, la littérature considère qu'il existe une corrélation négative entre pH et Eh dans les sols : une augmentation du pH est souvent accompagnée d'une diminution du Eh (van Breemen 1987; Bohrerova et al. 2004). Cette coévolution souligne le caractère interdépendant du Eh et du pH, dans des réactions impliquant un transfert d'électron mais également un transfert de protons, comme mis en avant lors de l'étude de l'équation du Nernst (équation 21) détaillée dans la [partie 1.1.3 - p20](#).

Les inondations affectent considérablement le Eh et le pH du sol. Par exemple, après une inondation des sols, Balakhnina et al. (2010) ont observé une diminution très rapide du Eh du sol, passant de 543 à 70 mV/ENH en quelques jours, alors que le retour au potentiel redox initial a pris plusieurs semaines après le drainage.

Fenchel et al. (2012) ont également montré que la cinétique des réactions redox est largement régie par la catalyse microbienne, autrement dit par les microorganismes du sol produisant des enzymes catalytiques.

1.2.3. Le Eh/pH du sol et la croissance des plantes

Plusieurs auteurs ont montré que les plantes se développent dans une plage Eh / pH spécifique (Husson 2013), même si elles ont la capacité de modifier ces paramètres dans la rhizosphère pour assurer leur croissance ([partie 1.4 - p73](#)). Pour rappel, la rhizosphère est définie comme l'interface sol-racine, la zone d'interaction des racines avec le sol, constituée d'une couche de sol dont l'épaisseur varie de 0,1 à quelques millimètres (Rengel 2015).

De plus, le potentiel d'oxydoréduction (Eh) est un facteur majeur de la fonction cellulaire et de l'homéostasie intracellulaire (Dietz 2003; Scheibe et al. 2005; Hansen et al. 2006; Hartmann et al. 2009; Hinsinger et al. 2009; Cornelissen et al. 2011). Les déséquilibres de ce paramètre peuvent causer des dommages graves, voire la mort des cellules (Dietz and Scheibe 2004; Scheibe et al. 2005; Hansen et al. 2006; Hanke et al. 2009; DeAngelis et al. 2010). Eh joue aussi un rôle important dans la croissance des plantes pour de nombreuses raisons (Pfannschmidt 2003; Ghezzi 2005; Dietz and Pfannschmidt 2011) :

- Les réactions d'oxydoréduction sont essentielles au métabolisme des plantes : régulation des enzymes, pompage de protons, régulation des canaux ioniques, régulation de la croissance.
- Le Eh régule les interactions protéine-ADN et joue un rôle clé dans l'expression des gènes, la réplication de l'ADN et la stabilité du génome.
- Il contribue également à la bonne perception par la plante de son environnement (température, intensité lumineuse ...) et du stress abiotique.
- La phénologie des plantes est également étroitement liée au potentiel redox : dormance, germination, croissance des racines.

Pour le potentiel d'oxydoréduction, la gamme de potentiels retenue pour une croissance favorable des plantes est comprise entre +350 et +500 mV/ENH (Volk 1939). Les conditions réduites (< +350 mV/ENH) sont particulièrement contraignantes pour de nombreuses plantes.

Lorsque le Eh passe en dessous de 350 mV/ENH, la croissance s'atténue fortement notamment en raison d'une baisse des activités de photosynthèse et des activités enzymatiques (Pezeshki 2001; Dwire et al. 2006; Husson 2013). Les valeurs de Eh permettant une croissance optimale sont quant à elles comprises entre 400 et 450 mV/ENH (Husson 2013).

La plage de pH permettant d'obtenir des conditions favorables à la croissance des plantes varie de 5,5 à 8 (Husson 2013). Une forte acidité ou des conditions fortement alcalines affectent la croissance des plantes, principalement parce que le pH influe fortement sur la disponibilité des nutriments et le risque de toxicité (Marschner 1995; Brady and Weil 2013). Ainsi la plupart des plantes cultivées voient leur croissance optimale sur des sols légèrement acides à presque neutres, et seules quelques espèces peuvent se développer à un pH inférieur à 4,5 ou supérieur à 9 (Brady and Weil 2013).

Husson et al. (2018) ont ainsi montré que le Eh, en relation avec le pH, pouvait constituer un indicateur très prometteur pour caractériser la santé et la qualité des sols.

1.2.4. L'inondation des sols et le Eh et pH du sol

L'inondation/aération des sols reste le principal levier naturel de modification du couple Eh/pH des sols. Ainsi l'inondation d'un sol aéré fera grandement varier le Eh du sol au fur et à mesure qu'il s'appauvrit en oxygène, allant de potentiels rédox aux alentours de 400 mV/ENH vers des potentiels redox de l'ordre de -100 voire -200 mV/ENH (Reddy and DeLaune 2008).

Lors d'une saturation du sol, le pH de la plupart des sols tend à se rapprocher du pH neutre. L'augmentation du pH des sols acides dépend de la quantité des oxydants (tels que les nitrates, les oxydes de fer et de manganèse et les sulfates) et du type d'oxydant car la quantité de protons consommés lors de leur réduction pourra être différente. Dans les sols alcalins, le pH est contrôlé par l'accumulation de dioxyde de carbone et d'acides organiques dissous (Reddy and DeLaune 2008).

En fonction des caractéristiques du sol, lors de l'inondation, le Eh diminue plus ou moins rapidement avec le temps pour tendre vers une valeur seuil comprise entre 0 et -200mV/ENH, caractéristique du Eh d'un sol saturé.

Le pH des sols engorgés varie de 3,9 à 6,0, mais on peut s'étendre sur une plage plus large si l'on inclut les zones humides d'eau douce situées dans des zones calcaires où le pH peut atteindre une valeur de 8,0.

L'oxygène, est l'accepteur d'électrons privilégié des micro-organismes. En conséquence, l'oxygène est toujours utilisé en premier lieu par les microorganismes. La demi-réaction de réduction est alors (Ponnamperuma 1972) :



Dans les zones humides, les échanges gazeux entre l'air et le sol sont sévèrement limités, car les pores du sol sont remplis d'eau. La diffusion de l'oxygène dans l'eau est environ 10 000 fois plus lente que la diffusion de O₂ dans l'air. Ainsi dans les sols saturés, l'oxygène ne peut

plus pénétrer dans le sol assez rapidement pour prendre en charge la demande biologique en oxygène des organismes, nécessaire dans le cadre de leur respiration, en raison du blocage des pores du sol par l'eau.

En l'absence d'oxygène, certains micro-organismes peuvent utiliser d'autres composés en substitution à l'oxygène comme accepteur d'électrons pour favoriser l'oxydation biologique des substrats organiques dans le cadre de leur respiration. Ces accepteurs d'électrons sont principalement les oxydes d'azote tels que les nitrates, les oxydes de manganèse, les oxydes de fer, les sulfates et le dioxyde de carbone (Reddy and DeLaune 2008). La réduction séquentielle de ces composés dépend de l'affinité électronique de l'accepteur d'électrons et du rendement énergétique, ainsi que des systèmes enzymatiques correspondants présents dans les bactéries. Lorsqu'il n'y a plus d'oxygène après l'inondation d'un sol ces différents accepteurs d'électrons interviennent donc successivement (Figure 9).

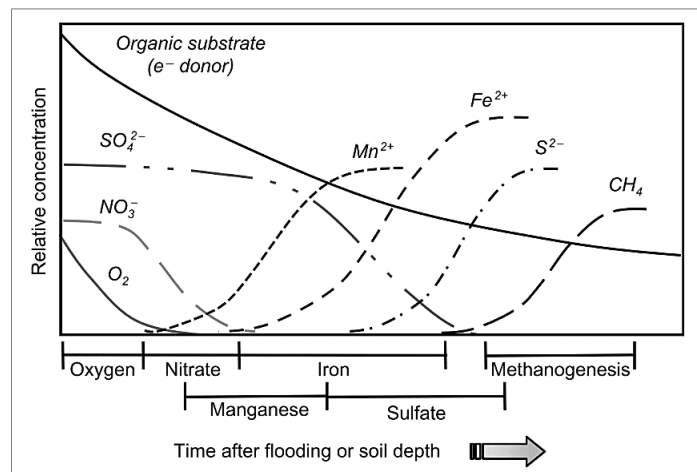


Figure 9 : Différents accepteurs d'électrons en fonction du temps après inondation d'un sol (Reddy and DeLaune 2008)

Ainsi pour des conditions de sol saturé, seules les populations microbiennes adaptées aux environnements anaérobies sont présentes, alors que les populations microbiennes aérobies sont limitées aux zones où l'oxygène est disponible. La plupart des organismes aérobies deviennent inactifs ou meurent lorsque les sols sont inondés et de nouveaux organismes, en grande partie anaérobies et quelques-uns facultatifs (ces organismes peuvent fonctionner dans des environnements à la fois aérobies et anaérobies), se développent (Figure 10).

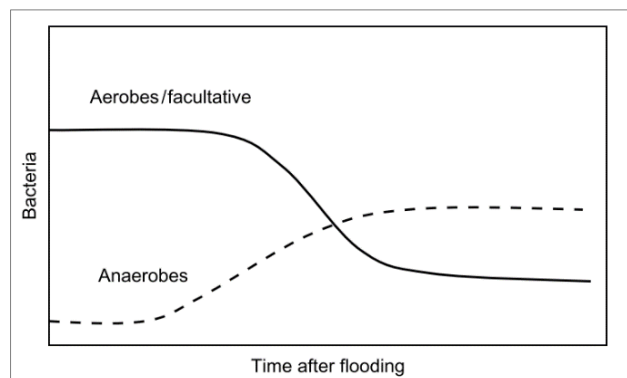


Figure 10 : Evolution des populations microbiennes du sol après une inondation (Reddy and DeLaune 2008)

La vitesse à laquelle ces accepteurs d'électrons sont consommés dans le sol dépend de leur concentration, de la présence de composés organiques facilement biodégradables pour les microorganismes et de la population microbienne impliquée dans les processus de réduction (Reddy and DeLaune 2008).

Les réductions des différents accepteurs peuvent être classées en fonction de leur potentiel d'oxydoréduction : du plus oxydant au plus réducteur selon la classification des potentiels redox réalisée par Pourbaix (Pourbaix 1945) (Figure 11).

Cette classification est conforme aux observations faites sur l'ordre chronologique des réductions des éléments se produisant suite à une inondation (Figure 9) et engendrant une baisse continue du potentiel d'oxydoréduction du sol.

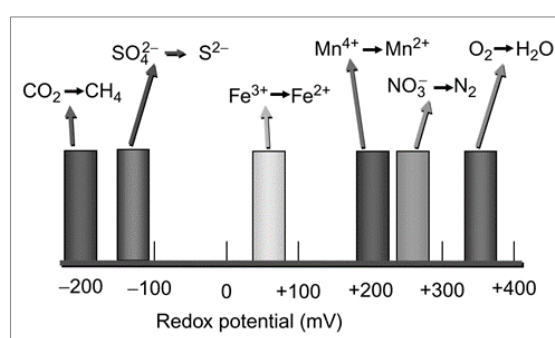


Figure 11 : Potentiel redox critique auquel les systèmes redox inorganiques oxydés commencent à subir une réduction dans les sols inondés (Reddy and DeLaune 2008)

Ainsi, selon Reddy et DeLaune (2008) la réduction des nitrates est généralement observée pour des valeurs de Eh comprises entre +200 et +400 mV/ENH alors que la réduction du manganèse est constatée pour des Eh compris entre +200 et +300 mV/ENH. Si la réduction du fer se produit lorsque le Eh du sol est compris généralement entre +100 et -100 mV/ENH, la réduction des sulfates quant à elle se produira généralement lorsque le potentiel redox du sol descend entre 0 et -100 mV/ENH.

1.3. Les nutriments des plantes

Afin d'optimiser la croissance des végétaux cultivés, il est légitime de rechercher les conditions qui facilitent la plus forte disponibilité des nutriments (N, P, S, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, B et Mo) c'est ce qui est étudié ci-après, pour chacun d'eux, essentiellement au regard des conditions de Eh et pH du sol.

1.3.1. Azote

L'azote est un des macro-éléments essentiel au bon fonctionnement des plantes. Il est notamment impliqué dans la formation des acides aminés et des protéines ainsi que la formation de la chlorophylle et de nombreuses enzymes (Marschner 1995). Faisant partie de toutes les cellules vivantes, l'azote est au cœur des processus métaboliques impliqués dans la

synthèse et le transfert d'énergie. Il fait partie des éléments minéraux ayant le plus d'impact sur les productions agricoles. Il est l'élément nutritif le plus souvent considéré comme facteur limitant dans les rendements des cultures (Marschner 1995).

1.3.1.1. Les formes d'azote dans le sol

La forme d'azote la plus répandue dans la nature est le diazote (N_2). Il est majoritairement présent dans l'air et constitue 78% de l'air que nous respirons, comme celui du sol. Une énergie d'activation élevée est nécessaire pour rompre la triple liaison de N_2 ($N\equiv N$).

En dehors de la fertilisation, la principale voie d'entrée d'azote dans le sol est la fixation biologique de l'azote. Il s'agit de la conversion du diazote gazeux (N_2), qui est chimiquement peu réactif, en azote combiné à d'autres éléments, tels que l'oxygène, l'hydrogène ou le carbone. Cet azote combiné peut alors facilement subir des réactions chimiques. La fixation biologique de l'azote se produit de manière symbiotique (bactéries fixant le diazote, telles que les bactéries *Rhizobium* en association avec des légumineuses) et non symbiotique (organismes vivants libres tels que les bactéries photosynthétiques, les algues bleu-vert et les espèces libres d'*Azotobacter*).

L'azote organique constitue la majeure partie de l'azote du sol. Il est constitué de divers composés azotés dont la minéralisation est très variable et très difficilement prévisible. La matière organique du sol se présente sous forme de produits relativement stables et résistants à la décomposition, d'humus et de résidus de plantes et d'animaux en décomposition. L'azote est accumulé dans ces différentes fractions organiques au cours du développement du sol.

L'ammonium (NH_4^+) et le nitrate (NO_3^-) sont les formes inorganiques d'azote prédominantes dans les sols. Ces deux molécules sont naturellement produites par la minéralisation de la matière organique du sol (Figure 12). L'ammonium existe sous des formes échangeables et non échangeables. L'ammonium étant chargé positivement, il peut être retenu par les charges négatives des particules organiques et inorganiques du sol (Marschner 1995; Mengel and Kirkby 2001; Pandey 2015) et donc diffuse bien plus lentement que l'ion nitrate vers la solution du sol. Le nitrate (NO_3^-) est quant à lui facilement soluble dans l'eau et très mobile dans les sols.

Le nitrate (NO_3^-) et l'ammonium (NH_4^+) sont les deux formes de l'azote disponibles comme nutriments pour les plantes et les microorganismes. Les nitrites (NO_2) et le protoxyde d'azote (N_2O) sont présents dans le sol mais en quantités moindres. Les nitrites sont également toxiques pour les plantes.

Les différentes formes d'azote subissent des transformations au sein du cycle de l'azote (Figure 12) : fixation, assimilation par les plantes, minéralisation, nitrification, lixiviation,

volatilisation de l'ammoniac, dénitrification, immobilisation, anammox et DNRA. L'ensemble de ces processus sont très dépendants de l'activité biologique des sols.

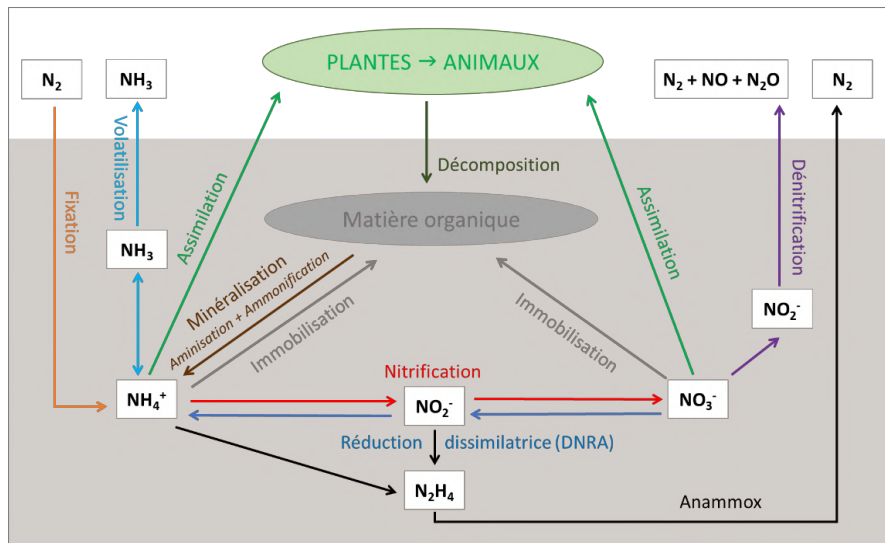


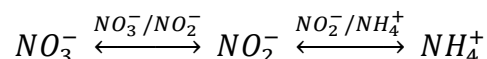
Figure 12 : Le cycle simplifié de l'azote (modifié de Hofman et al. (2004) et Sparacino-Watkins et al. (2014))

L'azote est rendu disponible pour les plantes via la fixation et la minéralisation de l'azote. Tout au long de ces transformations, le degré d'oxydation de l'azote varie, ce qui en fait un élément très impacté par le potentiel d'oxydo-réduction du sol (Figure 13a) (Reddy and DeLaune 2008).

1.3.1.2. L'azote et le potentiel redox du sol

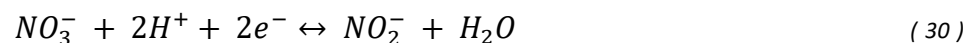
Le degré d'oxydation des différentes espèces azotées varie de +V pour les formes les plus oxydées à -III pour les formes les plus réduites (Figure 13a et Figure 13b). Plusieurs processus du cycle de l'azote sont régis par des réactions d'oxydoréduction.

Les équilibres rédox mis en jeu sont (Figure 13b) :



Les demi-réactions ainsi que l'expression des potentiels, retrouvés grâce à la relation de Nernst, *équation 21*, et associés à ces deux couples sont (Reddy and DeLaune 2008) :

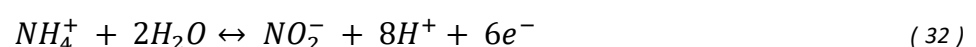
NO_3^-/NO_2^- :



$$E = E^\circ - 0,059 pH + 0,295 \log \left(\frac{[NO_3^-]}{[NO_2^-]} \right) \quad V/ENH \quad (31)$$

Avec : $E^\circ = 0,835 V/ENH$

NO_2^-/NH_4^+ :



$$E = E^\circ - 0,079 pH + 0,0098 \log \left(\frac{[NO_2^-]}{[NH_4^+]} \right) \quad V/ENH \quad (33)$$

Avec : $E^\circ = 0,897 V/ENH$

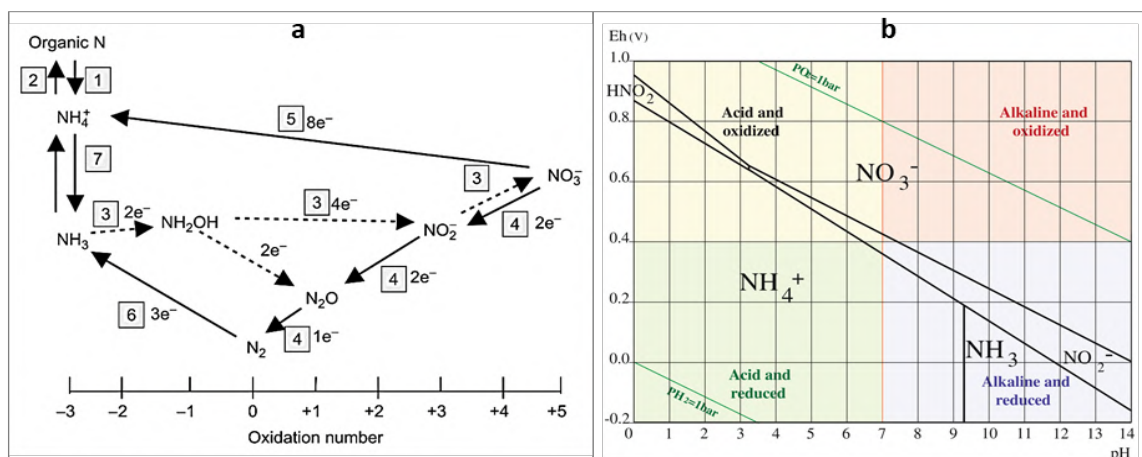


Figure 13 : L'oxydoréduction de l'azote. (a) Les réactions redox de l'azote (Reddy and DeLaune 2008) : 1 = ammonification, 2 = immobilisation, 3 = nitrification, 4 = dénitrification, 5 = réduction dissimilatrice du nitrate en ammonium (DNRA), 6 = fixation de l'azote, 7 = volatilisation de l'ammoniac, (b) Diagramme de Pourbaix de l'azote représentant les différentes formes de N dans une solution de 100 μM à 25°C (Husson 2013)

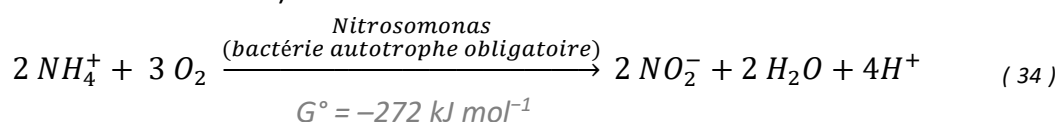
Tandis que l'ammonification, l'immobilisation et la volatilisation de l'ammoniac n'impliquent pas de changement de degré d'oxydation de l'azote, la nitrification, la dénitrification, la réduction dissimilatrice du nitrate en ammonium (DNRA) et l'anammox sont exclusivement basées sur ces changements de degré d'oxydation de l'azote (Figure 13a).

Dans la suite chaque transformation de l'azote impliquant un processus redox sera vue.

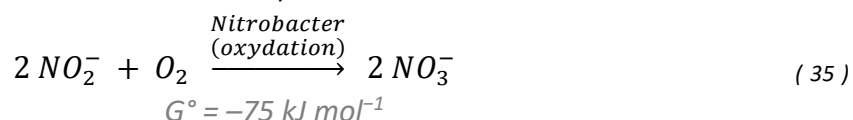
1.3.1.2.1. Nitrification : L'Oxydation de l'Ammonium

La nitrification est définie comme l'oxydation biologique de l'ammonium en nitrites, puis en nitrates. Elle implique la conversion de l'azote d'un état réduit à un état plus oxydé. Dans la nitrification le degré d'oxydation de l'azote passe ainsi de -III (NH_4^+) à +V (NO_3^-) (Figure 13a et Figure 13b), la réaction impliquant ainsi un transfert de 8 électrons (Hofman et al. 2004). La nitrification est principalement supportée par les bactéries chimioautotrophes, qui utilisent l'oxygène comme accepteur d'électrons et l'ammonium (NH_4^+) comme source d'énergie ou donneur d'électrons pour alimenter leurs propres processus vitaux (Hofman et al. 2004). Le processus de nitrification est connu pour se dérouler en deux étapes de conversion, chacune réalisée par deux types de micro-organismes distincts.

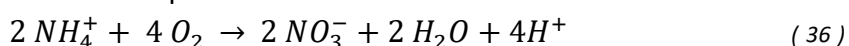
La première étape consiste à l'oxydation de l'ammonium en nitrite. Cette action est réalisée par des bactéries nitrifiantes chimioautotrophes Gram négatif aérobies dont le nom porte le préfixe « Nitroso » (Nitrosomonas, Nitrosococcus, Nitrospira et Nitrosovibrio, chaque population dépendant du milieu). Le genre Nitrosomonas est le plus résistant. Il est capable de résister à des périodes d'anoxie et continue à produire des nitrites même lorsque la concentration en NH_4^+ est élevée (Reddy and DeLaune 2008). Nitrosomonas oxyde l'ammonium en nitrite selon la réaction dite de nitrification suivante (Le détail des demi réactions est donné en ANNEXE 2) :



La seconde étape fait quant à elle intervenir des bactéries chimioautotrophes Gram négatif aérobie du genre « Nitro » (par exemple, Nitrobacter, Nitrococcus, Nitrospina et Nitrospira) impliquées dans l'oxydation du nitrite en nitrate. Nitrobacter et Nitrospira étant les deux genres les plus répandus et étudiés (Mitsch and Gosselink 2015). Le nitrite est ainsi rapidement oxydé en nitrate. Les concentrations de nitrite restent donc relativement faibles dans les sols. Nitrobacter oxyde le nitrite en nitrate selon la réaction dite de nitratisation (Le détail des demi réactions est donné en [ANNEXE 2](#)) :



La réaction globale de la nitrification peut alors s'écrire :



La nitrification est influencée par divers facteurs environnementaux qui ont une incidence directe sur l'activité biologique et donc sur les rendements :

Disponibilité en oxygène : La nitrification est dite aérobie : la présence d'oxygène est en effet obligatoire pour l'oxydation de NH_4^+ et de NO_3^- (Reddy and DeLaune 2008). Il faut au bilan 2 moles d'oxygène pour oxyder 1 mole d'ammonium en nitrate. Par conséquent, dans les sols gorgés d'eau, l'oxydation de l'ammonium est limitée par manque d'oxygène dans l'espace poral.

pH : l'acidité est l'un des principaux facteurs contrôlant la nitrification dans les sols. En règle générale, peu ou pas de bactéries nitrifiantes autotrophes sont présentes dans des sols dont le pH est inférieur à 5,5. Des conditions de pH relativement alcalins favorisent la nitrification. Le pH optimal pour un taux de nitrification maximal est compris entre 6 et 8 (Reddy and DeLaune 2008). Dans des conditions optimales, l'oxydation des nitrites en nitrates se déroule plus rapidement que l'oxydation de l'ammonium en nitrite, ce qui entraîne une accumulation très faible, voire nulle, des nitrites dans les sols. Cependant, comme Nitrobacter est plus sensible aux variations du pH que Nitrosomonas, les nitrites peuvent alors s'accumuler dans des conditions de pH extrêmes (Figure 14). Ce phénomène est d'autant plus marqué dans le cadre des sols acides, où l'oxydation de l'ammonium entraîne la production de protons, conduisant à une acidification supplémentaire des sols.

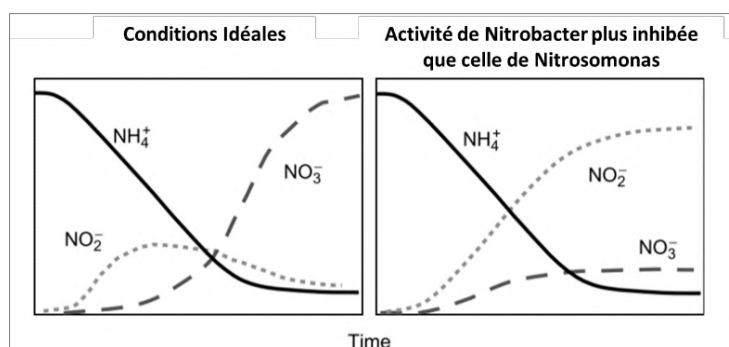


Figure 14 : Oxydation d'ammonium dans des conditions idéales ou lorsque la nitratisation est inhibée (Reddy and DeLaune 2008)

Température : La température optimale pour la nitrification dans les sols varie entre 30 et 40°C. La nitrification, se fait très lentement par temps froid et cesse dès que la température baisse sous le point de congélation. La nitrification croît avec l'augmentation de la température jusqu'à ce que la viabilité bactérienne soit affectée (Kadlec and Reddy 2001).

Population nitrifiante : Le processus de nitrification dépend du métabolisme des organismes nitrifiants. Il est donc impératif qu'ils soient présents en nombre suffisant pour permettre l'oxydation de NH_4^+ (Reddy and DeLaune 2008).

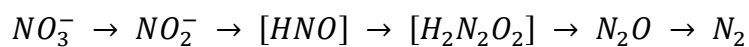
Capacité d'échange cationique : la CEC joue un rôle important dans la régulation des changements rapides de la concentration en ammonium dans une solution de sol. Les taux de nitrification sont plus lents dans les sols à forte CEC, car ces sols maintiennent de faibles niveaux d'ammonium dans l'eau interstitielle du sol.

1.3.1.2.2. Dénitrification : La réduction du Nitrate

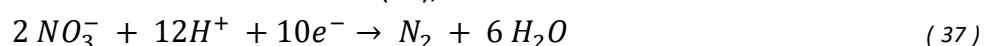
La dénitrification est définie comme la réduction biologique de nitrates ou de nitrites en produits finaux gazeux tels que l'oxyde nitreux ou le diazote. Dans la dénitrification le degré d'oxydation de l'azote évolue ainsi de +V (NO_3^-) à 0 (N_2). La dénitrification totale d'une mole d'azote consomme 5 électrons (Figure 13a).

Ce processus a lieu en milieu anaérobique. La dénitrification est produite par des bactéries anaérobies facultatives qui, en cas de faible disponibilité d'oxygène gazeux, ont la capacité d'utiliser à la fois l'oxygène moléculaire et les nitrates, comme accepteurs alternatifs d'électrons, pour la respiration cellulaire en présence de sources de carbone des matières organiques. Placées dans des conditions hautement réductrices, les bactéries hétérotrophes dénitrifiantes n'ont plus d'oxygène disponible pour assurer leur respiration, l'accepteur d'électron devient alors l'azote des nitrates.

Plusieurs composés intermédiaires se forment lors de la réduction du nitrate en N_2 . Le nitroxyde (HNO) et l'acide hyponitrique ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$) sont quelques-uns des intermédiaires possibles lors de la dénitrification :



Ces composés sont instables et sont rapidement réduits en oxyde nitreux. Chaque étape de la voie de dénitrification est catalysée par une enzyme distincte. La dénitrification procède ainsi par une combinaison de demi-réactions. Ces dernières sont détaillées en [ANNEXE 2](#). Le processus complet peut alors être exprimé comme une réaction redox équilibrée nette, où le nitrate (NO_3^-) est totalement réduit en diazote (N_2), la demi-réaction étant :



Un large éventail de bactéries sont capables d'utiliser les oxydes d'azote comme accepteurs d'électrons. Certains organismes sont capables de suivre toute la voie de réduction, alors que d'autres ne peuvent catalyser qu'une ou deux étapes de la voie.

Les pertes d'azote par dénitrification dans un sol en condition anaérobie varient en fonction de la température et de la quantité de carbone disponible dans la matière organique.

1.3.1.2.3. ANAMMOX : Oxydation Anaérobie de l'Ammonium

L'Anammox, sigle pour Oxydation Anaérobie de l'Ammonium, est un processus microbien qui utilise l'azote nitrite en tant qu'oxydant. L'Anammox n'a été identifiée qu'en 1999 (Strous et al. 1999). Dans ce processus biologique, le nitrite et l'ammonium sont convertis directement en azote moléculaire (N₂) (Figure 12), selon une succession de deux oxydations et une réduction. Le détail des demi-réactions est donné en [ANNEXE 2](#). La formule bilan de cette réaction chimique est alors (Kartal et al. 2011; Long 2011; Ding 2015; Reimann et al. 2015):



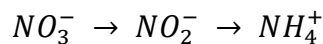
Peu d'études ont clairement déterminé l'importance de l'anammox dans le cycle de l'azote dans les sols mais il semble que ce processus soit important dans les zones humides où la dénitrification est limitée par le manque de carbone organique (Megonigal et al. 2003; Arrigo 2005).

Les bactéries qui effectuent le processus anammox appartiennent aux Planctomycètes. Actuellement, cinq types de bactéries ont été découverts, dont notamment Brocadia, Kuenenia et Anammoxoglobus (Jetten et al. 2009). Ces bactéries ont un taux de croissance extrêmement lent. Le temps de doublement est compris entre 7 et 22 jours (Kartal et al. 2013).

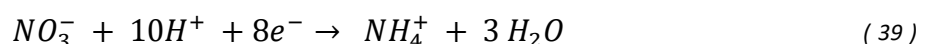
1.3.1.2.4. Réduction dissimilatrice du nitrate en ammonium (DNRA)

La réduction dissimilatrice du nitrate en ammonium (DNRA) est, comme la dénitrification, le résultat de la respiration anaérobie des microorganismes chimio-organo-hétérotrophes utilisant le nitrate (NO₃⁻) comme accepteur d'électrons pour leur respiration (Lam and Kuypers 2011). Elle est réalisée par des anaérobies obligatoires dans des conditions très réduites (Reddy and DeLaune 2008). Dans la DNRA l'azote passe ainsi d'un degré d'oxydation de +V (NO₃⁻) à -III (NH₄⁺). La réaction consomme 8 électrons par mole d'azote ainsi que 10 protons, entraînant le pH du sol vers des conditions alcalines.

Comme la dénitrification, la DNRA est un processus en 2 étapes, réduisant NO₃⁻ en NO₂⁻ puis NO₂⁻ en NH₄⁺, bien que la réaction puisse commencer directement à NO₂⁻ (Lam and Kuypers 2011) :



Chaque étape est médiée par une enzyme différente. La première étape est généralement médiée par une nitrate réductase périplasmique. La seconde étape est médiée par la cytochrome c nitrite réductase (ccNiR) (Youngblut et al. 2014; Decleyre et al. 2015). Bien que la DNRA ne produise pas de N₂O comme intermédiaire lors de la réduction des nitrates (contrairement à la dénitrification), ce dernier peut toujours être rejeté en tant que sous-produit (Kraft et al. 2011), surtout lorsque le pH est élevé. La DNRA est ainsi une succession de demi-réactions, détaillées en [ANNEXE 2](#) dont l'équation bilan est la suivante (Lam and Kuypers 2011) :



Contrairement à la dénitrification, la DNRA conserve l'azote biodisponible dans le sol, en produisant de l'ammonium soluble plutôt que du diazote (N₂) non réactif et perdu dans

l'atmosphère (Marchant et al. 2014). Silver et al. (2001) ont montré que dans certains sols, le taux de DNRA est tel qu'il peut dépasser les taux de nitrification et de dénitrification.

1.3.1.3. Les rôles physiologiques et agronomiques de l'azote

La plupart des composés organiques des plantes contiennent de l'azote, comme les acides aminés, les acides nucléiques, de nombreuses enzymes et les molécules de transfert d'énergie tels que la chlorophylle, l'ADP et l'ATP. L'azote est nécessaire à la production de sucres tels que ceux que l'on trouve dans les fruits mûrs et sucrés. Les plantes en croissance doivent avoir de l'azote pour former de nouvelles cellules, il est donc essentiel pour les plantes. Il est conservé sous forme de matières de réserves protéiques, principalement dans les graines.

L'azote est donc un élément fondamental pour le développement du végétal. Principal constituant de la chlorophylle et des protéines, il stimule la croissance des plantes. Un organisme suffisamment bien alimenté en azote arbore un feuillage large de couleur vert foncé et de belles tiges (Marschner 1995).

En cas de manque d'azote, la plante présente une croissance retardée, des tiges et des feuilles de petit format, les feuilles les plus anciennes qui jaunissent et qui sont sénescentes précocement, puis qui tombent (Marschner 1995). Les tiges peuvent parfois rougir. La floraison et la fructification sont également touchées (fruits petits, de qualité médiocre et mûrs précocement). En milieu agricole, il est possible de lutter contre les carences en azote en ajoutant des engrais riches en azote afin d'accroître la disponibilité de l'éléments. La quantité à apporter doit cependant être bien définie en amont car les excès de nutriments aboutissent généralement dans les eaux souterraines, pouvant conduire à une eutrophisation.

L'excès d'azote quant à lui va provoquer une couleur vert-foncé des feuilles, une prolifération de la partie végétative au détriment de la floraison, des parties ligneuses moins nombreuses et une fructification peu importante. Aussi l'excès d'azote et la forme d'azote apportée rendra la plante plus sensible aux maladies et ravageurs.

1.3.2. Phosphore

Le phosphore est un nutriment essentiel pour les animaux et les plantes, c'est le cinquième élément composant la matière vivante (Plassard et al. 2015). Il joue un rôle essentiel dans le développement cellulaire et est un composant clé des molécules qui stockent de l'énergie, telles que l'ATP (adénosine triphosphate), l'ADN et les lipides (Plassard et al. 2015). Une teneur insuffisante en phosphore dans le sol peut entraîner une diminution du rendement des cultures (Reddy and DeLaune 2008).

1.3.2.1. Les formes du phosphore dans le sol

Dans le sol, le phosphore est présent sous forme de complexes solubles ou insolubles et organiques ou inorganiques (Figure 15) (Mitsch and Gosselink 2015). Le phosphate (PO_4^{3-}) est

la forme la plus courante du phosphore (Morton and Edwards 2005). Dans les sols des régions tempérées, la forme inorganique (minérale, PO_4^{3-}) est la plus abondante (Scheiner 2005).

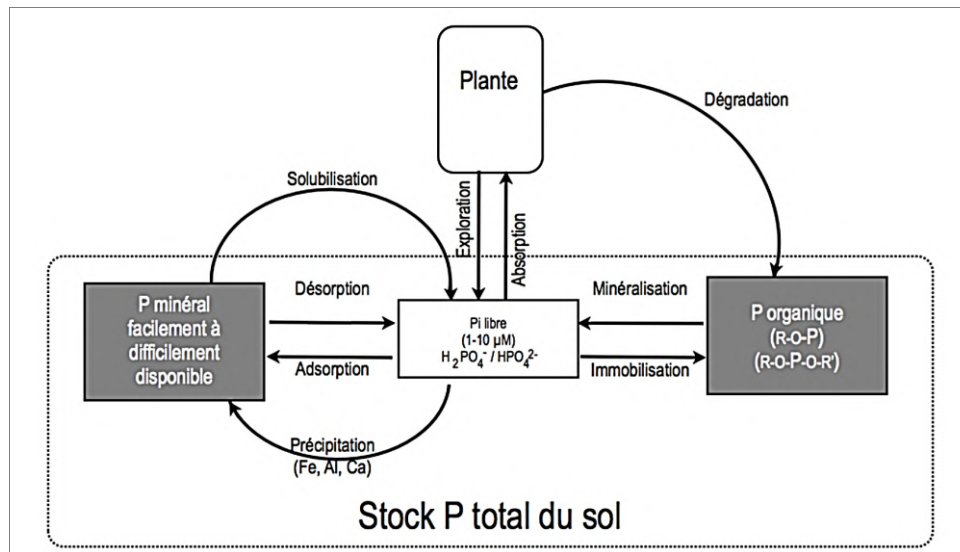


Figure 15 : Les différentes formes du phosphore dans le sol (d'après Plassard et al. (2015))

Le phosphore organique correspond à celui que l'on retrouve dans la matière organique fraîche et l'humus. Il existe un grand nombre de composés organiques renfermant du phosphore (Mengel and Kirkby 2001). Dans les sols cultivés la proportion de phosphore organique se situe aux alentours de 20% du phosphore total (Morel et al. 2013), tandis que dans les zones dotées d'une couverture végétale permanente naturelle (forêts et prairies), elle oscille entre 50 et 80% du phosphore total (Fardeau and Conesa 1994). Cette forme de phosphore est susceptible de devenir assimilable grâce à l'action des micro-organismes et à la minéralisation de l'humus (Figure 15) (Plassard et al. 2015).

Le phosphore inorganique est quant à lui inclus dans des minéraux comme les apatites, dans tous les composés d'oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium, ainsi que dans les phosphates tricalciques associés à un calcaire actif (très insolubles dans les milieux calcaires). Les minéraux phosphatés les plus répandus sont : la strengite (FePO_4), le variscite (AlPO_4), la vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) et l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$). L'altération de ces minéraux libère les ions phosphates.

Le degré d'oxydation de P dans les ions phosphates et les espèces hydrogénophosphates (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , et PO_4^{3-}) est de +V. Dans les environnements extrêmes, acides et fortement réduits, le phosphate peut être réduit en phosphine gazeuse, PH_3 (Devai and Delaune 1995; Morton and Edwards 2005). A l'exception de ce cas particulier, dans la plupart des conditions, les réactions avec les phosphates n'impliquent pas de transfert d'électrons. Le potentiel d'oxydo-réduction n'a alors pas d'effet direct sur la spéciation du phosphore inorganique dans la plupart des écosystèmes. Il a cependant un effet indirect sur la solubilité du phosphore de par l'affinité qu'il peut avoir avec l'aluminium dans les sols fortement acides,

le fer dans les sols acides, lui-même dépendant du potentiel rédox du sol (*partie 1.3.5 - p52*), et le calcium dans les sols alcalins.

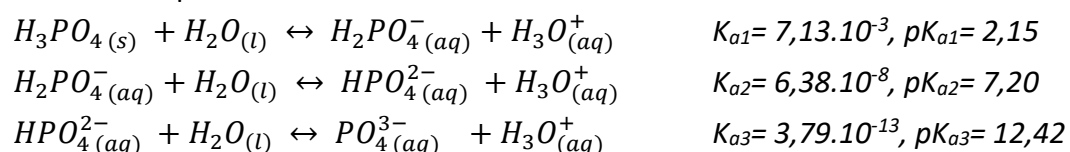
1.3.2.2. Biodisponibilité du phosphore

Les quantités biodisponibles de phosphore dans le sol sont généralement faibles, au regard des quantités totales de P, ce qui peut limiter la croissance des plantes. En effet, les racines des plantes prélèvent en priorité le phosphore présent en solution (Marschner 1995). Or le phosphore est fortement retenu par les constituants du sol. Il est peu mobile et en faible concentration dans la solution du sol (0,1-10 μM) (Hinsinger 2001), soit moins de 1% du phosphore total. La majorité du phosphore inorganique est liée à la phase solide du sol par des liaisons plus ou moins énergétiques ou, est constitutif des minéraux (Kruse et al. 2015). A l'interface solide-solution, de nombreux processus physico-chimiques (adsorption / desorption, précipitation / dissolution, diffusion) régulent la concentration des ions P en solution (Fardeau et al. 1991; Fardeau 1993; Hinsinger 2001; Plassard et al. 2015).

Le phosphore est principalement absorbé par les plantes sous forme d'ion dihydrogénophosphate H_2PO_4^- et accessoirement sous forme d'ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-} (Plassard et al. 2015). Contrairement à l'azote, le phosphore n'est pas transformé dans la plante. Il reste soit sous forme inorganique, soit il se lie à des substrats par phosphorylation ou enfin il se lie à un autre phosphate afin de former une liaison riche en énergie (notamment l'ATP). Au cours de la croissance de la plante, le phosphore migre des organes végétatifs vers les organes de réserve en s'accumulant dans les graines (Marschner 1995; Scheiner et al. 2000).

De nombreuses plantes ont besoin de plus de phosphore que ce qui est dissous dans le sol pour une croissance optimale. Afin de pallier au manque de phosphore disponible les plantes vont mettre en place divers processus via leur système racinaire, avec notamment la sécrétion d'exsudats au niveau des poils racinaires (Plassard et al. 2015), permettant de rendre une partie du phosphore immobilisé dans le sol en phosphore disponible. Cette activité représente néanmoins un coût énergétique important pour la plante (Husson 2013).

La spéciation des différentes espèces hydrogénophosphates en solution, dépend du pH et se caractérise par trois constantes d'acidité :



La fraction molaire de chaque espèce de phosphate varie ainsi avec le pH (Figure 16). En milieu extrêmement acide ($\text{pH} < 2$), l'espèce majoritaire est l'acide phosphorique (H_3PO_4), qui est un acide faible soluble dans l'eau. Dans la gamme de pH des sols acides ($\text{pH} 4$ à $6,5$), l'ion

hydrogénophosphate HPO_4^{2-} est la forme majoritaire. A pH 7,2, il y a approximativement les mêmes quantités de H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} . Dans les sols alcalins, HPO_4^{2-} est la forme prédominante. Lorsque le pH est supérieur à 12,5 c'est l'ion phosphate PO_4^{3-} qui prédomine.

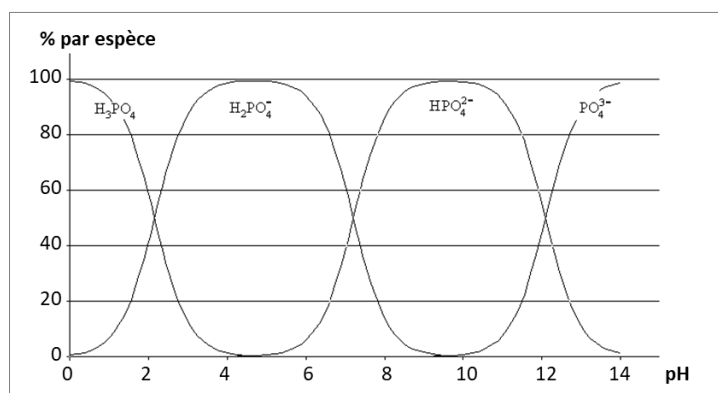


Figure 16 : Spéciation des phosphates en solution (exprimée en pourcentage de fraction molaire) en fonction du pH (d'après Hinsinger (2001))

La déprotonation et la protonation relatives des ions phosphates déterminent leur réactivité, en particulier avec le fer et l'aluminium dans des conditions acides et avec le calcium et le magnésium dans des conditions alcalines (Reddy and DeLaune 2008). En effet, dans des conditions de sol aérobies et acides, une partie du P inorganique est liée à des formes oxydées de fer, sous forme de phosphate ferrique (FePO_4) (strengite). Avec un changement des conditions du milieu, soit un sol anaérobie, les formes oxydées de Fe sont réduites en Fe (II) (*partie 1.3.5 - p52*). Ainsi le Fer (III) dans FePO_4 est réduit en Fe (II), et l'ion phosphate (PO_4^{3-}) est libéré (Reddy and DeLaune 2008).

La biodisponibilité du phosphore inorganique dans les sols, peut ainsi être classée en trois groupes (Fardeau et al. 1991; Fardeau 1993) :

- Phosphore facilement disponible : cette forme est présente dans l'eau interstitielle du sol.
- Phosphore lentement disponible : cette forme est le produit de réactions avec des composés de Fe, Al, Ca et Mg. Ces précipités chimiques sont lentement disponibles et leur solubilité est régulée par le pH et le potentiel redox.
- Phosphore disponible très lentement : Cette forme est présente dans des formes minérales discrètes telles que les phosphates de Fe, Al et Ca. Les précipités chimiques récemment formés se cristallisent lentement et leur stabilité augmente.

Deux principaux mécanismes sont mis en jeu dans le cas de la fixation du phosphore inorganique :

- L'Adsorption / Désorption : L'adsorption de phosphates sur des particules d'argile, l'humus et les hydroxydes de fer et d'aluminium (Figure 17)

- La précipitation / Solubilisation : La précipitation de phosphates insolubles avec du fer ferrique, du calcium et de l'aluminium dans des conditions aérobies (Reddy and DeLaune 2008).

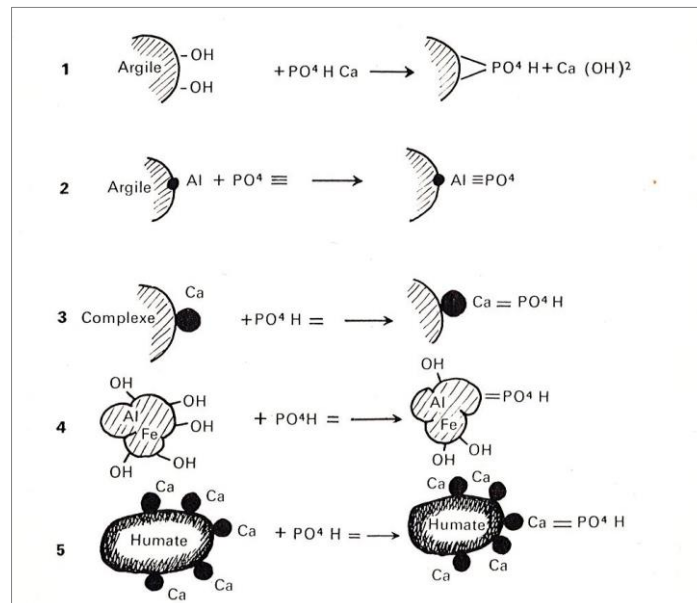


Figure 17 : Schématisation des principaux modes de fixation de l'ion phosphate : 1. Par échange des groupements OH des argiles ; 2. Par fixation sur l'ion Al en bordure des feuillettes d'argile ; 3. Sur les ions Ca du complexe ; 4. Sur les hydrates colloïdaux de fer et d'alumine ; 5. Sur l'humate de calcium à l'état de phosphate bicalcique (Gaucher 1968)

Les sorbants du sol, comme les oxydes de Fe et d'Al, incluent de nombreux composés qui ont des charges de surface variables (positive ou négative) (Hinsinger 2001). Leur charge de surface dépend du pH (Barrow 1987). Le point de charge nul (PCN) correspond au pH pour lequel la charge de surface est nulle. Pour un pH supérieur au PCN, la surface est chargée négativement alors que pour un pH inférieur au PCN, la surface est chargée positivement. Les oxydes de Fe et d'Al ayant un PCN compris entre 7 et 10 et le pH des sols étant le plus souvent inférieur à cette gamme de valeur de PCN, les oxydes de Fe et d'Al sont chargés positivement (Hinsinger 2001).

L'adsorption des ions phosphates augmente ainsi lorsque le pH diminue (Figure 18) (Sharpley and Moyer 2000).

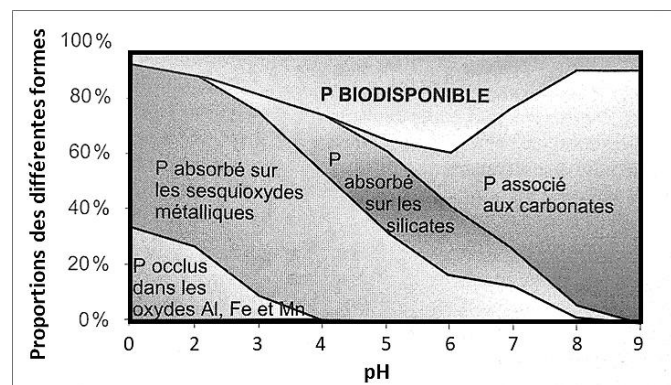


Figure 18 : Répartitions des différents états du phosphore en fonction du pH du sol (d'après Sharpley et Moyer (2000))

Ainsi la disponibilité du phosphore est maximale à pH 6. Une diminution ou une augmentation du pH entraînera une diminution de la disponibilité de P (Figure 18).

1.3.2.3. Les rôles physiologiques et agronomiques du phosphore

Le phosphore est présent dans toutes les cellules vivantes, y compris sous forme d'acides nucléiques (ADN et ARN), de membranes cellulaires phospholipidiques et de molécules pour le stockage et le transfert d'énergie (AtP). Le P stimule également la croissance précoce et la formation de racines, accélère la floraison et favorise la production et la taille des graines. Il est utilisé dans la synthèse des protéines (Marschner 1995).

Le manque de disponibilité de phosphates déclenche des carences chez les végétaux. Ainsi, une diminution de la croissance végétative et des altérations du développement (qui conduisent à des pertes de rendements) sont généralement considérées comme les symptômes de carence en phosphore (Marschner 1995).

Le phosphore doit être équilibré avec l'azote à la fois dans la plante et dans le sol. Dans le sol, P et N entrent en compétition. Parce que N est très mobile et que P est l'un des éléments nutritifs les moins mobiles, une disponibilité excessive de N peut entraîner une carence en P, même si le sol contient suffisamment de P pour la culture. Les symptômes de carence en phosphore chez les plantes entraînent une croissance lente, une coloration violacée sur le feuillage de certaines plantes et un mauvais développement des grains, des fruits ou des semences (Marschner 1995).

1.3.3. Soufre

Le soufre est un élément largement répandu et abondant à la surface de la terre. Le soufre fait partie des dix éléments les plus abondants dans les matériaux biologiques et est essentiel pour tous les organismes connus. Le soufre fait partie de deux acides aminés (cystéine et méthionine) incorporés dans des protéines.

Historiquement le soufre ne constituait pas un facteur limitant pour la croissance des cultures de par sa grande quantité présente dans les sols. Néanmoins, ce fait n'est plus valable de nos jours puisqu'au cours des deux dernières décennies, la carence en soufre (S) a été reconnue comme une contrainte pour la production agricole dans le monde entier (Schonhof et al. 2007; Mascagni et al. 2008).

1.3.3.1. Les formes du soufre dans le sol

Dans les sols, le S existe sous forme inorganique et organique. Le sulfate (SO_4^{2-}) est la seule forme assimilable par les plantes mais il ne constitue que 5% du S total du sol (Scherer 2009). Le S organique est la principale fraction de S dans les sols (Chapman 2001; Solomon et

al. 2001; Yang et al. 2007). Il représente 95% à 98% du S total du sol (Ghani et al. 1993; Kertesz and Mirleau 2004). Les composés organiques du S se retrouvent dans les micro-organismes, les plantes et les animaux (Marschner 1995). Le soufre lié au carbone est un des composant les plus stables de la fraction organique du sol (Scherer 2009).

Dans les sols, le soufre subit un cycle continu entre les formes inorganiques et organiques (Figure 19).

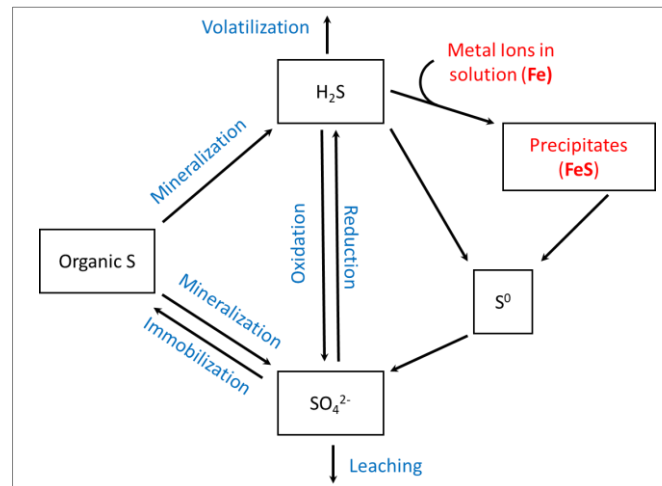


Figure 19 : Le cycle simplifié du soufre (modifié de Edwards (1998) et Mengel and Kirkby (2001))

Les processus de cyclage du soufre sont analogues aux processus de cyclage de l'azote. Le soufre et l'azote font partie intégrante de la matière organique et sont couplés de nombreuses manières. Lors de la décomposition de la matière organique, le soufre et l'azote organiques sont minéralisés en sulfite et en ammonium, respectivement. Comme pour l'azote, l'ensemble des transformations du soufre (Figure 19) mettent en jeu l'activité microbologique du sol.

1.3.3.2. Le soufre et le potentiel d'oxydoréduction du sol

Le soufre est directement impacté par le potentiel rédox du sol (Reddy and DeLaune 2008). Il existe de nombreux composés du soufre dans le sol sous formes gazeuses, solubles et solides avec des degrés d'oxydation différents compris entre +VI et -II. Les formes générales de soufre inorganique dans l'environnement appartiennent à trois grandes catégories :

- Soufre inorganique oxydé : sulfate (SO_4^{2-}), sulfite (SO_3^{2-}) et thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)
- Soufre inorganique réduit : soufre et sulfures élémentaires
- Composés soufrés gazeux et liquides : SO_2 , H_2S , DMSO (diméthylsulfoxyde) et DMS (diméthylsulfure)

Les degrés d'oxydation du soufre les plus courants dans les zones humides sont -II thiol (R-SH) et sulfure (S^{2-}), 0 soufre élémentaire (S) et +VI sulfates (SO_4^{2-}) (Tableau 3). Plusieurs autres degrés d'oxydation sont possibles car le soufre peut remplacer l'oxygène dans les anions et former des anions divalents constitués de groupes de deux atomes de soufre ou plus, tels que le thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) dans lequel le soufre a une valence de +II.

Tableau 3 : Les différentes formes du soufre et leur degré d'oxydation (Reddy and DeLaune 2008)

Nom	Formule	Degré d'Oxydation
Sulfate	SO_4^{2-}	+ VI
Dithionate	$S_2O_6^{2-}$	+ V
Sulfite	SO_3^{2-}	+ IV
Disulfite	$S_2O_5^{2-}$	+ IV
Dithionite	$S_2O_4^{2-}$	+ III
Thiosulfate	$S_2O_3^{2-}$	+ II
soufre élémentaire	S	0
Sulfure	S^{2-}	- II
soufre Organique (R-SH)	S^{2-}	- II

Les principales étapes du cycle du soufre sont (Figure 19) :

- La minéralisation du soufre organique en sulfure d'hydrogène (H_2S).
- L'oxydation du sulfure, du soufre élémentaire (S) et de ses composés connexes en sulfates (SO_4^{2-}) (Figure 20a).
- La réduction des sulfates en sulfures (S^{2-}) (Figure 20a).
- L'immobilisation microbienne des composés soufrés et leur incorporation dans une forme organique du soufre.

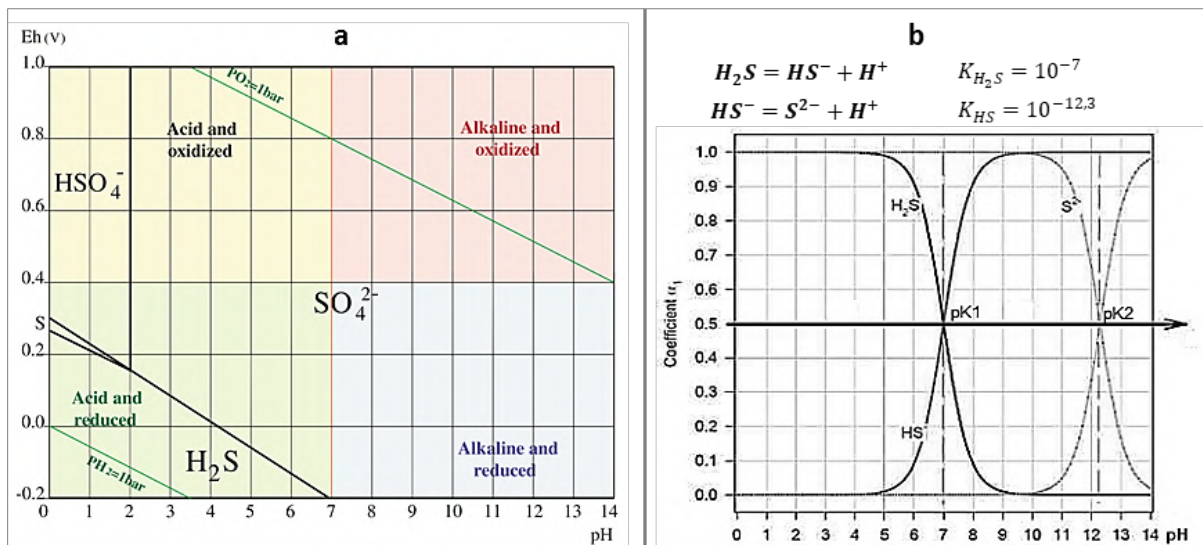


Figure 20 : Le couple Eh/pH et le soufre. (a) Diagramme de Pourbaix du soufre dans une solution de $100 \mu M$ de SO_4^{2-} à $25^\circ C$ (Husson 2013) (b) Effet du pH sur la spéciation des sulfures (Reddy and DeLaune 2008)

Le seul ion important contenant du soufre dans une solution oxydante est SO_4^{2-} . En milieu réduit (conditions anaérobies) le soufre peut être sous deux états en fonction du pH du sol : H_2S si le pH est inférieur à 7 et HS^- si le pH est supérieur à 7 (Figure 20b).

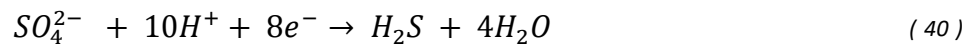
1.3.3.2.1. Réduction du soufre

Absorbé par les organismes sous la forme de sulfate, le soufre est ensuite réduit. En effet, les organismes ne peuvent utiliser le sulfate qu'après réduction sous une forme directement utilisable par le métabolisme cellulaire. Il s'agit d'une réduction anabolique du soufre, se produisant en milieu aérobie au sein des organismes.

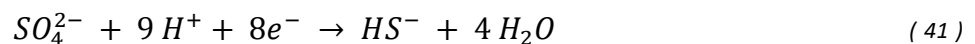
Dans le cas de la respiration microbienne dans le sol en milieu anaérobie les ions sulfates font office d'accepteur d'électrons dans le cadre de processus cataboliques microbiens. Les anaérobies obligatoires utilisent des composés soufrés inorganiques tels que le sulfate et le soufre élémentaire comme accepteurs d'électrons. La réduction des sulfates se produit alors lorsqu'un sol présente un potentiel redox compris entre 0 et -200 mV/ENH. Les organismes responsables de cette réduction catabolique sont des bactéries appelées sulfato-réductrices. Ce sont principalement des eubactéries gram négatif (*Desulfovibrio* spp., *Desulfobacter* spp., *Desulfococcus* spp.).

La réduction du sulfate en sulfure implique le transfert de 8 électrons. Lors de cette réduction l'accepteur d'électrons est le sulfate SO_4^{2-} . Le donneur d'électrons est la matière organique. Les produits réduits obtenus diffèrent selon le pH du milieu. Les demi-réactions ainsi que l'expression des potentiels associés aux différentes formes réduites du soufre (H_2S , HS^- , S^{2-}) sont données en [ANNEXE 2](#). Les réactions bilan en fonction du pH du sol sont les suivantes (Reddy and DeLaune 2008):

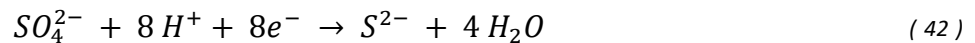
Lorsque pH < 7 :



Lorsque 7 < pH < 12,3 :



Lorsque pH > 12,3 :



Thermodynamiquement, la réduction du sulfate en sulfure demande des besoins énergétiques élevés. La réduction des sulfates représente moins de 15% du rendement énergétique en conditions aérobies, ce qui en fait un accepteur d'électrons très inefficace.

Les vitesses de réaction dépendent principalement de l'interaction entre plusieurs facteurs à savoir (Reddy and DeLaune 2008) :

- La présence (ou non) d'accepteur d'électrons avec des potentiels de réduction plus élevés : La présence de nitrates ou de formes oxydées de fer et de manganèse, qui sont réduits à des potentiels supérieurs que celui du soufre tend à retarder la réduction des sulfates. Il a notamment été montré que l'oxy-hydroxyde de fer (III) amorphe inhibait la réduction des sulfates de 86 à 100% (Lovley and Phillips 1987).
- Des conditions anaérobies nécessaires aux populations microbiennes sulfato-réductrices
- La présence de sulfates
- La disponibilité de la matière organique
- Des température adéquates : Un impact significatif des saisons et de la température sur la réduction du sulfate, avec des taux élevés pendant l'été et des taux faibles en hiver a notamment été mis en avant (DeLaune et al. 2002)

- La présence de populations microbiennes adaptées : taille et densité de la population bactérienne

Dans le cas des sols saturés contenant également du fer réduit (Fe^{2+}), les sulfures peuvent se combiner avec le fer pour former des sulfures de fer ferreux (FeS) insolubles selon la réaction (Bouet and Brenet 1963; Marschner 1995) :

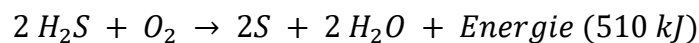


Le sulfure de fer ferreux donne la couleur noire caractéristique de nombreux sols de zones humides anaérobies. L'une de ses formes minérales courantes est la pyrite, FeS_2 , la forme de soufre que l'on trouve couramment dans les gisements de charbon.

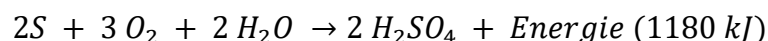
1.3.3.2.2. Oxydation du soufre

Les composés soufrés réduits peuvent être oxydés à la fois par des processus biotiques et abiotiques. Ainsi dans un sol aéré et en présence d'oxygène, H_2S (ou HS^- ou S^{2-} selon les cas) est oxydé en SO_4^{2-} dans le sens inverse de la réduction (équations 40, 41 et 42) (Figure 20a).

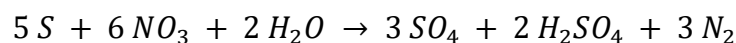
En milieu anaérobie l'oxydation du sulfure peut cependant également se produire, catalysée par des bactéries soufrées telles que *Beggiatoa* et *Thiothrix* (Marschner 1995). Les composés soufrés réduits utilisés par ces bactéries en tant que donneurs d'électrons comprennent les sulfures, thiosulfates, thiocyanates, soufre élémentaire et tétrathionate. Les sulfures peuvent ainsi être oxydés par des populations de microorganismes chimiotrophes et photosynthétiques en soufre élémentaire et en sulfates dans les zones aérobies de certains sols, en présence d'oxygène (Le détail des demi-réactions est disponible en [ANNEXE 2](#)) (Marschner 1995) :



Ces mêmes bactéries peuvent également oxyder S en H_2SO_4 . Le soufre élémentaire est aussi oxydé par les bactérie chimiotrophes du genre *Thiobacillus* (Le détail des demi-réactions est disponible en [ANNEXE 2](#)) (Marschner 1995) :



Dans des conditions anaérobies, le nitrate peut également être utilisé comme accepteur d'électrons terminal dans l'oxydation des sulfures d'hydrogène. C'est par exemple le cas de *Thiobacillus denitrificans* qui oxyde le soufre élémentaire en présence de nitrate dans des conditions anaérobies :



1.3.3.3. Biodisponibilité du soufre

La fraction de soufre disponible dans le sol pour les plantes (SO_4^{2-}) comprend le sulfate inorganique facilement soluble, le sulfate adsorbé, et la partie du soufre organique qui est minéralisée pendant la période de croissance des plantes. Bien que les fractions de soufre inorganique puissent être évaluées à l'aide d'extractants chimiques, aucune procédure simple

et rapide satisfaisante n'a été proposée pour la fraction disponible de composés soufrés organiques (Marschner 1995).

De façon bien moins importante que pour le phosphore, les sulfates peuvent être fixés par le sol via des processus d'adsorption. Ces processus sont notamment contrôlés par la concentration de SO_4^{2-} dans la solution de sol, le pH du sol, le caractère des surfaces colloïdales ainsi que la présence d'autres anions compétitifs en solution (Chao et al. 1962).

L'adsorption de SO_4^{2-} est plus marquée lorsque le pH du sol est < 6.5 (Prietzl 2001). Le maximum est atteint lorsque le pH est égal à 3 et diminue rapidement à mesure que le pH augmente (Scott and Anderson 1976). Pour un pH $> 6,5$, l'adsorption est négligeable et la plus grande partie du SO_4^{2-} se trouve dans la solution du sol (Curtin and Syers 1990).

Les sulfates peuvent également être adsorbés par des particules qui ont des charges de surface variables (positive ou négative), comme par exemple des hydroxydes de Fe et d'Al qui peuvent constituer des revêtements sur des minéraux argileux ou des oxydes libres, de la même manière que pour les phosphates (Tabatabai et al. 1986).

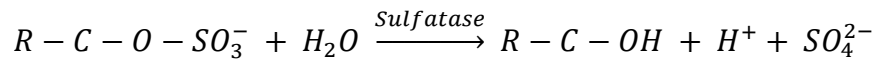
L'adsorption des sulfates est également concurrencée par celle des autres anions comme les phosphates, les nitrates ou les chlorures (Tisdale et al. 1993). Parce que le SO_4^{2-} adsorbé est maintenu beaucoup moins fortement que les phosphates adsorbés, l'augmentation de la concentration en P augmente la disponibilité de SO_4^{2-} (Tabatabai et al. 1986). Les anions organiques peuvent également entrer en concurrence avec le SO_4^{2-} sur les sites d'adsorption (Kaiser and Zech 1996) et ainsi réduire la quantité et le taux d'adsorption de SO_4^{2-} (Courchesne and Landry 1994).

Les sulfates ne sont cependant que faiblement retenus par le sol et des cas de pertes de soufre par lixiviation sont couramment observés. Les pertes par lixiviation dépendent alors principalement de la capacité du sol à retenir les ions sulfates. Elles sont plus faibles dans les sols à texture fine que dans les sols à texture grossière, notamment en raison des effets combinés d'un débit d'eau plus faible et d'une capacité de rétention du soufre plus élevée dans les premiers (Barrow 1975; Gregg and Goh 1978). Il est néanmoins difficile de quantifier les pertes par lixiviation en raison de la variation des facteurs qui les influencent (Edwards 1998). Ainsi en règle générale les composés organiques du soufre sont en grande partie immobiles alors le soufre inorganique et notamment le sulfate (SO_4^{2-}) est très mobile (Scherer 2009).

La concentration des sulfates dans la solution de sol varie en permanence et à tout moment en fonction de l'équilibre entre 4 leviers principaux : les conditions rédox du milieu, l'absorption par les plantes, la minéralisation et l'immobilisation (McLaren and Cameron 1996). L'augmentation de la concentration de SO_4^{2-} dans la couche supérieure du sol est principalement due à la minéralisation du S provenant de la matière organique du sol (Scherer 2009). La concentration de SO_4^{2-} dans la solution de sol est généralement moindre en hiver ainsi qu'au printemps en raison du faible taux de minéralisation (Ghani et al. 1990; Castellano and Dick 1991).

La minéralisation et l'immobilisation vers des formes organiques du soufre se produisent simultanément dans les sols (Eriksen et al. 1995). Ce sont des processus à médiation microbienne (Ghani et al. 1992). La minéralisation du soufre organique est un processus induit par de nombreux microorganismes hétérotrophes dans des conditions aérobies et anaérobies et produit des formes de soufre disponible pour les plantes (Kertesz and Mirleau 2004).

La minéralisation biochimique est l'hydrolyse d'esters de sulfates par des enzymes appelées sulfatases (Scherer 2009). Ces enzymes hydrolysent les esters de sulfates lorsque la demande microbienne en soufre ne peut pas être couverte par le soufre inorganique du sol :



Une sulfatase bien connue est l'arylsulfate sulfohydrolase (Scherer 2009).

L'activité des sulfatases est contrôlée par l'apport de soufre aux microorganismes du sol (Scherer 2009). Des faibles concentrations de soufre inorganique vont notamment inciter les microorganismes du sol à produire des sulfatases alors que des quantités importantes de soufre inorganique provoqueront la diminution de production de sulfatase. L'activité de la sulfatase est rétro-inhibée par le soufre inorganique du sol (Prietzl 2001) et est corrélée à la teneur en carbone organique du sol. Au fur et à mesure que la matière organique dans le sol diminue, l'activité de cette enzyme décroît également (Melero et al. 2008). Exprimés en pourcentage de soufre organique total, les quantités cumulées de soufre minéralisé peuvent varier de 3,5% à 34,9% (Scherer 2009).

Les plantes peuvent également influencer la dynamique du soufre dans le sol de par leur impact direct sur la densité microbienne dans la rhizosphère et de fait sur la sécrétion de sulfatases (Scherer 2009).

1.3.3.4. Les rôles physiologiques et agronomiques du soufre

Dans la plante, le soufre a des rôles multiples. Il est présent dans la composition de trois acides aminés (la cystéine, la cystine et la méthionine) et donc dans de nombreuses protéines, il compose les molécules organiques volatiles et aromatiques. C'est un des composants de différentes enzymes et il est présent dans la synthèse des vitamines.

Les symptômes de carence en soufre chez les plantes se caractérisent par :

- Des jeunes feuilles pâles, de couleur vert pâle à jaunâtre, avec parfois des veines plus claires que les tissus environnants. Dans certaines plantes, des tissus plus âgés peuvent également être touchés.
- Des plantes petites et effilées
- Un taux de croissance lent et une maturité retardée

Les effets négatifs des sulfures sur les plantes supérieures sont :

- La toxicité directe du sulfure libre au contact des racines des plantes
- La disponibilité réduite du soufre pour la croissance des plantes en raison de la précipitation avec des métaux (FeS...)
- Une immobilisation du zinc et du cuivre par précipitation des sulfures peut également être constatée.

1.3.4. Cations Alcalins ou alcalino-terreux : Potassium, Magnésium, Calcium

Le calcium (Ca) et le magnésium (Mg) sont regroupés avec le potassium (K). Ce sont des macroéléments nécessaires à la croissance des végétaux qui les assimilent sous la forme cationique : K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Les plantes absorbent le potassium en plus grande quantité que tout autre élément minéral, à l'exception de l'azote et dans certains cas du calcium (Haby et al. 1990). Parmi les éléments nutritifs majeurs, K est généralement le plus abondant dans les sols (Reitemeier 1951). Le caractère essentiel de K pour la croissance des plantes est connu depuis les travaux de von Liebig publiés en 1840 (Sparks 2001). Le potassium intervient notamment dans la formation de protéines, la photosynthèse, la qualité des fruits et la réduction des maladies. Il constitue le cation le plus abondant dans les cellules végétales. Il remplit plusieurs fonctions importantes au sein des plantes, dont notamment l'équilibrage des charges, l'activation des enzymes et le contrôle des stomates (Morgan and Connolly 2013). K est également impliqué dans l'ajustement osmotique qui joue un rôle fondamental dans la croissance des plantes, notamment dans ses réponses au stress hydrique. L'ajustement osmotique est ainsi réalisé par les quantités de potassium prélevé par la plante (Osakabe et al. 2013). Les carences en potassium ont un certain nombre de symptômes. Ces derniers sont entre autres le brunissement et le jaunissement (chlorose) des feuilles, ainsi qu'une réduction de la croissance et de la fertilité.

Le calcium participe à la constitution des parois cellulaires des plantes en les rigidifiant. Il contribue à la réduction du nitrate en ammonium dans les feuilles et il aide à la croissance des jeunes racines en synergie avec les autres éléments. Contrairement au potassium, le calcium est moins mobile dans la plante. Le calcium est normalement très abondant dans le sol.

Le calcium a également un effet positif sur les propriétés du sol en assurant un lien fort entre les particules, au sein des agrégats. Ce nutriment améliore la structure du sol, augmentant ainsi la pénétration de l'eau en fournissant ainsi un environnement de sol plus favorable à la croissance des racines des plantes et des microorganismes du sol.

La concentration en calcium sous une forme utilisable par les plantes (Ca^{2+}) peut varier de 300 à 500 ppm dans les sols acides à plus de 7 000 ppm dans les sols très calcaires. Même pour les plus faibles concentrations de calcium dans le sol, il y a suffisamment de Ca^{2+} pour la croissance des cultures. Lorsque les concentrations de Calcium sont trop élevées, le Ca^{2+} libre réagit avec le phosphate pour former du phosphate de calcium insoluble.

Le magnésium joue un important rôle lié à la production d'énergie dans les plantes. C'est un des composants de la chlorophylle (chlorophylle de magnésium) (Rehm et al. 1994). Il est donc essentiel pour la photosynthèse. Cela explique notamment le fait que les plantes déficientes en Mg ont dans la plupart des cas une couleur vert clair.

Les formes disponibles de K, Ca, Mg, sont leurs formes cationiques. Ces cations sont sous formes d'ions libres dans la solution du sol, mais surtout adsorbés sur des sites d'échange (Sparks and Huang 1985). K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} étant fortement attirés par les charges électriques négatives présentes sur les particules d'argile et de la matière organique, ils sont étroitement associés à celles-ci.

Quatre réservoirs de potassium, calcium et magnésium ont été identifiés et présentent une mobilité décroissante (Figure 21) :

- Les cations de la solution du sol
- Les cations adsorbés à la surface des particules d'argile et d'humus
- Les cations présents dans les feuillets des argiles
- Les cations présents dans la roche

Le réservoir des cations de la solution du sol et le réservoir des cations adsorbés à la surface des particules d'argile et d'humus sont les deux réservoirs contenant du potassium, du calcium et du magnésium rapidement disponible pour les plantes. Les cations absorbés dans les feuillets d'argile sont quant à eux peu échangeables.

Il existe des réactions d'équilibre et de cinétiques entre les 4 réservoirs (Figure 21) qui affectent directement les quantités de cations présents dans la solution du sol, et donc facilement disponibles pour les plantes (Sparks and Huang 1985; Sparks 2001; Sparks 2003). Il a été démontré que l'augmentation de la température augmentait également le taux de libération de ces cations (White and Brantley 2018).

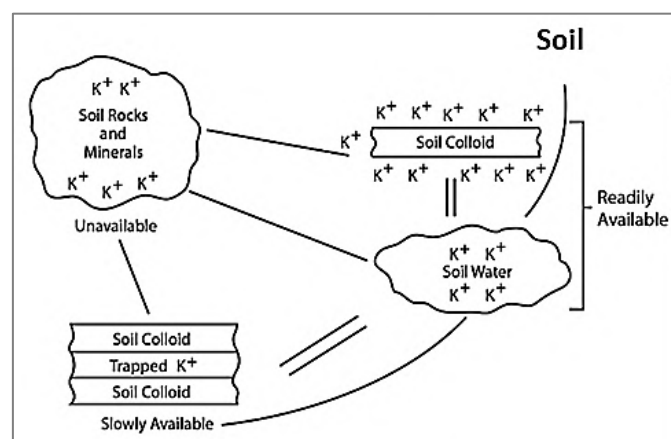


Figure 21 : Les réservoirs du potassium dans le sol (modifié de Mengel et Kirkby (2011))

98% du potassium est présent dans la roche ou lié à des feuillets d'argiles, alors que 2% est en solution du sol et en phases échangeables (Bertsch and Thomas 1985).

Les roches sédimentaires carbonatées constituent le plus grand réservoir de calcium. Selon la granulométrie des particules calcaires des sols, le calcaire est décrit comme étant « actif » (< 20 μ m) ou « inactif » (> 20 μ m). Alors que le premier présente une forte solubilité, le deuxième, par contre, interagit peu avec la solution du sol, à l'échelle d'un cycle de culture. Les carbonates de calcium ($CaCO_3$) ainsi mis en solution représentent un réservoir important

de sels qui tamponnent l'acidité des sols par la formation d'ions bicarbonates ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) très soluble.

Le calcaire actif est également sous la forme de carbonates mais à l'état de fines particules ce qui le rend beaucoup plus dégradables par les acides humiques, l'acide carbonique (H_2CO_3^-) et les acides excrétés par les plantes.

Globalement, parmi les minéraux magnésiens, les sulfates de magnésium sont les plus altérables suivit des carbonates.

Le magnésium échangeable sous forme de Mg^{2+} provient soit de la dissolution des carbonates magnésiens soit de l'hydrolyse des minéraux silicatés formant des argiles de type chlorite.

1.3.5. Fer

Si le fer est un oligo-élément pour les organismes vivants, c'est un élément majeur en géoscience. Fe est, de très loin, l'oligo-élément le plus abondant dans les sols. Quatrième élément en poids de l'écorce terrestre (environ 5%), il vient juste après l'oxygène, le silicium et l'aluminium. Il peut être présent dans les sols à des concentrations comprises entre 7 000 et 50 000 ppm (Fageria et al. 2002). Son abondance et sa sensibilité aux variations rédox en font un indicateur, ou trait pédologique, utilisé pour l'identification de conditions anaérobies (Vizier 2008) temporaires (sols rédoxiques) ou permanentes (sols réductiques).

1.3.5.1. Les formes du fer dans le sol

Dans le sol le fer est majoritairement présent sous trois formes : le « fer silicate », le « fer oxyde » et le « fer amorphe ». Le terme « fer libre », est souvent utilisé pour désigner le fer qui n'est pas lié dans la structure d'un réseau silicaté (minéraux primaires ou argiles), le « fer libre » regroupe ainsi le fer oxyde et le fer amorphe (Gavalda 2001).

Le « fer silicate », quelques fois appelé « fer substitué », concerne les minéraux dans lesquels les atomes de fer sont liés à des atomes de silicium (généralement par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène), au sein d'un réseau cristallin (Gavalda 2001). Ces minéraux peuvent être soit des minéraux constitutifs des roches (minéraux primaires), soit des minéraux secondaires (argiles ferrifères) provenant de la décomposition des minéraux primaires qui est le résultat de réactions d'hydrolyse et d'oxydation avec l'eau et l'air. La plus grande partie du fer libéré par cette altération est précipitée sous forme d'oxydes et d'hydroxydes.

Les « oxydes de fer », désignent à la fois les oxydes et les hydroxydes de fer, c'est ce qui est sous-entendu dans toute la partie ci-dessous. La principale caractéristique de cette catégorie est que le fer est présent sous forme cristallisée. Le réseau élémentaire des oxydes de fer contient des atomes de fer liés à des atomes d'oxygène et/ou des groupements oxyhydryles OH (Gavalda 2001). L'altération des minéraux primaires libère du Fe qui s'oxyde et précipite en grande partie sous forme d'oxydes et d'hydroxydes de Fe (III).

Les principaux oxydes et hydroxydes de fer rencontrés dans les sols sont (Krauskopf 1972) : l'Hématite (α -Fe₂O₃), la Maghemite (γ -Fe₂O₃), la Magnetite (Fe₃O₄), la Ferrihydrite (Fe₂O₃.nH₂O), la Goethite (α -FeOOH) et la Lépidocrocite (γ -FeOOH) (Tableau 4). L'hématite et la goethite sont les oxydes de fer les plus couramment rencontrés. Parmi les divers oxydes de Fe (III) identifiés dans les sols, la forme la plus stable est la goethite (Gotoh and Patrick 1974). D'autres formes de fer peuvent également s'ajouter à ces minéraux en fonction des conditions locales, dans des conditions de roche-mère ou de pédogenèse très particulières. Il s'agit notamment des sulfures (pyrite : FeS₂), des phosphates (vivianite : Fe₃(PO₄)₂ 8H₂O) et des carbonates (sidérite : FeCO₃) (Krauskopf 1972).

En plus de ces 3 minéraux, Bourrié et al. (1999) et Trollard et al. (1996) ont également mis en évidence l'existence d'un hydroxyde mixte de Fe²⁺/Fe³⁺ (appelé rouille verte ou fougérite) qui contrôlerait la solubilité du fer dans des sols hydromorphes de Bretagne.

Selon Gavalda (2001), la goethite et la magnétite sont les principales formes identifiées dans les boubènes du sud-ouest de la France (sol utilisé dans le cadre de ces travaux de recherche) (Hubschman 1975; Truphème-Maisonnavé 2000)

Lors de leur formation dans les sols, les oxydes de fer sont susceptibles de renfermer dans leur réseau cristallin des éléments traces. Les éléments pouvant co-précipiter avec les oxydes de fer sont le manganèse, le vanadium, le nickel, cuivre, le zinc et le molybdène (Alloway 1995).

Le point de charge nulle des oxydes de fer est atteint pour des pH compris entre 7,6 et 8,9 (Gavalda 2001). Ainsi, dans les sols dont le pH est inférieur à 7,5 les oxydes de fer portent des charges positives. Ces derniers vont alors interagir avec les anions du milieu (phosphate, molybdate...) (Gavalda 2001).

Tableau 4 : Principaux oxydes et hydroxydes de fer identifiés dans les sols (Gavalda 2001)

Minéral	Formule	Abondance	Conditions de formation
Hématite	α Fe ₂ O ₃	++	Couleur : rouge. Se forme surtout en climats chauds et à saisons contrastées (saisons sèches). Résulte d'une cristallisation rapide en milieu non ou peu acide, pauvre en matière organique et aéré.
Maghemite	γ Fe ₂ O ₃	+	Se rencontre dans les sols très altérés des régions tropicales, parfois en grandes quantités en association avec l'hématite, la magnétite ou la goethite. Se forme sur roche mère magmatique basique.
Magnétite	Fe ₃ O ₄	+	Le plus souvent minéral hérité de la roche mère. Fréquemment associée à la maghemite.
Ferrihydrite	Fe ₂ O ₃ .nH ₂ O	+	Forme commune transitoire et instable. Minéral précurseur de l'hématite en climat chaud et de la goethite en climat humide. Se rencontre dans les podzols et les sols hydromorphes. Rôle important de la matière organique dans la formation de ce minéral.
Goethite	α FeOOH	++	Couleur : jaune-brun, ocre. Minéral ubiquiste. Se forme en conditions de pédoclimat peu contrastées. Résulte d'une cristallisation progressive en présence de matière organique et en milieu acide.
Lépidocrocite	γ FeOOH	+	Minéral commun dans les sols mal drainés des régions tempérées humides. Sa formation est favorisée en condition acide, à basse température et en l'absence de Fe ³⁺ . Résulte de la précipitation de Fe ²⁺ dans la zone de battement de nappes phréatiques. Typique des sols hydromorphes. Peut se transformer lentement en goethite.

Le « fer amorphe », la dernière catégorie de fer, concerne les produits ferrugineux dans lesquels il n'est pas possible d'y déceler des caractères cristallins avec les techniques classiques (diffraction X notamment). Ce fer amorphe est issu de l'altération des minéraux constituant les deux autres formes de fer, le fer silicate et le fer oxyde. Suivant l'importance que tient la matière organique au cours de l'altération de ces minéraux, il est possible de distinguer le fer amorphe organique du fer amorphe minéral. Le fer amorphe est présent dans le sol sous la forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (amorphe).

1.3.5.2. Biodisponibilité, solubilité et accessibilité du fer

Bien que le fer soit abondant dans le sol, il est souvent limitant pour la croissance des plantes en raison du fait qu'il a tendance à former des complexes insolubles de Fe (III) dans les conditions aérobies à pH neutre à basique (Guerinot and Yi 1994). Les végétaux absorbent préférentiellement le fer sous forme Fe^{2+} .

Le fer peut être présent dans le sol sous deux états d'oxydation, Fe (II) et Fe (III). La forme majoritaire est la forme ferrique, Fe^{3+} , forme insoluble dans la gamme des pH des sols présente notamment sous forme d'oxydes de fer. La forme réduite, Fe (II), se rencontre surtout dans les sols saturés, en conditions anaérobie. Dans de telles conditions Fe (II) est alors principalement présent sous forme cationique Fe^{2+} , forme soluble, et se retrouve dans la solution du sol ou adsorbé dans le sol.

Comme mis en avant par Lindsay (1982) un très grand nombre de réactions d'équilibre du fer sont mises jeu dans le sol. Certaines ont un impact sur la solubilité du fer et de ses complexes dans les sols. C'est particulièrement le cas des réactions d'oxydoréduction du fer engendrant un changement d'état entre des formes insolubles et des formes solubles du fer, impactant directement la disponibilité de l'élément pour les plantes. C'est ainsi que des plantes comme le riz, cultivées dans des sols saturés, profitent de l'augmentation de la disponibilité du fer. A contrario une trop grande disponibilité du fer peut être néfaste pour la plante et des cas de toxicité peuvent apparaître. Lindsay (1979) a résumé l'ensemble de ces réactions dans un tableau bilan reporté en [ANNEXE 3](#).

Dans des sols nettement acides, le fer est notamment connu pour interagir avec les phosphates présents dans la solution du sol pour former des phosphates de fer. Lorsque le pH des sols est inférieur à 5, les phosphates de fer ainsi formés sont très peu solubles, engendrant alors une faible disponibilité du P dans les sols (Troeh 2005).

Dans la suite de ce paragraphe, les principaux phénomènes régissant la solubilité du fer dans le sol sont passés en revue.

1.3.5.2.1. Solubilité des oxydes de fer (III) dans le sol

La dissolution et la précipitation des oxydes de fer sont le principal facteur contrôlant la solubilité du fer dans les sols aérés (Lindsay and Schwab 1982). La solubilité des oxydes de Fe (III) couramment rencontrés dans les sols a été reportée et tracées par Lindsay (1979) (Figure 22). Les équations utilisées pour le tracé des droites sont mentionnées en ANNEXE 3.

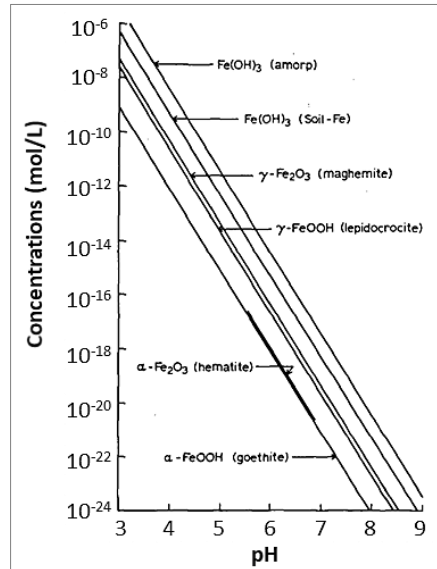
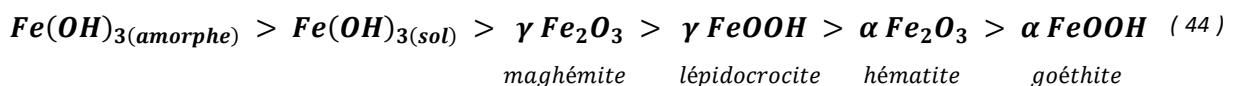


Figure 22 : Concentration de Fe³⁺ en équilibre avec plusieurs oxydes de fer (d'après Lindsay et Schwab (1982))

Ainsi l'activité de Fe³⁺, maintenue par ces oxydes de fer est fortement dépendante du pH (Figure 22). Elle est divisée par 1 000 à chaque augmentation de pH et est abaissée à des niveaux inférieurs à 10⁻²⁰ M lorsque le pH s'élève au-dessus de 7,5. Cela explique notamment l'apparition de carences en fer chez les plantes principalement dans les sols alcalins plutôt que sur les sols acides.

La solubilité des oxydes décroît depuis les formes amorphes jusqu'à la goéthite selon l'ordre :



L'activité de Fe³⁺ maintenue par Fe(OH)_{3(amorphe)} est 3 631 fois supérieure à celle maintenue par α-FeOOH (goéthite) (Figure 22).

La présence d'oxydes de fer cristallins dans les sols ne garantit pas que la solubilité du fer soit contrôlée par eux. Seule la forme la plus facilement soluble contenu dans le milieu fixe la solubilité du fer.

Norvell et Lindsay (1982) ont notamment montré que la solubilité du fer dans les sols aérés tend à se rapprocher de celle de Fe(OH)_{3(sol)}. Ils ont constaté que lorsque des sels de Fe³⁺ solubles étaient ajoutés aux sols, Fe³⁺ précipitait facilement. Au bout de quelques heures, sa solubilité approchait celle de Fe(OH)_{3(amorphe)} puis au bout de quelques jours elle diminuait

Ainsi, dans le cas où la solubilité de Fe (III) est fixée par la dissociation de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{sol})$, la solubilité minimale du fer est atteinte dans la plage de pH comprise entre 7,4 et 8,5 et est fixée à $10^{-10,4}$ M (Figure 23) (Lindsay and Schwab 1982). Ces pH correspondent là aussi à la plage de pH des sols calcaires dans lesquels la plupart des carences en fer se produisent.

Les espèces d'hydrolyse sont importantes dans les sols car elles augmentent la quantité de fer soluble et donc de fer disponible pour la plante. Dans le cas d'éléments nutritifs insolubles tels que le fer, le transport du fer de la matrice du sol vers les racines des plantes est généralement l'étape limitant l'accès aux éléments nutritifs.

1.3.5.2.3. Le fer et le potentiel d'oxydoréduction du sol

Le changement chimique le plus important qui se produit quand un sol est submergé est la réduction du fer et l'augmentation de sa solubilité qui en découle.

L'abondance du fer dans les sols, son implication dans les processus d'oxydoréduction et la netteté des manifestations qui accompagnent sa réduction (et sa mobilisation) et son oxydation (et son immobilisation) font du fer un indicateur incontournable dans l'étude de l'hydromorphie des sols (Vizier 2008). En effet les réactions d'oxydoréduction du fer dans le sol se manifestent de façons très visibles. Ces dernières sont identifiables par des variations de couleurs, allant de coloration de sol jaune-rouge, brun-rouge lorsque le fer est à l'état oxydé à des colorations grises lorsque le fer est présent à l'état réduit (Vizier 2008). Ces variations de couleur permettent notamment de distinguer un horizon réductique d'un horizon redoxique (Vizier 2008). Les conditions d'oxydoréduction peuvent varier le long d'un même profil de sol. Les horizons inférieurs sont moins bien aérés et peuvent présenter une plus forte proportion de fer réduit que les horizons supérieurs.

Lors de sa réduction, le fer (III) passe sous forme fer (II). Inversement l'oxydation du fer (II) en fer (III) peut également se produire. La demi-réaction rédox mise en jeu est alors :



Comme pour la solubilité du fer, plusieurs systèmes sont mis en jeu dans les cas de la réduction de Fe (III). Ces derniers sont notamment (Reddy and DeLaune 2008) :

- $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-Fe}^{2+}$
- $\text{Fe}_3(\text{OH})_8\text{-Fe}^{2+}$
- $\text{FeOOH}\text{-Fe}^{2+}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}^{2+}$

En raison du caractère plus ou moins cristallisé des oxydes de fer chacun des systèmes ne sera pas impliqué de la même manière dans la réduction du fer et différentes cinétiques de réduction seront mises en jeu.

En effet Asami (1970) et Ponnampereuma (1972) ont souligné que plus le degré de cristallinité des oxydes de Fe (III) était faible et plus le pourcentage de réduction du fer était élevé. Wahid and Kamalam (1993) ont notamment étudié la dissolution réductrice d'oxydes de fer (III) cristallins Fe_2O_3 et amorphes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans des sols submergés. Ils ont démontré que $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{amorphe})}$ était facilement et rapidement réduit en conditions de sol anaérobies,

alors que $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{cr})}$ ne l'était pas. Ils ont conclu que la transformation des oxydes cristallins en forme amorphe semblait être une condition préalable à la réduction des oxydes de fer (III).

De 5 à 50% des oxydes de fer libres présents dans un sol peuvent ainsi être réduits en quelques semaines après la submersion en fonction de la température, de la teneur en matière organique et de la cristallinité des oxydes (Ponnamperuma 1972).

Bourrié et al. (1999) ont quant à eux montré que dans le cas des sols hydromorphes où alternent des conditions oxydantes et réductrices, le contrôle du fer était exercé par un équilibre avec des phases mixtes Fe (II) - Fe (III) impliquant de la rouille verte, et dont les produits de solubilité faisaient intervenir les couples $\text{Fe}_3(\text{OH})_7/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_5/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}_3(\text{OH})_8/\text{Fe}^{2+}$.

Selon Ponnamperuma (1972) et Gotoh et Patrick (1974), la réduction de Fe (III), lors de la saturation d'un sol aéré, seraient initialement contrôlées par $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{amorphe})}$, et plus précisément le système $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{amorphe})}-\text{Fe}^{2+}$, impliquant la combinaison de deux équilibres : $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{amorphe})}-\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$. Le détail des réactions a été reporté en ANNEXE 2.

Wahid and Kamalam (1993), Suresh (2005) ainsi que Reddy et DeLaune (2008) ont également souligné que la réduction du fer semblait être fixée par l'équilibre $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{amorphe})} - \text{Fe}^{2+}$ (Figure 24). La demi-réaction bilan peut s'écrire (Reddy and DeLaune 2008; Sinica 2012) :

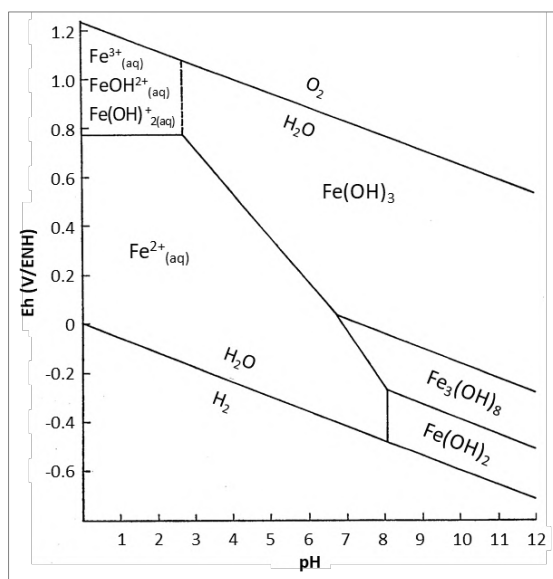
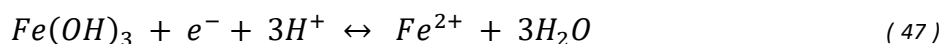


Figure 24 : Diagramme de Pourbaix du fer tracé par Ponnamperuma et al. (1967). Le système pris en compte est $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}_3(\text{OH})_8 - \text{Fe}^{2+}$

La réduction du fer a d'importantes conséquences sur le reste de la chimie du sol. Les principales sont notamment (Ponnamperuma 1972):

- Une augmentation nette de la concentration en fer soluble
- Une augmentation du pH dû à la consommation de protons lors de la réduction du fer (réaction 47)

- Un déplacement des cations des sites d'échange et une désorption des autres cations dans la solution du sol. L'augmentation de la concentration en Fe^{2+} dans la solution du sol engendre une compétition accrue sur les sites d'adsorption du complexe d'échange du sol et va provoquer la désorption des autres cations comme Mg^{2+} et Ca^{2+} .
- La solubilité du phosphore augmente. Notamment, lorsque Fe (III) dans FePO_4 est réduit en Fe (II), le phosphate est libéré (*partie 1.3.2.2 - p40*)
- De nouveaux minéraux sont formés, comme par exemple la pyrite (FeS) (*partie 1.3.3.2.1 - p45*)

Lors de la réduction, la cinétique de Fe (II) suit une évolution relativement asymptotique (Kamura et al. 1963). Les propriétés du sol influencent directement la cinétique de Fe^{2+} soluble. Dans les sols acides riches en matière organique et en fer les concentrations de Fe^{2+} dans la solution du sol peuvent atteindre jusqu'à 600 ppm après 3 semaines de submersion.

A l'inverse l'oxydation du fer ferreux (Fe^{2+}) se produit lorsqu'un sol saturé repasse en condition aérobie. Bien que cette réaction puisse se produire de manière non biologique à pH neutre ou alcalin, il a été démontré que l'activité microbienne accélérât l'oxydation du fer ferreux d'un facteur 100 dans les eaux de drainage des mines de charbon (Singer and Stumm 1970). Le fer peut être ainsi oxydé à partir de fer ferreux en une forme ferrique insoluble par les bactéries chimiosynthétiques en présence d'oxygène (Reddy and DeLaune 2008). Ces bactéries seraient ainsi responsables de l'oxydation du fer provenant des eaux souterraines anaérobies des tourbières.

1.3.5.2.4. Phénomènes de chélation du fer

Les plantes absorbent le fer à l'état Fe^{2+} . Cependant dans la majeure partie des cas (sol aérés) ces dernières doivent prélever le fer majoritairement présent à l'état ferrique Fe (III). La principale cause de déficience en fer des plantes est alors la très faible solubilité des oxydes de fer dans les sols. En effet, lorsque le pH du sol est entre 7,4 et 8,5 la solubilité du fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) est trop basse pour fournir une quantité suffisante de fer assimilable par les plantes. Cette dernière est inférieure au seuil de 10^{-8} M nécessaire pour éviter le risque de carences en fer dans les plantes.

Mais un facteur supplémentaire, autre que les phénomènes de variation du potentiel d'oxydoréduction du sol, peut augmenter la solubilité de Fe au-dessus du niveau critique. Il s'agit de la présence de chélatants, des complexes naturels organiques qui vont complexer avec le fer.

Ces corps peuvent provenir d'excrétions racinaires, de la matière organique (acides humiques et fulviques), ou encore des micro-organismes. La sécrétion de chélatants, comme par exemple le citrate, est ainsi une stratégie mise en place par certaines variétés de plantes

pour améliorer la disponibilité du Fe dans leur rhizosphère lorsque ces dernières se retrouvent carencées en fer.

Les phénomènes de chélation sont particulièrement importants pour Fe car c'est notamment cet oligo-élément qui est le plus susceptible de se trouver en concentration importante sous forme chélatée dans le sol. De plus, les chélates de Fe présentent une stabilité suffisante (Norvell 1972).

Selon Lindsay (Lindsay 1974), des teneurs en chélates très faibles (de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-7} M) peuvent permettre une fourniture satisfaisante en Fe pour la plante. Dans les sols ayant une teneur élevée en matière organique la concentration de chélates de fer peut s'élever jusqu'à 10^{-4} - 10^{-3} M (Cesco et al. 2000).

1.3.5.3. Les rôles physiologiques et agronomiques du fer

Les rôles du Fe dans les plantes sont multiples et importants : il est notamment nécessaire à la formation de la chlorophylle, à la photosynthèse, à la respiration, ainsi qu'à la formation des protéines et la fixation de N (Marschner 1995).

Les symptômes de carence en Fe comprennent (Marschner 1995) :

- Chlorose interveineuse - jaunissement des feuilles entre les nervures
- Dépérissement des rameaux
- Mort de membres entiers ou de plantes

Les plantes ont besoin de Fe en plus grande quantité que tout autre micronutriment. Le fer est très abondant dans le sol, mais certaines de ses formes sont si insolubles que les plantes peuvent souffrir d'une carence malgré son abondance. Souvent le traitement peut consister à ajouter du fer sous une forme qui ne sera pas liée au sol ou à abaisser le pH du sol, voire même l'apporter à la plante par application foliaire.

A l'inverse, dans les sols saturés, le fer et le manganèse, sous leurs formes réduites, peuvent atteindre des concentrations tellement élevées dans la solution du sol qu'elles deviennent toxiques pour les plantes (Marschner 1995).

Le fer ferreux, diffusant à la surface des racines des plantes, peut également être oxydé par la fuite d'oxygène des cellules des racines. Son oxydation peut alors entraîner l'immobilisation du phosphore et l'enrobage des racines avec l'oxyde de fer formé, créant ainsi une barrière contre l'absorption des nutriments.

1.3.6. Manganèse

Dans la plante, Mn joue un rôle important dans l'activation de diverses enzymes, la synthèse de la chlorophylle, la photosynthèse, la réduction des nitrates et dans la synthèse des protéines.

La teneur moyenne de l'écorce terrestre est d'environ 950 ppm de Mn. En géologie, Mn a un comportement semblable à celui de Fe. Les minéraux Mn sont surtout des oxydes comme

la pyrolusite MnO_2 et la manganite $MnO(OH)$, mais aussi des carbonates ($MnCO_3$) et des silicates ($MnSiO_3$).

1.3.6.1. Les formes du manganèse dans le sol

Dans les sols, la teneur en Mn total présente des variations considérables (de 20 à 6 000 ppm Mn), mais des teneurs comprises entre 200 et 3 000 ppm sont les plus fréquentes, avec une moyenne de 600 ppm. Cependant, ces teneurs totales ne constituent pas un bon critère de l'assimilabilité.

Mn se présente dans le sol sous différentes formes :

- les formes oxydées sont les principaux états de Mn dans les sols. Il s'y trouve sous forme trivalente ou tétravalente, les formes les plus oxydées sont très peu assimilables par les plantes,
- la forme Mn^{2+} adsorbée sur les minéraux argileux et sur la matière organique se trouve aussi dans la solution du sol (Guest et al. 2002).

Il est difficile de prévoir l'importance relative des différentes formes Mn dans le sol, car les relations entre Mn^{2+} et les divers oxydes de Mn sont sous la dépendance des réactions d'oxydoréduction, qui peuvent engendrer des passages permanents des formes oxydées aux formes réduites et inversement (Rengel 2000).

Le cycle de Mn dans le sol a été représenté par Dion et Mann (1946) (Figure 25). Le passage vers la forme manganeeuse soluble (Mn^{2+}) est favorisé par les conditions de réduction.

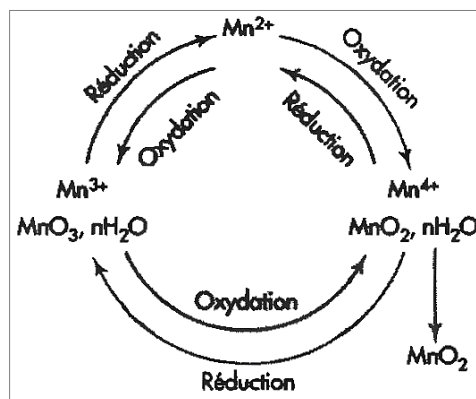


Figure 25 : Cycle d'oxydation et de réduction de Mn dans le sol (d'après Dion et Mann (1946))

Mn existe dans les sols surtout sous forme d'oxydes insolubles, mais, dans des conditions acides, Mn^{2+} peut être adsorbé par les minéraux argileux. Dans les conditions réductrices, Mn^{2+} voit également croître sa solubilité et peut être adsorbé, comme ion échangeable (Ellis and Knezek 1972). L'adsorption de Mn par la matière organique joue aussi un rôle important (Marschner 1995). Mn dissous dans la solution du sol est en équilibre avec Mn^{2+} adsorbé sur les minéraux argileux et la matière organique.

Enfin, Mn^{2+} a beaucoup moins de capacité de liaison avec les agents chélatants dans la solution du sol que Zn^{2+} et Cu^{2+} (Lindsay 1974; Norvell 1991). La stabilité des chélates Mn

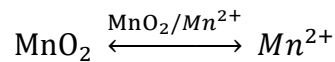
est influencée par les teneurs en Mn^{2+} de la solution du sol, et une teneur assez élevée en Mn^{2+} est nécessaire pour que les chélates Mn aient une stabilité suffisante.

1.3.6.2. Le manganèse et le potentiel d'oxydoréduction du sol

Dans ses composés naturels, Mn peut présenter 3 états d'oxydation (+II, +III, +IV). Dans des conditions oxydantes, le composé le plus stable est l'oxyde MnO_2 (Figure 26). Son état d'oxydation est de +IV. Dans des conditions réductrices, le composé le plus stable est Mn^{2+} (Figure 26).

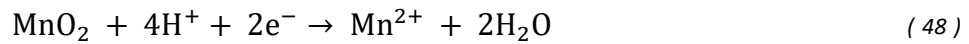
Comme pour le fer, la forme oxydée du manganèse (MnO_2) n'est pas soluble alors que la forme réduite (Mn^{2+}) l'est. Le comportement du Manganèse se rapproche ainsi de celui du fer dans le sens où l'oxydation/réduction (Figure 26) de l'élément aura un impact important sur la solubilité du manganèse et donc sa disponibilité pour la plante. Le fer et le manganèse sont ainsi plus mobiles (car solubles) et plus facilement disponibles pour les organismes à l'état réduit.

Lors de la saturation d'un sol les deux principales formes de Mn mises en jeu sont (Figure 26) :



La demi-réaction mise en jeu, ainsi que l'expression du potentiel associé au couple est (Reddy and DeLaune 2008) :

MnO_2/Mn^{2+} :



$$E = E^0 - 0,118 \text{ pH} + 0,0295 \log ([Mn^{2+}]) \quad \text{V/ENH} \quad (49)$$

Avec : $E^0 = 1,23 \text{ V/ENH}$

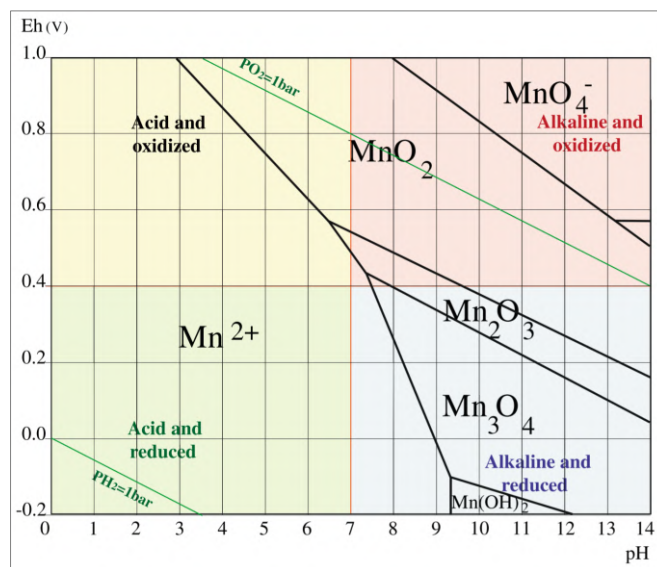


Figure 26 : Diagramme de Pourbaix du manganèse dans une solution de $100 \mu M$ de Mn^{2+} à $25^\circ C$ (Husson 2013)

Lors de la saturation d'un sol la réduction du manganèse est observée généralement avant celle du fer (Figure 9 et Figure 11). La réduction du manganèse est alors constatée pour des Eh compris entre +200 et +300 mV/ENH.

La réduction du manganèse a d'importantes conséquences sur le reste de la chimie du sol. Une conséquence marquée, également retrouvée dans le cas du fer, et liée à l'augmentation de la concentration en Mn^{2+} dans la solution du sol est notamment une désorption des autres cations adsorbés dû à une compétition accrue sur les sites d'adsorption du complexe d'échange du sol.

Comme pour le fer les micro-organismes jouent également un rôle dans l'oxydation de Mn lorsque le pH du sol est voisin de la neutralité ou alcalin (Adriano 2013). Les micro-organismes du sol transforment Mn de sa forme Mn^{2+} vers sa forme Mn^{4+} à des pH > 6,5 et induisent ainsi des déficiences Mn par oxydation de Mn.

1.3.6.3. Biodisponibilité du manganèse

La forme la plus importante de Mn dans la nutrition des plantes est Mn^{2+} . Cependant, la fraction Mn facilement réductible contribue également à l'alimentation de la plante, de sorte que Mn^{2+} et Mn facilement réductible, encore appelé Mn actif, sont considérés comme représentant la fraction assimilable (Marschner 1995).

Geering et al. (1969) ont souligné que la concentration en Mn^{2+} de la solution du sol des sols acides et neutres était comprise entre 10^{-6} et 10^{-4} M et qu'une fraction très importante se trouvait sous forme de complexe organique.

Le niveau de Mn^{2+} dans le sol étant sous la dépendance forte des réactions d'oxydoréduction du manganèse, il en résulte que l'assimilabilité de Mn sera influencée par tous les facteurs intervenants dans les phénomènes d'oxydoréduction, à savoir (Bradl 2004; Porter et al. 2004):

- Le pH du sol
- L'état hydrique du sol
- L'activité microbienne
- La teneur en matière organique

L'assimilabilité de Mn est ainsi plus élevée en sols acides en raison de sa plus grande solubilité aux pH acides. Les pH > 6,5 favorisant l'oxydation de Mn (Figure 26), des déficiences en Mn s'observeront ainsi le plus souvent dans des sols bien drainés, à pH neutres ou alcalins (Lindsay 1972b; Fageria et al. 2002). Le risque de déficience Mn est très faible lorsque pH < 6. En sols très acides et riches en Mn actif, la teneur en Mn^{2+} pourra devenir excessive, voire toxique.

Des teneurs élevées en matière organique peuvent également entraîner des déficiences Mn. Une élévation du pH peut alors favoriser la formation de complexes Mn/matière organique du sol, qui diminuent l'assimilabilité de Mn (Page 1962).

1.3.6.4. Les rôles physiologiques et agronomiques du manganèse

Le manganèse a un rôle important dans la respiration et la synthèse d'ATP, la photosynthèse ainsi que la synthèse des protéines. Il fait partie de nombreuses enzymes intervenant dans la libération d'énergie (cycle de Krebs) (Marschner 1995). Il participe à la formation de la chlorophylle, il est impliqué dans la réduction des nitrates, la formation des hydrates de carbone et intervient dans la rupture du CO₂ durant la photosynthèse.

La carence en manganèse se manifeste chez les plantes par l'apparition d'une chlorose commençant chez les feuilles les plus âgées. Avec une carence très prononcée, les feuilles brunissent et se nécrosent sur les bords puis entre les nervures. Les carences en manganèse sont souvent associées à une carence en Fe de par leur comportement similaire dans les sols.

Les sols acides favorisant la forme assimilable du manganèse, un excès de manganèse peut se manifester et devenir toxique pour la plante. Les symptômes d'une toxicité au manganèse sont similaires à ceux de la carence, en ce sens il est très difficile de déterminer s'il s'agit d'une carence ou d'un excès en manganèse. Souvent c'est la vérification du pH du sol qui permet d'orienter les recherches.

1.3.7. Cuivre

Dans les roches de l'écorce terrestre, Cu se trouve principalement sous forme de sulfures simples telle que la chalcosite Cu₂S, ou complexes, telle que la chalcopyrite CuFeS₂ (Krauskopf 1972).

1.3.7.1. Les formes du cuivre dans le sol

La teneur en Cu total d'un sol est reliée à celle de la roche mère. Certaines roches éruptives, comme les granites, sont pauvres en Cu. En dehors des cas de pollution, la variation de Cu s'inscrit entre 2 et 60 ppm Cu, avec le plus souvent des teneurs de 13 à 24 ppm Cu (Baize and Tercé 2002). Il est généralement admis que pour une alimentation correcte de la plupart des cultures, la teneur du sol en Cu total doit être au moins de 6 à 8 ppm Cu pour les sols minéraux et 20 à 30 ppm Cu pour les sols organiques.

Une très forte proportion de ce Cu est sous forme totalement indisponible (Adriano 2013). La valeur de Cu total ne renseigne que très imparfaitement sur l'assimilabilité réelle par les plantes. Elle comprend :

- le Cu présent dans les minéraux primaires et secondaires,

- le Cu adsorbé par les hydroxydes Fe et Al,
- le Cu des composés organiques,
- le Cu sous forme échangeable sur les colloïdes du sol
- le Cu de la solution du sol

Le Cu est pour plus de 50% retenu dans le réseau des minéraux altérables, pour 30% environ lié à la matière organique, pour 15% adsorbé par les hydroxydes de Fe et Al. Les deux derniers réservoirs les plus disponibles (Le Cu échangeable et le Cu soluble à l'eau) ne représentent que de 1 à 2% du Cu total (Adriano 2013).

Dans ses composés naturels, Cu présente deux états d'oxydation. Dans le sol, la forme la plus courante est l'ion divalent Cu^{2+} . L'ion cuivreux monovalent Cu^+ est instable aux températures ordinaires à des concentrations supérieures à 10^{-7} M.

1.3.7.2. Biodisponibilité du cuivre

Les rythmes d'absorption de Cu par les plantes sont parmi les plus bas de ceux de tous les éléments essentiels. Il est d'ailleurs absorbé en très petites quantités, conduisant ainsi à des teneurs dans la matière sèche des végétaux généralement comprises entre 2 et 20 ppm Cu (Graham et al. 1987). Il est absorbé par les plantes sous sa forme Cu^{2+} . La teneur en Cu^{2+} libre détermine alors la disponibilité du Cu pour les plantes et les microorganismes (Bolan et al. 2003).

La disponibilité de Cu dépend beaucoup des facteurs qui affectent sa fixation sur le complexe argilo-humique du sol. Dans la solution du sol, Cu est surtout présent sous forme de complexes organiques solubles, immédiatement assimilables par les plantes. Le Cu adsorbé sous forme échangeable ainsi que le Cu faiblement complexé représentent un réservoir facilement absorbé par interception racinaire (Loneragan 1981).

Cu est plus rapidement adsorbé et plus énergiquement complexé par la matière organique que les autres oligo-éléments cationiques. Etant fortement lié aux sols, sa concentration demeure généralement faible dans les solutions du sol. Avec les argiles, les oxydes de fer sont les phases porteuses les plus efficaces pour adsorber Cu^{2+} (Redon et al. 2013).

En revanche, Cu est aussi très fortement fixé par la matière organique. Les acides humiques et fulviques forment des complexes stables avec Cu, du fait de leur richesse en groupements fonctionnels qui renferment l'oxygène, tels que COOH , OH et C=O . Ainsi, 98% du Cu de la solution du sol serait complexé avec la matière organique (Hodgson et al. 1966). Les complexes organiques constituent ainsi un frein important à la mobilité et donc à l'assimilabilité du Cu (Bolan et al. 2003).

L'influence du pH est très importante aussi sur la disponibilité du Cu. L'élévation du pH diminue significativement la disponibilité du Cu (Adriano 2013) (Figure 27). La teneur en Cu de la solution du sol décroît avec l'élévation du pH en raison d'une plus forte adsorption de Cu (Lindsay 1972a).

Tant que la solution reste oxydante et un peu acide, Cu ne précipite pas, mais lorsque le pH atteint et dépasse 7, il se forme des précipités variables en fonction des anions présents, en particulier avec les carbonates (Huang et al. 2011)

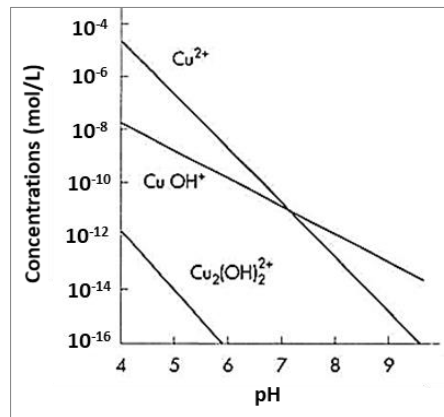


Figure 27 : Formes de Cu en solution en équilibre avec Cu sol (d'après Lindsay (1972))

1.3.7.3. Les rôles physiologiques et agronomiques du cuivre

Le cuivre est un catalyseur pour la combustion des sucres (pour l'énergie des plantes) et un activateur de plusieurs enzymes. Il est d'une importance toute particulière pour la synthèse des glucides et des protéines. Il a un rôle important dans la protection préventive des maladies ainsi que dans la floraison notamment sur l'initiation florale (Marschner 1995). Enfin, il participe à la fixation de l'azote.

Les carences en cuivre sont généralement assez rares. Lorsqu'elles se produisent elles peuvent engendrer un retard de croissance, un dépérissement des pousses terminales, une mauvaise pigmentation ou encore un flétrissement voire éventuellement la mort des extrémités des feuilles. Le feuillage peut alors prendre une teinte vert bleuté.

Au sein de la plante l'excès de cuivre diminue la photosynthèse.

1.3.8. Zinc

La teneur moyenne de l'écorce terrestre est d'environ 70 ppm Zn. Les roches sédimentaires contiennent quant à elles entre 10 et 120 ppm Zn (Alloway 1995).

Dans les roches, Zn se trouve principalement sous forme sulfure ZnS (sphalérite, wurtzite), sulfate $ZnSO_4$ (zincosite, goslarite), carbonate $ZnCO_3$ (smithsonite), oxyde ZnO (zincite, franklinite, gahnite), phosphate $Zn_3(PO_4)_2$ (hopéite) et divers silicates (hémimorphite, willemite...) (Barak and Helmke 1993).

Zn diffère de Cu de par la plus grande solubilité de son sulfure. En comparaison à Cu, Zn est plus mobile. L'altération des minéraux Zn donne Zn^{2+} en solution.

1.3.8.1. Les formes du zinc dans le sol

La teneur en Zn total des sols est liée à celle de la roche mère et se situe entre 3 et 770 ppm Zn avec une moyenne de 64 ppm Zn (Kabata-Pendias and Pendias 2001), mais la plupart des sols agricoles contiennent quant à eux entre 10 et 300 ppm Zn (Alloway 1995; Barber 1995)

Zn est lié aux silicates primaires, aux minéraux argileux et à la matière organique.

Il existe 5 grands réservoirs de Zn dans le sol (Barber 1995) :

- le Zn contenu dans la solution du sol
- le Zn adsorbé à la surface des argiles et échangeable
- le Zn associé à de la matière organique
- le Zn associé à des oxydes et des carbonates
- le Zn présent dans les minéraux primaires et matériaux alumino-silicatés secondaires

L'absorption du Zn a lieu principalement sur les sites d'échange des minéraux argileux et de la matière organique. L'intensité de l'adsorption de Zn tend à croître avec l'élévation du pH, et sa mobilité se trouve nettement diminuée au-dessus de pH 7.

La matière organique du sol forme des complexes très stables avec Zn, et les acides humiques et fulviques sont très importants dans l'adsorption de Zn. Environ 60% du Zn soluble du sol se trouve sous forme de complexes organiques (Hodgson et al. 1966). Ces complexes sont essentiellement associés avec les acides aminés et les acides fulviques, alors que les complexes organiques insolubles dérivent des acides humiques (Stevenson and Ardakani 1972).

1.3.8.2. Biodisponibilité du zinc

En solution, Zn existe à l'état d'oxydation +II et, contrairement à Fe^{2+} et Cu^{2+} , Zn est un élément rédox stable sous conditions physiologiques (Auld 2001). Zn^{2+} présente aussi les caractéristiques d'un acide de Lewis de par son faible rayon vis-à-vis de sa charge portée (0,83 Å). Par comparaison, le rayon de Ca^{2+} est de 1,08 Å. Ainsi, Zn a un haut pouvoir de formation de liaisons covalentes fortes avec notamment -S, -N et -O qui sont des donneurs d'électrons.

Ainsi Zn pourra former une multitude de sels différents dont notamment (Lindsay 1979; Barak and Helmke 1993) :

- Les sels solubles
- Les composés peu solubles, comprenant le phosphate de Zn, les hydroxydes de Zn et les carbonates de Zn
- Une gamme de complexes organiques solubles et insolubles

De nombreux complexes Zn-ligand peuvent alors exister dans la solution du sol et il peut être difficile de mesurer directement la teneur de Zn (Zhang and Young 2005).

Le Zn est un des élément-traces métalliques les plus mobiles dans le sol, il est absorbé par la plante sous forme d'ions Zn^{2+} .

Zn^{2+} représente en général 50% de la fraction soluble Zn. Cependant, dans les sols calcaires, la concentration de Zn^{2+} peut être très basse. La conséquence directe de cette très faible teneur est alors une limitation de la croissance des cultures (Hacisalihoglu et al. 2003).

La concentration de Zn dans la solution du sol est très faible. Elle est généralement comprise entre 4×10^{-10} et 4×10^{-6} M. La solubilité de Zn^{2+} dépend fortement du pH. Elle est particulièrement faible dans les sols à pH élevé. Elle est maximale à pH 4 et diminue fortement dans des conditions neutres et surtout alcalines (Figure 28). A pH 5, la concentration en Zn^{2+} dans la solution est d'environ 10^{-4} M alors à pH 8 elle est de 10^{-10} M. Cette valeur est notamment divisée d'un facteur 100 lorsque le pH augmente d'une unité.

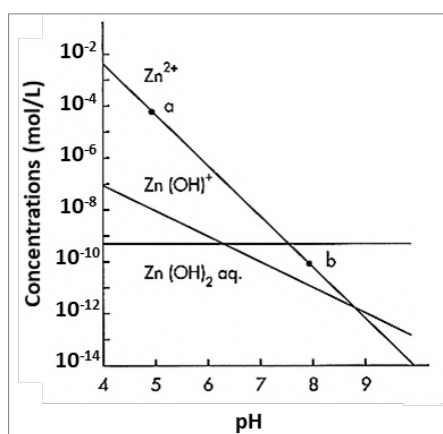


Figure 28 : Formes de Zn en solution en équilibre avec Zn sol (d'après Lindsay (1972))

Au-dessous de $pH = 7,7$ la forme prédominante est Zn^{2+} . Au-dessus de ce pH, c'est la forme neutre $Zn(OH)_2$ (aq) qui prédomine (Figure 28).

La solubilité de Zn dans les sols est également influencée par les autres éléments présents en solution. Ainsi, en présence de fortes concentrations d'ions sulfates (SO_4^{2-}) il y a formation de $ZnSO_4$ (aq), particulièrement mobile dans les sols et susceptible d'augmenter la disponibilité de Zn. Le phosphore est également connu pour induire une déficience en Zn dans de nombreux sols. L'interaction de P avec Zn a surtout été étudiée sous l'aspect de la formation du phosphate de zinc ($Zn_3(PO_4)_2$) dans le sol, qui serait responsable de la déficience en Zn (Lindsay 1972a). Ainsi des niveaux élevés de P disponible peuvent provoquer une carence en Zn dans les sols. Enfin, les températures chaudes du sol améliorent la disponibilité en Zn, de même que l'aération des sols (Marschner 1995).

1.3.8.3. Les rôles physiologiques et agronomiques du zinc

Le zinc s'accumule dans les feuilles âgées et les racines et est peu mobile dans la plante. Il active les enzymes qui régissent la photosynthèse, il aide à la régulation et à la combustion

des glucides et intervient dans la synthèse de l'auxine, une hormone végétale. Il est également impliqué dans les phénomènes de respiration et de fermentation.

Les symptômes de la carence en zinc comprennent une diminution de la longueur de la tige et un rosisement des feuilles terminales, une réduction de la formation de boutons de fruits. Les symptômes visibles se manifestent dans un premier temps chez les feuilles jeunes avec l'apparition d'une chlorose.

1.3.9. Bore

Dans la plante, le bore joue un rôle dans la migration des glucides ainsi que la synthèse des acides nucléiques et des protéines. Le bore, seul élément non métallique des six oligo-éléments, a un degré d'oxydation constant de +III ainsi que le plus petit rayon ionique.

Ses principaux minéraux communs sont (Krauskopf 1972):

- Borates hydratés : borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, colemanite $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Borates anhydres : ludwigite Mg_2FeBO_5
- Borosilicates : tourmaline, axinite.

1.3.9.1. Les formes du bore dans le sol

Une quantité importante de B des sols se trouve dispersée dans les minéraux silicatés et ne devient assimilable qu'après de longues périodes de décomposition. L'altération des roches contenant B donne des borates et principalement la forme acide non ionisée $\text{B}(\text{OH})_3$.

La teneur en B total des sols varie de 2 à 200 ppm, dont une très grande partie n'est pas assimilable par les plantes. Généralement moins de 5% du B total est sous forme assimilable. Le B total des sols se trouve sous trois formes :

- À l'intérieur des minéraux silicates, donc inassimilable par les plantes
- Adsorbée sur les minéraux argileux et les hydroxydes de Fe et Al
- Liée à la matière organique.

1.3.9.2. Biodisponibilité du bore

Le bore se trouve dans la solution du sol sous forme non dissociée d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ ou comme anion borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Dans les conditions de pH des sols, $\text{B}(\text{OH})_3$ est la forme très dominante. Ainsi contrairement aux autres éléments nutritifs B est surtout présent sous forme non ionisée. C'est aussi la raison pour laquelle B peut être facilement lessivé dans les sols. La formation de l'anion $\text{B}(\text{OH})_4^-$ par hydrolyse de $\text{B}(\text{OH})_3$ dépend beaucoup du pH du milieu et ne commence à se produire que pour des $\text{pH} > 7$. A $\text{pH} = 8$, moins de 10% des espèces boratées sont alors présentes sous la forme $\text{B}(\text{OH})_4^-$ alors que 93,7% sont encore sous forme $\text{B}(\text{OH})_3$ (Shorrocks 1983). Ainsi dans les sols acides ou légèrement alcalins, $\text{B}(\text{OH})_3$ est très largement dominant.

Les principaux sites inorganiques d'adsorption de B sont les oxydes et hydroxydes de Fe et d'Al, les minéraux argileux et plus particulièrement ceux du type micacé, et enfin les hydroxydes de Mn (Keren and Bingham 1985).

La texture du sol influence fortement la disponibilité du B (Wear and Patterson 1962). B est adsorbé par les argiles d'une manière similaire à celle des métaux lourds (Hodgson 1963). L'essentiel de l'adsorption de B se ferait sur les bords et non sur les surfaces planes des particules argileuses (Keren and Talpaz 1984). Pour les divers minéraux argileux, l'adsorption du B croît avec le pH jusqu'à un maximum situé vers pH 8,5 à 9,5, et diminue aux pH plus élevés. L'explication de l'effet du pH viendrait de la mise en compétition entre les espèces chimiques $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$ et OH^- pour les mêmes sites d'adsorption (Keren et al. 1981). $B(OH)_4^-$ et OH^- présentant une affinité plus élevée que celle de $B(OH)_3$ pour les surfaces argileuses, et $B(OH)_3$ étant dominant aux bas pH, l'adsorption de B est plus faible aux bas pH. Aux pH alcalins, la concentration en $B(OH)_4^-$ augmente et l'adsorption de B est plus grande. Lorsque le pH s'élève à 9, l'espèce $B(OH)_4^-$ voit sa concentration croître rapidement et l'adsorption de B augmente de pair. Une autre élévation du pH provoque une augmentation de la concentration OH^- par rapport à $B(OH)_4^-$ et l'adsorption de B décroît rapidement en raison de la compétition de OH^- pour les sites d'adsorption. Elrashidi et O'Connor (1982), ont montré que la réversibilité était variable en fonction des types de sols.

L'adsorption du B sur les hydroxydes de Fe et Al est un autre mécanisme important qui commande en grande partie la solubilité de B dans les sols (Goldberg and Glaubig 1985; Goldberg et al. 1993). $Al(OH)_3$ est une des principales fractions adsorbant B dans les sols. L'affinité de B est nettement plus élevée pour l'hydroxyde Al que pour les minéraux argileux (Hatcher et al. 1967). Cette adsorption dépend beaucoup du pH, avec un maximum vers pH = 8-9 pour les hydroxydes Fe et vers pH = 7 pour les hydroxydes Al (Sims and Bingham 1968).

Les nitrates inhibent l'adsorption de B par les hydroxydes Fe et Al et augmentent la présence de B dans la solution du sol (Wójcik 2000).

Enfin, la matière organique joue également un rôle important dans la disponibilité de B (Parker and Gardner 1982). Une grande fraction du B est retenue par la matière organique et est libérée progressivement par les micro-organismes (Sillanpää 1972). Une forte corrélation a été notamment mise en avant entre la fraction de bore adsorbée et le taux de matière organique.

1.3.9.3. Les rôles physiologiques et agronomiques du bore

Le bore est nécessaire dans les plantes pour la synthèse des protéines, le transport des amidons et des sucres, la régulation du métabolisme de l'azote et des glucides, la croissance des racines, la formation des fruits et des graines ainsi que l'absorption et le transport de l'eau (Marschner 1995). Le bore n'étant pas mobile dans les plantes, un apport continu est nécessaire tout au long de la croissance.

Les symptômes de carence en bore comprennent l'apparition de taches molles ou nécrotiques dans les fruits ou les tubercules, une floraison réduite ou une pollinisation inappropriée. Les feuilles deviennent épaissies, gondolées, fanées et chlorotiques, l'arrêt de la croissance du bourgeon terminal causant le développement de bourgeons latéraux (Marschner 1995).

Le bore peut également devenir toxique, à des niveaux de concentrations à peine plus élevées que celles nécessaires aux plantes. La toxicité du bore se manifeste par une augmentation du phénomène de guttation (exsudation le long de la marge foliaire). Le bore contenu dans l'eau de guttation cause alors des brûlures, le brunissement et le dessèchement du bord foliaire.

1.3.10. Molybdène

A l'état naturel, Mo est présent surtout sous deux états d'oxydation : +IV et +VI. L'état d'oxydation +IV concerne le minéral Mo le plus répandu, le sulfure MoS_2 (molybdénite) et l'état d'oxydation de +VI, les molybdates. Les minéraux primaires contenant du Molybdène les plus connus sont : PbMoO_4 (wulfénite), CaMoO_4 (powellite) et $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ferrimolybdite) (Krauskopf 1972). La décomposition des minéraux Mo donne l'ion molybdate en solution, principalement MoO_4^{2-} aux pH > 5-6 et HMoO_4^- aux pH inférieurs.

1.3.10.1. Les formes du molybdène dans les sols

Les sols contiennent normalement entre 0,013 et 17,0 ppm Mo Total (Kabata-Pendias and Pendias 2001). Les sols dérivés du granite, riches en matière organique ou très calcaires sont généralement riches en Mo (Mortvedt et al. 1991; Srivastava and Gupta 1996). Mo peut se trouver dans les sols comme faisant partie de la structure de certains minéraux, sous forme d'anion échangeable adsorbé par les colloïdes du sol, lié à la matière organique, ou encore dans la solution du sol (Srivastava and Gupta 1996). La plupart des sols agricoles contiennent entre 0,5 et 5 ppm Mo, avec une valeur moyenne de 2 ppm Mo et une forte variabilité selon la nature de la roche mère.

Comme pour les autres éléments, la teneur en Mo total des sols ne rend pas bien compte de la disponibilité de l'élément pour les plantes (Little and Kerridge 1978). Les valeurs de Mo assimilable ne sont, en effet, pas étroitement liées à celles de Mo total.

1.3.10.2. Biodisponibilité du molybdène

La teneur en Mo de la solution du sol est très variable et peut représenter des fractions très différentes de Mo total, allant de 60% sur certains sols de Californie à seulement 1% sur des sols déficients de Floride (Mengel and Kirkby 2001). La teneur moyenne des sols est de 0,2 ppm Mo assimilable (Mengel and Kirkby 2001).

Mo se trouve dans le sol surtout sous forme d'oxyde MoO_4^{2-} . Les catégories de Mo solubles dans les sols sont représentées sur la Figure 29.

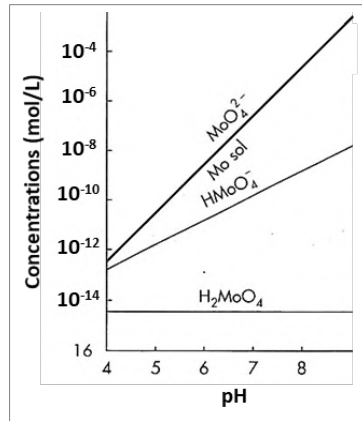


Figure 29 : Formes de Mo en solution en équilibre avec Mo sol (d'après Lindsay (1972))

La disponibilité du Mo dans la solution du sol est fonction du pH. La teneur en MoO_4^{2-} est multipliée par 100 pour une élévation d'une unité pH. Au-dessus de pH 4, c'est essentiellement la forme MoO_4^{2-} qui est présente alors qu'en dessous, HMoO_4^- et H_2MoO_4 sont les formes prédominantes (Kabata-Pendias and Pendias 2001).

Dans les sols, le molybdate (MoO_4^{2-}) a un comportement voisin de celui des sulfates (SO_4^{2-}) et des phosphates (PO_4^{3-}). L'ion molybdate est adsorbé par les colloïdes du sol d'une manière assez semblable à l'adsorption des phosphates. Il peut aussi être adsorbé par les hydroxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La force d'adsorption de Mo diminue avec l'élévation du pH (Reisenauer et al. 1962). Au-dessus de pH 6 l'adsorption diminue rapidement et est pratiquement inexistante au-dessus de pH 8 (Jones 1957). Parmi les nutriments assimilables sous forme anionique, le molybdate vient après le phosphate quant à la force de la liaison d'adsorption (Parfitt 1979). Mo adsorbé peut être remplacé par d'autres anions. Les anions de remplacement les plus efficaces sont le phosphate et OH^- (Parfitt 1979). Divers auteurs ont montré que la présence de phosphates entraînait une diminution de l'adsorption du molybdate par les sols. Cette compétition est variable selon les sols ((Roy et al. 1986). L'oxyde de Fe hydraté adsorbe Mo beaucoup plus fortement que l'oxyde d'Al, lui-même plus fortement que les argiles (halloysite, nontronite, kaolinite) (Jones 1956; Jones 1957). L'adsorption de Mo par Fe_2O_3 , dépend également fortement du pH (Jones 1956). Sur les sols très riches en Fe, à bas pH, Mo peut être si fortement fixé qu'il en résulte une déficience. Ainsi la diminution de disponibilité de Mo est nettement moins prononcée dans les sols modérément acides à faible teneur en oxydes Fe (Reisenauer et al. 1962). Dans les sols alcalins, P forme divers précipités avec Ca, ce qui n'est pas le cas de Mo. Ainsi, la solubilité de Mo continue à croître avec le pH.

Une certaine partie de Mo du sol se trouve sous forme organique dont la décomposition peut libérer des fractions assimilables. La matière organique peut contrebalancer l'effet de l'acidité du pH et il est admis que même en sols acides, la libération de Mo par la décomposition de la matière organique peut permettre une absorption suffisante.

1.3.10.3. Les rôles physiologiques et agronomiques du molybdène

Le molybdène est nécessaire à la fixation de l'azote et à la conversion du nitrate absorbé par les plantes en une forme que la plante peut utiliser pour la synthèse d'acides aminés et donc de protéines. De ce fait, une déficience même minime peut provoquer une carence en N chez les plantes.

La plupart des sols agricoles renferment suffisamment de Mo sous forme assimilable pour couvrir les besoins normaux des plantes. Mais dans certaines conditions, la déficience peut apparaître. Les symptômes de la carence en molybdène sont surtout observés sur les feuilles âgées. Ces derniers comprennent une chlorose généralisée ou localisée suivie d'un flétrissement des bords foliaires puis l'apparition de taches nécrosées, un développement irrégulier du limbe ainsi que des déformations des tiges et des pétioles, et une augmentation du taux de respiration et de la teneur en chlorophylle. Les sols bien pourvus en phosphore et les excès de nitrates accentuent la carence en Mo par insolubilisation dans le sol.

Les cas de symptômes de toxicité de Mo sur plantes sont extrêmement rares dans les conditions agricoles. Mo semble pouvoir être absorbé par les plantes en quantités très supérieures aux besoins sans effets toxiques ou baisses du rendement (Hewitt et al. 1957)

1.4. Synthèse des effets du couple Eh/pH de la biodisponibilité des nutriments

Comme il a ainsi été vu dans les précédentes parties le Eh et le pH du sol ont un effet très fort sur la disponibilité des nutriments du sol et leur assimilabilité par les plantes, impactant alors directement la croissance et le développement de ces dernières.

L'impact du pH sur l'ensemble des nutriments a été résumé à travers la Figure 30 (Sparks 2003).

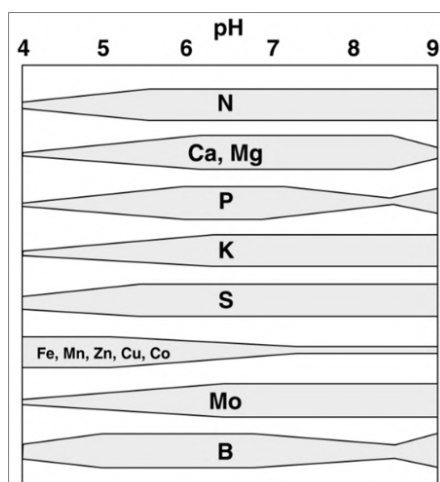


Figure 30 : Effet du pH sur la disponibilité des nutriments importants pour la croissance des plantes. À mesure que la bande pour un nutriment particulier s'élargit, la disponibilité du nutriment est plus grande (Sparks 2003)

Ainsi, en dessous de pH 6, Fe, Mn, Cu et Zn sont plus solubles et leur mobilité est accrue, en même temps que celle de Al, et des autres métaux traces (Cadmium, plomb, chrome ...)

pouvant devenir toxiques pour les plantes (Sparks 2003). Plus les conditions de pH deviennent acides, plus la solubilité de ces métaux est accrue. Ainsi, en dessous de pH 5,5 ces ions métalliques ont une activité relativement élevée, et peuvent réagir avec les phosphates pour donner des phosphates de fer et/ou d'aluminium peu solubles, entraînant une diminution de la disponibilité du phosphore, comme le montre la Figure 30. De la même façon, ce processus diminue la biodisponibilité des autres nutriments absorbés sous la forme d'oxyanions : les sulfates, les molybdates les borates, et dans une moindre mesure les nitrates. En effet, la diminution de disponibilité en azote des sols acides est plutôt la conséquence d'un ralentissement du processus de nitrification en milieu acide.

Lorsque le pH augmente, et dépasse la valeur de 7, c'est le phénomène inverse qui se produit : les éléments métalliques se retrouvent à des niveaux de concentration dans la solution du sol d'autant plus bas que le pH est élevé, ce qui peut générer des carences. La chlorose ferrique en un exemple fréquent sur les sols calcaires. Dans ces conditions, plus le calcaire actif sera abondant, plus l'ion Ca^{2+} aura une forte activité, et plus il sera en capacité de faire évoluer les phosphates vers des formes de phosphates de calcium, moins en moins solubles.

Finalement, la Figure 30 met clairement en évidence la gamme de pH des sols situés entre 6 et 7. En effet cette dernière est optimale du point de vue de la mobilité des nutriments : les anions comme les cations. Cela est relativement connu par les agriculteurs qui maintiennent donc le pH des sols cultivés à des niveaux le plus proche possible de la neutralité.

Le potentiel d'oxydoréduction aura quant à lui un impact sur les espèces lorsque des changements de conditions hydriques ou de tassement de sol seront observés.

L'azote, le manganèse, le fer et le soufre sont directement impactés par le Eh du sol. Alors que N et S sont sous forme fortement mobile dans le sol dans des conditions oxydées (respectivement sous forme NO_3^- et SO_4^{2-}), la mise en place de conditions anaérobies engendre un changement de la forme prédominante de N (qui devient NH_4^+) et de S (qui devient S^{2-}) dans les sols, engendrant alors une plus forte adsorption de N et une perte de S pour la plante. A contrario la réduction de Fe et Mn, présents en milieu aérobie sous forme d'oxydes insolubles, améliore la disponibilité des deux espèces. Ces dernières passent alors sous la forme soluble Fe^{2+} et Mn^{2+} . Dans certaines situations la trop forte libération de Fe et Mn dans la solution du sol peut même engendrer des cas de toxicité chez les plantes.

Les principales réactions d'oxydoréduction mises en jeu dans le sol, notamment lors de changements de conditions aérobie/anaérobies, ont ainsi été synthétisées dans le Tableau 5. Afin de mieux interpréter la lecture de E, la valeur de $E^{\circ}_{\text{pH}7}$ est proposée. Cette dernière intègre la valeur de E° ainsi que le facteur contenant le pH mentionné dans l'équation de E :

$$E = E^{\circ} - a \times \text{pH} + b \quad \text{et} \quad E^{\circ}_{\text{pH}7} = E^{\circ} - a \times 7$$

Le pH a été fixé à 7 afin de se placer le domaine de pH généralement rencontré dans les sols.

Tableau 5 : Les principales demi-réactions rédox mises en jeu dans le sol. Les valeurs de E⁰ ont été prises dans Pourbaix (1966)

Couple	Demi-réaction	E ⁰ (V/ENH)	E ⁰ , pH7 (V/ENH)	E (V/ENH)
O ₂ /H ₂ O	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1,23	0,817	$E = 1,23 - 0,059\text{pH} + 0,015\log(P_{O_2})$
NO ₃ ⁻ /N ₂	$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \leftrightarrow N_2 + 6H_2O$	1,246	0,496	$E = 1,246 - 0,0709\text{pH} + 0,0059\log\left(\frac{[NO_3^-]^2}{PN_2}\right)$
NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻	$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow NO_2^- + H_2O$	0,835	0,422	$E = 0,835 - 0,059\text{pH} + 0,0295\log\left(\frac{[NO_3^-]}{[NO_2^-]}\right)$
NO ₂ ⁻ /NH ₄ ⁺	$NO_2^- + 8H^+ + 6e^- \leftrightarrow NH_4^+ + 2H_2O$	0,897	0,344	$E = 0,897 - 0,079\text{pH} + 0,0098\log\left(\frac{[NO_2^-]}{[NH_4^+]}\right)$
MnO ₂ /Mn ²⁺	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23	0,404	$E = 1,23 - 0,118\text{pH} - 0,0295\log(Mn^{2+})$
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	$Fe^{3+} + 1e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	0,771	0,771	$E = 0,77 + 0,059\log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$
Fe(OH) ₃ /Fe ²⁺	$Fe(OH)_3 + 3H^+ + 1e^- \leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	1,057	-0,182	$E = 1,057 - 0,177\text{pH} - 0,059\log(Fe^{2+})$
Fe ₃ (OH) ₈ /Fe ²⁺	$Fe_3(OH)_8 + 8H^+ + 2e^- \leftrightarrow 3Fe^{2+} + 8H_2O$	1,373	-0,279	$E = 1,373 - 0,236\text{pH} - 0,0855\log(Fe^{2+})$
SO ₄ ²⁻ /H ₂ S	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \leftrightarrow H_2S + 4H_2O$	0,303	-0,215	$E = 0,303 - 0,074\text{pH} + 0,0074\log\left(\frac{[SO_4^{2-}]}{[H_2S]}\right)$
SO ₄ ²⁻ /HS ⁻	$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \leftrightarrow HS^- + 4H_2O$	0,252	-0,212	$E = 0,25 - 0,066\text{pH} + 0,0074\log\left(\frac{[SO_4^{2-}]}{[HS^-]}\right)$
SO ₄ ²⁻ /S ²⁻	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \leftrightarrow S^{2-} + 4H_2O$	0,15	-0,263	$E = 0,15 - 0,059\text{pH} + 0,0074\log\left(\frac{[SO_4^{2-}]}{[S^{2-}]}\right)$
CO ₂ /CH ₄	$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	0,169	-0,244	$E = 0,169 - 0,059\text{pH} + 0,0074\log\left(\frac{[PCO_2]}{[PCH_4]}\right)$

Le Eh aura indirectement des effets sur la disponibilité de tous éléments même pour ceux qui sont insensibles à ces variations. En effet, l'oxydation/réduction de N, Mn, Fe et S aura à son tour des conséquences sur les autres éléments présents dans le sol. La libération de Fe²⁺ et Mn²⁺ engendrera une compétition accrue sur les sites d'adsorption du complexe d'échange du sol et provoquera la désorption d'autres cations comme notamment Mg²⁺ et Ca²⁺ et donc des concentrations plus importantes de ces espèces dans la solution du sol. Le phosphore, pouvant être précipité ou adsorbé sur les oxydes de fer sera également libéré lors de la réduction du fer. Il pourra en être de même pour le cuivre, le bore et le molybdène, également adsorbés sur les oxydes de fer.

Les plantes prélèvent les nutriments contenus dans le sol par l'intermédiaire de leurs racines (Figure 1). Cependant, comme il a été vu, de nombreux facteurs peuvent affecter la disponibilité des nutriments, ces derniers pouvant être immobiles ou fortement retenus par le sol ou présents sous des formes que les plantes ne peuvent pas utiliser (Morgan and Connolly 2013). Une carence en l'un d'entre eux peut alors entraîner une diminution de la productivité et / ou de la fertilité des plantes.

Les espèces végétales utilisent diverses stratégies de mobilisation et d'absorption de nutriments, ainsi que de chélation, de transport entre les différentes cellules et organes de la plante et de stockage, pour atteindre l'homéostasie des nutriments de la plante entière (Morgan and Connolly 2013). Ces dernières ont ainsi développé des mécanismes pour s'adapter aux déficiences en nutriments et améliorer leur nutrition.

L'une des adaptations les plus courantes dans l'absorption des nutriments est le changement de la structure racinaire. Selon la disponibilité des éléments dans le sol, la plante peut soit augmenter la surface totale de la racine et accroître ainsi l'acquisition des éléments, soit augmenter l'élongation du système racinaire pour accéder à de nouvelles sources de nutriments (López-Bucio et al. 2003; Morgan and Connolly 2013). Selon les carences en éléments les plantes peuvent réagir différemment. Ainsi les modifications les plus courantes du système racinaire peuvent être (Figure 1) :

- Une inhibition de la croissance des racines primaires, souvent associée à un déficit en P
- Une augmentation de la croissance et de la densité des racines latérales, souvent associée à un déficit en N, P, Fe et S
- Une augmentation de la croissance et de la densité des poils absorbants, souvent associées à une carence en P et en Fe

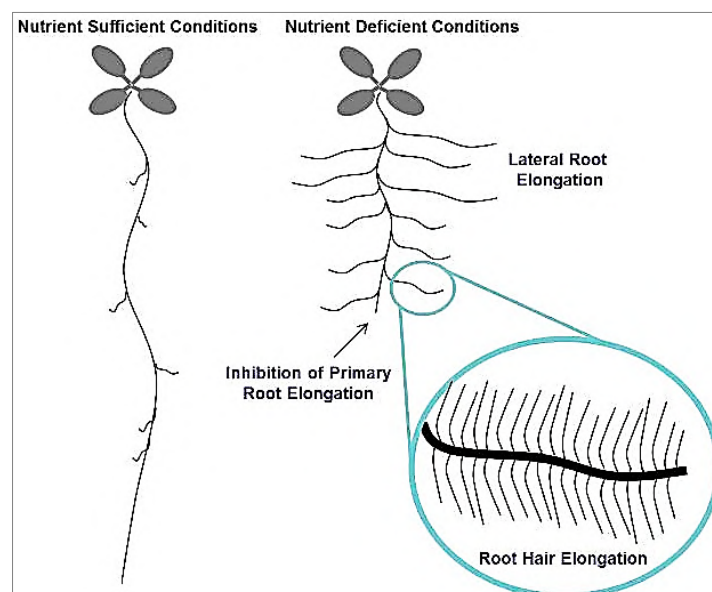


Figure 31 : Modifications de l'architecture des racines en réponse à une carence en nutriment (Morgan and Connolly 2013)

En plus de la modification de la structure racinaire, les plantes augmentent également la disponibilité des nutriments dans la rhizosphère en sécrétant des composés organiques (anions carboxylates, phénoliques, glucides, acides aminés, citrate, enzymes...) et inorganiques (protons...) (Marschner 1995; Rengel 2015).

Un exemple marqué est le cas du fer. En raison de la solubilité limitée du fer dans de nombreux sols, les plantes doivent souvent d'abord mobiliser le fer dans la rhizosphère avant

de le transporter à l'intérieur des cellules (Marschner 1995). Selon les variétés des plantes, certaines peuvent notamment acidifier la rhizosphère engendrant une baisse du pH et une augmentation de la solubilité du fer ferrique (Lindsay and Schwab 1982), le rendant plus mobile. L'activité d'une chélate réductase ferrique liée à une membrane plasmique permet ensuite de réduire le Fe^{3+} en Fe^{2+} , permettant ensuite son absorption par la plante (Figure 32) (Colombo et al. 2014). Cette stratégie d'acquisition du fer est appelée « Stratégie I » (Walker and Connolly 2008). Les graminées quant à elles, utilisent une autre stratégie (Stratégie II) pour acquérir du fer dans des conditions de limitation de l'élément (Walker and Connolly 2008). Elles ont recours à la synthèse de phytosidérophores (PS), qui présentent une forte affinité pour le fer ferrique. Les PS sont sécrétés dans la rhizosphère où ils se lient étroitement au fer ferrique (Figure 32) (Colombo et al. 2014). Les complexes PS-fer ferrique sont ensuite transportés dans les cellules de la racine par des transporteurs PS-Fe (III) (Figure 32) (Morgan and Connolly 2013).

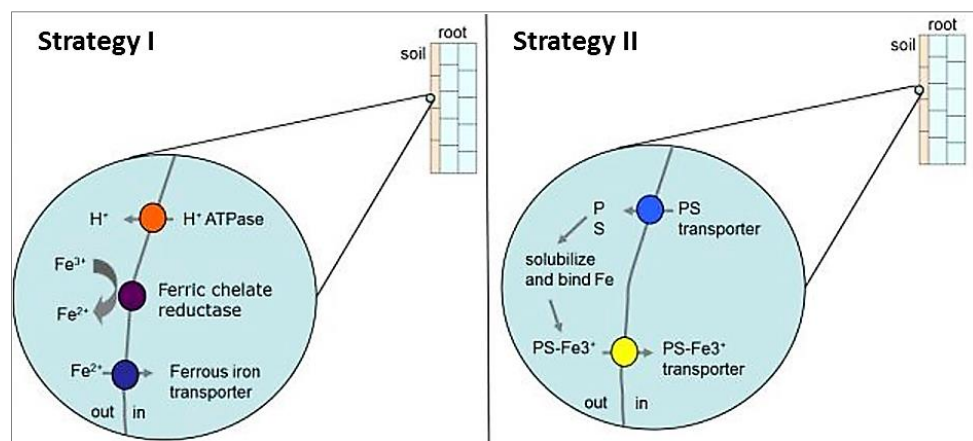


Figure 32 : Mécanismes de la stratégie I et de la stratégie II pour l'absorption du fer (Morgan and Connolly 2013)

En milieu inondé, pauvre en oxygène, certains végétaux ont la capacité de transférer l'oxygène capté par la surface foliaire aux racines, grâce aux aérénchymes (Figure 33). En effet, les racines de riz, par exemple, les plantes forcent également certaines réactions d'oxydoréduction dans la rhizosphère en oxydant certaines espèces. Les racines de certaines plantes possèdent un parenchyme cortical constitué de cellules à parois minces avec de larges espaces intercellulaires (Renault et al. 1997). Cela s'appelle l'aérénchyme. Ce phénomène est observé dans le cas de racines se développant en milieu inondé. Un apport d'oxygène à partir des parties aériennes et jusqu'aux parties racinaires est ainsi réalisé. Il permet alors l'oxydation de composés réduits dans la rhizosphère (Renault et al. 1997).

Alors que les carences en éléments nutritifs peuvent constituer une menace sérieuse pour la productivité des plantes, les nutriments peuvent également devenir toxiques en excès. C'est principalement le cas des oligoéléments.

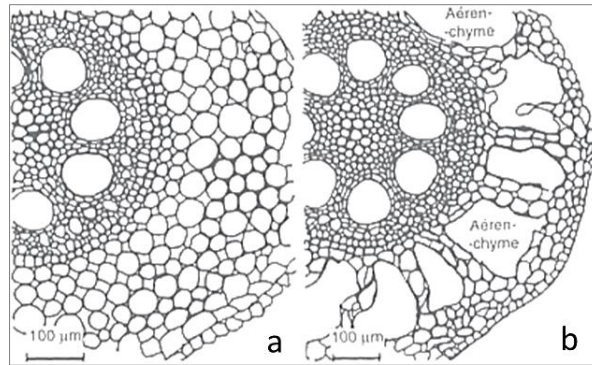


Figure 33 : Coupe histologiques de racines de maïs (a) sans aerenchymes et (b) avec aerenchymes (Renault et al. 1997)

Enfin, la nutrition des plantes a également un impact sur le pH de la rhizosphère. En effet, l'équilibre électrique dans les cellules de la plante devant être maintenu (Marschner 1995), le prélèvement d'un ion chargé positivement par la plante engendre la libération d'un cation dans le milieu. A l'inverse, l'absorption d'anions comme par exemple les nitrates engendre la libération de $\text{HCO}_3^-/\text{OH}^-$ ou l'absorption de H^+ , en raison du cotransport H^+/NO_3^- nécessaire dans la plante (Lucena 2000; Tischner and Kaiser 2007; Poschenrieder et al. 2018). L'équilibre entre l'excrétion de H^+ et de $\text{HCO}_3^-/\text{OH}^-$ par les racines des plantes dépend ainsi du ratio d'absorption de cations / anions (Rengel 2015).

Plusieurs auteurs ont souligné que l'azote, et notamment les formes de l'azote, était l'élément le plus important dans la détermination du rapport cations / anions (Rengel 2015). Les plantes ayant une nutrition azoté principalement composée d'ammonium (NH_4^+) absorbent plus de cations que d'anions et ont généralement une rhizosphère plus acide que le pH global du sol, alors que les plantes ayant une nutrition azoté principalement composée de nitrates absorbent plus d'anions que de cations et montrent la relation inverse entre la rhizosphère et le pH global du sol (Tang et al. 2000; Tang and Rengel 2003; Jing et al. 2012; QingHua et al. 2014). Ce phénomène a notamment été mis en avant par Römheld et al. (1984), dans le cadre de leur étude sur l'extrusion de protons par les racines de tournesols en fonction de la forme azotée utilisée comme nutriment (Figure 34), et a également été souligné par Marschner (1995) puis Hinsinger (2009; 2011).

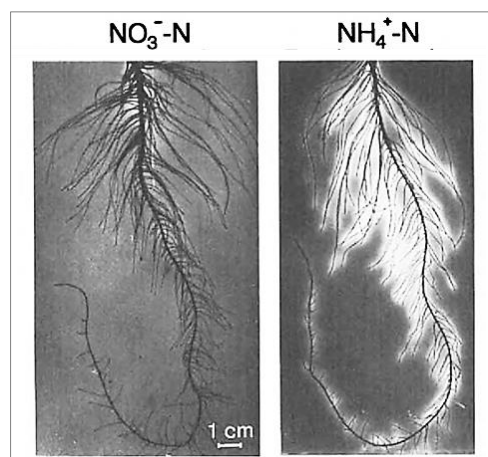


Figure 34 : Acidification de la rhizosphère par les racines de tournesols en fonction de la forme azotée utilisée comme nutriment. Une couleur blanche indique une acidification (Römheld et al. 1984)

1.5. Objectifs, questions posées et démarche suivie

Comme il vient d'être vu dans ce chapitre, le Eh et le pH du sol sont deux paramètres intimement liés. Dans quasiment toutes les réactions d'oxydoréduction se produisant dans le sol, le transfert d'électrons s'accompagne également d'un transfert de protons. C'est notamment le cas des réactions rédox faisant intervenir l'azote, le fer, le manganèse et le soufre. Ce point met alors en avant le caractère fortement dépendant du Eh envers le pH. L'étude de la relation de Nernst (*équation 21*) a ainsi permis d'expliquer la corrélation négative souvent observée entre le Eh et le pH du sol (Sparks 2003).

Pour pallier à ce problème plusieurs auteurs ont proposé des solutions alternatives pour proposer un indicateur permettant de ne rendre compte que de l'activité électronique des sols pour s'affranchir des variations de pH. Ces derniers sont pe et Eh_{pH7} . Cependant plusieurs problématiques et interrogations demeurent quant à l'utilisation de ces deux paramètres. Alors qu'il a été démontré que pe n'est qu'une réécriture du Eh mesuré (à une constante près), il est légitime de se questionner quant à la raison de l'utilisation répandue de ce facteur ainsi que sa pertinence par rapport à Eh. D'autre part l'utilisation de Eh_{pH7} n'est possible qu'à partir du moment où le nombre de protons et d'électrons mis en jeu dans la mesure du Eh est clairement connu (*équation 27*). Dès lors que les mesures sont réalisées dans des systèmes complexes comme le sol, impliquant plusieurs équilibres rédox, la question est de savoir s'il est possible d'utiliser ce paramètre ? Comme souligné par Husson et al. (2016) certains auteurs ont proposé d'utiliser Eh_{pH7} en fixant le rapport $\frac{m}{n}$ égal à 1. Néanmoins cela sous-entend que les quantités transférées de protons et d'électrons sont identiques, ce qui n'est pas systématiquement le cas comme le montrent les réactions rédox résumées dans le Tableau 5. Se pose alors la question de savoir si une telle approximation est possible et ne fausse pas la valeur initiale du Eh, pouvant conduire à de mauvaises interprétations des mesures ?

La plupart des travaux réalisés jusqu'à présent sur le Eh des sols ont été faits en milieux saturés, et ce, aussi bien pour la mise au point de méthodologies de mesures du Eh et du pH du sol que l'étude des variations des deux paramètres. Les méthodologies de mesures existantes ont toutes été développées dans le cadre de suspensions de sols ou de mesures faites dans des solutions de sols (Ponnamperuma 1972), à l'exception de quelques travaux plus récents (Husson et al. 2016; Dorau et al. 2018).

De plus les analyses du Eh du sol, généralement menées dans des sols saturés, ont pour objet d'étude la culture du riz et les systèmes anaérobies (Ponnamperuma 1972; Sparks 2003; Bourrié 2018). Qu'en est-il des mesures réalisées *in situ* dans des sols non saturés qui représentent la majorité de la surface cultivée mondiale ? Est-il possible de suivre le Eh et le pH dans des sols au taux d'humidité couramment rencontrés *in situ* ? De plus, comment évoluent le Eh et le pH dans des sols aérés, comparés à des sols humides ?

Enfin, comme il a été vu dans l'étude des relations existantes entre le Eh du sol et la disponibilité des nutriments, bien souvent les réactions d'oxydoréductions sont intimement liées à l'activité microbologique du sol. Une coévolution est alors présente entre les populations microbiennes, la forme des nutriments et le couple Eh/pH du sol (Husson 2013). Mais est-il possible de mieux comprendre les relations entre ces trois facteurs et surtout d'identifier les leviers qui ont un réel impact sur le Eh et le pH du sol ? Ces leviers sont-ils plutôt d'origine biologique ou chimique ? Quelle est la cause et quelle est la conséquence de la variation du Eh et du pH ? De plus, parmi toutes les réactions d'oxydoréductions se produisant dans le sol, est-il possible d'identifier des couples clés impliqués dans la fixation du Eh du sol ?

Afin de répondre à un certain nombre de ces questions, une campagne de 70 jours a notamment été réalisée. Cette dernière avait pour objectifs (Figure 35) :

- D'arriver à modifier dans un premier temps le Eh et le pH du sol. Différentes modalités ont notamment été préparées dans l'optique de faire varier les leviers pouvant modifier le Eh/pH du sol : le taux d'humidité et les populations microbiennes du sol.
- D'observer dans un second temps, l'impact en retour de cette variation de Eh et pH du sol sur la mobilité et la disponibilité des nutriments
- Puis, d'étudier l'effet direct du Eh et du pH du sol sur la croissance des plantes.

Ces trois objectifs ont représenté le volet applicatif de cette thèse (Figure 35).

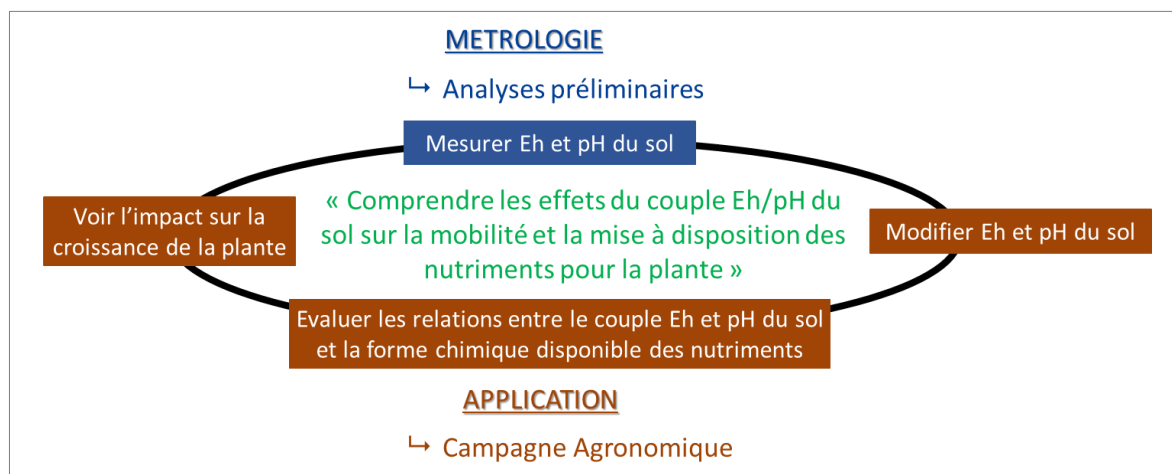


Figure 35 : Démarche entreprise pour répondre à la problématique posée dans le cadre de ce projet de recherche

En amont de cette campagne, les travaux de recherche se sont portés, dans un premier temps, sur le volet métrologique du projet (Figure 35). Une première partie des travaux s'est alors focalisée sur l'étude du matériel de mesure utilisé pour la campagne *in situ* de 70 jours avec notamment la mise au point d'un protocole de mesures du couple Eh/pH du sol. Le point de départ de cette étude du Eh et du pH était notamment de comprendre comment fonctionne le matériel de mesure, d'évaluer les limites d'utilisation du matériel, trop souvent méconnues des utilisateurs, et d'estimer la répétabilité et la précision des mesures. C'est ce qui est vu dans le [Chapitre 2](#).

CHAPITRE 2

Mise au point d'un protocole de mesure du Eh et du pH du sol

2.1. Objectifs des travaux et contraintes

De nombreux auteurs ont signalé que les mesures de potentiel redox (Eh) dans le sol sont complexes et ne sont pas toujours fiables (Teasdale et al. 1998). En effet, l'évaluation du Eh du sol soulève plusieurs questions.

La première concerne l'instrumentation. Comme pour la mesure du pH, la mesure du potentiel d'oxydoréduction d'un échantillon consiste à mesurer la différence de potentiel entre une électrode de travail (indicateur) et une électrode de référence, les deux électrodes étant plantées dans le sol. Les parties de l'électrode en contact avec le sol sont pour l'électrode de travail, la bille de verre pour la mesure du pH ou le fil métallique pour la mesure du Eh, et la jonction poreuse (également appelée diaphragme ou fritté) pour l'électrode de référence. Le voltmètre utilisé doit avoir une résistance interne élevée ($> 10^{12}$ Ohm) afin d'éviter toute dérive des mesures (Rabenhorst et al. 2009). A cette problématique de l'instrumentation se rajoute la question de la méthode de mesure. Aujourd'hui les référentiels et normes actuels de mesure du pH du sol (norme NF ISO 10390, ou encore l'ancienne norme AFNOR NF X-31-103) préconisent de réaliser les mesures du pH du sol dans des suspensions de sol préalablement préparées. Or ces méthodes de mesure sont destructrices. Il n'est alors pas possible de suivre l'évolution du pH d'un sol en continu au cours du temps. Dès lors, plusieurs questions se posent : Est-il possible de mesurer le Eh et le pH du sol sur des supports autre que des suspensions de sol ? Est-il possible de mesurer le Eh et le pH d'un sol *in situ*, sans avoir à détruire l'échantillon ? Quelles sont les limites d'utilisation du matériel ? Y-a-t'il un temps de stabilisation, si oui quel est son impact sur la mesure et comment le déterminer ? Comment évaluer la qualité d'une mesure et s'assurer de ne garder que des valeurs correctes et d'éliminer les points aberrants ?

La deuxième question soulevée par l'évaluation du potentiel rédox du sol est liée à la variabilité spatiale et temporelle du Eh et du pH dans le sol. Une variabilité élevée de Eh du sol a été observée lors de l'utilisation de plusieurs électrodes placées à proximité les unes des autres et lors de mesures répétées utilisant la même électrode (Eshel and Banin 2002). En fonction du régime hydrologique et de l'apport de donneurs et d'accepteurs d'électrons des gradients prononcés du Eh ont été observés notamment autour et dans les agrégats de sol (Husson et al. 2016). Récemment, Husson et al. (2016) ont apporté des améliorations pratiques à la mesure de Eh. Ces derniers ont notamment constaté qu'en utilisant des électrodes séparées, dans des sols séchés, tamisés puis réhumidifiés, et dans des conditions contrôlées, ils s'affranchissaient de la variabilité spatiale et temporelle du Eh du sol. Cette méthode pourrait être utilisée pour montrer l'impact du Eh et du pH du sol sur différents systèmes de culture (Husson et al. 2018). Cependant la méthode de mesure est compliquée à mettre en place, dû notamment à l'utilisation d'électrodes séparées, sa préparation nécessite du temps et la précision de la mesure est très sensible, en particulier aux conditions de séchage du sol. L'enjeu est alors de tester la possibilité de réaliser une mesure du Eh du sol avec un matériel plus simple d'utilisation, à savoir des électrodes combinées, tout en gardant le même niveau de précision.

La mise au point d'une méthodologie de mesure du Eh et du pH du sol, précise et reproductible, permettant un juste équilibre entre qualité de mesure, facilité de mise en œuvre et possibilité de réalisation directement au champ et *in situ* est nécessaire.

Une partie des objectifs de ces travaux de recherche sont donc :

- De sélectionner un matériel de mesure de Eh et pH performant mais également simple d'utilisation
- De travailler au développement d'un protocole de mesures simple et fiable du Eh et du pH du sol, dérivé des travaux de Husson et al. (2016) et axé sur l'utilisation d'électrodes combinées
- De valider l'équipement sélectionné et la méthode de mesure mise en place par la réalisation de campagnes de mesures sur de longues périodes de temps, et d'évaluer la répétabilité ainsi que la précision des mesures du Eh et du pH du sol.

L'objectif final de cette étude est bien entendu d'arriver à mesurer le Eh et le pH directement dans le sol et avec une très bonne répétabilité et précision.

Dans une première partie les concepts généraux de la mesure du Eh et du pH seront détaillés. Cette partie sera l'occasion de mettre en lumière les limites d'utilisation du matériel actuel, ainsi que les précautions à prendre pour utiliser correctement ce dernier.

Une présélection de matériel adapté à la réalisation de mesures du Eh et du pH du sol sera présentée. Les avantages et inconvénients de chaque électrode seront discutés.

La fiabilité et la précision des électrodes présélectionnées seront ensuite testées et un jeu d'électrodes Eh et pH final sera retenu. Cette partie sera également l'occasion d'évaluer l'impact des électrodes sur l'environnement de mesure et de réaliser des analyses préliminaires sur la faisabilité d'une mesure du Eh et du pH du sol *in situ*.

Enfin, sur la base des connaissances mises en avant dans la partie bibliographique et des caractéristiques du matériel retenu, un protocole de mesures du Eh et du pH du sol avec une électrode combinée sera proposé. Les étapes clés de ce protocole seront analysées (nettoyage des électrodes, temps de stabilisation de la mesure, validation des données et suppression des points aberrants) et des améliorations si nécessaire seront apportées. La répétabilité et la précision de la mesure seront les critères majeurs retenus.

2.2. Connaissances sur les paramètres électrochimiques mesurés

Les mesures du Eh et du pH sur des échantillons ont été rendues de plus en plus faciles ces dernières décennies, notamment grâce aux progrès réalisés pour simplifier l'utilisation des électrodes de mesure et le développement de l'électronique des multimètres pour mesurer un signal fiable. La grande facilité d'utilisation du matériel, rend aujourd'hui la mesure du Eh ou du pH d'un échantillon accessible à tous.

Pourtant de trop nombreuses fois, le matériel de mesure n'est pas utilisé correctement. Le périmètre d'utilisation des électrodes et des appareils de mesure ainsi que leurs limites d'utilisation ne sont pas connus de tous et trop d'erreurs de mesures peuvent ainsi être faites.

Comme un pH-mètre ou un voltmètre donnera toujours une valeur, beaucoup d'utilisateurs prennent pour acquis ces dernières et n'ont pas la capacité de critiquer la qualité des mesures réalisées.

Dans les parties suivantes sera défini le principe de la potentiométrie, méthode utilisée pour la pH-métrie et la mesure du potentiel redox.

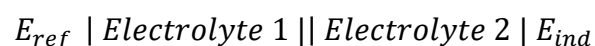
2.2.1. Mesure d'une différence de potentiel par potentiométrie

La potentiométrie est une méthode de mesure du pH et du Eh. Elle se base sur la mesure d'une différence de potentiel en solution. De toutes les méthodes électrochimiques, la potentiométrie est certainement la méthode la plus fréquemment utilisée. C'est une méthode analytique qui permet de relier une mesure de potentiel d'électrode à une activité d'espèces en solution. L'électrode correspondante est appelée électrode indicatrice. L'électrode indicatrice (de potentiel E_{ind}), choisie en fonction de la nature du soluté à déterminer, est incluse dans une chaîne galvanique comportant une électrode de référence (de potentiel E_{ref}) et au moins un électrolyte.

Par convention, les chaînes galvaniques sont décrites par une notation utilisant deux symboles : « | » pour définir une limite de phase et « || » pour définir un pont salin (Le symbole du pont salin représente les limites de deux phases de chaque côté du pont). Ainsi chaque limite de phase est indiquée par une ligne verticale. Les électrodes sont illustrées aux extrémités gauche et droite de la notation. Une chaîne galvanique comportant un électrolyte sera ainsi notée (Harris 2007) :



Une chaîne galvanique formée avec deux électrolytes et un pont salin sera quant à elle notée (Harris 2007) :



L'interface (« | ») séparant l'électrode de référence de l'électrolyte est une jonction liquide. La nature de l'interface électrode indicatrice | électrolyte sera différente selon le type de mesure potentiométrique effectuée. C'est à ce niveau que se développera le potentiel relié aux activités des solutés.

Le potentiel d'une électrode indicatrice incluse dans une chaîne potentiométrique est relié à l'activité a_i de l'ion i auquel l'électrode répond. L'activité étant reliée à la concentration par l'intermédiaire du coefficient d'activité γ_i , il sera possible de relier le potentiel mesuré à l'électrode indicatrice ainsi que la concentration du soluté considéré, surtout dans le cas de solutions diluées.

En pratique, la chaîne galvanique ou cellule électrochimique, constituée par le couple électrode indicatrice - électrode de référence plongé dans un électrolyte, est relié à un appareil de mesure du potentiel à très haute impédance d'entrée ($> 10^{12} \Omega$) (Durand 2010) (Figure 36). Avec un voltmètre électronique dont l'impédance d'entrée est de $10^{12} \Omega$, il circule

un courant de 10^{-12} A lorsqu'on mesure une tension de 1 V. Un tel courant ne provoque qu'une modification négligeable des concentrations des solutés. C'est néanmoins ce qui permet l'établissement du potentiel d'équilibre. C'est notamment pour cette raison que la technique est appelée potentiométrie à courant nul.

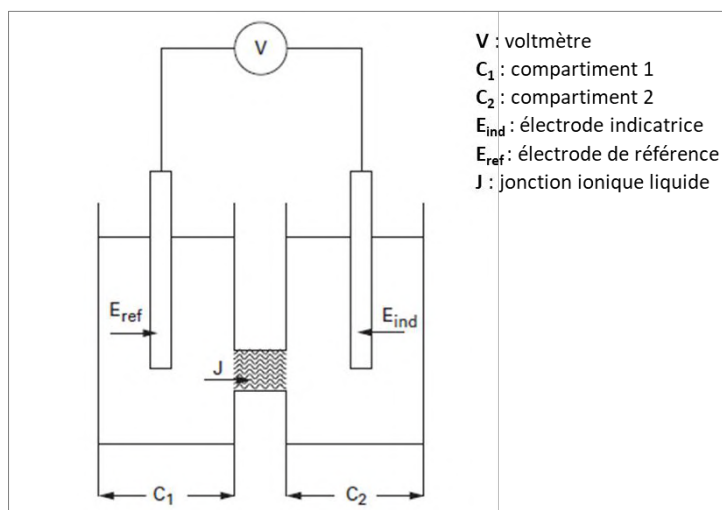


Figure 36 : Schéma d'une chaîne galvanique utilisée en potentiométrie à courant nul (Durand 2010)

Ainsi, les appareils destinés à la potentiométrie, comme les pH-mètres, ionomètres, titrimètres, sont avant tout des millivoltmètres électroniques, aux fonctions plus ou moins élaborées pour les rendre directement utilisables pour l'usage qui doit en être fait. Une mesure potentiométrique à courant nul est réalisée en utilisant soit un couple électrode de référence - électrode indicatrice (de type pH par exemple), soit une électrode combinée.

Un exemple concret d'une mesure de différence de potentiel est détaillé en [ANNEXE 4](#).

2.2.1.1. Fonctionnement de la cellule électrochimique

Lorsque les électrodes sont reliées à un générateur, pour certaines valeurs de la différence de potentiel (ddp), il circule un courant d'intensité (I) dans le circuit. Dans le circuit extérieur (conducteurs métalliques) et dans les électrodes, le passage du courant est assuré par une conduction électronique ; par contre, dans la cellule d'électrolyse, entre les électrodes, le passage du courant est assuré par une conduction ionique (migration des ions, anions vers l'anode et cations vers la cathode, sous l'influence du champ électrique créé entre les deux électrodes). Pour qu'il y ait passage du courant il faut que les ions franchissent la barrière entre les compartiments de la cellule, appelée la jonction ionique ou diaphragme. Cette dernière est très fréquemment constituée d'une pastille de verre fritté. La présence d'une jonction ionique est obligatoire dans une cellule électrochimique parcourue par un courant : elle a pour but d'empêcher le mélange des solutions des compartiments anodique et cathodique afin que les produits de l'oxydation ne puissent se réduire à la cathode et vice-versa.

Dans toute mesure potentiométrique, il s'agit d'obtenir le potentiel E_{ind} d'une électrode, dite indicatrice, à partir de la mesure d'une différence de potentiel de cellule E_{cel} .

Ainsi, dans un montage à deux électrodes et à courant nul (Figure 37), la différence de potentiel (ddp) de cellule a pour valeur (Figure 37) (Durand 2010) :

$$E_{cel} = E_{ref} + E_{ind} + E_j \quad (51)$$

E_{ref} , E_{ind} , et E_j sont les potentiels qui se développent respectivement aux interfaces :

- électrode de référence | solution 1
- solution 2 | électrode indicatrice
- solution 1 | solution 2.

Le potentiel de jonction ionique E_j est créé par la diffusion, à des vitesses différentes et dans des sens opposés, des ions présents dans les solutions 1 et 2. Chaque fois que des solutions d'électrolyte différentes sont en contact, une différence de tension (potentiel de jonction) se développe à leur interface (Harris 2007). Cette petite tension (généralement quelques millivolts) se trouve par exemple à chaque extrémité d'un pont salin reliant deux demi-cellules. Le potentiel de jonction impose une limite fondamentale à la précision des mesures potentiométriques directes, car la contribution de la jonction dans la tension mesurée reste inconnue. La valeur du potentiel de jonction est d'autant plus élevée que la concentration des ions des solutions 1 et 2 et leur mobilité sont différentes.

En pratique, il est possible de maintenir constante (en fixant la force ionique) la valeur du potentiel de jonction ionique pendant toute la mesure potentiométrique. Ainsi, la relation précédente (équation 51) devient (Durand 2010) :

$$E_{cel} = E_{ind} + Cte \quad (52)$$

Avec : $Cte = E_{ref} + E_j$

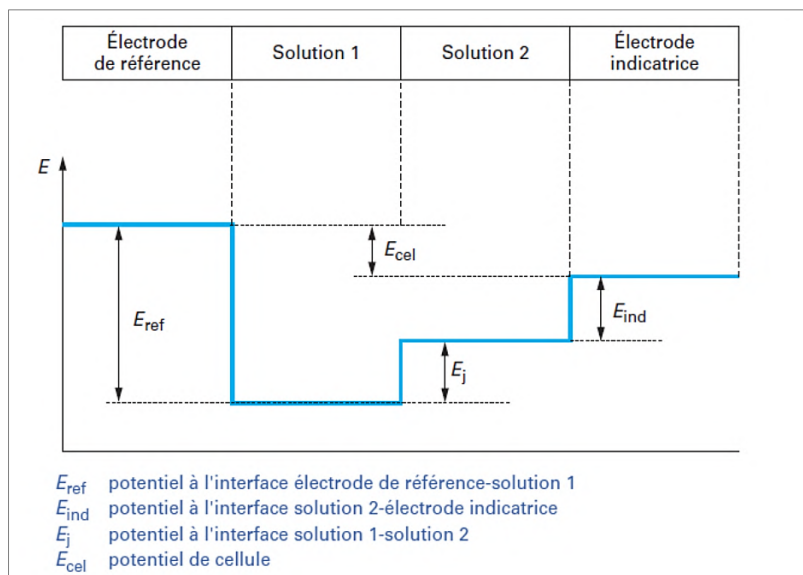


Figure 37 : Mesure du potentiel de cellule E_{cel} pour un montage potentiométrique à deux électrodes (Durand 2010)

Comme abordé précédemment, les électrodes de référence sont des demi-cellules correspondant à des systèmes électrochimiques réversibles et dont le potentiel reste invariable quelle que soit la composition en solutés de la solution dans laquelle elles sont

plongées. Elles incluent une jonction ionique qui sert d'interface entre la solution de remplissage interne et la solution à analyser dans laquelle elles sont plongées.

Ainsi l'utilisation d'une électrode de référence fournit un référentiel permettant de comparer les potentiels obtenus avec des électrodes indicatrices différentes plongées dans une même solution ou le potentiel d'une même électrode indicatrice immergée dans différentes solutions. Par convention, dans l'eau, l'échelle des potentiels est rapportée à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Cette dernière est prise comme origine. Mais la mise en œuvre d'une telle électrode est très difficile. D'autres électrodes, dites de comparaison (et par extension de référence) sont utilisées couramment (Ives and Janz 1961). Ces dernières seront abordées par la suite.

2.2.1.2. Mesure d'un potentiel d'oxydoréduction

Une électrode supposée inattaquable dans les conditions de la mesure (platine, or...) plongée dans une solution contenant un oxydant et un réducteur du même couple électrochimique, tel que $x Ox + n e^- \leftrightarrow y Red$, adopte, dans le cas d'un système réversible et à courant nul, le potentiel calculable par la formule de Nernst :

$$E = E^0 - \frac{R T}{n F} \ln \left(\frac{a(Red)^y}{a(Ox)^x} \right)$$

Avec :

- $a(Red)$ = l'activité du réducteur
- $a(Ox)$ = l'activité de l'oxydant
- E^0 = le potentiel normal du couple Ox/Red
- R = la constante des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
- T = la température (°K)
- n = le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction
- F = la constante de Faraday ($F = 9,649.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$)

Le potentiel E mesuré, est appelé potentiel d'équilibre ou mixte selon les cas. Lorsqu'une électrode de platine est plongée dans une solution contenant un mélange de $Fe^{2+} + Fe^{3+}$, bien qu'elle ne soit parcourue par aucun courant mesurable, il existe au niveau de l'interface électrode | solution (Figure 38) :

- Un courant d'échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur par l'intermédiaire du conducteur électronique (platine) soit :
 - I_{an} (courant anodique) pour la réaction : $Fe^{2+} - 1e^- \rightarrow Fe^{3+}$
 - I_{cat} (courant cathodique) pour la réaction : $Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$
- Un courant résiduel I_{res} correspondant essentiellement à l'électrolyse d'impuretés (dont l'oxygène résiduel) (Trémillon 1993).

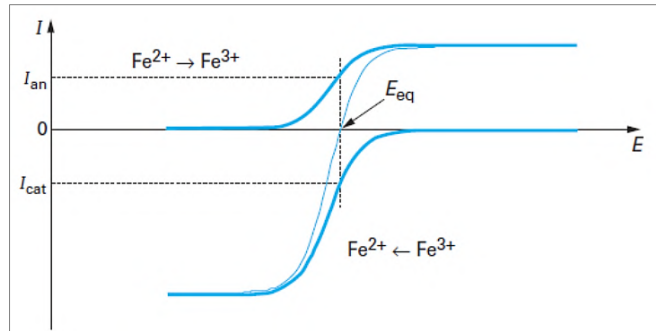


Figure 38 : Potentiel d'équilibre pour le mélange $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (système réversible) (Durand 2010)

L'électrode adopte un potentiel à courant nul tel que (Durand 2010) :

$$I = I_{an} + I_{cat} + I_{res} = 0 \quad (53)$$

Pour mesurer réellement le potentiel d'équilibre ($I_{an} = -I_{cat}$), il faut que :

$$I_{res} \ll I_{an} + I_{cat}$$

La valeur du courant résiduel variant très peu, l'équation 53 est vérifiée lorsque les intensités I_{an} et I_{cat} sont suffisamment grandes, c'est-à-dire que (Durand 2010) :

- Les concentrations des solutés (Fe^{2+} et Fe^{3+}) sont non négligeables
- Le système électrochimique est réversible

2.2.1.3. Conditions influant sur la mesure d'un potentiel d'oxydoréduction

Plusieurs paramètres et conditions peuvent avoir un impact sur la mesure d'un potentiel d'oxydoréduction. Par exemple la concentration des espèces ou encore le nombre de couples rédox mis en jeu ont un impact direct sur la valeur du rédox.

2.2.1.3.1. Influence de la concentration de chaque espèce d'un couple (potentiel limite)

La variation des concentrations des espèces d'un couple rédox modifie le potentiel d'oxydoréduction, comme en témoigne notamment la loi de Nernst.

Ainsi, dans le cas d'un mélange $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ dont les concentrations des espèces du couple sont proches, le potentiel mesuré suivra la loi de Nernst. Cependant, dans le cas où la concentration d'une des deux espèces est amenée à varier dans le temps, comme par exemple une diminution constante de Fe^{3+} au cours du temps, le potentiel mesuré évoluera. Ainsi plus la concentration de Fe^{3+} diminuera et plus le potentiel mesuré deviendra réducteur. Ce dernier finira par atteindre un potentiel limite. Il s'agit d'une constante non calculable dont la valeur ne correspondra pas au potentiel d'équilibre, du fait que I_{cat} sera devenu très petit devant I_{res} . L'équation 53 sera devenue :

$$I = I_{an} + I_{res} = 0$$

En pratique, la concentration limite de l'oxydant et/ou du réducteur ne doit pas être inférieure à $10^{-4} - 10^{-5}$ M.

2.2.1.3.2. Influence de la réversibilité du système électrochimique

Lorsque le couple oxydo-réducteur correspond à un système irréversible, tel que $\text{TiOH}^{3+}/\text{Ti}^{3+}$, il arrive que, même si les concentrations des solutés sont importantes, I_{an} et I_{cat} ne puissent avoir, à un potentiel donné, des valeurs suffisamment grandes pour vérifier l'équation 53 (Figure 39) (Durand 2010).

Le potentiel mesuré s'éloigne alors notablement de la valeur théorique donnée par la relation de Nernst, et sa variation avec les concentrations n'est plus conforme à la théorie. Le potentiel à courant nul est déterminé par la condition, $I_{\text{res}} = 0$ et sa valeur n'a plus de rapport avec les concentrations de l'oxydant et du réducteur. Dans ce cas, il en résulte que le potentiel mesuré à courant nul est instable et non reproductible car le courant résiduel varie non seulement d'une solution à l'autre, mais aussi au cours du temps et avec l'agitation de la solution. Ce dernier est également appelé potentiel mixte.

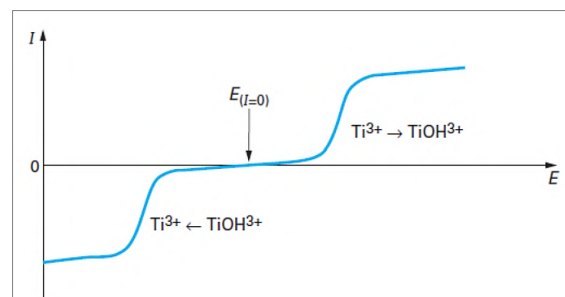


Figure 39 : Potentiel mixte à courant nul pour $\text{TiOH}^{3+}/\text{Ti}^{3+}$ (Durand 2010)

2.2.1.3.3. Cas d'un potentiel mixte stable

Lorsque la solution comporte un oxydant et un réducteur appartenant à deux systèmes électrochimiques différents, une électrode plongée dans cette solution adopte un potentiel mixte. Si les courbes courant-potentiel d'oxydation du réducteur et de réduction de l'oxydant sont situées dans des domaines de potentiel différents ($E_{\text{oxydation}} \gg E_{\text{réduction}}$), le potentiel à courant nul est un potentiel mixte instable de même nature que celui exposé dans la partie précédente (Durand 2010). Par contre, si les deux courbes courant-potentiel sont telles que $E_{\text{oxydation}} \ll E_{\text{réduction}}$, le potentiel à courant nul est un potentiel mixte stable. Ainsi, le mélange de thiocyanate et de dichromate conduit à l'établissement d'un potentiel mixte stable (Figure 40) (Durand 2010).

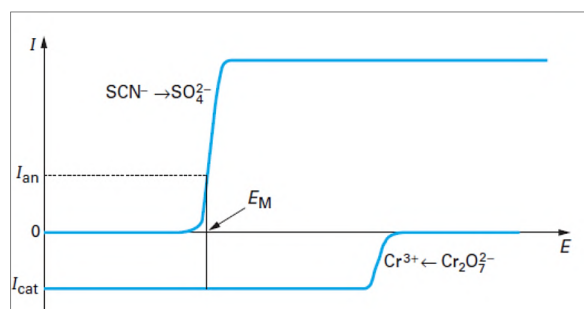


Figure 40 : Exemple de potentiel mixte stable (Durand 2010)

2.2.1.4. Avantages et inconvénients

Les mesures potentiométriques à une électrode indicatrice présentent de nombreux avantages. En premier lieu les mesures sont rapides avec un temps de réponse de quelques millisecondes à quelques secondes ou minutes dans les cas les plus défavorables. En second lieu la mesure potentiométrique ne fait pas varier la composition de la solution. La mesure du potentiel est ainsi reliée à la nature physico-chimique de l'espèce en solution et donc permet d'effectuer la spéciation du milieu. Enfin, les mesures potentiométriques permettent la mesure simultanée d'un ou plusieurs paramètres (pH, O₂, concentrations d'ions) autorisant par conséquent le contrôle en ligne et en continu dans un milieu liquide (contrôle de procédé, contrôle d'eaux usées, surveillance environnementale...) (Sumner 1999; Durand 2010).

L'inconvénient majeur de la potentiométrie, est son manque (relatif) de précision. Cela tient en premier lieu à la relation logarithmique qui lie le potentiel lu à la concentration de l'espèce déterminée. Ainsi, une incertitude de 1 mV sur la lecture du potentiel entraîne une imprécision de 4% sur la concentration déterminée dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction mono-électronique (Durand 2010). L'un des facteurs de fluctuation peut être la température, une variation de 0,2 mV/°C entraîne une imprécision de 0,8% sur la concentration (Durand 2010). L'autre facteur d'imprécision se manifeste essentiellement par une lente dérive du potentiel qui observée au cours du temps. Cette dernière est due à une variation de la valeur de la constante de l'équation de Nernst. Pour y remédier il est nécessaire de vérifier et étalonner périodiquement l'électrode. Enfin, le potentiel de l'électrode varie en fonction de l'activité des espèces, alors que bien souvent ce sont les valeurs de concentration qui sont recherchées (Sumner 1999; Durand 2010).

Dans la cadre de ces travaux la potentiométrie sera utilisée de 2 manières différentes pour mesurer soit le pH soit le potentiel rédox global du sol. Ceci se concrétisera par l'utilisation de 2 types différents d'électrodes indicatrices et l'obtention de deux informations complémentaires, d'une part la concentration en H⁺ et donc le caractère acido-basique du sol et d'autre part le potentiel redox du sol c'est à dire sa capacité à être oxydant ou réducteur. Les mesures du pH et du Eh sont développées dans les parties suivantes.

2.2.2. Mesure du pH

Trois méthodes sont généralement utilisées pour la détermination directe de la valeur du pH en solution aqueuse : la méthode visuelle ou colorimétrique, la méthode photométrique et la méthode potentiométrique.

La méthode visuelle ou colorimétrique est réalisée par une comparaison du changement de couleurs d'un papier indicateur sensible au pH. Le papier pH est un papier absorbant imbibé d'un indicateur coloré universel qui permet de déterminer le pH d'une solution instantanément en fonction de sa couleur. Un indicateur universel donne un changement

graduel de couleur selon la valeur du pH, contrairement aux indicateurs classiques qui ne possèdent qu'un changement de couleur bien marqué, comme par exemple : le Bleu de bromothymol (jaune à bleu vers pH 7), la phénolphthaléine (incolore à rose vers pH 9) ou l'Hélianthine (rouge-orangé à jaune vers pH 3-4).

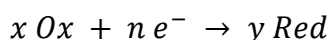
La méthode photométrique utilise un spectrophotomètre pour mesurer la longueur d'onde de la solution contenant un indicateur coloré classique.

La méthode potentiométrique, comme précédemment vu, mesure la différence de potentiel entre deux électrodes : la première est une électrode indicatrice sensible à la concentration des ions H⁺ et l'autre est une électrode de référence. Cette méthode s'appuie sur la proportionnalité entre une différence de potentiel et une concentration en ion H⁺ décrite par l'équation de Nernst. Elle est la seule méthode qui peut être utilisée en tant que mesure continue pour le suivi du pH, ce qui explique sa très large utilisation. Mesurer un pH par potentiométrie revient donc à mesurer une différence de potentiel. La principale différence entre une mesure pH et une mesure du Potentiel d'oxydoréduction Eh d'une solution réside uniquement dans le matériel utilisé. Les deux mesures reposent sur le même principe.

2.2.3. Mesure du potentiel redox Eh

Comme vu précédemment et pour rappel, la mesure du potentiel redox par potentiométrie correspond à la différence de potentiel entre une électrode indicatrice non sélective, le plus souvent du platine, et une électrode de référence, choisie conventionnellement comme étant l'électrode standard à hydrogène (ESH). Le potentiel d'oxydo-réduction d'un couple (Ox/Red) est ainsi égal à la force électromotrice de la pile constituée de la demi-pile du couple (Ox/Red) considéré et de la demi-pile d'une demi-pile dite de référence (ENH ici).

Ainsi, pour la demi-réaction de type :



L'équation de Nernst précédemment écrite (*équation 12, Chapitre 1 partie 1.1.1.2.6 - p16*) peut être exprimée en logarithme décimal plutôt qu'en logarithme népérien et à température ambiante (25°C, soit T = 298,15 K) l'équation s'écrit :

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log \left(\frac{a(\text{Red})^y}{a(\text{Ox})^x} \right) \quad (54)$$

Avec :

- a = activité des espèces
- E^0 = potentiel standard d'oxydo-réduction ($a(\text{Red}) = a(\text{Ox}) = 1$)
- n = nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction

Cette écriture est la forme la plus répandue de l'équation de NERNST, néanmoins, il est important de bien souligner qu'elle a été obtenue en fixant la Température à $T = 25^{\circ}\text{C}$. Cette équation reste valable uniquement dans le cas des températures ambiantes.

Le potentiel change donc de $\frac{59,16}{n}$ mV pour chaque changement de facteur 10 de Q , le quotient réactionnel.

2.2.4. Les Electrodes de mesure du Eh et du pH

Diverses gammes d'électrodes ont été conçues, chaque gamme répondant de manière sélective à des analytes spécifiques en solution ou en phase gazeuse. Une électrode, l'électrode indicatrice, est plongée dans la solution contenant l'analytique à étudier, le tout constitue la première demi-pile. Elle est ensuite reliée à une seconde demi-cellule par un pont électrolytique. La seconde demi-cellule est composée d'un couple redox dont le potentiel ne varie pas. C'est l'électrode de référence. La tension de la cellule est alors la différence entre le potentiel variable de la demi-cellule de l'échantillon mesuré et le potentiel constant de l'électrode de référence. Une illustration du principe de mesure du Eh ainsi que la définition des électrodes de référence et de mesure est disponible en [ANNEXE 4](#). Comme abordé précédemment, la seule différence entre une mesure de Eh et de pH réside dans le choix de l'électrode indicatrice, qui dans un cas est non spécifique, et dans le cas du pH, est spécifique à l'espèce mesurée, les protons. Dans les parties suivantes les demi piles utilisées comme électrode de référence sont passées en revue.

2.2.4.1. Electrode de référence

L'électrode de référence, comme son nom l'indique, sert ainsi de référence dans la détermination de la différence de potentiel entre cette dernière et l'électrode de travail. Elle doit présenter un potentiel constant.

Pour délivrer un potentiel de référence stable, l'électrode de référence doit être faite d'un verre non sensible aux ions H^+ et présenter une ouverture vers l'échantillon dans lequel elle est plongée. L'électrode de référence est ainsi constituée d'une électrode interne (similaire à l'électrode de mesure) qui est immergée dans un électrolyte défini (Harris 2007). Cet électrolyte est en contact avec le milieu mesuré via la présence d'un diaphragme, généralement un matériau en céramique poreuse. Il est également appelé jonction poreuse ou verre fritté (Harris 2007). Ce dernier permet à l'électrolyte de suinter vers l'échantillon. Selon la qualité et l'âge de l'électrode ce suintement vers l'échantillon est plus ou moins important (Harris 2007). Puisque l'électrolyte de référence suinte dans l'échantillon durant la mesure, il faut penser aux éventuelles réactions susceptibles de se produire entre l'électrolyte de référence et la solution échantillon, ces réactions pouvant affecter les mesures (Harris 2007). En général, il est préférable de choisir pour une électrode de référence un couple redox contenant des espèces inactives aussi bien d'un point de vue chimique qu'électrochimique avec le soluté à étudier sinon il faut séparer les deux demi-cellules.

Conventionnellement l'électrode de référence absolue est l'électrode standard à hydrogène (Harris 2007). Le potentiel fixé pour l'électrode standard à hydrogène est 0. Ce potentiel est complètement arbitraire. Une analogie connue est l'affectation arbitraire de la valeur du 0°C pour la température. Par convention le 0°C a été affecté au point de congélation de l'eau. Par rapport à ce point de congélation, l'hexane bout à 69°C et le benzène à 80°C. La différence entre les points d'ébullition est donc de 11°C. Dans le cadre des degrés Kelvin le point de référence n'est plus le point de congélation de l'eau mais le point du zéro absolu. Exprimés en degrés Kelvins, l'hexane a alors une température d'ébullition de -204,15°K et le benzène de -193,15°K, pourtant la différence entre les deux points d'ébullition reste la même soit 11°K. Quel que soit l'endroit où est défini la référence sur l'échelle, les différences entre les points restent constantes. Utilisant la même logique, l'électrode standard à hydrogène (ESH) a été utilisée comme l'électrode de référence absolue. Un potentiel de réduction standard est donc en réalité une différence de potentiel entre le potentiel de la réaction d'intérêt et le potentiel de l'Electrode standard à hydrogène (ESH), arbitrairement fixé à 0. L'ESH est une électrode virtuelle. Elle réalise toutes les conditions standard (une solution de pH = 0 et une pression de dihydrogène gazeux de 1 bar), d'où son appellation de standard (Harris 2007). Elle ne peut être fabriquée en pratique. La réalisation « quasi » pratique de l'ESH est l'électrode normale à hydrogène ou ENH. Toutefois, une électrode normale à hydrogène (ENH) est difficile à utiliser car elle nécessite une surface de Pt catalytique préparée à l'H₂ qui est facilement empoisonnée dans de nombreuses solutions. Au fil des années, d'autres électrodes dites de comparaison ou encore de référence secondaire (et par extension de référence) ont été développés (Ives and Janz 1961).

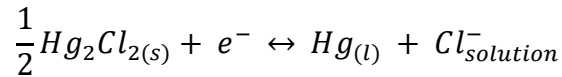
Dans le cas de la potentiométrie, les électrodes de référence au « calomel » (mercure/chlorure de mercure, ECS) et argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl), se sont ainsi imposées en tant qu'électrodes de référence. Elles sont faciles d'utilisation et stables dans le temps.

Avec le temps les fabricants d'électrodes ont créé diverses variantes des électrodes de référence classiques, en fonction des domaines d'applications et des contraintes (double jonction...), par contre ces versions « améliorées » sont sensiblement plus chères.

Un problème récurrent avec les versions « classiques » de ces électrodes de référence est que le diaphragme, ou jonction poreuse, a souvent tendance à s'obstruer au fil des utilisations, engendrant ainsi une réponse lente et instable de la mesure (Harris 2007; Husson et al. 2016). Un contrôle fréquent et un entretien régulier de ce diaphragme est nécessaire afin de s'assurer de la validité des mesures faites avec l'électrode de référence en question (Husson et al. 2016). Les électrodes de référence se différencient principalement par la nature du couple redox de référence choisi et le type de la jonction électrolytique. Deux électrodes de références vont être décrites, celle dite au calomel saturé ou (ECS) et celle dite à l'Ag/AgCl.

2.2.4.1.1. Electrode au Calomel (ECS)

Pour des températures inférieures à 60°C, l'électrode au Calomel (ECS, pour Electrode au Calomel Saturée) présente une stabilité potentielle élevée dans le temps et une grande précision, jusqu'au centième de millivolt. C'est une électrode de référence (Figure 41), dont le couple rédox, mis en jeu est $Hg_2Cl_{2(s)}/Hg(l), Cl^-$:



Hg_2Cl_2 est le chlorure mercureux. Il est également nommé calomel.

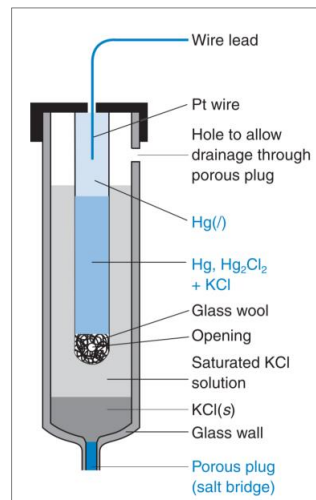


Figure 41 : Une électrode de référence au Calomel (Harris 2007)

Le potentiel standard (E^0) de ce couple ($Hg/Hg_2Cl_2, KCl$) à 25°C est de (Lide 2008) :

$$E^0_{(Calomel)} = + 0,268 \text{ V/ESH} \quad \text{à } 25^\circ \text{ C}$$

Pour pouvoir l'utiliser comme référence il faut fixer son potentiel quelles que soient les conditions. Or selon la loi de Nernst le potentiel peut varier en fonction de la concentration en chlorure (Harris 2007) :

$$E_h = E^0 - \frac{R T}{1 F} \ln([Cl^-])$$

Pour s'affranchir de cette variation de potentiel, la solution est saturée en KCl. Le potentiel de l'électrode au calomel saturée ECS devient alors (Lide 2008) :

$$E_{(ECS)} = + 0,241 \text{ V/ESH} \quad \text{à } 25^\circ \text{ C}$$

2.2.4.1.2. Electrode Ag/AgCl/Cl⁻_{sat}

Légèrement moins stables dans le temps que les électrodes au calomel, les électrodes en argent/chlorure d'argent sont pourtant de nos jours les électrodes de référence les plus utilisées, notamment pour des raisons environnementales, dû à l'absence de mercure contrairement aux électrodes de référence ECS, et des raisons financières, avec un cout de fabrication légèrement moins élevé dû à une plus grande facilité de fabrication.

L'électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}_{\text{sat}}^-$, ou souvent écrite Ag/AgCl , a l'avantage de rester stable et précise même avec des fluctuations de température importantes pouvant atteindre 135°C . L'électrode interne d'une électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}_{\text{sat}}^-$ est constituée d'un fil d'argent (Ag) recouvert de chlorure d'argent (AgCl) qui est immergé dans une solution de chlorure de potassium et de chlorure d'argent (Figure 42).

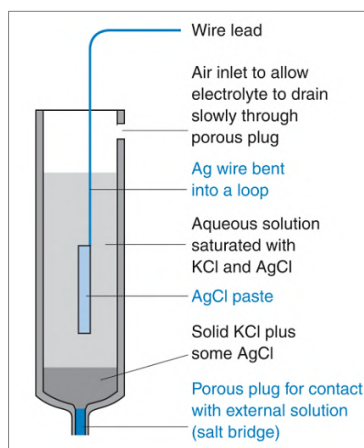
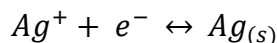
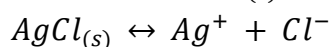


Figure 42 : Electrode de référence Ag/AgCl (Harris 2007)

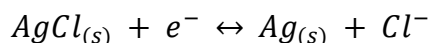
Son potentiel est fixé par l'équilibre rédox entre l'argent métallique (Ag) et les ions Ag^+ dont la concentration est fixée par la solubilité du chlorure d'argent (AgCl) (Harris 2007). Cet équilibre peut être décrit par la demi-équation :



Associé à la solubilité d' AgCl :



Ce qui donne finalement :



Le potentiel de l'électrode est alors donné par l'équation de Nernst :

$$E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} = E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Cl}^-})$$

Le potentiel standard de réduction pour le couple AgCl/Ag est de (Lide 2008) :

$$E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}^0 = +0,222 \text{ V} \quad \text{à } 25^\circ \text{C}$$

Pour les mêmes explications que l'électrode au calomel saturée, le potentiel de l'électrode $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}$ devient (Lide 2008) :

$$E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} = +0,197 \text{ V par rapport à ESH} \quad \text{à } 25^\circ \text{C}$$

2.2.4.1.3. Conversions des potentiels entre différentes échelles de référence

Dès lors qu'une mesure de différence de potentiel est réalisée, il est fondamental de donner le potentiel mesuré versus l'électrode de référence utilisée. La comparaison de diverses mesures ne pourra alors être faite qu'à partir du moment où les valeurs données seront rapportées à une référence commune. Les électrodes de référence au Calomel ou à Ag/AgCl , n'ont pas un potentiel nul par rapport à la référence absolue l'ESH (Figure 43).

Par convention, $E_{ESH} = 0 \text{ V}$, et si E est mesuré par rapport à ESH il est noté E_h . Pour comparer des potentiels mesurés ($E \text{ V/ref}$) il est nécessaire de les exprimer sous la forme de E_h ($E \text{ V/ESH}$) en les convertissant en E vs ESH soit, à 25°C :

$$\begin{aligned} E_h \text{ V vs ESH} &= E + 0,241 \text{ V vs ECS} \\ &= E + 0.197 \text{ V vs Ag/AgCl/Cl}_{sat}^- \end{aligned} \quad (55)$$

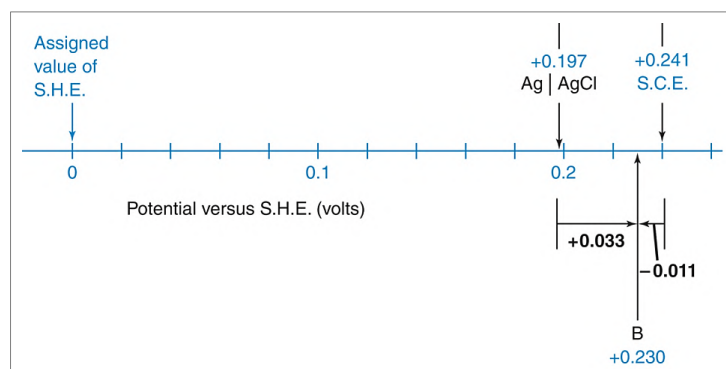


Figure 43 : Potentiel d'électrodes exprimé par rapport à ESH (Harris 2007)

En prenant l'exemple d'un échantillon mesuré à un potentiel (en réalité une différence de potentiel) de $+0,230 \text{ V}$ par rapport à ESH (Figure 43), ce dernier affichera une valeur de potentiel de $+0,033 \text{ V}$ s'il est mesuré par rapport à une électrode en Ag/AgCl et $-0,011 \text{ V}$ s'il est mesuré par rapport à une ESC.

C'est notamment pour cette raison qu'une valeur de potentiel donnée sans information sur l'électrode de référence utilisée n'a aucune valeur et ne peut en aucun cas être interprétée.

2.2.4.1.4. L'utilisation de KCl-Gel en tant qu'électrolyte de référence

Les électrodes de référence incorporant un électrolyte de référence liquide nécessitent beaucoup d'entretien, car leur niveau d'électrolyte doit être contrôlé et complété régulièrement. La recherche d'un ensemble d'électrodes nécessitant le minimum d'entretien a conduit au développement de l'électrode de référence en gel. Dans ce type d'électrode, la chambre d'électrolyte de référence est remplie d'électrolyte à 3 mol.L^{-1} de KCl sous forme de gel (Harris 2007). Le diaphragme est généralement en céramique. La tige de verre est souvent renforcée par un manchon en plastique extérieur voire entièrement remplacée par un tube en plastique (Epoxy).

Cette électrode est principalement utilisée pour des applications de mesure simples. Si elle n'a pas besoin d'être complétée avec de l'électrolyte de référence, ce qui réduit le temps de maintenance et les erreurs liées à cette dernière, elle a néanmoins une précision réduite et une durée de vie plus courte que son homologue avec un électrolyte de référence liquide. Autre inconvénient majeur, il est impossible de changer la solution d'électrolyte, en cas de problème sur l'électrolyte, l'électrode doit alors être obligatoirement remplacée. Le temps de réponse d'une électrode contenant un électrolyte sous forme de gel est également plus lent qu'une électrode remplie d'un électrolyte liquide (Harris 2007).

2.2.4.2. Electrodes de Mesure Eh

Comme abordé précédemment, l'électrode indicatrice généralement utilisée pour la mesure du potentiel redox est en métal inattaquable, le plus souvent en platine (Pt). Ce métal est inerte et ne participe à quasi aucune réaction chimique (Harris 2007). L'électrode de platine permet simplement de transmettre des électrons entre les espèces en solution dans les deux demi-cellules.

Lorsque l'électrode entre en contact avec la solution de sol (et lorsqu'elle est couplée à une électrode de référence), une infime quantité d'électrons passe de la solution de sol sur l'électrode lorsque le sol est plus réduit que l'électrode, ou dans le sens opposé lorsque la solution de sol est plus oxydée (Figure 44). Dans le premier cas, l'électrode de platine devient plus négative par rapport au sol, ce qui abaisse la tension à l'interface électrode - solution de sol. Dans le second cas, la surface de l'électrode et le potentiel deviennent plus positifs. L'impédance d'entrée élevée ($\geq 20 \text{ m}\Omega$) est ainsi nécessaire pour obtenir des potentiels d'électrode précis, car si le courant circule sous une impédance faible, une dérive sera observée dans les lectures de tension (Rabenhorst et al. 2009), et des réactions redox peuvent se produire à l'interface solution sol-électrode. De telles réactions peuvent former des couples redox interférents sur le Platine. Les pH-mètres disponibles dans le commerce ont généralement une impédance d'entrée élevée, mais les voltmètres bon marché parfois utilisés dans les études sur le terrain avec plusieurs électrodes de Pt ne le sont pas. Généralement, les mesures des électrodes de platine ne sont semi-quantitatives que pour les évaluations du statut redox, en particulier des sols aérobies sur le terrain (Whitfield 1974; Grenthe et al. 1992; Grundl 1994; Huang et al. 2011).

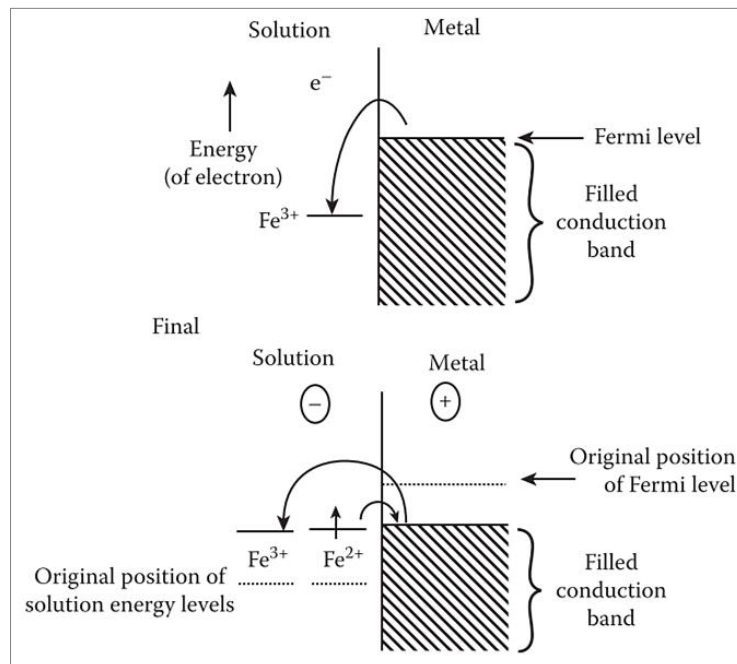


Figure 44 : L'énergie des électrons dans les ions en solution et dans l'électrode pt (Huang et al. 2011)

Les électrodes en or sont encore plus inertes que le platine. Différents types de carbone sont également utilisés comme électrodes indicatrices car les vitesses de nombreuses réactions rédox à la surface du carbone sont rapides. Les métaux, Ag, Cu, Zn, Cd et Hg, peuvent être utilisés comme électrodes indicatrices pour leurs ions aqueux. Cependant, la plupart des métaux ne conviennent pas à cet usage, car l'équilibre $M^{n+} + ne^{-} \leftrightarrow M$ n'est pas rapidement établi à la surface du métal.

Il est très important de garder à l'esprit que l'efficacité et la qualité d'une mesure faite avec une électrode de métal dépend fortement de la taille et la propreté de la surface métallique (Westcott 1978; Harris 2007; Husson et al. 2016). Généralement le nettoyage des électrodes de mesure en Platine est réalisé via l'utilisation d'un papier abrasif. Ce dernier garanti la qualité de la surface du Pt et donc une bonne reproductibilité des mesures (Husson et al. 2016). Pour vérifier l'intégrité de la surface de l'électrode, l'étalonnage des électrodes de platine peut s'effectuer avec une solution de fer (II) / fer (III), au potentiel fixe, communément appelé solution Zobell (ZoBell 1946).

Plusieurs types d'électrodes inertes ont été testés (or, graphite, platine) pour mesurer le potentiel redox dans les sols, mais seul le potentiel de l'électrode de platine correspond à celui résultant des nombreux couples redox présents dans les sols (Bohn 1968). La non-spécificité des électrodes inertes exclut la possibilité de mesurer un seul système redox, sauf si sa concentration est anormalement élevée pour des solutions de sol.

2.2.4.3. Electrodes de mesure pH

2.2.4.3.1. Electrodes de verre

La mesure du pH diffère de la mesure du Eh par le choix de l'électrode indicatrice utilisée : une électrode sélective aux ions H^{+} et non une électrode métallique. La principale caractéristique d'une électrode sélective aux ions est la présence d'une membrane mince capable de ne lier que l'ion souhaité. Alors que la mesure d'un potentiel d'oxydoréduction est réalisée par mise à l'équilibre d'une interface conducteur électronique - solution, la mesure d'un potentiel de membrane s'effectue en interposant entre la solution inconnue et une solution de référence une membrane sélective conductrice ionique (Durand 2010).

L'électrode de verre utilisée pour mesurer le pH est l'électrode sélective aux ions la plus courante. Bien que facile à manipuler, une électrode de verre nécessite des connaissances sur ses fonctionnalités et son entretien afin de pouvoir l'utiliser correctement et s'assurer de la validité des résultats.

Cette électrode est constituée d'un tube en verre isolant, avec, à son extrémité, la fine membrane de verre sensible aux ions H^{+} , généralement sous forme de bulbe d'une épaisseur de 10^{-3} à 10^{-1} mm (Durand 2011) (Figure 45).

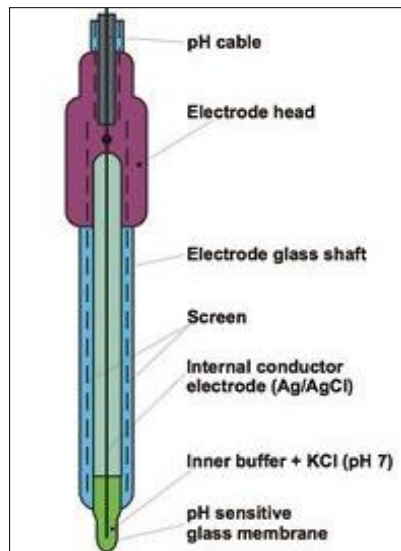


Figure 45 : Composition d'une électrode de verre (d'après Harris (2007))

L'électrode est partiellement remplie d'une solution tampon ayant généralement une valeur pH de 7 pour les électrodes commerciales. Une électrode Ag/AgCl (un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent) est plongé dans le tampon interne et sert d'électrode conductrice. Une quantité définie de chlorure de potassium (KCl) est ajoutée à ce tampon interne. L'objectif est de garder la concentration en Cl^- constante afin de maintenir l'électrode interne Ag/AgCl à un potentiel fixe. C'est notamment pour cette raison que l'électrode interne Ag/AgCl est aussi appelée électrode de référence interne.

La capacité de détection du pH de l'électrode de verre provient de la propriété d'échange ionique de sa membrane. La membrane est un verre très fin constitué d'un réseau irrégulier de tétraèdres de SiO_4 reliés par des atomes d'oxygène. Des cations tels que Li^+ , Na^+ , K^+ ou encore Ca^{2+} y sont ajoutés et sont coordonnés aux atomes d'oxygène (Figure 46) (Harris 2007). Le réseau de silicate n'est pas planaire.

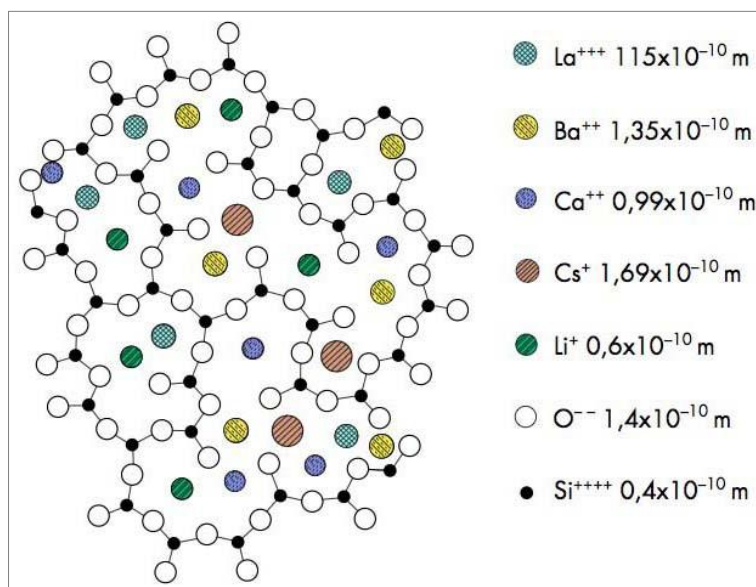
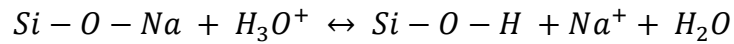


Figure 46 : Texture du verre d'une membrane sélective aux ions H^+ (d'après Harris (2007))

Lorsque l'électrode entre en contact avec une solution aqueuse, certains groupes Si-O⁻ sont protonés :



Il se forme alors une fine couche de gel d'environ 10 nm d'épaisseur entre la surface de la membrane en verre non plane et la solution (Figure 47) (Harris 2007). L'épaisseur de la couche de gel dépend de la qualité et de la composition de la membrane de verre, de la température et du pH de la solution mesurée.

Une couche de gel similaire se forme également à la surface intérieure de la membrane de verre puisque l'électrode est remplie d'une solution aqueuse d'électrolyte.

Un échange continu d'ions H⁺ dans les couches de gel et dans les solutions a alors lieu des deux côtés de la membrane. Cet échange d'ions est contrôlé par la concentration en ions H⁺ des deux solutions (Harris 2007). Il est le principe clé de la mesure du pH.

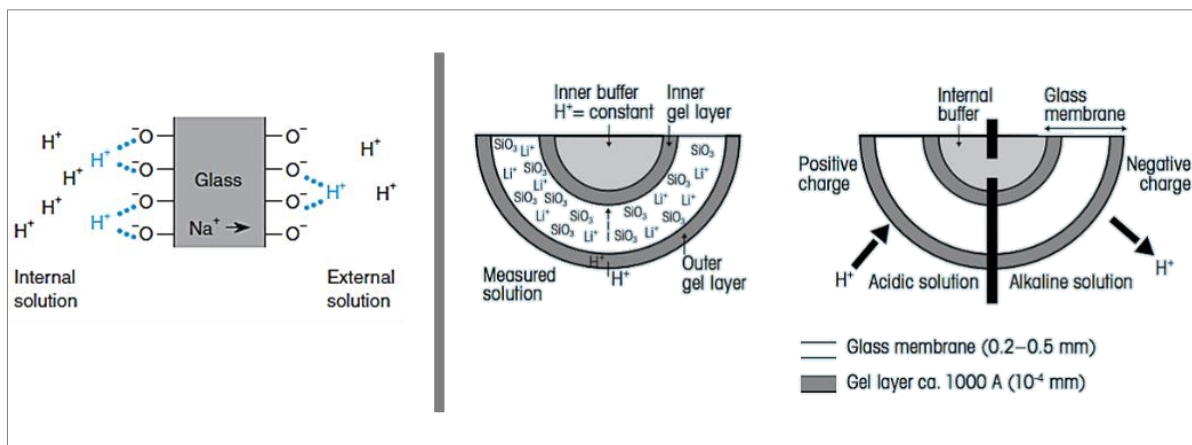


Figure 47 : Membrane d'une électrode de verre et ses couches de gel (Harris 2007)

S'il existe une différence de concentration en ions H⁺ entre le tampon interne et la solution externe, une différence de potentiel se développe de part et d'autre de la membrane de verre.

Pour pouvoir mesurer ce potentiel, la membrane elle-même doit être conductrice. Ceci est obtenu par la mobilité des ions alcalins dans la membrane de verre (principalement Li⁺ ou Na⁺) (Figure 46) (Harris 2007).

En associant une électrode de mesure de pH à une électrode de référence et un potentiomètre et en ayant une membrane conductrice, on forme alors un circuit fermé (Figure 48).

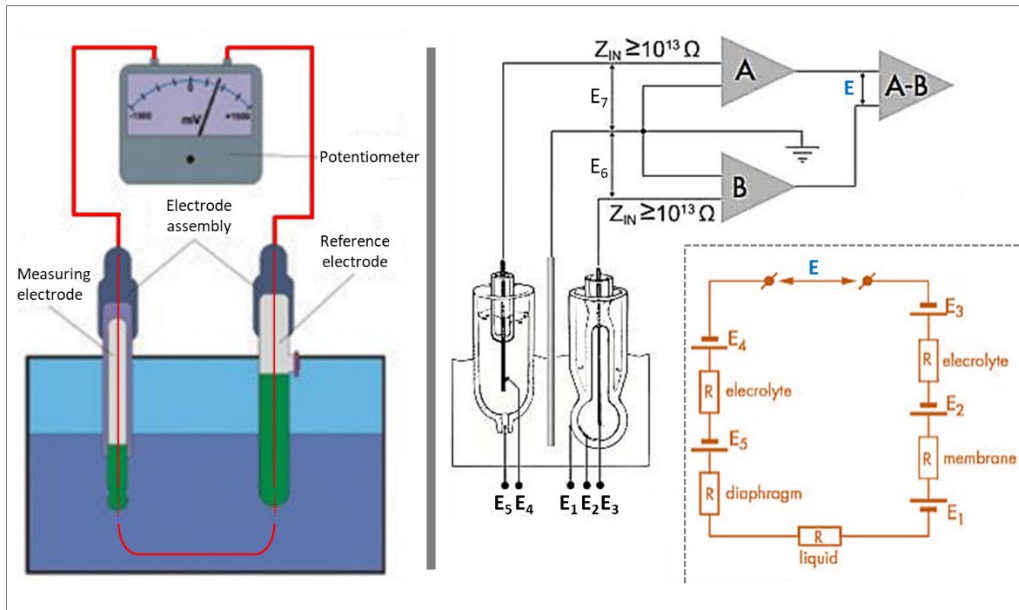


Figure 48 : Système de mesure du pH. Le système forme un circuit fermé (d'après Durand (2010))

Le potentiel de ce circuit peut ainsi être mesuré (Figure 48 et Figure 49) (Harris 2007; Durand 2010; Durand 2011).

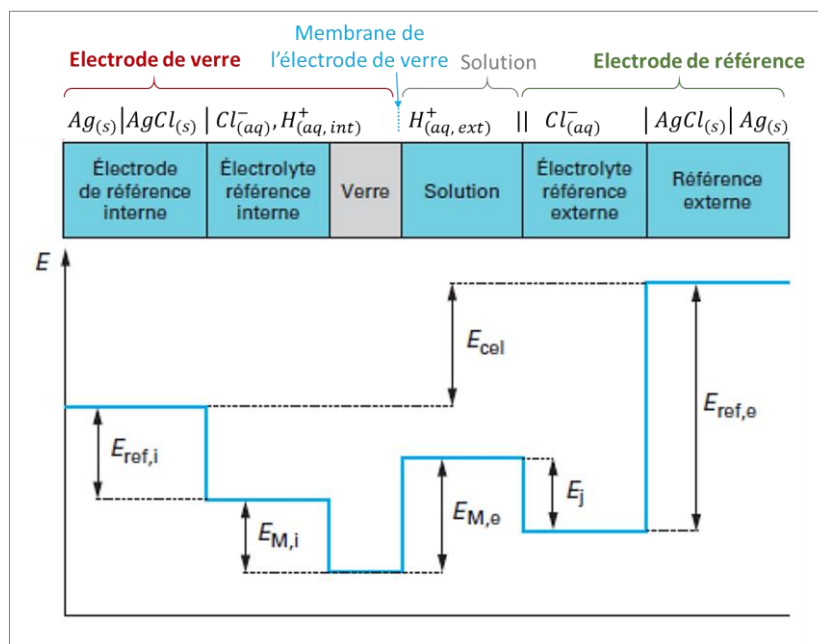


Figure 49 : La cellule galvanique (électrode de verre et référence Ag/AgCl) utilisée dans la mesure du pH (d'après Durand (2010))

Une loi bien connue des circuits électriques est la loi d'additivité des tensions dans un circuit en série. La tension aux bornes d'un ensemble de dipôles en série est égale à la somme des tensions aux bornes de chacun d'eux. Ainsi le potentiel mesuré (E) sera égal à la somme

de l'ensemble des potentiels des éléments composants ce circuit (Figure 48 et Figure 49) (Durand 2010) :

$$E_{cel} = E_3 + E_2 + E_1 + E_5 + E_4$$

Avec :

- E_3 : Potentiel de l'électrode de référence interne entre le fil Ag/AgCl et l'électrolyte dans l'électrode de mesure.
- E_2 : Potentiel de membrane entre la solution électrolytique de l'électrode de référence interne et la face interne de la membrane de verre
- E_1 : Potentiel de membrane entre la solution à mesurer (de pH inconnu) et la face externe de la membrane de verre
- E_5 : Potentiel de jonction ionique entre la solution électrolytique de l'électrode de référence externe et la solution de pH inconnu (au niveau du diaphragme de l'électrode de référence)
- E_4 : Potentiel de l'électrode de référence externe entre l'électrolyte et le fil Ag/AgCl dans l'électrode de référence.

Lorsque H^+ diffuse entre région d'activité $a(H^+_{membrane})$ dans la couche de gel de la membrane à une région d'activité $a(H^+_{solution})$ dans une solution, le changement d'énergie libre est (Harris 2007) :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a(H^+_{membrane})}{a(H^+_{solution})} \right)$$

Ce qui donne :

$$E_1 = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a(H^+_{membrane})}{a(H^+_{solution\ externe})} \right)$$

$$E_2 = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a(H^+_{membrane})}{a(H^+_{solution\ interne\ E_2})} \right)$$

Le signe des potentiels dépendra du sens de diffusion des ions H^+ à chaque interface. L'addition de E_1 et E_2 donne :

$$E_1 + E_2 = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a(H^+_{solution\ externe\ E_1})}{a(H^+_{solution\ interne\ E_2})} \right)$$

La chaîne galvanique peut alors s'écrire :

$$E_{cel} = \left[E^\circ_3 - \frac{RT}{F} \ln(a(Cl^-)_3) \right] + \left[\frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a(H^+_{solution})}{a(H^+_{E_2})} \right) \right] + [E_5] + \left[E^\circ_4 - \frac{RT}{F} \ln(a(Cl^-)_4) \right]$$

E_3 et E_4 sont constants car ce sont les potentiels des électrodes de références (interne et externe). Avec une sélection correcte de l'électrolyte utilisé dans l'électrode de référence et un bon écoulement à travers la jonction liquide, la différence de potentiel E_5 est très faible et peut aussi être considérée comme constante (voire même négligeable). L'équation peut alors être réécrite en :

$$E_{cel} = \left[E^\circ_3 - \frac{RT}{F} \ln(a(Cl^-)_3) + E^\circ_4 - \frac{RT}{F} \ln(a(Cl^-)_4) + E_5 + \frac{RT \ln 10}{F} pH_{E_2} \right] - \left[\frac{RT \ln 10}{F} pH \right]$$

Le terme $\left[E_3^\circ - \frac{RT}{F} \ln(a(Cl^-)_3) + E_4^\circ - \frac{RT}{F} \ln(a(Cl^-)_4) + E_5 + \frac{RT \ln 10}{F} pH_{E_2} \right]$ étant constant l'équation devient :

$$E = Constante - \frac{RT \ln 10}{F} pH$$

Ainsi à 25°C :

$$E = Constante - 0,05916 pH$$

Le potentiel mesuré, et de fait le potentiel de l'électrode de verre, est une fonction linéaire du pH avec pour coefficient directeur 59,16 mV (à 25°C). Pour une unité de pH, la concentration en H⁺ varie d'un facteur 10 et le potentiel mesuré de 59,16 mV à 25°C.

Cette équation est cependant purement théorique et ne prend pas en compte notamment des erreurs pouvant être amenées par de la variabilité (même minime) du matériel (épaisseur de la membrane...). Aussi dans le cadre d'une électrode réelle les fabricants ont intégré un facteur de correction dans cette équation appelé β compris entre 0,98 et 1 :

$$E = Constante - \beta (0,05916 pH)$$

De manière plus générale, lorsque T est différent de 298°K ou ($\theta = 25^\circ C$), la précédente équation s'écrit :

$$E = Constante - \beta \left(\frac{RT}{F} \times pH \right) \quad (56)$$

L'épaisseur et la composition de la couche de gel déterminent le temps de réponse et la pente caractéristique de l'électrode de verre. Par conséquent, la couche de gel est d'une importance cruciale pour les performances de l'électrode. Sans la couche de gel, il ne peut y avoir de mesure correcte du pH. La mesure récupérée ne reflètera en rien le pH de l'échantillon analysé. Il faut environ un à deux jours pour que la couche de gel soit complètement développée. C'est notamment pour cette raison qu'une électrode de mesure doit être hydratée pendant au moins 24 heures avant son utilisation. Toute mesure de pH avec une électrode qui n'est plus hydratée conduit à une lecture erronée du pH.

Il existe plusieurs types de verre pour les électrodes de mesure pH, chacun ayant ses propres caractéristiques et domaines d'applications. Le choix d'une électrode de verre pour une application particulière est réalisé selon plusieurs critères :

- Type de verre de la membrane
- Sensibilité de l'électrode de verre
- Sensibilité à l'erreur alcaline
- Sensibilité à l'erreur acide
- Résistance chimique de la membrane de verre
- Résistance électrique de la membrane de verre

Le choix de l'électrode de verre dépend à la fois du type et de l'épaisseur de la membrane de verre. La gamme la plus répandue de verres utilisés est une gamme de verres dits « d'usage général ». Ce type de verre a un large domaine d'application néanmoins il est surtout destiné à des mesures de pH variants autour de pH 7. Bien souvent les verres d'usage général ne sont pas adaptés à des mesures de pH fortement acides ou fortement basiques. D'autres types de verres sont spécialement destinés à la réalisation de mesures dans des milieux alcalins avec des températures de processus élevées.

La condition la plus importante dans tout système d'électrodes pour la mesure du pH est que le rapport mV / pH réel généré soit aussi proche que possible de la valeur théorique. Ce rapport mV / pH est appelé sensibilité ou pente de l'électrode. La qualité de la membrane de verre est le facteur le plus important pour obtenir une sensibilité correcte des électrodes. La diminution de la sensibilité est généralement causée par un encrassement de la membrane. Il est donc très important que l'électrode soit correctement nettoyée avant chaque mesure et étalonnage. Lorsque la diminution de la sensibilité est provoquée par le vieillissement de la membrane, l'électrode peut être réactivée en attaquant la surface de la membrane à l'aide de fluorure de potassium (HF). Néanmoins une réactivation fréquente diminue la durée de vie de l'électrode.

Outre un rapport mV / pH correct, il est essentiel que la génération de la différence de potentiel ne soit influencée que par l'activité des ions H^+ et non pas par la présence des autres cations monovalents de taille similaire tels que Li^+ ou Na^+ . Une faible concentration (ou activité) d'ions H^+ (correspondant à une valeur de pH supérieure à 12) et une activité élevée d'ions alcalins peuvent entraîner des erreurs de mesure dues à l'interférence des ions alcalins avec la membrane de verre. Ces derniers vont pénétrer la couche hydratée de la membrane de verre. L'électrode va réagir en mesurant une concentration en ions plus importante qu'elle ne l'est en réalité et par voie de conséquence la valeur de pH indiquée par le pH-mètre sera trop faible. Cette erreur est comprise entre 0,5 et 1 unité pH (Bates 1964). En pratique, l'erreur alcaline est souvent causée par le sodium. Le terme « erreur de sodium » est souvent utilisé pour décrire cet effet.

Il est capital que l'électrode de verre ne trempe pas dans une solution de soude concentrée, sinon tous les sites seraient rendus inaptés à l'échange entre les ions hydronium et les ions sodium et l'électrode ne fonctionnerait plus correctement pendant un temps très long, nécessaire à ce qu'elle puisse désorber cet excès d'ions sodium.

Dans des acides fort, le pH mesuré peut aussi être supérieur au pH réel. Cette erreur est appelée l'erreur acide. Elle se produit lorsque le verre est saturé en ions H^+ et qu'il ne peut plus être protoné (Bates 1964).

Les températures et les concentrations de sel élevées ou les applications dans des liquides fortement alcalins raccourcissent généralement la durée de vie de l'électrode. Des solutions fortement alcalines attaquent et endommagent de manière permanente les surfaces en verre. Lors de la fabrication du verre, des additifs peuvent être ajoutés afin de rendre la membrane plus résistante à ces attaques. Ce traitement permet d'obtenir des électrodes adaptées à la mesure dans des liquides fortement acides ou basiques. Dans les solutions agressives, une électrode très résistante avec une membrane de verre épaisse en forme de dôme est préférable.

Le verre étant un bon isolant, il est impossible d'obtenir des mesures potentiométriques avec du verre normal. Pour effectuer une mesure de potentiel, un courant infime doit au moins traverser l'ensemble du circuit, même à travers la membrane de l'électrode de pH en verre. C'est notamment pour cela que des cations tels que Li^+ , Na^+ , K^+ ou encore Ca^{2+} sont ajoutés dans la composition du verre. Ils permettent de réduire la résistance de la membrane au-dessous de $10^8 \Omega$ et minimisent ainsi l'effet des perturbations électriques sur la mesure. La composition du verre, son épaisseur, la surface de la membrane et la température influent tous sur la valeur de la résistance électrique du verre.

Le temps de réponse ou temps d'équilibre d'une électrode de verre indique la capacité d'une électrode à suivre avec précision tout changement de la valeur du pH. Étant donné que, dans la pratique, le temps de réponse dépend de nombreux facteurs, tels que l'électrode de référence utilisée, la conductivité de la solution, la température, la position de l'électrode dans le système, la vitesse d'écoulement... le temps de réponse indiqué pour un type particulier n'est qu'une approximation. Dans une solution bien tamponnée et sous agitation, le temps d'équilibre de l'électrode ne sera que de quelques secondes, en revanche pour une solution faiblement tamponnée le temps d'équilibre de l'électrode pourra nécessiter plusieurs minutes. Bien entendu le temps de réponse de l'électrode part du principe que le verre de la membrane est déjà hydraté. Une électrode sèche nécessitera plusieurs heures de trempage avant de répondre correctement à H^+ .

Ainsi dans le cadre de ce projet, avant toute chose, des travaux préliminaires devront être réalisés pour mieux évaluer le temps de réponse des électrode utilisées. Parallèlement une étape de validation de chaque mesure devra éventuellement être mise en place, pour s'assurer de la validité de ces dernières.

2.2.4.3.2. Electrodes ISFET

Une autre technologie est également disponible de nos jours pour la mesure du pH, il s'agit de la technologie ISFET. Un ISFET (pour ion-sensitive field-effect transistor) est un transistor à effet de champ sensible aux ions, c'est-à-dire un transistor à effet de champ utilisé pour mesurer les concentrations d'ions en solution. Lorsque la concentration en ions (H^+ par exemple) change, le courant traversant le transistor change en conséquence. Une tension

entre la surface du substrat et celle de l'oxyde apparaît alors. Comme pour les électrodes de verre cette différence de tension permet alors de mesurer le pH (Figure 50).

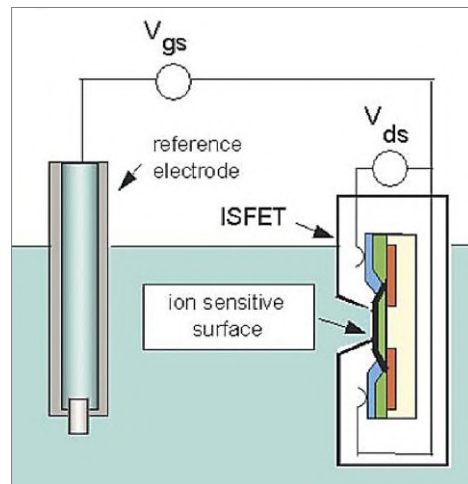


Figure 50 : Une électrode de mesure ISFET associée à une électrode de référence (Bogue 2007)

Les électrodes de mesure du pH basées sur technologie ISFET présentent des avantages intéressants par rapport aux électrodes de verre classiques. En effet, les électrodes ISFET sont bien plus résistantes que les électrodes de verre. Elles sont ainsi plus faciles à manipuler et à nettoyer. Le risque de bris de verre avec la casse de l'ampoule de verre est également éliminé. Elles sont plus faciles à conserver car elles peuvent être stockées à sec. Le temps de réponse quasi instantané des électrodes leur confère un temps de stabilisation très court et une mesure rapide. Enfin, elles ne présentent aucun problème pour les mesures de pH extrêmes. Cela permet notamment de réduire les erreurs acides ou alcalines dans des conditions de pH extrêmes.

Cependant cette technologie reste, comme pour les électrodes de verre classiques, limitée de par l'obligation d'associer l'électrode ISFET à une électrode de référence pour pouvoir réaliser une mesure de pH (la problématique restant la même que pour les électrodes de verre) (Figure 50). L'autre inconvénient notable réside dans le design de l'électrode. Les électrodes ISFET actuelles présentes sur le marché ont des transistors (sensibles aux ions) de très petite taille, un faible diamètre et sont légèrement en retrait, enchâssées vers l'intérieur de l'électrode (Figure 50). Bien que cela ne pose aucun problème pour la réalisation de mesures de pH dans le cas de solutions homogènes, cette configuration devient vite problématique dès lors que le milieu mesuré présente une certaine hétérogénéité (par exemple les sols). La précision de mesure est alors moins bonne due notamment à une trop forte sensibilité du capteur aux variations spatiales du milieu en raison de sa petite taille. De plus dans le cas de mesures faites dans le sol, le renforcement du capteur peut perturber le contact entre le transistor et le sol, ce dernier devant être obligatoirement réalisé pour garantir la validité des mesures. Enfin, les électrodes ISFET fonctionnent uniquement avec des pH-mètres adaptés à la technologie ISFET. Elles ne sont pas compatibles avec des pH-mètres

standards classiquement utilisés avec les électrodes de verre. L'achat de l'ensemble du système de mesure est alors nécessaire, et représente bien souvent un réel investissement.

C'est notamment pour l'ensemble de ces raisons que, bien que très intéressante, la technologie ISFET n'a pas été retenue dans le cadre de ces travaux.

2.2.4.4. Les électrodes combinées

Depuis un certain nombre d'années maintenant, les fabricants d'électrodes ont combiné l'électrode de mesure et l'électrode de référence en une seule unité, d'où le nom d'électrode combinée. Cela concerne aussi bien les électrodes de mesure Eh que pH. En vue de faciliter encore plus la mesure, un capteur de température peut également être intégré dans le corps contenant déjà les demi-éléments de mesure et de référence. Ceci permet de corriger les mesures en fonction de la température. De telles électrodes sont parfois appelées 3-en-1.

Dans les électrodes combinées, l'espace concentrique entourant l'électrode de mesure est rempli de l'électrolyte de référence et contient le système de référence externe. Un diaphragme situé au bas de la chambre d'électrolyte sert de jonction entre la solution de KCl et le milieu mesuré. Le principe de fonctionnement est identique à celui utilisé pour les électrodes individuelles.

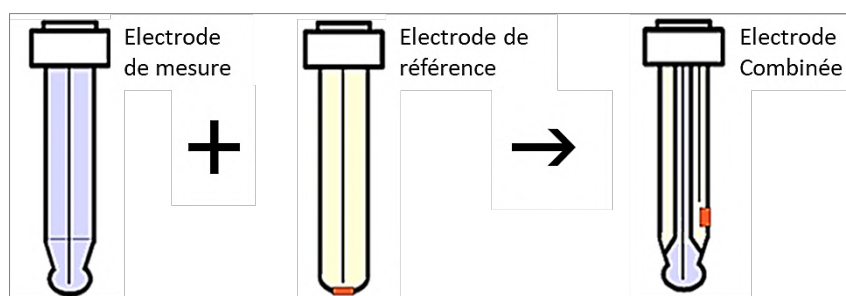


Figure 51 : Combinaison d'une électrode de verre avec une électrode de référence pour former une électrode combinée de mesure du pH

De nos jours, les électrodes combinées sont très répandues dans les laboratoires et les installations industrielles en raison de leurs avantages par rapport aux électrodes non combinées (Westcott 1978). Une électrode combinée est avant tout plus facile à manipuler que deux électrodes séparées et se nettoie plus facilement, à l'exception de la bague en platine pour les électrodes Eh. Dans les cas de réalisation d'un grand nombre de mesures répétées, les électrodes combinées permettent alors un gain de temps considérable.

L'électrode combinée favorise également la mesure des échantillons de petit volume.

De plus, la position fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence évite toute erreur de mesure correspondant à la variabilité spatiale (distance) entre les deux électrodes.

La proximité de la jonction de référence (frittés) avec le fil métallique constitue également un avantage dans les solutions à haute résistivité, ce qui permet une mesure plus stable.

Néanmoins les avantages de l'électrode combinée peuvent également lui conférer des inconvénients (Westcott 1978). Ainsi en cas de problème sur l'une des deux électrodes il n'est pas possible de changer juste l'électrode de mesure ou l'électrode de référence, ce qui peut générer un coût plus important en cas de changement de l'électrode. L'utilisation d'un système de mesure du pH ou Eh composé de deux électrodes séparées est ainsi recommandée lorsque l'espérance de vie est considérablement différente pour l'électrode de mesure et l'électrode de référence.

Les électrodes combinées peuvent être aussi plus difficiles à insérer dans les sols et le risque de dommages est plus grand. Husson et al. (2016) ont également observé que la bague en platine n'est pas toujours accessible pour le nettoyage.

2.2.4.5. Etalonnage des électrodes

2.2.4.5.1. Electrode pH

Une électrode de pH doit être calibrée avant de pouvoir être utilisée. En réalité ce n'est pas juste l'électrode de mesure mais bien le système entier, comprenant l'électrode de mesure et l'électrode de référence qui est calibré. Le système doit être étalonné avec au minimum deux solutions tampons étalons sélectionnées de manière à ce que le pH de la solution inconnue se situe dans la plage des étalons. L'étalonnage permet ainsi l'ajustement de la constante et du facteur de correction β de l'équation 56, à savoir :

$$E = Constante - \beta \left(\frac{RT}{F} \times pH \right)$$

Lors de l'étalonnage un potentiel est mesuré par l'électrode pH dans chaque solution étalon. Le pH de chaque solution tampon étant connu, il est alors possible de tracer $E = f(pH)$ (Figure 52).

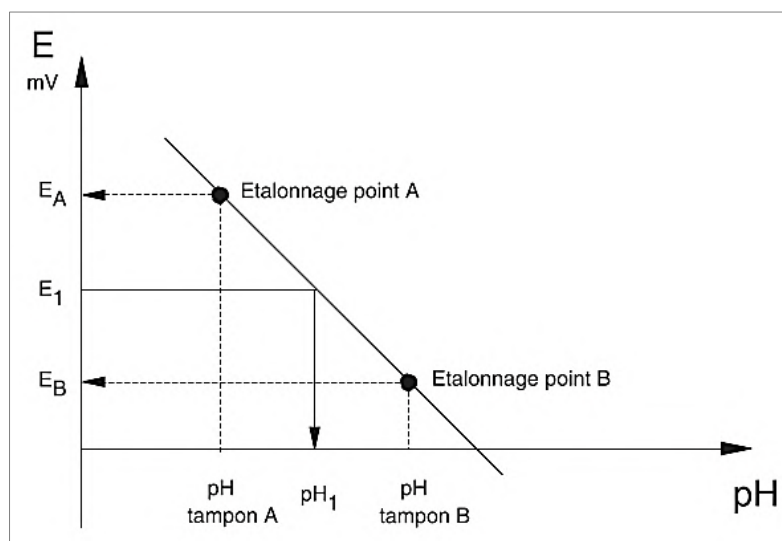


Figure 52 : Courbe d'étalonnage (Harris 2007)

Il est cependant important de souligner que le tracé de cette droite est réalisé à une température fixée ce qui nécessite de réaliser l'étalonnage de l'électrode à la même température que celle à laquelle la mesure de l'échantillon est effectuée. Tout changement significatif de température nécessitera un réétalonnage de l'électrode.

En notant pH_A et E_A le pH et le potentiel mesuré de la solution étalon 1 et pH_B et E_B ceux de la solution étalon 2, l'ordonnée à l'origine (constante) peut être déterminée et la pente de la fonction $E = f(pH)$ est donnée par l'expression mathématique :

$$\frac{E_A - E_B}{pH_A - pH_B}$$

Cette dernière est de 59,16 mV / pH à 25°C pour une électrode idéale et de $\beta \times 0,05916$ mV / pH pour une électrode réelle. A partir de cette droite d'étalonnage, il est possible de trouver le pH d'une solution inconnue en mesurant une différence de potentiel. Tous les pH-mètres actuels intègrent automatiquement ce traitement de données. La valeur du pH est directement convertie et affichée.

2.2.4.5.2. Electrode Eh

L'étalonnage du système de mesure du potentiel Eh, ne nécessite en général de l'utilisation que d'un seul étalon. L'objectif ici est de vérifier la valeur de potentiel mesuré par rapport à une valeur consigne. En effet, « l'étalonnage » de E n'est pas un étalonnage classique au sens strict du terme (un étalonnage avec deux points) mais plutôt une calibration.

Généralement, la mesure de Eh prend en compte l'ensemble des espèces rédox présentes en solution. Une calibration du système de mesure complet (une mesure de potentiel dans un étalon) est donc suffisante pour valider les mesures. L'étalonnage de Eh avec deux points n'a de sens que lorsqu'un seul couple redox est présent dans une solution. Dans ce cas, d'après la loi de Nernst, comme la différence de potentiel mesurée est proportionnelle à la concentration il faut un minimum de deux points pour tracer la droite d'étalonnage $E = f(\log(C))$. L'étalonnage sera alors fait avec deux solutions de concentrations différentes du même couple rédox que celui de la solution inconnue.

Deux solutions standards sont couramment utilisées pour la calibration du matériel de mesure de Eh : la solution « Light » dont le couple redox est Fe^{3+}/Fe^{2+} et la solution « ZoBell » dont le couple redox est $Fe(CN_6)^{4-}/Fe(CN_6)^{3-}$ (Tableau 6).

Tableau 6 : Les deux solutions étalons utilisées pour la calibration du matériel de mesure de Eh

	Composition	Eh at 25°C vs Ag/AgCl
Light's solution	0.10 M each Fe^{2+} and Fe^{3+} from ferrous and ferric ammonium sulfate in 1.0 M H_2SO_4	+ 476 ± 5 mV
ZoBell's solution	0.0033 M each $K_4Fe(CN)_6$ and $K_3Fe(CN)_6$ from potassium ferrocyanide and ferricyanide in 0.1 M KCl	+ 229 ± 5 mV

2.2.5. Les méthodes de mesure du Eh et du pH du sol

2.2.5.1. Mesure de pH

Le pH du sol est l'une des mesures les plus courantes et les plus importantes dans les analyses de sol standard, cependant sa mesure peut se révéler complexe. Bien que l'opération de prise de mesure du pH soit réalisable assez facilement, son interprétation peut souvent être source de confusion. Comme vu au [Chapitre 1 \(partie 1.2.1 - p25\)](#), trois types de pH peuvent être mesurés dans les sols, chacun d'eux dépendant d'un type d'acidité : l'acidité Active, l'acidité Echangeable et l'acidité Résiduelle (Brady and Weil 2008).

L'acidité active, qui est définie par la quantité d'ions H^+ présents dans la solution du sol ([Chapitre 1 partie 1.2.1 - p25](#)), est donnée par la mesure du pH de l'eau. Cette mesure est réalisée après avoir placé l'échantillon de sol dans de l'eau déionisée, selon une méthode normalisée (NF ISO 10390). En France, la désignation de pH du sol fait toujours référence au pH_{eau} , ce qui n'est pas le cas des autres pays. La mesure du pH de l'acidité Active dépend du degré de dilution (rapport sol/solution) utilisé pour la réalisation de la mesure : une augmentation de la quantité d'eau ajoutée pour une même quantité de sol entraîne une augmentation du pH (Jackson 2005). En effet l'utilisation de plus grandes quantités d'eau engendre la dilution des ions H^+ donnant des valeurs de pH plus élevées (Tan 2005). Selon les référentiels existants, différents ratios sol:eau sont préconisés. Par exemple, l'ancienne norme expérimentale AFNOR NF X-31-103 (France) recommande un ratio (sol:eau) de 1:2,5 alors que la nouvelle norme internationale NF ISO 10390 recommande un ratio 1:5. D'autres référentiels, quant à eux, préconisent d'autres ratios sol:eau comme le manuel édité par l'USDA (United States Department of Agriculture) qui suggère un ratio 1:1. Ainsi le pH du sol mesuré selon différents rapports sol:eau (1:1, 1:2,5, 1:5) donnera des résultats différents. La comparaison de mesures du pH du sol dans l'eau ne peut alors se faire qu'à partir du moment où le ratio utilisé pour réaliser les mesures est le même.

L'acidité échangeable, qui fait référence à la quantité de cations acides, d'aluminium et d'hydrogène, adsorbé par la CEC ([Chapitre 1 partie 1.2.1 - p25](#)), est donnée par la mesure du pH d'un sol immergé dans une solution de KCl. Il existe cependant d'autres mesures du pH faites notamment avec $CaCl_2$ ou $BaCl_2$ (Carter and Gregorich 2008). Il n'y a pas de lien ou d'extrapolation possible entre les différentes mesures de pH. Chacune représente une approche différente et contribue à bâtir un diagnostic du degré d'acidification d'un sol. Le choix de la mesure relève généralement des habitudes et conventions de chaque pays. En France la mesure normalisée de l'acidité échangeable (NF ISO 10390) est identique à celle du pH_{eau} à la différence près que du chlorure de potassium est ajouté à la suspension de manière à préparer une solution de KCl à 1 mol/L (NF ISO 10390). Le potassium ajouté va être échangé avec les ions aluminium et hydrogène présents sur le complexe argilo-humique et facilement extractibles. Ces ions expulsés vont alors se retrouver dans la suspension. Le pH_{KCl} est ainsi

toujours plus acide que le pH_{eau} . L'ajout de sel abaisse le pH d'environ 0,5 unité pH par rapport au pH du sol dans l'eau (Schofield and Taylor 1955; Courchesne et al. 1995). L'écart entre le pH_{eau} et le pH_{KCl} caractérise le potentiel d'acidification du sol. Il renseigne sur les risques d'acidification d'une parcelle, dont on connaît par ailleurs le pH_{eau} . Dans certains pays, le pH de l'acidité échangeable est le seul pH mesuré. Le pH_{KCl} (ou CaCl_2) est bien souvent préféré au pH_{eau} de par les avantages que procure cette méthode (Norman and Peech 1965; Davey and Conyers 1988). En effet dans ce cas :

- Le pH n'est pas affecté par la variation des ratios de quantité d'eau utilisée pour la mesure
- Le pH est presque indépendant de la concentration en KCl pour les sols non salins
- Cette méthode constitue une assez bonne approximation du pH des sols agricoles
- Aucune différence significative dans la détermination du pH du sol n'est observée pour un sol humide ou séché à l'air libre et ce quel que soit la durée de stockage du sol

L'acidité résiduelle, qui prend en compte les ions H^+ et aluminium, ainsi que les hydroxydes d'aluminium très fortement retenus par les argiles et matières organiques, n'est actuellement pas mesurée.

2.2.5.2. Mesure de Eh

La précision d'une mesure de potentiel redox est de ± 5 mV (Husson et al. 2016). La méthodologie de mesure standard du potentiel rédox du sol (Eh) consiste à utiliser une électrode de travail en platine et une électrode de référence Ag/AgCl, les deux électrodes étant plantées directement dans le sol. La différence de potentiel alors mesurée $E_{\text{mesuré}}$ (V/ref) est converti en Eh (V/ESH) ([partie 2.2.4.1.3 - p96](#)) (Fiedler et al. 2007).

2.3. Choix du Matériel : pré-sélection du matériel présent sur le marché

L'objectif de ces travaux de recherche est de mettre au point une méthode de mesure simple permettant de suivre le pH et le Eh du sol *in situ*. Elle doit être adaptée à la réalisation d'une campagne de mesure visant à étudier l'impact du Eh et du pH du sol sur la croissance de cultures de blé et de tournesol.

L'élaboration du protocole de mesure comprend 2 niveaux : d'une part la sélection du matériel de mesure simple à utiliser et adapté aux conditions de réalisation de mesures de sol *in situ*, et d'autre part la mise au point de méthodes de mesures du pH et du Eh permettant de réaliser des analyses précises et reproductibles sur de longues périodes de temps.

La sélection du matériel et la mise au point de la méthode de mesure du Eh et du pH ont été effectuées dans l'optique de la réalisation d'une future campagne de mesure journalière en présence de cultures sur une période d'au moins 2 mois.

Une première étape a donc consisté à cataloguer et comparer les spécifications des différents instruments présents sur le marché. Parmi les fabricants de matériel de mesure de pH et Eh deux fournisseurs ont été retenus : CONSORT et RADIOMETER. Ces deux fabricants ont notamment été choisis en raison du bon rapport qualité-prix qu'ils offraient, des multiples partenariats entretenus avec les laboratoires publics et de l'utilisation de connectiques non propriétaires dans la conception et la fabrication de leur matériel.

Dès le début l'objectif de mettre au point un système de mesure du pH et du Eh du sol qui soit simple d'utilisation s'est traduit par la volonté d'utiliser uniquement des électrodes combinées, notamment pour les raisons avancées dans la partie précédente.

2.3.1. Multimètres

Le voltmètre utilisé est un multimètre CONSORT C3040. Trois appareils ont été utilisés en simultané dans ces travaux de recherche (Ces derniers ont été numérotés MULTI 1, MULTI 2 et MULTI 3). Ce modèle a été retenu car il est équipé de 6 canaux indépendants permettant la réalisation de 6 mesures en parallèle. Les six canaux peuvent aussi bien être utilisés pour la mesure du Eh que du pH. Deux des 6 canaux peuvent également réaliser la mesure de la conductivité. La possibilité de faire des mesures simultanées avec le même appareil réduit le nombre de voltmètres à acheter et permet également un gain de place.



Figure 53 : Le CONSORT C3040

Le consort C3040 dispose de connectiques de type BNC, très répandues et universelles : ceci donne la possibilité d'utiliser un grand nombre d'électrodes présentes sur le marché. Chaque canal peut accueillir en complément une électrode de référence ainsi qu'une sonde de température (fiches « banane »). Cependant une sonde de température peut également être utilisée en commun pour tous les canaux. Ceci offre l'avantage de pouvoir mixer les types d'électrodes retenues (combinée ou non) surtout au début de ce travail pour la discrimination des différentes électrodes commerciales.

Lors de la réalisation des mesures, l'appareil peut enregistrer automatiquement les valeurs selon un pas de temps défini par l'utilisateur (le stockage de l'appareil peut contenir jusqu'à 10 000 points). Les valeurs enregistrées peuvent être directement transférées sur ordinateur via la connectique USB. Ceci permet de stocker les données et d'avoir accès à tous

les points de mesure en fonction du canal, de la date et de l'heure. Ces enregistrements automatiques ont facilité la mise en place du protocole de mesure.

Enfin, via l'utilisation d'un câble d'alimentation optionnel fourni par le fabricant, le multimètre peut être alimenté sur une batterie de voiture 12V. L'utilisation d'une batterie plutôt que le choix du secteur pour l'alimentation de l'appareil permet notamment de se prémunir des interférences électriques, remontant par le réseau électrique des bâtiments qui contaminent les mesures, ainsi que les microcoupures pouvant directement endommager l'appareil. Bien qu'encombrant le système de mesure (multimètre + électrodes + batterie) peut devenir transportable et être utilisé directement sur le terrain.






2.3.2. Electrodes pH

Quatre électrodes pH (renommées *PH1*, *PH2*, *PH3* et *PH4*) ont été sélectionnées et comparées (Tableau 7). Ces 4 électrodes sont des « électrodes haut de gamme », bénéficiant d'une grande qualité de fabrication mais d'un prix élevé. Elles ont été choisies de manière à balayer toute la diversité des caractéristiques possibles des électrodes pH, à savoir :

- Le type de référence de l'électrode (Calomel ou Ag/AgCl),
- Le type d'électrode (combinée ou non),
- L'état physique de l'électrolyte utilisé dans l'électrode (gel ou liquide)
- Le corps de l'électrode (Verre ou Epoxy).

Ces quatre électrodes ont été livrées avec un certificat de conformité signé sur lequel figuraient les informations importantes quant à la qualité de l'électrode, la pente de calibration, le temps de réponse ainsi que le numéro de lot.

Tableau 7 : Les cinq électrodes pH sélectionnées et leurs principales caractéristiques

Code Interne	<i>PH0</i>	<i>PH1</i>	<i>PH2</i>	<i>PH3</i>	<i>PH4 + Ref1</i>
Fournisseur	HANNAH	RADIOMETER	RADIOMETER	RADIOMETER	RADIOMETER
Modèle	HI98103	pHC2051	pHC4001	pHC3105	pHG301 + Ref321
Photo					
Type d'électrode	Combinée	Combinée	Combinée	Combinée	NON Combinée
Type de Référence	Ag/AgCl	RedRod	Calomel	Ag/AgCl	Ag/AgCl
Type d'électrolyte	Gel	Liquide	Liquide	Gel	Liquide
Corps de l'électrode	Epoxy	Verre	Verre	Epoxy	Verre
Usage	Général	Sols	Laboratoire	Robuste	Laboratoire
Prix	40 €	345 €	225 €	165 €	115 + 115 = 230 €

Une électrode déjà utilisée et de moindre qualité a également été ajoutée au jeu d'électrodes. Il s'agit de *PH0* (Tableau 7), une électrode « d'entrée de gamme » fabriquée par HANNAH et dont le prix est en moyenne 5 fois moins cher que celui des quatre autres électrodes. *PH0* est une électrode combinée dont la référence est Ag/AgCl. Elle a été mise en service un an avant cette étude et a déjà servi à de nombreuses occasions. L'électrolyte KCl est sous forme de gel. L'utilité de cette électrode était double :

- L'achat d'une électrode pH étant un réel investissement l'objectif initial était de s'exercer sur la réalisation de mesures pH dans un sol avec une électrode dont la casse ne représenterait pas un problème majeur.
- Cette électrode permettait aussi d'évaluer l'impact de la fabrication de l'électrode sur les mesures du pH dans le sol, notamment l'influence de la qualité de bille en verre et de la jonction poreuse de la référence sur les mesures.

Cette électrode devait également servir à mettre en lumière les défauts potentiels des électrodes pH. Elle a ainsi constitué notre électrode « témoin ».

L'électrode *PH1*, est une électrode combinée, spécialement conçue par le fabricant RADIOMETER ANALYTICAL pour les mesures de pH de sols. La bille en verre a ainsi été renforcée et est en forme de « dôme » pour conférer à l'électrode une meilleure résistance aux contraintes mécaniques imposées par l'insertion de l'électrode dans un sol. Son corps en verre a également été renforcé. De plus elle est plus facile à nettoyer. La référence utilisée est une référence de type RedRod. Il s'agit d'une technologie développée par RADIOMETER ANALYTICAL qui est une variante optimisée de la référence à Ag/AgCl. Dans l'électrode RedRod le fil d'Ag, recouvert d'AgCl et le KCl sont encapsulés dans un matériau composite (rouge sur la photo) lequel est plongé dans une solution de KCl saturée. Selon le fabricant la protection vis à vis de la lumière de l'élément de référence permet d'améliorer la stabilité du signal mesuré et l'encapsulation de Ag, AgCl et KCl permet d'éviter la présence d'ions argent dans la solution de remplissage ce qui limite grandement le risque de colmatage de la jonction liquide. Ces améliorations ont cependant un coût et l'électrode est vendue plus chère qu'une électrode combinée classique.

L'électrode *PH2*, est également une électrode combinée. Sa référence est de type Calomel. Ce modèle d'électrode est le modèle classique d'électrode pH, largement répandu et appréciée dans les laboratoires d'analyses. La référence de type Calomel lui confère une grande stabilité dans le temps. L'accès direct à la bille en verre permet de facilement la nettoyer, en revanche cette dernière est très fragile. La résistance mécanique de l'électrode doit d'abord être testée avant de valider la faisabilité de mesures répétées dans un sol avec cette dernière.

L'électrode *PH3*, est-elle aussi une électrode combinée. A la différence des deux précédentes électrodes qui ont leur électrolyte sous forme liquide, l'électrolyte de *PH3* est un gel contenant du KCl ce qui lui confère l'avantage d'une facilité d'entretien et de conservation. La contrepartie est alors une plus longue stabilisation de l'électrode lors des mesures et une durée de vie plus courte. Le corps en époxy de l'électrode lui garantit une certaine résistance.

Il protège également la bille en verre ce qui rend toute opération de nettoyage complexe. *PH3* présente également un intérêt économique, le prix de cette électrode est très bas.

La dernière électrode est l'électrode *PH4*. Il s'agit d'une électrode non combinée. Associée à la référence *Ref1* (Ag/AgCl), elle est considérée dans le cas de cette étude comme l'électrode pH de référence, utilisée dans le mode opératoire de Husson et al. (2016). Cette électrode est utilisée comme point de comparaison entre les électrodes non combinées et les électrodes combinées. Le corps et la bille en verre de l'électrode est comme *PH2*, très fragile. Le fait de manipuler deux électrodes (l'électrode de mesure et la référence) alourdissent les opérations d'étalonnage et de nettoyage et augmente les temps de ces opérations.



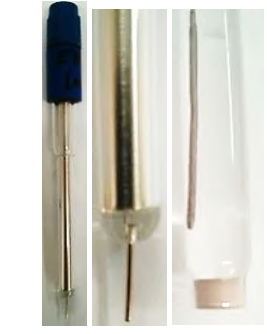
Quel que soit le but recherché au cours de ces travaux, les électrodes pH ont toujours été, avant chaque série de mesures, étalonnées à l'aide de solutions étalons pH 4, 7 et 10 (Fisherbrand).

2.3.3. Electrodes Eh

Trois électrodes Eh ont été sélectionnées et comparées (Tableau 8) : *EH1*, *EH2* et *EH3*. Elles ont été choisies de manière à balayer toutes les caractéristiques possibles des électrodes Eh (Tableau 8) :

- Le type de l'électrode de référence (Calomel ou Ag/AgCl),
- Le type d'électrode (combinée ou non),
- L'état de l'électrolyte utilisé dans l'électrode (gel ou liquide) et
- Le corps de l'électrode (Verre ou Epoxy).

Tableau 8 : Les trois électrodes Eh sélectionnées et leurs principales caractéristiques

Code Interne	<i>EH1</i>	<i>EH2</i>	<i>EH3 + Ref1</i>
Fournisseur	RADIOMETER	CONSORT	RADIOMETER
Modèle	MC408Pt	SO50X	M231Pt + Ref321
Photo			
Type d'électrode	Combinée	Combinée	NON Combinée
Type de Référence	Calomel	Ag/AgCl	Ag/AgCl
Type d'électrolyte	Liquide	Gel	Liquide
Corps de l'électrode	Epoxy	Epoxy	Verre
Métal	Anneau Pt	Anneau Pt	Fil Pt 1 mm diamètre
Usage	Général	Général	Laboratoire
Prix	425 €	105 €	125 + 115 = 240 €

La première électrode, *EH1*, est une électrode fabriquée par RADIOMETER ANALYTICAL. Il s'agit d'une électrode combinée dont la référence est de type Calomel, conférant à cette dernière une grande stabilité dans le temps. Le métal de l'électrode de mesure est du Platine (Pt) disposé sous forme d'anneau fixé sur une bille en verre. L'électrolyte est du KCl liquide. Le corps de l'électrode est en époxy. L'électrode a donc une grande résistance aux chocs ainsi qu'aux contraintes mécaniques. La bille en verre supportant le platine est protégée par un manchon en époxy amovible alliant de fait facilité de nettoyage et protection. Cette électrode est cependant très onéreuse. Un inconvénient de taille avec l'utilisation de cette électrode sur le multimètre CONSORT C3040 sélectionné, est sa connectique. Alors que la connectique utilisée sur le multimètre est de type BNC, la connectique de *EH1* est une fiche de type 7. L'ajout d'un adaptateur sera donc nécessaire mais sera également source potentielle d'interférences et de perturbations du signal.

La seconde électrode *EH2* est une électrode fabriquée par CONSORT, le même constructeur que pour les Multimètres C3040. Elle présente des caractéristiques très similaires à celles de *EH1* (corps en époxy, Platine sous forme d'anneau fixé sur une bille en verre) à la grande différence que l'électrode de référence n'est pas une électrode au calomel saturée mais une électrode Ag/AgCl dans AgCl et KCl 4M. Le facteur de correction, de *E* à *Eh*, donné par le fabricant pour cette électrode, en prenant en compte notamment la concentration du KCl de l'électrode, est de donc de :

$$Eh (mV) = E(mV) + 199$$

La protection de l'anneau de Platine n'est pas amovible. Bien que plus résistante, elle sera également plus difficile à nettoyer. *EH2* est également quatre fois moins chère que *EH1*.

Enfin, la dernière électrode de mesure de *Eh* est *EH3*. Cette électrode est non combinée. Comme pour *PH4*, *EH3* est considérée comme notre électrode de référence. C'est cette électrode que Husson et al. (2016) ont utilisé dans le cadre de leur étude. La référence utilisée avec cette électrode est aussi *Ref1* (Ag/AgCl). Contrairement à *EH1* et *EH2*, le Platine de *EH3* se présente sous forme de fil. Le nettoyage de l'électrode de mesure se fait alors facilement. *EH3* a les mêmes inconvénients que *PH4* du fait qu'elle ne soit pas combinée.

Comme pour le pH, les électrodes *Eh* avant chaque début de série de mesures, sont étalonnées, à l'aide d'une solution tampon Zobell fraîchement préparée cette fois-ci (Zobell 1946).



2.3.4. Cellules de conductivité

Toute solution comporte un solvant et des solutés plus ou moins concentrés. Dans le cas des solutions électrolytes, tout ou partie des solutés est sous forme ionique. La conduction électrique dans ce type de solution est toujours associée à des mouvements macroscopiques d'un ou plusieurs types d'ions qui rendent possible le passage d'un courant électrique.

La mesure de la conductivité renseigne donc sur la composition ionique totale d'une solution.

Des mesures de conductivité de solutions de sol sont prévues dans la suite des travaux pour voir s'il est possible de quantifier les échanges d'ions dans le sol au cours du temps. De plus, le choix des électrodes pH et Eh se fera en fonction de la qualité de leur fritté (mesure de la quantité de KCl qui migre à travers le fritté pendant un certain temps). Ceci se fera par le suivi au cours du temps de la conductivité de la solution étudiée. Deux modèles de cellules de conductivité ont été utilisés au cours de ces travaux (Tableau 9) : *EC1* et *EC2*.

Tableau 9 : Les deux cellules de conductivité utilisées et leurs principales caractéristiques

Code Interne	<i>EC1</i>	<i>EC2</i>
Fournisseur	RADIOMETER	RADIOMETER
Modèle	XE100	CDC745-9
Photo		
Corps de la cellule	Verre	Epoxy
Diamètre	12 mm	12 mm
Prof. d'immersion mini.	10 mm	14 mm
Usage	Milieux aqueux	Général - Utilisation sur le terrain
Prix	225 €	215 €

EC1 et *EC2* sont toutes deux fabriquées par RADIOMETER ANALYTICAL. Elles ont des caractéristiques très similaires (même diamètre, profondeur minimale d'immersion très proche). La seule différence entre les deux cellules réside dans l'ouverture ou non du bas de la cellule ainsi que le type du corps de la cellule (Tableau 9).

EC1 est destinée par le constructeur à la réalisation de mesures en milieux aqueux. *EC2* a quant à elle un champ d'application plus large et peut également être utilisé pour des mesures de conductivité directement sur des échantillons de sols. Dans ces travaux, avant chaque série de mesures les cellules de conductivité ont été étalonnées selon un étalonnage en un point avec une solution étalon à 1 413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Fisherbrand) (Crison Instruments 2004).

Ces cellules de conductivité, également appelées cellules de conductimétrie permettent de mesurer la conductance d'une solution c'est-à-dire les propriétés conductrices d'une solution par l'intermédiaire des charges ioniques présentes dans cette dernière (Figure 54). Les cellules se composent de deux électrodes, généralement en platine ou en carbone et recouvertes selon les cas de noir de platine ou noir de carbone.

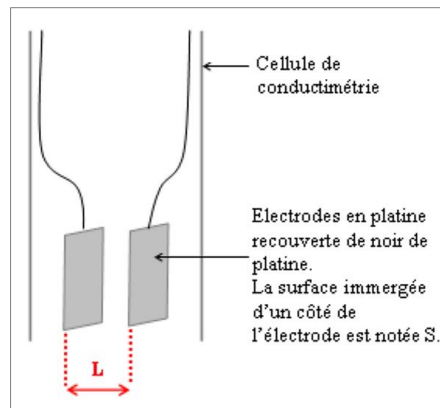


Figure 54 : Une cellule de conductivité

La conductance G de la portion de solution aqueuse comprise entre les deux électrodes est définie comme l'inverse de la résistance R (loi d'ohm) (Figure 54) :

$$G (S) = \frac{1}{R (\Omega)} = \frac{I (A)}{U (V)}$$

La conductance s'exprime en siemens (S) et est équivalent à Ω^{-1} (ou ohm^{-1}). Elle est proportionnelle à la surface S des électrodes, à l'inverse de la distance l entre les électrodes et dépend de la nature de la surface. En général, le constructeur livre la cellule de conductimétrie avec la valeur de la constante de cellule k qui correspond à $k = \frac{S}{l}$ (en m).

La conductivité (σ) est alors définie comme la grandeur caractérisant la conduction de la solution entière et non plus de la portion de solution comprise entre les deux électrodes. La conductivité σ d'une solution électrolytique augmente avec sa concentration en ion et sa température ; elle dépend aussi de la nature des ions en solution. Par contre, elle ne dépend ni de la géométrie ni de l'état des électrodes de la cellule de conductimétrie.

Elle est déterminée par la relation :

$$\sigma (S \cdot m^{-1}) = \frac{G (S) \times l (m)}{S (m^2)} = \frac{G (S)}{k (m)}$$

Avec :

- G : la conductance (S)
- σ : la conductivité de l'électrolyte/solution ($S \cdot m^{-1}$)
- S : l'aire des plaques du conductimètre immergées dans la solution (m^2)
- l : la distance entre ces deux plaques (m)
- k : la constante de cellule (m). Selon les constructeurs, la constante de cellule peut également être exprimée en $k' = \frac{l}{S}$ (m^{-1}), la relation devient alors $\sigma = k' \times G$

La conductivité ionique théorique d'une solution peut également être calculée. Elle dépend de plusieurs facteurs, à savoir :

- La mobilité naturelle de l'ion
- La température (lorsqu'elle augmente l'agitation particulière augmente, donc la mobilité des ions aussi)
- La solvatation de l'ion

- La charge électrique de l'ion
- La concentration de l'ion

La conductivité ionique d'un ion est proportionnelle à la concentration de cet ion dans la solution et peut être calculée via la conductivité molaire ionique (λ_i) de l'ion en question, définie par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma_i = \lambda_i \times C_i \quad (57)$$

Avec :

- σ_i : conductivité ionique ($S \cdot m^{-1}$)
- λ_i : conductivité molaire ionique ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)
- C_i : concentration de l'ion ($mol \cdot m^{-3}$)

Ainsi pour n'importe quelle solution ionique, la conductivité de la solution peut être calculée par la somme des conductivités ioniques des ions présents :

$$\sigma = \sum \sigma_i \quad (58)$$

Soit :

$$\sigma = \sum (\lambda_i \times C_i) \quad (59)$$

Comme le montre l'équation 59, plus il y a d'espèces ioniques en solution plus la conductivité sera élevée. A l'inverse plus une solution sera dépourvue d'espèce ioniques, plus la conductivité sera proche de 0. C'est notamment pour cette raison que la conductivité d'une eau distillée est quasiment égale à 0. La mesure de la conductivité d'une solution inconnue, comme peut l'être une solution de sol dont on ne connaît pas les espèces ioniques dissoutes, renseigne sur la quantité d'espèces ioniques présentes en solution mais pas sur le type des espèces. Dans la suite du document toutes les conductivités molaires ioniques (λ_i) utilisées pour ces travaux ont été reportées en [ANNEXE 5](#) sous forme de tableau. Bien que la conductivité soit exprimée selon le Système International d'unités (SI), en Siemens par mètre (S/m), les résultats présentés dans ce document sont en $\mu S/cm$. Ce choix a été fait afin de faciliter l'expression des résultats. Les calculs de conversion d'unités entre les résultats développés ici et le SI sont disponibles en [ANNEXE 5](#).

2.4. Tests préliminaires sur le matériel de mesure sélectionné

2.4.1. Ecoulement de KCl des électrodes Eh et pH

Le premier travail a consisté à estimer l'impact que pouvaient avoir les électrodes sur l'échantillon mesuré, notamment en raison de leur écoulement de KCl via la jonction poreuse de l'électrode de référence. Comme il a été vu précédemment, une quantité importante de KCl peut déplacer les équilibres et libérer l'acidité dite échangeable. Pour que les mesures de pH ne correspondent qu'à l'acidité Active il faut avoir une idée de la vitesse de cet écoulement. L'objectif de cette partie était de voir si cet écoulement de KCl pouvait être négligé ou au

contraire devait être pris sérieusement en considération dans le cadre de la mise en place d'une campagne de mesures du Eh et du pH sur des échantillons de sol sur une longue période. Le but final était d'arriver à définir le juste équilibre entre qualité de la mesure et pollution de l'échantillon, et de savoir si les mesures Eh et pH pouvaient être réalisées en continu ou non.

2.4.1.1. Écoulement de KCl d'une électrode usée et bas de gamme (PHO) dans l'eau distillée

Cette première manipulation a été réalisée avec l'électrode PHO. Le principe était de tester une électrode « de qualité inférieure » et en fin de vie et d'évaluer ce que pouvait être la valeur de l'écoulement de KCl dans le « pire des cas ». Dans un premier temps les deux sondes PHO et EC1 reliées au multimètre Consort C3040 ont été plongées dans un bécher contenant 40 mL d'eau distillée pendant 120 minutes. Les valeurs de pH et σ ont été relevées toutes les 5 minutes sur la première heure puis toutes les 10 minutes sur la deuxième heure (Figure 55a). Dans un second temps, la manipulation a été faite en sortant l'électrode PHO entre chaque mesure et en la plaçant dans un second bécher d'eau distillée identique au premier (Figure 55b). Pour chaque mesure le temps de présence de l'électrode PHO dans le bécher a été de 10 secondes maximum.

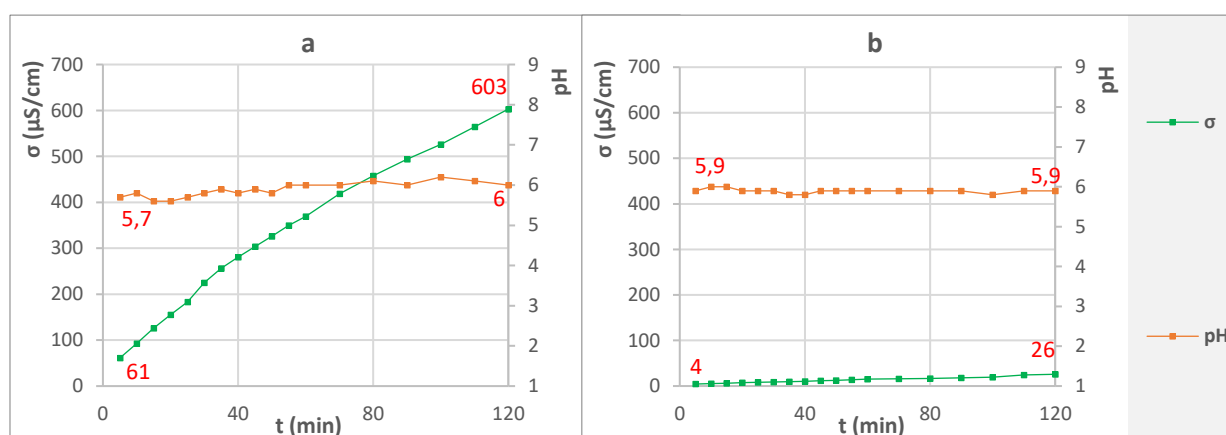


Figure 55 : Mesures de pH et de σ faites avec PHO et EC1 plongées dans 40 mL d'eau distillée pendant 120 minutes (a) PHO et EC1 sont laissées dans le bécher tout le long de l'étude (b) PHO est retirée entre chaque mesure et laissée dans le bécher 10 secondes maximum pour chaque prise de mesure

Lorsque l'électrode PHO est laissée de manière permanente dans le bécher d'eau distillée, la conductivité augmente en continu et passe d'une valeur proche de 0 $\mu\text{S/cm}$ à $t = 0$ (les ions étant quasiment inexistant dans l'eau distillée) à 603 $\mu\text{S/cm}$ à $t = 120$ minutes (Figure 55a). Lorsque l'électrode PHO est retirée entre chaque mesure, la conductivité augmente de manière bien moins importante et atteint la valeur de 26 $\mu\text{S/cm}$ au bout de 120 minutes (Figure 55b). L'augmentation de conductivité dans les 2 cas Figure 55a et Figure 55b n'en restent pas moins proportionnelles. Dans le cas où PHO est retirée entre chaque mesure, le temps de plongée maximum dans le bécher d'eau distillée pour chaque mesure a été fixé à 10 secondes.

Au total 18 mesures ont été prises, ce qui équivaut à un temps total de plongée de l'électrode dans le bécher d'eau distillée de :

$$18 \times \frac{10}{60} = 3 \text{ minutes}$$

En reportant ce temps sur la courbe de la conductivité de la Figure 55a la conductivité associée à un temps de plongé de 3 minutes est de $\sigma_{(3 \text{ min})} = 36 \mu\text{S/cm}$, ce qui est assez proche des $26 \mu\text{S/cm}$ obtenus dans la Figure 55b.

En posant comme hypothèse que l'eau distillée utilisée ici était complètement exempte d'espèces ioniques (cas idéal), la concentration du KCl issu de l'écoulement de l'électrode et présent dans la solution en fin de manipulation peut être calculée. La loi de Kohlrausch (*Equation 59*) permet de relier la conductivité mesurée par la cellule avec les conductivités molaire ioniques des ions K^+ et Cl^- libérés par l'électrode pH :

$$\sigma = \sigma_{\text{K}^+} + \sigma_{\text{Cl}^-}$$

$$\sigma = (\lambda_{\text{K}^+} \times C_{\text{K}^+}) + (\lambda_{\text{Cl}^-} \times C_{\text{Cl}^-})$$

En partant du principe qu'autant d'ions K^+ et Cl^- ont été libérés :

$$C_{\text{K}^+} = C_{\text{Cl}^-} = C_{\text{K}^+/\text{Cl}^-}$$

En réintégrant l'égalité de concentration dans l'équation de la conductivité cette dernière devient :

$$\sigma = C_{\text{K}^+/\text{Cl}^-} \times (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{K}^+})$$

Ce qui donne :

$$C_{\text{K}^+/\text{Cl}^-} = \frac{\sigma}{(\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{K}^+})} \quad (60)$$

Les conductivités molaires ioniques des ions K^+ et Cl^- données par la bibliographie et reportées en [ANNEXE 5](#) sont (Lide 2008) :

- $\lambda_{\text{K}^+} = 7,348 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,631 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

La conductivité de la solution en fin de manipulation, à $t = 120$ minutes est de $603 \mu\text{S/cm}$ soit $603 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$. La concentration des ions K^+ et Cl^- due à l'écoulement de l'électrode *PHO* est donc de :

$$C_{\text{K}^+/\text{Cl}^-} = 4,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le volume d'eau distillée étant de 40 mL, la quantité de KCl qui a migré au travers du fritté de l'électrode au bout des 120 minutes est donc de :

$$n_{\text{K}^+/\text{Cl}^-} = 1,61 \cdot 10^{-4} \text{ mol pour 120 minute}$$

soit :

$$n_{\text{K}^+/\text{Cl}^-} = 8,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol pour 1 heure}$$

Cette valeur est loin d'être négligeable. Cette manipulation met ainsi en avant l'impact important que peut avoir l'électrode sur son environnement de mesure, de par l'écoulement de KCl au travers du fritté de l'électrode combinée. Sachant que la conductivité d'une solution

de sol extraite d'un sol de boubène, au taux d'humidité massique de 20%, a été déterminée (dans la suite des travaux) aux alentours de 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, l'écoulement de KCl d'une électrode (correspondant à 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour 120 minutes) peut alors grandement impacter l'échantillon mesuré.

Il faut préciser que cette étude a été faite dans des conditions très favorables à l'écoulement de KCl, de par la mauvaise qualité du fritté et une mise en service très antérieure à l'étude de l'électrode utilisée.

Enfin, sachant que l'ajout de KCl peut avoir une influence non négligeable sur le pH d'une solution de sol ([partie 2.2.5 - p111](#)), il est nécessaire de choisir des électrodes ayant le plus faible écoulement de KCl possible. La question de l'impact de la qualité de l'électrode sur l'écoulement de KCl se pose alors.

2.4.1.2. Écoulement de KCl des électrodes pH sélectionnées dans des solutions non tamponnées

Afin d'évaluer l'impact de la qualité de l'électrode sur son propre écoulement de KCl, la précédente manipulation a été reconduite avec l'électrode témoin *PH0* ainsi que les quatre autres électrodes pH sélectionnées : *PH1*, *PH2*, *PH3*, *PH4* + *Ref 1*. Un des critères retenus dans le choix de l'électrode de pH pour des mesures dans les sols est notamment sa faible influence sur la mesure de la conductivité. Tour à tour chaque électrode a été placée dans un bécher de 40 mL d'eau distillée en présence de la cellule de conductivité *EC1*. L'électrode pH a été laissée en continu sur un période de 60 minutes. A chaque fois, la valeur du pH et de la conductivité ont été relevées toutes les 5 minutes (Figure 56a).

La manipulation a également été reconduite en remplaçant l'eau distillée par une solution de 40 mL de KCl 10^{-3} M (Figure 56b) dont la conductivité théorique est de 149 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Les quatre électrodes pH et les trois électrodes Eh sélectionnées ont été testées tour à tour. L'objectif ici était d'estimer la valeur typique d'écoulement de KCl des électrodes dans un environnement plus proche de celui observé dans une solution de sol, à savoir, un environnement contenant des sels minéraux solubles. En effet, l'eau distillée peut représenter un cas extrême. La forte différence de concentration entre l'eau distillée et l'électrolyte de remplissage de l'électrode, très proche de la saturation en KCl, de l'autre côté de la jonction poreuse exerce une forte pression sur le diaphragme de l'électrode et peut donc favoriser voire accélérer la migration de KCl vers la solution d'eau distillée. En conditions naturelles, les solutions de sols étant un minimum concentrées, cette pression est nettement moins importante ce qui devrait donc diminuer la vitesse de cet écoulement. L'autre problématique également présente avec l'utilisation de l'eau distillée est la cinétique de carbonatation de l'eau. Le phénomène de carbonatation de l'eau (dissolution de CO_2 gazeux dans l'eau qui, selon le pH, est sous la forme HCO_3^- ou CO_3^{2-}) fait augmenter la conductivité du milieu au cours du temps. La cinétique de carbonatation de l'eau peut se révéler importante dans le cas de l'eau distillée (Saquet 1999). En revanche elle est nettement moins importante pour une

solution contenant déjà des espèces ioniques (cas d'une solution de KCl à 10^{-3} M). La solution sera alors stable plus longtemps.

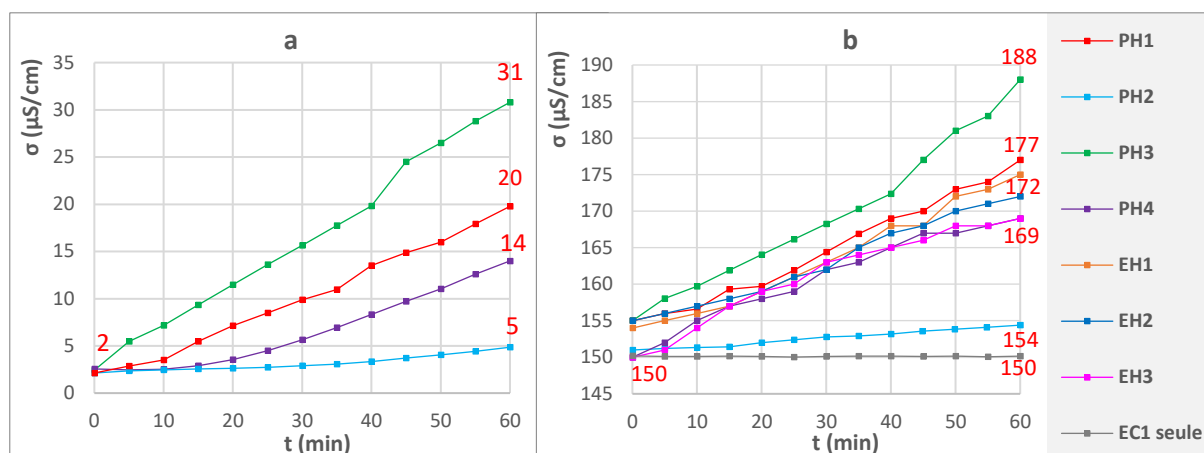


Figure 56 : Suivi de la conductivité au cours du temps par l'électrode EC1 (a) d'une solution de 40 mL d'eau distillée dans laquelle plonge le couple de sondes EC1 + PH1, EC1 + PH2, EC1 + PH3 et EC1 + PH4 et (b) d'une solution de 40 mL de KCl 10^{-3} M dans laquelle plonge la cellule de conductivité EC1 seule, puis associée tour à tour à PH1, PH2, PH3, PH4 + Ref 1, EH1, EH2, EH3 + Ref 1. Les électrodes sont plongées dans la solution tout le temps de la mesure

Le pH mesuré est d'environ 5,5 dans l'eau distillée et de 5,9 dans la solution KCl 10^{-3} M. Dans les deux solutions, les électrodes donnent des résultats comparables. Quelle que soit l'électrode pH testée dans l'eau distillée la conductivité du milieu augmente de manière constante, mais avec des vitesses d'écoulement de KCl différentes.

Les mêmes tendances sont observées pour la solution de KCl 10^{-3} M. En l'absence d'électrode, la conductivité de la solution reste stable et est stabilisée vers $155 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Figure 56b). Cette valeur est comparable à la conductivité ionique théorique pour cette solution dont le calcul est donné ci-dessous. La préparation de la solution ayant été réalisée à partir d'eau distillée la conductivité mesurée de la solution de KCl correspond alors à la quantité de KCl ajoutée :

$$\sigma_{\text{théorique}} = \sigma_{\text{K}^+} + \sigma_{\text{Cl}^-}$$

$$\sigma_{\text{théorique}} = (\lambda_{\text{K}^+} \times C_{\text{K}^+}) + (\lambda_{\text{Cl}^-} \times C_{\text{Cl}^-}) \quad (61)$$

Or :

$$C_{\text{K}^+} = C_{\text{Cl}^-} = 10^{-3} \text{ M} = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^3$$

Les conductivités molaires ioniques des ions K^+ et Cl^- sont disponibles en ANNEXE 5. La valeur théorique de la conductivité peut alors être calculée :

$$\sigma_{\text{théorique}} = 1 \times (7,348 \cdot 10^{-3}) + 1 \times (7,631 \cdot 10^{-3}) = 14,961 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

Avec :

$$\text{➤ } \lambda_{\text{K}^+} = 7,348 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{➤ } \lambda_{\text{Cl}^-} = 7,631 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ainsi :

$$\sigma_{\text{théorique}} = 150 \mu\text{S}/\text{cm}$$

La valeur initiale mesurée est de $155 \mu\text{S}/\text{cm}$, ce qui donne bien $\sigma_{\text{théorique}} = \sigma_{\text{mesurée}}$, à l'erreur expérimentale près.

Dès l'ajout d'une électrode Eh ou pH dans la solution, la conductivité du milieu ne cesse d'augmenter (Figure 56b). Ainsi toutes les électrodes pH et Eh ont un écoulement de KCl qui modifie la valeur de la conductivité. Les facteurs d'augmentation de la conductivité sont les mêmes aussi bien dans le cas de l'eau distillé que la solution de KCl 10^{-3} M pour chaque électrode pH (Figure 56a et Figure 56b).

Comme pour l'eau distillée, des différences d'écoulement de KCl sont observées entre les électrodes Eh et pH dans la solution KCl 10^{-3} M (Figure 56b). L'électrode qui a l'écoulement de KCl le plus faible est PH2. Son facteur d'écoulement de KCl est de $3 (\mu\text{s}/\text{cm})\cdot\text{h}^{-1}$. A l'inverse l'électrode qui a le plus grand écoulement de KCl est l'électrode gel-KCl PH3. Son facteur d'écoulement de KCl est de $33 (\mu\text{s}/\text{cm})\cdot\text{h}^{-1}$, soit 10 fois le facteur d'écoulement de PH2. Les autres électrodes ont une valeur moyenne d'écoulement de KCl qui se situe entre ces deux extrêmes : $22 (\mu\text{s}/\text{cm})\cdot\text{h}^{-1}$ pour PH1 et EH1, $17 (\mu\text{s}/\text{cm})\cdot\text{h}^{-1}$ pour EH2, et $19 (\mu\text{s}/\text{cm})\cdot\text{h}^{-1}$ pour les électrodes non combinées PH4 et EH3 (utilisation de la même électrode de Référence, commune à PH4 et EH3, Ref 1).

L'augmentation de la conductivité de la solution de KCl 10^{-3} M pour l'électrode PH0 est de $300 (\mu\text{s}/\text{cm})\cdot\text{h}^{-1}$ (non reportée sur la Figure), soit 10 fois plus que PH3 (c'est pourtant l'électrode qui a le facteur d'écoulement le plus important des 4 électrodes pH testées). Cela représente 2 fois la valeur de la conductivité initiale de la solution de KCl 10^{-3} M seule. A ce stade, l'écoulement de KCl de PH0 peut être qualifié de phénomène de pollution de l'échantillon. La même manipulation a été reconduite une seconde fois. Les résultats obtenus ont été identiques à ceux de la première manipulation.

Une cinétique moyenne d'écoulement de KCl pour les électrodes pH et Eh peut être définie. En effet en reprenant la relation de la conductivité précédemment abordée, il est possible d'exprimer la conductivité de la solution de KCl avant l'ajout des électrodes, à $t = 0$ min :

$$\sigma_{0 \text{ min}} = \left(\sum \sigma_{j0} \right) = \sigma_{\text{K}^+0} + \sigma_{\text{Cl}^-0}$$

La conductivité de la même solution à la fin de la mesure, au bout de 60 minutes, peut être exprimé selon :

$$\sigma_{60 \text{ min}} = \left(\sum \sigma_{j0} \right) + \sigma_{\text{K}^+} + \sigma_{\text{Cl}^-}$$

$$\sigma_{60 \text{ min}} = \sigma_{0 \text{ min}} + \sigma_{\text{K}^+} + \sigma_{\text{Cl}^-}$$

La différence de conductivité entre le début et la fin de manipulation est donc égale à :

$$\Delta\sigma = \sigma_{60 \text{ min}} - \sigma_{0 \text{ min}} = (\lambda_{\text{K}^+} \times C_{\text{K}^+}) + (\lambda_{\text{Cl}^-} \times C_{\text{Cl}^-})$$

Autant d'ions K^+ et Cl^- ont été libérés par l'écoulement de l'électrode, ce qui donne :

$$\Delta\sigma = C_{\text{K}^+/\text{Cl}^-} \times (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{K}^+})$$

$$C_{\text{K}^+/\text{Cl}^-} = \frac{\Delta\sigma}{(\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{K}^+})} \quad (62)$$

Le volume V de la solution utilisée dans cette manipulation est de 40 mL. Ainsi la vitesse d'écoulement des ions K^+ et Cl^- est égale à :

$$v_{n(K^+/Cl^-)} = \frac{\Delta\sigma}{(\lambda_{Cl^-} + \lambda_{K^+})} \times V \quad (63)$$

Les vitesses d'écoulement obtenues avec chaque électrode ont ainsi été calculées (Tableau 10). Cette cinétique peut également être exprimée non pas en mol/h mais en $\mu g/h$, selon la relation :

$$v_{m(K^+/Cl^-)} = v_{n(K^+/Cl^-)} \times MM_{(K^+/Cl^-)} \times 10^6 \quad (\mu g \cdot h^{-1}) \quad (64)$$

Avec :

- $v_{m(K^+/Cl^-)}$ = Vitesse d'écoulement massique de l'élément (K^+ ou Cl^-)
- $v_{n(K^+/Cl^-)}$ = Vitesse d'écoulement molaire de l'élément
- MM = Masse molaire atomique de l'élément (Lide 2008) (Tableau 10) :
 $MM(K^+) = 39,0983 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $MM(Cl^-) = 35,453 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tableau 10 : Vitesses d'écoulement de KCl à travers le fritté ($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$) mesurées pour *PH0, PH1, PH2, PH3, PH4* + Ref1, *EH1, EH2, EH3* + Ref1

Electrode	$\Delta\sigma$ ($\mu S \cdot \text{cm}^{-1}$ en 60 min)	$v_{n(K^+/Cl^-)}$ ($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$)	$v_{m(K^+)}$ ($\mu g \cdot \text{h}^{-1}$)	$v_{m(Cl^-)}$ ($\mu g \cdot \text{h}^{-1}$)
<i>PH0</i>	300	$8,01 \cdot 10^{-5}$	3132	2840
<i>PH1</i>	22	$5,87 \cdot 10^{-6}$	230	208
<i>PH2</i>	3	$8,01 \cdot 10^{-7}$	31	28
<i>PH3</i>	33	$8,81 \cdot 10^{-6}$	345	312
<i>PH4 + Ref 1</i>	19	$5,07 \cdot 10^{-6}$	198	180
<i>EH1</i>	21	$5,61 \cdot 10^{-6}$	219	199
<i>EH2</i>	17	$4,54 \cdot 10^{-6}$	177	161
<i>EH3 + Ref 1</i>	19	$5,07 \cdot 10^{-6}$	198	180

Ainsi, alors que la quantité d'ions K^+ et Cl^- issus de l'écoulement de l'électrode *PH0* au bout d'une heure est de $8,01 \cdot 10^{-5}$ mol pour la solution de KCl 10^{-3} M, elle n'est que de $8,81 \cdot 10^{-6}$ mol pour la plus mauvaise des électrodes pH sélectionnées, *PH3*. La valeur d'écoulement de KCl de *PH3* est 10 fois inférieur à celle de *PH0*.

2.4.1.3. Conclusions

Cette étude préliminaire met en évidence l'impact de la qualité d'une électrode Eh ou pH (de part notamment l'écoulement de KCl provenant de la jonction poreuse de l'électrode de référence) sur la mesure mais également sur la potentielle contamination d'un échantillon mesuré. Le choix de l'électrode est donc d'une importance cruciale. Même si toutes les électrodes ont un écoulement de KCl, la valeur d'écoulement dépend fortement de leur qualité de conception et de fabrication. Dans ces conditions expérimentales, le fait que l'électrode soit combinée ou non n'a pas d'impact significatif sur la conductivité.

Dans le cas d'une campagne de suivi du Eh et du pH *in situ* le temps de prise de mesure a un impact sur la quantité de KCl écoulé. Plus ce temps sera long et plus l'écoulement sera important. Le temps de mesure de Eh et pH doit donc être le plus court possible afin d'éviter toute contamination du sol par l'électrode. Ce point est d'autant plus important qu'un effet cumulatif est à prendre en compte lorsque le pH et le Eh sont mesurés quotidiennement, dans le cadre d'une campagne de mesure de plusieurs mois par exemple. Les mesures en continu du Eh et du pH, dans ce cas de figure, ne peuvent donc pas être envisageables.

Dans le cadre d'une mesure du Eh/pH et de la conductivité d'un échantillon il est important de respecter un ordre précis dans la réalisation des mesures. La conductivité doit toujours être prise en tout premier lieu afin de s'assurer que la mesure ne soit pas contaminée par l'écoulement de KCl des électrodes de Eh et de pH.

Ces résultats mettent également en avant un autre point important, celui du volume de l'échantillon. L'écoulement de KCl d'une électrode est constant et indépendant quel que soit le volume d'étude. Par contre en fonction du volume de la solution de sol, son impact sera différent : s'il devient non négligeable, il pourra réagir avec le sol et le pH mesuré ne sera plus l'acidité active mais l'acidité échangeable ([partie 2.2.5 - p111](#)). De ce fait, plus la solution de sol sera ionique et par conséquent plus la conductivité du sol sera grande, et plus l'impact de l'écoulement du KCl sera faible. L'objectif est alors de s'assurer que le volume de la solution soit suffisamment grand pour que l'apport des ions par la migration à travers le fritté de l'électrode soit négligeable.

Ainsi plus l'échantillon de sol aura un volume petit, plus il sera impacté par l'écoulement de KCl des électrodes. Ces conclusions amènent alors à discuter les recommandations prescrites par la norme NF ISO 10390 dans le cadre de la mesure du pH du sol. Le choix d'un ratio aussi élevé que celui annoncé par la norme, à savoir un ratio volumique sol:eau de 1:5 pose problème. La masse de sol utilisée dans un tel ratio est relativement faible. Les quantités d'ions amenées par l'échantillon de sol sont par conséquent basses et l'écoulement de KCl peut impacter significativement ces valeurs. Ces mesures ne sont généralement faites qu'une seule fois par échantillon et sont stoppées dès que la valeur est stabilisée (souvent moins de 5 minutes). Dans de telles conditions l'impact de l'écoulement du KCl peut être considéré comme très faible voir même négligeable. Cependant, lorsque les mesures sont répétées sur un même échantillon ou si les quantités de sols utilisées sont très faibles (ce qui est souvent le cas lors de mesures réalisées sur le terrain) cet écoulement ne peut plus être ignoré. Le volume minimal de sol à utiliser prescrit par la norme et fixé à 5 mL semble bien trop faible pour inhiber l'écoulement de KCl si les mesures réalisées sont faites sur de longues périodes de temps. Il serait ainsi plus judicieux dans la norme d'augmenter le volume minimal de sol à analyser et de définir un temps maximal de mesure afin que l'impact de l'écoulement de KCl, quelle que soit l'électrode, soit négligeable et n'impacte pas la mesure.

2.4.2. Multimètres : homogénéité des canaux et source d'alimentation

Une étude a été menée sur les multimètres utilisés (CONSORT C3040) afin d'évaluer l'impact du canal sur la mesure et s'assurer que, quel que soit le canal utilisé, la mesure reste la même. L'objectif a donc été de comparer les valeurs obtenues avec les différents canaux des multimètres pour une même mesure. Cette manipulation a également été l'occasion de commencer à travailler sur des échantillons de sol.

La préparation des sols a été réalisée sur la base de la norme NF ISO 10390 à la différence près que le ratio sol:eau utilisé ici est un ratio massique 1:1 et non volumique 1:5 (défini par commodité). L'objectif est de travailler comme dans la norme dans une suspension de sol tout en diminuant au maximum la quantité d'eau utilisée pour minimiser l'impact de l'écoulement du KCl sur ce dernier. Une suspension de sol Boulbène a donc été préparée au ratio sol:eau de 1:1, à savoir 100 g de sol, séché et tamisé à 2 mm (Norme NF ISO 10390), dans 100 g d'eau distillée. Le Boulbène (Luvisol) est un sol sablo-argileux (Gavalda et al. 2005). Il est utilisé comme sol de référence dans ces travaux de recherches et sera abordé plus en détail dans le prochain chapitre (*Chapitre 3 partie 3.3 - p153*). Deux électrodes ont été utilisées : *PH1* pour la mesure du pH et *EH2* pour celle du Eh. Douze séries de mesures ont été réalisées, six avec l'électrode pH et six avec l'électrode Eh, chacune sur une durée de 5 minutes. A chaque série l'électrode utilisée (pH ou Eh) a été branchée successivement sur un canal du multimètre. A chaque changement de canal l'électrode a été laissée non touchée dans la même suspension, seul le canal a été changé. L'acquisition des mesures était ensuite relancée pour le nouveau canal. Les six canaux du multimètre ont ainsi été étudiés (Figure 57a).

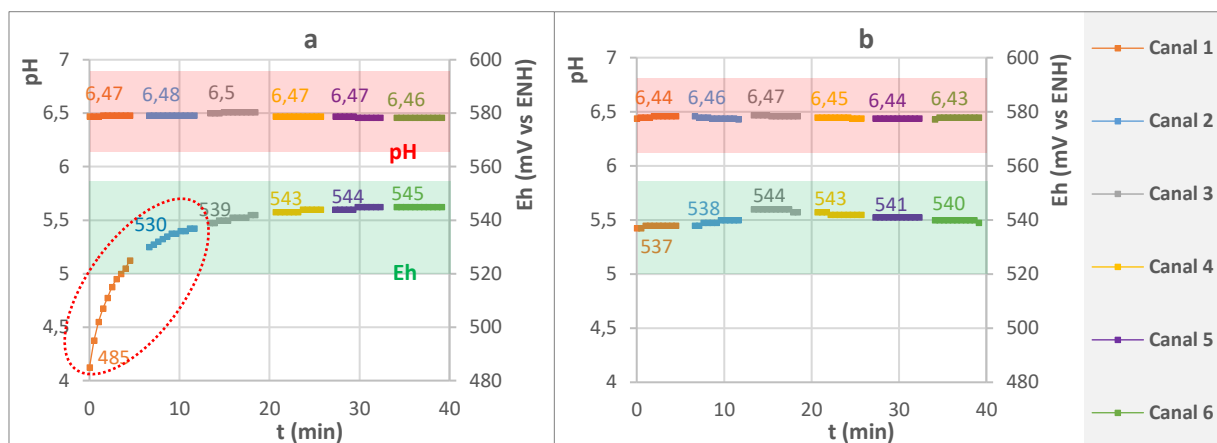


Figure 57 : Influence de la source d'alimentation des multimètres sur la stabilité des mesures d'une suspension de sol (100 g de sol Boulbène dans 100 g d'eau distillée) pour (a) un branchement sur secteur et (b) un branchement sur batterie. Mesures réalisées avec *EH2* pour le Eh et *PH1* pour le pH. Une mesure dure 5 minutes et la même électrode est testée sur chacun des 6 canaux (changement successif du canal).

Les mesures faites avec *PH1* ont montré une très faible variation des mesures entre les canaux pour la mesure du pH : comprise entre 6,45 à 6,5 (Figure 57a) ce qui souligne une très bonne répétabilité de la mesure.

Les mesures faites avec *EH2* n'ont cependant pas été aussi satisfaisantes. A plusieurs reprises durant la réalisation des essais, alors que la mesure semblait stabilisée, cette dernière, variait subitement. La mesure chutait brutalement d'une valeur consigne de 540 mV/ENH à des valeurs proches de 450 mV/ENH. S'en suivait une longue et lente remontée de la valeur du Eh sur une durée d'au moins 20 - 30 minutes selon l'ampleur de la variation, et ce quel que soit le canal utilisé (Figure 57a). De plus amples investigations, ont mis en avant l'impact du réseau électrique sur la variabilité des mesures du Eh.

L'isolation de la source d'alimentation des multimètres par la mise sur batteries de voitures 12V a permis de corriger le problème. Une nouvelle campagne de mesure effectuée avec le matériel branché cette fois-ci sur batterie a permis de complètement stopper ces brutales chutes du Eh (Figure 57b). Les nouveaux essais réalisés avec les appareils branchés sur batterie ont mis en avant une meilleure stabilité des mesures quel que soit le canal utilisé, aussi bien pour les mesures de pH que de Eh. Le pH a varié entre 6,43 et 6,46 selon les canaux (Figure 57b). Le Eh a quant à lui évolué entre 537 et 544 mV/ENH, soit une différence de 7 mV entre les canaux. Cette (très faible) variabilité du Eh et du pH a été attribuée à l'hétérogénéité de l'échantillon, aussi minime soit-elle, ainsi qu'à l'état de l'électrode qui, même nettoyée entre chaque mesure, ne peut pas présenter exactement le même état de la membrane de verre pour les électrodes pH et de la surface du platine pour les électrodes Eh à chaque essai.

2.4.3. Etude de la répétabilité des mesures en fonction de l'électrode choisie et sélection finale du matériel utilisé pour les mesures *in situ*

Dans la continuité de ces travaux sur la comparaison des électrodes sélectionnées, une étude sur la répétabilité des mesures en fonction de l'électrode a été menée. Pour cela une suspension de sol Boulbène a été préparée avec un ratio sol:eau de 1:1 (100 g de sol Boulbène, séché et tamisé à 2 mm, dans 100 g d'eau distillée). Plusieurs séries de mesures ont été réalisées. A chaque fois une des électrodes comparées est plongée dans la suspension. Au bout de 10 minutes la valeur du paramètre mesuré est relevée.

Les électrodes comparées sont *PH1*, *PH2*, *PH3*, *PH4 + Ref 1* pour les électrodes pH et *EH1*, *EH2*, *EH3 + Ref 1* pour les électrodes Eh. Au total 20 mesures ont été réalisées pour chaque électrode. Les valeurs moyennes et écarts-types ont ensuite été calculés (Tableau 11).

Tableau 11 : Moyenne et Ecart Type de chaque électrode, calculés sur des séries de 20 mesures pour chaque électrode. Pour chaque mesure l'électrode a été plongée dans une même suspension de Boulbène au ratio massique sol:eau de 1:1

Electrode	Moyenne	Ecart Type
pH		
<i>PH1</i>	6,45	0,07
<i>PH2</i>	6,43	0,04
<i>PH3</i>	6,51	0,21
<i>PH4 + Ref 1</i>	6,45	0,05
Eh (mV/ENH)		
<i>EH1</i>	544	78
<i>EH2</i>	546	72
<i>EH3 + Ref 1</i>	540	48

PH4 n'est pas une électrode combinée. Cette étude visant à utiliser principalement des électrodes combinées, *PH4* a été définitivement rejetée. De toutes les électrodes pH, *PH3* est celle qui a l'écart-type le plus important (0,21). De plus la moyenne des mesures réalisées avec *PH3* est sensiblement supérieure (+0,08 unité de pH) aux moyennes obtenues avec les autres électrodes (Tableau 11). *PH1*, *PH2* et *PH4 + Ref* ont quant à elles des moyennes et écarts-types très proches. *PH3* est également celle qui s'est avérée avoir le plus fort écoulement de KCl lors de mesures de solutions non tamponnées (Eau distillée ou solution KCl). Elle est également nettement plus difficile à nettoyer que les autres électrodes pH, allongeant considérablement le temps dédié au nettoyage de l'électrode. *PH3* a alors été écartée définitivement. Bien que fournissant de bonnes mesures, *PH2* s'est révélée trop fragile pour la réalisation quotidienne de mesures de pH sur des échantillons de sols, notamment en raison de sa membrane de verre trop fine. L'électrode *PH1*, résistante, stable et facile à nettoyer a de fait été retenue.

En ce qui concerne les électrodes Eh, *EH1* et *EH2* sont très similaires en termes de moyennes et écarts-types (Tableau 11). De plus leurs temps de stabilisation ainsi que leurs débits d'écoulement de KCl se sont révélés être quasiment les mêmes. Le temps de nettoyage des deux électrodes est également quasiment identique. La seule différence, dans le cadre des points étudiés dans cette comparaison porte principalement sur le prix de l'électrode (Tableau 8). Le prix de *EH1* étant 4 fois supérieur au prix de *EH2*, c'est *EH2* qui a été retenue. Ce choix a notamment été motivé par le nombre élevé de pots prévus pour la réalisation d'une campagne de mesure de Eh, impliquant ainsi un grand nombre de mesures Eh journalières et nécessitant de ce fait un nombre important d'électrodes Eh. L'électrode non combinée, *EH3* présentait des écarts types plus faibles que *EH1* et *EH2*, néanmoins pour les mêmes raisons que celles avancées pour *PH4*, cette dernière n'a pas été retenue.

2.5. Tests préliminaires sur le sol

Les études menées sur le matériel de mesure ont permis de mieux appréhender leurs limites d'utilisation et d'identifier les points nécessitant une attention particulière pour assurer la bonne qualité des mesures, autant pour le pH que le Eh. Une norme de mesure du Eh des sols servant de référentiel a été rédigée en 2003. Il s'agit de la norme NF ISO 11271. Plus récemment Husson et al. (2016) ont proposé un protocole de mesure du Eh du sol permettant, à partir d'un sol préparé, de mesurer le Eh de ce dernier à des taux d'humidité proches de la capacité au champ. La norme actuelle de mesure du pH des sols servant de référentiel, la norme NF ISO 10390, préconise quant à elle de mesurer le pH dans une suspension de sol au ratio sol:eau de 1:5 (en volume). Or cette méthode de mesure est destructive et ne permet pas de suivre l'évolution du pH d'un sol en continu au cours du temps. Une évolution du protocole proposé par la norme pour la mesure du pH est donc nécessaire. L'objectif est alors de voir si la mesure du pH peut directement se faire *in situ* dans le sol plutôt que dans une suspension préparée.

Dans un premier temps, la faisabilité de réalisation des mesures de pH de sols à des taux d'humidité équivalents à ceux de la capacité au champ et non dans des suspensions de sol seront testées. Dans un second temps la relation entre le taux d'humidité d'un sol et les mesures de Eh, pH et σ de ce même sol sera évaluée. L'objectif sera d'identifier le taux minimum d'humidité du sol nécessaire pour la réalisation des mesures *in situ* de Eh, pH et σ .

2.5.1. Passage d'une suspension de sol à un sol humide pour la mesure du pH

L'objectif est d'évaluer la possibilité d'obtenir des mesures cohérentes du pH dans des sols humides (comme cela a déjà été réalisé pour le Eh par Husson et al. (2016)) et non plus dans des suspensions de sols. Pour cela trois séries de mesures ont été effectuées. Pour chaque série 100 g de sol Boulbène a été séché et tamisé à 2 mm. D'une série à l'autre, la quantité d'eau ajoutée pour la préparation du sol a été réduite de moitié. Trois modalités ont ainsi été étudiées : Une « suspension de sol » s'approchant des préconisations de la norme NF ISO 10390 pour la réalisation de la mesure du pH du sol (Ratio sol:eau = 1:1, 100 g de sol dans 100 g d'eau, soit 100% d'humidité massique), une « boue » (Ratio sol:eau = 2:1, 100 g de sol dans 50 g d'eau, soit 50% d'humidité massique), un « sol humide » à la capacité au champ (Ratio sol:eau = 4:1, 100 g de sol dans 25 g d'eau, soit 25% d'humidité massique). Les mesures de pH et de conductivité ont été réalisées avec les électrodes PH1 et EC2. Contrairement aux recommandations de la norme NF ISO 10390, toutes les suspensions de sols dans ces travaux de recherche ne sont pas préparées selon des ratios en volume par volume mais selon des ratios en masse par masse pour plus de facilité de mise en œuvre. La comparaison des résultats étant réalisée sur un seul type de sol, la densité de ce dernier est toujours la même. Il est cependant important de rappeler que ces résultats ne seront toutefois pas transférables pour d'autres types de sols.

Pour chaque suspension de sol, l'électrode PH1 a été plantée/plongée dans le sol préparé et l'acquisition des mesures a été effectuée sur une durée de 60 minutes, toutes les 5 minutes pendant les premières 30 minutes puis toutes les 10 minutes sur les 30 dernières (Figure 58).

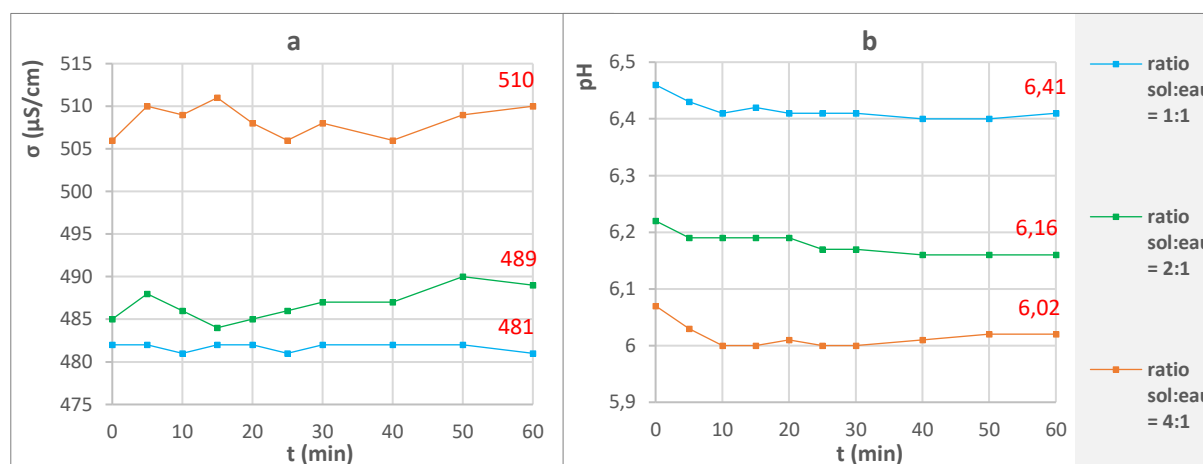


Figure 58 : Suivi du pH et de la conductivité d'une « suspension de sol » (ratio massique sol:eau = 1:1), d'une « boue » (ratio 2:1) et d'un « sol humide » au taux d'humidité équivalent à celui de la capacité au champ (ratio 4:1). Les mesures ont été faites avec PH1 et EC2. Le sol utilisé est du Boulbène

Pour chaque modalité variant selon le ratio sol:eau, le pH est très stable durant tout le temps de l'acquisition. Sur 60 minutes il varie de 0,05 pour le sol humide (ratio 4:1), de 0,06 pour la boue (ratio 2:1) et 0,05 pour la suspension de sol (ratio 1:1). Le taux d'humidité du sol préparé n'a donc pas d'impact sur la stabilité des mesures de pH.

Comme souligné dans la bibliographie, le pH_{eau} d'un sol dépend du ratio sol:eau retenu. Plus la quantité d'eau est importante et plus le pH est élevé (Jackson 2005). Cette augmentation est due à la dilution plus ou moins marquée des ions H^+ et liée à la quantité d'eau distillée apportée au système lors de la préparation du sol (Tan 2005). C'est ce qui est observé ici : Le pH de la suspension de sol (ratio 1:1) est d'environ 6,4 à la fin de l'enregistrement, alors que celui de la boue (ratio 2:1) est légèrement plus acide (pH = 6,15) et celui du sol humide (ratio 4:1) l'est encore plus (pH = 6).

L'impact de la dilution sur le pH est confirmé par les mesures de conductimétrie. En effet, plus la quantité d'eau distillée utilisée pour la préparation du sol est importante et plus la conductivité est faible : au bout de 60 minutes la conductivité du sol humide (ratio 4:1) est de 510 $\mu S/cm$ alors qu'elle n'est que de 489 $\mu S/cm$ pour la boue (ratio 2:1) et de 481 $\mu S/cm$ pour la suspension de sol (ratio 1:1) (Figure 58 et Figure 59). Une relation de proportionnalité est mise en évidence entre la conductivité mesurée et le ratio sol:eau de l'échantillon, pour des ratios allant de 1:1 à 1:4 (Figure 59). Cette diminution de la conductivité avec l'augmentation de la quantité d'eau distillée ajoutée montre l'effet de dilution de l'eau sur les espèces ioniques présentes dans le sol, ce qui impacte aussi la concentration en protons dans le milieu et donc le pH (Figure 59).

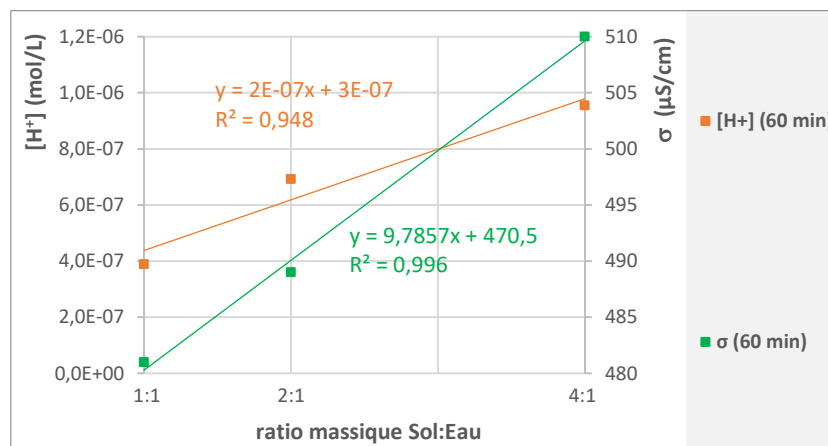


Figure 59 : Relation entre le pH ($R^2 = 0,948$, $p = 0,147 > 0,05$) ainsi que la conductivité ($R^2 = 0,996$, $p = 0,040$) de la suspension de sol et la quantité d'eau utilisée pour la préparation de la suspension. Les points du pH et de la conductivité sont les points pris au bout de 60 minutes de la précédente manipulation (Figure 58)

La mesure du pH du sol humide à un taux d'humidité proche de celui de la capacité au champ (Ratio sol:eau = 4:1) est égale à 6,02, du même ordre de grandeur que celle d'une boue (pH = 6,16 pour un ratio sol:eau = 2:1). Le pH d'une suspension de sol selon la norme NF ISO 10390 (Ratio sol:eau = 1:1) est de 6,41, légèrement plus basique (+0,4 unité pH) que ceux des deux autres solutions. La stabilité des mesures de pH et σ est également la même quel que soit le taux d'humidité. La mesure du pH *in situ* d'un sol à 25% d'humidité est donc

tout à fait envisageable et réalisable. Néanmoins un décalage de pH et de σ est cependant à prévoir selon les valeurs obtenues sur des sols ayant des taux d'humidité différents, ce qui peut poser problème dans le cadre de ces travaux. Si la mesure de la conductivité est directement corrélée au ratio des solutions de sol, la variation du pH plus faible n'a pas pu l'être. En effet en vue de réaliser une campagne de mesure orientée sur l'étude de l'impact du Eh et du pH du sol sur la croissance de cultures la préparation de différents pots à des taux d'humidité variés est nécessaire. Mais si les pots sont préparés à des taux d'humidités trop différents et surtout trop élevés les valeurs de σ et pH seront impactées par la quantité d'eau utilisée pour la préparation des modalités et les mesures obtenues dans les différentes conditions d'humidités ne seront pas comparables. Un artéfact lié à cette quantité d'eau des modalités sera présent dans les valeurs de σ et pH. Il est important de définir la plage d'humidité dans laquelle les traitements pourront être préparés sans que les valeurs de σ et de pH ne soient impactées par les effets de dilution des espèces ioniques, ces derniers étant liés aux taux d'humidités fixés.

2.5.2. Test variation du taux d'humidité du sol

Un essai a ainsi été réalisé sur le suivi de l'évolution de Eh, pH et σ en fonction de l'augmentation du taux d'humidité d'un sol, allant d'un sol quasiment sec (séché à l'air libre) à un sol fortement humide (à un taux d'humidité massique de 30%). L'objectif était notamment d'évaluer l'impact du taux d'humidité du sol sur les mesures de Eh, pH et σ mais également de déterminer la quantité minimale d'eau nécessaire pour obtenir une mesure stable et reproductible de Eh, pH et σ du sol étudié. Dans un premier temps une modalité sèche a été étudiée. Le sol Boulbène a été préparé selon le mode opératoire utilisé par Husson et al. (2016). Après prélèvement sur le terrain, ce dernier a été tamisé à 2 mm puis laissé sécher à l'air libre. Avant réalisation de la manipulation le taux d'humidité du sol, mesuré à l'aide d'un humidimètre de sol portable « SDEC TDR 100 », était de 2,5% en masse (part d'eau résiduaire). Les mesures ont été réalisées avec les électrodes PH1, EH2 et EC2. Chaque électrode a été planté dans un pot individuel contenant du sol séché. Un relevé automatique des mesures toutes les 2 minutes a été enregistré sur une période de 2h30 (Figure 60).

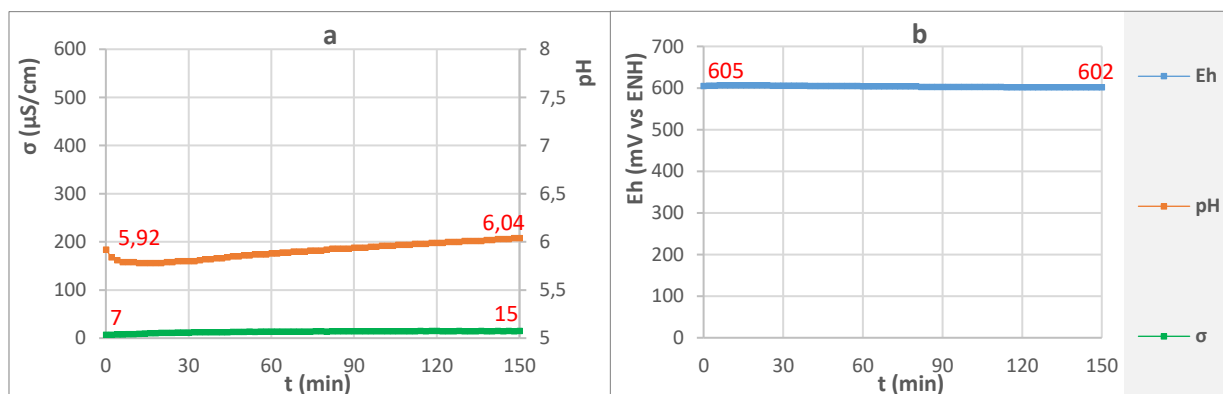


Figure 60 : Suivi du pH, Eh et σ d'un sol Boulbène avec un taux d'humidité de 2,5% en masse. (a) Suivi de σ et pH ; (b) Suivi de Eh. Le sol a été préalablement tamisé à 2 mm puis laissé séché à l'air libre. Les mesures ont été faites avec PH1, EH2 et EC2 chacune plantée dans un pot séparément

Durant tout le long de l'expérience la conductivité est proche de 0 (Figure 60a). Le taux d'humidité trop faible ne permet pas de mettre en solution les espèces ioniques présentes dans le sol. Le déplacement des ions est alors quasiment nul.

Le potentiel d'oxydoréduction du sol est très stable tout au long de la manipulation. Ce dernier a une valeur moyenne de 600 mV/ENH (Figure 60b), valeur du même ordre de grandeur que celle mesurée par Husson et al. (2016) ainsi que celle obtenue avec la suspension de Boulbène au ratio sol:eau de 1:1 (100 g de sol dans 100 g d'eau) et mesurée au cours d'une manipulation précédente (Eh = 545 mV/ENH).

Le pH quant à lui est le paramètre qui met le plus de temps à se stabiliser (Figure 60a). Il connaît dans un premier temps une diminution, de 5,92 jusqu'à une valeur pH de 5,8, puis dans un second temps une augmentation jusqu'à 6,04. Au bout de 140 minutes le pH se stabilise et un plateau semble atteint. Ce long temps de stabilisation est expliqué par la difficulté de migration des ions H⁺ du sol vers la surface de la membrane de verre de l'électrode de mesure, une des conséquences due au faible taux d'humidité du sol (Westcott 1978). L'évolution du pH reste cependant très modérée, puisqu'il ne varie que de 0,2 unité pH sur tout le long de la mesure. De plus cet écart est conforme à la norme NF ISO 10390 qui précise que pour des pH ≤ 7 les mesures de pH sont acceptables avec une précision de +/- 0,15. Le pH mesuré (pH = 6,04) est également en adéquation avec la mesure faite sur le sol humide au ratio sol:eau de 4:1 de la manipulation précédente (pH_{4:1} = 6,02), et confirme de fait la validité de la mesure.

Les mesures de Eh, pH et de la conductivité ont été reconduites deux autres fois, sur de nouveaux pots contenant le même sol, au même taux d'humidité. Les valeurs obtenues lors de ces deux autres répétitions sont identiques aux premières valeurs mesurées, stables et répétables.

La mesure de Eh, pH et σ d'un échantillon de sol semble donc être réalisable *in situ* même pour un taux d'humidité très faible. La mesure de la conductivité n'a pas grande utilité dans ce cas-là, car sa valeur est proche de 0.

Le suivi de Eh, pH et σ au cours d'une montée progressive du taux d'humidité du sol a ensuite été réalisé. Trois pots ont été préparés avec le même sol que celui utilisé précédemment. Le taux d'humidité du sol initialement fixé à 2,5% en masse a progressivement été augmenté par des ajouts d'eau distillée. Après chaque ajout d'eau, le sol était remué avec une tige en téflon pour favoriser l'incorporation de l'eau dans ce dernier puis laissé au repos pendant 1h. Eh, pH et σ étaient mesurés au bout d'une période de stabilisation fixée à 15 minutes avec respectivement les sondes EH2, PH1, et EC2. Au total 11 ajouts d'eau distillée ont été réalisés. Le taux d'humidité du sol a évolué de 2,5% jusqu'à 30% en masse (Figure 61a et Figure 62).

Cette étude ayant été réalisée avec le même sol et dans les mêmes conditions que celles de la [partie 2.5.1 - p131](#) (Figure 58), les jeux de données pour pH et σ des deux manipulations ont été fusionnés (Figure 61b).

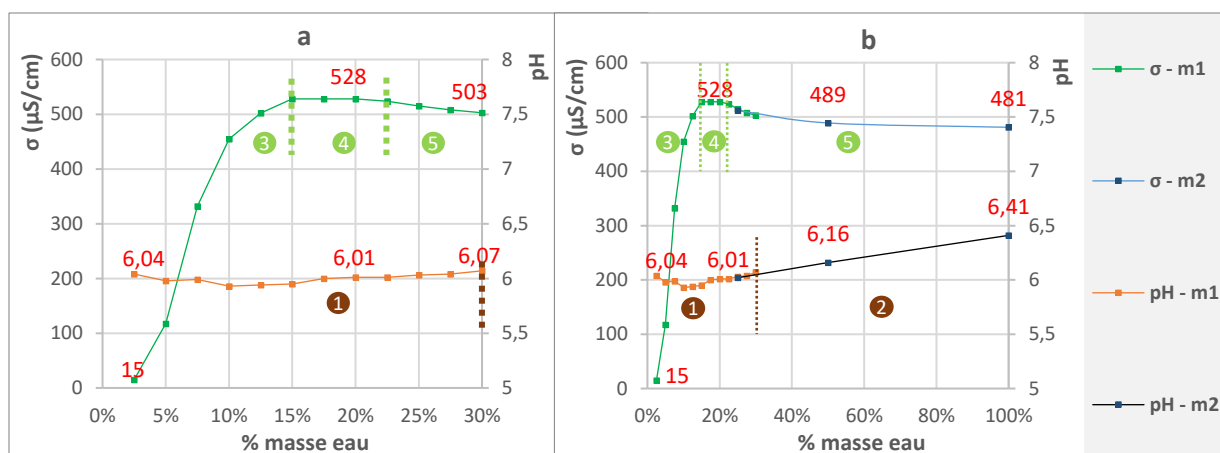


Figure 61 : Evolution de pH et σ d'un sol Boulbène en fonction de son taux d'humidité. (a) Les mesures ont été réalisées avec les électrodes *PH1* et *EC2* à l'occasion d'une manipulation 1 (m1) et ont généré le jeu de données : « $\sigma - m1$ » et « pH - m1 » ; (b) Les jeux de données des manipulations des parties 2.5.1 (manipulation 2 = m2) et 2.5.2 (manipulation 1 = m1) ont été fusionnés et ont généré le jeu de données : « $\sigma - m1$ », « pH - m1 », « $\sigma - m2$ », « pH - m2 »

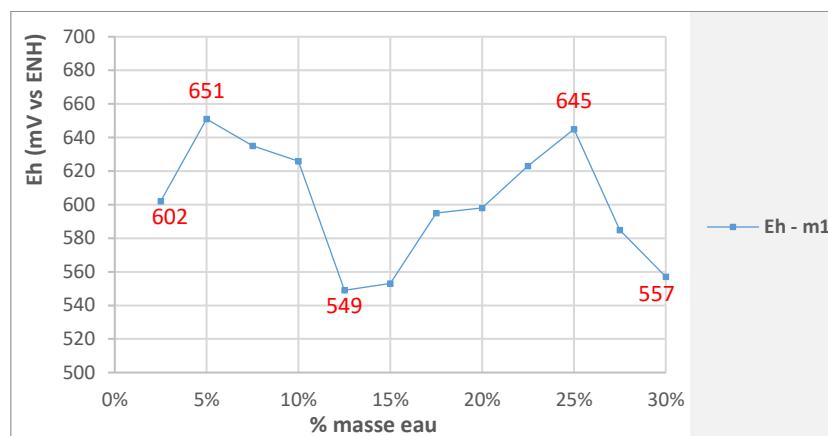


Figure 62 : Evolution du Eh d'un sol Boulbène en fonction de son taux d'humidité. Les mesures ont été réalisées avec l'électrode *EH2* à l'occasion de la manipulation 1 (m1)

Durant toute la montée du taux d'humidité du sol, de 2,5 à 30% d'humidité, le pH (Figure 61a) varie très peu, entre 5,93 et 6,07, soit une différence de 0,14 unité pH. Le pH mesuré à 25% d'humidité (pH = 6,03) est le même que celui mesuré dans la [partie 2.5.1 - p131](#), avec le sol humide au taux d'humidité équivalent (pH_{4:1} = 6,02) (Figure 61b). A partir de 22,5% d'humidité, le pH amorce cependant une montée progressive jusqu'à une valeur de 6,16 pour le sol à « 50% » d'humidité massique (ratio sol:eau de 2:1), puis atteint la valeur de 6,41 pour le sol à « 100% » (ratio sol:eau de 1:1) (Figure 61b, Zone 5). De manière générale jusqu'à 30% d'humidité (Figure 61a et Figure 61b, Zone 1), le pH est indépendant de la quantité d'eau présente dans le sol, sa variation sur cette plage-là étant inférieure à la précision de mesure indiquée par la norme NF ISO 10390 ($\Delta \text{pH}_{2,5\%-30\%} = 0,14 < 0,15$). Au-delà de ce taux d'humidité, le pH commence à être impacté par l'effet de dilution des espèces ioniques présentes dans le sol.

Conformément à ce qui pouvait être attendu, la conductivité est le paramètre qui est le plus impacté par la variation du taux d'humidité du sol (Figure 61a). Dès le premier ajout d'eau la mise en solution d'espèces ioniques fait augmenter la conductivité. Cette augmentation suit

un modèle asymptotique de 2,5 à 22,5% d'humidité (Figure 61a et Figure 61b, Zone 3). La plus grande augmentation de la conductivité se situe entre 2,5 et 10% du taux d'humidité. Pour un taux de 10% d'humidité massique, la conductivité du sol a atteint 80% de sa valeur maximale (Figure 61a). A partir d'un taux d'humidité de 15%, la valeur maximale de la conductivité est atteinte ($\sigma_{\max} = 528 \mu\text{s/cm}$) et reste à son maximum jusqu'à un taux de 22,5% (Figure 61a et Figure 61b, Zone 4). Au-delà de ce rapport, la conductivité amorce une décroissance linéaire, générée par la dilution des espèces ioniques (Figure 61a et Figure 61b, Zone 5). Ainsi, comme pour le pH, la conductivité est impactée par l'effet de dilution lorsque le taux d'humidité est supérieur à 22,5%.

Dans l'objectif de préparer une campagne de mesure impliquant deux modalités à différents taux d'humidités, les analyses de la conductivité et du pH sont déterminantes dans le choix de ces deux taux d'humidité. En effet, l'objectif est de fixer deux taux d'humidité permettant à la fois la comparaison des valeurs de pH mesurées (donc inférieurs à 22,5%) mais ayant des niveaux de conductivité différents pour générer 2 modalités distinctes. Les deux taux d'humidité retenus pour la campagne sont 10 et 20% d'humidité massique. Le premier taux d'humidité, 10%, permet de travailler sur un sol sec avec une mise en solution des espèces ioniques non totale (Figure 61a et Figure 61b, Zone 3) mais suffisamment humide pour y cultiver du Blé et de Tournesol. A contrario le second, le taux d'humidité à 20%, permet d'obtenir un sol ayant atteint sa conductivité maximale (Figure 61a et Figure 61b, Zone 4), où la totalité des espèces ioniques est en solution, mais suffisamment sec pour y cultiver du Blé et du Tournesol et permettant des mesures de pH comparables aux pH mesurés sur la modalité à 10%.

Le Eh semble se stabiliser autour de la valeur $E_h = 600 \text{ mV/ENH}$ (Figure 62). Au cours de la manipulation Eh a évolué de 550 à 650 mV/ENH soit une variation de 100 mV ce qui est relativement important, amenant à conclure que la mesure du Eh est bien moins stable que celles de σ et pH. La forte variabilité des valeurs de Eh a été expliquée par un temps plus long de stabilisation des électrodes Eh. Ce temps peut être dû au fait que l'ajout d'eau entraîne une évolution des couples redox présents dans le sol engendrant alors un temps beaucoup plus important pour atteindre un nouvel équilibre du système. Pour certaines mesures, au bout de 15 minutes, le Eh n'étaient toujours pas stabilisé et continuait d'évoluer. Il n'a donc pas été possible de dégager une tendance claire quant à l'évolution du Eh en fonction du taux d'humidité du sol.

2.6. Mise au point d'un protocole de mesure de Eh et pH dans le sol

Le travail réalisé dans la précédente partie a permis de valider la possibilité de réaliser les mesures de pH non pas dans des suspensions de sol mais *in situ* dans le sol. Les mesures du Eh ont quant à elles été réalisées sur la base du protocole proposé par Husson et al. (2016). Cependant le Eh mesuré varie grandement et l'interprétation des valeurs est alors rendue très difficile. Le matériel étant sélectionné il est maintenant nécessaire de travailler sur la méthode de mesure, afin d'améliorer la qualité de cette dernière et gagner en précision.

Le travail développé dans cette partie a été valorisé à l'occasion de la publication de l'article intitulé « Effects of soil redox potential (Eh) and pH on growth of sunflower and wheat » et paru dans la revue « Archives of Agronomy and Soil Science » en Mai 2019 (Cottes et al. 2019).

2.6.1. Mise au point d'un protocole de nettoyage des électrodes Eh

Une première expérience préliminaire a été menée pour ajuster le protocole de nettoyage des électrodes Eh. Pour cela plusieurs pots de sol ont été préparés en ajoutant 1 000 g de poids sec (tamisé à 2 mm et séché à l'air libre) avec 200 g d'eau distillée. Le taux d'humidité des pots a ainsi été fixé à 20%. Les pots ont ensuite été placés en phytotron à 20°C. Trois électrodes Eh (de type EH2) ont été utilisées. Dix mesures consécutives du Eh du sol ont été effectuées avec chaque électrode. Pour chaque mesure les électrodes ont été directement plantées dans le sol pendant une durée de 20 minutes. Après cette première série de mesures, les électrodes ont été polies avec du papier abrasif au carbure de silicium P4000 et rincées à l'eau distillée. Les électrodes ont ensuite été plongées dans une solution de KCl 10⁻³ M et la valeur du Eh a été contrôlée à 0 et 15 min (Tableau 12, Série A1).

La manipulation a été reconduite une seconde fois. Dans cette seconde série de mesures les 3 électrodes ont été utilisées pour effectuer 10 nouvelles mesures consécutives du Eh. Directement après les mesures réalisées dans le sol, sans polissage, les électrodes ont été placées dans la solution de KCl 10⁻³ M et la valeur du Eh a été lue à 0 et 15 min (Tableau 12, Série A2).

Tableau 12 : Mesures obtenues dans une solution de KCl 10⁻³ M à 0 et 15 minutes pour un jeu de 3 électrodes EH2. Après une série de 10 mesures consécutives (par électrode) dans un sol, les électrodes sont nettoyées (polies avec du papier abrasif et rincées à l'eau distillée) avant la prise de mesure dans la solution de KCl (séries A1 et B1) ou utilisées sans nettoyage (séries A2 et B2)

	MOYENNE t = 0 min (mV/ENH)	MOYENNE t = 15 min (mV/ENH)	$\Delta Eh_{0-15min}$ (mV)
Série A1 : Electrodes Nettoyées avant mesures dans KCl	652 ± 9	651 ± 5	1
Série B1 Electrodes Nettoyées avant mesures dans KCl	647 ± 8	650 ± 6	3
Série A2 : Electrodes NON Nettoyées avant mesures dans KCl	606 ± 19	617 ± 21	11
Série B2 : Electrodes NON Nettoyées avant mesures dans KCl	611 ± 27	642 ± 34	31

La moyenne des mesures effectuées dans la solution de KCl 10⁻³ M avec les électrodes non nettoyées était de 606 mV/ENH (écart-type de 19 mV) à t = 0 min et 617 mV/ENH (écart-type de 21 mV) à t = 15 min (Tableau 12, Série A2). Lors de la mise en œuvre du protocole de nettoyage (électrodes polies avec du papier abrasif au carbure de silicium P4000 et rincées à l'eau distillée), les mesures moyennes étaient de 652 mV/ENH (écart-type de 9 mV) à t = 0 min et de 651 mV/ENH (écart-type de 5 mV) et t = 15 min respectivement (Tableau 12, Série A1).

La manipulation a été répétée pour confirmer la validité des résultats (Tableau 12, Séries B1 et B2). La moyenne des mesures faites en utilisant des électrodes non nettoyées confirme la tendance de valeurs de Eh plus petites et plus disparates (écart-type de 36 mV). Les valeurs moyennes obtenues avec les électrodes après leur nettoyage selon le protocole étaient identiques à celles de la première série (écart-type de 5 mV). Ainsi, avec la mise en œuvre du protocole de nettoyage, les électrodes atteignent un état quasi stable presque instantanément et les mesures de Eh peuvent être répliquées efficacement dans une solution de KCl 10^{-3} M. La propreté de la surface de l'électrode influence les résultats de la mesure, sans polissage, la valeur du Eh est différente (Eh = 606 mV/ENH) de celle d'une électrode polie (Eh = 650 mV/ENH). Les dépôts adsorbés à la surface de l'électrode passivent cette dernière et perturbent la mesure du signal.

2.6.2. Définition du temps optimal de mesure de Eh et pH

Le nettoyage régulier des électrodes Eh a permis d'améliorer la précision des mesures, néanmoins lors des manipulations précédentes il a été observé que le temps de stabilisation des mesures de Eh pouvait fortement varier selon l'environnement de la mesure. Il a donc été nécessaire de déterminer le « temps de mesure optimal » de Eh et pH après insertion de l'électrode dans le sol.

Pour cette étude, le sol a été stérilisé à l'autoclave selon le protocole décrit par Williams-Linera and Ewel (1984). 1 000 g de sol stérilisé ont ensuite été placés dans des pots de 1L. Le taux d'humidité massique a été fixé à 20% mettant ainsi le sol dans des conditions de sol humide. Trois pots ont été préparés et placés en phytotron à 20°C. Ces conditions de sol stérilisé à forte teneur en eau ont ainsi permis de générer un sol hautement variable et instable, les équilibres chimiques et biologiques ayant tous été perturbés, il en découle un temps de stabilisation pour la mesure de Eh relativement long (Fiedler et al. 2007; Thomas et al. 2009). Cette modalité peut être assimilée à l'un des plus mauvais environnements de mesures du Eh de sols humides.

L'objectif de cette manipulation est de déterminer le temps minimum à partir duquel les électrodes peuvent être considérées comme stabilisées. Il est nécessaire que ce temps soit suffisamment long pour permettre la stabilisation de l'électrode, mais aussi le plus court possible pour que l'écoulement de KCl de l'électrode soit le plus faible et que le sol soit le moins impacté par la mesure. Pour chaque mesure, les électrodes Eh (EH2) et pH (PH1) ont été laissées plantées dans le sol pendant une période de 120 minutes et les valeurs ont été automatiquement enregistrées par le multimètre toutes les minutes. Un jeu de 120 valeurs a ainsi été récolté pour chaque mesure de Eh et pH. L'expérience a été répétée 14 fois pour les trois répétitions, fournissant 42 séries d'enregistrements. Pour chaque mesure, les 120 valeurs de Eh composant la série ont été tracées en fonction du temps (Figure 63a). Chaque courbe, correspondant à une seule série de mesures Eh, a été analysée pour déterminer la durée optimale de la mesure (le temps d'attente préférentiel avant le relevé final de la mesure). Au total 18 240 enregistrements Eh ont été collectés.

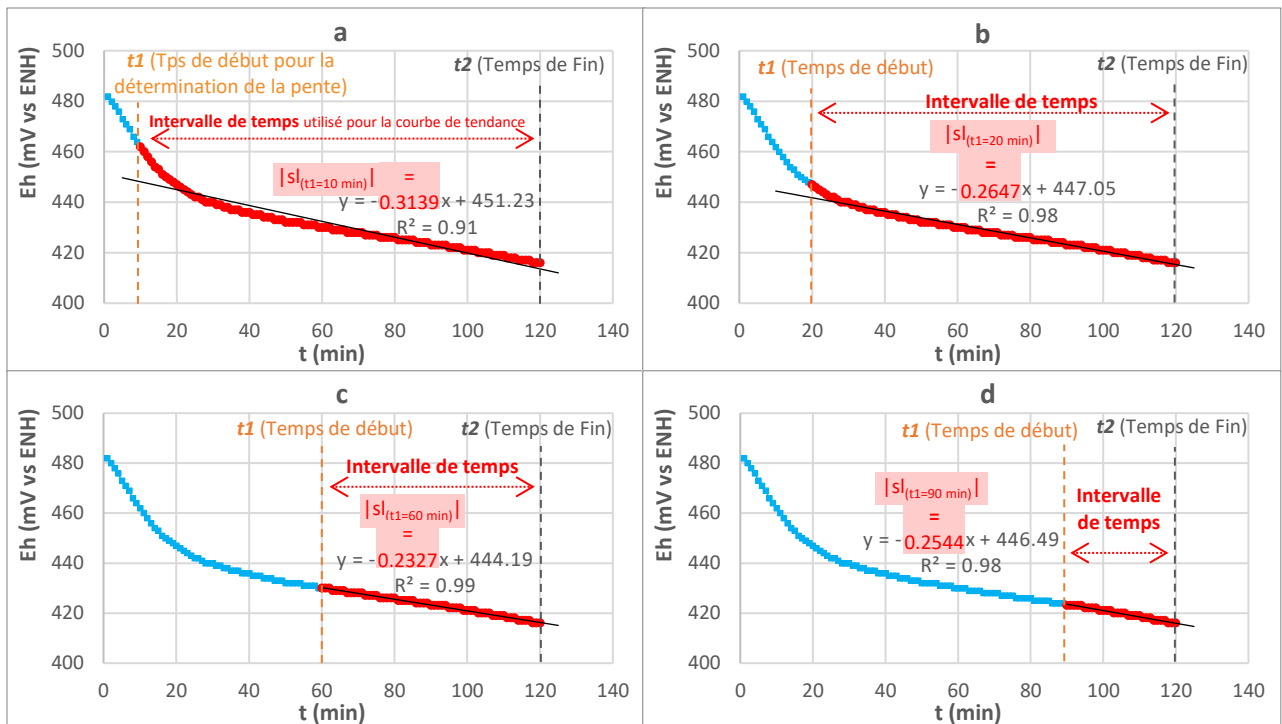


Figure 63 : Influence du temps de début de section de courbe choisi (t_1) pour calculer la pente ($sl_{(t_1=x \text{ min})}$) de la courbe de tendance associée à la stabilisation du redox : (a) $t_1 = 10$, (b) $t_1 = 0$, (c) $t_1 = 60$ et (d) $t_1 = 90$ minutes

Tout d'abord, un point asymptotique situé à $t_1 = 20$ min a été mis en évidence (Figure 63b). Entre 0 et 15 minutes, la valeur Eh n'est pas stable et diminue fortement pendant cette période ($\Delta E_{0-15\text{min}} = 40$ mV) (Figure 63a). Entre 15 et 30 minutes, un changement de courbe est constaté et après 30 minutes, Eh décroît plus lentement ($\Delta E_{15-30\text{min}} = 5$ mV et $\Delta E_{30-100\text{min}} = 30$ mV au lieu de $\Delta E_{0-15\text{min}} = 40$ mV) et régulièrement au cours du temps (Figure 63c et Figure 63d).

L'objectif a alors été de déterminer clairement le temps le plus court à partir duquel la mesure de Eh pouvait être considérée comme stabilisée (Figure 63), le Eh relevé à ce temps représentant alors la mesure finale retenue du Eh du sol.

La pente de la courbe de tendance (Figure 63a) reflète la stabilisation de la valeur de Eh. Plus la valeur de la pente est faible, plus la mesure de Eh est constante et stable.

Les pentes, notées $sl_{(t_1)}$, des différentes courbes de tendance linéaires (calculées sur la période t_2-t_1 , avec $t_2 = 120$ minutes, temps de fin d'enregistrement de la mesure) ont été comparées en fonction du temps t_1 choisi (temps de début de section). Une série de coefficients de pentes, obtenues pour différentes sections de courbe d'une même mesure, a été calculée (Figure 63a, Figure 63b, Figure 63c, Figure 63d). L'objectif était alors de comparer les pentes des différentes sections de courbe et voir comment la stabilisation de Eh évoluait dans le temps. Les valeurs absolues des pentes ($sl_{(t_1=1\text{min})}$, $sl_{(t_1=3\text{min})}$, $sl_{(t_1=5\text{min})}$, $sl_{(t_1=10\text{min})}$) ont été calculées pour les différentes sections de courbes définies en fonction de t_1 retenu pour les 42 courbes (chaque courbe correspondant à une mesure de Eh pendant 120 minutes). Les calculs ont été réalisés via l'écriture de scripts sous langage Visual Basic (VBA). 924 coefficients directeurs ont ainsi pu être calculés et comparés (Figure 64).

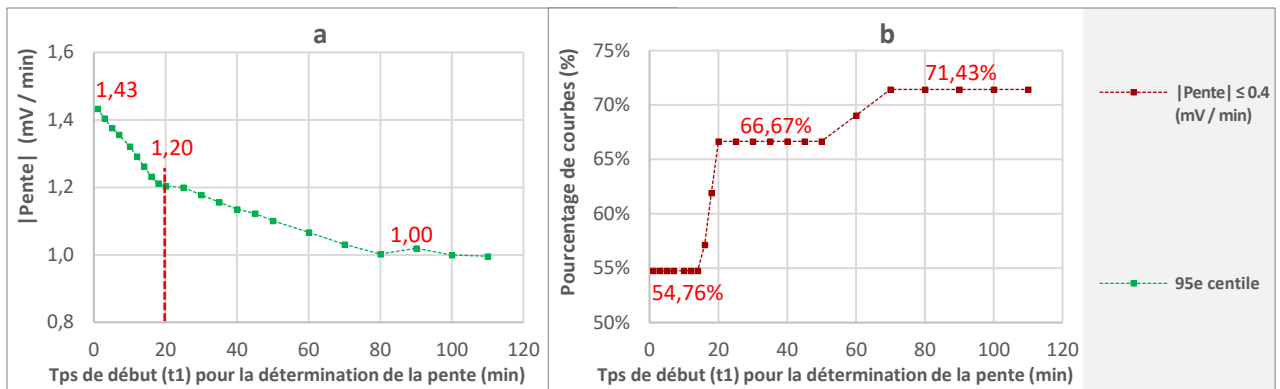


Figure 64 : Evolution des valeurs absolues des pentes ($sl_{(t_1 = x \text{ min})}$) des courbes de tendances obtenues à différents temps t_1 de début pour les 42 courbes de mesures du Eh du sol ; (a) évolution du 95^e centile de toutes les courbes et (b) pourcentage de courbes ayant une valeur absolue de pente ($sl_{(t_1 = x \text{ min})}$) inférieure ou égale à 0,4 mV.min⁻¹.

L'évolution du 95^e centile des valeurs des pentes des 42 courbes, pour les différents temps de départ (t_1) fixés, est la plus importante lorsque t_1 est compris entre 0 min et 20 min. 95% des pentes calculées avec un temps t_1 fixé à 1 minutes ont une dérive de $sl_{(t_1=1\text{min})} = 1,43 \text{ mV.min}^{-1}$ alors que 95% des pentes calculées avec un temps t_1 fixé à 20 minutes ont une dérive de $sl_{(t_1=20\text{min})} = 1,20 \text{ mV.min}^{-1}$ (Figure 64a). Une diminution significative de la pente du 95^e centile est observée pour les temps $t_1 \geq 20$ minutes (Figure 64a). Lorsque $t_1 \geq 80$ minutes, la pente de la courbe de tendance est alors quasiment nulle. Elle stagne à une valeur seuil de 1 mV.min⁻¹ (Figure 64a). En analysant l'évolution de la population des valeurs absolues des pentes, une augmentation de 10% du nombre de courbes ayant une dérive $sl_{(t_1 = x \text{ min})} < 0,4 \text{ mV.min}^{-1}$ est observée lorsque le temps de démarrage (t_1) passe de $t_1 = 1$ min à $t_1 = 20$ min (Figure 64b). Pour $20 < t_1 < 80$ min, l'augmentation du pourcentage de courbes ayant une dérive $sl_{(t_1 = x \text{ min})} < 0,4 \text{ mV.min}^{-1}$ n'est pas aussi significative et le gain n'est que de 4,76% (Figure 64b). Le temps de départ $t_1 = 20$ min est ainsi défini comme un point de rupture. Avant 20 minutes, la valeur expérimentale de Eh, dans la majeure partie des cas, n'est pas stabilisée. Après cette durée, la valeur de Eh continue d'évoluer mais de manière moins importante. Afin de confirmer cette valeur critique de 20 minutes, la même manipulation a été effectuée sur un plus grand nombre de mesures. L'expérience a été répétée 34 fois sur trois répétitions, fournissant 102 enregistrements de mesures de Eh du sol. La durée totale d'enregistrement des mesures de Eh a été réduite de 120 minutes à 40 minutes (Figure 65).

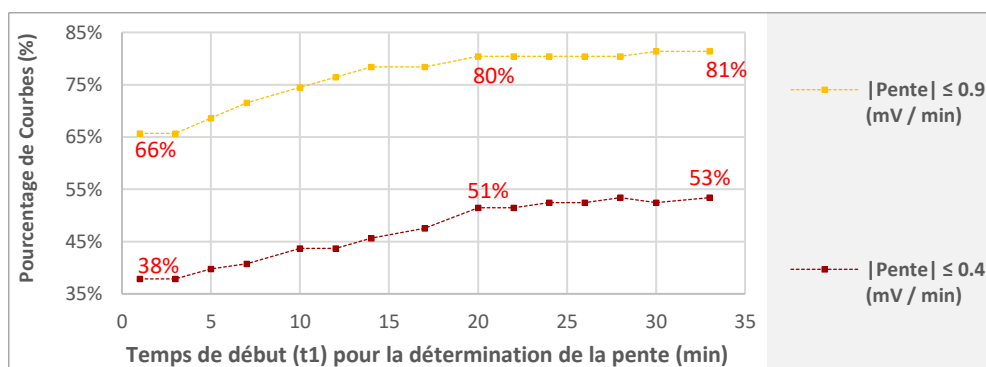


Figure 65 : Evolution des valeurs absolues des pentes ($sl_{(t_1 = x \text{ min})}$) des courbes de tendances obtenues à différents temps t_1 de début pour les 102 courbes de mesures du redox du sol. Pourcentage de courbes ayant une valeur absolue de pente ($sl_{(t_1 = x \text{ min})}$) inférieure ou égale à 0,9 mV.min⁻¹ et 0,4 mV.min⁻¹.

Le pourcentage de courbes présentant une dérive inférieure à 0,4 mV.min⁻¹ et 0,9 mV.min⁻¹ augmente de manière significative entre t1 = 0 et t1 = 20 min (Figure 65). Passé le temps critique de 20 minutes l'évolution du pourcentage de courbes présentant une dérive inférieure à 0,4 mV.min⁻¹ et 0,9 mV.min⁻¹ s'atténue fortement ici aussi. Ainsi, après une période de stabilisation de 20 minutes, 51% des mesures présentent une dérive ≤ 0,4 mV.min⁻¹ et peuvent donc être considérées comme complètement stables. De manière générale 80% des mesures, après t1 = 20 minutes, ont une dérive ≤ 0,9 mV.min⁻¹ et peuvent alors être considérées comme stables (Figure 65). Passé 20 minutes, l'augmentation de la durée de la mesure n'a plus d'impact bénéfique significatif sur le pourcentage de mesures Eh stabilisées.

La période de stabilisation pour les mesures de Eh a donc été fixée à 20 minutes. Cette valeur est suffisante pour que les électrodes Eh atteignent un état stationnaire sans pour autant contaminer le sol par l'écoulement de KCl des électrodes.

Suivant le même protocole et la même analyse, la période de stabilisation du pH a été définie à 10 minutes. La variation du pH était inférieure à celle du Eh du sol ; sur un total de 102 mesures de pH du sol, toutes les valeurs de pH se sont stabilisées en 10 minutes.

Une estimation de la quantité de KCl écoulé des électrodes a été réalisée sur la base des temps de mesure précédemment définis pour Eh et pH. Ainsi, dans l'optique de réalisation d'une campagne de mesures journalières du Eh et du pH, réalisée sur une période de 70 jours (soit 50 jours effectifs de mesures) et sur la base de la cinétique estimée pour les électrodes Eh et pH initialement sélectionnées (Tableau 10) l'écoulement total de chaque électrode a pu être calculé selon la relation :

$$m_{i,70j} = \frac{v_{m(i)}}{60} \times t_{\text{mesure journalière}} \times n_{\text{mesures}} \quad (\mu\text{g}) \quad (65)$$

Avec :

- i = ion considéré (K⁺ ou Cl⁻ dans ce cas)
- $v_{m(K+/Cl-)}$ = Cinétiques d'écoulement massique de l'ion i considéré (en $\mu\text{g.h}^{-1}$)
- n_{mesures} = le nombre total de mesures par campagne, ici 50 jours de mesures
- $t_{\text{mesure journalière}}$ = le temps de mesure journalière (en minutes) :

Pour Eh : $t_{\text{mesure journalière Eh}} = 20$ minutes et pour pH : $t_{\text{mesure journalière pH}} = 10$ minutes

La quantité totale de KCl écoulé selon les différentes électrodes pH pour une durée de mesure correspondant à 10 minutes par jour sur une campagne de 50 journées de mesures a été calculée (Tableau 13).

Tableau 13 : Estimation de la quantité totale de KCl écoulée par les électrodes PH0, PH1, PH2, PH3, PH4 + Ref pour une campagne de mesure d'une durée de 50 jours avec 10 minutes de mesures par jour

Electrode	$m_{(K+, 70j)} (\mu\text{g})$	$m_{(Cl-, 70j)} (\mu\text{g})$
PH0	26 102	23 668
PH1	1 914	1 736
PH2	261	237
PH3	2 871	2 604
PH4 + Ref 1	1 653	1 499

De même pour les électrodes Eh, la quantité totale de KCl écoulé selon les électrodes choisies a également été calculée en considérant cette fois une durée de mesure de 20 minutes par jours sur une campagne correspondant à 50 journées de mesures (Tableau 14).

Tableau 14 : Estimation de la quantité totale de KCl écoulé par les électrodes EH1, EH2, EH3 + Ref 1 pour une campagne de mesure d'une durée de 50 jours avec 20 minutes de mesures par jour par pot

Electrode	$m_{(K^+, 70j)}$ (μg)	$m_{(Cl^-, 70j)}$ (μg)
EH1	3 654	3 314
EH2	2 958	2 682
EH3 + Ref 1	3 306	2 998

Si uniquement les électrodes sélectionnées pour la campagne de mesure *in situ* sont considérées (PH1 et EH2), la quantité totale de KCl écoulé est la suivante (Tableau 15).

Tableau 15 : Estimation de la quantité de KCl écoulé si l'on considère PH1 et EH2 pour une campagne de mesure d'une durée de 50 jours avec 30 minutes de mesures par jour par pot (10 mn pour le pH et 20 mn pour le Eh)

Electrode	$m_{(K^+, 70j)}$ (μg)	$m_{(Cl^-, 70j)}$ (μg)
PH1 + EH2	4 872	4 418

Afin de mieux évaluer l'impact de l'écoulement de KCl, au cours de la campagne, les quantités estimées de K^+ écoulé (Tableau 15) ont été comparées aux teneurs présentes dans le sol. Gavalda a mesuré la quantité de potassium échangeable pour le même sol que celui utilisé dans la présente étude égale à $0,25 \text{ cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$, soit $97\,745 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de potassium échangeable (Gavalda 2001). L'écoulement du K^+ des électrodes représente donc 5% du potassium échangeable. Cette valeur a été jugée acceptable. Sur une campagne de 70 jours, avec des temps de mesures optimisés et le jeu d'électrodes utilisé, l'impact de l'écoulement de KCl des électrodes reste donc modéré.

Dû au caractère cumulatif de l'écoulement de KCl, la moindre variation peut avoir des effets importants sur les quantités écoulées. Ainsi la qualité de l'électrode a une importance cruciale. Dans le cas où l'électrode pH sélectionnée aurait été PH0, et l'électrode EH utilisée aurait également eu un écoulement similaire à PH0, l'écoulement global d'ions K^+ aurait été de $52\,204 \mu\text{g}$ ($26\,102 \times 2$) sur l'ensemble de la campagne, ce qui représente 53% du potassium échangeable. Les mesures journalières auraient alors engendré une pollution progressive de l'échantillon.

2.6.3. Répétabilité et précision des mesures de Eh et de pH du sol

Une campagne de mesure « grandeur nature » a été réalisée. Cette dernière avait pour objectif d'évaluer la reproductibilité des mesures du Eh et du pH du sol en se plaçant dans des conditions proches de celles prévues pour la réalisation de la campagne principale.

Pour cela, 5 pots de 1 000 g de poids sec (tamisé à 2 mm et séché à l'air libre) de sol de Boulbène ont été préparés. Le taux d'humidité initial du sol, mesuré à l'aide d'un humidimètre

de sol portable « SDEC TDR 100 » au moment du prélèvement du sol sur le terrain, était de 10% en masse. Le taux d'humidité des pots a été fixé à 20% par ajout d'eau distillée afin de générer un sol subissant une évolution au cours du temps mais ayant des mesures de Eh suffisamment cohérentes d'un jour à l'autre pour identifier clairement et nettement tout point aberrants lié à une erreur de mesure et non à l'évolution du sol (d'où le choix de ne pas stériliser le sol comme précédemment). Les pots ont ensuite été placés en phytotron à 20°C. Une mesure de Eh et une mesure de pH ont été réalisées chaque jour sur chacun des pots. Pour chaque mesure, les électrodes Eh (EH2) et pH (PH1) ont été plantées dans le sol respectivement pendant une durée de 20 minutes pour les électrodes Eh et 10 minutes pour les électrodes pH (comme définie précédemment). Les valeurs ont été automatiquement enregistrées toutes les minutes pour suivre l'évolution de chaque mesure. Les valeurs retenues pour le suivi au cours du temps du Eh et du pH (c'est-à-dire pendant 70 jours) sont la valeur journalière de Eh à 20 minutes et celle du pH à 10 minutes. Toutes les 5 mesures, les électrodes Eh ont été polies avec du papier abrasif au carbure de silicium P4000 et rincées à l'eau distillée, comme défini précédemment. (Figure 66).

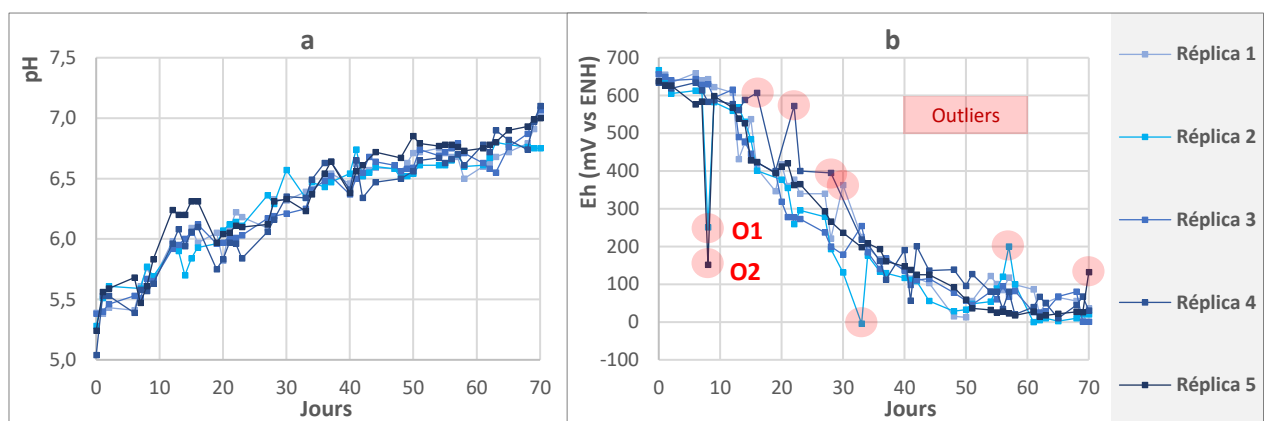


Figure 66 : Mesures du (a) pH et du (b) Eh du sol sur une campagne de 70 jours pour 5 pots identiques

L'écart-type moyen des mesures du pH sur les 70 jours de la campagne pour les 5 essais est de 0,10 unité pH (Figure 65a), ce qui est très faible et inférieur à 0,15 unité pH, la valeur limite d'acceptabilité de la mesure donnée par la norme NF ISO 10390 pour des pH inférieurs ou égal à 7. La répétabilité et la précision des mesures de pH sont donc très bonnes et n'ont pas besoin d'optimisation supplémentaire.

L'écart-type moyen des mesures de Eh des 5 tests est quant à lui de 45 mV (Figure 66b). Cette valeur est satisfaisante, mais en analysant les courbes de Eh, il est noté que l'écart-type moyen est notablement impacté par la présence de quelques valeurs aberrantes (Figure 66b). Pour la campagne principale, le nombre de mesures effectuées par jour ainsi que la durée de chaque mesure étant très important il n'est pas possible de contrôler au fur et à mesure les valeurs obtenues et de les reconduire en cas de fort décalage constaté. En raison de l'influence considérable de ces points aberrants sur les moyennes et les écarts-types des mesures, une procédure de suppression de ces valeurs a été envisagée, afin d'améliorer la précision des mesures.

2.6.4. Mise au point d'un protocole de validation de la mesure de Eh et de suppression des points aberrants

La suppression de ces points aberrants de l'ensemble du jeu de données, afin d'obtenir une meilleure répétabilité et donc plus de précision, implique la mise en place d'un protocole de nettoyage et de validation des mesures de Eh en deux étapes décrite ci-dessous

2.6.4.1. Premier nettoyage des valeurs

La valeur de Eh retenue pour chaque mesure quotidienne est la valeur de Eh à 20 minutes. La première étape a consisté à identifier et à supprimer les valeurs de Eh non stabilisées au bout de 20 min. Les courbes de chaque mesure quotidienne de Eh, correspondant aux valeurs de Eh mesurées toutes les minutes pendant 20 minutes pour une journée, ont été tracées pour un même pot pendant les 70 jours de la campagne. La Figure 67 est un extrait des courbes obtenues pour un pot sur une durée de 4 jours. Pour chaque mesure journalière, la courbe de tendance des 5 dernières minutes d'enregistrement a été tracée. La valeur absolue de la pente (sl) de cette courbe de tendance a ensuite été calculée. Lorsque cette valeur (sl) est supérieure à $3 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$, la mesure est considérée comme instable et donc non valide, elle est automatiquement supprimée de l'ensemble de données (Figure 67).

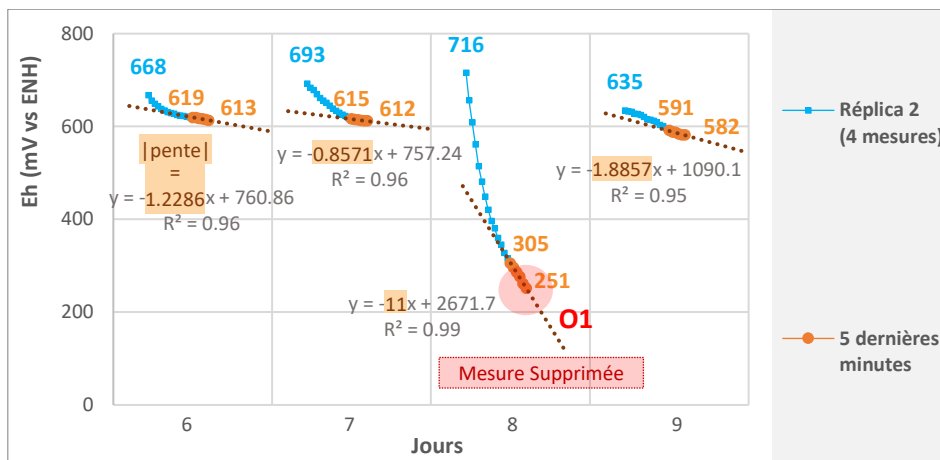


Figure 67 : Première étape de nettoyage et de validation des mesures du Eh du sol. Exemple du nettoyage du point aberrant O1 pour le pot 2 lors des mesures quotidiennes comprises entre le 6^{ème} et le 9^{ème} jour

Dans la série des 4 mesures consécutives du Eh du sol prises pour le même pot (réplica 2) et utilisée à titre d'exemple (Figure 67), la mesure effectuée le 8^{ème} jour ne s'est pas stabilisée au cours des 5 dernières minutes d'enregistrement et la valeur absolue de la pente est supérieure à $3 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ ($sl_{\text{Jour } 8} = 11 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$). La série de valeurs constituant la mesure du Eh du 8^{ème} jour a donc été supprimée dans son intégralité du jeu de données. Les mesures des jours 6, 7 et 9 montrent une pente inférieure à $3 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ et sont donc validées ($sl_{\text{Jour } 6}$, $sl_{\text{Jour } 7}$ et $sl_{\text{Jour } 9} < 3 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$).

Après ce nettoyage du jeu de données, 7 mesures sur 220 (soit 3,2%) ont été supprimées.

2.6.4.2. Seconde nettoyage des valeurs

La deuxième étape du nettoyage des données a reposé sur la comparaison des mesures quotidiennes entre elles (Figure 68). Pour chaque pot, une comparaison a été réalisée entre la mesure effectuée à un jour donné (j) et les mesures faites le jour précédent (j-1) et le jour suivant (j+1). Les écarts entre les mesures de Eh de ces 3 valeurs ont été analysés.

Pour un pot et un jour de mesure donné, la moyenne (M_d) du Eh mesuré au cours des 5 dernières minutes a été calculée (Figure 68). Comme les mesures sont réalisées à 1 jour d'intervalle, il est possible de proposer deux grandeurs Δ_1 et Δ_2 .

La valeur Δ_1 (équation 66) est définie comme la différence entre la valeur moyenne de Eh des 5 dernières minutes d'enregistrement du jour précédent (M_{d-1}) et la valeur moyenne de Eh des 5 dernières minutes d'enregistrement du jour suivant (M_{d+1}) (Figure 68),

$$\Delta_1 = M_{d+1} - M_{d-1} \quad (66)$$

La valeur Δ_2 , (équation 67) correspond à la différence entre la moyenne des 5 dernières minutes de l'enregistrement du Eh du jour donné (M_d) et la moyenne des moyennes des Eh du jour précédent et du jour suivant (Figure 68) :

$$\Delta_2 = M_d - \frac{M_{d+1} + M_{d-1}}{2} \quad (67)$$

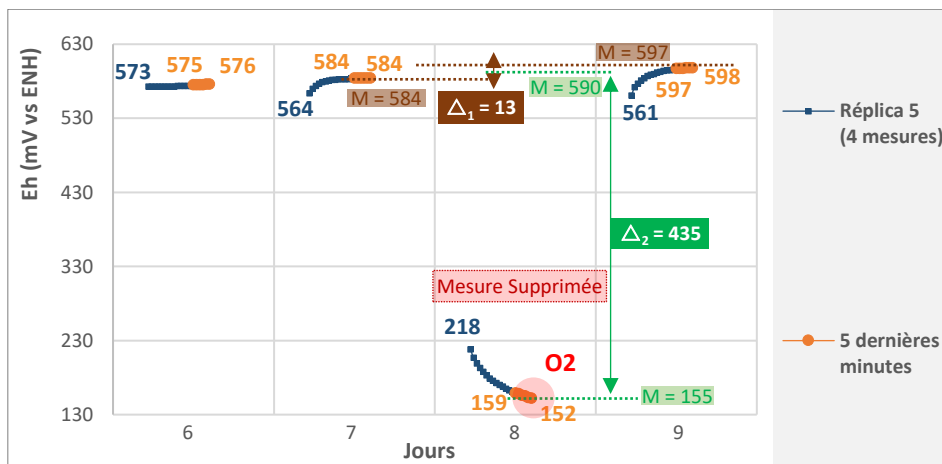


Figure 68 : Seconde étape de nettoyage et de validation des mesures du Eh du sol. Exemple du nettoyage du point aberrant O2 pour le pot 5 lors des mesures quotidiennes comprises entre le 6^{ème} et le 9^{ème} jour.

Si $\Delta_1 < 20$ mV, soit 4 fois la précision de mesure du Eh du sol (5 mV) annoncée par Husson et al (2016), alors le Eh est considéré comme stable sur la durée des 3 jours de mesures étudiées (Figure 68). Si cette première condition est validée, alors la moyenne des valeurs du Eh du jour donné (M_d) doit logiquement être proche de la moyenne des valeurs des Eh des jours précédent (M_{d-1}) et suivant (M_{d+1}), ce qui équivaut à obtenir une valeur de Δ_2 la plus petite possible.

Une valeur limite maximale de Δ_2 ($\Delta_2 \text{ Max} = 200$ mV correspondant à 10 fois la valeur limite de Δ_1 de 20 mV) a été définie afin de déterminer si la moyenne des valeurs de Eh à un

jour donné (M_d) pouvait être considérée comme étant raisonnablement proche de la moyenne des valeurs des Eh du jour précédent (M_{d-1}) et du jour suivant (M_{d+1}).

Lorsque $\Delta_2 > \Delta_{2 \text{ Max}}$, la valeur du potentiel redox mesuré le jour donné (Eh_d) est estimée comme anormalement éloignée des valeurs du Eh du jour précédent et du jour suivant et est alors considérée comme aberrante et non valide. Les résultats illustrant $\Delta_2 > \Delta_{2 \text{ Max}}$ ne reflètent pas la valeur du Eh du sol mais peuvent résulter d'un élément perturbant qui a contaminé la mesure.

Des essais utilisant différentes valeurs de $\Delta_{2 \text{ Max}}$ ont été effectués. Lorsque $\Delta_{2 \text{ Max}} > 200 \text{ mV}$, aucune valeur Eh n'a été supprimée, laissant des valeurs aberrantes dans le jeu de données, ce qui n'était pas acceptable. Lorsque $\Delta_{2 \text{ Max}} < 200 \text{ mV}$, un certain nombre de valeurs croissantes de Eh ont été supprimées sans être sûr que ces valeurs correspondent à des points aberrants.

Sur les 220 mesures de Eh, cette seconde procédure de nettoyage a permis d'éliminer 2 mesures fortement décalées, soit moins de 1% des mesures.

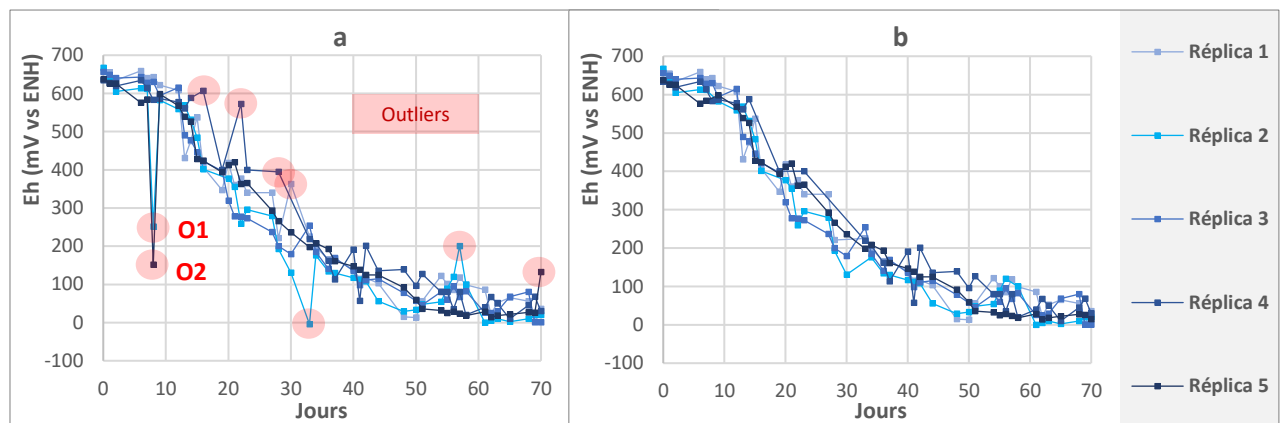


Figure 69 : Mesures du Eh du sol sur une campagne de 70 jours pour 5 pots d'une même modalité. (a) Avant (b) Après nettoyage des points aberrants et validation des mesures

La mise en place des deux étapes de nettoyage des données a débouché sur l'écriture de scripts de nettoyages automatiques des données, écrits sous le langage de programmation Visual Basic (VB). Ce langage a notamment été choisi pour son intégration directe dans l'application Excel de la suite Microsoft Office, permettant le nettoyage direct des valeurs stockées dans des tableurs Excel, la construction automatique des graphiques ainsi que l'édition d'un tableau de bord bilan permettant de rendre compte de la suppression des valeurs et de leurs statistiques associées.

Au total, sur les 220 mesures de Eh du sol réalisées au cours des 70 jours sur les 5 pots, 9 mesures (soit 4%) ont été éliminées par les deux étapes du protocole de nettoyage des mesures mis en place (Figure 69).

Le protocole de nettoyage et de validation des mesures a permis d'améliorer significativement la précision des résultats. L'écart-type moyen des valeurs de Eh est passé de 45 mV avant nettoyage, à 32 mV après nettoyage des mesures, soit une amélioration de 30% de l'écart-type moyen.

2.7. Conclusion sur la mise au point des protocoles de mesures

Afin de réaliser des mesures de Eh et de pH du sol de qualité, le choix des électrodes est une question à ne pas négliger. Les électrodes combinées choisies dans le cadre de ces travaux, *PH1* (RADIOMETER pHC2051) et *EH2* (CONSORT SO50X), ont permis de suivre quotidiennement le Eh et le pH du sol, *in situ*, au cours d'une campagne de mesures de 70 jours, de manière fiable tout en minimisant l'impact de l'écoulement du KCl provenant des électrodes de références. Pour obtenir des mesures précises et reproductibles, le nettoyage et l'entretien régulier (toutes les 5 mesures) des électrodes Eh est nécessaire. La réponse des électrodes Eh dépend de la propreté de la surface du Platine. Il a été démontré qu'une électrode de Platine non nettoyée conduisait à des écarts croissants dans la mesure de Eh. Ceci a également été observé par plusieurs auteurs (Whitfield 1974; Husson et al. 2016).

Il était essentiel de déterminer la durée de mesure nécessaire pour obtenir des valeurs stabilisées du Eh et du pH du sol. Même dans les pires conditions expérimentales, c'est-à-dire après un traitement intensif de l'activité biologique (stérilisation) et la modification des équilibres chimiques (forte modification du taux d'humidité) du sol, la plupart des enregistrements réalisés (80%) ont montré une dérive de la mesure du Eh inférieure à $0,9 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ après 20 minutes. Le temps de mesure optimal a donc été défini à 20 minutes pour le Eh et 10 minutes pour le pH.

Malgré la mise en œuvre du nettoyage des électrodes Eh et la définition du temps optimal de mesure, une variabilité des mesures de Eh a été observée avec la présence de valeurs aberrantes. Ces points aberrants peuvent être expliqués par trois facteurs principaux.

Le premier concerne l'instrumentation. La qualité de la mesure du Eh dépend fortement du matériel utilisé et de son état. Bien que le nettoyage de l'électrode permette de garantir la propreté de la surface du Platine, et l'inspection visuelle la qualité de la jonction poreuse, d'autres aspects plus difficiles à contrôler peuvent perturber les mesures et générer des valeurs aberrantes. C'est ce qui est notamment observé avec le colmatage de la jonction poreuse de l'électrode de référence ou encore la détérioration à l'échelle microscopique de l'état de la surface du Platine de l'électrode de mesure.

Le deuxième facteur principal concerne l'état du sol et plus particulièrement l'hétérogénéité du sol. Sa variabilité spatiale ainsi que la présence de gradients d'humidité selon notamment les agrégats de sol entraînent une forte variabilité spatio-temporelle dans la mesure de Eh (Cogger et al. 1992; Thomas et al. 2009). De plus, l'activité microbienne du sol a également un impact sur le Eh du sol. La respiration des organismes vivants et la variabilité spatiale des populations microbiennes telles que les bactéries anaérobies compliquent les mesures de Eh (Fiedler et al. 2007). Par conséquent, lorsque des électrodes sont plantées dans le sol, le fil de platine ou la jonction poreuse peuvent se retrouver en contact avec des niveaux variables d'humidité et donner un résultat non représentatif de l'ensemble de l'échantillon.

Le troisième facteur concerne les champs électromagnétiques. Les champs électriques et magnétiques ont un impact direct sur la valeur Eh du sol (Bund et al. 2003; Husson et al. 2016).

L'utilisation d'une cage de Faraday est le seul moyen de limiter l'influence des champs électromagnétiques sur les valeurs de mesure de Eh. Cependant, l'utilisation d'un tel appareil dans de grandes campagnes agronomiques est techniquement très compliquée, voire impossible.

Même si ces valeurs aberrantes ne représentaient que 4% de l'ensemble des données, un protocole de nettoyage et de validation des mesures a été mis en place afin de mieux évaluer le potentiel d'oxydoréduction et le pH du sol. Ce protocole a ainsi permis d'améliorer sensiblement la précision des mesures et réduire de 30% l'écart-type moyen.

Le protocole de mesure ainsi défini a pu être appliqué à une culture de tournesol et de blé afin d'étudier l'impact des variations du Eh et du pH du sol sur la mise à disposition des nutriments du sol, et réciproquement, le rôle que peuvent jouer ces éléments minéraux sur les conditions du Eh et du pH du sol. Cette campagne est abordée dans les deux prochains chapitres.

CHAPITRE 3

**Mise en place d'une campagne de mesures visant à étudier
l'impact du pH et du potentiel d'oxydoréduction (Eh) du sol sur
la croissance des plantes**

3.1. Contraintes et Objectifs des travaux

Le tournesol (*Helianthus annuus L.*) et le blé (*Triticum durum L.*) sont deux cultures principales des hautes terres dans le sud-ouest de la France, cultivées en grande partie dans des sols peu profonds et non irrigués (Andrianasolo et al. 2014). Un problème majeur dans ces domaines est qu'ils peuvent rapidement passer de conditions fortement aérobies pendant les périodes sèches à des conditions fortement anaérobies pendant les périodes humides, ce qui entraîne de fortes variations du Potentiel Redox (Eh) et du pH du sol.

De nombreuses études ont été entreprises sur l'étude de l'impact de l'assèchement et de l'inondation des sols sur leur fertilité dans les systèmes de riziculture irriguée (Sahrawat 2012). Les recherches publiées comprennent également des travaux sur l'étude de l'impact de l'engorgement des sols dans le domaine de l'horticulture et le jardinage (Shao et al. 2016) ou dans la culture hydroponique (Lissner et al. 2003). Très peu de plantes et peu de cultures peuvent supporter des conditions anaérobies (< 350 mV/ENH) pendant de longues périodes (plusieurs semaines) (Pezeshki 2001; Dwire et al. 2006). Contrairement à la plupart des plantes cultivées, le riz, grâce à sa capacité à développer un aerenchyme et à oxyder sa rhizosphère, est la seule culture capable de se développer dans de telles conditions. La question du rendement du tournesol et du blé dans des conditions saturées en eau a déjà été examinée (Vartapetian and Jackson 1997; Hossain and Uddin 2011), mais les recherches antérieures se sont limitées à la simple quantification de la quantité d'eau et du temps passé par les plantes dans cet état d'excès d'eau (par rapport à leur croissance) et ce quel que soit l'état d'oxydo-réduction du sol. Étonnamment, très peu d'études traitent de l'impact du potentiel rédox élevé du sol sur les cultures annuelles en conditions aérobies où des conditions fortement oxydantes peuvent être un inhibiteur majeur de la croissance des plantes.

L'objectif a ainsi été de mettre en œuvre le protocole de mesure du Eh et du pH du sol précédemment élaboré ([Chapitre 2 partie 2.6 - p136](#)) à l'occasion d'une campagne de mesure afin de mieux évaluer l'impact du Eh et du pH du sol sur la croissance du blé et du tournesol.

3.2. Plan expérimental et modalités

La campagne de mesure a été réalisée sur une durée de 70 jours. Cette dernière a consisté à évaluer l'impact du pH et du Eh du sol sur la croissance du tournesol (NK KONDI, Syngenta) et du blé (MIRADOUX, Arvalis), pour deux conditions d'eau contrastées et selon deux types de sol.

Un même sol a été utilisé pour la préparation de tous les pots de la campagne. Deux modalités de sol ont été réalisées, une intégrant une stérilisation préalable du sol à l'étuve à 105°C pendant 5 jours (Figure 71d), et l'autre en utilisant le sol en l'état. La stérilisation du sol avait pour objectif initial de fournir une modalité permettant d'évaluer l'impact de l'activité microbienne sur le rédox du sol.

Une des techniques classiques de stérilisation du sol est l'autoclave. Cette méthode de stérilisation consiste à monter la température ainsi que la pression du milieu environnant pendant un certain temps (principe de la cocotte-minute). La stérilisation par étuvage du sol consiste quant à elle à simplement chauffer le sol (Trevors 1996). Le choix de chauffer (par étuvage) plutôt que d'autoclaver a été fait pour éviter les modifications physico-chimiques importantes qu'engendre la stérilisation du sol par autoclave reportées par certains auteurs (Jager 1969; Razavi Darbar and Lakzian 2007). Il a notamment été démontré que cette dernière détruisait les agrégats du sol (Lees et al. 2018).

Plusieurs pots de 1L ont ainsi été préparés, chacun contenant 1 000 g de sol sec. Ces pots ont été placés en phytotron à 20°C sous hygrométrie contrôlée afin d'imiter le climat typique du sud-ouest de la France. Les cycles jour/nuit ont été fixés de façon à avoir une durée d'ensoleillement journalière de 16h. Chaque jour, la lumière du phytotron était allumée de 5h du matin jusqu'au soir 21h.

Deux niveaux d'humidité massique ont été retenus (10% et 20%). Un sol avec une teneur en humidité du sol de 10% en masse simulait les conditions estivales sèches (soit le tiers de la capacité de rétention du sol en eau) tandis que des conditions d'humidité du sol de 20% en masse simulaient les conditions hivernales humides (90% de la capacité de rétention du sol).

Des graines de tournesol (NK KONDI, Syngenta) et de blé (MIRADOUX, Arvalis) ont été semées dans les pots à une profondeur de 2 cm (Figure 72). Au démarrage de la campagne, 3 graines (de blé ou de tournesol selon les modalités) ont été semées par pot afin de s'assurer qu'au moins une plante se développe dans chaque pot. Sur les premiers jours de la campagne, pour chaque pot, dès qu'une des trois plantules était bien visible, les deux autres étaient automatiquement arrachées de manière à ne garder qu'une seule plante par pot. Aucune fertilisation n'a été apportée au cours de la campagne.

Au total, 10 modalités ont été préparées (Tableau 16), en tenant compte de trois scénarios de culture (blé, tournesol, aucun), deux préparations de sol (stérilisé et non stérilisé) et deux niveaux d'humidité du sol (10% et 20%). Chaque traitement a été répété 5 fois à l'exception des modalités étuvées contenant du tournesol (*M9* et *M10*), ou seulement 3 répétitions ont pu être réalisées. Au total 46 pots ont été préparés.

Tableau 16 : Les dix modalités de la campagne

Modalité	Taux d'humidité	Culture	Traitement du sol	Nombre de répétitions
<i>M1</i>	Sol humide	Sans plante	-	5
<i>M2</i>	Sol sec	Sans plante	-	5
<i>M3</i>	Sol humide	Tournesol (<i>Helianthus annuus</i> L.)	-	5
<i>M4</i>	Sol sec	Tournesol (<i>Helianthus annuus</i> L.)	-	5
<i>M5</i>	Sol humide	Blé (<i>Triticum durum</i> L.)	-	5
<i>M6</i>	Sol sec	Blé (<i>Triticum durum</i> L.)	-	5
<i>M7</i>	Sol humide	Sans plante	Etuvé	5
<i>M8</i>	Sol sec	Sans plante	Etuvé	5
<i>M9</i>	Sol humide	Tournesol (<i>Helianthus annuus</i> L.)	Etuvé	3
<i>M10</i>	Sol sec	Tournesol (<i>Helianthus annuus</i> L.)	Etuvé	3

Tous les pots ont été arrosés quotidiennement. Avant chaque arrosage, les pots étaient pesés afin de déterminer le taux réel d'humidité massique de ces derniers et n'ajouter que le volume d'eau nécessaire pour ramener les pots au taux d'humidité souhaité. Lors des opérations d'arrosage si de l'eau était présente dans la coupelle des pots elle était reversée dans le pot afin d'éviter tout problème de lessivage.

Les pots ont été disposés en lots (blocs), chaque lot contenant 1 réplica de chaque traitement. Au sein de chaque lot, tous les pots ont été distribués de manière aléatoire (conception en bloc aléatoire) (Figure 70a et Figure 70b).



Figure 70 : Organisation des pots au cours de la campagne de mesure : (a) Organisation des pots en lot (par réplica) avec une répartition aléatoire dans chaque bloc, (b) La campagne de mesure dans le phytotron

Cette expérience a été réalisée du 10 août 2016 au 21 octobre 2016, soit sur une durée de 70 jours. Tout le long de la campagne les mesures du Eh et du pH du sol ont été réalisées quotidiennement. Le développement et la croissance des plantes a également été suivi chaque jour. Chaque semaine des échantillons de solution de sol ont été récoltés à l'aide de rhizons.

3.3. Sol utilisé

Le sol utilisé pour la préparation des pots a été collecté à la ferme Poucharramet (43°48 N 1°E), à 35 km au sud-ouest de Toulouse (France), sur des terres agricoles à 200 m au-dessus du niveau de la mer dans un climat océanique aux influences climatiques à la fois atlantiques et méditerranéennes (Gavalda 2001).

Le sol de référence utilisé dans cette étude est ainsi la couche arable d'un Luvisol largement développé dans le sud-ouest de la France (IUSS Working Group WRB 2015). Ce dernier est également appelé « Boulbène ».

L'horizon de surface est pauvre en argile (teneur en argile de 12,2%), et ainsi riche en limon (51,2% de particules de 2 à 50 µm de diamètre) et en sable (36,6%). C'est un sol acide ($pH_{eau} = 6,35$) avec une faible teneur en matière organique (1,97% de poids sec) et une faible capacité d'échange cationique (6 cmolc kg^{-1} de sol) (Gavalda et al. 2005). Dès sa conception, cette étude avait pour vocation de n'utiliser que des sols acides. Il a été fait le choix de ne travailler qu'avec des sols non carbonatés afin d'éviter de rajouter un facteur de modification

du pH du sol. Les carbonates de calcium tamponnent notamment l'acidité des sols par la formation d'ions bicarbonates ce qui aurait complexifié les mesures.

Pour cette étude, le sol a été tamisé (matériau enlevé supérieur à 5 mm) et homogénéisé à l'aide d'une bétonnière (Figure 71b). Il n'a pas été séché pour conserver les caractéristiques équivalentes à celles rencontrées au champ et provoquer le moins de changements possible des échantillons lors de leur préparation. La terre a été conservée en chambre froide (+ 5°C) jusqu'à la préparation des pots (Figure 71c).



Figure 71 : Préparation du sol : (a) Prélèvement du sol sur le terrain, (b) Tamisage, (c) Stockage et (d) Etuvage (Pour les modalités étuvées uniquement) du sol, (e) Préparation des pots

3.4. Réalisation des mesures du Eh et du pH du sol

Toutes les mesures du Eh et du pH ont été effectuées avec le même matériel que celui utilisé dans le chapitre précédent (*Chapitre 2 partie 2.3 - p112*), à savoir, 3 multimètres de laboratoire de marque Consort C3040, équipés d'une résistance d'entrée de 10^{12} Ohm et branchés sur une batterie de voiture de 12 V afin de limiter les perturbations de l'alimentation électrique et éviter toute dérive dans les mesures (Rabenhorst et al. 2009) et éventuelles pannes de courant par inadvertance.

Les électrodes Eh et pH utilisées dans la campagne ont été sélectionnées sur la base des travaux réalisés dans le chapitre précédent (*Chapitre 2 partie 2.4 - p120*). Ainsi, les électrodes Eh sont des électrodes combinées CONSORT SO50X qui comprennent un anneau en Pt en tant qu'électrode de travail et une électrode de référence Ag/AgCl dans AgCl et KCl 4M incorporée dans un corps en époxy. Les électrodes pH sont des électrodes combinées RADIOMETER ANALYTICAL PHC2051 qui sont équipées d'une technologie de référence RedRod et ont une conception de corps en verre. Au total 8 électrodes Eh et 4 électrodes pH ont été utilisées dans la cadre de cette campagne.

Toutes les procédures décrites dans cette partie (nettoyage, étalonnage des électrodes...) sont le résultat des travaux présentés dans le *Chapitre 2 (partie 2.6 - p136)*.

3.4.1. Procédure de nettoyage des électrodes Eh

Chaque jour, les mêmes électrodes Eh et pH étaient utilisées pour réaliser jusqu'à 6 mesures. Chaque matin, les électrodes Eh étaient vérifiées et nettoyées, selon le protocole mis en place dans le [Chapitre 2 \(partie 2.6.1 - p137\)](#).

Une première étape d'inspection visuelle de l'électrode était réalisée, vérifiant l'intégrité de la membrane et de l'anneau de platine. Si l'un des éléments était défectueux, l'électrode était immédiatement remplacée. Si l'électrode était en bon état, la procédure de nettoyage pouvait être effectuée. L'électrode était rincée à l'eau distillée, puis un papier abrasif au carbure de silicium P4000 était utilisé pour polir l'anneau de platine, assurant ainsi la propreté de toute la surface du Pt. Si la valeur du potentiel rédox d'une solution de KCl (10^{-3} M) n'était pas égale à 650 ± 10 mV/ENH et ne se stabilisait dans les 5 minutes ([Chapitre 2 partie 2.6.1 - p137](#)) l'électrode était alors plongée 5 minutes dans une solution HCl 0,1 M puis rincée à l'eau distillée. Si la valeur mesurée de la solution de KCl (10^{-3} M) n'était toujours pas précise, le protocole de nettoyage était répété une seconde fois dans son intégralité puis en cas de nouvelle valeur erronée l'électrode était remplacée.

Pour les électrodes de pH, seule l'étape finale décrite ci-dessus, consistant à nettoyer les électrodes toutes les 40 mesures dans une solution de HCl 0,1 M a été réalisée. Pendant cette période de nettoyage, l'état de l'électrode a également été inspecté visuellement, en particulier l'état de la jonction poreuse et la membrane de verre.

3.4.2. Procédure d'étalonnage des électrodes Eh et pH

Une étude préliminaire a mis en évidence la faible dérive des électrodes combinées dans le temps ([Chapitre 2 partie 2.4.3 - p129](#)). Les électrodes combinées n'ont ainsi été étalonnées que toutes les 30 mesures (1 fois par semaine), après inspection et nettoyage des électrodes. L'objectif du réétalonnage toutes les 30 mesures (plutôt qu'entre chaque mesure) était d'éviter l'impact de la solution d'étalonnage sur la mesure du Eh du sol comme signalé par Husson et al. (2016). La solution d'étalonnage utilisée pour électrodes Eh était une solution Zobell fraîchement préparée (ZoBell 1946). Les électrodes de pH ont été quant à elles étalonnées avec des solutions tampons pH certifiées (Fisherbrand) de pH 4, pH 7 et pH 10. De manière concrète l'étalonnage des électrodes Eh et pH a été réalisé tous les lundi matin, avant chaque semaine de mesure.

3.4.3. Protocole de mesure du Eh et du pH du sol

Afin de minimiser l'effet de l'hétérogénéité du milieu sur les mesures, mis notamment en avant par Husson et al. (2016), les mesures de Eh et pH ont à chaque fois été réalisées sur le même « site de mesures » (emplacement) dans chaque pot (appelé puits, Figure 72).

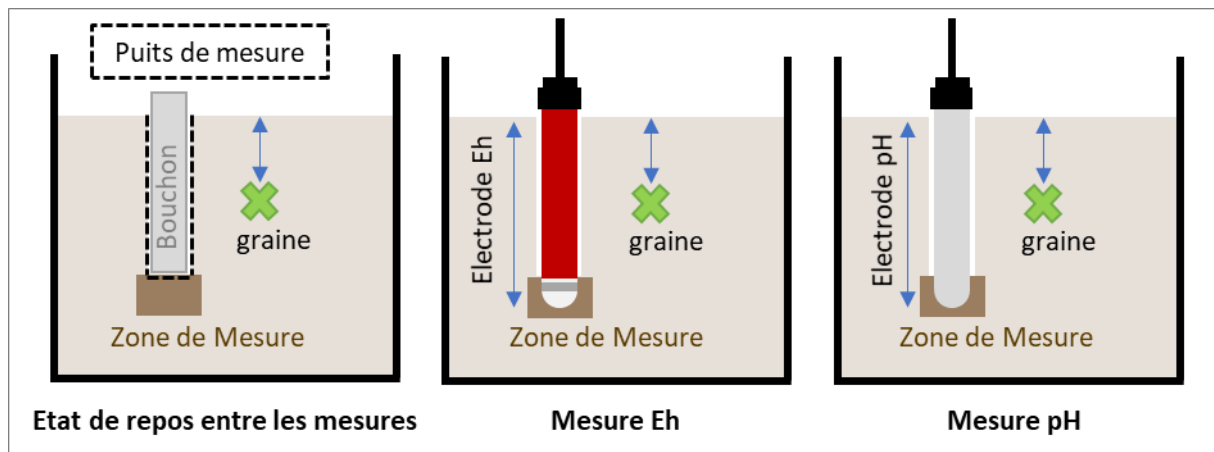


Figure 72 : Protocole de mesure du Eh et du pH du sol

Le Eh et le pH ont été mesurés quotidiennement dans chaque pot en respectant scrupuleusement le protocole suivant (Figure 72) :

- Pour chaque pot, un « puits de mesure » de 6 cm de profondeur est créé au début de la campagne.
- Pendant les périodes de mesure, l'électrode pH puis l'électrode Eh sont placées dans le puits, au contact du sol.
- La mesure du Eh est prise après une période de stabilisation de l'électrode de 20 minutes après insertion dans le puits de mesure (ce temps a été déterminé suite à la conduite d'essais expérimentaux préliminaires décrits dans le [Chapitre 2 partie 2.6.2 - p138](#)). Pendant cette période de stabilisation, une lecture automatique des valeurs de Eh est également effectuée toutes les minutes à l'aide de l'enregistreur automatique des multimètres afin de suivre la stabilisation de la mesure du Eh.
- Le protocole de mesure du pH est similaire à celui utilisé pour les mesures de Eh, à la différence que la période de stabilisation de l'électrode est fixée à 10 minutes ([Chapitre 2 partie 2.6.2 - p138](#)).
- Entre deux jours de mesures, un bouchon en plastique est placé dans le puits afin de minimiser l'arrivée de l'oxygène dans la zone de mesure et limiter les éventuelles perturbations pouvant être engendrées par des concentrations trop élevée d'oxygène dans la zone de mesure (Figure 72)

Au fil du temps et du nombre croissant de mesures faites, la profondeur des puits de mesure a augmenté progressivement. Lorsque le puits atteignait une profondeur maximale de 10 cm il était fermé et un nouveau puits était créé. Le changement de puits a été effectué en moyenne tous les 20 jours.

3.4.4. Organisation des mesures journalières et gestion du temps

Le plan de mesures électrochimiques initial comprenait ainsi la mesure journalière du Eh et du pH du sol de 46 échantillons ([partie 3.2 - p151](#)). Le temps minimum de mesure des électrodes Eh ayant été défini à 20 minutes (temps de stabilisation de l'électrode) ainsi que

celui des électrodes pH défini à 10 minutes, le temps total de mesure des 46 pots mis bout à bout et en réalisant successivement les mesures était de :

$$(20 \text{ min} \times 46) + (10 \text{ min} \times 46) = 1\,360 \text{ min} \text{ soit } 23 \text{ heures}$$

Ce temps ne comprend pas le temps de nettoyage des électrodes ni même le temps d'étalonnage ainsi que le temps de réalisation des mesures agronomiques et arrosage des pots.

L'utilisation de plusieurs multimètres multicanaux en parallèle a alors permis de diminuer ces temps de mesure. 3 multimètres CONSORT C3040 ont été utilisés. Comme souligné dans le chapitre précédent (*Chapitre 2 partie 2.3 - p112*) ces multimètres sont équipés de 6 canaux indépendants et permettent de réaliser 6 mesures de Eh ou de pH (ou les deux) simultanément (Figure 73a). Deux des multimètres ont été dédiés aux mesures Eh, le troisième aux mesures pH. 4 électrodes Eh ont été branchées sur les deux premiers multimètres, 4 électrodes pH sur le troisième (Figure 73b). Au total 12 mesures en parallèle ont pu être réalisées : 8 mesures Eh et 4 mesures pH.

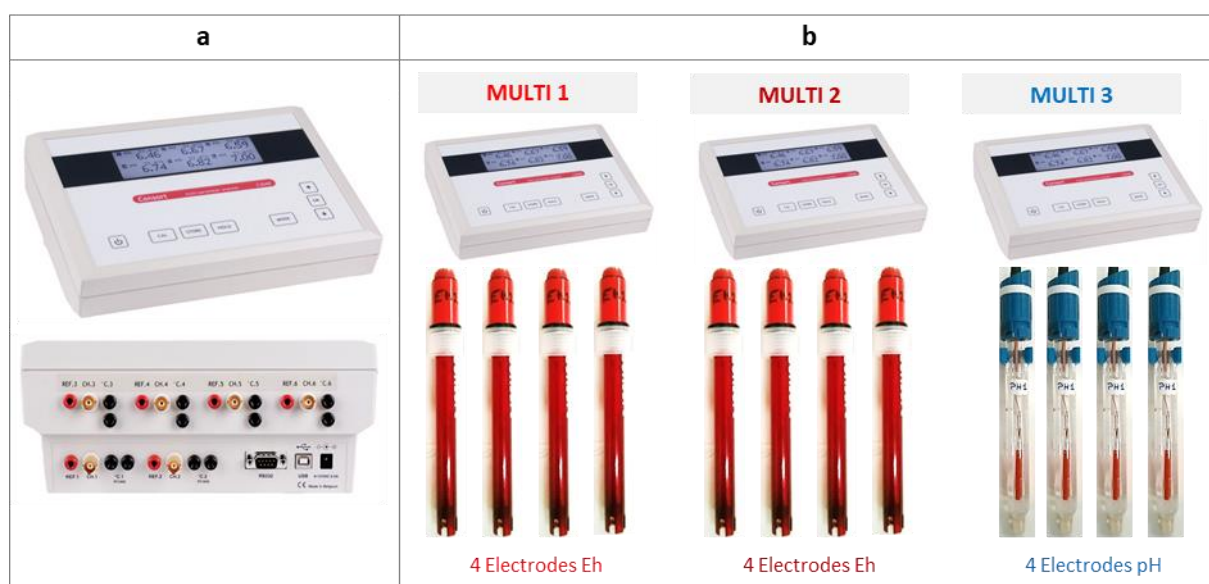


Figure 73 : Le matériel des mesures électrochimiques. (a) Le modèle du multimètre multicanaux utilisé : CONSORT C3040, (b) Les 3 multimètres et les 12 électrodes utilisées pendant la campagne : 2 multimètres dédiés aux mesures Eh et 1 multimètre utilisé pour les mesures pH

Chaque multimètre (avec son jeu d'électrodes) a été placé sur un chariot roulant. Afin de réaliser au mieux les 12 mesures sans être gêné par le matériel (et la multitude de fils), un plan a été établi, fixant alors l'ordre des mesures (Figure 74 et Figure 75) :

- Les 2 multimètres dédiés à la mesure de Eh (MULTI 1 et 2) sont utilisés en partant d'une extrémité.
- Parallèlement le multimètre dédié à la mesure du pH (MULTI 3) est utilisé en partant de l'autre extrémité.
- Un « cycle de mesure » est défini comme la réalisation des mesures d'un paramètre (Eh ou pH) pour un bloc entier (c'est-à-dire 8 mesures en parallèle

correspondant à 1 réplica de chaque modalité, soit 5 blocs en tout). Ainsi pour un cycle de mesures, d'une durée d'une vingtaine de minutes, les multimètres 1 et 2 (MULTI 1 et MULTI 2) réalisent chacun 4 mesures Eh soit 8 mesures en tout alors que le multimètre 3 (MULTI 3) réalise 8 mesures pH (4 pendant les 10 premières minutes et 4 lors des 10 minutes suivantes).

- A la fin de chaque cycle de mesure les multimètres sont déplacés vers les blocs suivants et un nouveau cycle est lancé.

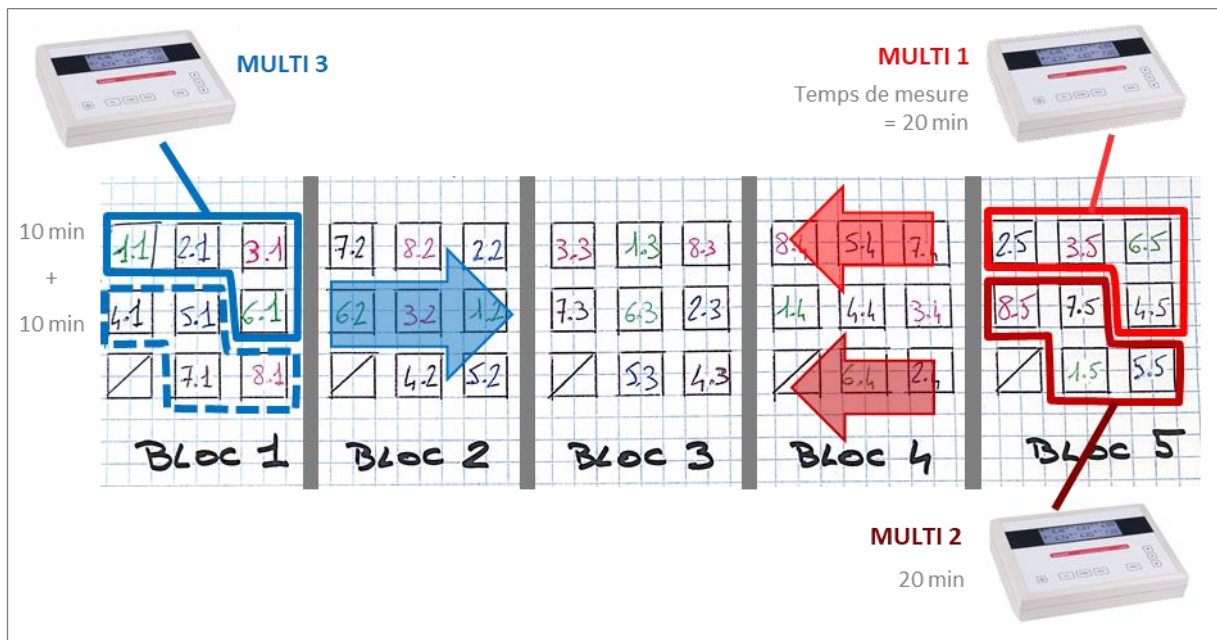


Figure 74 : Plan d'action de réalisation des mesures Eh et pH quotidiennes



Figure 75 : Photo illustrant un cycle de mesure pour un bloc avec les multimètres MULTI 1 et MULTI 2, placés sur des chariots roulants

Les travaux réalisés sur une précédente campagne avaient mis en avant le risque que pouvait présenter l'utilisation d'une même électrode pour les mesures Eh ou pH de tous les réplicas d'une même modalité. La trop forte dépendance entre la mesure et l'état de l'électrode (mauvais nettoyage du platine des électrodes Eh, fritté bouché...) avait notamment engendré plusieurs erreurs de mesures sur l'ensemble des pots d'une modalité.

Pour la réalisation de cette campagne, il a ainsi été décidé de changer aléatoirement l'ordre d'attribution des électrodes à chaque nouveau cycle de mesure (i.e. à chaque changement de bloc). Cela a notamment permis de minimiser la dépendance des mesures au matériel, de diminuer l'impact des mesures erronées (générées par des électrodes défaillantes) sur le jeu de données et de détecter plus rapidement les électrodes devenues défaillantes, par comparaisons des valeurs obtenues avec les valeurs mesurées sur les autres réplicas de la modalité avec d'autres électrodes.

En contrepartie, l'attribution aléatoire des électrodes d'un cycle de mesure à un autre a demandé un travail plus important d'organisation afin de bien suivre l'attribution de chaque électrode pour chaque pot sur les différents cycles de mesures et retrouver à posteriori l'ordre d'utilisation des électrodes pour récupérer le jeu de données correspondant dans les enregistrements automatiques des multimètres (les enregistrements étant faits en continu par canal, peu importe le pot). Les écarts de valeurs de Eh mesurées par les électrodes d'un cycle à un autre ont également été plus importants, l'électrode pouvant être utilisée pour la mesure de Eh supérieurs à 600 mV/ENH lors d'un cycle de mesure et des Eh négatifs au cours du cycle de mesures suivant. Cependant, le temps de stabilisation optimal fixé à 20 minutes et défini dans le [Chapitre 2 \(partie 2.6.2 - p138\)](#) était suffisamment long pour que la grande majorité des électrodes soient stabilisées à la fin de ce temps. Néanmoins, pour quelques cas exceptionnels, il ne s'est pas avéré suffisamment long. Les étapes de validation des mesures et de nettoyage des données ([Chapitre 2 partie 2.6.4 - p144](#)) ont permis d'écarter ces valeurs.

Le temps de passage d'un cycle de mesure à un autre, comprend :

- Le relevé manuel des mesures de Eh et pH (à la fin du temps de stabilisation des électrodes)
- L'arrêt de l'enregistrement automatique des multimètres
- La sortie des 12 électrodes des puits de mesure
- Le nettoyage et le contrôle des électrodes
- L'insertion des électrodes dans les puits de mesure des nouveaux pots mesurés
- Le lancement du chronomètre et l'activation de l'enregistrement automatique des multimètres
- Le relevé de l'attribution des électrodes pour chaque pot

Ce temps de transfert entre deux cycles de mesures avait initialement été estimé à 20 minutes. L'estimation s'est avérée correcte lors de la réalisation de la campagne. Finalement la durée estimée des mesures quotidiennes du Eh et du pH, s'est avérée être une bonne estimation lors de la réalisation de la campagne soit environ 40 minutes par bloc ou 4 heures au total. S'ajoute à cette durée le temps de prise des mesures agronomiques et d'arrosage

des 46 pots d'environ 1h30 par jour, ainsi que chaque matin avant le lancement de la journée de mesure le temps de nettoyage des électrodes Eh et pH (*partie 3.4.1 - p155*) d'environ 1h30. Au total, la durée des journées de mesures de la campagne était d'environ 7h.

Une fois par semaine (le lundi matin) l'étalonnage de toutes les électrodes (Eh et pH) était réalisé (*partie 3.4.2 - p155*). Le temps d'étalonnage des électrodes était d'environ 2 heures et comprenait le nettoyage des 4 électrodes pH et leur passage successif dans les solutions tampons pH 4, 7 et 10, ainsi que le nettoyage des 8 électrodes Eh et leur passage successif dans la solution Zobell (ZoBell 1946).

Ces temps de manipulation journaliers assez conséquents n'ont pas permis de suivre en direct les mesures réalisées afin d'évaluer la validité des résultats et reconduire les mesures si des erreurs étaient détectées. C'est pour pallier ce problème que le protocole de validation des données et de suppression des points aberrants a été mis en place. A défaut de pouvoir suivre les mesures au cours de la campagne, l'objectif était de réaliser une étape de validation des mesures une fois la campagne terminée, et avant l'analyse des résultats, pour écarter les valeurs aberrantes pouvant perturber les tendances des moyennes des modalités. Ces valeurs sont le plus souvent des mesures non stabilisées après le temps imparti dû à un défaut de l'électrode. Ainsi à la fin de la campagne, toutes les mesures de Eh et de pH faites pour chaque pot et sur chaque jour ont été analysées. Le jeu de données a été recomposé pour chaque pot (Mesures Eh et pH). Les enregistrements automatiques réalisés par les multimètres au cours des temps de stabilisation des électrodes ont été analysés à l'aide des scripts informatiques de validation des données écrits lors des essais expérimentaux préliminaires (*Chapitre 2 partie 2.6.4 - p144*). Cette étape de validation a permis de ne garder que les valeurs de Eh et pH (Mesures manuelles) jugées correctes.

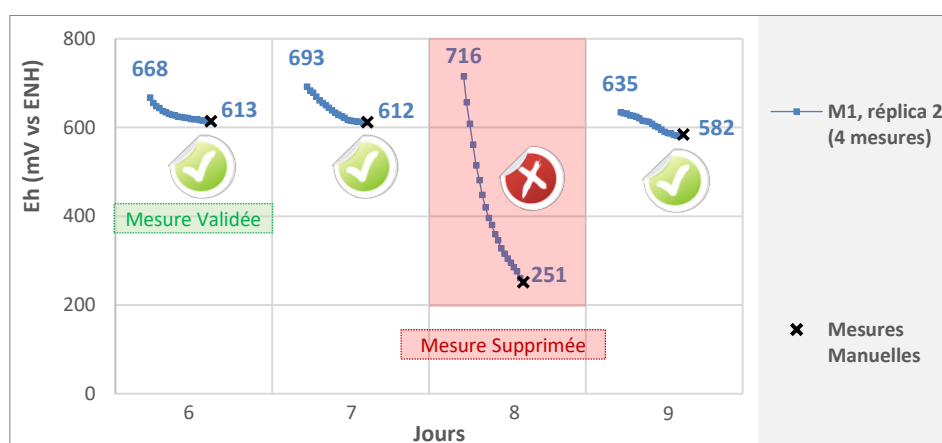


Figure 76 : Application du protocole de validation des mesures. Exemple donné pour l'analyse de 4 mesures de Eh (faites sur 4 jours) du réplica 2 de la modalité M1.

Finalement un total de 4 140 mesures manuelles de Eh et pH ont été réalisées sur les 70 jours de la campagne. 62 100 valeurs issues des enregistrements automatiques des

multimètres ont été analysées à l'aide des scripts informatiques de validation des données. Au total environ 3% des valeurs ont été supprimées.

3.5. Suivi de la croissance des plantes

Parallèlement aux mesures quotidiennes du Eh et du pH du sol, la croissance et le développement de la partie aérienne du blé et du tournesol a également été suivi.

La hauteur de la partie aérienne ainsi que le nombre de feuille et la longueur de la plus grande feuille de chaque tournesol a été mesurée quotidiennement. Le décompte du nombre de feuilles a été réalisé selon les critères définis par Schneiter et Miller (1981) : les feuilles étaient uniquement comptabilisées lorsqu'elles avaient une longueur d'au moins 4 cm et que les pétioles étaient visibles du dessus. Pour les modalités contenant du blé, la hauteur de la plante ainsi que son tallage ont été mesurés (Figure 77).

Des photos journalières des parties aériennes des blés et des tournesols ont également été prises. Ces dernières ont permis de procéder à des analyses complémentaires, ultérieures à la campagne, du développement et de la croissance des plantes.



Figure 77 : Mesure de la hauteur d'un blé

À la récolte, après 70 jours de croissance, les parties aériennes du tournesol ont été coupées et placées dans une étuve à 65°C pendant 72 heures. Le poids sec a ensuite été mesuré.

Au même moment, les racines ont été lavées à l'eau du robinet et tamisées sur une grille de 2 mm (Figure 78a et Figure 78b) puis placées dans une boîte de Petri de 20 cm de diamètre

et numérisées à 600 dpi pour obtenir une image JPG (Figure 78c). Les images du système racinaire ont été analysées à l'aide du logiciel Winrhizo (Regent Instruments Inc. 1996) pour extraire une mesure de la longueur des racines (cm) de chaque plante, cette dernière correspondant au cumul de toutes les longueurs des racines de la plante. La surface totale du système racinaire (cumul des surfaces des racines d'une plante) a également été déterminée.

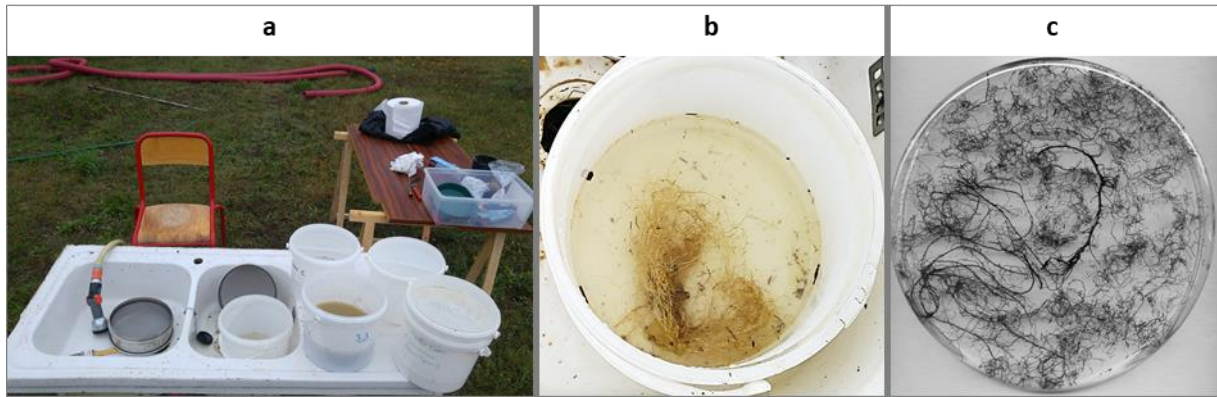


Figure 78 : Analyse des racines de blé et de tournesol en fin de campagne (a) Atelier de nettoyage des racines, (b) Nettoyage et (c) numérisation d'une racine de tournesol

Chaque système racinaire a ensuite été séché à l'étuve à 65°C pendant 72 heures pour une estimation de la biomasse. La matière sèche totale a été calculée en faisant la somme du poids sec des têtes, des feuilles, des tiges et des racines du blé et du tournesol.

3.6. Suivi de la composition chimique de la solution du sol

Parallèlement aux mesures électrochimiques et agronomiques, réalisées quotidiennement, un suivi de l'évolution de la composition chimique de la solution du sol a également été réalisé.

3.6.1. Prélèvement des échantillons de solution de sol à l'aide d'un rhizon

Des prélèvements de solution de sol par l'intermédiaire de rhizons, ont ainsi été effectués tous les 7 jours en moyenne.

Des rhizons, également appelés « micro-préleveurs de solution de sol » (marque SDEC) ont été placés dans les pots de sol lors de la préparation de ces derniers (Figure 79b). Les rhizons servent à récolter des solutions de sol en imitant le fonctionnement d'une racine. Ils sont composés d'une partie poreuse (polymère poreux) longue de 10 cm sur un diamètre de 2,5 mm à l'intérieur de laquelle se trouve une fine tige en acier inoxydable qui aide à rigidifier la gaine poreuse et permet la mise en place du système sans écrasement de cette gaine (Figure 79a). La partie supérieure de l'ensemble est faite d'un bouchon étanche (Figure 79a). Cette partie peut également recevoir (par vissage, raccord Luer-Lock) une fine aiguille, laquelle est plantée dans un tube sous vide (à usage unique) permettant, par mise en dépression, de récolter la solution du sol à l'intérieur du tube (Figure 79c). Le placement de l'aiguille sur le

rhizon est étanche et permet au tube échantillonneur de conserver son vide durant le prélèvement.

A chaque journée de prélèvement, une fois les mesures du Eh et du pH réalisées et avant l'arrosage du sol, les solutions de sol étaient prélevées. Le bouchon à l'extrémité du rhizon (Figure 79a) était alors dévissé et l'aiguille ainsi qu'un tube échantillonneur (Figure 79a) étaient connectés au rhizon. Avec la différence de pression la solution était prélevée par le rhizon et récupérée dans le tube. Les tubes échantillonneurs étaient ainsi laissés connectés sur les rhizons entre 1h et 2h, le temps de récupérer un volume suffisant de solution de sol. Généralement, passé 2h de temps d'attente le vide des tubes échantillonneurs n'était plus maintenu, en raison de l'entrée progressive de solution de sol mais également d'air dans ces derniers. Il n'y avait alors pas grand intérêt à laisser brancher les tubes au-delà de 2h de temps, même si très peu de solution était parfois récupérée.

Une fois la récolte réalisée, les tubes et les aiguilles étaient retirés et les bouchons remis à l'extrémité des rhizons. Les échantillons de solutions de sol (tubes sous vide) étaient stockés en chambre froide (+5°C) dans des bacs fermés à l'abri de la lumière, en attendant la réalisation des analyses de la composition chimique (Figure 79d).

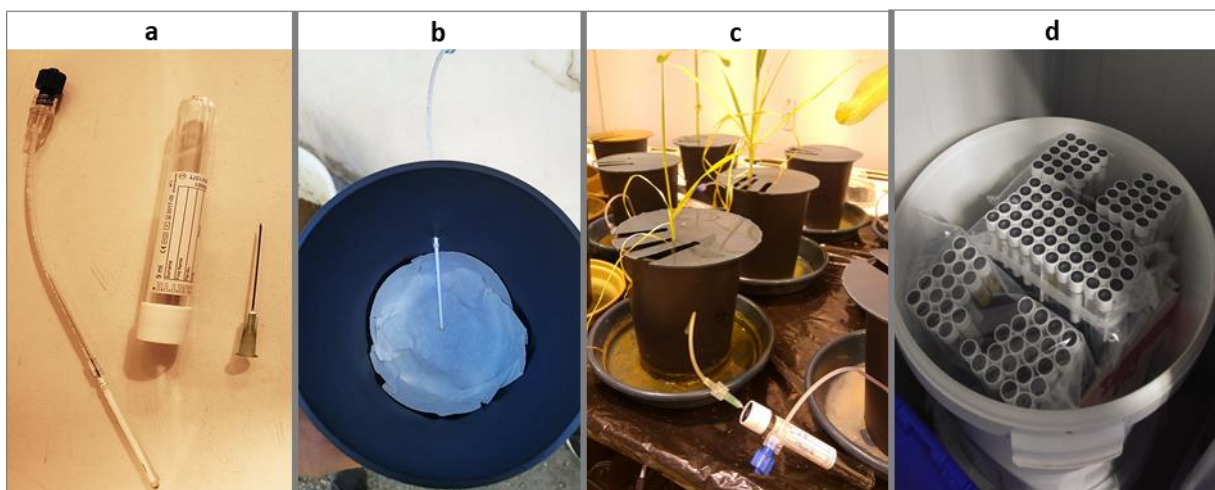


Figure 79 : Utilisation de rhizons pour le prélèvement régulier de solution de sol. (a) Le système de récolte de la solution de sol composé du rhizon, d'un tube sous vide, d'une aiguille, (b) Installation du rhizon dans les pots plastique lors de leur préparation, (c) Opération de récolte de la solution du sol, (d) Stockage des solutions de sol récupérées dans les tubes sous vide en chambre froide (+ 5°C) avant analyse

Sur l'ensemble des modalités, uniquement les modalités humides (*M1, M3, M5, M7, M9*) ont permis de récupérer des solutions de sol. La teneur en eau des modalités sèches (*M2, M4, M6, M8, M10*) s'est malheureusement avérée être trop faible pour arriver à récolter de la solution de sol, même en laissant le tube sous vide durant de longues périodes de temps connecté à l'aiguille (jusqu'à 1 journée entière) et en utilisant plusieurs tubes échantillonneurs. De plus, la solution du sol n'a pu être prélevée qu'à partir du 7^e jour (voir même du 15^e pour certains pots).

Les quantités de solution récoltées ont été assez faibles dans l'ensemble. Afin de pouvoir réaliser le plus grand nombre d'analyses des opérations de dilution ont été réalisées en salle blanche (Figure 80a). L'objectif était de diluer le plus possible les échantillons pour obtenir le

plus de solution et réaliser ainsi le plus grand nombre d'analyses (HPLC, ICP, COD : [partie 3.6.2 - p164](#)) tout en ayant des concentrations supérieures aux seuils de quantification des appareils de mesure. Les coefficients de dilution ont été déterminés sur la base de résultats d'analyses préliminaires réalisées sur quelques échantillons de tests.

Pour certains échantillons les quantités étaient tellement faibles que même en réalisant des dilutions il n'a pas été possible d'obtenir suffisamment de solution pour réaliser toutes les analyses. Des choix d'analyses ont alors dû être faits. Afin d'optimiser au mieux ces choix, pour chaque échantillon, un plan d'analyse a été conçu en optimisant au maximum les échantillons (Figure 80b).

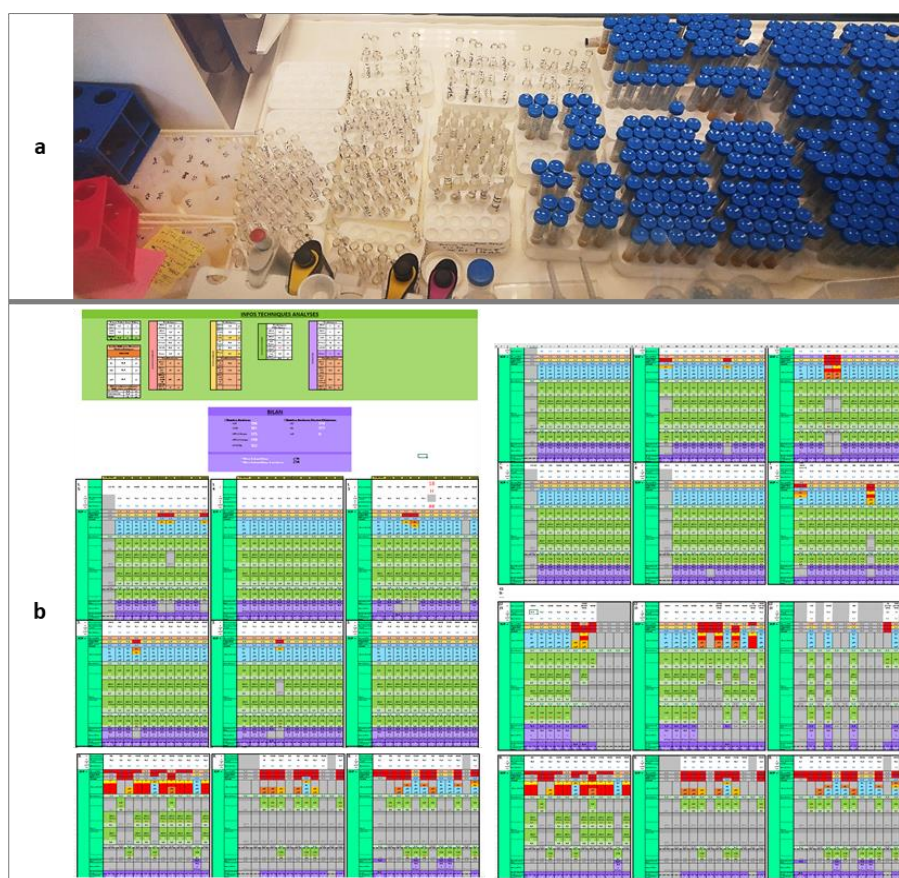


Figure 80 : Construction et préparation du plan d'analyses chimiques des échantillons de solution de sol (a) Dilution et détermination des quantités récoltées pour chaque échantillon, en salle blanche, (b) Réalisation de simulations (sous Excel) afin de d'identifier le schéma d'analyses le plus pertinent

3.6.2. Dosages des éléments minéraux et du carbone organique dissous

Trois types d'analyses ont été réalisées sur les échantillons de solution de sol : une analyse des cations et des anions par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC), le dosage d'éléments totaux par Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) et l'analyse du carbone organique dissous (COD). Les éléments dosés par l'HPLC, ont comportés entre autres les macronutriments :

- Anions : N-NO_2^- , N-NO_3^- , F^- , Br^- , Cl^- , S-SO_4^{2-} , P-PO_4^{3-}
- Cations : N-NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}

L'appareil utilisé pour le dosage des anions a été le Dionex ICS-5000+ (Thermo Fisher Scientific). Le dosage a été réalisé selon la norme AFNOR NF EN ISO 10304-1. Le dosage des cations a quant à lui été réalisé selon la norme AFNOR NF EN ISO 14911 avec comme appareil le Dionex DX-120 (Thermo Fisher Scientific). Les seuils de quantification sont donnés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Seuil de quantification de chaque espèce dosée à l'HPLC

Espèces	Anions							Cations				
	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻	S-SO ₄ ²⁻	P-PO ₄ ³⁻	F ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	N-NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺
Seuil de quantification (ppm = mg/L)	0,010	0,500	0,500	0,025	0,01	0,5	0,25	0,025	0,250	0,500	8,000	0,25

Les oligoéléments ont été analysés par ICP : Fe, Mn, Cu, Zn, B, Mo. L'appareil utilisé est un spectromètre de masse avec plasma à couplage inductif à haute résolution (HR-ICP-MS) de type ICPMS Element XR (Thermo Fisher Scientific). Ce spectromètre de masse à haute résolution (ou haute sensibilité) est généralement utilisé pour les analyses en ultra-traces pouvant aller du ppq (partie par milliard, 10⁻⁹ ppm) au ppb (partie par milliard, 10⁻³ ppm). La principale différence entre les résultats d'analyse de l'HPLC et de l'ICP est que pour l'HPLC ce sont les formes ioniques des éléments qui ont été dosées, alors qu'avec l'ICP c'est l'élément dans sa globalité, toutes formes confondues, qui est mesuré.

L'analyse du COD a quant à elle été réalisée via un analyseur de carbone organique de type TOC-5000A (Shimadzu), selon la norme AFNOR NF EN 1484. Le seuil de quantification de l'appareil est de 1 ppm soit 1 mg/L. Pour chacune des trois analyses (HPLC, ICP, COD), les échantillons de solution de sol ont été filtrés à 0,2 µm (Figure 81a). Les échantillons de COD et les échantillons d'ICP ont ensuite été acidifiés respectivement à l'acide chloridrique (HCl) et à l'acide nitrique (HNO₃) (Figure 81b).

Les valeurs moyennes des analyses HPLC, ICP et COD des différentes modalités (M1, M3, M7, M9) ont été reportés en [ANNEXE 6](#).

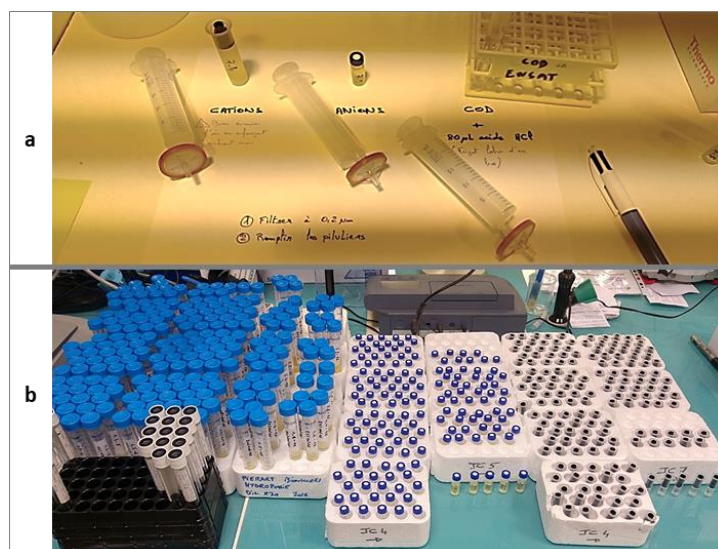


Figure 81 : Préparation des échantillons pour la réalisation des analyses HPLC, ICP et COD (a) Filtration et préparation des échantillons, (b) Les échantillons préparés de gauche à droite : pour l'ICP et le COD, pour l'HPLC (cations + anions)

3.6.3. Mesure de la conductivité ionique des solutions

La conductivité des solutions de sol a également été mesurée. Les cellules de conductivité utilisées ont été des RADIOMETER CDC 745-9 connectée à un multimètre CONSORT C3040.

Dans ces travaux, avant chaque série de 10 mesures les cellules de conductivité ont été étalonnées selon un étalonnage en un point avec une solution étalon à 1 413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Fisherbrand) (Crison Instruments 2004).



Figure 82 : Mesure des conductivités des solutions de sol récoltées au cours de la campagne

3.7. Mesures faites sur le sol en fin de campagne

En fin de campagne, dans chaque pot, des échantillons de sol ont été récoltés. Plusieurs analyses ont ensuite été réalisées : composition chimique, texture du sol, capacité d'échange cationique et analyse CN. Les analyses de la composition chimique, de la texture du sol et de la capacité d'échange cationique ont été externalisées et faites par le laboratoire biochimique de la SADEF, spécialisé dans les analyses agricoles et environnementales.

3.7.1. La composition chimique du sol

Dans un premier temps les échantillons de sol ont été broyés (2 mm ou 250 μm selon l'analyse réalisée).

Une analyse du reliquat azoté sur sols bruts de chaque échantillon a été réalisée selon la norme NF ISO 14256-2. Cette analyse a ainsi permis de doser par colorimétrie les nitrates, les nitrites et l'ammonium dans les échantillons de sol brut par extraction avec une solution de chlorure de potassium.

Une analyse du phosphore assimilable a été réalisée selon la méthode Olsen (norme NF ISO 11263). Initialement mise au point pour les sols calcaires (Olsen 1954), elle convient à une gamme de sols plus vaste. Dans cette méthode l'extraction du phosphore est effectuée par une solution de bicarbonate de sodium 0,5 M. Le dosage du phosphore extrait s'effectue par spectrophotométrie (Duval 1963).

La forme extractible au CaCl_2 , censée représenter la part des éléments disponibles pour la plante, a également été dosé pour Mg, K, Fe, Mn, Cu, Zn, Mo. Pour chaque élément l'analyse a été réalisée selon le protocole décrit dans la norme ISO 14255. Cette dernière a consisté à réaliser une détermination de la forme extractible des éléments dans les échantillons de sol, séchés à l'air, en utilisant du chlorure de calcium comme solution d'extraction.

Le soufre extractible au KH_2PO_4 a également été dosé pour les différents échantillons de sol selon la méthode Scott (Scott 1981; Tabatabai 1999). Il est important de préciser qu'aucune norme n'existe à l'heure actuelle quant à la détermination du soufre extractible via l'utilisation de cette méthode.

Enfin une analyse des éléments totaux a été réalisée pour Mg, Ca, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn. Cette analyse, réalisée selon la norme AFNOR NF X31-147, a permis de doser ces éléments dans leur totalité, intégrant la part de l'élément contenu dans les matériaux silicatés. Elle s'est généralement révélée peu pertinente au regard de la croissance des plantes, et c'est notamment pour cette raison que l'analyse au CaCl_2 lui a été préférée. La mise en solution totale des espèces est réalisée par l'utilisation d'acide fluorhydrique (HF). Le dosage est ensuite réalisé par Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES, également appelé ICP-optique).

Parallèlement aux analyses de la composition chimique du sol réalisées par la SADEF, des analyses CN ont également été réalisées sur les échantillons de sol. Les analyses ont été réalisées selon la norme NF ISO 10694 pour le carbone total, et la norme NF ISO 13878 pour l'azote total, avec un analyseur élémentaire organique CHNS Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific). L'analyse permet ainsi de doser le carbone et l'azote total par combustion sèche, à environ 1 000°C, en présence d'oxygène.

3.7.2. Texture du sol

Une analyse de la texture du sol a été réalisée sur le sol étuvé et le sol non étuvé. Pour ce faire une analyse granulométrique standard (sans décarbonatation) a été effectuée, selon le protocole décrit dans la norme ISO NF X31-107.

La détermination des fractions les plus fines ($< 50 \mu\text{m}$) a été réalisée au moyen de 3 prélèvements successifs dans une suspension de sol en cours de sédimentation. La fraction des sables fins est séparée par passage sur tamis de $50 \mu\text{m}$ et sous courant d'eau de la suspension après prélèvements des fractions fines. Prélèvement et tamisage sont réalisés après destruction de la matière organique par l'eau oxygénée (H_2O_2) sur une prise d'essai d'environ 10 g. La dispersion finale est réalisée par un court passage aux ultrasons après addition de dispersant ($(\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) et après avoir au préalable séparé les sables grossiers ($200 \mu\text{m} < \text{Sg} < 2\text{mm}$) et les sables fins ($50 \mu\text{m} < \text{Sf} < 200 \mu\text{m}$) par tamisage. Les pesées après évaporation et séchage des fractions prélevées à la pipette permettent de déterminer les proportions des autres classes granulométriques (Argile $< 2 \mu\text{m}$; limon fin de 2 et $20 \mu\text{m}$ et limons grossiers de 20 à $50 \mu\text{m}$).

L'analyse a été réalisée sur trois échantillons de sol non étuvés ainsi que trois échantillons de sols étuvés, tous récoltés en fin de campagne.

3.7.3. Capacité d'échange cationique (CEC)

Une analyse de la capacité d'échange cationique (CEC) a été réalisée sur 6 échantillons de sols non étuvés et 6 échantillons de sols étuvés selon la méthode Metson (Metson et al. 1956) et décrit dans la norme ISO NF X31-130.

Pour rappel la CEC correspond à la quantité de cations susceptibles d'être fixés, de façon réversible, sur les sites chargés négativement du complexe adsorbant argilo-humique du sol.

La mesure de la CEC selon la méthode de Metson est réalisée comme suit (Metson et al. 1956; Ciesielski et al. 1997) : L'échantillon est saturé en ions ammonium (NH_4^+) par percolations successives d'une solution d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$) à 1 mol/L. Le pouvoir tampon de cette dernière permet de ramener le pH du milieu aux environs de 7, ce qui constitue une des caractéristiques essentielles de cette méthode. Après avoir éliminé l'excès d'ions ammonium par percolations d'alcool éthylique, les ions NH_4^+ présents sont échangés par une solution de chlorure de sodium à 1 mol/L. Les ions ammonium déplacés sont ensuite dosés par spectroscopie UV/VIS. Les concentrations trouvées sont converties en meq/100 g ou en cmol+/kg.

3.8. Bilan des analyses chimiques réalisées pour chaque élément

Les éléments dosés lors de l'analyse de la composition chimique de la solution du sol et des échantillons de sol récupéré en fin de campagne ont été résumés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Bilan des analyses réalisées pour chaque élément

		Solution (Tout au long de la campagne)	Sol (En fin de campagne)	
			Extractible	Total
N	N- NO_3^-	X (N- NO_3^-)	X (N- NO_3^-)	
	N- NO_2^-	X (N- NO_2^-)	X (N- NO_2^-)	
	N- NH_4^+	X (N- NH_4^+)	X (N- NH_4^+)	
P		X (P- PO_4^{3-})	X (P_2O_5)	
K		X (K^+)	X	
Mg		X (Mg^{2+})	X	X
Ca		X (Ca^{2+})		X
S		X (S- SO_4^{2-})	X (SO_3)	
Fe		X	X	X
Mn		X	X	X
Cu		X	X	X
Zn		X	X	X
B		X		
Mo		X	X	X

3.9. Suivi des paramètres physiques du sol

La densité réelle des particules, la densité apparente, la porosité, le taux d'humidité massique réel et la part de porosité accessible à l'eau et à l'air ont également été déterminés.

3.9.1. La densité réelle du sol

Deux densités peuvent être définies pour caractériser un sol, la densité apparente et la densité réelle. La densité réelle (ρ_r) exclut la porosité du sol. Elle tient uniquement compte des particules constituants du sol et s'exprime selon la relation (Hao et al. 2008) :

$$\rho_r = \frac{m_{sol\ sec}}{V_{sol\ sec}} \quad (68)$$

Avec :

- $m_{sol\ sec}$ = Masse de sol sec (g)
- $V_{sol\ sec}$ = Volume des particules de sol sec (cm³)

La densité réelle a été déterminé pour les deux modalités de sols générés pour la campagne, le sol non étuvé et le sol étuvé, selon la méthode de Hao et al (2008).

3.9.2. La densité apparente du sol

Si la densité réelle (ρ_r) exclue la porosité du sol, la densité apparente (ρ_{as} , également nommée BD pour « Bulk Density ») caractérise quant à elle le sol dans son ensemble, en intégrant solides et vides. La densité apparente (en Mg.m⁻³ selon le SI, ou plus communément en g.cm⁻³) est le rapport entre la masse de sol sec et le volume de sol (Hao et al. 2008) :

$$\rho_{as} = \frac{m_{sol\ sec}}{V_{TOT}} \quad (69)$$

Avec :

- $m_{sol\ sec}$ = Masse de sol sec (g) = 1 000 g dans cette étude
- V_{TOT} = Volume total d'encombrement (cm³) comprenant les particules et les vides :

$$V_{TOT} = V_{sol\ sec} + V_{vide} \quad (70)$$

Un phénomène de tassement du sol a été constaté au cours de la campagne sur l'ensemble des pots. Au fur et à mesure de l'avancée de la campagne, le travail quotidien du sol avec les électrodes et l'arrosage ont eu pour conséquence un abaissement général de la hauteur du sol engendrant de fait une évolution du volume total (V_{TOT}) (Ce point sera développé dans le [Chapitre 4 partie 4.1.1.2 - p181](#)). Le suivi du tassement du sol a été réalisé par la mesure quotidienne de l'écart (en cm) entre la hauteur du sol et la hauteur du pot plastique (Δh) (Figure 83).

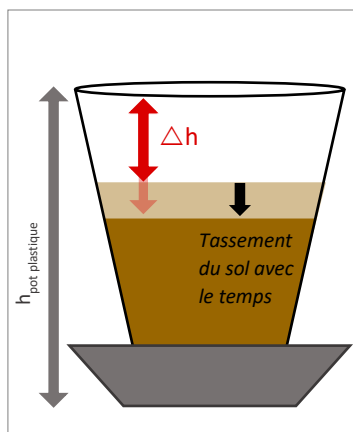


Figure 83 : Effet du tassement du sol survenu sur l'ensemble des pots au cours de la campagne

Initialement les pots ont été préparés sur la base d'une densité apparente de 1,2. La valeur initiale de Δh correspondant était de 1,8 cm. Les mesures quotidiennes de Δh ont commencé uniquement au 30^e jour, lorsque la variation du volume de sol a été constaté à l'œil nu, le suivi de ce paramètre n'ayant pas été préalablement planifié dans le dimensionnement initial de l'étude.

La mesure de Δh a ainsi permis de suivre l'évolution du volume total d'encombrement du sol, le pot plastique pouvant être associé à un cône tronqué (Figure 84) :

$$V_{TOT} = \frac{\pi}{3} \times (R_3^2 + R_2^2 + R_3 \times R_2) \times h$$

Alors que R_2 est fixe et correspond au fond du pot, R_3 et h ont évolué en fonction de la hauteur du tassement (Figure 84). La valeur réelle de h a été calculée en fonction de Δh (Figure 83 et Figure 84) selon la relation :

$$h = h_{pot} - \Delta h$$

Ainsi :

$$V_{TOT} = \frac{\pi}{3} \times (R_3^2 + R_2^2 + R_3 \times R_2) \times (h_{pot} - \Delta h) \quad (71)$$

Avec :

- $R_2 = 4,5$ cm
- $h_{pot} = 13$ cm

Le rayon R_3 , a pu être calculé selon le théorème de Thalès (Figure 84) :

$$\frac{R_3}{R_2} = \frac{AD}{AB}$$

$$R_3 = \frac{AD}{AB} \times R_2$$

$$R_3 = \frac{AB + h_{pot} - \Delta h}{AB} \times R_2$$

$$R_3 = R_2 \times \left(1 + \frac{h_{pot}}{AB} - \frac{\Delta h}{AB}\right)$$

Le segment AB peut être exprimé en fonction h, R₁ et R₂, selon la relation :

$$\frac{AF}{AB} = \frac{R_1}{R_2}$$

$$\frac{AB + h_{pot}}{AB} = \frac{R_1}{R_2}$$

$$1 + \frac{h_{pot}}{AB} = \frac{R_1}{R_2}$$

$$AB = \frac{h_{pot}}{\frac{R_1}{R_2} - 1}$$

Ainsi, l'expression de R₃ devient :

$$R_3 = R_2 \times \left[1 + \left(\frac{R_1}{R_2} - 1 \right) - \left(\frac{\Delta h}{h_{pot}} \times \frac{R_1}{R_2} - 1 \right) \right]$$

$$R_3 = R_2 \times \left(\frac{R_1}{R_2} - 1 \right) \times \left[\frac{1}{\left(\frac{R_1}{R_2} - 1 \right)} + 1 - \frac{\Delta h}{h_{pot}} \right]$$

$$R_3 = (R_1 - R_2) \times \left[\frac{1}{\left(\frac{R_1}{R_2} - 1 \right)} + 1 - \frac{\Delta h}{h_{pot}} \right] \quad (72)$$

Avec : R₁ = 5,4 cm, R₂ = 4,5 cm, h_{pot} = 13 cm

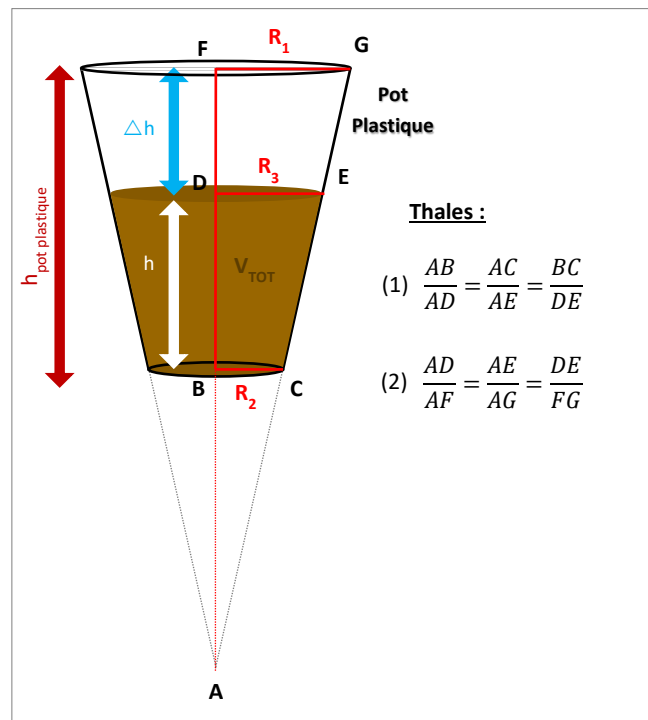


Figure 84 : Détermination du Volume Total de sol de chaque pot

Ainsi, pour chaque pot, l'évolution de la densité apparente du sol a pu être calculée par l'intermédiaire de l'équation 69. Pour tous les pots les mesures de ρ_{as} réalisées entre le 30^e jour et le 70^e jour sont stables et évoluent peu. La réelle évolution du paramètre s'est produite entre le 1^{er} et le 30^e jour (illustré sur la Figure 85). Comme aucune mesure de Δh n'a été faite sur les 30 premiers jours aucune valeur n'a pu être calculée pour ρ_{as} sur cette durée. Néanmoins, partant du principe que l'évolution du tassement du sol sur la période 1-30 jours suit un modèle linéaire, l'évolution de ρ_{as} pour chaque pot a pu être modélisée (Figure 85, Courbe Rouge). Un ρ_{as} moyen (sur l'ensemble de la campagne) a ensuite été déterminé pour chaque pot. La reconstruction des points manquants (selon un modèle linéaire) a permis de générer une modélisation simplifiée de la courbe (Figure 85, Courbe Verte). Ainsi le ρ_{as} moyen pondéré a pu être calculé selon la relation :

$$\rho_{as\ moyen} = \frac{15 \times \rho_{as(0)} + 55 \times \overline{\rho_{as(30-70)}}}{70} \quad (73)$$

Avec :

- $\rho_{as(0)} = \rho_{as}$ mesuré lors du premier jour de mesure
- $\overline{\rho_{as(30-70)}} = \rho_{as}$ moyen calculé à partir des mesures faites entre le jour 30 et le jour 70.

Le calcul des densités apparentes moyennes pondérées de l'ensemble des pots a été reporté en [ANNEXE 7](#).

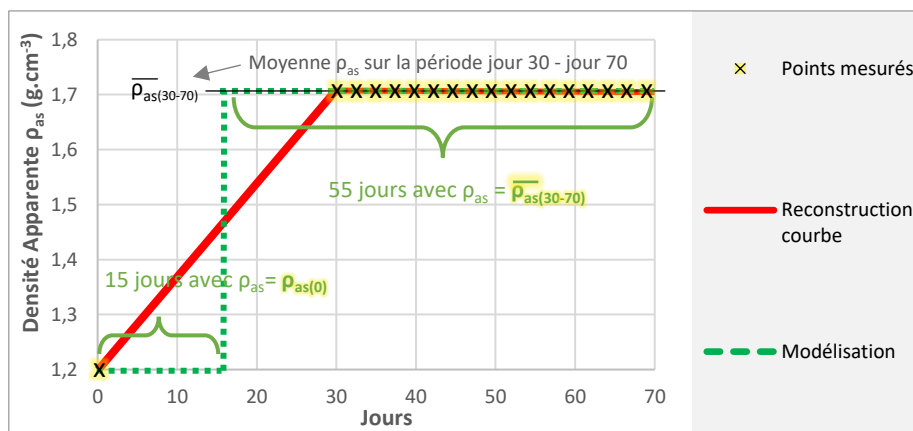


Figure 85 : Evolution de la densité apparente du sol pour le répliquât 1 de la modalité M1

3.9.3. La porosité du sol

Le sol est également caractérisé par sa porosité totale (P_{TOT}) exprimée en %. C'est un des premiers facteurs de fertilité des sols car elle favorise l'enracinement. La porosité totale (P_{TOT}) est calculée selon la relation :

$$P_{TOT} = \frac{V_{vide}}{V_{TOT}} \quad (74)$$

Avec :

- V_{TOT} = Volume total d'encombrement du sol (cm^3)
- V_{vide} = Volume des vides (cm^3)

La porosité Totale peut être exprimée en fonction de la densité apparente et de la densité réelle. Les équations 70 et 74 permettent d'écrire :

$$V_{vide} = V_{TOT} - V_{sol\ sec}$$

Ce qui donne :

$$P_{TOT} = \frac{V_{TOT} - V_{sol\ sec}}{V_{TOT}} = 1 - \frac{V_{sol\ sec}}{V_{TOT}}$$

Les équations 68 et 69 permettent d'écrire :

$$V_{TOT} = \frac{m_{sol\ sec}}{\rho_{as}}$$

$$V_{sol\ sec} = \frac{m_{sol\ sec}}{\rho_r}$$

Ainsi (Hao et al. 2008) :

$$P_{TOT} = 1 - \frac{\rho_{as}}{\rho_r} \quad (75)$$

Initialement, chaque pot a été préparé avec 1 000 g de sol sec dans un volume total de 833 cm³ afin d'atteindre une ρ_{as} de 1,2 Mg m⁻³. Ces conditions donnaient une porosité totale de 53% du volume total du sol. Ces valeurs ont ensuite évolué en raison du tassement du sol. La porosité totale a alors été recalculée pour l'ensemble des pots et pour chaque jour de mesure. Comme pour la densité apparente, une porosité totale moyenne pondérée a été déterminée pour chaque pot selon la relation :

$$P_{TOT\ moyen} = \frac{15 \times P_{TOT(0)} + 55 \times \overline{P_{TOT(30-70)}}}{70} \quad (76)$$

Avec :

- $P_{TOT(0)}$ = P_{TOT} mesuré lors du premier jour de mesure (%)
- $\overline{P_{TOT(30-70)}}$ = Moyenne des P_{TOT} mesurés entre le jour 30 et le jour 70 (%).

Le calcul des porosités totales moyennes des pots a été reporté en [ANNEXE 7](#).

3.9.4. Taux d'humidité massique réel (Soil Water Content)

Sur le même principe, le taux d'humidité massique réel moyen pour chaque pot (SWC_{moyen}) a été calculé. Alors que l'objectif de départ était de fixer un taux d'humidité du sol aux alentours de 20% pour les modalités humides ($M1$, $M3$, $M5$, $M7$ et $M9$) et de 10% pour les modalités sèches ($M2$, $M4$, $M6$, $M8$ et $M10$), le tassement important du sol a modifié de manière significative la densité et de fait le taux d'humidité massique réel (SWC pour soil water content) de chaque sol. Le volume d'eau, apportée quotidiennement, est devenu plus important que le volume des vides (V_{vide}) du sol provoquant une non absorption de ce dernier. Une certaine quantité d'eau s'est alors retrouvée stagnante à la surface du sol ou stockée dans la coupelle. La quantité d'eau non absorbée par le sol a été pesée à partir du 30^e jour et cela jusqu'au 70^e jour. Pour chaque pot, la quantité d'eau présente dans le sol a été recalculée quotidiennement afin de distinguer l'eau absorbée et l'eau non absorbée.

La masse totale d'un pot (m_{TOT}) est définie par :

$$m_{TOT} = m_{Tare} + m_{sol\ sec} + m_{eau} \quad (77)$$

Avec :

- m_{TOT} = Masse totale d'un pot mesurée sur une balance (g)
- m_{Tare} = Masse d'un pot vide (g), comprenant : Pot plastique, Coupelle, bouchon en plastique pour fermer le puits de mesure entre deux séries de mesures, et rhizon. Dans cette campagne $m_{Tare} = 60g$
- $m_{sol\ sec}$ = Masse de sol sec (g) (soit 1 000 g par pot dans cette campagne)
- m_{eau} = Masse d'eau présente dans le pot (g)

La masse d'eau présente dans le pot peut être divisée en deux catégories : l'eau absorbée par le sol ($m_{eau\ réel}$) et l'eau non absorbée par le sol, à l'extérieur du sol ($m_{eau\ extérieur}$) :

$$m_{eau} = m_{eau\ réel} + m_{eau\ extérieur}$$

Pour chaque mesure effectuée, la masse d'eau réelle présente dans le sol est donnée par l'équation finale :

$$m_{eau\ réel} = m_{TOT} - m_{Tare} - m_{sol\ sec} - m_{eau\ extérieur} \quad (78)$$

Le taux d'humidité massique réel (SWC) peut se déduire de la relation (Carter and Gregorich 2008) :

$$SWC = \frac{m_{eau\ réel}}{m_{sol\ sec}} \quad (79)$$

Avec : $m_{sol\ sec} = 1\ 000\ g$

Une autre dynamique évoluant à une échelle de temps plus courts, sur des cycles de 24h, doit cependant être intégrée au calcul du taux d'humidité massique moyen (SWC_{moyen}), celle de la variation du taux d'humidité entre deux arrosages. En effet la mesure de la masse des pots a été réalisée tous les jours juste avant chaque arrosage. En l'état cette mesure seule représente le taux d'humidité minimum de chaque pot. Il est alors important de tenir compte de l'apport d'eau effectué chaque jour avec l'arrosage. En partant du principe que la variation du taux d'humidité du sol suit une tendance linéaire (Figure 86, courbe bleue) il est possible de calculer une moyenne du taux d'humidité pour chaque jour, basée sur la valeur moyenne entre la mesure du taux d'humidité faite avant et après arrosage (Figure 86).

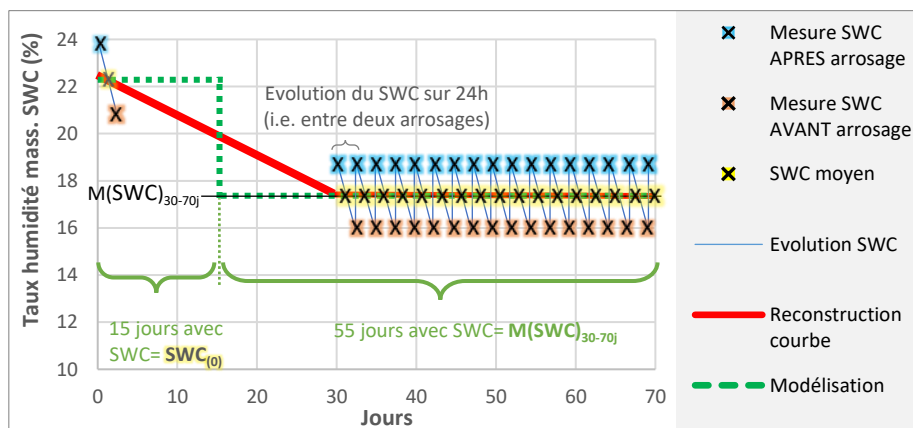


Figure 86 : Evolution de la densité apparente du sol pour le réplica 1 de la modalité M1

Le taux d'humidité réel avant arrosage a été calculé selon l'équation 79. Le taux d'humidité réel après arrosage pour les modalités humides non étuvées, a quant à lui été obtenu à partir de l'équation 80 (Carter and Gregorich 2008):

$$SWC = \frac{\theta}{\rho_{as}} = \frac{P_{TOT}}{\rho_{as}} \quad (80)$$

Avec :

- θ = Le taux d'humidité volumique (%)
- $\theta = P_{TOT}$ pour les modalités humides non étuvées M1, M3 et M5, de par leur saturation totale en eau.

Le calcul des taux d'humidité massiques et volumiques moyens de l'ensemble des pots a été reporté en [ANNEXE 7](#).

3.9.5. Part de la porosité accessible à l'eau (WFPS) ou à l'air (AFPS)

Le WFPS pour « Water Filled Pore Space », permet de rendre compte du pourcentage de volume poral d'un sol occupé par de l'eau, à un taux d'humidité donné. Le WFPS est défini par la relation (Franzluebbers 1999) :

$$WFPS = \frac{\theta}{P_{TOT}} \quad (81)$$

Avec :

- θ = Le taux d'humidité volumique (%)
- P_{TOT} = La porosité totale (%)

Les équations 75 et 80 permettent de réécrire la précédente relation sous la forme (Franzluebbers 1999) :

$$WFPS = \frac{SWC \times \rho_{as}}{1 - \frac{\rho_{as}}{\rho_r}} \quad (82)$$

A l'inverse, l'AFPS pour « Air Filled Pore Space » est défini comme la fraction du volume poral occupée par de l'air, à un taux d'humidité donné. AFPS et WFPS sont reliés par la relation (Haruna and Nkongolo 2013) :

$$AFPS = 1 - WFPS \quad (83)$$

Pour l'ensemble des pots et pour chaque jour de mesure l'AFPS et le WFPS ont été calculés. Comme pour les précédents paramètres un AFPS et un WFPS moyens, sur l'ensemble de la campagne, ont été déterminés pour chaque pot ([ANNEXE 7](#)).

3.10. Analyse des données

L'analyse des données a été réalisée sous MICROSOFT EXCEL 2016.

Des scripts ont été écrits en langage de programmation VBA pour l'analyse de données en masse et réaliser la construction de graphiques.

Les corrélations et régressions linéaires ont été réalisées à l'aide du logiciel XLSTAT®. Enfin, tous les tests statistiques (Tests de Fisher) ont été réalisés avec un intervalle de confiance à 95%.

L'analyse des scans des racines a été réalisée à l'aide du logiciel Winrhizo (Regent Instruments Inc. 1996). Ce dernier a permis de mesurer la longueur des racines ainsi que la surface totale du système racinaire de chaque plante.

Les diagrammes de Pourbaix (Diagrammes Eh-pH) de chaque élément (N, Fe, Mn et S) ont été réalisés avec le logiciel MEDUSA (Puigdomenech 2009). Les algorithmes de calcul des domaines de prédominance utilisés par le logiciel sont SOLGASWATER (Eriksson 1979) et HALTAFALL (Ingri et al. 1967).

CHAPITRE 4

Le couple Eh/pH du sol et la croissance du blé et du tournesol

4.1. Résultats Agronomiques Généraux

Pour rappel, la campagne réalisée a été conduite en conditions contrôlées, pour évaluer l'impact du pH et du Eh du sol sur la croissance du tournesol (NK KONDI, Syngenta) et du blé (MIRADOUX, Arvalis), dans deux conditions d'humidité contrastées. Un sol avec une teneur en humidité du sol de 10% en masse simulait les conditions estivales sèches tandis que des conditions d'humidité du sol de 20% en masse simulaient les conditions hivernales humides. Les conditions expérimentales ont été décrites dans le [Chapitre 3 \(partie 3.2 - p151\)](#), seules les modalités sont à nouveau explicitées ici, afin de faciliter la lecture des résultats.

Au total, dix traitements ont été préparés (Tableau 19), avec trois scénarios de culture (blé, tournesol, aucun), deux niveaux d'humidité massique du sol (10% et 20%), et deux traitements préalables du sol (Étuvé et Non Étuvé). Pour la suite seuls les indicatifs des modalités (*M1, M2, M3...*) sont utilisés pour désigner chaque traitement, en conservant le code couleur utilisé dans le Tableau 19. Tous les pots ont été arrosés quotidiennement.

Tableau 19 : Les dix modalités de la campagne

Modalité	Culture
<i>M1</i>	Sol non étuvé humide sans plante
<i>M2</i>	Sol non étuvé sec sans plante
<i>M3</i>	Sol non étuvé humide avec tournesol
<i>M4</i>	Sol non étuvé sec avec tournesol
<i>M5</i>	Sol non étuvé humide avec blé
<i>M6</i>	Sol non étuvé sec avec blé
<i>M7</i>	Sol étuvé humide sans plante
<i>M8</i>	Sol étuvé sec sans plante
<i>M9</i>	Sol étuvé humide avec tournesol
<i>M10</i>	Sol étuvé sec avec tournesol

4.1.1. Le sol

Le sol a grandement évolué sur les 70 jours de la campagne. Les modalités humides non étuvées (*M1, M3, M5*) ont rapidement évolué d'un état de sol humide vers un état de sol inondé. Comme décrit précédemment, ce changement d'état a mis en avant le tassement du sol, paramètre non pris en compte dans le dimensionnement initial de la campagne. Ce phénomène a été constaté de façon plus ou moins marquée sur l'ensemble des modalités. La mesure quotidienne du Eh et du pH en enfouissant deux électrodes dans un sol préalablement tamisé à 5 mm a fait travailler le sol et a engendré un léger tassement, réduisant de fait sa porosité.

4.1.1.1. Arrosage du sol

L'arrosage du sol a également eu un impact important sur le tassement du sol, surtout pour les modalités humides. L'évaporation de l'eau de l'ensemble des pots a été relativement marquée dans le phytotron. Bien qu'un système de couvercle ait été mis en place pour couvrir

les pots entre les séries de mesures et minimiser l'évaporation de l'eau (Figure 87), la perte d'eau est restée trop importante au cours du temps. Un arrosage quotidien des pots a alors été nécessaire pour maintenir un taux d'humidité constant.

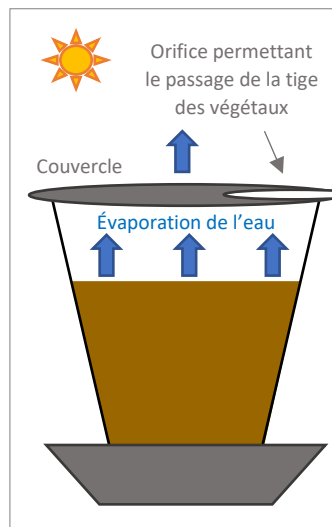


Figure 87 : Mise en place d'un système de couvercle pour atténuer la perte d'eau quotidienne par évaporation.

Lors d'une précédente campagne une tentative d'arrosage ascendant, par la coupelle, avait été réalisée. L'objectif était d'arroser le sol tout en minimisant le plus possible l'impact du poids de l'eau sur la structure du sol. Néanmoins cette technique d'arrosage, par remontée capillaire de l'eau, n'avait pas été concluante en raison de l'apparition de gradients d'humidité trop marqués entre le haut et le bas du pot (Figure 88a). Dans cette campagne, un arrosage par le haut a été mis en place. L'objectif était d'arroser le sol, avec une intensité pluviométrique la moins agressive possible afin d'éviter tout tassement dû au poids de l'eau apportée. Pour cela un système d'arrosage au goutte à goutte a été conçu (Figure 88b) et fabriqué.

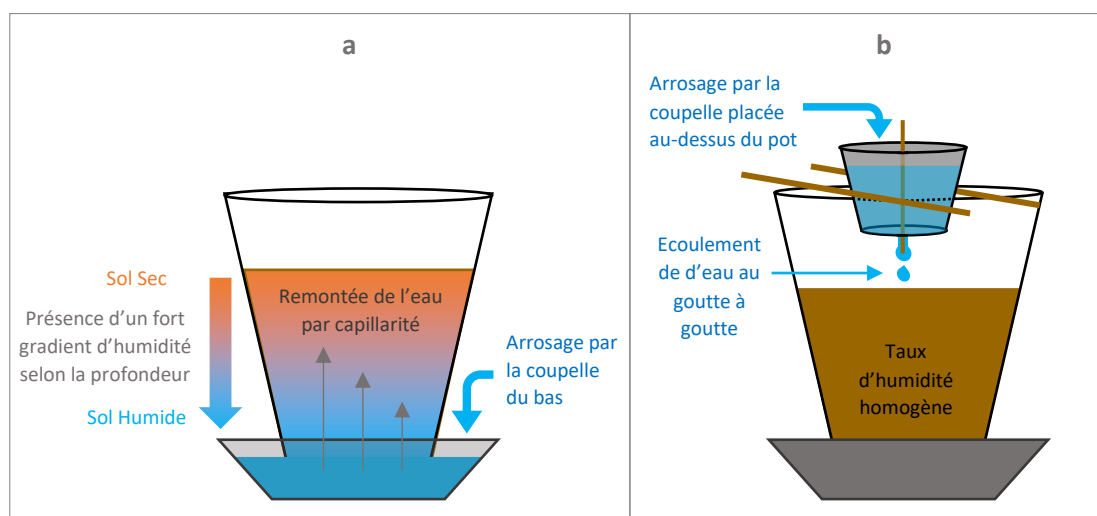


Figure 88 : Mise en place de deux systèmes d'arrosage : (a) Arrosage par le bas (b) Arrosage au goutte à goutte par le haut via une coupelle d'arrosage

Néanmoins, ces précautions ne se sont avérées efficaces que sur la première partie de la campagne. Pour les modalités non étuvées les plus humides (M1, M3 et M5), le fort taux d'humidité et le travail quotidien du sol (avec les électrodes principalement) ont amorcé très tôt (aux alentours du 10^e jour) le tassement du sol. Bien qu'apportée par goutte à goutte, l'eau d'arrosage est devenue trop importante au regard du volume de sol (diminué par le tassement). Elle s'est alors accumulée à la surface du sol et a engendré l'évolution de l'état du sol passant d'un état humide à un état inondé. Les taux d'humidité visés pour les modalités sèches étaient de 10% en masse et de 20% en masse pour les modalités humides. Cependant, selon les modalités et les répétitions, le tassement a généré de la variabilité dans les taux d'humidité du sol. Le tassement du sol a impacté le volume total d'encombrement de sol et de fait le taux d'humidité volumique, tandis que les quantités d'eau s'accumulent à la surface du sol ainsi que dans la coupelle ont dû être déduites de la quantité d'eau considérée dans la détermination du taux d'humidité. L'eau drainée dans la coupelle a été réutilisée pour l'arrosage du jour suivant de manière à éviter toute exportation par drainage.

Ainsi, selon les modalités et les répétitions, le tassement a généré de la variabilité dans les taux d'humidité du sol correspondant à des volumes de sol et des volumes d'eau en excès variables (dans la coupelle ou surnageant à la surface du pot). Dans la partie suivante l'évolution du tassement du sol en fonction des modalités sera décrite.

4.1.1.2. Tassement du sol

Comme abordé au [Chapitre 3 \(partie 3.9.2 - p169\)](#), le suivi du tassement du sol a été réalisé par la mesure quotidienne de l'écart (en cm) entre la hauteur du sol et la hauteur du pot plastique (Δh) (Figure 89). Initialement les pots ont été préparés sur la base d'une densité apparente de 1,2. La valeur initiale de Δh correspondant était de 1,8 cm. Les mesures quotidiennes de Δh ont commencé uniquement au 30^e jour, lorsque la variation du volume de sol a été constatée à l'œil nu, le suivi de ce paramètre n'ayant pas été préalablement planifié dans le dimensionnement initial de l'étude.

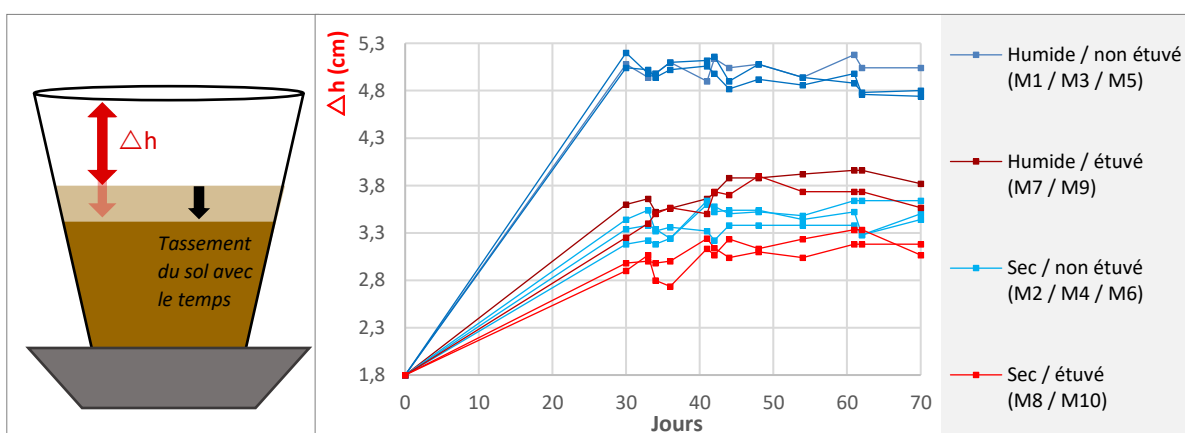


Figure 89 : Suivi du tassement du sol pour chaque modalité au cours de la campagne :

M1 (non étuvé humide sans plante), **M2** (non étuvé sec sans plante), **M3** (non étuvé humide avec tournesol), **M4** (non étuvé sec avec tournesol), **M5** (non étuvé humide avec blé), **M6** (non étuvé sec avec blé), **M7** (étuvé humide sans plante), **M8** (étuvé sec sans plante), **M9** (étuvé humide avec tournesol), **M10** (étuvé sec avec tournesol)

Les 10 modalités se répartissent en quatre populations selon le traitement préalable du sol (étuvé ou non) et le taux d'humidité (Humide ou sec) (Figure 89).

Les modalités de sol humide non étuvé (*M1*, *M3* et *M5*) sont celles qui ont connu le tassement le plus important, environ 3,2 cm dès le 30^e jour. L'enfoncement des électrodes dans le sol a provoqué un léger tassement de celui-ci. Le sol n'étant plus en mesure de contenir toute la quantité d'eau dans ses pores cette dernière s'est accumulée à la surface du sol et son poids a alors exercé une pression sur ce dernier accélérant ainsi son tassement.

Les modalités de sol non étuvé sec (*M2*, *M4* et *M6*) ont connu un tassement du sol de 1,7 cm nettement moins important que les modalités humides (*M1*, *M3* et *M5*). Le travail du sol a certes engendré un tassement de ce dernier au cours de la campagne mais à aucun moment ces sols ne se sont retrouvés en situation de sol inondé, du fait d'une moindre quantité d'eau apportée quotidiennement.

Bien que leur taux d'humidité soit maintenu à 20%, les modalités étuvées humides (*M7* et *M9*) n'ont pas connu un tassement aussi important que leurs équivalentes en sol non étuvé. En fin de campagne ce tassement est de 2 cm pour les modalités *M7* et *M9*. Il est plus proche de celui du sol non étuvé sec (*M2*, *M4* et *M6*) que de celui des modalités non étuvées humides. Enfin, la dernière population comprenant les modalités étuvées sèches (*M8* et *M10*) sont celles qui se sont le moins tassées (environ 1,4 cm).

L'étuvage du sol a ainsi eu un impact important sur le phénomène de tassement du sol. En effet, quel que soit le taux d'humidité retenu, les modalités étuvées ont connu un tassement moins important que leurs modalités correspondantes en sol non étuvé.

L'impact de ce tassement sur le taux d'humidité massique doit être pris en compte. Il est cependant nécessaire de connaître au préalable l'évolution de la densité apparente ainsi que celle de la porosité du sol afin de pouvoir calculer le taux d'humidité massique réel pour chaque modalité tout au long de la campagne.

4.1.1.3. Evolution de la densité apparente et de la teneur en matière organique du sol au cours de la campagne

La densité réelle ρ_r , qui exclut la porosité du sol et tient uniquement compte des particules constituantes du sol, a été déterminé pour les deux modalités de sols générés pour la campagne : le sol non étuvé et le sol étuvé (Tableau 20) (*Chapitre 3 partie 3.9.1* - p169).

L'étuvage du sol a provoqué une perte de 13% de carbone organique et de 8% d'azote total (Tableau 20). Compte tenu de cette légère perte en matière organique du sol, le passage à l'étuve a par conséquent provoqué une très légère augmentation de masse volumique des particules (Tableau 20). La densité réelle ρ_r est ainsi plus élevée dans le sol étuvé en raison de la perte de composés organiques générée par l'étuve, la partie minérale des particules de sol ayant une densité environ 2 fois plus forte que la partie organique. Cette perte est moins importante concernant l'azote, ce qui par conséquent maintient le ratio C/N à une valeur quasi stable (Tableau 20).

Tableau 20 : Effet de l'étuvage sur la matière organique et la densité des particules de sol

	ρ_r (g.cm ⁻³)	Carbone Organique (%)	Matière Organique (%)	Azote Total (%)	Rapport C/N
Sol non étuvé	2,55	1,143 ± 0,080	1,971 ± 0,137	0,113 ± 0,012	10,163 ± 0,388
Sol étuvé	2,57	0,997 ± 0,067	1,719 ± 0,116	0,104 ± 0,012	9,665 ± 0,779

La densité apparente (ρ_{as} , également nommée BD pour « Bulk Density »), qui caractérise le sol dans son ensemble en intégrant solides et vides, a été calculée pour chaque pot selon une moyenne pondérée $\rho_{as\ moy\ en}$ (Chapitre 3 partie 3.9.2 - p169 et Figure 90). Pour rappel la densité apparente, dépendante du Volume Total d'encombrement (V_{TOT}), n'est pas restée fixe tout au long de la campagne comme la densité réelle mais a évolué en raison de la diminution de V_{TOT} de par le tassement du sol. Initialement, chaque pot a été préparé avec 1 000 g de sol sec dans un volume total de 833 cm³ afin d'atteindre une ρ_{as} de 1,2 Mg m⁻³. Tout au long de l'expérience, la mesure de Δh a permis de suivre l'évolution des densité apparentes et de la porosité du sol (Chapitre 3 partie 3.9.2 - p169).

La densité apparente moyenne ($\rho_{as\ moy\ en}$) définie pour chaque modalité (Figure 90) suit les principales conclusions faites par l'analyse du tassement des sols (Figure 89). Ainsi les modalités humides non étuvées (M1, M3 et M5) ont une densité apparente de 1,6 en moyenne alors que toutes les autres modalités ont une densité apparente située aux alentours de 1,4 (Figure 90). La densité apparente initiale des pots était de 1,2. Comme attendu, plus le tassement du sol est important, plus la densité moyenne apparente est grande.

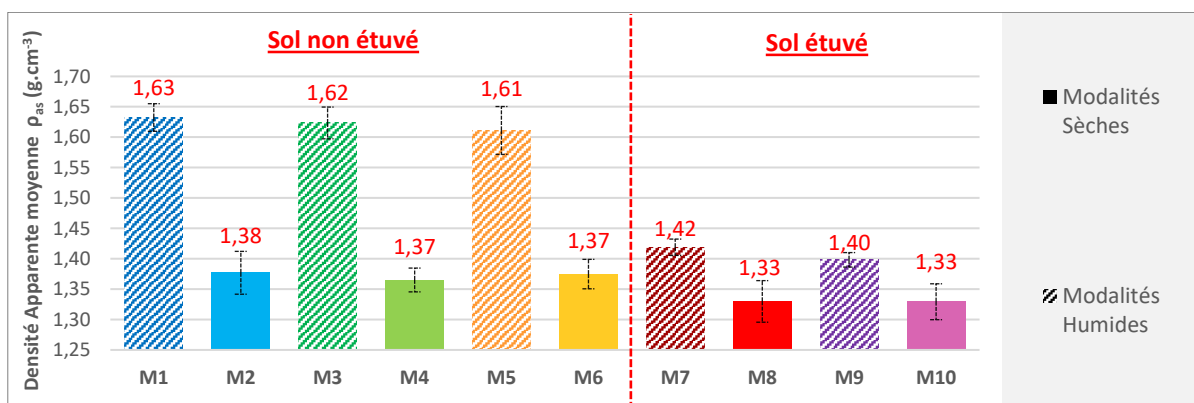


Figure 90 : Densités apparentes moyennes des sols de chaque modalité, déterminées sur l'ensemble de la campagne

4.1.1.4. Evolution de la porosité du sol au cours de la campagne

Le sol est également caractérisé par sa porosité totale (P_{TOT}) exprimée en %. C'est un des premiers facteurs de fertilité des sols car elle favorise l'enracinement. Comme pour la densité apparente (ρ_{as}), une porosité totale moyenne ($P_{TOT\ moy\ en}$) a été calculée pour chaque pot (Chapitre 3 partie 3.9.3 - p172 et Figure 91).

Ainsi pour des sols secs non étuvés (M2, M4 et M6), la porosité est de 53% en début de campagne et chute à 45% dès le 30^e jour (Chapitre 3 partie 3.9.3 - p172 et ANNEXE 7), la densité apparente (ρ_{as}) ayant quant à elle augmenté de 1,2 à 1,4 g/cm³ dans le même temps.

La porosité moyenne de ces modalités déterminée sur l'ensemble de la durée de la campagne est de 46% (pour une densité de 1,37 g/cm³) (Figure 90). Cette faible variation de la porosité ou de la densité apparente, est associée à l'impact journalier lors de l'enfoncement des électrodes Eh et pH dans le sol. Le tassement du sol se traduit donc par un compactage de ce dernier et par la diminution des pores.

Pour les modalités des sols humides non étuvés (*M1*, *M3* et *M5*), la porosité est de 53% en début de campagne et chute à 33% dès le 30^e jour (*Chapitre 3 partie 3.9.3 - p172* et *ANNEXE 7*), la densité ayant quant à elle augmentée de 1,2 à 1,7 g/cm³ dans le même temps. La densité moyenne de ces modalités déterminée sur l'ensemble de la durée de la campagne est alors de 1,6 ce qui équivaut à une porosité de 37%, soit 9% de moins que la porosité des modalités sèches (Figure 90 et Figure 91).

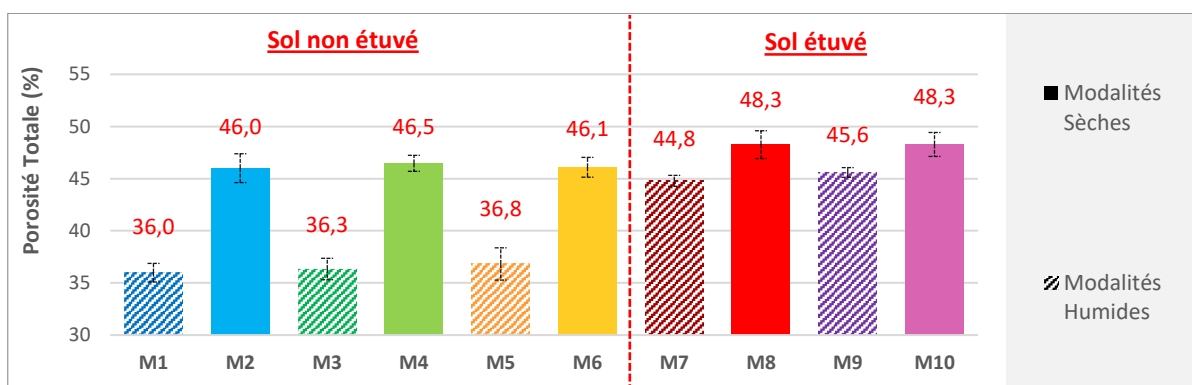


Figure 91 : Porosités Totales moyennes des sols de chaque modalité, déterminées sur l'ensemble de la campagne

Toutes les modalités de sol étuvé (*M7*, *M8*, *M9* et *M10*) ont une porosité pratiquement identique (45% pour le sol étuvé humide et 48% pour le sol étuvé sec). De même la densité moyenne apparente est très proche (1,41 g/cm³ pour le sol étuvé humide et 1,33 g/cm³ pour le sol étuvé sec). Le taux d'humidité des sols étuvés a très peu d'influence sur la porosité moyenne et la densité moyenne apparente. De plus, ils ont les mêmes caractéristiques que les sols secs non étuvés (*M2*, *M4* et *M6*). Le fait d'étuver le sol a modifié les caractéristiques physiques de ce dernier ainsi que son comportement vis-à-vis du taux d'humidité.

4.1.1.5. Taux d'humidité massique réel (SWC pour soil water content)

Le tassement important du sol des modalités humides non étuvées (*M1*, *M3* et *M5*) a modifié de manière significative la densité et de fait la porosité de ce dernier. Le volume d'eau, apportée quotidiennement, est devenu plus important que le volume des vides (V_{vide}) du sol provoquant une non absorption de cette dernière. Une fraction de l'eau apportée s'est alors retrouvée stagnante à la surface du sol ou stockée dans la coupelle. Le taux d'humidité massique réel moyen de chaque pot (SWC_{moyen}) a alors dû être re-calculé (*Chapitre 3 partie 3.9.4 - p173* et Figure 92).

Les taux d'humidités massiques moyens réels des modalités humides non étuvées est d'environ 18% (Figure 92). Les modalités équivalentes étuvées ont quant à elles un taux d'humidité plus élevée, d'environ 21%.

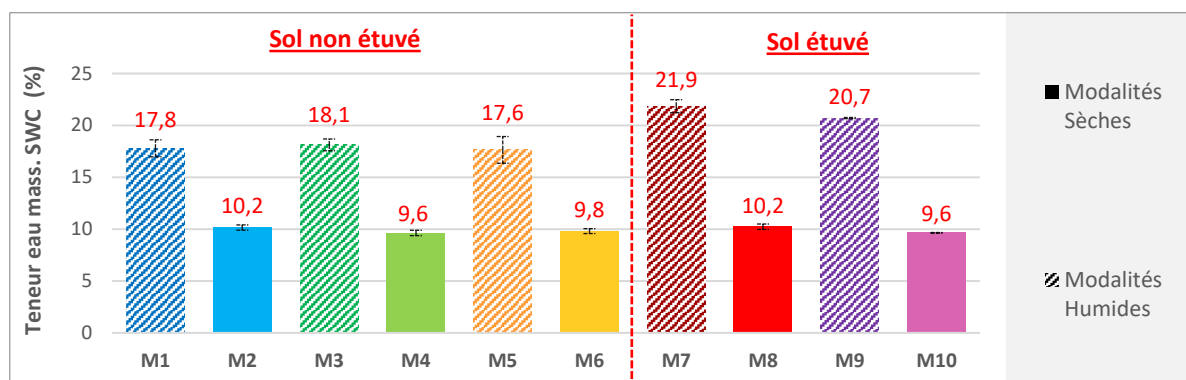


Figure 92 : Taux d'humidités massiques moyens (SWC) des sols de chaque modalité, déterminés sur l'ensemble de la campagne

Ceci semble en contradiction avec l'état visuel des pots (Figure 93) qui montre un sol saturé en eau pour la modalité M1 (non étuvé humide) et un sol humide pour la modalité M7 (étuvé humide). Dans la partie précédente, il a été mis en évidence que le sol étuvé humide, ayant subi un plus faible tassement au cours du temps, avait une porosité totale moyenne de 45% bien supérieure à celle d'un sol humide non étuvé (37%) (Figure 91). Ce plus grand espace poral permet une absorption plus importante de l'eau ajoutée.

Toutes les modalités sèches ont un taux d'humidité moyen identique égal à 10% alors que leur porosité totale moyenne est de 46%. Dans ce cas, tout le volume poral n'est pas occupé par l'eau, puisque ces sols peuvent au moins accepter une teneur massique de 21% pour la modalité étuvée (Figure 92 et Figure 93). Les pores vides sont alors occupés par l'air, ce qui permet une circulation de l'oxygène, ces sols sont donc plus aérés.



Figure 93 : Etat visuel de divers sols en fin de campagne : M1 (non étuvé humide), M2 (non étuvé sec), M7 (étuvé humide), M8 (étuvé sec)

Afin d'évaluer l'impact de l'étuvage du sol sur la stabilité structurale, des mesures ont été réalisées, selon la méthode de Le BISSONNAIS (Bissonnais 1995), décrite dans la norme ISO NF X31-515. Ces analyses menées sur des échantillons de sols non étuvés et étuvés n'ont malheureusement pas pu être faites immédiatement après le passage à l'étuve du sol. Elles ont été réalisées sur des échantillons de sols récoltés en fin de campagne (après 70 jours d'expérimentation) et séchés à l'air libre. Le séchage a généré la reprise en masse du sol des

modalités non étuvées humides (*M1*, *M3* et *M5*) qui s’était tassé au cours de la campagne et qui était entièrement saturé en eau, générant alors de nouveaux gros agrégats très résistants qui ont faussé les résultats d’analyses. Reportés en [ANNEXE 8](#), ces résultats n’ont pas permis de mettre en évidence le gain de stabilité structurale des sols après étuvage, pourtant très clairement visible à l’œil nu (Figure 93). Afin de pousser plus amplement les analyses et conforter les premières conclusions il serait pertinent de refaire les analyses de stabilité structurale mais cette fois-ci sur des échantillons de sols fraîchement préparés avant réalisation de la campagne de mesure. Cependant par manque de temps ces analyses n’ont pu être réalisées. Dans leur étude Giovannini et Lucchesi (1997) ont néanmoins également observé une augmentation de la stabilité des agrégats du sol après avoir chauffé ce dernier à environ 150°C.

Dans la partie suivante la détermination de l’espace poral occupé par l’air et celui occupé par l’eau ainsi que leur évolution dans le temps en fonction des modalités est réalisée.

4.1.1.6. Part de la porosité accessible à l’eau (WFPS)

La diffusion de l’oxygène est plus lente dans l’eau que dans l’air. Considérant que seule la fraction des pores du sol vide d’eau peut apporter de l’oxygène au sol, la connaissance du pourcentage des pores remplis d’eau (WFPS, [Chapitre 3 partie 3.9.5 - p175](#)) et celui des pores remplis d’air (AFPS) peut être pertinents pour expliquer l’évolution des conditions d’oxydoréduction dans le sol.

Les modalités non étuvées sèches (*M4* et *M6*) et étuvées humides (*M9*) et sèches (*M10*) contenant des cultures ont un taux d’humidité et de fait des WFPS légèrement inférieurs à ceux des modalités équivalentes sans culture (*M2* vs *M4* et *M6* ; *M7* vs *M9* ; *M8* vs *M10*) (Figure 92 et Figure 94). Ce WFPS légèrement plus faible résulte de l’impact des cultures. Le blé et le tournesol prélevant de l’eau, vident les pores du sol qui se remplissent d’air. Les quantités d’eau journalières prélevées par les cultures, surtout en fin de campagne, ne sont pas négligeables par rapport à la quantité d’eau présente dans le sol, ce qui n’est pas le cas des modalités humides non étuvées (*M1* vs *M3*), où la quantité d’eau présente dans le sol est nettement supérieure à la quantité d’eau prélevée chaque jour par les cultures.

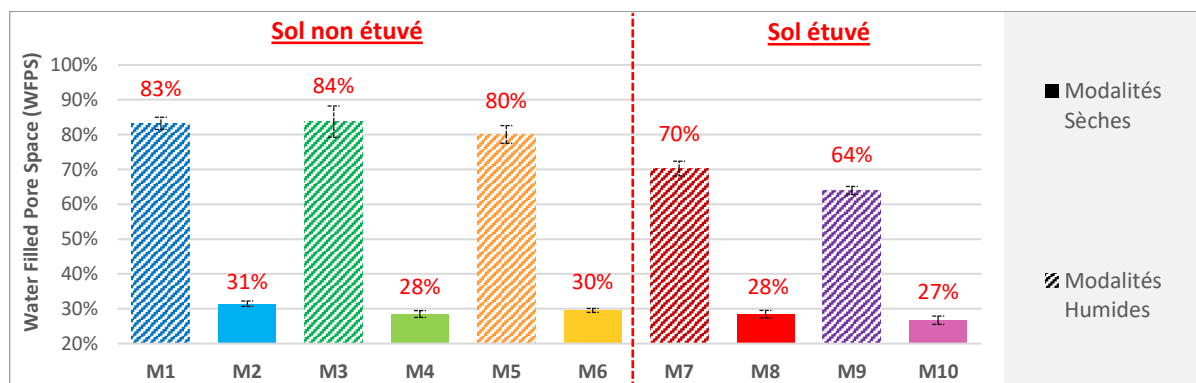


Figure 94 : WFPS moyens des sols de chaque modalité, déterminés sur l’ensemble de la campagne

La précédente observation est la plus marquée pour la modalité *M9*. L'écart du WFPS entre la modalité *M9* et la modalité *M7* est significatif et est de 6% (Figure 94). Comme cela sera vu dans la prochaine partie (*partie 4.1.2 - p189*), le tournesol de la modalité *M9* est celui qui a eu le développement le plus important. Aussi son système racinaire est omniprésent dans tout l'espace du pot. Sa grande taille et ses forts besoins en eau l'ont amené à prélever des grandes quantités d'eau, engendrant un assèchement marqué du sol, et ce, même avec une fréquence d'arrosage de 24h. Les tournesols de la modalité *M3* qui n'ont pas eu la même croissance et n'ont pas eu un tel impact sur le taux d'humidité du sol. Leur besoin en eau est alors moindre, et de ce fait, négligeable au regard de la quantité d'eau présente dans ces sols.

Si le fait que toutes les modalités n'ont pas le même aspect en fin de campagne puisse être expliqué en partie par le tassement du sol, il a été mis en évidence que le sol étuvé et le sol non étuvé n'avaient pas visuellement la même texture. Il est alors pertinent de se questionner sur l'impact du passage à l'étude du sol sur sa texture. Ce point est traité dans la partie suivante.

4.1.1.7. Texture du sol et capacité d'échange cationique (CEC)

Une analyse de la texture du sol a été réalisée afin d'expliquer la différence de tassement du sol obtenue entre le sol étuvé et le sol non étuvé. Pour cela une analyse granulométrique standard a été effectuée, selon le protocole décrit dans le *Chapitre 3 (partie 3.7.3 - p168)*, sur trois échantillons de sol non étuvés ainsi que trois échantillons de sols étuvés, tous récoltés en fin de campagne. Les proportions des classes de particules ont ainsi été déterminées pour les argiles, les limons et les sables (Figure 95).

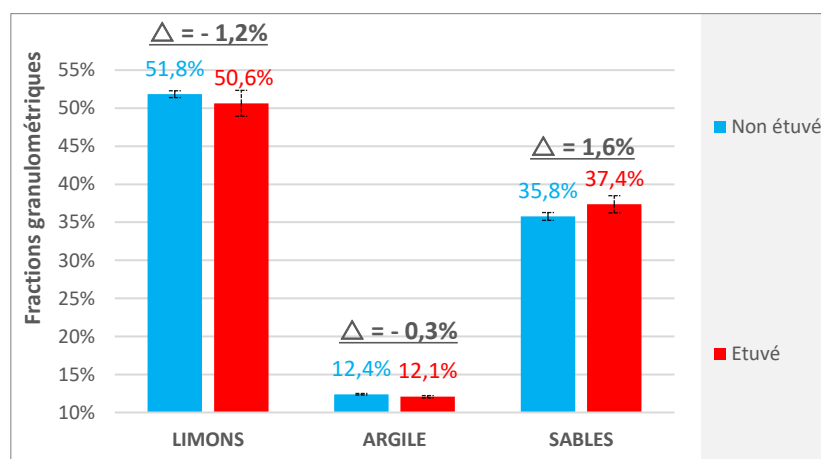


Figure 95 : Les 3 Fractions granulométriques du sol étuvé et du sol non étuvé

Les résultats obtenus ont été reportés, pour chaque sol, sur un Triangle des textures de type triangle de l'Aisne n°2 (15 classes) (Jamagne 1967; de Forges et al. 2008) (Figure 96).

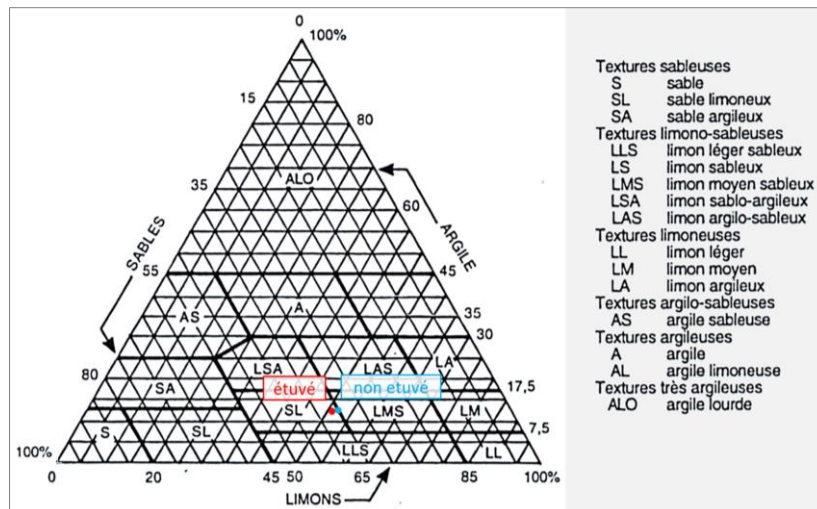


Figure 96 : Sol non étuvé et sol étuvé reportés sur un triangle des textures de type triangle de l'Aisne n°2 (15 classes) (Jamagne 1967)

Même si les écarts sont faibles, ils sont significatifs, et ils mettent ainsi en évidence l'impact de l'étuvé sur la texture du sol : cette dernière est devenue légèrement plus sableuse et moins limoneuse. L'étuvage du sol a ainsi généré la formation de pseudo-sables, ou de petits agrégats résistants (Fauck 1972), expliquant la différence de texture constatée visuellement en surface (Figure 93) et le tassement du sol nettement moins important que celui observé sur les modalités non étuvées (Figure 89). Des résultats similaires ont été mis en évidence dans le cas de la stérilisation de sol par autoclave (Lees et al. 2018). Badía et Martí (2003) ont également constaté la production de pseudo-sables lorsqu'un sol est chauffé à plus de 100°C.

Un autre paramètre important a été d'évaluer l'impact du passage à l'étuvé du sol sur la capacité d'échange cationique (CEC) de ce dernier. La mesure de la capacité d'échange cationique, présentée au [Chapitre 3 \(partie 3.7.3 - p168\)](#), a ainsi été mesurée sur 6 échantillons de sols non étuvés et 6 échantillons de sols étuvés selon la méthode Metson (Metson et al. 1956), décrit dans la norme ISO NF X31-130. Les résultats obtenus montrent que le passage à l'étuvé a abaissé significativement la capacité d'échange cationique du sol, même si cette baisse reste modérée ($\Delta = 0,36$ cmol+/kg) (Figure 97). Plusieurs auteurs ont également reporté les mêmes observations pour des stérilisations de sols réalisées par autoclave (Razavi Darbar and Lakzian 2007; Araya et al. 2016).

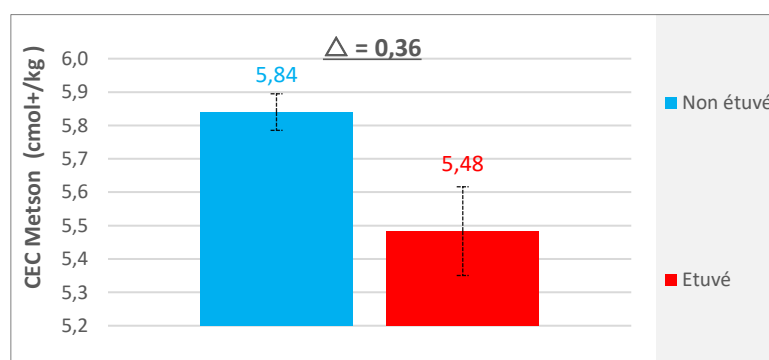


Figure 97 : La capacité d'échange cationique (CEC) du sol étuvé et du sol non étuvé

Les valeurs de CEC obtenues pour le sol non étuvé (autour de 5,5 - 6 cmol+/kg) sont les mêmes que celles mesurées par Gavalda (2005) sur les mêmes parcelles et qui étaient de 6 cmol+/kg. Cette faible valeur de la CEC est une valeur typique des sols à dominante sableuse, ayant une faible teneur en matière organique ainsi qu'une faible capacité de rétention d'eau (Tableau 21) (Munroe 2016). La légère perte de matière organique, à la suite de l'étuvage du sol (Tableau 20) a très probablement contribué à cette diminution de la capacité d'échange cationique (CEC) du sol.

Tableau 21 : CEC typiques des textures de sol et de la matière organique (Munroe 2016)

Matière	CEC (cmol/kg)
Sol sableux	2-10
Sol loameux	7-25
Sol argileux	20-40
Matière Organique	200-400

4.1.2. Croissance du tournesol

La croissance du tournesol a été très largement inégale selon les modalités (Figure 98, Figure 99 et Figure 100). Les tournesols semés dans le sol étuvé et humide (*M9*) ont connu la croissance et le développement les plus importants. Par opposition les tournesols ayant poussés dans le sol non étuvé et humide (*M3*) étaient en fin de campagne les moins développés (Figure 98).



Figure 98 : Des tournesols représentatifs de chaque modalité, en fin de campagne (jour 70) : *M3* (non étuvé humide), *M4* (non étuvé sec), *M9* (étuvé humide) et *M10* (étuvé sec)





















Jour 19	 Stade B1/B2	 Stade B1/B2	 Stade B1/B2	 Stade B1/B2
Jour 27		 Stade B3/B4	 Stade B3/B4	 Stade B3/B4
Jour 34	 Stade B3/B4		 Stade B7/B8	
Jour 44		 Stade B5/B6	 Stade B11/B12	 Stade B7/B8
Jour 57	 Stade B5/B6	 Stade B7/B8	 Stade E2	 Stade E2
	M3	M4	M9	M10

Figure 99 : Suivi du développement de tournesols représentatifs de chaque modalité, au cours de la campagne (jour 70) : *M3* (non étuvé humide), *M4* (non étuvé sec), *M9* (étuvé humide) et *M10* (étuvé sec)








Germination - Levée		Phase Végétative			Phase Bouton Floral...	
Les paires de feuilles opposées apparaissent entre les cotylédons. Les feuilles mesurent environ 4 cm de long. Les pétioles sont visibles du dessus						
						
Germination Stade A1 Apparition des hypocotyles en crose	Levée Stade A2 Emergence des cotylédons – cotylédons étalés	Stade B1/B2 La 1 ^{ère} paire de feuilles opposées apparaît	Stade B3/B4 La 2 ^d paire de feuilles opposées apparaît	Stade Bn La n ^{ième} paire de feuille apparaît...	Stade E1 Apparition du bouton floral étroitement inséré au milieu des jeunes feuilles : stade bouton étoilé	Stade E2 Le bouton se détache de la couronne foliaire. Son ø varie de 0,5 à 2 cm.

Figure 100 : Les premiers stades de développement du Tournesol (d'après Schneiter et Miller (1981))

En fin de campagne, les tournesols ayant poussés dans le sol non étuvé et humide (M3) ont une taille plus grande que ceux ayant poussés en sol sec (M4) (Figure 98 et Figure 101a).

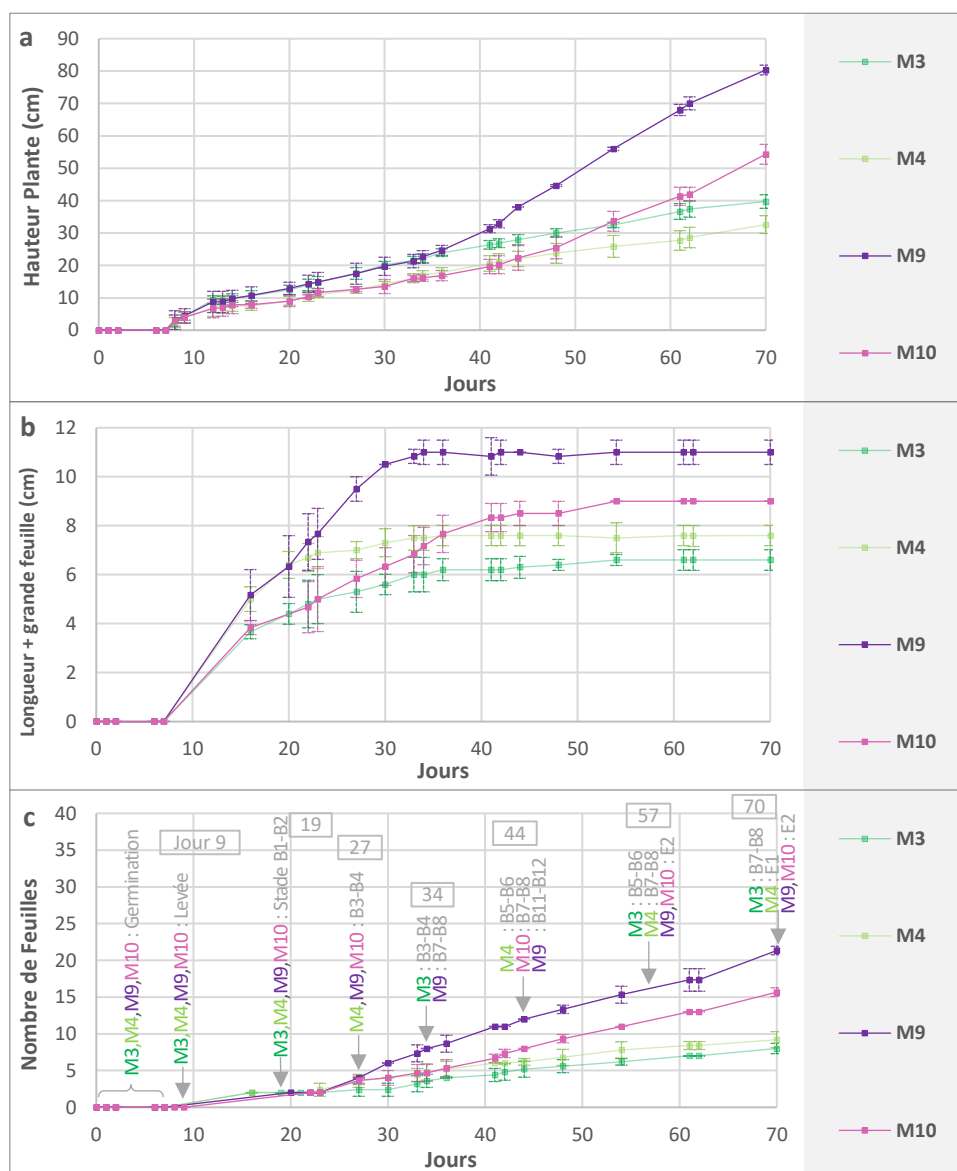


Figure 101 : Croissance du tournesol des modalités de sol non étuvé M3 (non étuvé humide), M4 (non étuvé sec) et des modalités de sol étuvé M9 (étuvé humide) et M10 (étuvé sec), tout au long de la campagne : (a) Hauteur du tournesol, (b) Longueur de la plus grande feuille de la plante de tournesol, (c) Nombre de feuilles sur le tournesol

Cette différence de taille entre les tournesols des modalités *M3* et *M4* apparaît dès le début de la campagne. Au 19^e jour, même si dans les 2 cas le tournesol atteint la phase végétative au stade B1/B2 (Figure 99 et Figure 100) (Schneiter and Miller 1981), les tournesols de *M3* sont plus grands que les tournesols de *M4* (Figure 101a). Cet écart va rester constant jusqu'à la fin de la campagne. (Figure 101a). Selon Schneiter et al. (1981), tous les tournesols évoluent à des vitesses différentes à travers les stades de la phase végétative, le nombre de jours entre les stades végétatifs étant variable et dépendant des facteurs environnementaux. Ainsi, dans cette étude, chaque modalité a généré des conditions de porosité et de teneur en eau variables auxquelles le tournesol (et le blé) a réagi en ayant une croissance et un développement différent.

Bien que plus grands, les tournesols de la modalité *M3* présentent des feuilles plus petites que celles des tournesols de la modalité *M4* (Figure 98 et Figure 101b), ainsi qu'un développement ralenti (stade B7/B8 pour *M3* et E1 pour *M4*, Figure 98, Figure 99, Figure 100 et Figure 101c), même si en fin de campagne ils ont tous le même nombre de feuilles (Figure 101c). Là aussi très tôt, dès le 16^e jour, les différences entre les deux modalités se créent. Dès leur apparition les feuilles des tournesols de *M4* sont plus grandes que les feuilles des tournesols de *M3* (Figure 101b) et cette différence de taille reste constante jusqu'à la fin de la campagne ($\Delta_{\text{jour } 70} = 1 \text{ cm}$). La taille des feuilles des tournesols de *M3* et *M4* augmente seulement les 40 premiers jours de croissance des tournesols (Figure 101b). Passé le 40^e jour, la croissance des feuilles n'évolue plus quelle que soit la modalité (*M3* ou *M4*). En fin de campagne les tournesols de la modalité *M3* sont encore au stade végétatif B7/B8 alors que les tournesols de la modalité *M4* sont nettement plus développés. Ils sont au stade E1 de la phase du bouton floral, stade bouton étoilé, avec l'apparition du bouton floral étroitement inséré au milieu des jeunes feuilles (Schneiter and Miller 1981) (Figure 100 et Figure 102).

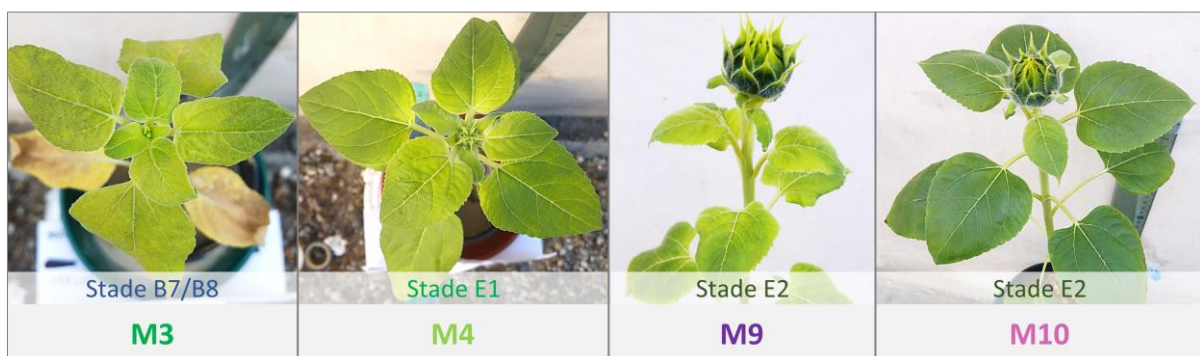


Figure 102 : Etat de développement du bouton floral de tournesols représentatifs des populations de chaque modalité, en fin de campagne (jour 70) : *M3* (non étuvé humide), *M4* (non étuvé sec), *M9* (étuvé humide) et *M10* (étuvé sec)

Outre le fait d'avoir des feuilles plus petites, les tournesols ayant poussés en sol humide non étuvé (*M3*) ont, en fin de campagne, des tiges plus fines que les tournesols ayant poussés en sol sec (*M4*), ainsi qu'une longueur des racines (Figure 104) et une surface racinaire plus faible (Figure 103b).

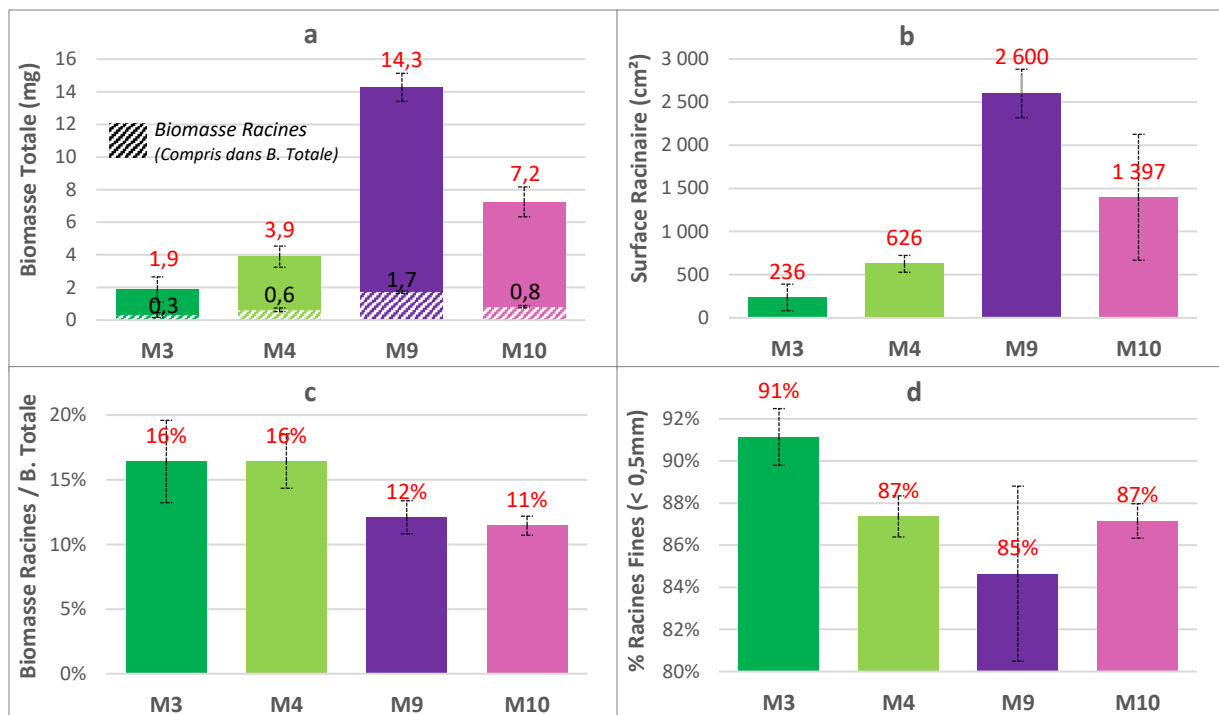


Figure 103 : Paramètres sur la biomasse du tournesol en fonction des modalités de sol non étuvé M3 (non étuvé humide), M4 (non étuvé sec) et des modalités de sol étuvé M9 (étuvé humide) et M10 (étuvé sec), en fin de campagne : (a) Biomasse totale (en mg), (b) Surface racinaire (en cm²), (c) Ratio biomasse racines sur biomasse totale (en %), (d) Pourcentage de racines fines (en %)

La forte corrélation entre la surface racinaire et la longueur des racines des tournesols, toutes modalités confondues, permet de considérer le couple « longueur des racines / surface racinaire » comme un seul et unique paramètre (Figure 104). Pour la suite de l'étude, la surface racinaire a été préférée à la longueur des racines des tournesols. En effet, comparée à la longueur des racines, la surface racinaire intègre dans sa valeur une information supplémentaire, celle du diamètre des racines. Le diamètre des racines explique notamment la moins bonne corrélation faite entre la surface et la longueur des racines de tournesols de la modalité M9 (Figure 104). La part du diamètre des racines, dans le calcul de leur surface, est très faible voire négligeable par rapport à la longueur totale des racines pour le cas des tournesols des modalités M3, M4 et M10. Cela n'est plus le cas pour celle de la modalité M9, soulignant de fait la différence de morphologie des racines des tournesols de M9 par rapport à celles des tournesols des autres modalités. Cela perturbe alors la corrélation entre la longueur des racines de tournesols et la surface racinaire (Figure 103d et Figure 104). Quoiqu'il en soit la comparaison des longueurs des racines des tournesols et la comparaison des surfaces racinaires entre les modalités conduisent aux mêmes résultats (Figure 104, Moyennes M3, M4, M9, M10). Finalement, les tournesols ayant les racines les plus courtes (et les surfaces racinaires les plus faibles) sont ceux de la modalité M3 (non étuvé humide), suivi des tournesols de la modalité M4 (non étuvé sec), puis des tournesols de la modalité M10 (étuvé sec). Enfin, les tournesols ayant à la fois les racines les plus longues et les surfaces racinaires les plus importantes sont ceux de la modalité M9 (étuvé humide).

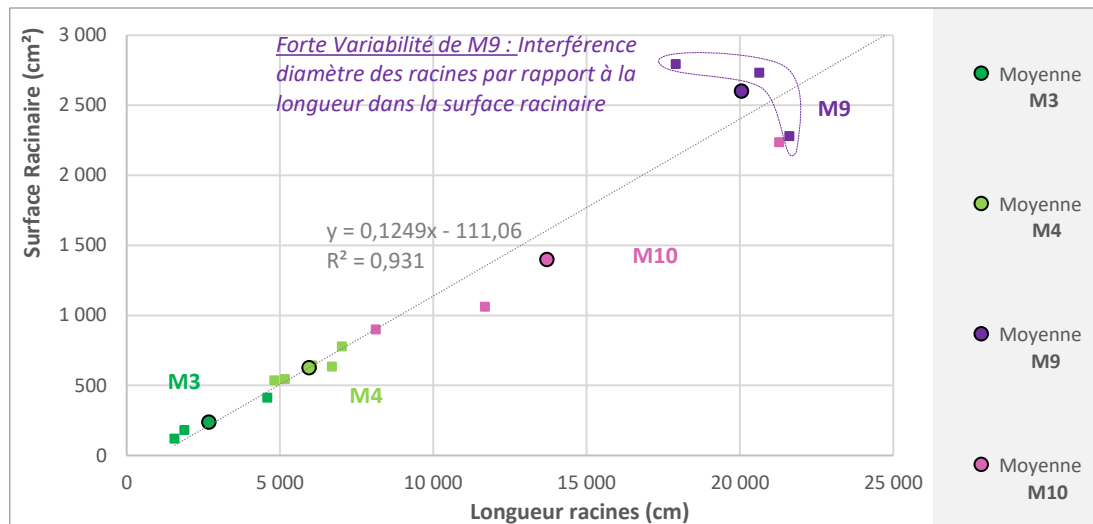


Figure 104 : Evolution de la surface racinaire (cm²) en fonction de la longueur des racines (cm) des tournesols des différentes modalités (R² = 0,931, p < 0,0001)

Le rapport biomasse racinaire sur biomasse totale ne dépend pas de l’approvisionnement en eau du sol, mais du traitement préalable (étuvage ou pas) (Figure 103c).

Sans étuvage préalable, le tassement du sol, nettement plus important dans la modalité M3 que dans la modalité M4 (Figure 89), a généré des systèmes racinaires plus courts (Figure 104) mais a également contraint les tournesols de M3 à développer un système racinaire composé quasi essentiellement de fines racines, comparé à celui des tournesols de M4 (Figure 103d). Un impact similaire sur le système racinaire a déjà été observé par Mirleau-Thebaud et al. (2016). Etant donné la partie aérienne des tournesols moins développée et la biomasse racinaire plus petite pour la modalité M3 que pour la modalité M4, il en découle une biomasse totale des tournesols nettement plus faible pour les tournesols de la modalité M3 (sol non étuvé humide) que celle des tournesols de la modalité M4 (sol non étuvé sec) (Figure 103a).

Les tournesols des modalités étuvées (M9 et M10) sont quant à eux nettement plus développés que ceux des modalités de sol non étuvé, aussi bien humide (M3) que sèche (M4). En fin de campagne (Figure 98) les tournesols de M9 et M10 ont des parties aériennes nettement plus développées. Ils sont plus hauts, ont plus de feuilles et ces dernières sont plus grandes (Figure 98 et Figure 101). Leurs parties racinaires sont également bien plus importantes que celles des tournesols des sols non étuvés (M3 et M4) (Figure 103b, Figure 104), même si les ratios entre biomasse racinaire et biomasse totale sont légèrement inférieurs (Figure 103c). En condition sèche, la biomasse totale moyenne des tournesols des sols

Les systèmes racinaires des tournesols de la modalité *M9* et ceux de la modalité *M3*, présentent les deux cas extrêmes de développement de systèmes racinaires. Ainsi le système racinaire des tournesols de *M9* est 10 fois plus développé que celui des tournesols de *M3* (Figure 103b, Figure 104 et Figure 105). Cette importante différence de développement racinaire a eu de fortes répercussions sur l'accès aux nutriments, comme le montrent les résultats des [parties 4.2 - p198](#).

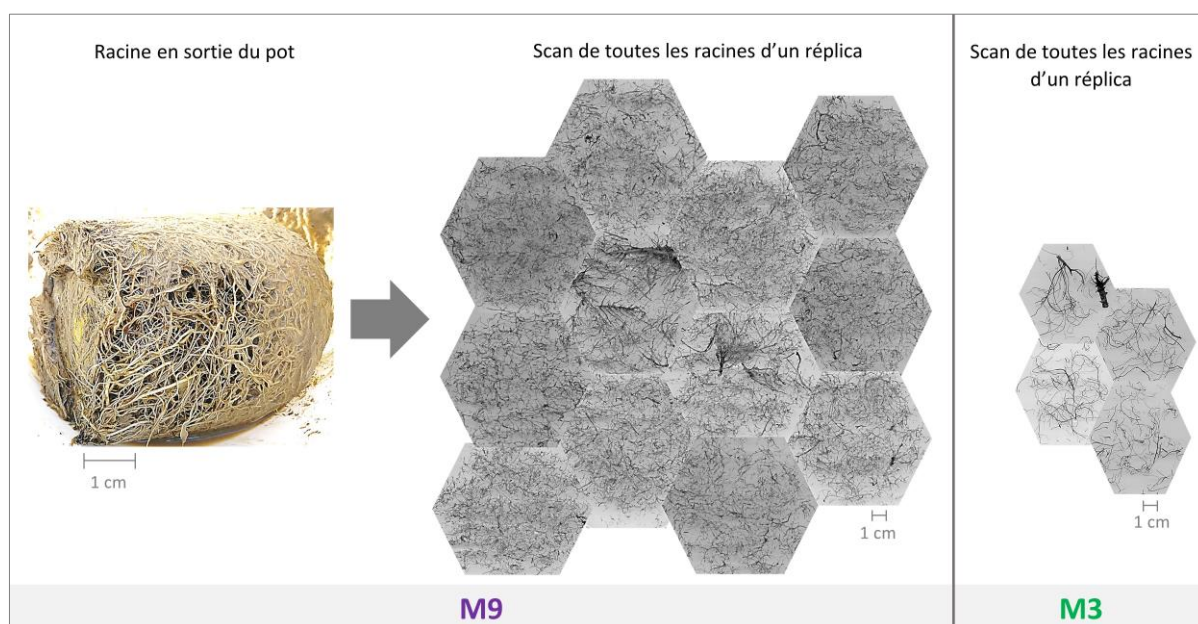


Figure 105 : Comparaison des systèmes racinaires des tournesols des modalités *M9* (étuvé humide) et *M3* (non étuvé humide)

Même si les tournesols des modalités *M9* et *M10* sont plus développés en fin de campagne que ceux des modalités de sol non étuvé (*M3* et *M4*), ils suivent, sur les 20 premiers jours, les mêmes courbes de croissance, atteignant tous leurs premiers stades de développement en même temps : la germination, la levée et l'entrée en phase végétative B1/B2 (Schneiter and Miller 1981) (Figure 101c). Cependant, le sol le plus humide engendre des tournesols plus hauts et avec des plus grandes feuilles (jour 19 : Figure 99, Figure 101a et Figure 101b). Si l'étuvage du sol n'a aucun impact sur les premiers stades de développement des tournesols, le taux d'humidité n'est pas sans conséquence (feuilles plus grandes pour les modalités humides).

Dès le stade B3/B4 de la phase végétative (jour 27, Figure 99) (Schneiter and Miller 1981), des différences de croissances apparaissent entre les tournesols du sol étuvé et ceux du sol non étuvé. Les tournesols ayant poussés dans le sol étuvé connaissent une croissance et un développement plus rapides que ceux ayant poussés dans le sol non étuvé et ce jusqu'à la fin de l'expérimentation (Figure 101).

Alors qu'en situation de sol non préalablement étuvé, c'est le sol ayant un taux d'humidité le plus faible qui donne les meilleurs rendements (*M4* vs *M3*), en situation étuvée,

c'est l'inverse qui est observée (*M9* vs *M10*). Ce résultat est vrai pour tous les paramètres agronomiques mesurés : les biomasses aériennes et racinaires, la taille des plantes, le nombre et la taille des feuilles sont plus importantes pour la modalité *M9* (Figure 98, Figure 101a et Figure 103a). En fin de campagne, la hauteur moyenne des tournesols de *M9* est d'environ 80 cm (Figure 101a). Bien que moins hauts que ceux de la modalité *M9*, dû notamment à un moindre apport d'eau, les tournesols de la modalité *M10* sont également plus grands que ceux des modalités de sol non étuvé (*M3* et *M4*) en fin de campagne (Figure 101a). Ils (*M10*) sont plus hauts mais surtout ils ont des feuilles plus longues et en plus grand nombre (Figure 98, Figure 101b et Figure 101c). Ils ont également un développement plus avancé : en fin de campagne les tournesols des modalités *M9* et *M10* sont au stade E2 de la phase du bouton floral, avec le détachement du bouton (d'un diamètre de 2 cm) de la couronne foliaire et les bractées nettement distinguables des feuilles (Schneiter and Miller 1981) (Figure 102).

Au terme de cette étude, il semble que les meilleures conditions pour la croissance du tournesol soient celles de la modalité *M9* (sol étuvé humide). Le prochain objectif sera de voir si le couple Eh/pH de cette modalité est très différent des autres modalités et de corrélérer ces différences aux éléments présents dans le sol.

4.1.3. Croissance du Blé

Le blé cultivé dans un sol sec a une meilleure croissance que le blé cultivé dans un sol humide (Figure 106a et Figure 106b). Le blé ayant poussé dans le sol humide (*M5*) a atteint un plateau le 22^e jour, sa hauteur (30 cm) reste constante jusqu'au 70^e jour ; contrairement au blé ayant poussé dans le sol sec (*M6*). Le Tallage n'a été suivi qu'à partir du quarantième jour (Figure 106b).

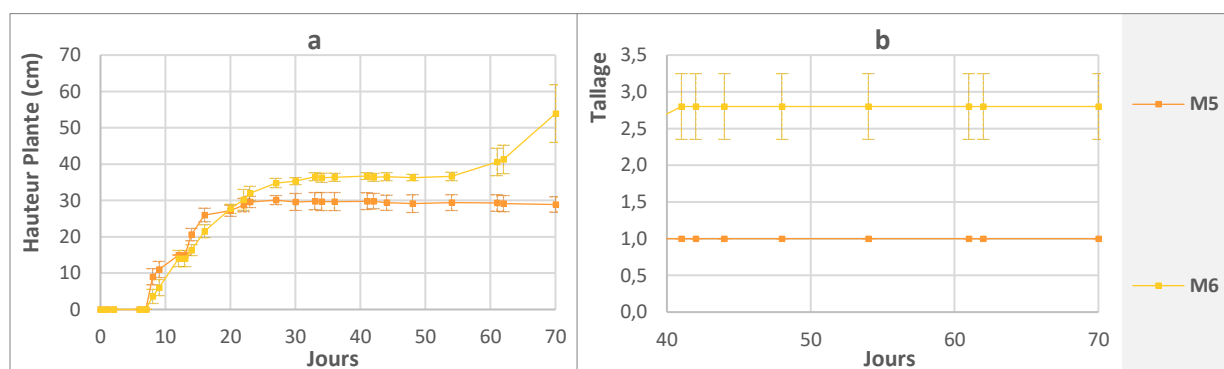


Figure 106 : Croissance du blé des modalités de sol humide *M5* (non étuvé humide) et sec *M6* (non étuvé sec), tout au long de la campagne : (a) Hauteur du blé, (b) Tallage

La mort prématurée de certains plants de blé cultivés dans le sol humide (*M5*), a cependant été constatée avant la fin de la campagne, perturbant en grande partie les résultats de suivi de développement et de croissance des plantes (Figure 106) ainsi que des biomasses (Figure 107). Les systèmes racinaires montrent également de forts écarts-types (Figure 107b). Sur les cinq réplicas de la modalité *M5*, trois étaient morts prématurément avant la fin de la

campagne, sûrement dû au caractère inondé du sol de la modalité *M5* provoqué par l'excès d'eau et le tassement du sol.

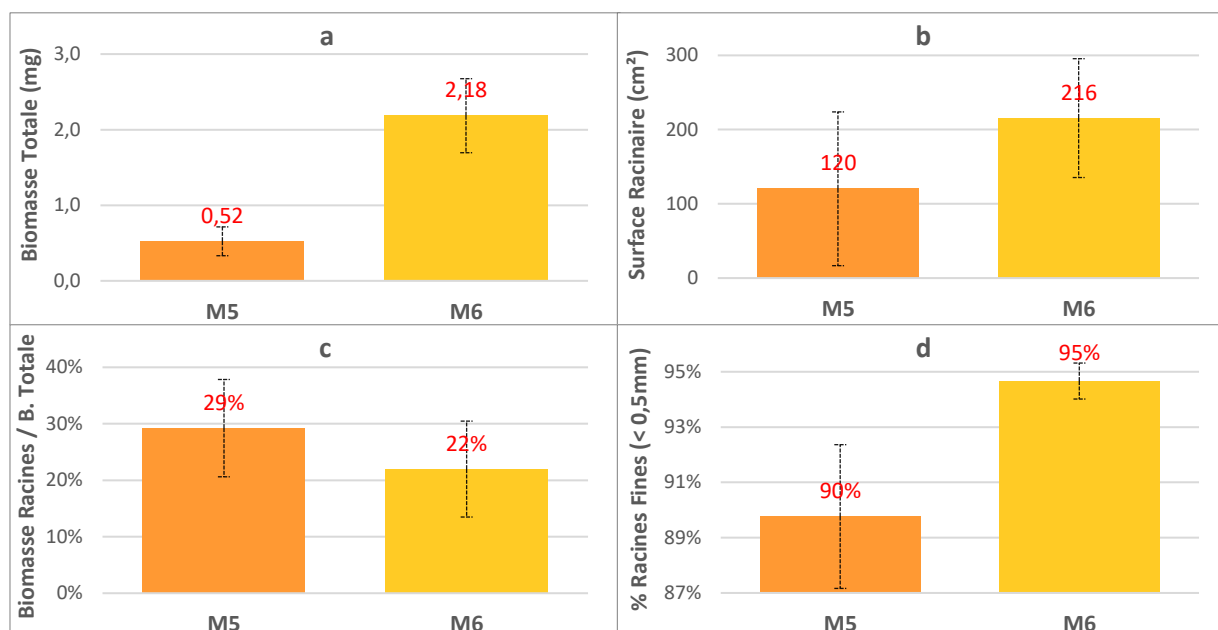


Figure 107 : Croissance du blé des modalités de sol humide *M5* (non étuvé humide) et sec *M6* (non étuvé sec) en fin de campagne : (a) Biomasse Totale, (b) Surface racinaire, (c) Ratio Biomasse racines sur biomasse Totale, (d) Pourcentage de racines fines

Au vu de la biomasse moyenne si faible pour la modalité *M5* (Figure 107a), et des écarts-types très élevés, l'étude du blé, avec la comparaison des deux modalités, n'a pas été réalisée. Privée des données de la modalité *M5* (sol humide), l'analyse des données de la modalité *M6* seule ne représentait plus grand intérêt. Il a alors été décidé de ne pas poursuivre l'étude du blé faute de répétitions viables pouvant être utilisées dans le cadre de comparaisons de modalités.

4.1.4. Conclusion des résultats agronomiques

Les résultats agronomiques généraux montrent des similitudes mais aussi des différences importantes entre toutes les modalités étudiées. Même si les conditions expérimentales choisies en début de campagne n'ont pu être maintenues tout au long de l'étude à cause du tassement du sol, une étude approfondie des différents sols a permis de calculer pour chaque jour la densité apparente de chaque sol, sa porosité, son taux d'humidité massique réel (SWC) ainsi que la part de la porosité accessible à l'eau (WFPS) et à l'air (AFPS). De manière générale, les sols humides, étuvé ou non, ont subi un tassement plus important que les sols secs. Ceci se traduit par une densité apparente plus importante pour les sols humides que les sols secs. Toutefois, la texture des sols étuvés, distinctes de celle des sols non étuvés, entraîne d'autres différences de comportements. Un sol étuvé humide ou sec a une porosité totale proche de celle d'un sol non étuvé sec alors que le sol non étuvé humide a une porosité totale bien inférieure. Ceci a une conséquence sur l'aération du sol et donc sur le WFPS et l'AFPS. Toutes

ces modifications ont un impact sur la croissance du tournesol. En effet les tournesols qui ont poussé dans un sol étuvé (humide ou sec) sont plus développés que les tournesols qui ont poussé dans un sol non étuvé. Au regard de ces différences de structures de sol, et de son impact sur la croissance du tournesol, il serait intéressant de voir la conséquence sur l'évolution du couple Eh/pH pour toutes les modalités et de le corrélérer si possible à la composition chimique du sol.

4.2. Suivi du couple Eh/pH du sol

Les deux paramètres Eh et pH du sol sont tout d'abord suivis en fonction du temps, puis l'un par rapport à l'autre. Ensuite, ils sont mis en regard de la composition chimique du sol de façon à évaluer leur impact sur la mobilité des principaux nutriments. Pour chacun des sujets abordés, et de manière à discerner plus facilement l'effet des plantes, les résultats sont examinés dans un premier temps en ne considérant que les 4 modalités sans plante (*M1*, *M2*, *M7* et *M8*). Systématiquement, les modalités avec tournesol (*M3*, *M4*, *M9* et *M10*) sont examinées dans un deuxième temps (Tableau 16).

4.2.1. Evolution du Eh et du pH du sol dans le temps

Le potentiel redox (Eh) et le pH du sol des 10 modalités (Tableau 16) ont ainsi été suivis quotidiennement durant les 70 jours de la campagne. Pour rappel, une étape de validation des mesures (détaillée dans le [Chapitre 2, partie 2.6.4 - p144](#)) a été réalisée sur les valeurs Eh et pH afin d'écarter les valeurs aberrantes et autres points pouvant impacter négativement la précision des mesures. Les moyennes et écarts-types des mesures du potentiel redox (Eh) et du pH du sol des 10 traitements effectués au cours des 70 jours de la campagne pour les 5 réplicas ont été calculés (Figure 108 et Figure 112).

L'écart type moyen le plus élevé pour le Eh a été obtenu pour le traitement *M7* (sol étuvé humide) : 37 mV. L'écart type moyen le plus faible a été obtenu pour *M2* (sol non étuvé sec) : 13 mV. L'écart type moyen des sols humides (*M1*, *M3*, *M7*, *M9*) est d'environ 30 mV, tandis que celui des sols secs (*M2*, *M4*, *M8*, *M10*) est de 15 mV. Cette différence d'écart-type suggère que le potentiel redox des sols humides est plus variable que celui des sols secs, principalement en raison de la présence de gradients d'humidités dans le sol au cours du temps (Husson et al. 2016). Ces écarts type sont toutefois assez faibles par rapport aux valeurs mesurées et donc acceptables dans le cadre de cette étude. Dans un premier temps l'influence du traitement du sol et de son taux d'humidité sur le couple Eh/pH sera étudiée puis dans un second temps les modifications sur le couple Eh/pH induites par la présence de tournesol seront mises en exergue.

Dans cette première analyse où seules les modalités sans plante sont étudiées (*M1*, *M2*, *M7* et *M8*), deux tendances se dégagent clairement au lancement de la campagne (Figure 108a). Alors que le potentiel redox moyen des deux modalités préparées avec du sol non étuvé (*M1* et *M2*) est de 630 mV/ENH, le Eh moyen des deux modalités de sol étuvé (*M7* et *M8*) est

presque deux fois inférieur (350 mV/ENH). Cet abaissement du Eh du sol témoigne de la présence d'espèces réductrices dans le sol, comme suggéré par Ponnampertuma (1972), libérées lors du passage à l'étuve de ce dernier. Afin de valider cette hypothèse, l'étude de la composition chimique du sol sera analysée dans la suite du chapitre (*partie 4.2.2 - p208*).

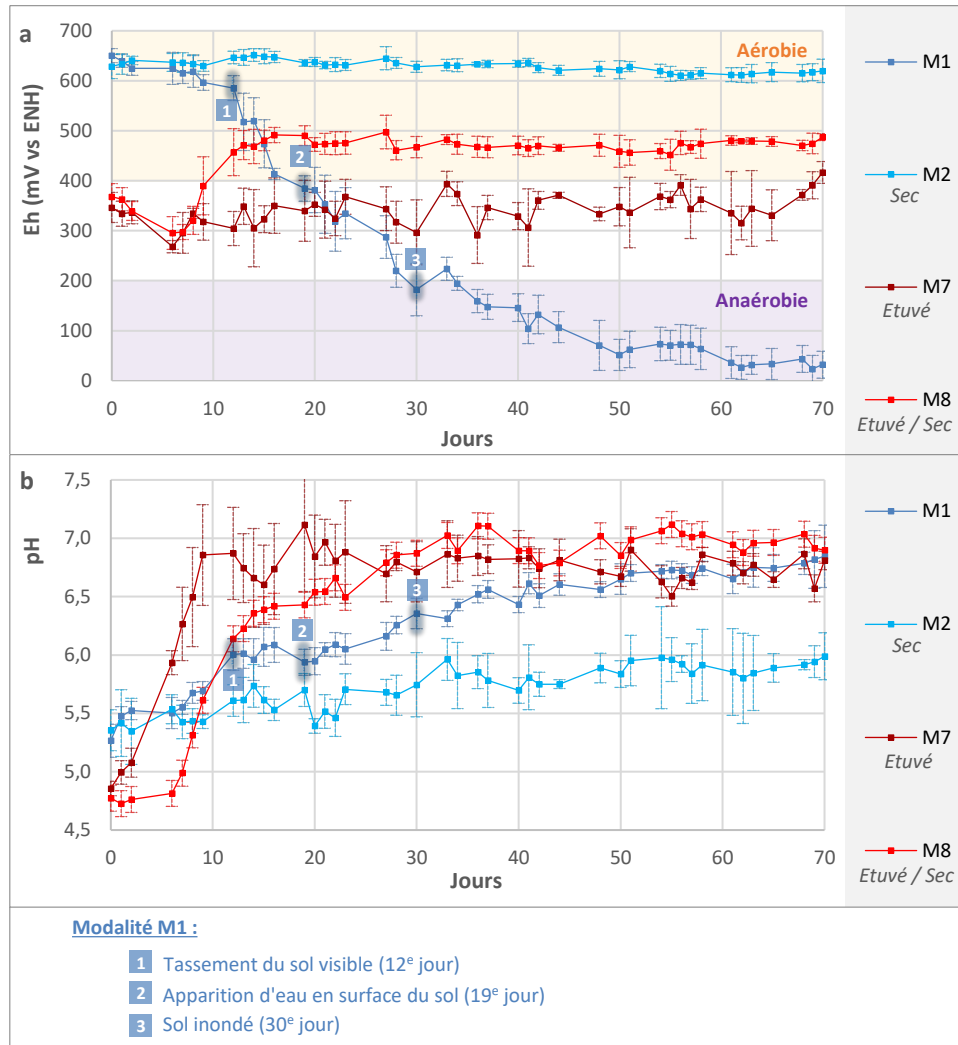


Figure 108 : Moyenne des mesures quotidiennes des 5 réplicas de Eh et de pH pour les quatre traitements sans plante au cours de la campagne M1 (non étuvé humide), M2 (non étuvé sec), M7 (étuvé humide), M8 (étuvé sec) : (a) Suivi de Eh au cours du temps, (b) Suivi du pH au cours du temps



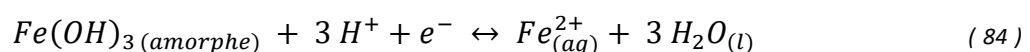
Figure 109 : Evolution visuelle de l'état du sol pour un pot de la modalité M1 au cours de la campagne (non étuvé humide)

Le pH du sol a également été modifié lors de la stérilisation du sol à l'étuve. Au lancement de la campagne le pH moyen des modalités non étuvées (M1 et M2) est de 5,3 alors qu'il n'est que de 4,8 pour les modalités étuvées (M7 et M8), soit une baisse de 0,5 unité pH générée

par l'étuvage. Cette diminution de pH, généralement mesurée entre 0,2 et 0,5 unité pH a déjà été constatée par d'autres auteurs suite à la stérilisation d'un sol par étuvage ou autoclavage (Jager 1969; Razavi Darbar and Lakzian 2007; Mahmood et al. 2014; Zamani et al. 2015). Salonijs et al. (1967) ont notamment constaté que l'autoclavage réduisait la valeur du pH d'un sol argileux. Cette diminution du pH a été attribuée par Razavi Darbar and Lakzian (2007) à la solubilisation d'acides organiques. Les auteurs précisent aussi que l'ampleur de la diminution semble dépendre du pouvoir tampon des sols.

Au tout début de la campagne le taux d'humidité n'a aucun impact sur les deux paramètres puisque pour les modalités *M1* et *M2* (sol sec ou humide) la mesure du pH et du Eh est identique ; il en est de même pour les modalités *M7* et *M8*. Ainsi au commencement de l'étude, le couple Eh/pH est uniquement affecté par la composition du sol et non par son taux d'humidité.

Au cours de la campagne, le pH a évolué de manière significative pour tous les traitements sans plante (Figure 108b). Pour les modalités non étuvées (*M1* et *M2*), alors que le pH initial était sensiblement le même (5,3), en fin de campagne, le pH des pots de la modalité sèche *M2* a une valeur de 5,9 ce qui représente une augmentation d'environ 0,5 unité pH, alors que celui de la modalité humide *M1* se stabilise à 6,9, soit dans ce cas une augmentation d'environ 1,5 unité pH (Figure 108b). L'écart entre les deux modalités en fin de campagne est relativement important soit 1 unité pH. Les pH des deux modalités ont commencé à se différencier vers le 7^e jour, lorsque débute le tassement du sol (ce dernier ayant été visuellement constaté, à posteriori, à partir du 12^e jour) (Figure 108b et Figure 109). La suite du tassement puis l'inondation du sol de la modalité *M1* n'ont fait qu'augmenter l'écart du pH entre les deux modalités. L'augmentation du pH lors de l'inondation d'un sol a déjà été reportée par plusieurs auteurs (Ponnamperuma 1972; van Breemen et al. 1983; Quantin et al. 2008). L'engorgement d'un sol a pour effet d'alcaliniser les sols acides et de diminuer le pH des sols sodiques et calcaires (Ponnamperuma 1972; Quantin et al. 2008). Van Breemen et al. (1983) ont attribué la montée du pH des sols acides à l'activité microbologique des sols : l'intensification de la dénitrification en anaérobie, qui consomment des protons (H⁺) ([partie 4.2.2.3- p212](#)). Ponnamperuma (1972) a également reporté que lorsqu'un sol aéré est submergé, son pH augmente asymptotiquement en l'espace de quelques semaines pour atteindre une valeur assez stable située entre 6,7 et 7,2. Il a cependant noté que les propriétés (physiques ou chimiques ou les deux) du sol et la température influençaient ces changements de pH, rendant difficile toute conclusion généralisée sur les mécanismes mis en jeu au cours de cette montée du pH. Il a néanmoins remarqué que l'augmentation du pH des sols acides était due à des réactions de réductions mises en jeu lors de l'inondation de ces derniers, ces réactions consommant dans la majeure partie des cas des protons. En effet, dans le cas des sols acides riches en fer réductible, le fer (III) est l'oxydant majoritaire et la montée du pH est très nettement corrélée à la réduction de l'élément (Ponnamperuma 1972) selon la *réaction redox* 84 :



Une analyse du fer présent dans la solution du sol a été réalisée afin de vérifier si la montée de pH de la modalité *M1* était liée à la réduction du fer présent dans le sol non étuvé humide. Les résultats, traités dans la [partie 4.2.2.4 \(p226\)](#), confirment cette constatation.

L'augmentation du pH de la modalité sèche (*M2*), nettement moins marquée que celle de la modalité *M1*, a quant à elle été attribuée à l'unique impact du tassement du sol. En effet, le pH de la modalité *M2* passe de 5,3 à 5,75 unités pH sur les 30 premiers jours (Figure 108), soit une augmentation d'environ 0,45 unité pH. Cette période correspond à la période du tassement du sol (Figure 89). Le pH est ensuite stable jusqu'à la fin de la campagne et n'augmente que de 0,1 unité pH sur les 40 jours restants, autrement dit sur la période où le tassement reste constant. Bien que faible, le tassement du sol de la modalité *M2* (Figure 89) a induit une diminution de la porosité du sol et entraîné un abaissement de la quantité d'air présent dans le sol et une diminution de la quantité totale de CO₂ atmosphérique présent dans les pores. Oh et Richter (2004) ont mis en évidence la relation existante entre l'acidification des sols et la quantité de CO₂ atmosphérique présent dans les pores des sols. Une augmentation de la quantité de CO₂ atmosphérique engendre une diminution du pH et inversement.

Ainsi, au vu de ces premiers résultats, pour le sol non étuvé, l'augmentation du pH au cours de la campagne est la conséquence de 2 phénomènes que sont la diminution de la concentration en ion H⁺ liée à la réduction des espèces oxydantes présentes dans le sol (comme le fer (III)) et la chute de la quantité de CO₂ atmosphérique contenu dans la porosité du sol suite à une perte de l'espace poral global engendrée par le tassement de ce dernier.

Les modalités étuvées ont des évolutions de pH assez différentes de celles constatées pour les modalités non étuvées. Le pH de départ des deux modalités étuvées, humide (*M7*) et sèche (*M8*) est de 4,8 (Figure 108b). Au départ de l'expérimentation, les sols étuvés sont donc plus acides que leurs homologues non étuvés et la différence de pH entre les 2 types de sol est de 0,5 unité pH. Alors que le pH de la modalité humide (*M7*) croît de manière importante dès le premier jour de la campagne, le pH de la modalité sèche (*M8*) reste constant sur les 6 premiers jours. Au 15^e jour, le pH de la modalité *M7* a augmenté de 2 unités pH passant de 4,8 à 6,8 alors que celui de la modalité *M8* n'a varié que de 1,6 unité pH, passant de 4,8 à 6,4. Cependant, après le 27^e jour quelle que soit la modalité (*M7* ou *M8*), le pH est stabilisé autour d'une valeur moyenne égale à 6,8. Il est à noter que le pH en fin de campagne des deux modalités étuvées est le même que celui de la modalité de sol non étuvé humide *M1*.

Comparé aux modalités non étuvées (*M1* et *M2*) le pH des deux modalités étuvées (*M7* et *M8*) augmente de manière plus importante sur une période de temps bien plus courte. Cette différence d'évolution amène à penser que les mécanismes impliqués dans l'augmentation du pH ne sont pas les mêmes que ceux identifiés pour les modalités *M1* et *M2*. Outre le phénomène de tassement, l'activité biologique des sols, ou du moins le manque d'activité biologique, semble être le mécanisme à l'origine de l'augmentation du pH pour les modalités étuvées *M7* et *M8*. L'étuvage des sols (*M7* et *M8*) ayant « inhibé » l'activité biologique il s'en est suivi de plus faibles émissions de CO₂ dans ces deux modalités, par

rapport aux modalités *M1* et *M2* non préalablement étuvées. Il est en effet bien connu que l'activité biologique des sols s'accompagne d'émissions de gaz dont notamment le CO₂ (Gougoulis et al. 2014). Cette inhibition des émissions de CO₂ s'est alors accompagnée d'un appauvrissement de la teneur en CO₂ dans les pores du sol induisant une brusque montée du pH jusqu'à des valeurs qui se stabilisent autour de 6,8 (Figure 108b).

Le passage en anaérobiose dans les sols de la modalité *M1*, survenu au cours de la campagne et constaté à partir du 30^e jour, a également affecté l'activité biologique du sol (van Breemen et al. 1983), ce qui a aussi diminué les émissions de CO₂, engendrant également une augmentation progressive du pH entre le 30^e et le 70^e jour, conjointement à la consommation de protons H⁺ engendrée par la réduction du fer. Parmi ces quatre modalités, *M1*, *M2*, *M7* et *M8*, ce sont les sols de *M2* qui ont la plus forte activité biologique, donc les plus fortes émissions de CO₂, cela peut expliquer que le pH de ces sols atteint la valeur la plus basse en fin de campagne : 5,8 (Figure 108b). Sur la période entre le 30^e et le 70^e jour, une fois que le tassement du sol est survenu, le pH n'augmente plus, contrairement à la modalité *M1*.

Après avoir étudié la variation du pH au cours du temps en fonction des sols retenus, il est nécessaire de faire la même analyse pour le potentiel redox (Eh) avant de voir comment, selon les conditions, le couple Eh/pH évolue. Le potentiel redox du sol (Eh) au démarrage de la campagne est le même pour les modalités *M1* et *M2*, soit environ 630 mV/ENH, ce qui correspond à un milieu aérobie. A partir du 7-8^e jour, lorsque débute le tassement du sol pour la modalité *M1*, les Eh des modalités *M1* et *M2* évoluent de manière différente. Alors que le Eh de la modalité *M2* reste stable autour de 630 mV/ENH tout au long de la campagne, le Eh de la modalité *M1* chute de manière constante pour se stabiliser à partir du 50^e jour autour de 50 mV/ENH. Cette chute est liée à la diminution de la quantité d'oxygène présente dans le milieu en raison, dans un premier temps, du tassement du sol qui diminue l'espace poral, puis de l'inondation de ce dernier qui chasse l'air des pores (Ponnamperuma 1972; Sparks 2003). Lorsque la part de porosité du sol accessible à l'air (AFPS) est comprise entre 15 et 40%, une très nette corrélation est mise en évidence entre le Eh du sol et cette dernière (Figure 110). D'après Hao et al. (2008), lorsque l'AFPS est comprise entre 20% et 40% (ce qui est le cas ici), l'aération du sol devient insuffisante et le Eh diminue entraînant un stress pour les cultures.

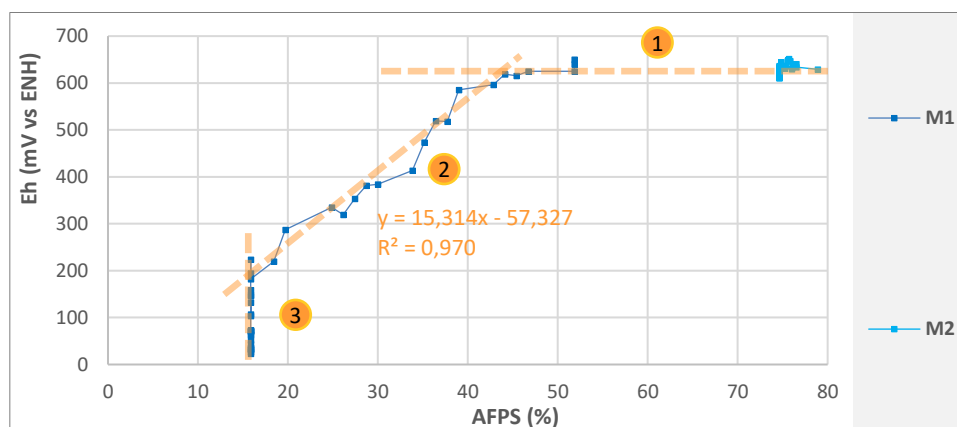


Figure 110 : Evolution du Eh mesuré des modalités de sol non étuvé *M1* (non étuvé humide) et *M2* (non étuvé sec) en fonction de la part de porosité du sol accessible à l'air (AFPS) (Plage « 2 » : $R^2 = 0,970$, $p < 0,0001$)

Au 30^e jour, date à partir de laquelle l'état inondé des pots de *M1* est constaté, le Eh du sol est aux alentours de 200 mV/ENH (Figure 109). Cette valeur de Eh correspond aux Eh identifiés et associés par plusieurs auteurs aux milieux anaérobiques (Pezeshki 2001; Sparks 2003; Reddy and DeLaune 2008) (Figure 108a et Figure 109). Dans le cadre de ces travaux cette valeur (Eh = 200 mV/ENH) correspond bien à la fin de la zone de corrélation identifiée entre le Eh du sol et l'AFPS (Passage entre la zone 2 et la zone 3, Figure 110). La valeur de l'AFPS à cette valeur de Eh est de 15%. Il s'agit bien du minimum de l'AFPS. Ce résultat permet ainsi de confirmer que le Eh de ce sol lors du passage en anaérobie est bien de 200 mV/ENH.

Au-dessus de 40% de l'AFPS, le sol est en aérobie, le Eh est alors à son maximum et stable à 630 mV/ENH. Même si l'AFPS continue d'augmenter le Eh n'évolue plus, le passage de l'oxygène étant suffisant (zone 1, Figure 110).

Le potentiel redox du sol (Eh) au démarrage de la campagne pour les modalités étuvées *M7* et *M8* est le même, soit 360 mV/ENH, ce qui correspond à un milieu aérobie contenant beaucoup plus d'espèces réductrices que le sol non étuvé. L'évolution du Eh du sol des deux modalités étuvées est cependant différente selon le caractère humide ou sec du sol. Pour les deux modalités (*M7* et *M8*), le Eh du sol diminue pendant les 6 premiers jours de la campagne et passe de $E_{h_{t=0}} = 360$ mV/ENH à $E_{h_{t=6j}} = 280$ mV/ENH soit une variation de 80 mV. Ce dernier remonte ensuite entre le 6^e jour et le 20^e jour jusqu'à 470 mV/ENH pour la modalité sèche *M8* et 350 mV pour la modalité humide *M7*. Un comportement similaire de Eh de sol avait été observé par Ponnampertuma (1972) dans l'étude de certains sols lors de leur passage en condition inondée, où le Eh diminuait dans un premier temps sur les 10 premiers jours de l'étude, puis remontait. Il avait alors également attribué la baisse rapide de Eh à la libération de substances réductrices. C'est ce qui semble être le cas ici, confirmant de fait l'impact initial de l'étuvage sur la composition chimique du sol, comme déjà mis en avant avec la teneur en matière organique du sol (Tableau 20). Cet impact ayant modifié la spéciation de certaines espèces, l'ajout d'eau dans le sol lors de sa préparation, pour mettre les pots au bon taux d'humidité, a engendré la libération d'espèce réductrices. L'analyse de la composition chimique a permis de confirmer cela. Ce point sera abordé par la suite, notamment dans la partie de l'azote avec le cas de l'ammonium ([partie 4.2.2.3 - p212](#)). Enfin, il est à noter que la période de variation du Eh du sol de la modalité étuvée sèche *M8*, définie entre les 6^e et le 20^e jour, correspond à la même période de variation du pH (Figure 108a et Figure 108b).

Du 20^e jour jusqu'à la fin de la campagne le Eh du sol de la modalité sèche *M8* est plus élevé (470 mV/ENH) que le Eh de la modalité humide *M7* (350 mV/ENH). Cet écart de Eh est là aussi attribué en partie à la différence de taux d'humidité du sol. Cette hypothèse est confirmée par l'étude de la stabilité du Eh du sol d'un jour à l'autre. Alors que le Eh de la modalité sèche (*M8*) est relativement stable d'un jour à l'autre, il est nettement plus variable pour la modalité humide (*M7*). Cette différence de variabilité a été attribué par plusieurs auteurs à l'impact du taux d'humidité du sol, engendrant une plus grande variabilité spatiotemporelle du Eh pour des taux d'humidité élevé (Husson 2013). Contrairement à la modalité *M1*, le Eh de la modalité *M7* ne chute pas au cours de la campagne même si les deux

modalités ont un taux d'humidité massique équivalent (SWC, Figure 92). Lorsque ce taux est cependant exprimé par rapport au volume de sol, *M1* a une plus forte teneur en eau que *M7* (Figure 94). Ceci est expliqué par le plus faible tassement constaté avec le sol étuvé (Figure 89) de par son changement de texture après le passage à l'étuve (Figure 96), générant des agrégats plus résistants. Le sol des modalités étuvées (*M7* et *M8*) se tassent moins, et ayant une porosité légèrement supérieure (Figure 91), ces derniers ne se sont pas retrouvés dans des conditions d'inondations de sol mais juste en conditions de sol humide pour la modalité *M7* ($Eh_{70j} = 350$ mV/ENH) et de sol sec pour la modalité *M8* (470 mV/ENH) (Figure 93). Le Eh des sols humides ayant été identifiés entre 200 et 400 mV/ENH et le Eh des sols secs supérieur à 400 mV/ENH par Spark (2003), les valeurs mesurées de Eh confirment ces observations.

Les diagrammes Eh/pH présentent des différences entre les modalités, selon le caractère étuvé ou non du sol et le taux d'humidité de ces derniers (Figure 111).

Dans le cas des sols non étuvés l'évolution du Eh est inversée par rapport à celle du pH, les corrélations entre le Eh et le pH sont alors négatives (Figure 111). Ces tendances concordent avec les observations déjà mentionnées dans la littérature, dans le cas des sols aérés ainsi que des sols inondés (Ponnamperuma 1972; Sparks 2003) (Figure 111). Cette tendance inversée entre Eh et pH n'est cependant pas observée dans le cas des sols étuvés.

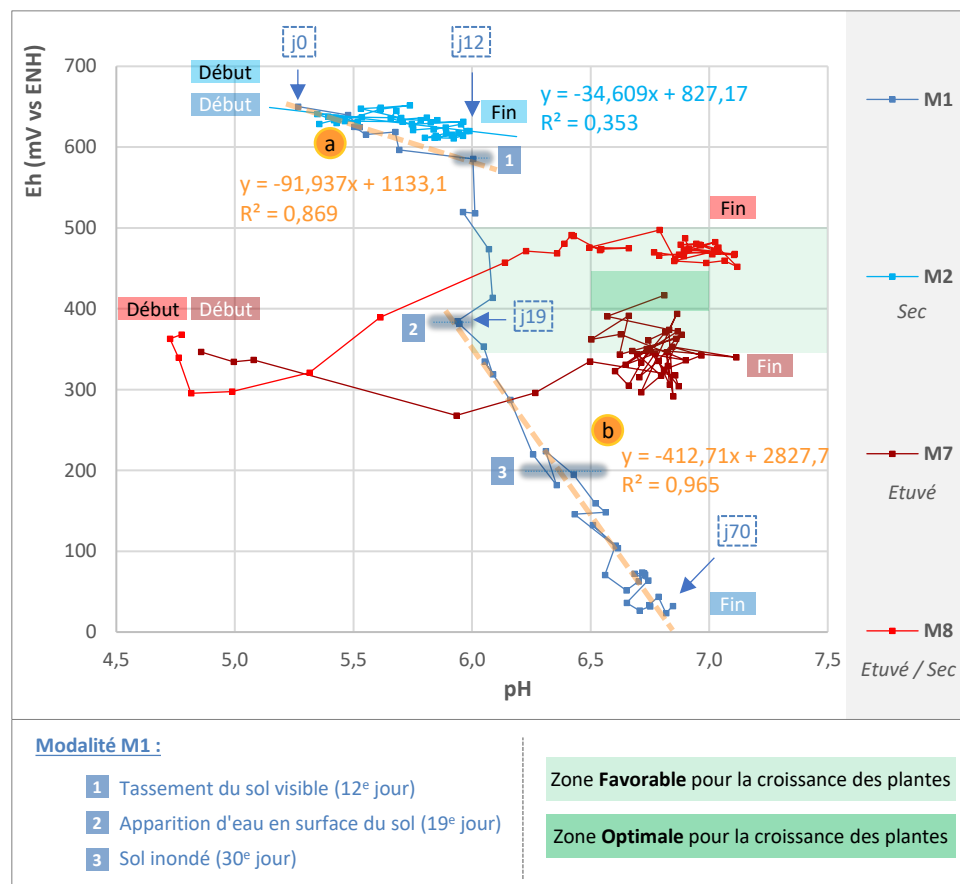


Figure 111 : Suivi du couple Eh/pH au cours du temps à partir des moyennes des mesures quotidiennes de Eh et de pH pour les quatre modalités sans plante au cours de la campagne : *M1* (non étuvé humide) (Plage « a » : $R^2 = 0,869$, $p = 0,001$; Plage « b » : $R^2 = 0,965$, $p < 0,0001$), *M2* (non étuvé sec) ($R^2 = 0,353$, $p < 0,0001$), *M7* (étuvé humide), *M8* (étuvé sec)

Un test de corrélation de Pearson réalisé sur les valeurs moyennes de la modalité *M2* a mis en évidence la très faible corrélation entre le Eh et le pH du sol. La régression linéaire a un R^2 égal à 0,35 (Figure 111). A l'inverse deux fortes corrélations (nommées « a » et « b », Figure 111) ont été mises en évidence pour la modalité *M1*. La première (corrélation « a », Figure 111), dont le R^2 de la régression est de 0,87, est définie entre le 1^{er} jour (Eh = 650 mV/ENH) et le 12^e jour (Eh = 580 mV/ENH) de la campagne. La fin de cette période (le 12^e jour) correspond également au moment où le tassement du sol est visible sur l'ensemble des pots (Figure 111). La seconde corrélation (corrélation « b », Figure 111), dont le R^2 de la régression est de 0,96, est constatée entre le 19^e (Eh = 380 mV/ENH) et le 70^e jour (Eh = 20 mV/ENH), le 19^e jour correspondant également au moment où une apparition d'eau en surface du sol est constatée. A ce moment-là, le sol est sous forme de boue et évolue vers un stade de sol inondé sur les jours suivants (Figure 109). Les fortes corrélations de la modalité *M1* (Figure 111) mettent ainsi en évidence la très nette relation existante entre le Eh et le pH, confirmant l'impact des réductions mises en jeu lors de la chute du Eh sur l'augmentation du pH. La montée du pH des pots de la modalité *M1* est donc bien due à la consommation de protons lors des réactions de réduction ayant lieu lors du tassement et de l'inondation du sol. Il sera démontré par la suite que la première corrélation (corrélation « a ») est intimement liée à la réduction des nitrates ([partie 4.2.2.3 - p212](#)) alors que la seconde corrélation (corrélation « b ») est corrélée avec la réduction du fer ([partie 4.2.2.4 - p226](#)). La faible corrélation entre Eh et pH des sols de la modalité *M2* confirme quant à elle que la montée du pH n'est pas directement liée à la baisse du Eh (Figure 111). Cette observation va bien dans le sens de l'hypothèse précédemment formulée, selon laquelle l'augmentation du pH serait liée avant tout au tassement du sol, générant l'appauvrissement en CO₂ atmosphérique dans ce dernier, le CO₂ n'étant alors pas impliqué dans des réactions d'oxydoréductions à de telles valeurs de Eh (Eh > 600 mV) (Reddy and DeLaune 2008).

L'évolution positive de la corrélation entre le Eh et le pH des pots de la modalité *M8* (Figure 111), inversée par rapport à celle de *M1*, amène à conclure à la présence de réactions d'oxydation se produisant dans le sol de *M8*. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle l'étuvage du sol a modifié en profondeur les propriétés physico-chimiques de ce dernier et a généré des espèces réduites qui s'oxydent. Ce point sera notamment mis en avant avec le cas de l'azote, présent en début de campagne sous sa forme réduite, l'ammonium, et qui s'oxyde au cours du temps, avec l'avancée de la campagne ([partie 4.2.2.3 - p212](#)).

Comme déjà abordé précédemment et pour rappel, la majorité des plantes cultivées ont un pH optimal situé entre 6,5 et 7 (Husson 2013). Plus généralement, la gamme pH permettant d'obtenir des conditions favorables à la croissance des plantes s'étend de 6 à 7,5. Pour le potentiel d'oxydoréduction, les valeurs optimales de croissance des plantes sont comprises entre 400 et 450 mV/ENH (Volk 1939). Lorsque le Eh passe en dessous de 350 mV/ENH ou au-dessus de 500 mV/ENH, la croissance s'atténue fortement notamment en raison d'une baisse des activités de photosynthèse et des activités enzymatiques (Pezeshki 2001; Dwire et al. 2006). Husson (2013) a ainsi défini une gamme Eh/pH du sol dans laquelle le bon

fonctionnement physiologique de la plante est assuré. Deux zones ont été délimitées. Une première, correspondant à des conditions favorables, et une seconde assurant des conditions optimales (Figure 111). Alors que le Eh reste trop élevé dans la modalité de sol non étuvée sec *M2* pour atteindre la zone Eh/pH optimale pour la croissance des plantes, le couple Eh/pH de la modalité non étuvé humide *M1* se rapproche de cette zone optimale aux alentours du 16^e jour (Figure 111) puis continue de décroître tout le reste de la campagne. Les modalités étuvées *M7* et *M8* permettent quant à elles d'obtenir en fin de campagne les conditions Eh/pH favorables voir même optimales à la croissance des plantes. Les conditions des sols de la modalité humide (*M7*) rejoignent cette zone optimale, en fin de campagne (Figure 111).

Dans les modalités de sol non étuvé, l'ajout de tournesol ne change à aucun moment les conditions Eh/pH du sol de manière significative, durant tout le long de la campagne. Cette observation est valable aussi bien pour le sol humide (*M1* vs *M3*) que le sol sec (*M2* vs *M4*). Ainsi les évolutions du Eh et du pH du sol (Figure 112a et Figure 112b) et les diagrammes de Pourbaix (Figure 112c) restent les mêmes avec et sans tournesol.

Pour les modalités étuvées humides, avec et sans tournesol (*M7* vs *M9*), des différences significatives de pH sont observées à partir du 50^e jour. Dans la modalité humide contenant du tournesol (*M9*), le pH décroît ainsi de 6,6 à 5,7 passé le 50^e jour, soit une diminution de presque 1 unité pH (Figure 112b). Comme il sera abordé dans la partie de l'azote ([partie 4.2.2.3 - p212](#)), cette baisse du pH est liée à l'important développement racinaire de la plante dans cette modalité ainsi qu'à l'absorption d'azote sous forme ammonium réalisé par la plante et entraînant une acidification du milieu. Les valeurs du potentiel rédox (Eh) du sol sont également plus élevées dans les modalités contenant du tournesol par rapport aux modalités équivalentes sans plante, et ce aussi bien pour les modalités sèches (*M8* vs *M10*) que les modalités humides (*M7* vs *M9*) (Figure 112a). Comme pour le pH cette observation est surtout marquée sur la fin de la campagne, où passé le 50^e jour, le Eh de *M9* et *M10* continue de monter, contrairement à *M7* et *M8* pour aller vers les mêmes valeurs de Eh que celles enregistrées pour les modalités non étuvées sèches (*M2* et *M4*). En fin de campagne le Eh du sol de *M9* et *M10* est d'environ 620 mV/ENH. La grande taille des tournesols des modalités étuvées (*M9* et *M10*) et les importants développements des systèmes racinaires, surtout en fin de campagne, ont contribué à assécher le sol et ainsi à augmenter les valeurs de Eh des pots de ces deux modalités.

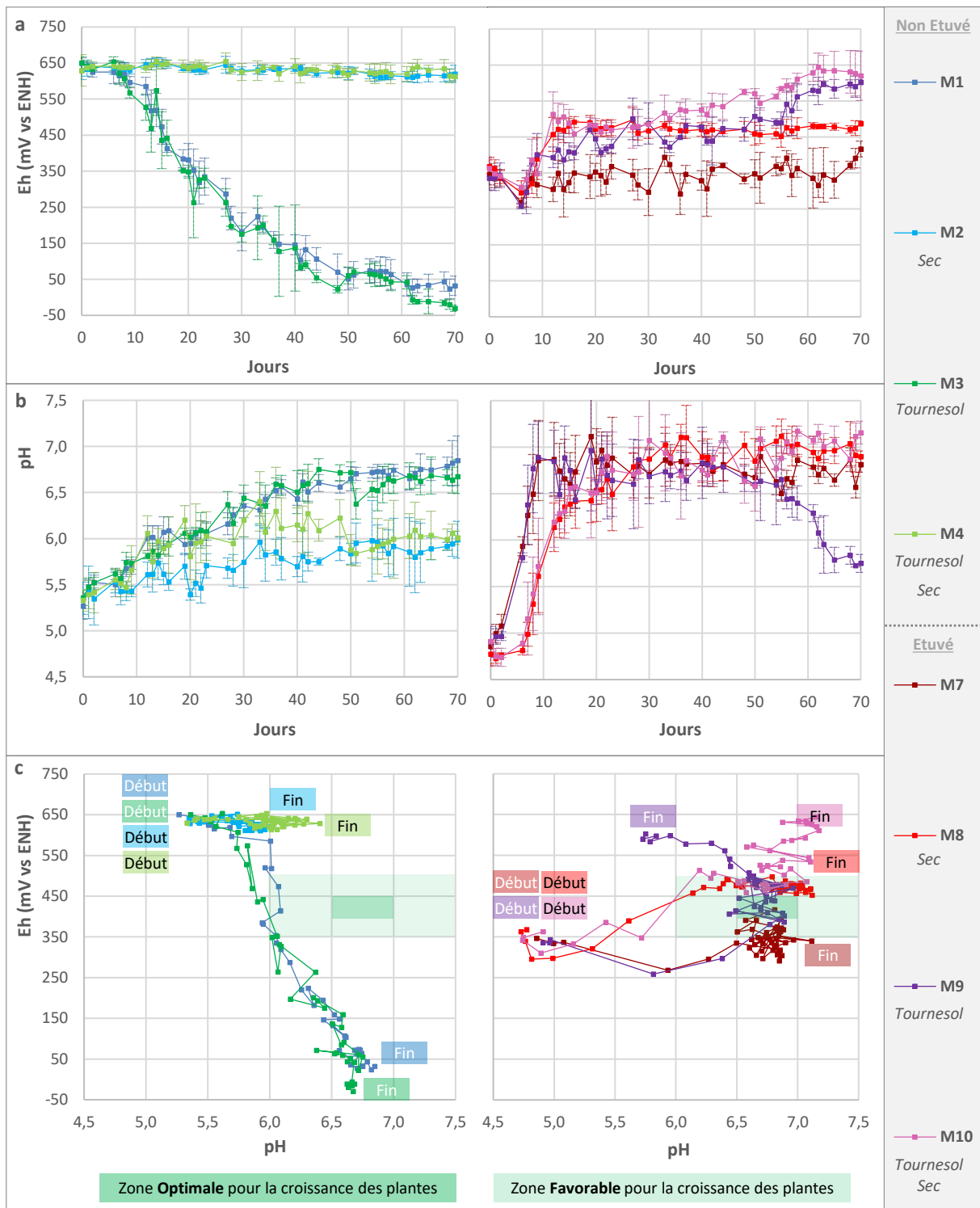


Figure 112 : Evolution de la moyenne des mesures quotidiennes de Eh et de pH pour chaque modalité : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol non étuvé sec M2 (sans plante) et M4 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol), sol étuvé sec M8 (sans plante) et M10 (tournesol). (a) Suivi du Eh au cours du temps, (b) Suivi du pH au cours du temps, (c) Suivi du couple Eh/pH au cours du temps

4.2.2. Le couple Eh/pH et la composition chimique du sol

Les variations du Eh et du pH du sol durant la campagne pour les différentes modalités ont été mises en relation avec l'évolution des nutriments présents dans le sol.

Pour chaque nutriment, sa teneur dans la solution du sol est dans un premier temps passée en revue. Cette dernière a été mesurée via les échantillons de solutions de sols récoltés durant la campagne par l'intermédiaire des rhizons. Comme souligné dans le [Chapitre 3 \(partie 3.6.1 - p162\)](#), aucune solution de sol n'a pu être récupérée pour les modalités sèches, les teneurs des espèces présentes dans la solution du sol n'ont pu être dosées que pour les modalités humides *M1*, *M3*, *M7* et *M9* (modalités impaires). En outre, la solution du sol n'a pu être prélevée qu'à partir du 7^e jour (voir même du 15^e jour pour certains pots). Il n'est alors possible de discuter de ces compositions qu'à partir de cette date-là. En fonction des analyses disponibles ou choisies pour le dosage des espèces dans la solution du sol (HPLC ou ICP), pour certains éléments, c'est la forme ionique de l'espèce qui a été dosée (Analyses faites par HPLC : N-NO₂⁻, N-NO₃⁻, S-SO₄²⁻, P-PO₄³⁻, N-NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺), alors que pour d'autres c'est la teneur de l'élément dans sa globalité (toutes formes solubles confondues) qui a été mesurée (Analyses faites par ICP : Fe, Mn, Cu, Zn, B, Mo).

Dans un second temps, les analyses des échantillons de sol récoltés en fin de campagne sont commentées, avec notamment une comparaison des quantités extraites au CaCl₂ pour chaque modalité. Pour rappel la forme extractible au CaCl₂, permet d'évaluer la part de l'élément contenu dans la solution du sol et dans le sol, et disponible pour la plante.

Pour chaque élément, les pots sans plante des modalités étuvées et non étuvées (*M1*, *M2*, *M7* et *M8*) ont été analysés en premier afin de voir l'impact sur la composition chimique de l'étuvage (*M1* vs *M7*) et du taux d'humidité du sol (*M1* vs *M2*, *M7* vs *M8*). L'impact du tournesol sur la composition chimique des sols est ensuite évalué en comparant les modalités sans plante et la modalité équivalente contenant du tournesol : *M1* vs *M3*, *M2* vs *M4*, *M7* vs *M9* et *M8* vs *M10*.

Tous les diagrammes de Pourbaix présentés dans cette partie ont été tronqués pour une meilleure visibilité : la fenêtre choisie est comprise entre 3 et 9 pour le pH et entre -0,280 et 0,720 V/ENH pour le potentiel redox (Eh). L'objectif était de faciliter la lecture des graphiques en les centrant uniquement sur les zones de variation du Eh et du pH du sol mesurés dans le cadre de ces travaux.

L'azote, le fer et le manganèse sont les premiers éléments influencés par les variations de Eh/pH du sol et notamment les baisses du rédox. Une étude détaillée de ces trois éléments est présentée dans un premier temps. La disponibilité des autres éléments (à l'exception du soufre) n'est pas directement dépendante des variations du Eh et du pH du sol mais sont des conséquences des variations des teneurs en azote, en fer et en manganèse dans la solution du sol. L'analyse des autres nutriments, macro et oligo-éléments est ensuite faite en traitant dans un premier temps les éléments que la plante absorbe sous la forme de cations (Mg²⁺, K⁺,

Ca²⁺, Cu²⁺) puis les éléments que la plante absorbe sous forme d'anions (PO₄³⁻, SO₄²⁻, BO₃³⁻ et MoO₂⁴⁻) et en mettant chaque fois en relation la disponibilité de l'élément avec l'évolution de l'azote, du fer et du manganèse. Le zinc faisant office de cas particulier, sera traité en dernier.

L'analyse de la fraction totale (faite pour Mg, Ca, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn), de par le fait qu'elle englobe toutes les formes confondues de l'élément présentes dans le sol, n'apporte généralement pas d'information particulière dans l'étude de la disponibilité des éléments pour la croissance des plantes. Aussi, pour chaque élément, cette analyse n'est présentée qu'à partir du moment où cette dernière se révèle pertinente.

4.2.2.1. Éléments mesurés et conductivité de la solution du sol

Les conductivités mesurées (notée $\sigma_{\text{mesurée}}$, [Chapitre 3 partie 3.6.3 - p166](#)) dans les solutions de sols récoltées aux différentes dates de la campagne pour les modalités témoins *M1* (sol non étuvé humide) et *M7* (sol étuvé humide), ont été corrélées avec les concentrations des espèces ioniques dosées par HPLC dans ces mêmes échantillons. En effet, comme décrit dans le [Chapitre 2 \(partie 2.3.4 - p117\)](#), la conductivité ionique théorique (notée $\sigma_{\text{théorique}}$) d'une solution est fonction de la totalité des concentrations des ions présents dans cette dernière. Ainsi, pour n'importe quelle solution ionique, la conductivité de la solution ($\sigma_{\text{théorique}}$) peut être définie comme étant la somme des conductivités ioniques des ions présents ([Chapitre 2 partie 2.3.4 - p117](#)). Ainsi, toutes les espèces ioniques dosées par HPLC ainsi que le fer et le manganèse, dosés par ICP, ont été utilisés pour le calcul de la conductivité (Tableau 22). Les conductivités molaires ioniques (λ_i) de chaque espèce ainsi que les valeurs des conductivités ioniques des différents éléments des modalités *M1* et *M7* ont été reportées en [ANNEXE 5](#).

Tableau 22 : Espèces utilisées pour le calcul des conductivités théoriques des solutions de sol, et méthode de dosage utilisée

Espèce	Méthode de dosage
F ⁻	HPLC
Cl ⁻	HPLC
N-NO ₂ ⁻	HPLC
Br ⁻	HPLC
N-NO ₃ ⁻	HPLC
S-SO ₄ ²⁻	HPLC
P-PO ₄ ³⁻	HPLC
Na ⁺	HPLC
N-NH ₄ ⁺	HPLC
K ⁺	HPLC
Mg ²⁺	HPLC
Ca ²⁺	HPLC
H ⁺	Mesure pH
OH ⁻	Mesure pH
Fe	ICP
Mn	ICP

Pour les deux modalités (*M1* et *M7*), les conductivités mesurées ($\sigma_{\text{mesurée}}$) et les conductivités théoriques calculées ($\sigma_{\text{théorique}}$) durant toute la campagne sont très proches et suivent les mêmes tendances (Figure 113).

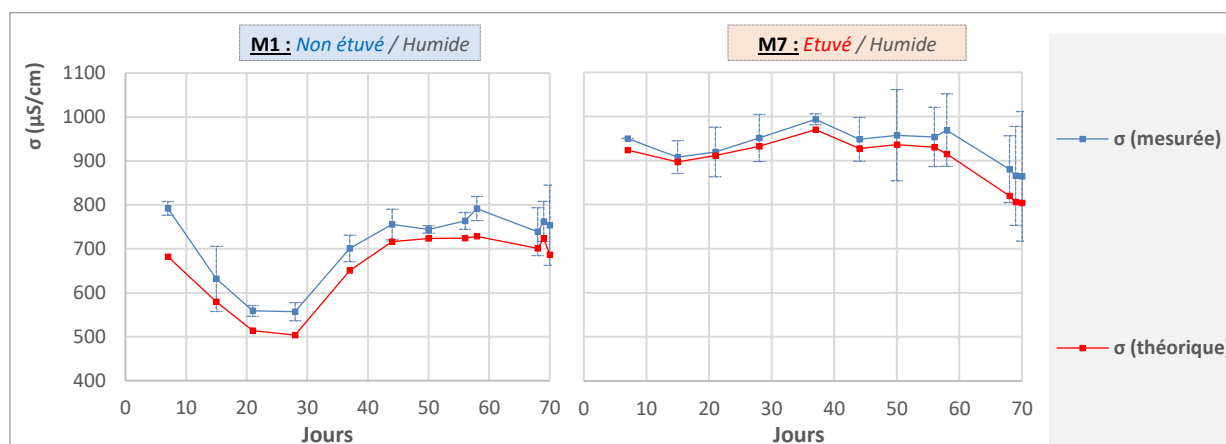


Figure 113 : Evolution de la conductivité théorique calculée et de la conductivité mesurée de la solution du sol tout au long de la campagne pour les modalités *M1* (non étuvé humide) et *M7* (étuvé humide)

La mesure de la conductivité d'une solution, ne renseigne pas sur le type des espèces présentes en solution mais est un indicateur de la quantité d'espèces ioniques présentes en solution. Finalement, la conductivité théorique calculée à partir des concentrations des espèces ioniques calculées par HPLC et des concentrations en fer et manganèse dissous, explique en moyenne 93% de la conductivité mesurée de la modalités *M1* et 96% de la conductivité mesurée de la modalité *M7*.

Ces résultats permettent ainsi de conclure que l'analyse de la composition chimique de la solution du sol, réalisée via la mesure du pH et les analyses HPLC et ICP, est complète et cohérente. Les teneurs des différentes espèces dans la solution du sol, présentées dans la suite de cette partie, peuvent ainsi être considérées comme fiables. Ces résultats permettent également de souligner que la conductivité mesurée dans le sol étuvé (*M7*) est plus élevée que celle d'un sol non étuvé (*M1*), signe de la présence d'une plus grande quantité d'espèces ioniques en solution (Figure 113). La mesure de la conductivité permet ainsi de confirmer l'hypothèse selon laquelle le passage à l'étuve a engendré un changement de composition chimique du sol libérant des espèces ioniques dans la solution du sol. Ce point sera notamment abordé lors du passage en revue de chaque espèce réalisée par la suite.

4.2.2.2. Le Carbone Organique Dissous (COD)

En même temps que l'étuvage du sol a généré une légère perte en matière organique du sol (Tableau 20, [partie 4.1.1.3 - p182](#)), il a eu aussi de très fortes répercussions sur le Carbone Organique Dissous (COD). Alors que la valeur du COD des modalités non étuvées au 7^e jour est d'environ 10 mg/L (Figure 114, *M1* et *M3*), elle est de plus de 500 mg/L pour les modalités étuvées (Figure 114, *M1* et *M3*). Ayant porté le sol à une température de 105°C pendant 5 jours, l'étuvage a probablement provoqué la décomposition des matériaux organiques les plus

labiles, et la destruction de tissus microbiens, comme mentionné dans la littérature (Jager 1969; Sertsu and Sánchez 1978; Badía and Martí 2003; Razavi Darbar and Lakzian 2007). Cette décomposition de la matière organique explique ainsi la forte augmentation du carbone organique dissous (Figure 114, M1 vs M7) ainsi qu'une plus forte présence de certains éléments minéraux en solution (l'azote, le phosphore, le soufre, le potassium, le calcium, le fer, le manganèse et le cuivre, comme vu par la suite). Ceci a été constaté dans la solution du sol des modalités étuvées en début de campagne et a également été reportée par plusieurs auteurs (Lynch 1982; Serrasolsas and Khanna 1995; Marschner and Bredow 2002; Badía and Martí 2003; Razavi Darbar and Lakzian 2007; Mahmood et al. 2014). L'importante perte de COD constatée au cours de l'étude et notamment entre le 7^e et le 15^e jour, a été attribuée à la complexation du COD avec le fer présent dans le sol sous forme de fer amorphe (Fe(OH)₃), comme souligné par Sparsk (2011). A ce phénomène pourrait s'ajouter une reprise de l'activité microbienne au 50^e jour qui se traduit par une consommation du COD par les bactéries remises en activité, comme l'ont observé Marschner et Bredow (2002).

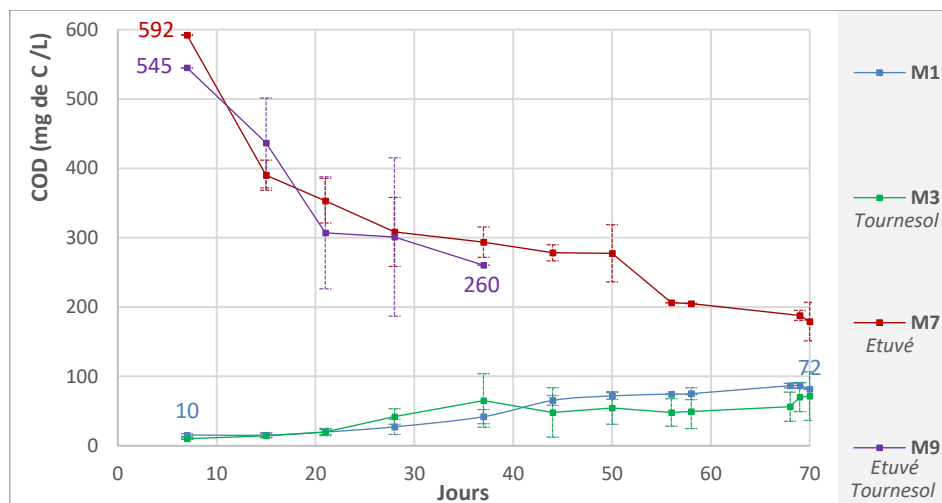


Figure 114 : Evolution du carbone organique dissous présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol).

A l'inverse une augmentation de COD est constatée au cours de la campagne pour les modalités humides non étuvées (Figure 114, M1 et M3). Cette accumulation serait le résultat du changement de population microbienne générée lors du passage du sol d'un état aéré en un état en anaérobie. Ces résultats sont notamment à mettre en relation avec l'évolution de l'état du sol au cours de la campagne. L'augmentation significative du COD est observée à partir du 20^e jour, date à partir de laquelle de l'eau commence à s'accumuler à la surface du sol dans les modalités humides M1 et M3 (Figure 109). En effet, comme annoncé par Ponnampuruma (1972), dans un sol bien drainé la décomposition des résidus de plantes est réalisée par un grand groupe de micro-organismes. En raison de la forte libération d'énergie associée à la respiration aérobie de ces organismes, la décomposition du substrat se déroule rapidement. La majeure partie des matières organiques fraîchement ajoutées disparaît alors sous forme de CO₂, laissant un résidu de matériau résistant, principalement de la lignine

altérée qui va progressivement être incorporée aux composés humiques. Dans les sols submergés, la décomposition de la matière organique est presque entièrement le travail de bactéries anaérobies facultatives et obligatoires (Dassonville and Renault 2002), entraînant une décomposition et une assimilation plus lentes (Ponnamperuma 1972). La différence la plus marquée entre la décomposition anaérobie et aérobie réside dans la nature des produits finis. Dans un sol bien drainé, les principaux produits finaux comprennent des résidus résistants (humus) alors que dans les sols submergés, il s'agit de résidus partiellement humifiés (Ponnamperuma 1972; Dassonville and Renault 2002).

L'importante quantité d'eau présente dans les sol humides (*M1* et *M3*) a également eu pour effet de forcer la mise en solution du COD.

La présence de tournesol dans la modalité de sol non étuvé humide (Figure 114, *M1* vs *M3*) n'a pas modifié de manière significative la teneur en COD de la solution du sol. L'observation a également été faite pour les modalités étuvées humide sur la première partie de la campagne, jusqu'au 37^e jour, les quantités de solution récupérées pour la modalité *M9* étant trop faibles sur la seconde partie de la campagne pour réaliser les analyses du COD.

L'évolution du COD ne semble donc pas directement dépendante de la présence ou non de plantes. Elle serait plus dépendante des populations microbiennes présentes dans le sol ainsi qu'à leur activité.

4.2.2.3. Azote

Comme précédemment souligné l'azote est le premier élément influencé par les variations de Eh/pH du sol et notamment lorsque le sol devient plus réducteur.

Dans la modalité de sol non étuvé humide *M1*, l'azote est majoritairement présent sous forme de nitrates au démarrage de la campagne (113 mg/L au 7^e jour, Figure 115a).

Une forte décroissance des nitrates est observée pendant les 20 premiers jours pour cette modalité (Figure 115a). Cette décroissance est en grande partie responsable de la forte baisse de la conductivité de la solution du sol, passant de 800 à 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figure 116). Ainsi la disparition des nitrates a un impact important sur l'activité ionique de l'ensemble de la solution du sol. L'azote est donc un élément d'intérêt majeur dans la composition chimique de la solution du sol et donc de l'étude du rédox du sol.

Au 20^e jour la concentration des nitrates dans la solution n'est que de 0,99 mg/L, puis elle n'évolue plus sur les 50 jours restants. En fin de campagne la concentration moyenne est de 1,52 mg/L dans la solution du sol. Ces résultats sont cohérents avec les analyses de sol réalisées à la fin de la campagne qui donnent une concentration de 0,12 mg N-NO₃⁻ /kg de sol (Figure 115 et Figure 117).

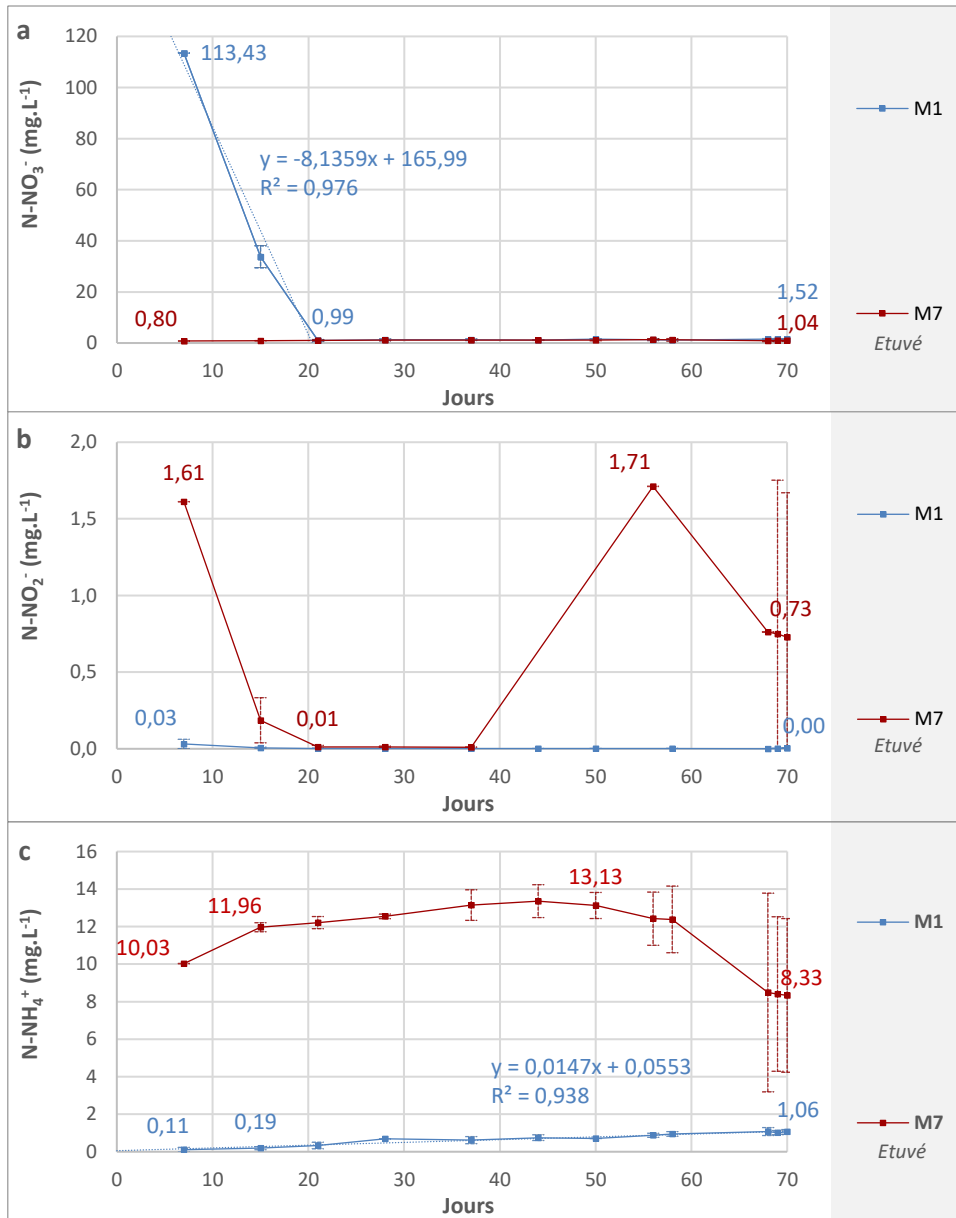


Figure 115 : Evolution des principales formes de l'azote pour les modalités humides sans plante M1 (non étuvé) et M7 (étuvé), tout au long de la campagne, dans la solution du sol : (a) Nitrates (NO₃⁻) (Plage Jour 7 – Jour 21 : R² = 0,976, p = 0,098 > 0,05), (b) Nitrites (NO₂⁻), (c) Ammonium (NH₄⁺) (R² = 0,938, p < 0,0001)

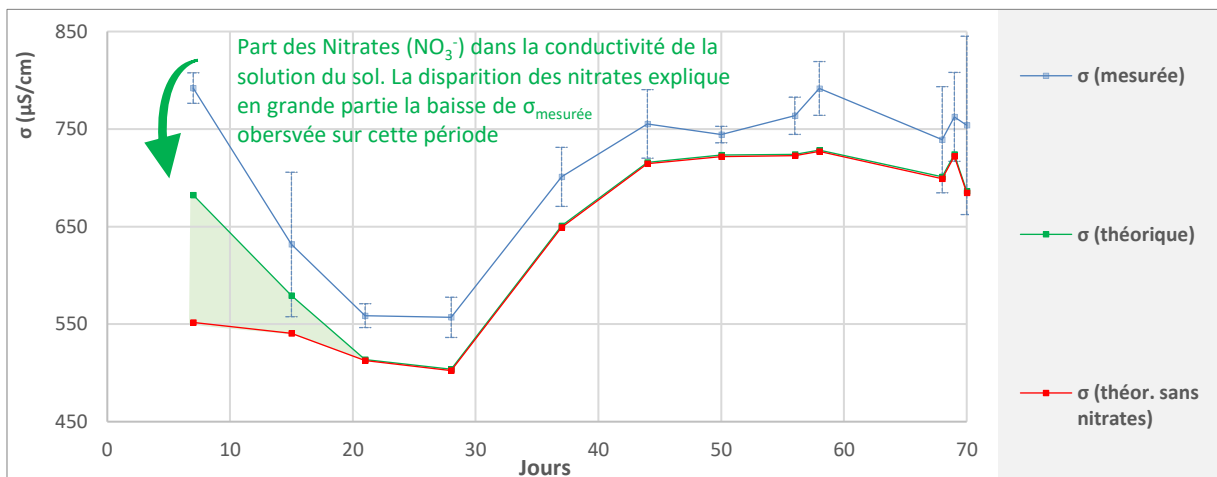


Figure 116 : Impact de la disparition des nitrates dans la conductivité de la solution du sol

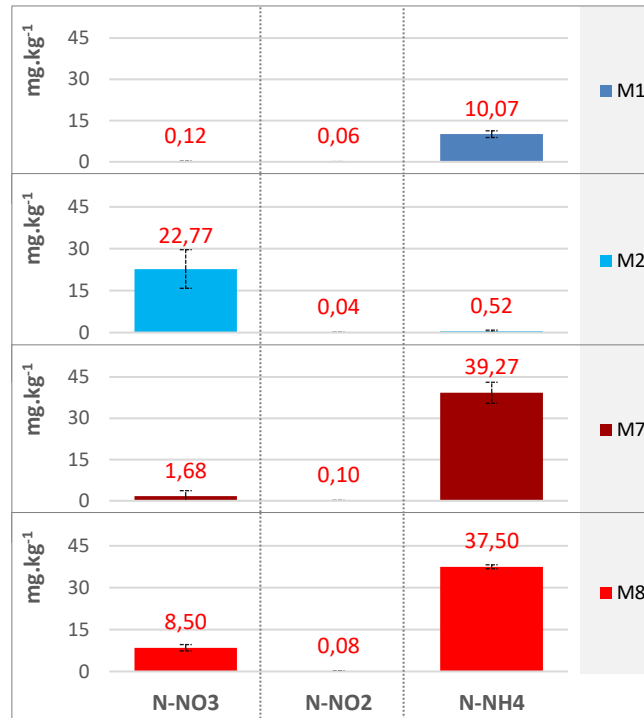


Figure 117 : Reliquat Azoté du sol récupéré en fin de campagne (jour 70) pour les modalités sans plante *M1* (non étuvé humide), *M2* (non étuvé sec), *M7* (étuvé humide) et *M8* (étuvé sec). L'extraction de l'azote a été réalisée au KCl

Tout au long de la campagne la concentration des nitrites de la modalité *M1* est quasi nulle. En début de campagne la concentration moyenne des nitrites dans la solution du sol est de 0,03 mg/L (Figure 115). Au 70^e jour, elle n'est que de 0,003 mg/L dans la solution du sol et de 0,06 mg/kg dans le sol (Figure 115 et Figure 117). L'ammonium est quant à lui quasi inexistant dans la solution du sol de la modalité *M1* en début de campagne. La concentration au 7^e jour n'est que de 0,19 mg/L et à mesure de l'avancée de la campagne la concentration de l'ammonium monte de manière continue. A la fin, il y a quasiment autant d'ammonium que de nitrates dans la solution du sol. Une concentration d'ammonium bien plus élevée est cependant enregistrée dans le sol : 10,07 mg N-NH₄⁺/kg (Figure 117). L'ammonium est alors la forme prédominante de l'azote dans le sol en fin de campagne pour la modalité *M1*. Ces analyses sont en adéquation avec la littérature. Unger et al. (2009) ont notamment reporté que quel que soit le type de sol, la concentration en NH₄⁺ soluble augmentait avec l'engorgement du sol. Une perte des nitrates a également été observée par Ponnampereuma (1972). Ces variations des différentes formes d'azotes ont été associées à l'impact des conditions anaérobies sur l'activité microbienne par différents auteurs (Ponnampereuma 1972; Marschner 1995; Hemati Matin and Jalali 2017).

La diminution des nitrates est expliquée à la fois par la dénitrification, la réduction dissimilatrice du nitrate en ammonium (DNRA) ainsi que l'inhibition de la nitrification. Les bactéries nitrifiantes *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* sont des bactéries aérobies (Ponnampereuma 1972). Leur activité est fortement atténuée avec l'inondation du sol et l'appauvrissement en oxygène dans les pores du sol (Williams et al. 1992). En l'absence

d'oxygène gazeux les bactéries anaérobies facultatives responsables de la dénitrification et de la DNRA ont la capacité d'utiliser à la fois l'oxygène moléculaire et les nitrates comme accepteurs alternatifs d'électrons pour leur respiration cellulaire en présence de sources de carbone telles que des matières organiques (Lam and Kuypers 2011). Les nitrates sont alors réduits en azote gazeux (N_2) et ammonium (NH_4^+) (*Chapitre 1 partie 1.3.1.2 - p33*). Plusieurs auteurs ont reporté que la majeure partie du nitrate disparaissait en quelques jours après inondation dans la plupart des sols (Ponnamperuma 1972). C'est ce qui est constaté ici (Figure 117).

L'augmentation de l'ammonium au cours du temps est quant à elle expliquée par l'inhibition de la nitrification, la réduction dissimilatrice du nitrate en ammonium (DNRA) ainsi que la minéralisation de l'azote organique. L'inhibition de la nitrification a pour conséquence une diminution de la consommation des ions NH_4^+ . La minéralisation de l'azote organique est poursuivie et s'arrête au stade de l'azote sous forme ammonium en raison du manque d'oxygène, entraînant une augmentation de la concentration en NH_4^+ (Ponnamperuma 1972; H. Li et al. 2003; Z. Li et al. 2003; Pan et al. 2014; Li et al. 2016). De plus l'azote inorganique est libéré en plus grandes quantités et plus rapidement dans les sols anaérobies que dans les sols aérobies en raison d'une moindre immobilisation de l'azote (Waring and Bremner 1964; Broadbent and Reyes 1971). Enfin, la faible concentration en oxygène des sols anaérobies favorise la fixation biologique de l'azote (Jensen 1965), correspondant à la réduction de l'azote gazeux en ammoniac (Mortenson 1962). Cette réaction nécessite des réducteurs forts. La respiration anaérobie est l'une des principales sources naturelles de ces réducteurs (Ponnamperuma 1972).

Koda et al. (2016) ont mis en évidence le phénomène d'adsorption de NH_4^+ par les colloïdes du sol, permettant d'expliquer notamment les importantes pertes d'ammonium dans la solution du sol. L'ammonium étant chargé positivement, il est adsorbé par les charges négatives des particules organiques et inorganiques du sol (Marschner 1995; Mengel and Kirkby 2001; Pandey 2015) et donc diffuse bien plus lentement que l'ion nitrate vers la solution du sol. Ainsi, alors que l'azote sous forme anionique $N-NO_3^-$ est présent en majorité dans la solution du sol, l'azote sous forme cationique $N-NH_4^+$ est quant à lui principalement adsorbé sur les particules organiques et minérales du sol (Figure 118). Cela explique les différences de quantité d'ammonium mesurées dans le sol et dans la solution du sol : une teneur de 1,06 mg/L dans la solution du sol contre une concentration de 10,07 mg/kg dans le sol) (Figure 115 et Figure 117).

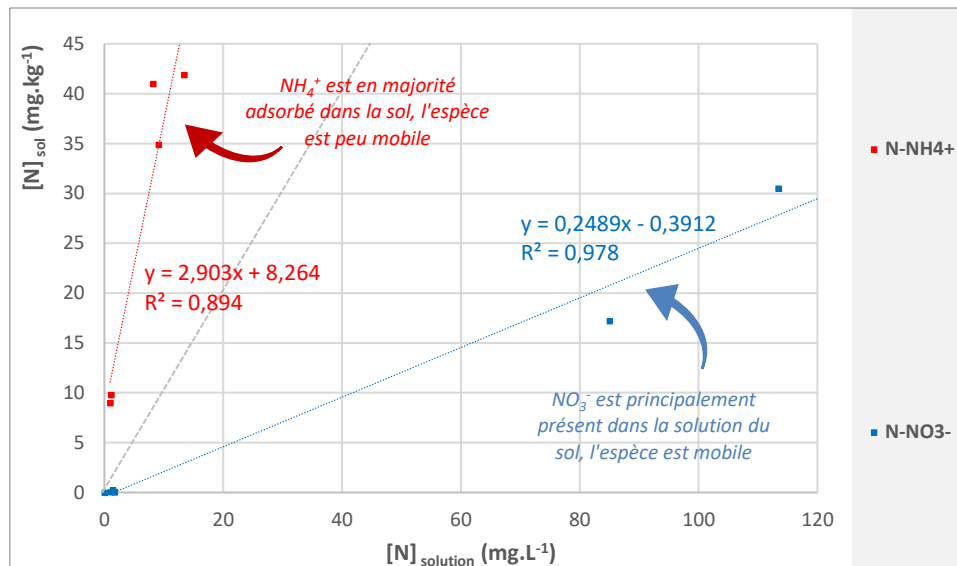


Figure 118 : Evolution des teneurs d'azote contenues dans le sol en fonction des teneurs d'azote présentes dans la solution du sol pour N-NH₄⁺ (R² = 0,894, p = 0,015) et N-NO₃⁻ (R² = 0,978, p < 0,0001)

La solution du sol de la modalité M2 (sol non sec étuvé) n'ayant pu être récupérée dans les rhizons, seule la mesure du reliquat azoté à la fin de la campagne a été effectuée (Figure 117). Dans cette modalité l'azote est ainsi resté sous forme de nitrates, par opposition aux modalités de sol humide où ce dernier a complètement disparu au bout de 20 jours (Figure 115). Les nitrites et l'ammonium sont quant à eux quasi-inexistants. Le sol étant resté dans des conditions aérobies tout au long de la campagne, la forme oxydée de l'azote, les nitrates, est ainsi restée prédominante. Contrairement à M1, la dénitrification et la DNRA n'ont pas eu lieu de manière aussi importante que dans la modalité M1. La nitrification est restée active transformant en continue l'ammonium en nitrates.

Une différence de quantité d'azote présent dans le sol en fin de campagne est cependant mise en évidence entre les modalités M1 et M2 (Figure 117) : 22,77 mg N-NO₃⁻/kg sol sont mesurés en fin de campagne dans la modalité M2, contre 10,07 mg N-NH₄⁺/kg, soit la moitié, pour la modalité M1. Cette plus faible quantité d'azote présente sous forme NH₄⁺ peut être expliquée par plusieurs processus. D'une part une perte de NH₄⁺ peut être constatée en raison de l'adsorption de l'ammonium par les colloïdes du sol, ainsi que par la volatilisation de NH₄⁺ sous forme ammoniac (Nagarajah et al. 1989). D'autre part une différence de cinétique entre la disparition du NO₃⁻ et l'apparition de NH₄⁺ en anaérobie peut également être la cause de ces différences de quantités constatées en fin de campagne (Ponnamperuma 1972). Les nitrates disparaissent plus vite que l'ammonium n'est produit. Cela est confirmé par l'analyse des coefficients directeurs des courbes de NO₃⁻ et de NH₄⁺ (Figure 115).

Parallèlement à l'activité microbiologique l'approche complémentaire de la thermodynamique n'est que trop rarement étudiée (Ponnamperuma 1972). Une analyse des valeurs de Eh/pH mesurées tout au long de la campagne, en relation avec le diagramme de Pourbaix de l'azote (Pourbaix 1945), met en évidence des corrélations très nettes entre les formes prédominantes de l'azote dans le sol et les valeurs de Eh et pH du sol (Figure 119).

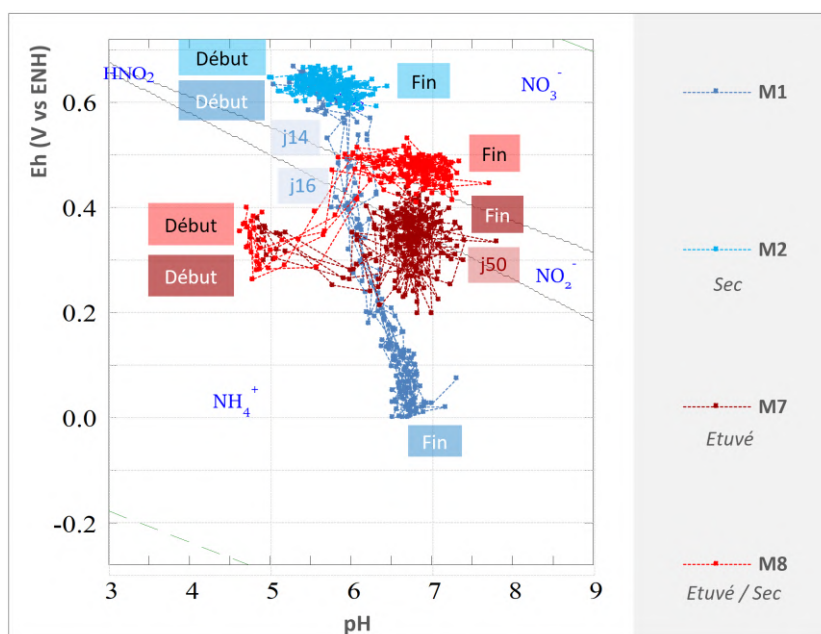


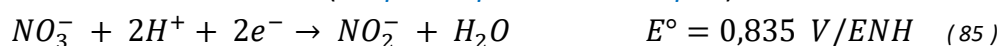
Figure 119 : Diagramme de Pourbaix de l'azote ($[NO_3^-] = 1 \text{ mM}$). L'évolution du Eh/pH des 4 modalités *M1* (non étuvé humide), *M2* (non étuvé sec), *M7* (étuvé humide) et *M8* (étuvé sec) durant la campagne a été reportée sur le graphique

Au début de la campagne, les conditions de Eh et pH du sol des modalités non étuvé (*M1* et *M2*) se trouvent dans le domaine de prédominance des nitrates (Figure 119). Ces conditions correspondent alors à celles d'un sol oxydé légèrement acide et l'ion NO_3^- pour la modalité *M1* est bien l'espèce prédominante de l'azote en solution, comme le montre la Figure 115, pour la modalité *M1*.

Tandis que le sol reste sur des valeurs élevées de Eh pour la modalité *M2* (aux alentours de 600 mV/ENH), demeurant ainsi dans le domaine de prédominance de NO_3^- tout au long de la campagne, il en est tout autrement pour la modalité *M1* : l'inondation progressive du sol conduit à la chute du Eh qui déplace ainsi le système vers un autre domaine de prédominance de l'azote. Au 14^e jour, l'azote subit un premier changement de prédominance (Figure 119). La valeur du Eh du sol passe alors en dessous de 500 mV/ENH. La forme nitrite devient l'espèce prédominante. Mais la prédominance des nitrites s'étend sur une courte durée, seulement quelques jours. Entre les jours 16 et 19 la forme prédominante de l'azote devient ensuite l'ammonium (Figure 119). Cette période de changement de prédominance est en concordance avec les analyses HPLC de la solution du sol. A partir du 20^e jour la quantité d'ammonium présente dans la solution de sol ne cesse de croître. De même, c'est à partir du 20^e jour que les nitrates ont quasi complètement disparu (Figure 115). Aucun pic n'a été enregistré pour les nitrites. Cette absence de pic a été attribuée au caractère hautement instable des nitrites dans le sol. NO_2^- apparaît sous forme de traces dans les sols (Hutchinson 1957; McLaren et al. 1967) et, contrairement à NO_3^- , il est dénitrifié même en présence d'oxygène (Skerman et al. 1958). En milieu anaérobie, il est encore plus instable (Ponnamperuma 1972).

Que la perte des nitrates soit générée par l'activité microbiologique via notamment la dénitrification et/ou par les changements des conditions thermodynamiques du sol au cours

de la campagne, la première réaction de réduction des nitrates fait intervenir le couple rédox $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$. La réaction rédox associée est (*Chapitre 1 partie 1.3.1.2 - p33*) :



En prenant les concentrations moyennes de NO_3^- et NO_2^- de la solution du sol de la modalité *M1* sur l'ensemble de la campagne ainsi que les valeurs du pH mesurées aux jours correspondants et en considérant la réaction redox mettant en jeu le couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ (*relation 30*), le Eh calculé ($\text{Eh}_{(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-)}$) (l'équation de Nernst est détaillée en *ANNEXE 2*) est fortement corrélé au Eh mesuré dans le sol entre le début de la campagne et le 12^e jour (Figure 120a et Figure 120b).

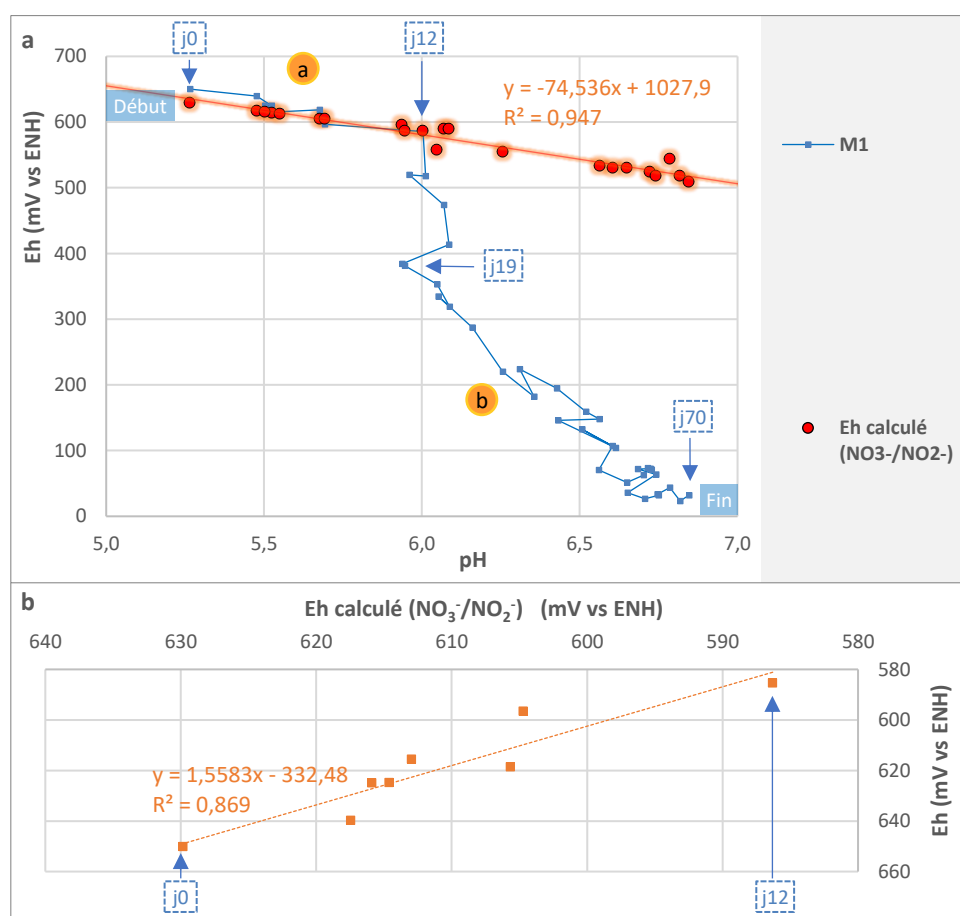


Figure 120 : Détermination du couple rédox impliqué dans la fixation du Eh mesuré pour la modalité *M1* (a) Tracé du Eh mesuré pour la modalité *M1* au cours de la campagne (courbe bleue) et du Eh du couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ calculé à partir des concentrations en NO_3^- et NO_2^- de la solution du sol obtenue par HPLC, en fonction du pH mesuré ($R^2 = 0,947$, $p < 0,0001$), (b) Corrélation entre le Eh mesuré et le Eh calculé pour le couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ ($R^2 = 0,689$, $p = 0,001$)

Ce résultat indique que le couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ fixe le potentiel Eh du sol expérimental. Cette réaction rédox consomme des protons, ce qui est en accord avec l'augmentation du pH sur cette période de temps : ceci est conforté par la forte corrélation entre le Eh et le pH du sol, mise en évidence précédemment (Figure 111 et Figure 120, Corrélation « a »).

Au-delà du 12^e jour, il n'y a plus de correspondance entre le Eh calculé et le Eh expérimental (Figure 120), c'est donc un autre couple rédox qui fixe le couple Eh /pH, ceci est en accord avec les faibles quantités de nitrates présentes en solution à partir de cette date (Figure 115a).

Parallèlement aux explications données par l'activité microbiologique du sol, l'analyse du diagramme de Pourbaix de *M2* peut également justifier la prédominance de NO_3^- sur NH_4^+ (Figure 119). Tout au long de la campagne les sols de la modalité *M2* sont restés dans la région de prédominance de NO_3^- . La très faible quantité de NH_4^+ présent dans le sol de *M2* pourrait notamment être expliqué par l'adsorption de NH_4^+ et donc sa rétention dans la phase solide du sol.

L'étuvage du sol a eu de très fortes répercussions sur la spéciation de l'azote : il a entraîné une augmentation immédiate de la quantité de NH_4^+ dans la solution du sol (Figure 115) qui s'y trouve 100 fois plus concentré que dans le sol non étuvé (Figure 115c : modalité *M7* vs *M1*). Cette forte prédominance d'azote sous forme NH_4^+ est expliquée par la libération de NH_4^+ lors de l'étuvage du sol, à cause de la décomposition de la matière organique comme constaté par plusieurs auteurs (Jager 1969; Sertsu and Sánchez 1978; Badía and Martí 2003; Razavi Darbar and Lakzian 2007).

Sur les premiers jours de la campagne la quantité de NH_4^+ dans la solution du sol de la modalité étuvée *M7* connaît une augmentation significative et passe de 10 mg/L au 7^e jour à 13 mg/L au 44^e jour (Figure 115c). Jager et al. (1969) et Darbar et Lakzian (2007) ont reporté que le taux de minéralisation de l'azote dans le sol après la stérilisation était plus élevé que dans le sol frais en raison d'une décomposition accélérée de la matière organique disponible. Cette augmentation semble cependant être également expliquée par la fin de la réduction de NO_2^- encore présent dans le sol dans les premiers jours de la campagne ; les nitrites étant eux-mêmes issus de la réduction du nitrate durant l'étuvage du sol (Figure 115 et Figure 119). La réduction des nitrites serait alors responsable de l'augmentation marquée de NH_4^+ constatée sur les premiers jours de la campagne (entre le 7^e jour et le 15^e jour), alors que la minéralisation expliquerait l'augmentation continue mais moins marquée de NH_4^+ sur le reste de la campagne (entre le 15^e jour et le 50^e jour) (Figure 115). Dans la solution du sol, passé le 50^e jour, la concentration de NH_4^+ de la modalité étuvée *M7* (sol étuvé humide) diminue et la concentration de NO_2^- augmente (Figure 115). Le changement de prédominance sur le diagramme de Pourbaix entre la forme NH_4^+ et NO_2^- a été constatée à partir de cette même date (Figure 119). Les forts écarts type enregistrés entre les pots et le faible nombre de valeurs significatives obtenues pour le dosage de NO_2^- dans la solution du sol ont également été attribués au caractère instable de NO_2^- (Ponnamperuma 1972). Les nitrites s'oxydant rapidement expliqueraient alors la présence d'une petite quantité de NO_3^- dans les pots de la modalité *M7* en fin de campagne (Figure 117).

Les pots de la modalité *M8* (sol sec étuvé) se retrouvent quant à eux dans le domaine de prédominance de NO_3^- en fin de campagne. Le passage du domaine de prédominance entre NH_4^+ et NO_2^- a eu lieu aux environs du 12^e jour et le passage suivant entre NO_2^- et NO_3^- a eu lieu aux alentours du 20^e jour (Figure 119). Parallèlement, la concentration de NO_3^- dans le sol

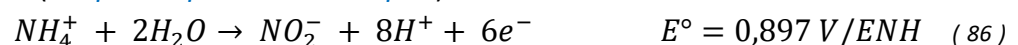
au 70^e jour est nettement plus importante dans la modalité *M8* que dans la modalité *M7* (Figure 117).

Jager et al. (1969) ont noté une diminution significative de NH_4^+ ainsi qu'une augmentation de NO_3^- aux alentours du 79^e jour après étuvage. Ils ont attribué cette baisse d'ammonium et cette augmentation des nitrates à la reprise de l'activité microbienne, les organismes nitrifiants exterminés ayant été lentement remplacés par une nouvelle population. Néanmoins aucune vérification de l'état de l'activité microbienne n'a été réalisée pour confirmer ce point.

Dans leur étude basée sur l'analyse des effets de la stérilisation du sol par autoclavage sur l'abondance et l'activité des bactéries hétérotrophes, dénitrifiantes et nitrifiantes, Roux-Michollet et al. (2008) ont constaté que les abondances de chaque communauté atteignaient des valeurs égales ou supérieures à celles observées dans les sols témoins dans les 15 à 60 jours suivant la stérilisation. Ils ont cependant noté que les communautés bactériennes restaient très différentes de celles des sols témoins et qu'aucune récupération complète de l'activité n'était observée après la stérilisation. La nitrification était notamment toujours inactive même après 62 jours.

Il n'est ainsi pas possible d'attribuer de manière claire l'évolution des différentes formes de l'azote sur la fin de la campagne pour les modalités étuvées, l'évolution pouvant aussi bien être expliquée par la voie thermodynamique que microbiologique.

L'analyse du diagramme de Pourbaix de la modalité *M7* (Figure 119) a permis de montrer que le couple mis en jeu dans cette modalité était plutôt le couple $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+$. La réaction rédox associée est ([Chapitre 1 partie 1.3.1.2 - p33](#)) :



En prenant les concentrations moyennes de NO_2^- et NH_4^+ de la solution du sol de la modalité *M7* sur l'ensemble de la campagne ainsi que les valeurs du pH mesuré aux jours correspondants et en considérant le couple redox $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+$ (*relation 32*), le Eh calculé ($\text{Eh}_{(\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+)}$) est alors fortement corrélé au Eh mesuré dans le sol entre le 8^e et le 70^e jour de la campagne (Figure 120a et Figure 120b). Ce résultat indique ainsi que sur cette période de temps, marquée également par une stabilisation des valeurs de pH (Figure 108 et Figure 121), le couple $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+$ est le couple qui fixe le potentiel Eh du sol de la modalité *M7*.

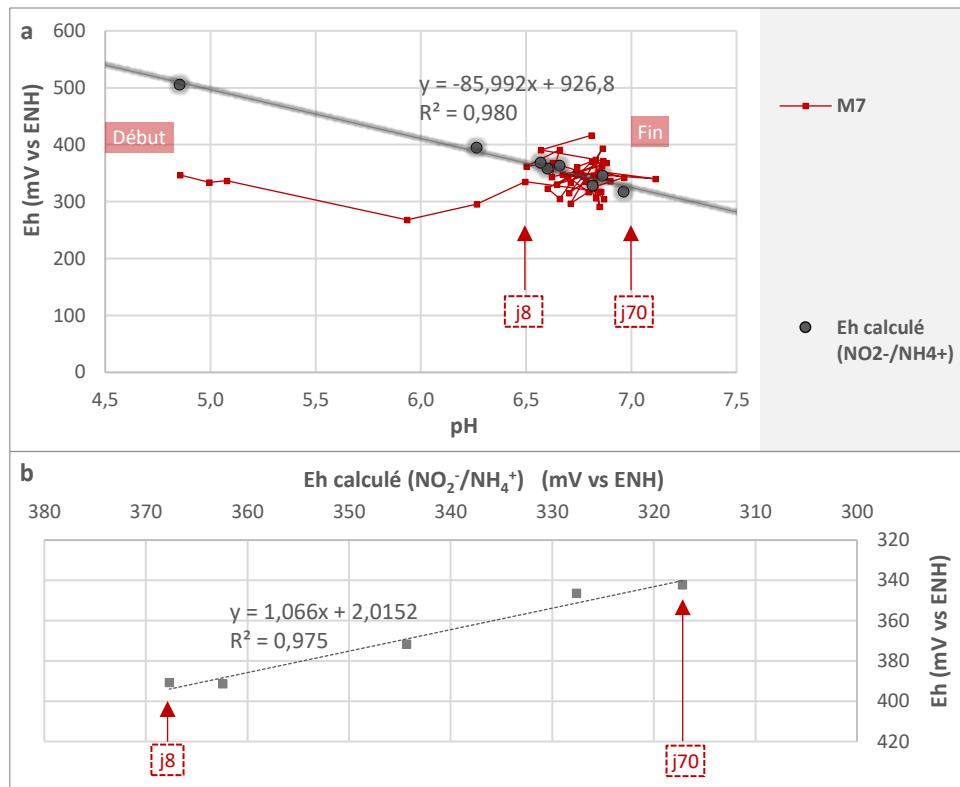


Figure 121 : Détermination du couple rédox impliqué dans la fixation du Eh mesuré de M7 entre le 8^e et le 70^e jour. (a) Tracé de l'Eh mesuré pour la modalité M7 au cours de la campagne et de l'Eh du couple NO₂⁻/NH₄⁺ calculé depuis les concentrations en NO₂⁻ et NH₄⁺ de la solution du sol en fonction du pH mesuré ($R^2 = 0,980$, $p < 0,0001$), (b) Corrélation entre le Eh mesuré et le Eh calculé pour le couple NO₂⁻/NH₄⁺ ($R^2 = 0,975$, $p = 0,002$)

La modalité M8 est quant à elle caractérisée par des mesures de Eh plus élevées que celles de la modalité M7, et ce dès le 10^e jour (Figure 108). En outre, l'analyse du diagramme de Pourbaix (Figure 119) a révélé que le couple mis en jeu dans cette modalité était dès le 20^e jour le couple NO₃⁻/NO₂⁻ (Figure 108 et Figure 119). Là aussi une forte corrélation a été mise en évidence entre le Eh calculé ($Eh_{(NO_3^-/NO_2^-)}$) de la relation 30 et le Eh mesuré dans le sol pour M8 entre le 28^e et le 70^e jour de la campagne (Figure 122a et Figure 122b). Il est cependant important de préciser que faute de solution de sol récupérée au cours de la campagne pour la modalité M8, les teneurs de NO₃⁻ et NO₂⁻ utilisées dans le calcul de $Eh_{(NO_3^-/NO_2^-)}$ sont celles mesurées dans la modalité M7. La composition initiale du sol de M7 et M8 étant la même et les analyses d'azote faites pour M7 et M8 sur les échantillons de sols récupérés en fin de campagne étant relativement proches (Figure 117), il a été décidé de faire les calculs de $Eh_{(NO_3^-/NO_2^-)}$ avec le jeu de données de M7, malgré l'approximation faite. L'interprétation des résultats est alors plus qualitative que quantitative. Les différences de teneur de NO₃⁻ mesurées dans les échantillons de sol en fin de campagne entre M7 et M8 expliquent notamment que la corrélation faite pour M8 est meilleure lorsque les derniers jours de la campagne sont retirés (Figure 122b) (les concentrations en NO₃⁻ ayant augmenté pour M8 mais pas pour M7).

Ce résultat indique ainsi que sur cette période de temps, marquée également par une stabilisation des valeurs du pH (Figure 108 et Figure 121), le couple NO₃⁻/NO₂⁻ est le couple qui fixe le potentiel Eh du sol de la modalité M8.

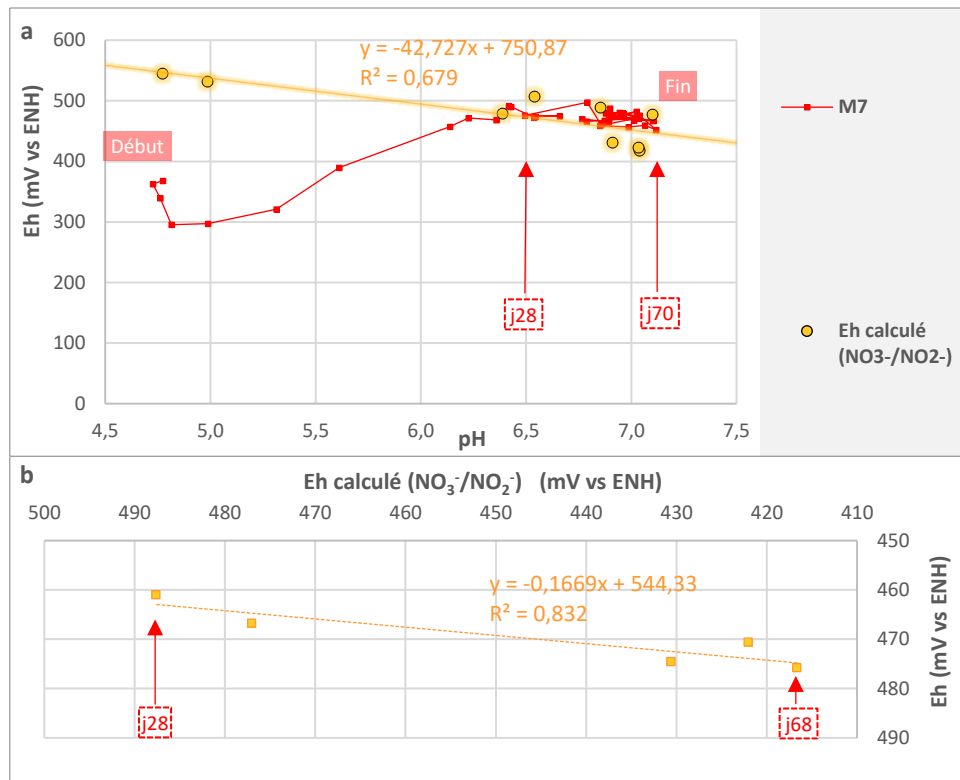


Figure 122 : Détermination du couple rédox impliqué dans la fixation du Eh mesuré pour la modalité M8 entre le 28^e et le 68^e jour. (a) Tracé de l'Eh mesuré pour la modalité M8 au cours de la campagne et de l'Eh du couple NO₃⁻/NO₂⁻ calculé depuis les concentrations en NO₃⁻ et NO₂⁻ de la solution du sol (données mesurées par HPLC et issues de la modalité M7) en fonction du pH mesuré ($R^2 = 0,679$, $p = 0,006$), (b) Corrélation entre le Eh mesuré et le Eh du couple NO₃⁻/NO₂⁻ ($R^2 = 0,832$, $p = 0,031$)

L'azote disponible pour les plantes est ainsi présent sous différentes formes et en quantité variable selon les modalités. Le tournesol placé dans le sol non étuvé humide (Modalité M3, équivalente à la modalité M1) dispose d'azote sous forme de nitrates sur les 20 premiers jours de la campagne. Sa consommation d'azote s'ajoutant à la perte des nitrates, la disparition des nitrates est accélérée dans les pots contenant du tournesol (Figure 123a, M1 vs M3). Ainsi alors que le temps de disparition des nitrates suite à la submersion du sol a été évaluée à 20 jours pour la modalité M1, la même disparition en présence de tournesol a été réalisée en 15 jours (Figure 123a, M1 vs M3). Du 20^e jour jusqu'à la fin de la campagne, l'azote n'est plus disponible sous forme de nitrates alors qu'il persiste sous la forme d'ammonium (Figure 123a, M1 vs M3).

Comme souligné précédemment, alors que l'azote sous forme anionique N-NO₃⁻ est présent en majorité dans la solution du sol, l'azote sous forme cationique N-NH₄⁺ est quant à lui principalement adsorbé dans le sol (Figure 118). Cette adsorption est un facteur important dans la nutrition des plantes.

Dans la solution du sol, l'accumulation d'ammonium à la suite de l'évolution vers des conditions anaérobies constatée dans la modalité M1 n'est plus observée dans la modalité M3, signe de l'activité du tournesol (Figure 123c, M1 vs M3). Le prélèvement de N-NH₄⁺ est donc réalisé directement dans la solution du sol. L'analyse du reliquat azoté du sol récupéré en fin de campagne révèle cependant des teneurs importantes de N-NH₄⁺ encore présentes

dans le sol. En fin de campagne le tournesol n'a alors consommé que de 2 mg/kg de $N-NH_4^+$ d'une réserve totale évaluée à 10 mg/kg (Figure 124c, M3 vs M1). La réserve, plus importante, composée du $N-NH_4^+$ adsorbé au sol n'a été que très peu utilisée par le tournesol. Sa principale source d'azote sous forme de NH_4^+ a alors été la solution du sol.

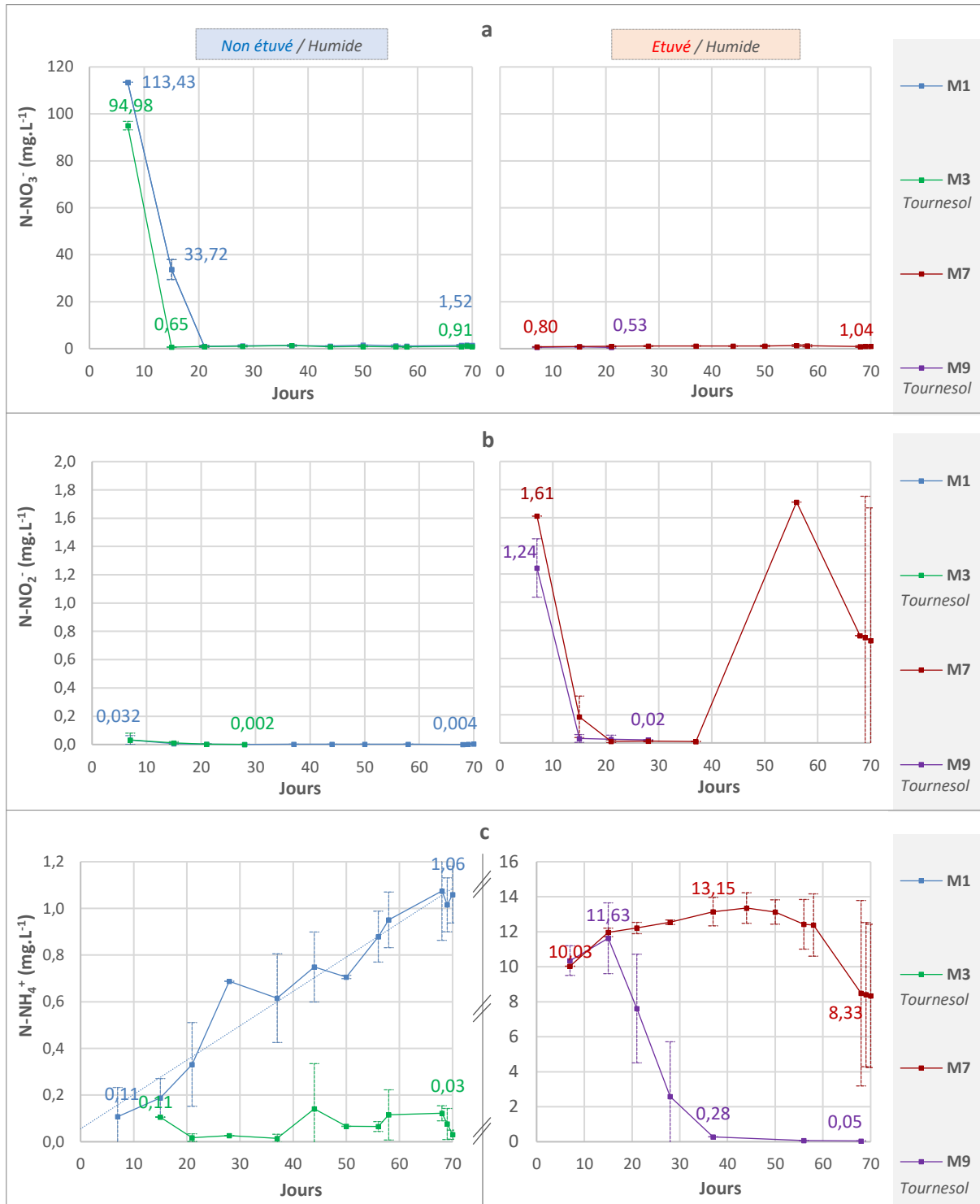


Figure 123 : Evolution des principales formes de l'azote pour les modalités : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol), tout au long de la campagne, dans la solution du sol : (a) Nitrates (NO₃⁻), (b) Nitrites (NO₂⁻), (c) Ammonium (NH₄⁺)

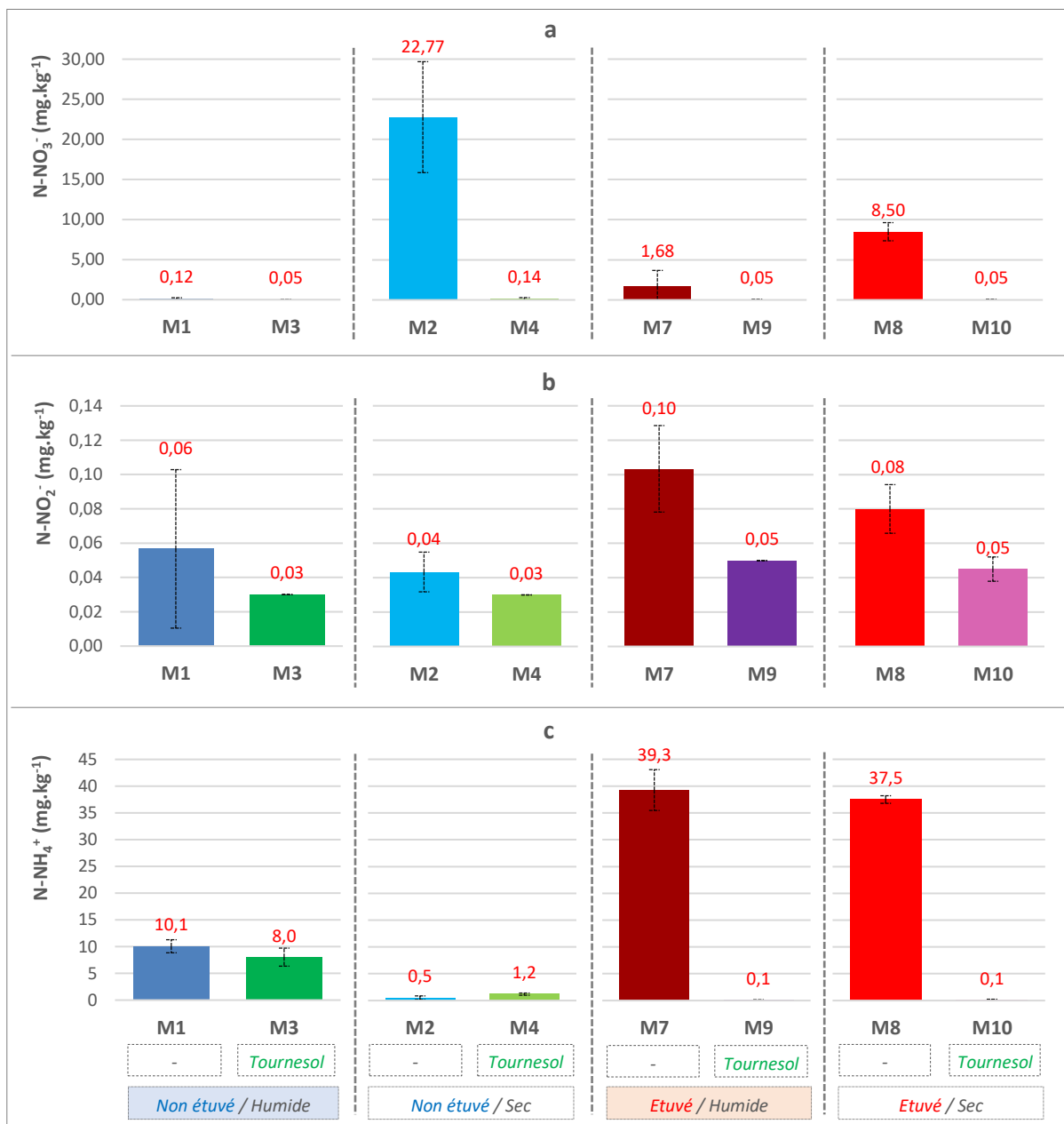


Figure 124 : Reliquat Azoté du sol récupéré en fin de campagne (jour 70) pour les modalités : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol non étuvé sec M2 (sans plante) et M4 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol), sol étuvé sec M8 (sans plante) et M10 (tournesol). L'extraction de l'azote a été réalisée au KCl

Cette incapacité à prélever l'ammonium adsorbé dans le sol est expliquée par le très faible développement du système racinaire des tournesols de la modalité M3 (Figure 103b). Les conditions anaérobies et le tassement du sol sont les principales raisons qui expliquent ces faibles développements racinaires (Marschner 1995; Nawaz et al. 2013; Mirleau-Thebaud et al. 2016). Les besoins en azote ne sont pas couverts par les faibles prélèvements réalisés par les tournesols. Les plantes se retrouvent alors en situation de déficience et des symptômes de carences en azote sont notamment constatés en fin de campagne (Figure 125) : une croissance retardée, une réduction de la vigueur, des feuilles de petit format et une couleur du feuillage vert pale (Marschner 1995).

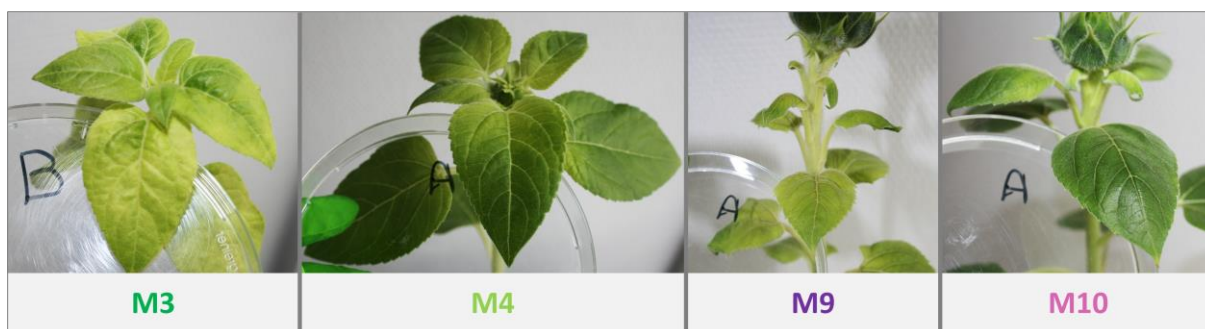


Figure 125 : Comparaison de tournesols représentatifs des populations de chaque modalité (*M3*, *M4*, *M9* et *M10*) en fin de campagne

Par opposition aux tournesols de la modalité *M3*, les tournesols ayant poussés en sol non étuvé sec (modalité *M4*, équivalente à la modalité *M2* sans plante) ont pu bénéficier d'azote sous forme de nitrates durant toute la campagne. Leur système racinaire correctement développé (Figure 103b), notamment grâce à des conditions aérobies et un moindre tassement du sol (Figure 89), et la faible rétention des nitrates (Figure 118), ont permis aux tournesols d'absorber la totalité de la réserve de nitrates présents dans le sol (Figure 124a, *M4* vs *M2*). En fin de campagne les tournesols de *M4* ont ainsi eu 10 fois plus d'azote (22 mg/kg de N-NO_3^-) (Figure 124a, *M4* vs *M2*) que ceux de la modalité *M3* (2 mg/kg de N-NH_4^+) (Figure 124c, *M3* vs *M1*). Finalement, les parties aériennes sont très différentes (Figure 125) : contrairement aux tournesols de *M3*, les feuilles de *M4* sont larges et de couleur vert foncé, signe de teneurs importantes en chlorophylle. Les tiges sont également de plus gros diamètres. Ces caractéristiques témoignent d'une nutrition azotée satisfaisante (Marschner 1995).

Tout comme les tournesols de *M3*, ceux ayant poussé dans le sol étuvé humide (modalité *M9*, équivalente à la modalité *M7*) bénéficient d'une disponibilité en azote exclusivement sous forme N-NH_4^+ tout au long de la campagne. Dès le 15^e jour le tournesol a un impact significatif sur la teneur en N-NH_4^+ de la solution du sol, qui ne cesse de diminuer (Figure 123c). Au 37^e jour, le tournesol a prélevé la totalité de l'ammonium contenu dans la solution du sol. Contrairement aux tournesols de *M3*, son système racinaire largement développé et omniprésent dans tout le pot (Figure 103 et Figure 105) lui permet de prélever également l'azote N-NH_4^+ adsorbé dans le sol. Ainsi en fin de campagne tout l'azote contenu dans le sol a été consommé par le tournesol (Figure 124a et Figure 124c, *M7* vs *M9*). Alors que les tournesols de la modalité *M3* n'ont consommé à la fin de la campagne que 2 mg/kg de N-NH_4^+ , les tournesols de la modalité *M9* ont consommé près de 40 mg/kg de N-NH_4^+ , soit 20 fois plus (Figure 124c, *M9* vs *M7*).

Cette nutrition quasi exclusivement cationique du tournesol a un impact en retour sur le pH du sol. En effet, comme souligné au [Chapitre 1 \(partie 1.4 - p73\)](#), lorsque la plante absorbe de l'ammonium (NH_4^+), elle libère un proton (H^+) dans la solution du sol (Marschner 1995; Mengel and Kirkby 2001; Pandey 2015). L'augmentation de la concentration de protons dans la rhizosphère diminue alors le pH autour des racines, comme mis en avant par Römheld et al. (1984) dans le cadre de leur étude sur l'extrusion de protons par les racines de tournesols (Figure 34), et également souligné par Marschner (1995) puis Hinsinger (2009; 2011). Le très

fort développement du système racinaire dans les pots de la modalité *M9*, à partir du 40^e jour, a fait évoluer les caractéristiques globales du sol vers celles existantes dans la rhizosphère. Ainsi, en fin de campagne, une grande partie du sol contenu dans le pot a les caractéristiques du sol de la rhizosphère (Figure 105). Ce grand pourcentage de sol intégré dans la rhizosphère a alors contribué à une acidification globale de l'ensemble du pot, engendrant une baisse importante du pH, allant 6,5 à 5,5 (Figure 112b, *M7* vs *M9*). La croissance des tournesols de la modalité *M9* est telle qu'en fin de campagne la quantité d'azote absorbé par la plante ne couvre plus ses besoins. Les feuilles les plus anciennes jaunissent puis tombent, signe d'une réallocation de l'azote des feuilles les plus âgées vers les plus jeunes (Marschner 1995).

Les tournesols de la modalité *M10* sont ceux qui bénéficient des meilleures conditions de nutrition azoté. En effet, placés dans les mêmes conditions que *M8*, les sols de *M10*, disposent d'une grande réserve d'azote sous forme N-NH_4^+ adsorbé dans le sol sur une grande partie la campagne (Figure 123c *M7* à mettre en regard avec Figure 124c *M7* vs *M8*, Figure 124c *M8* vs *M10*) et d'une réserve complémentaire d'azote sous forme NO_3^- sur la seconde partie de la campagne (Figure 119 *M8*, Figure 124a *M7* vs *M8* et *M8* vs *M10*). A la fin de la campagne les tournesols ont prélevé la totalité de l'azote contenu dans les différents réservoirs du sol : 8,5 mg N-NO_3^- (Figure 124a, *M10* vs *M8*) et 37,5 mg N-NH_4^+ (Figure 124c, *M10* vs *M8*). La baisse du pH constaté dans les pots de la modalité *M9* n'est pas constatée ici, principalement pour deux raisons. D'abord les systèmes racinaires des tournesols de la modalité *M10* en fin de campagne ont une surface racinaire deux fois moins grande que celle mesurée sur les tournesols de *M9* (Figure 103b). La part de sol contenue dans le pot et intégrée dans la rhizosphère par rapport à la quantité totale de sol du pot est donc moins importante. L'effet rhizosphérique est ainsi moins prononcé à l'échelle du pot entier. D'autre part l'azote prélevé par les racines de tournesols de la modalité *M10* était présent sous forme cationique mais également anionique. L'absorption conjointe de l'azote sous forme NH_4^+ et NO_3^- a ainsi contribué à diminuer la baisse du pH engendrée par la libération de H^+ impliquée lors de l'absorption de l'azote sous forme NH_4^+ ([Chapitre 1 partie 1.4 - p73](#)). En fin de campagne les tournesols de la modalité *M10* ont un feuillage large de couleur vert foncé ainsi que de belles tiges (Figure 125), signe d'une bonne nutrition azotée (Marschner 1995).

4.2.2.4. Fer

Contrairement à l'azote, le diagramme de Pourbaix du fer est fortement dépendant des ordres de grandeurs des concentrations de fer mises en jeu dans la construction de ces derniers (Figure 126) (Pourbaix 1945).

De plus les diagrammes de Pourbaix ne prennent pas en compte la cinétique des réactions, surtout dans le cas des phénomènes de cristallisation des oxydes et hydroxydes de fer. Bien que la forme cristallisée soit souvent la forme la plus stable, le processus de cristallisation du fer est un processus long dont les échelles de temps dépassent largement la durée de cette étude (Ponnamperuma 1972). Ainsi en fonction de la prise en compte des

formes de fer cristallisées et/ou amorphes et/ou solubles la construction du diagramme de Pourbaix ne sera pas la même (Figure 127) (Pourbaix 1945).

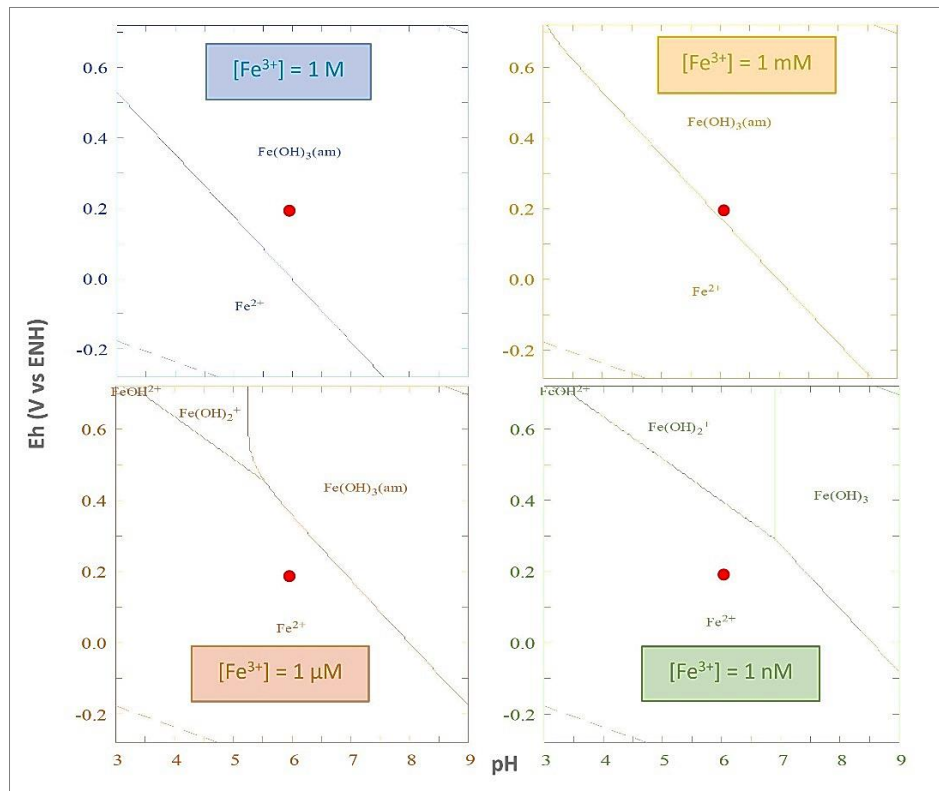


Figure 126 : Quatre diagrammes de Pourbaix du fer (système Fe^{2+} - $\text{Fe}(\text{OH})_3$) construits avec des concentrations différentes de fer. Selon la concentration utilisée pour la construction du diagramme, le point en rouge donné comme exemple ($E_h = 0,2$ V/ENH, $\text{pH} = 6$), ne sera pas dans le même domaine de prédominance.

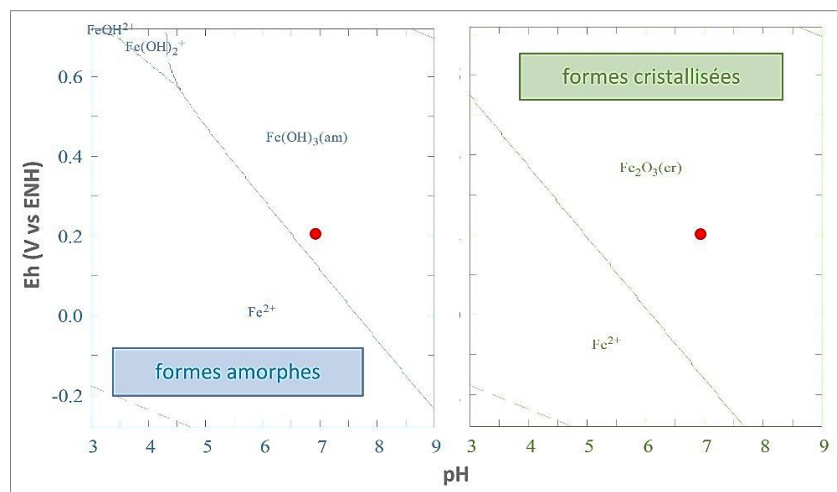


Figure 127 : Extrait du diagramme de Pourbaix du fer impliquant les formes (a) amorphes ou (b) cristallisées du fer présent dans le sol

Pour toutes ces raisons, la construction d'un diagramme de Pourbaix (et notamment surtout pour le cas du fer) doit être réfléchi en amont pour sélectionner les espèces impliquées dans le système étudié ainsi que les ordres de grandeurs des concentrations mises en jeu.

Comme vu au *Chapitre 1 (partie 1.3.5.2.3 - p57)* le premier système mis en jeu dans la solubilité du fer est le système Fe(OH)_3 (amorphe) - Fe^{2+} . Gavalda (2001) a déterminé que la quantité de fer amorphe ($\text{Fe(OH)}_{3(\text{am})}$) représentait 2 - 3% du fer total dans le même sol Boulbène que celui de cette étude. La concentration moyenne de fer total a été mesurée à 15 g/kg (Figure 133b). L'ordre de grandeur de fer (III) - $\text{Fe(OH)}_{3(\text{am})}$ utilisé pour la construction du diagramme de Pourbaix est donc de (Figure 128) :

$$2\% \times 15\,000 = 300 \text{ mg/kg de l'élément Fe - Fe(OH)}_{3(\text{am})} \text{ dans le sol}$$

$$\text{Soit : } [\text{Fe}^{\text{III}}]_{(\text{Fe(OH)}_{3(\text{amorphe})})} = \frac{300 \cdot 10^{-3}}{55,845} = 5 \text{ mmol/kg, avec } \text{MM}_{\text{Fe}} = 55,845 \text{ g/mol}$$

L'ordre de grandeur ainsi retenu est la mmol.

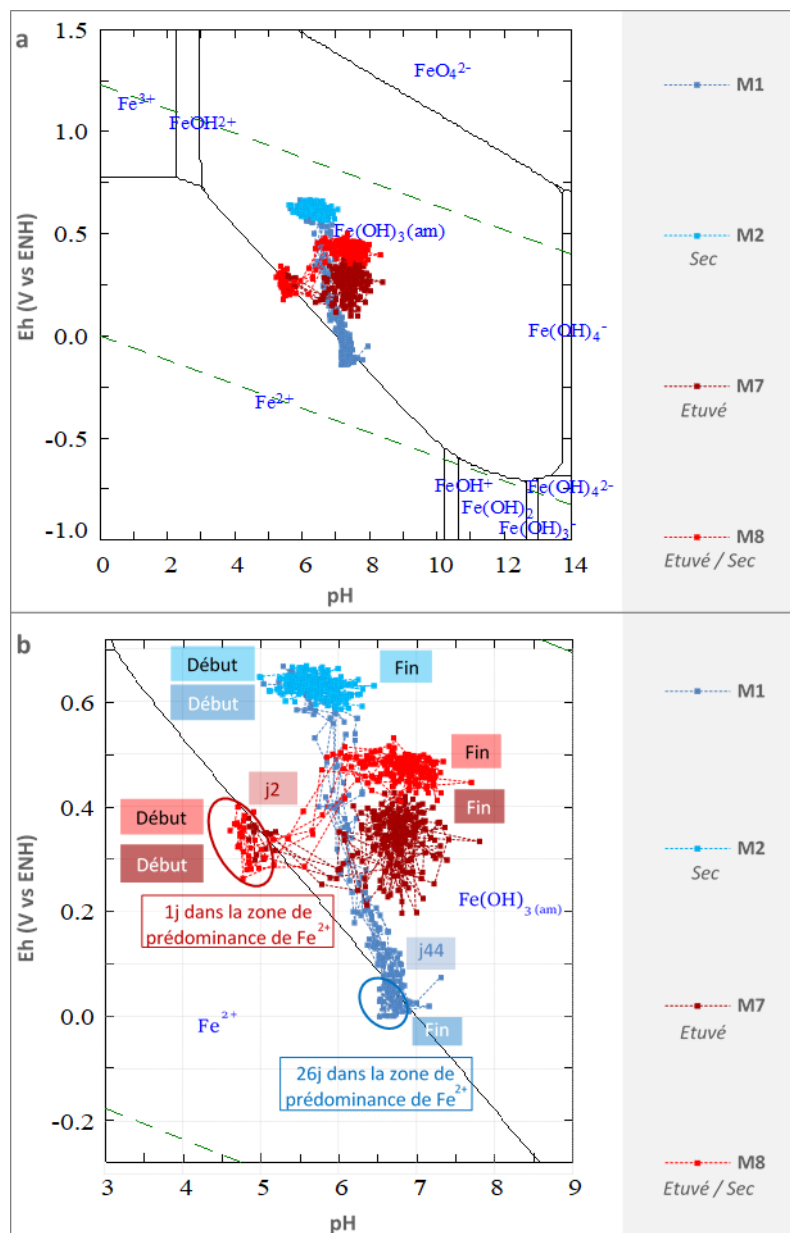


Figure 128 : Diagramme de Pourbaix du fer (système Fe(OH)_3 - Fe^{2+} , $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 1 \text{ mM}$) : (a) Eh compris entre -1 et 1 V/ENH et pH entre 0 et 14, (b) Eh compris entre -0,280 et 0,720 V/ENH et pH compris entre 3 et 9. L'évolution du Eh/pH des répliques des 4 modalités M1 (non étuvé humide), M2 (non étuvé sec), M7 (étuvé humide) et M8 (étuvé sec) durant la campagne a été reportée sur les graphiques

Les pots de sol ont été préparés avec une densité de sol de 1,2. Ainsi, l'hypothèse est faite que la teneur en fer (III) - $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ sera du même ordre de grandeur qu'elle soit exprimée en concentration molaire massique (mol/kg) ou en concentration molaire (mol/L). La concentration en fer (III) choisie pour la construction du diagramme de Pourbaix est 10^{-3} mol/L de fer (III) - $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ (Figure 128a et Figure 128b). Pour une meilleure qualité de lecture le diagramme initial (Figure 128a) a été zoomé pour ne cibler que la région de Eh et de pH concernée par les valeurs expérimentales mesurées dans le sol (Figure 128b).

En début de campagne, les deux modalités non étuvées, *M1* et *M2* se situent dans le domaine de prédominance de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ (Figure 128b). Le fer sous forme fer (III) est à ce stade très peu soluble, ce qui explique notamment l'absence de fer dans la solution de sol de *M1* (Figure 129).

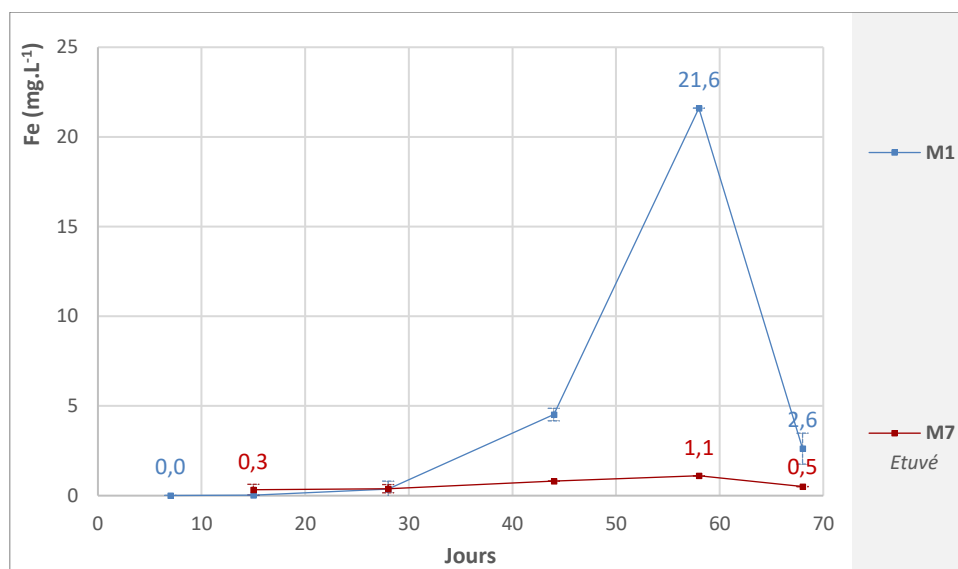
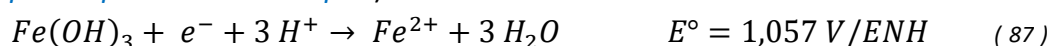


Figure 129 : Evolution de la concentration mesurée par ICP-MS en fer dissous présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités *M1* (non étuvé humide) et *M7* (étuvé humide)

Pour la modalité *M1*, l'évolution de Eh et pH au cours de la campagne, avec notamment la chute du Eh, entraîne un changement de prédominance de la forme du fer majoritaire ($\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})}$) insoluble vers la forme Fe^{2+} soluble dans l'eau (Figure 128). Le changement de prédominance $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})} / \text{Fe}^{2+}$ est observé au 44^e jour, le Eh moyen du sol correspondant est égal à 80 mV/ENH. Jusqu'à la fin de la campagne la modalité *M1* restera dans le domaine de prédominance de Fe^{2+} . Cette date de changement de prédominance, concorde avec le début de l'augmentation de la quantité de fer présent dans la solution (Figure 129).

Les conditions réductrices dues à la diminution du Eh du sol résultant de l'engorgement de ce dernier entraînent la réduction de fer (III) en fer (II) sous sa forme ionique Fe^{2+} soluble dans l'eau (Ponnamperuma et al. 1967; Kirk 2004; Saleh et al. 2013). La réaction rédox est la suivante (*Chapitre 1 partie 1.3.5.2.3 - p57*) :



Cependant, la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est faible et nécessite du temps pour atteindre le point d'équilibre (Kalbasi et Hosseinpour 1997; Saleh et al. 2013) ce qui explique ainsi l'augmentation progressive de la quantité de fer présente dans la solution du sol et une concentration maximale en fer soluble décalée dans le temps par rapport à la date d'entrée dans le domaine de prédominance de Fe^{2+} . Le pic est observé au 58^e jour de la campagne, soit 14 jours après l'entrée dans le domaine de prédominance de Fe^{2+} (Figure 129). Le potentiel rédox mesuré à cette date est alors de 70 mV/ENH et la concentration en fer (Fe^{2+}) de la solution est de 20 mg/L. Des concentrations et des dates de pics similaires ont également été observées par d'autres auteurs (Ponnamperuma 1972; Hemati Matin and Jalali 2017).

La libération du fer et du manganèse (comme il sera abordé dans la [partie 4.2.2.5 - p236](#)) dans la solution du sol est telle que les quantités de manganèse et (surtout) de fer, solubles, issues des réductions des deux éléments (avec un pic à 20 mg/L pour Fe et 4 mg/L pour Mn), ont un impact significatif sur la conductivité de la solution ($\sigma_{\text{mesurée}}$) sur cette période (entre le 30^e jour et le 68^e jour) (Figure 130). Cela met en évidence leur impact important sur l'activité ionique de l'ensemble de la solution du sol, et par l'intermédiaire des mécanismes d'adsorption/désorption mis en jeu (dû à leur charge positive), sur les teneurs des autres éléments présents en solution. Ainsi, malgré le rôle « secondaire » de « micronutriments » que jouent le fer et le manganèse dans la nutrition de la plante, par opposition aux macronutriments, ces derniers sont des éléments d'intérêt majeur dans l'étude du rédox du sol et l'évaluation de l'impact du Eh sur la composition chimique du sol.

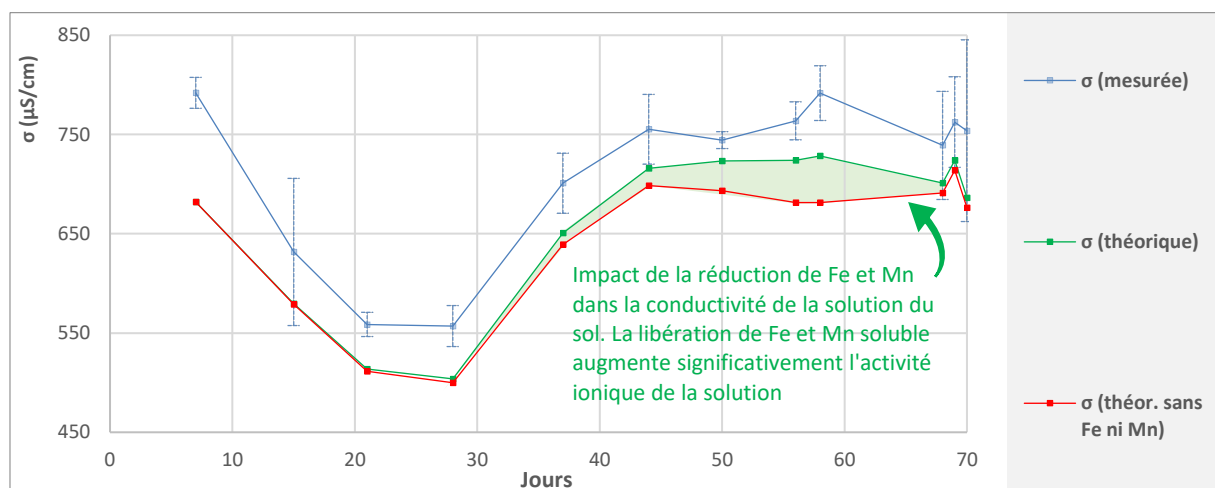


Figure 130 : Impact de la libération du fer et du manganèse dans la solution du sol, suite à leur réduction, sur la conductivité de la solution du sol

En prenant les concentrations moyennes du fer de la solution du sol de la modalité M1 sur l'ensemble de la campagne ainsi que les valeurs du pH mesuré aux jours correspondants et en considérant le couple redox $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ (équation 87), le Eh calculé ($\text{Eh}_{(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+})}$) est fortement corrélé au Eh mesuré dans le sol entre le 19^e jour et le 70^e jour de la campagne (Figure 131a et Figure 131b). Ce résultat indique ainsi que sur cette période de temps, marqué

également par une forte corrélation entre le Eh et le pH du sol (Figure 111 et Figure 131, Corrélation « b »), le couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ est le couple qui fixe le Eh du sol expérimental.

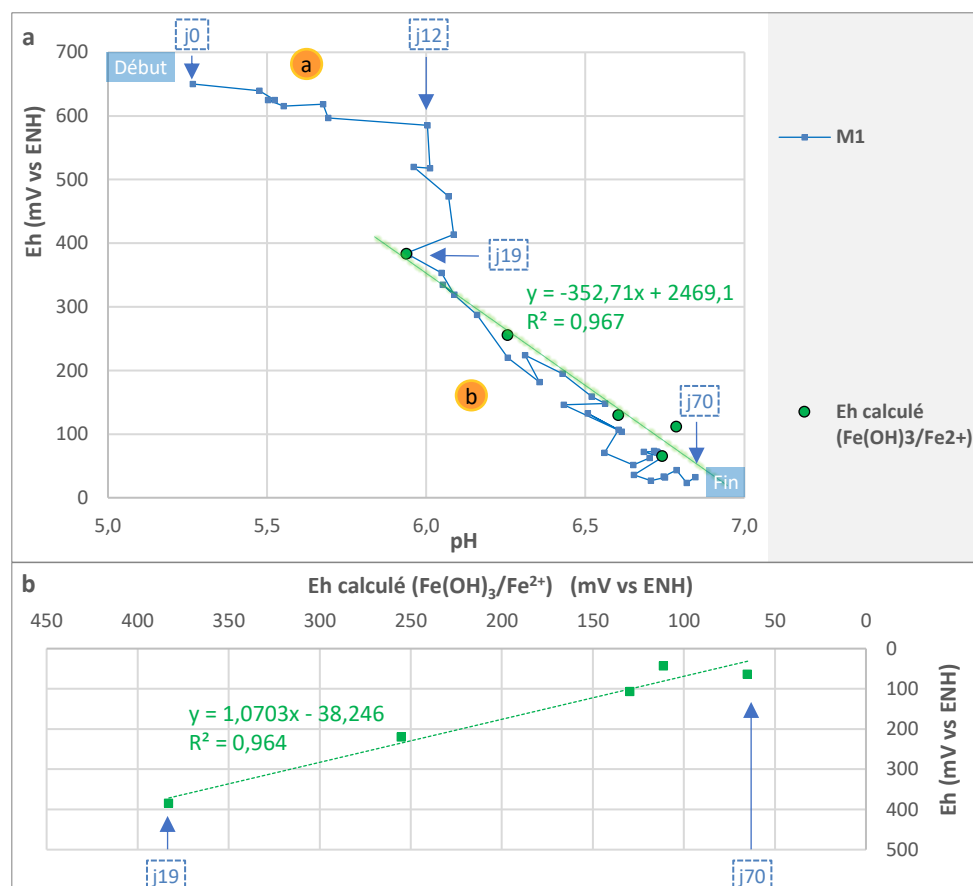


Figure 131 : Détermination du couple redox impliqué dans la fixation du Eh mesuré de M1 entre le 19^e et le 70^e jour. (a) Tracé du Eh mesuré pour la modalité M1 au cours de la campagne et du Eh du couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ calculé depuis les concentrations en fer de la solution du sol en fonction du pH mesuré ($R^2 = 0,967$, $p = 0,003$), (b) Corrélation entre le Eh mesuré et le Eh du couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ ($R^2 = 0,964$, $p = 0,003$)

Cette réaction redox (équation 87) consomme 3 moles de H^+ pour une mole de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, soit $1,12 \cdot 10^{-3}$ mol/L de H^+ pour $3,74 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Fe (ou 20 mg/L de Fe). Toutefois l'augmentation du pH en fin de campagne, de 6,6 à 7, mesuré pour la modalité M1, correspond à une perte de H^+ de $1,5 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Elle n'est pas suffisante pour expliquer à elle seule toute la consommation de protons dans le cas d'une réaction totale.

Passé le 58^e jour la concentration de fer de la solution chute rapidement et retombe à une valeur de 2,6 mg/L au 68^e jour. Ainsi en 10 jours la quantité de fer présente dans la solution est divisée par 10. Les raisons de cette perte de fer soluble peuvent être dues aux facteurs suivants : (1) une diminution des oxydes biodisponibles, (2) une adsorption de fer soluble Fe^{2+} sur le complexe échangeur de cations et à la surface des oxydes (Roden 2004), et (3) la formation de minéraux contenant du fer (Bourrie et al. 1999; Quantin et al. 2008). Plusieurs auteurs ont notamment attribué la diminution de la concentration du fer soluble (Fe^{2+}) à un changement de système fixant la solubilité du fer (Ponnamperuma et al. 1967; Ponnamperuma 1972; Lindsay and Schwab 1982; Sadana and Chahal 1995) : Alors que le

système $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}^{2+}$ contrôlait la solubilité de Fe^{2+} pendant toute la période de submersion (du 1^{er} au 58^e jour), passé cette date, les systèmes $\text{Fe}_3(\text{OH})_8 - \text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}_3(\text{OH})_8$ semblent être les deux nouveaux systèmes prédominants fixant la solubilité de Fe^{2+} , et ce du 58^e au 70^e jour. Bourrié et al. (1999) ont également souligné l'implication du système $\text{Fe}_3(\text{OH})_8 - \text{Fe}^{2+}$ dans la solubilité de Fe^{2+} dans le cas de la fougérite.

L'utilisation du diagramme de Pourbaix proposé par Ponnampertuma et al. (1967) pour le système $\text{Fe}_3(\text{OH})_8 - \text{Fe}^{2+}$ a permis de confirmer ce point (Figure 132).

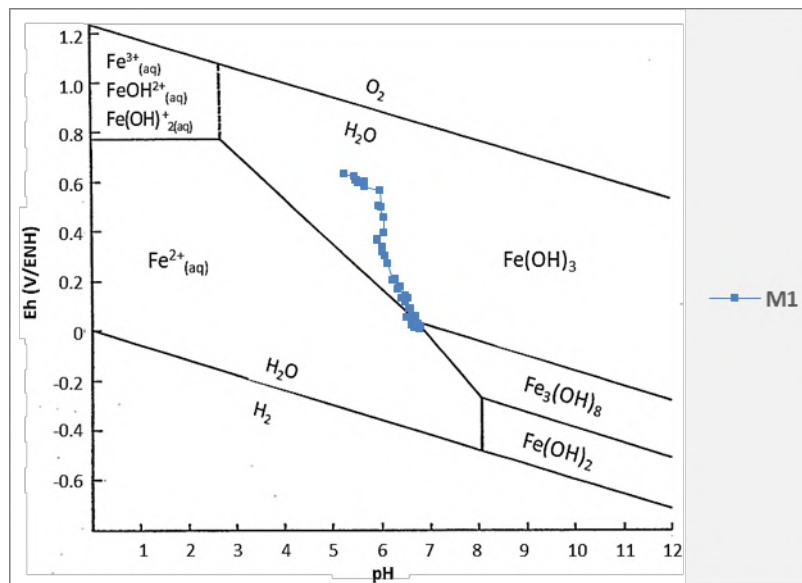
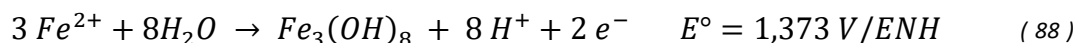


Figure 132 : Diagramme de Pourbaix du fer tracé par Ponnampertuma et al. (1967) (système $\text{Fe}_3(\text{OH})_8 - \text{Fe}^{2+}$, $[\text{Fe}^{III}] = 0,1 \text{ M}$) et les valeurs moyennes de Eh /pH de la modalité M1 (sol humide non étuvé)

Ainsi, alors que le fer était dans le domaine de prédominance de Fe^{2+} dans le système $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}^{2+}$ retenu jusqu'au 58^e jour, la forme majoritaire devient $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ si le système retenue est $\text{Fe}_3(\text{OH})_8 - \text{Fe}^{2+}$, comme décrit dans la littérature (Figure 132) (Ponnampertuma 1972; Sinica 2012). La réaction rédox mise en jeu est alors :



En fonction des cinétiques (des différentes réactions) qui ne sont pas prises en compte lors de la construction des diagrammes de Pourbaix, le fer soluble (Fe^{2+}) peut s'oxyder en $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ qui précipite selon la relation 88. Cette réaction libère 8 moles de H^+ pour 3 moles de Fe^{2+} , ce qui serait un des réservoirs de protons pour la réaction 87 et expliquerait la perte de Fe^{2+} malgré la faible concentration en protons du système. En effet si tout le Fe^{2+} est consommé, soit $3,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ (ou 20 mg/L), $1 \cdot 10^{-3}$ moles de H^+ sont libérées selon la réaction redox 88. La quantité de H^+ consommés lors de la réduction de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en Fe^{2+} ($1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) est alors égale à la concentration de H^+ libérés lors de l'oxydation de Fe^{2+} en $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$.

La réduction du fer (III) est alors limitée à la seule réduction du fer (III) contenu dans $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La concentration stable finale du fer en solution est alors régulée par l'équilibre $\text{Fe}_3(\text{OH})_8 - \text{Fe}^{2+}$ (Ponnampertuma 1972).

Ces observations ne semblent cependant être valables que dans le cadre des travaux réalisés dans la présente étude. En effet, comme l'ont souligné Bourrié et al (1999) lorsqu'une alternance s'installe entre des conditions oxydantes et réductrices et qu'un sol devient hydromorphe le contrôle du fer dans la solution du sol n'est plus juste expliqué soit par $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}^{2+}$ soit par $\text{Fe}_3(\text{OH})_8 - \text{Fe}^{2+}$ mais plutôt par un équilibre impliquant de la rouille verte, et dont les produits de solubilité font intervenir les couples $\text{Fe}_3(\text{OH})_7/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_5/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}_3(\text{OH})_8/\text{Fe}^{2+}$.

À l'instar de nos résultats, des études antérieures avaient montré que l'engorgement en eau augmentait de manière significative les concentrations de Fe et de Mn solubles dans les sols (Ponnamperuma 1972; Larson et al. 1991; Hemati Matin and Jalali 2017).

Ponnamperuma (1972) a qualifié la réduction du fer comme le changement chimique le plus important qui se produit quand un sol est submergé. En effet, la dynamique et les quantités de fer réduit ont d'importantes conséquences sur les autres paramètres physico-chimiques du sol à savoir (Ponnamperuma et al. 1967; Ponnamperuma 1972; Hemati Matin and Jalali 2017) : (1) la concentration de fer soluble dans l'eau augmente, (2) le pH augmente, (3) les cations sont déplacés des sites d'échange vers la solution, (4) la solubilité du phosphore et de la silice augmente, et (5) de nouveaux minéraux sont formés.

La réduction du fer du sol n'a pas eu lieu dans la modalité sèche M2. Le fer est resté sous forme oxydée tout au long de la campagne (Figure 132). La quantité de fer extraite au CaCl_2 est en effet significativement plus faible pour la modalité M2 que la modalité M1, signe que le fer est moins disponible (Figure 133a). Les quantités de fer extraites au CaCl_2 ne représentent cependant qu'une infime partie du fer total (Figure 133a vs Figure 133b) ainsi qu'une petite partie de fer contenu sous la forme d'oxydes / hydroxydes de fer (Gavaldà 2001).

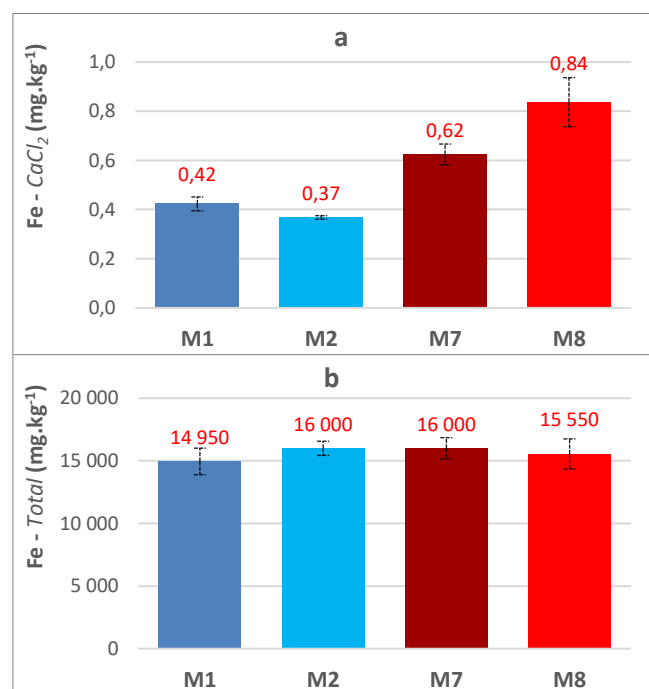


Figure 133 : Fer présent dans le sol en fin de campagne pour les modalités sans plante M1 (non étuvé humide), M2 (non étuvé sec), M7 (étuvé humide) et M8 (étuvé sec). (a) fer extrait au CaCl_2 , (b) fer Total

Les modalités étuvées semblent quant à elles suivre une tout autre évolution. En début de campagne, le sol étuvé est situé dans le domaine de prédominance de Fe^{2+} (Figure 128). La rapide évolution du pH déplace cependant le système dans le domaine de prédominance de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dès le second jour. Il y restera jusqu'à la fin de la campagne. L'analyse des teneurs en fer présent dans la solution de sol, commencée uniquement à partir du 15^e jour pour la modalité *M7*, n'a pas permis de mettre en évidence une éventuelle présence de Fe^{2+} dans la solution du sol lors des premiers jours de la campagne. Du second jour et jusqu'à la fin de la campagne, les sols de *M7* et *M8* restent dans le domaine de prédominance de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ce qui explique ainsi l'absence de pic de fer soluble dans la solution de sol contrairement à la modalité *M1* (Figure 129).

Paradoxalement, en fin de campagne, *M7* et *M8* ont plus de fer extractible au CaCl_2 que *M1* (Figure 133a). Les teneurs totales en fer sont cependant identiques pour toutes les modalités (Figure 133b). Cette augmentation significative de fer extractible pour les modalités étuvées a été attribuée par Jager (1969) à la dégradation de la matière organique générée par l'étuvage, engendrant une libération du fer. Une explication complémentaire peut également être avancée suite à l'analyse du diagramme de Pourbaix du fer (Figure 128) : la réduction du fer constatée en début de campagne pour les modalités étuvées a augmenté les quantités de fer disponible (Figure 133a). L'oxydation de Fe^{2+} a cette fois entraîné la formation d'une grande quantité de fer (III) amorphe $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Une partie de ce $\text{Fe}(\text{OH})_3$ fraîchement formé aurait ainsi également précipité avec les fortes teneurs de Carbone Organique Dissous (COD) présentes dans la modalité *M7*, contrairement à la modalité *M1* (Figure 114), expliquant aussi l'importante perte de COD notamment constatée entre le 7^e et le 15^e jour, au moment de l'oxydation du fer (Figure 128 et Figure 114).

Dans les pots de sol humide non étuvé le même pic de concentration du fer dû à sa réduction est observé avec ou sans la présence de tournesol (modalité *M3*, équivalente à *M1*) (Figure 134a, *M1* vs *M3*). De même, l'évolution du fer de la solution du sol des modalités de sol étuvé humide contenant ou non du tournesol (modalité *M9* et modalité *M7*) est la même. Une très faible quantité de fer passe en solution tout au long de la campagne pour les modalités *M7* et *M9*.

De manière générale les pots contenant du tournesol suivent la même tendance que les pots ne contenant pas de tournesol : Les teneurs en fer les plus élevées sont mesurées dans les pots étuvés (Figure 134b). Une quantité supérieure de fer extractible au CaCl_2 a cependant été constatée pour les modalités avec plantes dans le sol non étuvé sec et humide comparée à la modalité sans le tournesol (Figure 134b, *M1* vs *M3* et *M2* vs *M4*). Les différences de teneurs en fer extraites au CaCl_2 entre *M1* vs *M3* et *M2* vs *M4* résulteraient alors de la stratégie mise en place par les tournesols afin d'améliorer la disponibilité du fer (Marschner and Römheld 1994; Morrissey and Guerinot 2009).

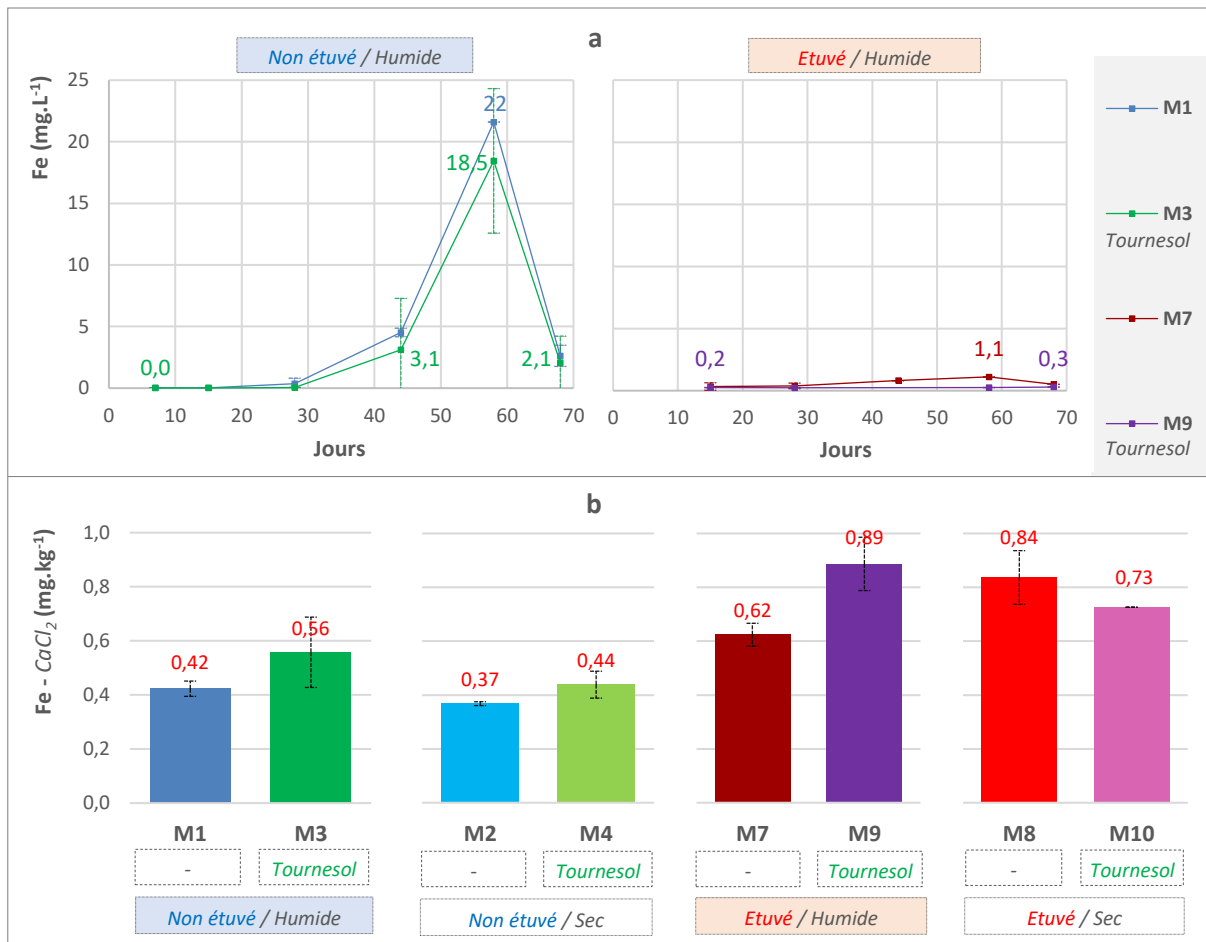


Figure 134 : Comparaison des différentes teneurs en fer : (a) Evolution du fer présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol) ; (b) Mesure du fer présent dans le sol (extrait au CaCl₂) en fin de campagne (jour 70) pour les modalités : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol non étuvé sec M2 (sans plante) et M4 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol), sol étuvé sec M8 (sans plante) et M10 (tournesol)

Des différences significatives ont également été constatées dans les quantités de fer extractibles au CaCl₂ entre la modalité humide étuvé sans plante (M7) et la modalité équivalente avec du tournesol (M9) (Figure 134b, M7 vs M9). Cette différence n'est cependant pas observée dans les modalités étuvées sèches M8 et M10. Cette dernière a ainsi été attribuée à l'impact des racines du tournesol dans la disponibilité du fer pour pallier aux besoins en fer nécessaire à la forte croissance des tournesols de M9 (croissance nettement plus importante que celle des tournesols des autres modalités induisant des besoins en fer plus grands), mais également (et surtout) à l'impact de la baisse globale du pH du sol survenue lors de la seconde partie de la campagne qui a été générée par l'acidification du milieu provoqué par l'absorption de l'azote sous forme NH₄⁺ (partie 4.2.2.3 - p212).

Le pH en fin de campagne de la modalité M9 est ainsi de 5,7 contre 6,8 pour la modalité M7. Cette baisse de plus d'une unité pH a augmenté la disponibilité et la solubilité du fer, comme relaté à maintes reprises par plusieurs auteurs (Rule and Graham 1976; Lindsay and Schwab 1982; Sarkar and Wynjones 1982; Marschner and Römheld 1994; Rengel 2015). La forte diminution des principaux cations présents dans le sol dans les pots de la modalité M9

(NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}) constatée au cours de la campagne (*parties 4.2.2.3 - p212, 4.2.2.6 - p241, 4.2.2.7 - p244, 4.2.2.8 - p247*) peut également expliquer l'insolubilité du fer dans la solution du sol tout au long de la campagne malgré une nette augmentation du fer extrait au CaCl_2 (Figure 134a M9 vs Figure 134b M7 et M9) (Behera and Shukla 2014). L'augmentation du nombre des sites d'adsorption du complexe d'échange du sol en raison de la disparition des principaux cations aurait engendré une adsorption accrue du fer.

Aucun cas de carence ni de toxicité au fer n'a été détecté sur les tournesols en fin de campagne.

4.2.2.5. Manganèse

Gavalda (2001) a déterminé que le manganèse libre du sol étudié, qui regroupe toutes les formes de manganèse contenues hors des réseaux cristallins des silicates, représentait entre 74% à 95% du manganèse total (soit une moyenne de 85%). Le manganèse total est de 270 mg/kg (Figure 137b). L'ordre de grandeur de la quantité de Mn libre à considérer pour la construction du nouveau diagramme de Pourbaix est donc de (Figure 135) :

$$[\text{Mn}]_{(\text{Mn libre})} = 85\% \times 270 = 230 \text{ mg/kg} \approx 4 \text{ mmol/kg}, \text{ avec } \text{MM}_{\text{Mn}} = 54,94 \text{ g/mol}$$

L'ordre de grandeur ainsi retenu est la mmol.

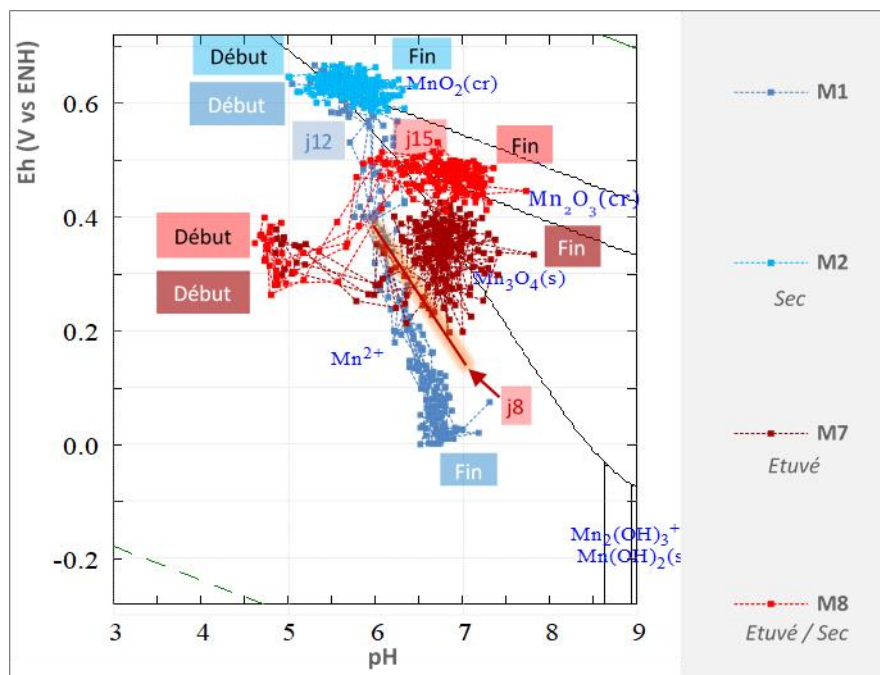
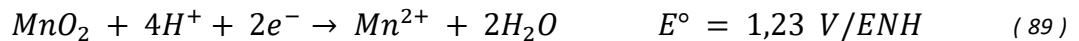


Figure 135 : Diagramme de Pourbaix du manganèse ($[\text{Mn}] = 1 \text{ mM}$). L'évolution du Eh/pH des 4 modalités M1 (non étuvé humide), M2 (non étuvé sec), M7 (étuvé humide) et M8 (étuvé sec) durant la campagne a été reportée sur le graphique

Au début de la campagne les modalités non étuvées M1 et M2 se situent dans le domaine de prédominance de MnO_2 , forme cristallisée. Le manganèse est alors insoluble et présent dans la solution du sol sous forme de traces (Figure 136).

Pour la modalité M1, l'évolution de Eh et pH au cours de la campagne, avec notamment la chute du Eh amène le système dans le domaine de prédominance du Mn^{2+} (Figure 135). La

réaction de réduction du manganèse fait alors intervenir le couple MnO_2/Mn^{2+} . La réaction rédox associée est (*Chapitre 1 partie 1.3.6.2 - p62*) :



Le changement de prédominance Mn (IV)/Mn (II) est observé au 12^e jour. Le Eh moyen correspondant est alors de 550 mV/ENH. Jusqu'à la fin de la campagne la modalité M1 restera dans le domaine de prédominance de Mn^{2+} . Cette date de changement de prédominance, concorde avec le début de l'augmentation de la quantité de manganèse présent dans la solution (Figure 136). Les valeurs maximales de Mn soluble ont été atteintes après 44 jours d'engorgement, puis ont diminué. Le potentiel d'oxydoréduction à cette date est de 150 mV/ENH et la concentration maximale de Mn est de 4,39 mg/L, contre à peine 0,09 m/L au démarrage de la campagne, soit 50 fois supérieure à la concentration initiale de Mn (Figure 136). La même tendance a été observée par plusieurs auteurs (Ponnamperuma 1972; MAHROUS et al. 1983; Larson et al. 1991; Hemati Martin and Jalali 2017). La concentration de Mn dans la solution reflète alors un équilibre entre la libération de Mn par réduction ainsi que son élimination par des réactions d'échange de cations, de précipitation et de formation de complexes insolubles.

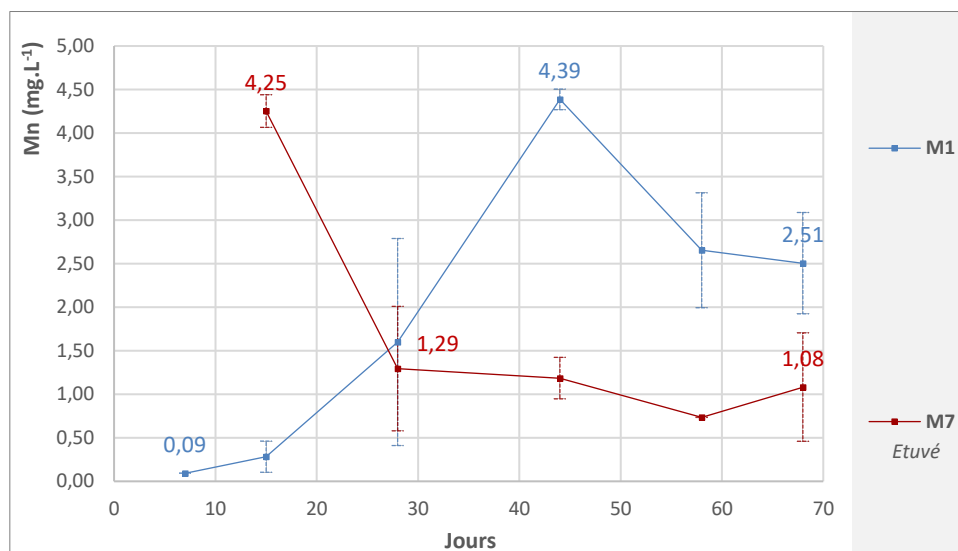


Figure 136 : Evolution du manganèse présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités M1 (non étuvé humide) et M7 (étuvé humide)

Les conditions réductrices du sol résultant de l'engorgement entraînent la réduction de Mn (IV) en Mn (II). Après les nitrates NO_3^- , l'oxyde de manganèse MnO_2 est en effet le second principal élément susceptible d'être réduit dans les sols anaérobies (Ponnamperuma 1972). La principale transformation du manganèse dans les sols submergés est la réduction des oxydes de Mn (IV) en Mn (II), entraînant une augmentation de la concentration en Mn^{2+} hydrosoluble suivi ou non de la précipitation de carbonate de manganèse (Ponnamperuma 1972). Hemati Martin and Jalali (2017) ont également signalé l'influence de l'engorgement sur l'amélioration de la disponibilité du manganèse dans le sol. Le manganèse est ainsi présent dans les solutions de sol anoxiques sous forme de Mn^{2+} , $MnHCO_3^+$ et de complexes organiques.

Le pic de concentration dû à la réduction de Mn, constaté le 44^e jour montre bien que la réduction du manganèse s'est produite avant la réduction du fer, le pic de concentration de ce dernier ayant été noté le 58^e jour soit 14 jours après (Figure 136 vs Figure 129). Passé le pic du 44^e jour, la diminution de la quantité de manganèse dans la solution du sol a été attribuée à la précipitation de l'élément avec les autres espèces présentes dans le sol, comme par exemple MnCO₃ (Ponnamperuma 1972; Hemati Matin and Jalali 2017).

Ainsi tout comme le fer, la réduction du manganèse engendre un grand nombre de modifications des autres paramètres physico-chimiques du sol (Ponnamperuma 1972). Les quantités croissantes de Mn²⁺ et Fe²⁺ dans la solution du sol, lors du passage d'un sol dit oxydé vers un sol dit réduit, va notamment engendrer une compétition accrue sur les sites d'adsorption du complexe d'échange du sol et provoquer la désorption des autres cations (principalement Mg²⁺ et Ca²⁺).

La réduction du manganèse du sol n'a pas eu lieu dans la modalité sèche M2 (Figure 135). Le manganèse est resté sous forme oxydée tout au long de la campagne. Ainsi, une très faible quantité de Mn du sol a pu être extraite au CaCl₂ en fin de campagne pour la modalité M2, alors qu'une quantité 1 000 fois plus importante a été extraite pour la modalité M1, signe que le manganèse est moins disponible dans le sol de M2 (le sol utilisé pour la préparation de M1 et M2 étant le même ; la seule différence entre les deux modalités étant le caractère inondé ou non du sol) (Figure 137a). De plus les quantités de manganèse total du sol en fin de campagne sont égales pour toutes les modalités (Figure 137b).

Parallèlement il est à noter que la réduction du manganèse a eu un impact nettement plus important sur la disponibilité de l'espèce que celle constatée pour le cas du fer. Même si la teneur en fer au moment de son pic de concentration (20 mg/L de Fe au 58^e jour pour la modalité M1, Figure 129) est 4 fois plus importante que celle mesurée pour le manganèse à son même pic de concentration (4 mg/L de Mn au 44^e jour pour la modalité M1, Figure 136), les quantités de manganèse disponibles en fin de campagne suite à sa réduction sont bien plus importantes (Figure 133a et Figure 137a):

$$Mn_{réduction} = Mn_{extrac\ M_1} - Mn_{extrac\ M_2} = 34,07 - 0,05 = 34,02\ mg/kg$$

$$Fe_{réduction} = Fe_{extrac\ M_1} - Fe_{extrac\ M_2} = 0,42 - 0,37 = 0,05\ mg/kg$$

Pourtant la quantité de manganèse Total dans le sol (265 mg/kg pour la modalité M1, Figure 137b) est presque 60 fois inférieure à la quantité de fer total (14 950 mg/kg pour la modalité M1, Figure 133b). Le ratio entre la différence de quantité de manganèse extractible au CaCl₂ entre la modalité M1, et la modalité M2 par rapport à la quantité de manganèse Total est alors considérablement plus important que celui calculé pour le fer :

$$r(Mn_{réduction}) = \frac{Mn_{extractible\ M_1} - Mn_{extractible\ M_2}}{Mn_{Total\ M_1}} = \frac{34,07 - 0,05}{265} = 0,13$$

$$r(Fe_{réduction}) = \frac{Fe_{extractible\ M_1} - Fe_{extractible\ M_2}}{Fe_{Total\ M_1}} = \frac{0,42 - 0,37}{14\ 950} = 3,3 \cdot 10^{-6}$$

La quantité de Fe^{2+} rendue inaccessible, suite à la réduction du fer, serait alors bien plus importante que celle Mn^{2+} . Il est également possible que le pic de manganèse libéré lors de sa réduction soit plus fort que celui qui ait été mesuré. Le pic de concentration dû à la réduction du manganèse se serait ainsi produit avant ou après le 44^e jour, sur un jour où la solution du sol n'a pas été analysée. La valeur relevée au 44^e jour ne correspondrait alors pas exactement au vrai pic du manganèse. Enfin, il est également possible qu'une partie du fer réduit se soit réoxydé lors de la manipulation du sol, entre la fin de la campagne et l'analyse du fer réalisée sur l'échantillon de sol récupéré, modifiant de manière significative les quantités de fer extractibles au CaCl_2 .

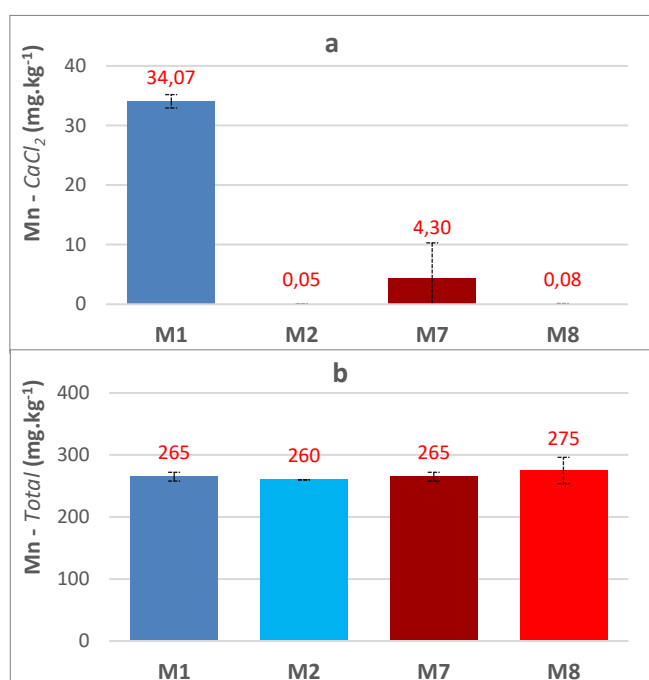


Figure 137 : Manganèse présent dans le sol en fin de campagne pour les modalités sans plante *M1* (non étuvé humide), *M2* (non étuvé sec), *M7* (étuvé humide) et *M8* (étuvé sec). (a) Mn extrait au CaCl_2 , (b) Mn Total

Tout comme pour le cas du fer, les pots des modalités étuvées *M7* et *M8* se situent au démarrage de la campagne dans le domaine de prédominance de la forme réduite et soluble du manganèse Mn^{2+} (Figure 135). Une importante quantité de manganèse est alors présente dans la solution du sol (Figure 136). Cette dernière est équivalente à celle du manganèse soluble de la modalité *M1* survenu au 44^e jour, lors de la réduction de Mn. Ces résultats confirment bien que l'augmentation de manganèse extractible au CaCl_2 des sols étuvés n'est pas uniquement due à la dégradation de la matière organique générée avec l'étuvage du sol comme annoncé par plusieurs auteurs (Lynch 1982; Mahmood et al. 2014), mais à la réduction de MnO_2 dans ces conditions de Eh.

L'évolution de Eh / pH avec l'avancée de la campagne amène *M7* et *M8* vers le domaine de prédominance des formes oxydées et insolubles de Mn, à partir du 8^e jour de la campagne. Du 8^e jour et jusqu'à la fin de la campagne les pots de la modalité *M7* vont alterner entre le domaine de prédominance de la forme réduite de Mn (Mn^{2+}) et le domaine de prédominance de la forme oxydée (MnO_2). Les pots de la modalité *M8* resteront quant à eux dans le domaine

de prédominance de la forme oxydée de Mn (MnO_2) du 15^e jour et jusqu'à la fin de la campagne (Figure 135).

Cette alternance de prédominance entre forme réduite et oxydée de Mn pour les pots de la modalité *M7* explique la présence d'une quantité de Mn dans la solution du sol jusqu'à la fin de la campagne (Figure 136) ainsi que la quantité plus importante de Mn extrait au $CaCl_2$ pour *M7* que pour *M8* (Figure 137a). Le fort écart-type entre les répétitions de la modalité est également expliqué par les différents temps passés dans les divers domaines de prédominance de Mn pour chaque pot de *M7*. La quantité de Mn extraite au $CaCl_2$ pour *M8* est quant à elle très faible et très proche de celle extraite pour *M2* (Figure 137a), justifiant la non disponibilité du Mn suite à son oxydation.

La quantité de Mn dissous dans la solution du sol est peu affectée par la présence de tournesol (Figure 138a), ce qui n'est pas le cas pour Mn extrait au $CaCl_2$ dans les sols étuvés. Le système racinaire bien développé des tournesols de la modalité étuvée *M10* et la différence nette de la quantité de manganèse extrait au $CaCl_2$ entre la modalité *M10* et la modalité équivalente sans plante *M8* met très nettement en évidence l'impact du tournesol sur la disponibilité de l'élément dans le sol (Figure 138b, *M8* vs *M10*).

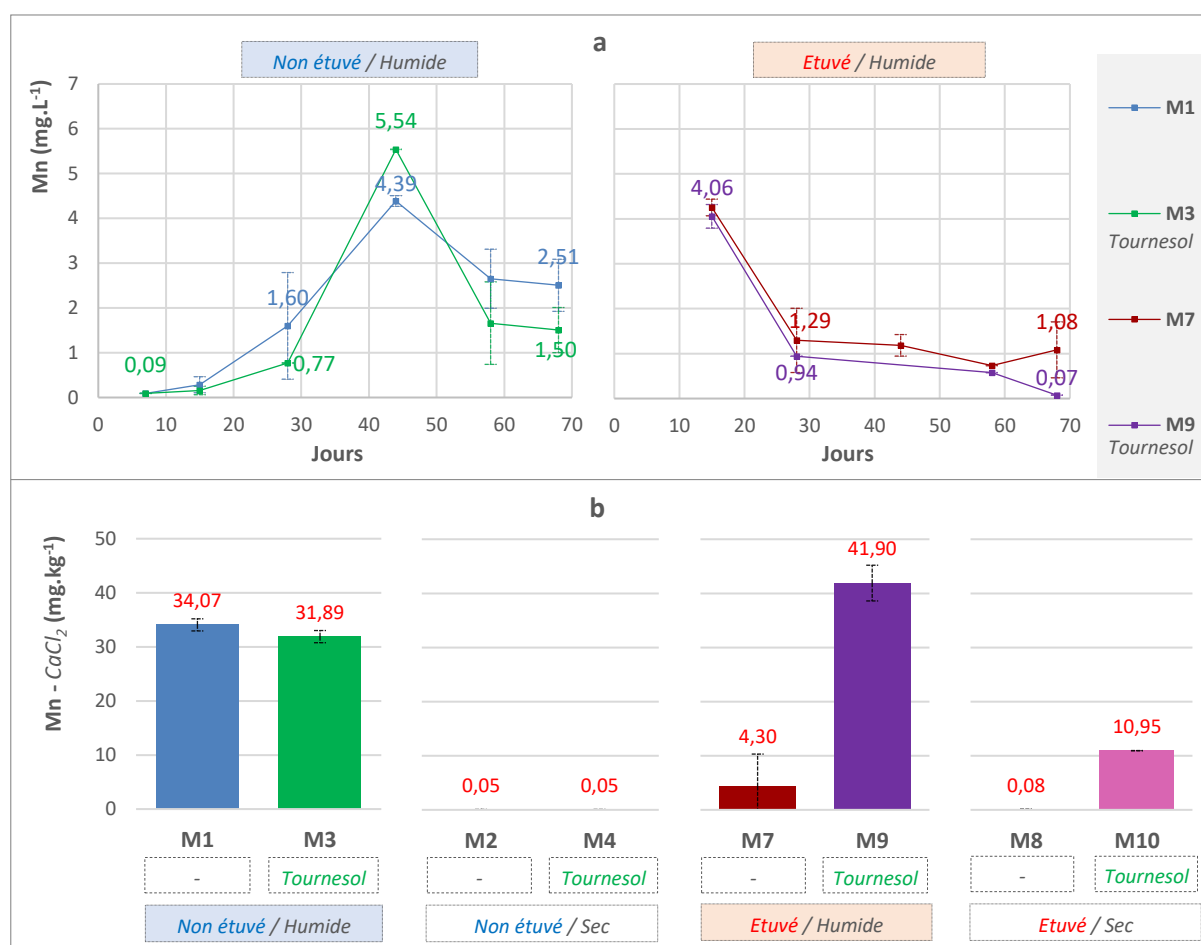


Figure 138 : Comparaison des différentes teneurs en manganèse : (a) Evolution du Mn présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités : sol non étuvé humide *M1* (sans plante) et *M3* (tournesol), sol étuvé humide *M7* (sans plante) et *M9* (tournesol) ; (b) Mesure du Mn présent dans le sol (extrait au $CaCl_2$) en fin de campagne (jour 70) pour les modalités : sol non étuvé humide *M1* (sans plante) et *M3* (tournesol), sol non étuvé sec *M2* (sans plante) et *M4* (tournesol), sol étuvé humide *M7* (sans plante) et *M9* (tournesol), sol étuvé sec *M8* (sans plante) et *M10* (tournesol)

L'écart de quantité de manganèse disponible entre la modalité de sol étuvé humide sans plante (M7) et la modalité équivalente contenant du tournesol (M9) est cependant bien plus important que celui précédemment constaté avec les modalités étuvées sèches M8 et M10 (Figure 138b, M7 vs M9). Cet écart marqué serait expliqué par les mêmes raisons que celles mises en avant pour le cas du fer. Une partie de l'augmentation de manganèse extractible au CaCl₂ est liée à l'impact des racines de tournesol qui sécrètent des exsudats racinaires, ce qui entraîne une acidification de la rhizosphère, soit, dans le cas des pots de sol étuvé, d'une grande partie du sol. Le système racinaire des tournesols de M9, quasiment 2 fois plus grand que celui des tournesols de M10, expliquerait alors la quantité de manganèse disponible plus importante dans les pots de M9 que celle mesurée pour M10 (Marschner 1995). L'autre partie de l'augmentation (par rapport à M7) serait expliquée par la diminution globale du pH du sol, le manganèse étant fortement sensible aux variations du pH, surtout dans la plage de pH 5,5 – 7,5 (Rengel 2015). L'acidification globale du sol sur la seconde partie de la campagne, de plus d'une unité pH pour les pots de la modalité M9 (Figure 112), a augmenté la disponibilité et la solubilité du manganèse (Haynes and Swift 1985; Marschner 1995; Millaleo et al. 2010; Behera and Shukla 2014). Comme pour le fer, la diminution de l'occupation des sites d'adsorption du complexe d'échange du sol en raison de la disparition des principaux cations dans les pots de la modalité M9 (K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺) constaté au cours de la campagne aurait engendré une adsorption accrue du Mn, expliquant les faibles teneurs retrouvées dans la solution du sol (Figure 138a, M7 vs M9). Behera et Shukla (2014) ont notamment expliqué que les teneurs en Mn et Fe extractibles dans les sols étaient influencées par le pH du sol, la teneur en matière organique, ainsi que la teneur des cations échangeables tels que le potassium, le calcium et le magnésium.

4.2.2.6. Magnésium

La quantité de magnésium présente dans la solution du sol pour les pots de la modalité M1 ne varie pas du début de la campagne jusqu'au 28^e jour (Figure 139).

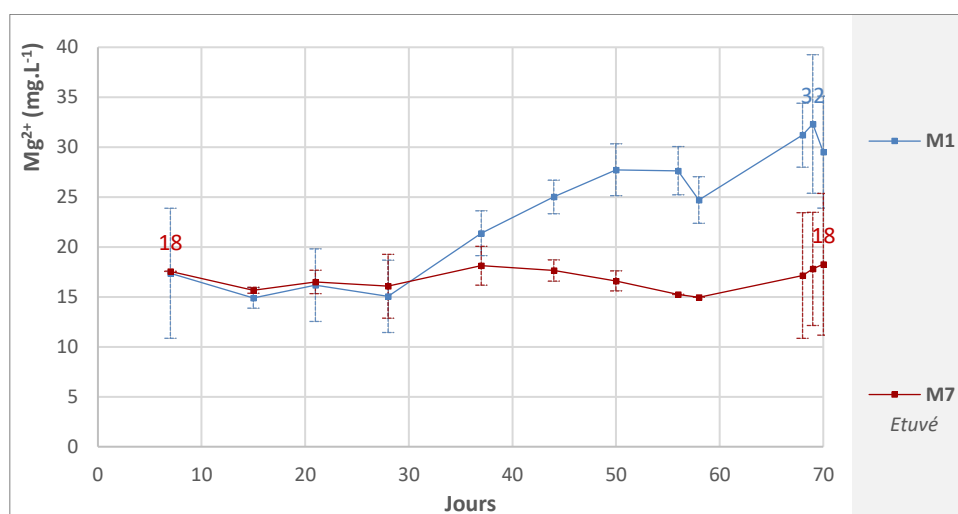


Figure 139 : Evolution du magnésium présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités M1 (non étuvé humide) et M7 (étuvé humide)

La quantité de Mg dans la solution est alors 15 mg/L. Passé le 28^e jour, et jusqu'à la fin de la campagne, la quantité de magnésium va cependant croître de manière constante (Figure 139). Cette augmentation de la quantité de magnésium dans la solution du sol, après submersion, a également été observée par plusieurs auteurs (MAHROUS et al. 1983; Larson et al. 1991; Narteh and Sahrawat 1999; Hemati Matin and Jalali 2017).

Selon Hemati Matin et Jalali (2017) cette concentration accrue serait liée à une perte de sites d'échange due à la dissolution du carbone organique et d'oxydes hydratés de fer et de manganèse imposant alors une compétition accrue sur les sites d'adsorption du complexe d'échange du sol. Ce dernier point est notamment mis en avant par la correspondance des dates entre le début d'augmentation de la quantité de magnésium dans la solution (Figure 139), et les périodes de réduction du manganèse et du fer impliquant des augmentations importantes des cations Mn^{2+} (Figure 136) puis Fe^{2+} (Figure 129) dans la solution du sol. La concentration accrue de cations Mn^{2+} et Fe^{2+} dans la solution du sol engendrerait la désorption de ions Mg^{2+} .

La quantité de magnésium du sol extractible au $CaCl_2$ en fin de campagne reste cependant la même aussi bien pour la modalité inondé *M1* que la modalité sèche *M2* (Figure 140b, *M1* vs *M2*).

L'étuvage du sol n'a pas eu d'impact significatif sur les quantités de magnésium présentes dans la solution du sol, comme précédemment observé par Sertsu et Sánchez (1978). Ainsi en début de campagne les mêmes quantités de magnésium présentes dans la solution sont constatées pour la modalité non étuvée *M1* et la modalité étuvée *M7* (Figure 139).

Tout au long de la campagne la quantité de Mg soluble ne varie pas pour la modalité étuvée (Figure 139).

L'absorption du magnésium par les tournesols, aussi bien dans le cas des modalités de sol étuvé que non étuvé, est très nettement mise en évidence par le suivi de la teneur de Mg^{2+} de la solution du sol (Figure 140a, *M1* vs *M3* et *M7* vs *M9*). Alors que la teneur en magnésium des pots sans plante et en conditions anaérobie (*M1*) ne cesse de croître sur le long de la campagne (Figure 139, modalité *M1*), l'absorption du magnésium par les tournesols de la modalité *M3* empêche cette accumulation de Mg^{2+} dans la solution, surtout à partir du 34^e jour qui correspond au stade végétatif B3/B4 (Figure 101c et Figure 140a *M1* vs *M3*). Globalement, la teneur en Mg^{2+} de la solution du sol de *M3* varie peu tout au long de la campagne, car elle résulte du bilan entre d'une part la mise en solution de l'espèce en raison des conditions anaérobie ainsi que de la réduction du fer et du manganèse, et d'autre part son absorption par les tournesols.

La teneur en magnésium de la solution du sol de *M9*, baisse quant à elle tout au long de la campagne du fait de l'absorption plus forte par des tournesols de plus grande taille et des conditions aérobies (Figure 140a, *M7* vs *M9*).

En fin de campagne les tournesols des pots de sol non étuvé humide (modalité *M3*) n'ont pas eu un impact significatif sur les quantités de magnésium présent dans le sol (Figure 140b, *M1* vs *M3*). Comme pour l'azote, le magnésium a principalement été pris à partir de la solution du sol. Très peu de magnésium a été extrait directement du sol par les racines de la plante à cause principalement du trop faible développement racinaire des tournesols de *M3* (Figure 103b). Par contre, ceux de la modalité sèche *M4* semblent avoir prélevé une plus grande quantité de magnésium, grâce à un meilleur développement racinaire (Figure 140b, *M2* vs *M4*). L'écart entre *M2* et *M4* est significatif.

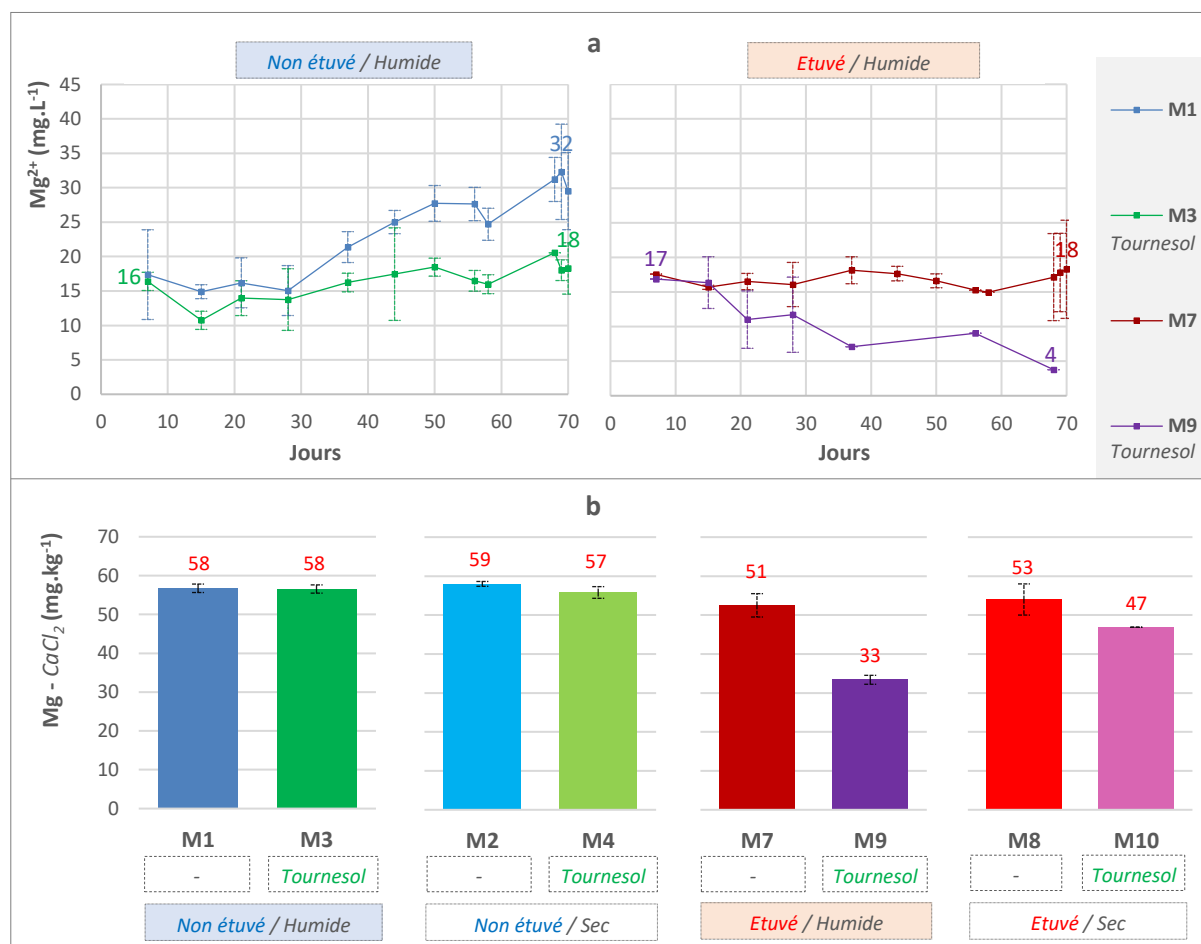


Figure 140 : Comparaison des différentes teneurs en magnésium : (a) Evolution de Mg^{2+} présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités : sol non étuvé humide *M1* (sans plante) et *M3* (tournesol), sol étuvé humide *M7* (sans plante) et *M9* (tournesol) ; (b) Mesure du magnésium présent dans le sol (extrait au $CaCl_2$) en fin de campagne (jour 70) pour les modalités : sol non étuvé humide *M1* (sans plante) et *M3* (tournesol), sol non étuvé sec *M2* (sans plante) et *M4* (tournesol), sol étuvé humide *M7* (sans plante) et *M9* (tournesol), sol étuvé sec *M8* (sans plante) et *M10* (tournesol)

Les plus grandes différences de teneurs en magnésium contenues dans le sol entre les modalités avec et sans tournesol ont été observées sur les modalités étuvées et surtout sur la modalité étuvée humide *M9* (Figure 140b, *M7* vs *M9*).

Finalement une relation de proportionnalité a été mise en évidence entre le développement racinaire des tournesols et les quantités de magnésium prélevées dans le sol. Cette corrélation positive souligne bien que le principal facteur fixant les pertes en magnésium dans le sol au 70e jour est l'absorption du nutriment par le tournesol.

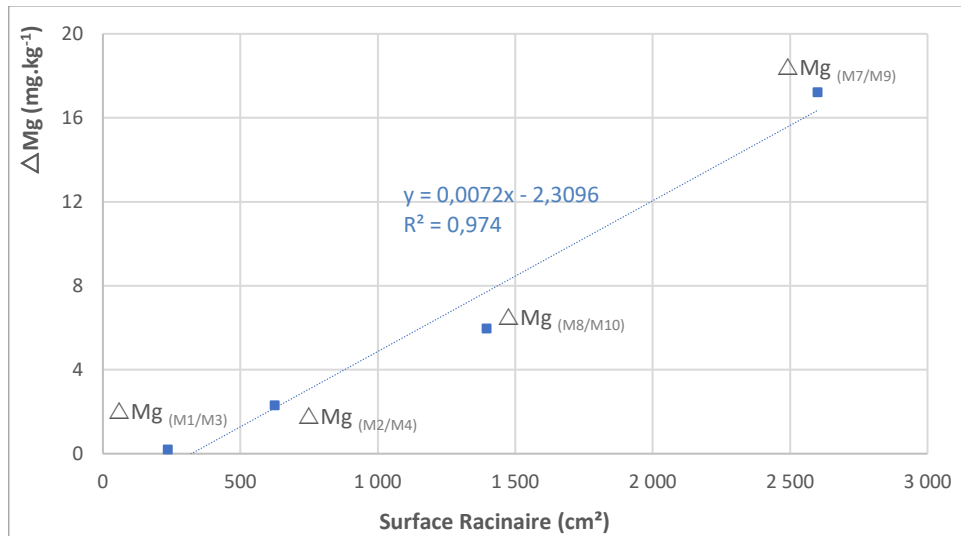


Figure 141 : Corrélation entre la surface racinaire moyenne des tournesols de chaque modalité (M3, M4, M7 et M9) et la différence de magnésium du sol (extraction CaCl₂) mesurée en fin de campagne entre les modalités contenant du tournesol et les modalités témoins équivalentes (M1 vs M3, M2 vs M4, M7 vs M9, M8 vs M10) (R² = 0,974, p = 0,013)

4.2.2.7. Potassium

La concentration de potassium dans la solution du sol n'a pas changé de manière significative pendant le temps de la campagne pour le sol non étuvé humide M1 (Figure 142). La même tendance a également été observée par Hemati Matin et Jalali (2017).

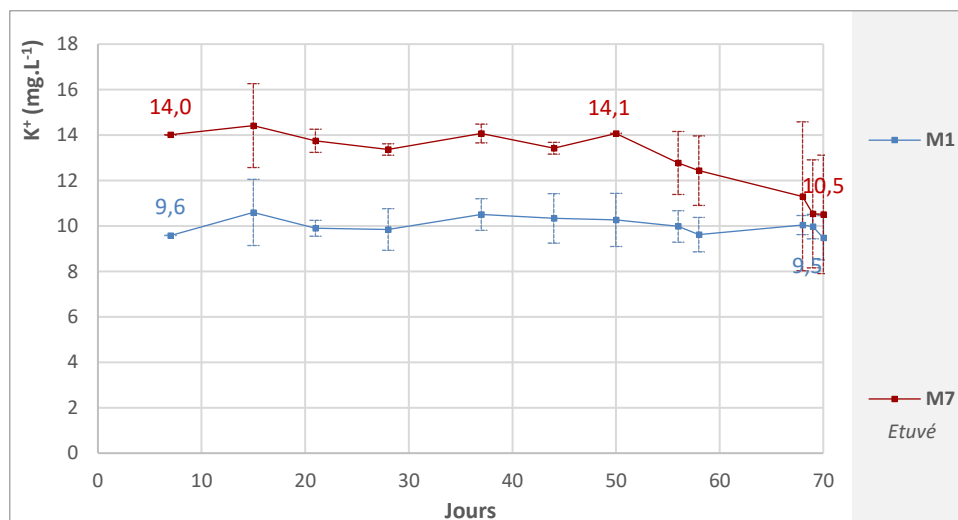


Figure 142 : Evolution du potassium présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités M1 (non étuvé humide) et M7 (étuvé humide)

En fin de campagne la quantité de potassium extrait au CaCl₂ est sensiblement la même aussi bien pour la modalité non étuvée humide M1 que la modalité non étuvée sèche M2 (Figure 143b, M1 vs M2), preuve que la submersion du sol et la chute du Eh n'a pas eu d'impact sur la disponibilité du potassium.

L'étuvage du sol a quant à elle sensiblement augmenté la quantité de potassium présent dans la solution du sol (Figure 142). Plusieurs auteurs ont également mentionné des quantités

accrues de potassium soluble suite à la stérilisation du sol aussi bien par étuvage que par autoclavage (Lawrence 1956; Jager 1969; Liegel 1983). Cette augmentation semble liée à la décomposition de la matière organique engendrée par l'étuve.

La quantité de potassium présent dans la solution du sol varie peu du début de la campagne jusqu'au 50^e jour, pour la modalité *M7* (Figure 142). Une décroissance est cependant constatée entre le 50^e jour et la fin de la campagne. La quantité de potassium passe alors 14,1 mg/L au 50^e jour à 10,5 mg/L au 70^e jour, soit une baisse de quasiment 4mg/L en 20 jours. Cette diminution constante a été attribuée à l'impact de l'oxydation de NH_4^+ en NO_2^- , survenue sur la même période de temps, induisant une libération des sites d'échanges cationiques et favorisant ainsi l'adsorption de ions K^+ sur ces mêmes sites : les ions K^+ et NH_4^+ ayant un pouvoir de substitution quasi-égal (Stevenson et al. 1982) dû à leur charge ainsi qu'à leur rayon ionique similaire (Sparks 2001).

En fin de campagne la teneur en potassium dans la solution du sol de *M7* est telle que la quantité de K^+ est similaire à celle de la modalité *M1* (Figure 142). Les quantités de potassium extractible au CaCl_2 ne montrent pas de différence significative pour les 4 modalités sans plantes (*M1*, *M2*, *M7* et *M8*), que le sol soit étuvé ou non (Figure 143b, *M1* vs *M2* vs *M7* vs *M8*).

La croissance du tournesol a finalement un impact marqué aussi bien sur les teneurs en potassium soluble que les teneurs en potassium adsorbé. La concentration de potassium de la solution du sol baisse du 7^e jour jusqu'au 37^e jour pour les tournesols de la modalité de sol non étuvé *M3* comme pour ceux de la modalité de sol étuvé *M9* (Figure 143a, *M1* vs *M3* et *M7* vs *M9*). Dans les deux cas, du 37^e jour jusqu'à la fin de la campagne, la teneur en potassium de la solution reste stabilisée autour de 2 mg/L pour *M3* et est quasiment égale à zéro pour la modalité *M9*, signe de l'impact plus grand des tournesols de *M9* par rapport aux tournesols de *M3* (Figure 143a, *M3* vs *M9*). La dynamique d'absorption de K par les tournesols de *M3* permet la mise en place d'un équilibre entre la désorption du K adsorbé, générée par la diminution des teneurs en K de la solution du sol, et l'absorption de K par les plantes, expliquant ainsi la stabilisation des teneurs en K de la solution du sol ainsi que les valeurs non nulles (Figure 143a et Figure 143b, *M1* vs *M3*). Comme pour les autres éléments, l'absorption de K par les tournesols de la modalité *M3* a donc principalement été réalisée depuis la solution du sol. Cela n'est pas le cas de la modalité *M9*, qui dès le 37^e jour a une dynamique d'absorption de K tellement importante que la seule désorption de K ne suffit pas à fournir les quantités nécessaires, la plante va alors directement prélever le K adsorbé dans le sol (Figure 143a et Figure 143b, *M7* vs *M9*). Ainsi, en fin de campagne, alors que les tournesols de la modalité *M3* ont absorbé chacun en moyenne près de 10 mg de K par kg de sol, dont la grande majorité est issue de la solution du sol, les tournesols de la modalité *M9* ont quant à eux absorbé environ 40 mg de K par kg de sol soit 4 fois plus (Figure 143b, *M1* vs *M3* et *M7* vs *M9*).



Figure 143 : Comparaison des différents teneurs en potassium : (a) Evolution de K⁺ présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol) ; (b) Mesure du potassium présent dans le sol (extrait au CaCl₂) en fin de campagne (jour 70) pour les modalités : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol non étuvé sec M2 (sans plante) et M4 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol), sol étuvé sec M8 (sans plante) et M10 (tournesol)

Finalement, comme pour le magnésium, une relation de proportionnalité très nette a été mise en évidence entre le développement racinaire des tournesols et les quantités de potassium prélevées dans le sol (Figure 144a).

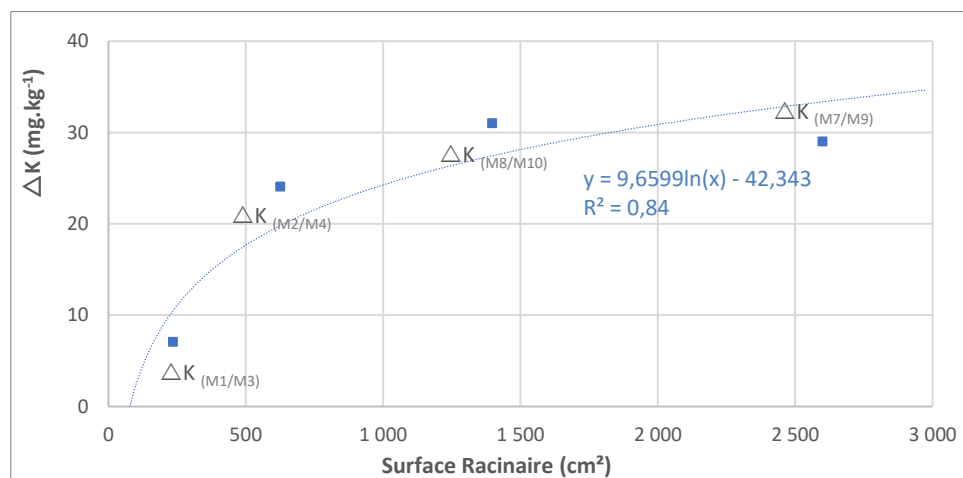


Figure 144 : Corrélation entre la surface racinaire moyenne des tournesols de chaque modalité (M3, M4, M7 et M9) et la différence de potassium du sol (extraction CaCl₂) mesurée en fin de campagne entre les modalités contenant du tournesol et les modalités témoins équivalentes (M1 vs M3, M2 vs M4, M7 vs M9, M8 vs M10)

La corrélation semble indiquer que la relation entre la surface racinaire et la quantité de potassium prélevée par la plante n'est pas linéaire mais plutôt logarithmique (Figure 144b).

4.2.2.8. Calcium

La saturation en eau du sol non étuvé (*M1*) a augmenté la concentration de Ca^{2+} dans la solution du sol, cette dernière passant d'une valeur de 85 mg/L en début de campagne à une valeur de 115 mg/L en fin de campagne, ce qui représente une augmentation de 30 mg/L (Figure 145). Du 7^e au 28^e jour la teneur en Ca^{2+} de la modalité *M1* est restée constante. A partir du 28^e jour la teneur en Ca^{2+} a commencé à augmenter, et cette montée s'est poursuivie de manière continue jusqu'au 44^e jour atteignant alors un plateau, maintenu constant jusqu'à la fin de l'expérimentation.

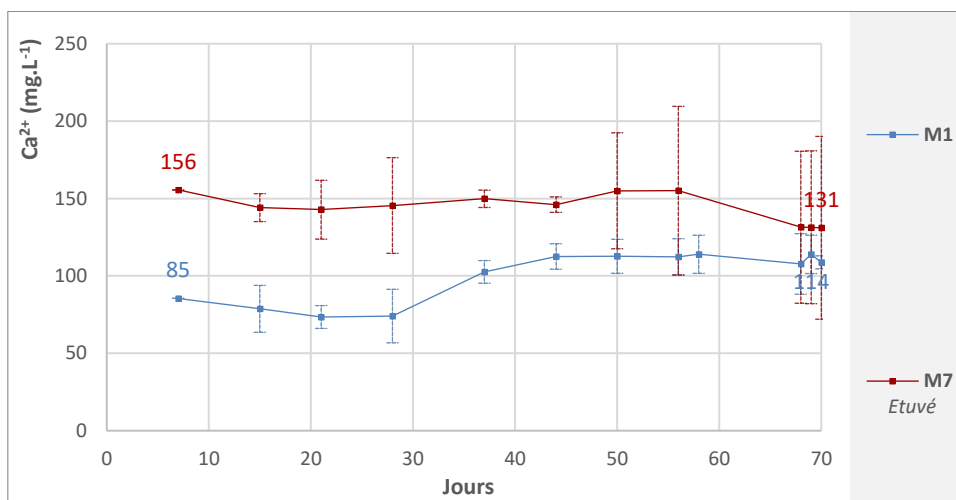


Figure 145 : Evolution des ions Ca^{2+} présents dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités *M1* (non étuvé humide) et *M7* (étuvé humide)

L'augmentation de Ca^{2+} dans la solution du sol ne semble cependant pas être présente de manière systématique dans tous les sols. Waldren et al. (1987) ont en effet étudié la sorption compétitive d'éléments nutritifs dans des conditions de saturation en eau et ont constaté que la concentration en Ca^{2+} était peu affectée par la saturation en eau.

Hemati Matin et Jalali (2017) ont quant à eux observé cette même montée de Ca^{2+} dans la solution du sol dans la majeure partie des sols étudiés. Ces derniers ont également noté que les valeurs maximales de la concentration en Ca^{2+} soluble étaient observées entre 4 et 6 semaines de temps de saturation en eau sans pour autant arriver à proposer d'explications. Au regard des dates de réduction du Mn et du Fe dans le sol cette augmentation de Ca^{2+} semble être liée à la quantité de Mn^{2+} et Fe^{2+} présent dans la solution du sol, ces derniers engendrant une compétition accrue sur les sites d'adsorption du complexe d'échange du sol. Une désorption des ions Ca^{2+} aurait alors lieu, au profit d'une adsorption des ions Fe^{2+} et Mn^{2+} , présents en très grande quantité dans la solution du sol.

La quantité de calcium soluble est nettement plus importante dans la solution du sol de la modalité étuvé *M7*. Jager (1969) mentionne l'augmentation de calcium observée après

étuvage du sol. Le calcium soluble de la modalité *M7* ne semble pas avoir de tendance particulière durant la campagne. La quantité de Ca^{2+} soluble semble connaître une baisse significative entre le 7^e et le 15^e jour de la campagne pour les pots de la modalité de sol non étuvé avec tournesol *M3* (Figure 146a, *M1* vs *M3*). Cette baisse serait alors attribuée à l'absorption du calcium par le tournesol. Néanmoins les forts écarts-types observés sur le reste de la campagne pour la modalité *M3* n'ont pas permis de souligner un impact significatif du tournesol des pots de *M3* sur les teneurs en calcium de la solution du sol. Par opposition, la quantité de Ca^{2+} soluble, dans la modalité étuvée *M9*, n'a cessé de baisser entre le 7^e et le 37^e jour de mesure, témoignant de la présence du tournesol dans les pots et de son impact, avec son important système racinaire, sur la teneur de calcium dans la solution du sol (Figure 146a, *M7* vs *M9*). Les extractions faites sur les échantillons de sols pour le dosage des éléments extractibles ayant été réalisées au CaCl_2 il n'a pas été possible de doser le calcium extractible sur les échantillons de sol récupérés en fin de campagne. Aussi, l'analyse des teneurs totales de calcium faites sur les échantillons n'ont pas apporté d'informations complémentaires significatives (Figure 146b). Aucune corrélation entre la diminution de la concentration en calcium et le développement du système racinaire n'a été mise en évidence.

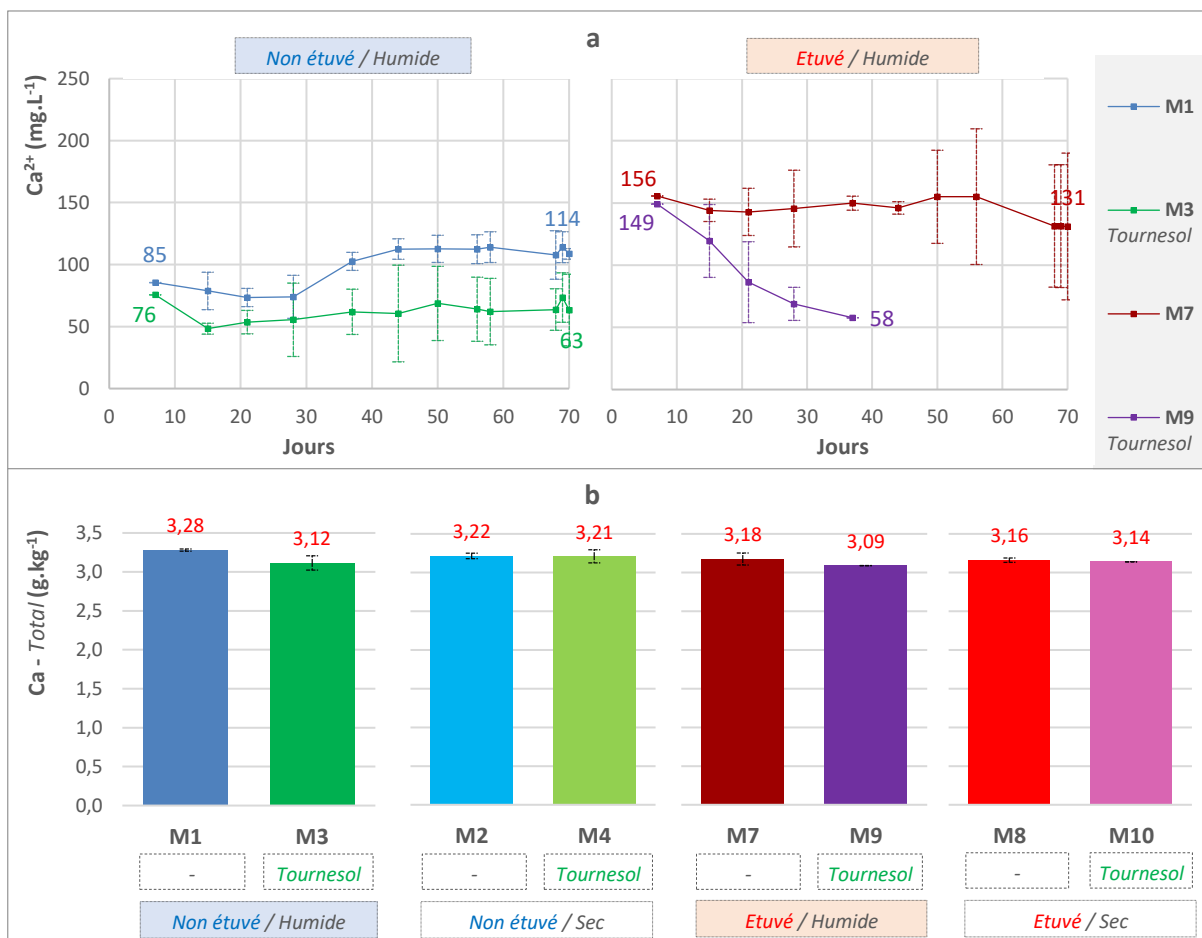


Figure 146 : Comparaison des différentes teneurs en calcium : (a) Evolution de Ca^{2+} présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités : sol non étuvé humide *M1* (sans plante) et *M3* (tournesol), sol étuvé humide *M7* (sans plante) et *M9* (tournesol) ; (b) Mesure du calcium présent dans le sol (Total) en fin de campagne (jour 70) pour les modalités : sol non étuvé humide *M1* (sans plante) et *M3* (tournesol), sol non étuvé sec *M2* (sans plante) et *M4* (tournesol), sol étuvé humide *M7* (sans plante) et *M9* (tournesol), sol étuvé sec *M8* (sans plante) et *M10* (tournesol)

4.2.2.9. Cuivre

La teneur en cuivre de la solution du sol de la modalité non étuvé humide *M1* varie peu sur la première partie de la campagne. Jusqu'au 44^e jour, sa concentration est considérée comme constante et est d'environ 3.10^{-3} mg/L (Figure 147). Un pic est cependant enregistré au 58^e jour. La valeur du Cu dans la solution du sol à cette date est d'environ 30.10^{-3} mg/L soit 10 fois la valeur mesurée au début de la campagne. Le fort écart-type constaté est expliqué par les valeurs de pic très variables mesurées entre les réplicas. En fin de campagne la valeur du Cu présent dans la solution du sol est revenue à la valeur observée avant pic, à savoir 3.10^{-3} mg/L. Une forte similitude entre les tendances de Fe (Figure 129) et de Cu (Figure 147) au cours de la campagne dans la solution du sol est constatée.

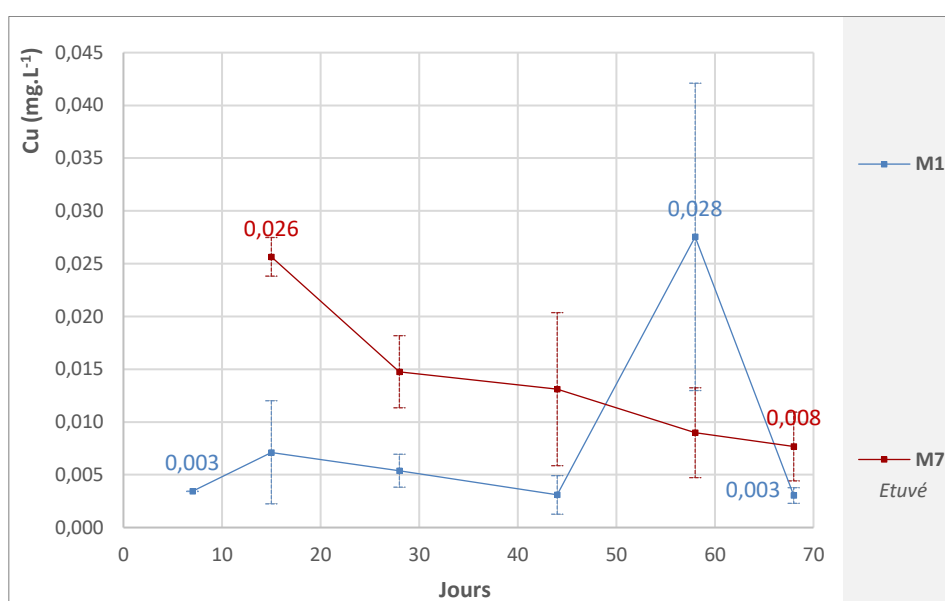


Figure 147 : Evolution du cuivre présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités *M1* (non étuvé humide) et *M7* (étuvé humide)

Dans son étude, Ponnampereuma (1972) a notamment souligné que bien que les formes de cuivre présentes dans les sols ne soient pas impliquées dans les réactions d'oxydo-réduction, leur mobilité pouvait être affectée par les conséquences de l'immersion des sols. Ainsi, la réduction des oxydes hydratés de Fe (III) et de Mn (IV) et la production d'agents complexant organiques devraient augmenter la solubilité de Cu. Agbenin et Atin (2003) ont notamment mis en avant l'adsorption ainsi que la complexation de Cu^{2+} avec les hydroxydes de fer. La réduction du fer survenue au 58^e jour (Figure 129) a ainsi eu pour conséquence la libération de cuivre dans la solution du sol.

La chute de teneur en Cu dans la solution du sol observé après le 58^e jour serait alors expliquée par l'adsorption du cuivre. Même si les quantités de cuivre présentes en solution à la fin de la campagne sont revenues sur les mêmes valeurs que celles mesurées en début de campagne, le cuivre, adsorbé dans le sol, reste cependant facilement extractible, comme mis en avant dans l'analyse des échantillons de sol récupérés en fin de campagne (Figure 148b, *M1* vs *M2*). Là aussi l'important écart type pour les teneurs de cuivre de *M1* souligne les

différences de comportement selon les réplicas, avec une libération de cuivre lors de la réduction du fer, pas toujours systématique.

Une plus grande quantité de cuivre présente dans la solution du sol est mesurée dans la modalité étuvée *M7*, par rapport à *M1*, en début de campagne (Figure 147, *M1* jour 7 et *M7* jour 15). Cette libération de cuivre constatée avec l'étuvage du sol a également été signalée par Jager (1969) et serait elle aussi liée à la décomposition de la matière organique engendrée par l'étuve. Marcato et al. (2009) ont notamment souligné la forte dépendance de la solubilité du cuivre avec la teneur en matière organique du sol. La teneur en cuivre dans la solution du sol pour la modalité *M7*, enregistrée à $26 \cdot 10^{-3}$ mg/L au 15^e jour décroît tout au long de la campagne (Figure 147) et atteint une valeur de $8 \cdot 10^{-3}$ mg/L, proche des teneurs mesurées pour *M1*. Cette diminution a été attribuée à l'augmentation du pH au cours du temps pour cette modalité. En effet, l'influence du pH est très importante sur la disponibilité du Cu. L'élévation du pH diminue significativement la disponibilité du Cu (Drouineau and Mazoyer 1962) : La teneur en Cu de la solution du sol décroît avec l'élévation du pH en raison d'une plus forte adsorption de Cu. Cette adsorption explique ainsi les fortes quantités de cuivre extractible mesurées sur les échantillons de sol en fin de campagne (Figure 148b).

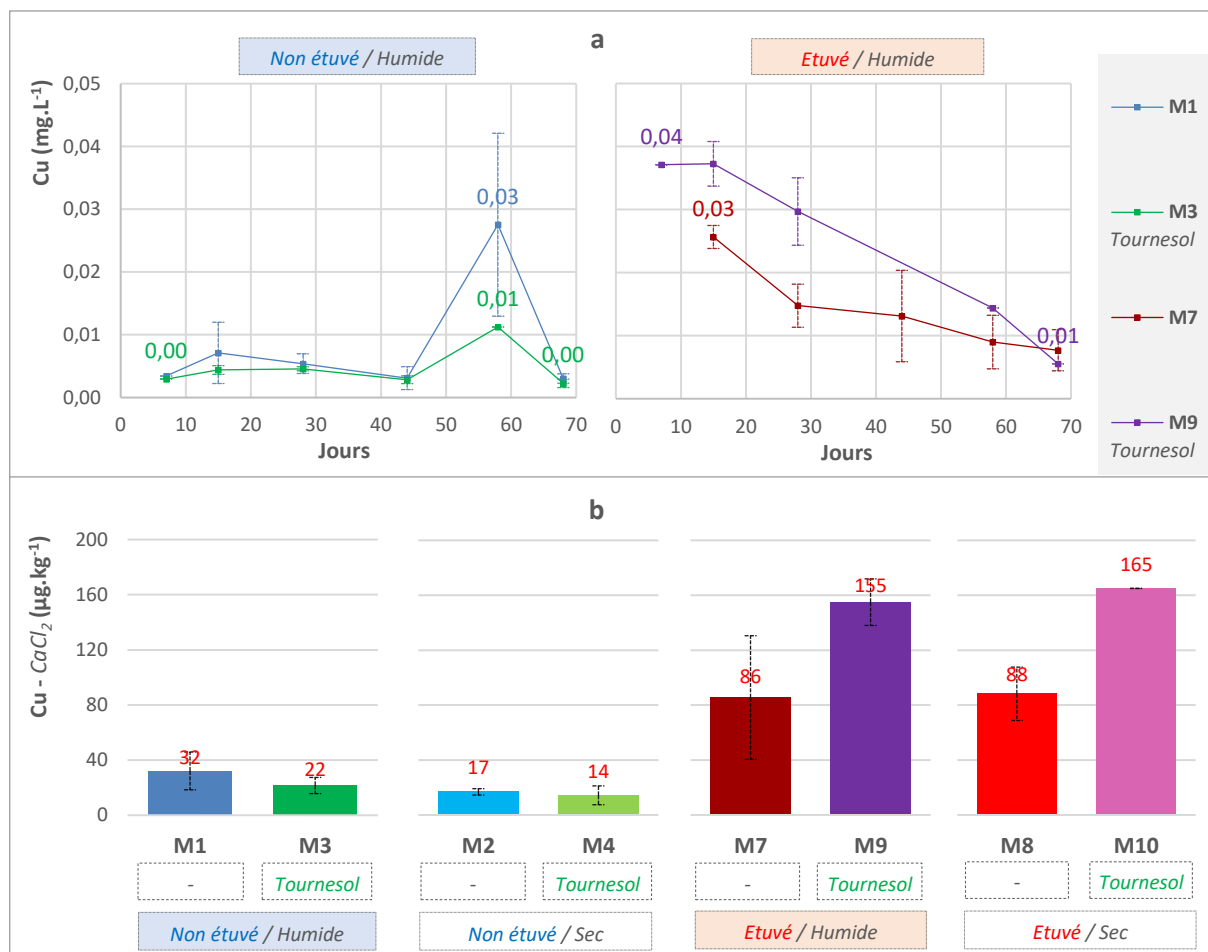


Figure 148 : Comparaison des différentes teneurs en cuivre : (a) Evolution de Cu présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités : sol non étuvé humide *M1* (sans plante) et *M3* (tournesol), sol étuvé humide *M7* (sans plante) et *M9* (tournesol) ; (b) Mesure du cuivre présent dans le sol (extrait au CaCl₂) en fin de campagne (jour 70) pour les modalités : sol non étuvé humide *M1* (sans plante) et *M3* (tournesol), sol non étuvé sec *M2* (sans plante) et *M4* (tournesol), sol étuvé humide *M7* (sans plante) et *M9* (tournesol), sol étuvé sec *M8* (sans plante) et *M10* (tournesol)

Aucun impact significatif du tournesol dans les modalités non étuvées (*M2* et *M4*) n'a été mis en avant sur les teneurs de cuivre présentes dans la solution du sol ou sous forme de cuivre extractible dans les échantillons de sol récupérés en fin de campagne (Figure 148a et Figure 148b, *M1* vs *M3* et *M2* vs *M4*). L'écart noté entre les quantités de Cu extraites au CaCl_2 entre *M1* et *M3* n'est pas significatif.

Ce n'est cependant pas le cas des modalités étuvées. Alors que les teneurs en cuivre présentes dans la solution du sol diminuent de manière identique au cours de la campagne pour les modalités avec et sans tournesol (Figure 148a, *M7* vs *M9*), une augmentation des quantités de cuivre extractible au CaCl_2 (environ $70 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) a été constatée sur les échantillons de sol, en fin de campagne, pour les modalités avec tournesol. Cette observation est valable aussi bien pour les modalités étuvées humides (Figure 148b, *M7* vs *M9*) que sèches (Figure 148b, *M8* vs *M10*).

Ces résultats mettent ainsi en évidence l'impact du tournesol sur la disponibilité du cuivre via ses exsudats racinaires. Le cuivre est notamment presque totalement complexé dans l'environnement racinaire (Marschner 1995).

L'ensemble des cations, à l'exception de Zn, ont été passés en revue. L'étude des anions est réalisée dans la suite. Le Zn sera traité en dernier, de par sa forte dépendance au Phosphore.

4.2.2.10. Phosphore

La quantité de phosphates présents dans la solution du sol non étuvé (*M1*) décroît entre le 7^e jour et le 28^e jour, passant ainsi de $0,73 \text{ mg/L}$ à $0,26 \text{ mg/L}$ dans la solution du sol non étuvé (*M1*) (Figure 149). Cette diminution de phosphates solubles a été attribuée au tassement du sol ainsi qu'à l'augmentation du pH, tous deux survenus au cours de la même période et ayant fortement perturbé les phénomènes d'adsorption/désorption régissant les équilibres du phosphate (Nawaz et al. 2013).

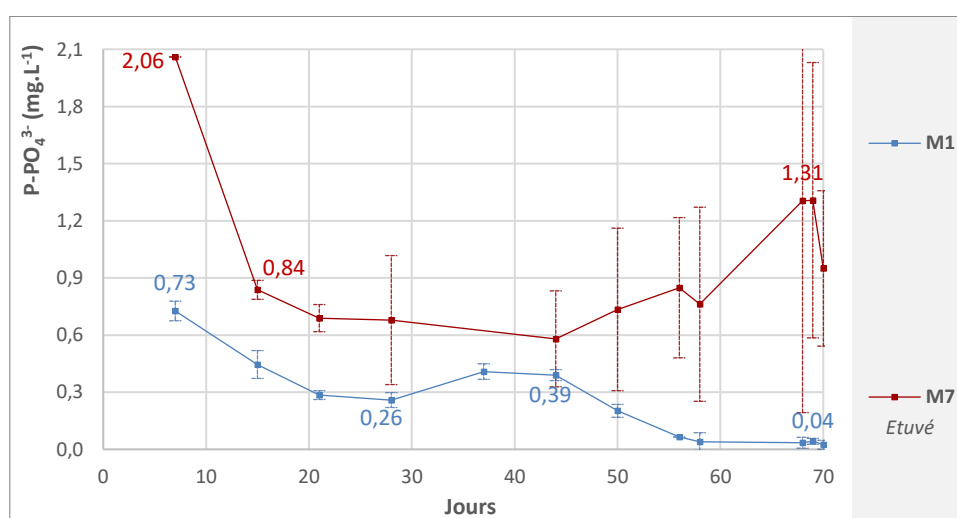


Figure 149 : Evolution des ions phosphates présents dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités *M1* (non étuvé humide) et *M7* (étuvé humide)

Du 28^e jour, et jusqu'au 44^e jour, la quantité de phosphates en solution va réaugmenter et passer de 0,26 au 28^e jour à 0,4 mg/L au 44^e jour. Des augmentations de la concentration de phosphore dans les solutions de sol après engorgement ont également été rapportées par plusieurs auteurs (Ponnamperuma 1972; Holford and Patrick 1979; de Mello et al. 1998; Shenker et al. 2005), néanmoins les tendances ainsi que les quantités libérées sont fortement dépendantes des propriétés du sol (Larsen 1967; Ponnamperuma 1972; Hemati Matin and Jalali 2017). Cette libération de phosphore a été attribuée à (1) la réduction et la dissolution de phosphates de Fe (III) et Mn (IV), engendrant la libération du phosphore des oxydes de fer (III) et Mn (IV) (Ponnamperuma 1972; Shenker et al. 2005; Hemati Matin and Jalali 2017), ainsi qu'à (2) la variation du pH (Ponnamperuma 1972; Holford and Patrick 1979). Les phosphates associés au fer (III) et à l'aluminium prédominent dans les sols et les sédiments acides alors que les phosphates de calcium prédominent dans les sols neutres et alcalins (Stumm and Morgan 1996; Sposito 2008). Les phosphates de fer (III) et d'aluminium libèrent du phosphate lorsque le pH augmente tandis que les phosphates de calcium le libèrent lorsque le pH diminue (Stumm and Morgan 1996). Le maximum de concentration en phosphates dans la solution du sol, située entre le 37^e et le 44^e jour laisse à penser que les complexes de manganèse sont principalement responsables de la libération du phosphore (le maximum de concentration en solution de Mn²⁺ ayant été constaté au 44^e jour alors que celui du fer a été observé au 58^e jour) (Figure 149).

La diminution subséquente du phosphore soluble après le 44^e jour a été également constatée par d'autres auteurs (Larsen 1967; Wang and Lu 2006; Hemati Matin and Jalali 2017), et attribuée à la résorption du phosphore sur des surfaces telles que les argiles, les oxydes et hydroxydes (Hemati Matin and Jalali 2017) et à une l'augmentation du pH, engendrant notamment des réactions d'adsorption (Wang and Lu 2006; Reddy and DeLaune 2008). En fin de campagne la teneur en phosphates dans la solution du sol n'est que de 0,04 mg/L pour la modalité non étuvé *M1*.

En fin de campagne la modalité humide *M1* a une teneur en P-Olsen supérieure à celle de la modalité sèche *M2* (Figure 150b, *M1* vs *M2*), signe de la libération de phosphore survenue lors de la réduction du fer et du manganèse dans les pots submergés.

La teneur en phosphates dans la solution du sol de la modalité étuvé *M7* est très nettement supérieure à la teneur de *M1* dès le début de la campagne (Figure 149). Au 7^e jour de la campagne la teneur en phosphates pour *M7* est de 2,06 mg/L contre 0,58 mg/L pour *M1*, soit 4 fois la valeur du témoin *M1*. Cette augmentation de phosphates, également constatée par plusieurs auteurs (Sertsu and Sánchez 1978; Badía and Martí 2003; Anderson and Magdoff 2005; Zamani et al. 2015) est due à la libération de phosphore suite à la décomposition de la matière organique engendrée par l'étuvage (Larsen 1967). L'importante baisse des phosphates dans la solution du sol pour la modalité *M7* entre le 7^e jour et le 15^e jour a été attribuée à la forte augmentation du pH de 4,8 à 6,8 (soit 2 unités pH) survenue sur cette

même période de temps (Figure 112). Cette augmentation du pH relativement importante s'est accompagnée d'une sorption accrue du phosphore (Safari Sinangani and Sedri 2011; Calvet 2013). Une complexation du phosphore avec le fer lors de son oxydation (Gavalda 2001; Chacon et al. 2006; Reddy and DeLaune 2008) a également contribué à diminuer les teneurs en phosphates dans la solution du sol.

Il est très difficile de dégager une tendance concernant la teneur en ions phosphates pour la modalité *M7* sur le reste de la campagne en raison des importants écarts-types (Figure 149). Pour la majorité des répétitions la quantité de phosphates réaugmente sur la fin de la campagne, entre le 44^e jour et le 70^e jour. Cette augmentation a été attribuée à l'impact de la montée du pH du sol. Le phosphore a pu être désorbé des oxydes de Fe et d'Al en raison d'une augmentation de la charge de surface négative et / ou d'une diminution de la charge de surface positive (Sanyal et De Datta, 1991; Phillips, 1998). En fin de campagne, la quantité de phosphore disponible reste cependant significativement plus élevée dans les modalités étuvées (*M7* et *M8*) que dans les modalités non étuvées (*M1* et *M2*) (Figure 149 et Figure 150b).

La présence de tournesol dans les pots de sol humide non étuvé (*M3*) a pour conséquence un abaissement de la teneur en phosphates dans la solution du sol. La différence observée entre les modalités *M3* (tournesol) et *M1* (sans plante) apparaît de manière significative à partir du 15^e jour (Figure 150a, *M1* vs *M3*). L'augmentation de la quantité de phosphates constatée entre le 28^e et le 44^e jour pour la modalité sans plante (*M1*), et attribuée à la libération du phosphate suite à la réduction du fer et du manganèse n'est pas visible pour la modalité *M3*. L'absorption des phosphates par les tournesols aurait empêché cette accumulation de phosphates dans la solution du sol. Une augmentation significative de la teneur en phosphates est cependant observée à partir du 50^e jour. Malgré un système racinaire très faiblement développé cette augmentation serait liée à l'impact des acides organiques de bas poids moléculaire exsudés par les racines des tournesols et qui amélioreraient la libération du phosphore inorganique dans la solution de sol comme récemment souligné par Wang et al. (2015).

Paradoxalement, l'absorption des phosphates de la solution du sol par les tournesols n'est quant à elle pas observée pour les pots de la modalité *M9* sur la première partie de la campagne. Mais les écarts-types étant relativement importants, il est difficile de comparer les résultats de *M7* et *M9* (Figure 150a, *M7* vs *M9*). L'arrêt des mesures des teneurs en phosphates à partir du 37^e jour n'a malheureusement pas permis d'étudier la seconde partie de la campagne.

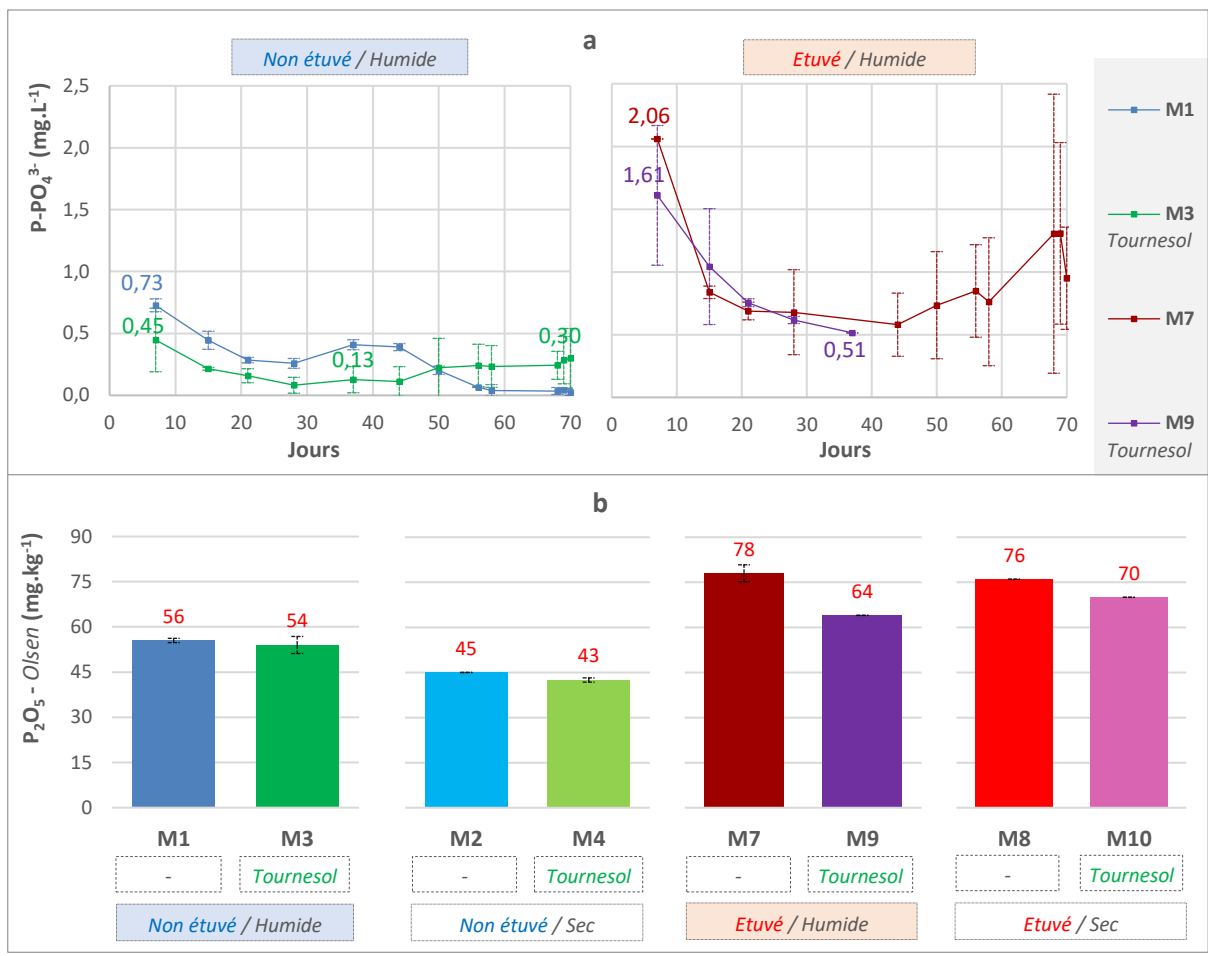


Figure 150 : Comparaison des différentes teneurs en phosphore : (a) Evolution de P-PO₄³⁻ présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol) ; (b) Mesure du phosphore présent dans le sol (P-Olsen) en fin de campagne (jour 70) pour les modalités : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol non étuvé sec M2 (sans plante) et M4 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol), sol étuvé sec M8 (sans plante) et M10 (tournesol)

L'absorption du phosphore par les tournesols est cependant bien constatée en fin de campagne pour les pots de sol étuvé M9 et M10. Bien que faible, elle est également significative pour la modalité non étuvée sèche M4. Le tournesol est notamment une plante dont la capacité d'absorption du phosphore est supérieure à la moyenne (Rubio et al. 2012).

Les tournesols des modalités M9 et M10 ont bénéficié d'une plus grande quantité de P disponible dans le sol. Comme souligné par Marschner (1995) le phosphore favorise le développement du système racinaire et permet un développement harmonieux de la plante.

Une relation de proportionnalité a également été mise en évidence entre le développement racinaire des tournesols et les quantités de phosphore prélevées dans le sol (Figure 151). Cette corrélation souligne bien le principal facteur fixant les teneurs en phosphore dans le sol, l'absorption du tournesol.

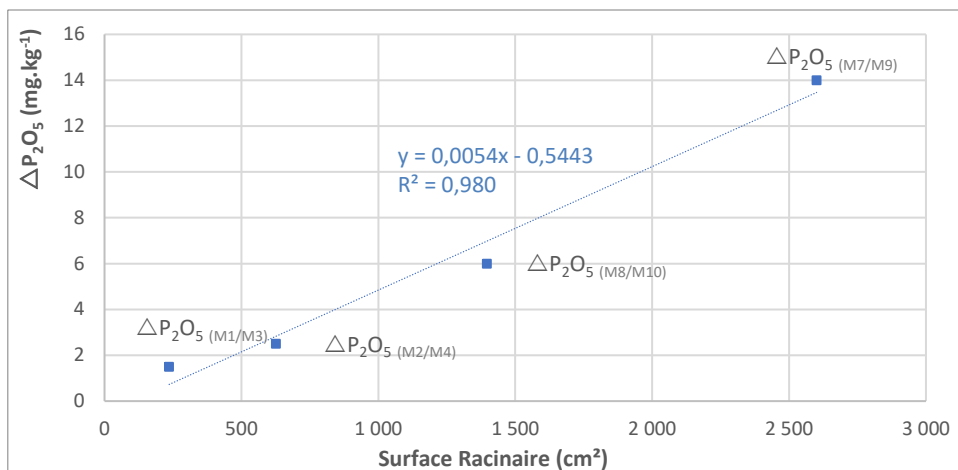


Figure 151 : Corrélation entre la surface racinaire moyenne des tournesols de chaque modalité (*M3*, *M4*, *M7* et *M9*) et la différence de phosphore du sol (P_2O_5 - Olsen) mesurée en fin de campagne entre les modalités contenant du tournesol et les modalités témoins équivalentes (*M1* vs *M3*, *M2* vs *M4*, *M7* vs *M9*, *M8* vs *M10*) ($R^2 = 0,980$, $p = 0,010$)

4.2.2.11. Soufre

La construction du diagramme de Pourbaix du soufre n'indique pas de changement de prédominance pour aucune des quatre modalités durant la campagne et ce quel que soit l'ordre de concentration du soufre utilisée pour la construction du diagramme (Figure 152).

Le changement de prédominance de SO_4^{2-} en S^{2-} est nettement moins dépendant de la concentration utilisée pour la construction du diagramme que pour le fer où le manganèse, en raison du plus grand changement d'état d'oxydation par mole de soufre que de fer ou de manganèse (Pourbaix 1945). La concentration utilisée pour la construction du diagramme a alors été l'ordre de grandeur de la concentration de SO_4^{2-} présent dans la solution du sol en début de campagne pour la modalité *M1*.

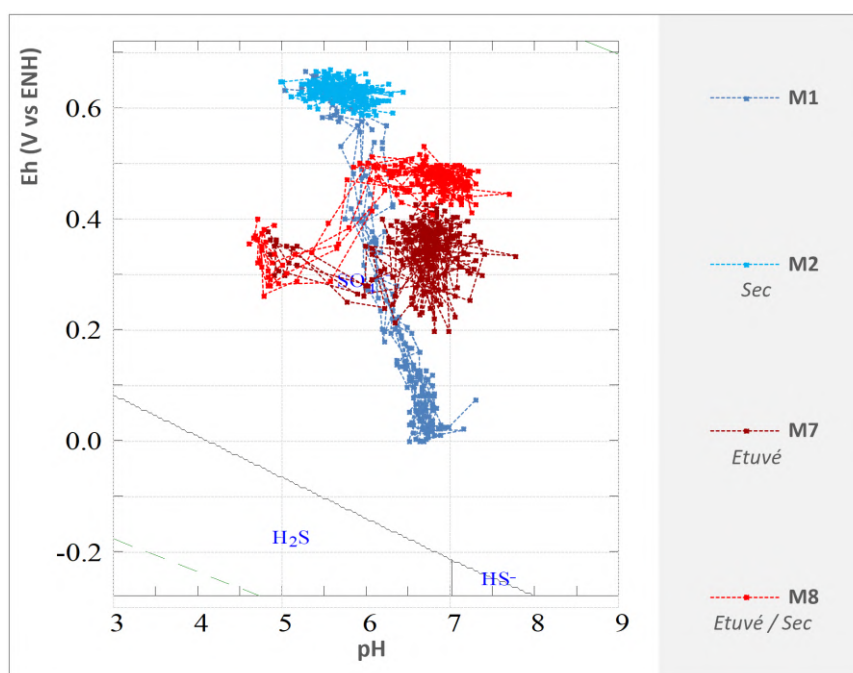


Figure 152 : Diagramme de Pourbaix du soufre ($[SO_4^{2-}] = 10 \text{ mM}$). L'évolution du Eh/pH des 4 modalités *M1* (non étuvé humide), *M2* (non étuvé sec), *M7* (étuvé humide) et *M8* (étuvé sec) durant la campagne a été reportée sur le graphique

La lecture du diagramme de Pourbaix indique ainsi que la réduction des ions sulfates ne se produit qu'à un potentiel rédox moyen de -150 mV/ENH pour un sol dont le pH est compris entre 6 et 7 et un potentiel redox moyen de -100 mV/ENH pour un sol dont le pH est compris entre 5 et 6, ce qui est conforme à la littérature (Pourbaix 1966; Ponnampereuma 1972).

La quantité d'ions sulfates dans la solution du sol la modalité *M1* décroît sur la seconde moitié de la campagne et passe d'une concentration de 20 mg/L au 37^e jour à une concentration de 0,48 mg/L au 70^e jour (Figure 153). Le Eh du sol est alors de 70-100 mV/ENH (Figure 108). La quantité de sulfates dans la solution du sol a ainsi été divisée par 50 sur l'ensemble de la campagne.

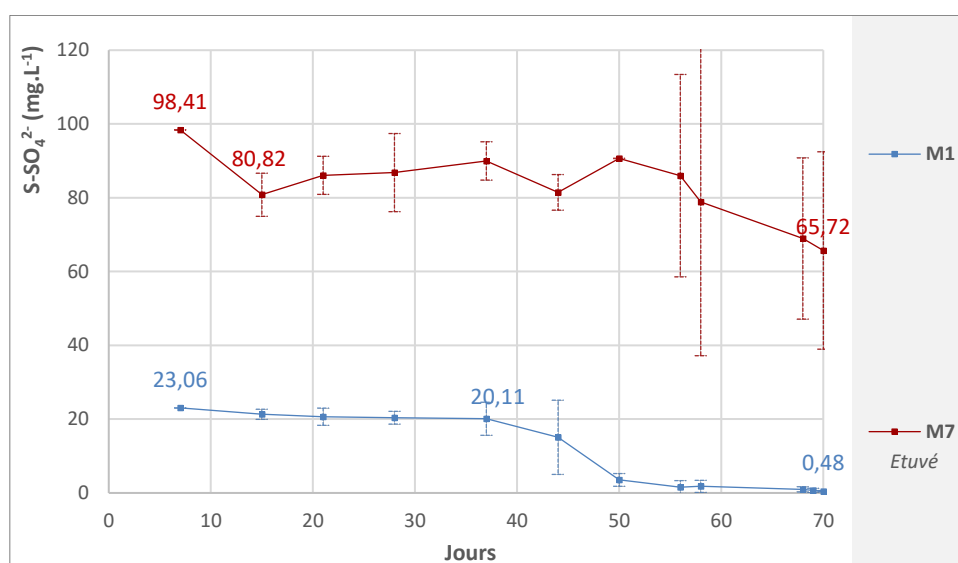


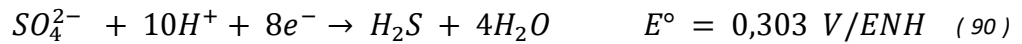
Figure 153 : Evolution des ions sulfates présents dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités *M1* (non étuvé humide) et *M7* (étuvé humide)

Plusieurs auteurs ont cependant reporté des cas où la réduction des sulfates dans le sol se produisait à des potentiels rédox supérieurs que ceux définis par les études thermodynamiques. Kirk (2004) a notamment enregistré une réduction du soufre du sol à des valeurs de Eh situées entre 0 et 100 mV/ENH. Ponnampereuma (1972) a également conclu que contrairement à la réduction du fer et du manganèse, le potentiel de réduction des sulfates en milieu anaérobie était très fortement dépendant des propriétés du sol.

Yao et al (1999) ont montré que pour certains sols la réduction des sulfates commençait bien avant la fin de la réduction du fer (III), malgré le potentiel rédox plus faible requis. Le chevauchement entre la réduction du fer (III) et celle du sulfate s'explique par le regroupement de réducteurs de sulfates dans des microsites dans lesquels les conditions réductrices seraient plus importantes que dans le sol environnant (Renault et al. 1997; Khalil 2003; Kirk 2004). Ce phénomène est notamment rendu possible grâce à la grande mobilité des ions SO_4^{2-} dans la solution du sol. Zausig et al. (1993) et Dorau et al. (2018) ont mis en évidence les gradients de Eh pouvant exister entre l'intérieur et l'extérieur des agrégats du sol en milieu anaérobie, dû notamment aux variations des taux d'humidité. Ainsi la réduction du sulfate

dans les sols serait principalement catalysée par l'activité microbienne dans des microsites où le Eh est inférieur au Eh global du sol.

La réaction de réduction des sulfates fait ainsi intervenir le couple SO_4^{2-}/H_2S lorsque le pH est inférieur à 7. La réaction rédox associée est alors ([Chapitre 1 partie 1.3.3.2 - p44](#)) :



Paradoxalement à cette perte de sulfates par réduction du soufre dans la modalité humide *M1*, une plus grande quantité de soufre extractible au KH_2PO_4 a été récupérée en fin de campagne comparé à celle de la modalité *M2* (Figure 154b, *M1* vs *M2*).

La quantité de sulfates présents dans la solution du sol de la modalité étuvé *M7* au début de la campagne est 5 fois plus élevée que la teneur enregistrée pour la modalité *M1*. De fortes teneurs en soufre extractible au KH_2PO_4 ont également été retrouvées dans les analyses de sols étuvés en fin de campagne (Figure 154b, *M7* et *M8*). Cette augmentation, a été attribuée à la libération de soufre suite à la décomposition de la matière organique engendrée par l'étuvage, comme également observé par Badía et Martí (2003).

La baisse de sulfates constatée entre le 7^e et le 15^e jour est expliquée par l'adsorption des sulfates sur des hydroxydes de fer fraîchement formés suite à l'oxydation du fer survenue sur la même période ([partie 4.2.2.4 - p226](#)) (Sokolova and Alekseeva 2008). Les importants écarts-types constatés sur la suite de la campagne pour la modalité *M7* n'ont pas permis de dégager une tendance claire quant à l'évolution du sulfate dans la solution du sol.

La présence de tournesol dans les modalités humides de sol non étuvé (*M3*) et étuvé (*M9*) a un impact significatif dans les teneurs en sulfate de la solution du sol (Figure 154a, *M1* vs *M3* et *M7* vs *M9*). Entre le 7^e et le 37^e jour, l'absorption du soufre par les tournesols des modalités *M3* et *M9* engendre un abaissement significatif des teneurs en sulfates. Pour la modalité non étuvé (*M3*) la teneur en sulfates passe ainsi de 19 mg/L au 7^e jour à 0,25 mg/L en fin de campagne (Figure 154a, *M1* vs *M3*). Pour la modalité étuvé les sulfates passent de 90 mg/L au 6^e jour à 33 mg/L au 37^e jour (Figure 154a, *M7* vs *M9*).

Comme pour le cas de *M1*, là aussi les analyses de sol du soufre extractible au KH_2PO_4 ne sont pas en accord avec les évolutions constatées des teneurs en sulfates dans la solution du sol au cours de la campagne. Alors que des baisses importantes des quantités de sulfates présents dans la solution du sol pour les modalités humides contenant du tournesol ont été enregistrées (Figure 154a, *M1* vs *M3* et *M7* vs *M9*), les analyses de soufre extractible au KH_2PO_4 sur les échantillons de sol en fin de campagne ne révèlent aucune perte importante de soufre entre les mêmes modalités (Figure 154b, *M1* vs *M3* et *M7* vs *M9*).

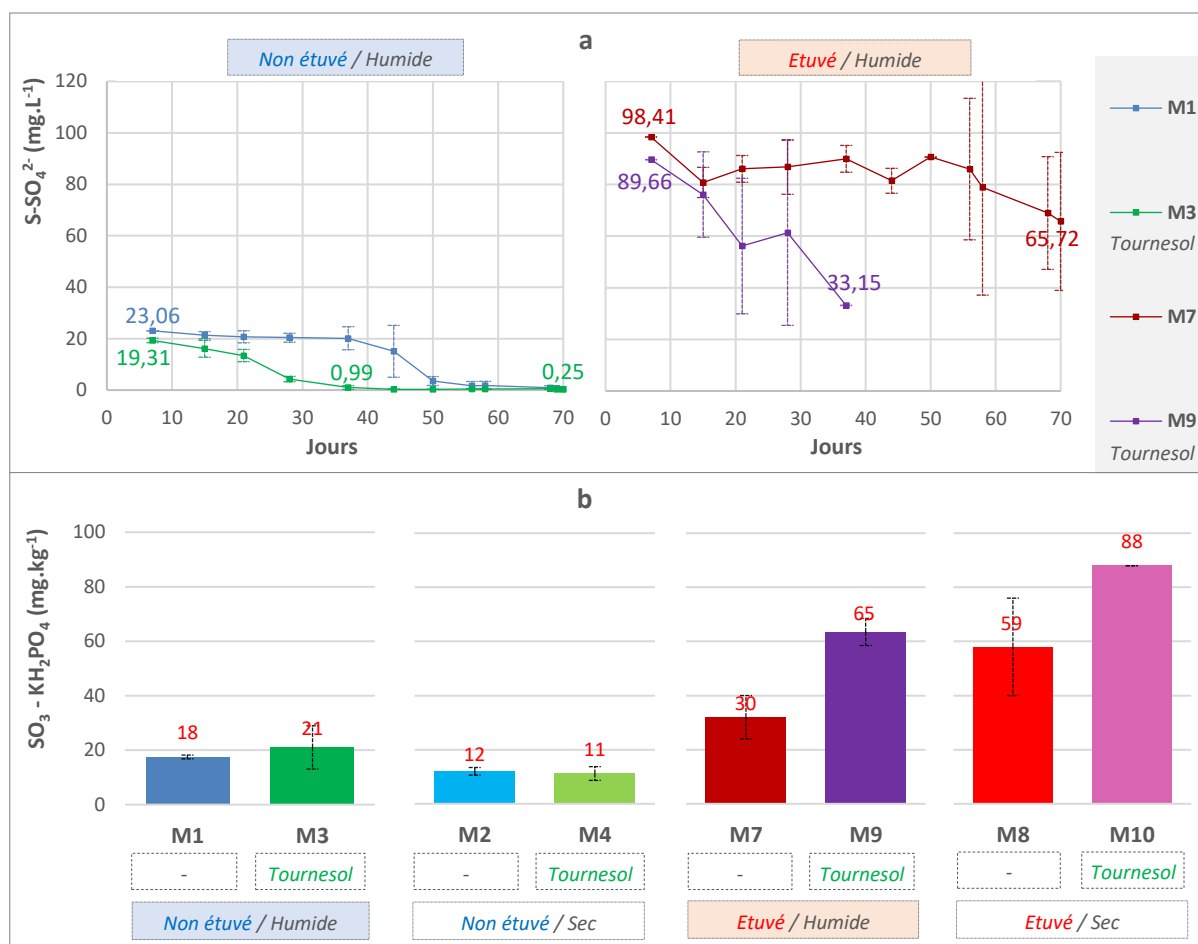


Figure 154 : Comparaison des différentes teneurs en soufre : (a) Evolution de SO_4^{2-} présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol) ; (b) Mesure du soufre présent dans le sol (extrait au KH_2PO_4) en fin de campagne (jour 70) pour les modalités : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol non étuvé sec M2 (sans plante) et M4 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol), sol étuvé sec M8 (sans plante) et M10 (tournesol)

Ces résultats amènent à discuter des analyses du soufre faites sur les échantillons de sol en fin de campagne, en utilisant notamment comme extractant le KH_2PO_4 .

Cette difficulté de dosage du soufre extractible (au sens large) ainsi que de la fiabilité des méthodes utilisées a notamment été critiquée par Walker et Dawson (2002). Ces derniers ont estimé que les techniques analytiques utilisées pour évaluer la disponibilité du soufre n'étaient pas très fiables, principalement en raison du fait que la majeure partie du soufre (90 à 95%) présent dans le sol est sous forme organique, et dont la disponibilité est dépendante des cinétiques de minéralisation/fixations mises en jeu dans les sols et évoluant dans le temps en fonction des conditions du milieu. Makher (2008) a également souligné que le dosage du soufre extractible par la méthode Scott (1981) n'était une analyse que moyennement discriminante.

4.2.2.12. Bore

La teneur en bore dans la solution du sol de la modalité *M1* décroît au cours de la campagne (Figure 155). Cette décroissance est constatée entre le 7^e et le 44^e jour et semble reliée au tassement du sol survenu sur cette même période. Wear et Patterson (1962) ont en effet souligné que la texture du sol influençait fortement la disponibilité du bore. L'essentiel de l'adsorption de B se ferait sur les bords et non sur les surfaces planes des particules argileuses. L'arrêt de la décroissance de la teneur en bore dans la solution du sol à partir du 44^e jour serait due au tassement de sol arrivé à son terme ainsi qu'à l'éventuelle libération de bore avec la réduction du fer, les principaux sites inorganiques d'adsorption de B étant les hydroxydes et oxydes de Fe et d'Al (Keren and Bingham 1985).

L'étuvage du sol (modalité *M7*) n'a pas engendré de libération significative de bore dans la solution du sol au début de la campagne (Figure 155, *M1* jour 7 et *M7* jour 15). La teneur en bore des pots de la modalité étuvée *M7* suit la même évolution que celle de la modalité *M1*, à savoir une décroissance observée entre le 15^e et le 44^e jour. Cette décroissance est moins importante sûrement en raison du tassement de sol plus faible constaté chez *M7* (que pour *M1*) (Figure 89). Aucune analyse de bore n'a cependant été réalisée sur les échantillons de sol récoltés en fin de campagne.

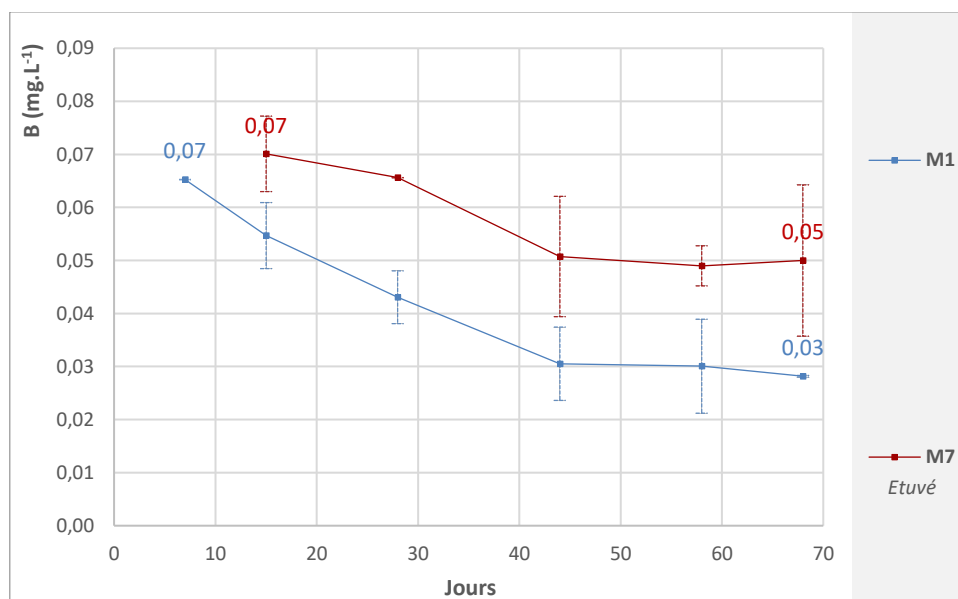


Figure 155 : Evolution du bore présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités *M1* (non étuvé humide) et *M7* (étuvé humide)

La présence de tournesol dans la modalité de sol non étuvé *M3* n'a pas changé l'évolution de la teneur en bore dans la solution du sol de manière significative (Figure 156, *M1* vs *M3*). Ce n'est pas le cas du tournesol ayant poussé en sol étuvé qui, grâce à son système racinaire bien développé, a eu un impact sur la quantité de bore présent dans la solution du sol (Figure 156, *M7* vs *M9*).

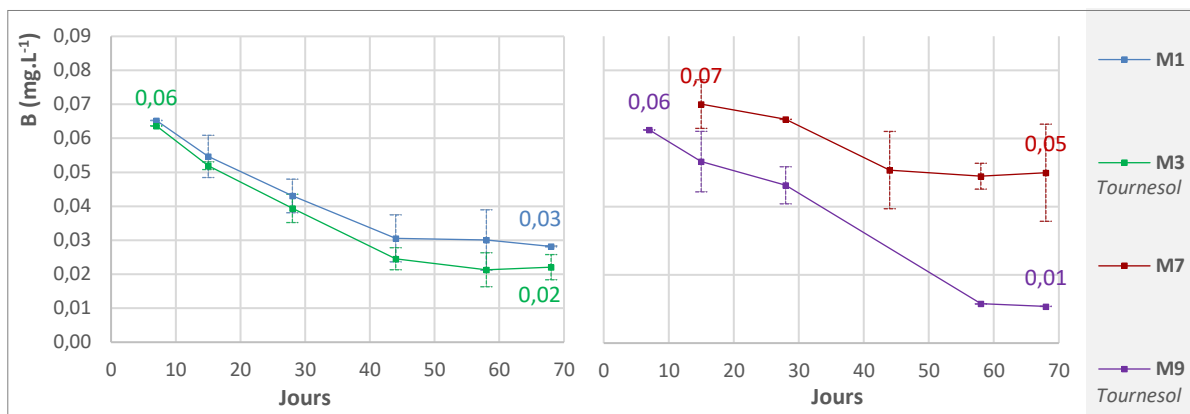


Figure 156 : Evolution du bore présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités : sol non étuvé humide *M1* (sans plante) et *M3* (tournesol), sol étuvé humide *M7* (sans plante) et *M9* (tournesol)

4.2.2.13. Molybdène

Comme pour le cuivre, la teneur en molybdène dans la solution de sol de la modalité de sol non étuvé humide *M1* est caractérisée par la présence d'un pic au 58^e jour de la campagne, provoquant une augmentation nette de molybdène dans la solution du sol (Figure 157). Jenne (1968) a également rapporté que la disponibilité du Mo était accrue lors de la submersion des sols. Comme pour le cuivre, un fort écart-type est constaté entre les valeurs de pics des différents réplicas de *M1* soulignant la très forte variabilité des quantités de Mo libérées durant ce pic (Figure 157).

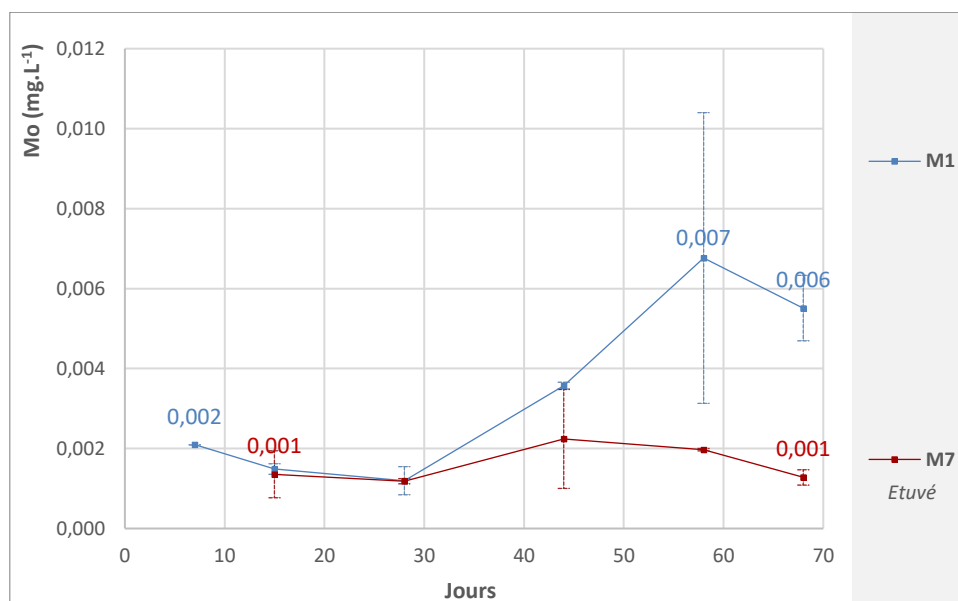


Figure 157 : Evolution du molybdène présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités *M1* (non étuvé humide) et *M7* (étuvé humide)

La présence de ce pic de teneur en Mo dans la solution du sol est là aussi expliquée par la réduction du fer. Le Mo est fortement adsorbé par les hydroxydes et oxydes de fer. L'oxyde de fer hydraté adsorbe Mo beaucoup plus fortement que l'oxyde d'Aluminium, lui-même plus

fortement que les argiles (Jones 1956; Jones 1957). La réduction du fer a ainsi engendré la libération de Mo dans la solution du sol.

L'étuvage du sol n'a pas augmenté de manière significative les quantités de Mo dans la solution du sol (Figure 157). La teneur en Mo varie peu tout au long de la campagne pour les pots de la modalité M7 (Figure 157).

Les analyses de Mo extractible au CaCl₂ sur les échantillons de sol récupérés en fin de campagne sont inférieures au seuil de détection des appareils de mesure, de 25 µg/kg. Par conséquent les résultats n'ont pu être exploités.

Le même pic de Mo soluble que celui observé pour la modalité M1 a été constaté dans la modalité M3 (Figure 158).

La forte variabilité des teneurs de Mo soluble pour les modalités non étuvées humides (Figure 158, M1 et M3) et le faible nombre de valeurs de Mo soluble obtenues pour la modalité M9 n'ont pas permis de sortir des tendances claires quant à l'impact du tournesol sur les teneurs en Mo dans la solution du sol (Figure 158, M1 vs M3 et M7 vs M9).

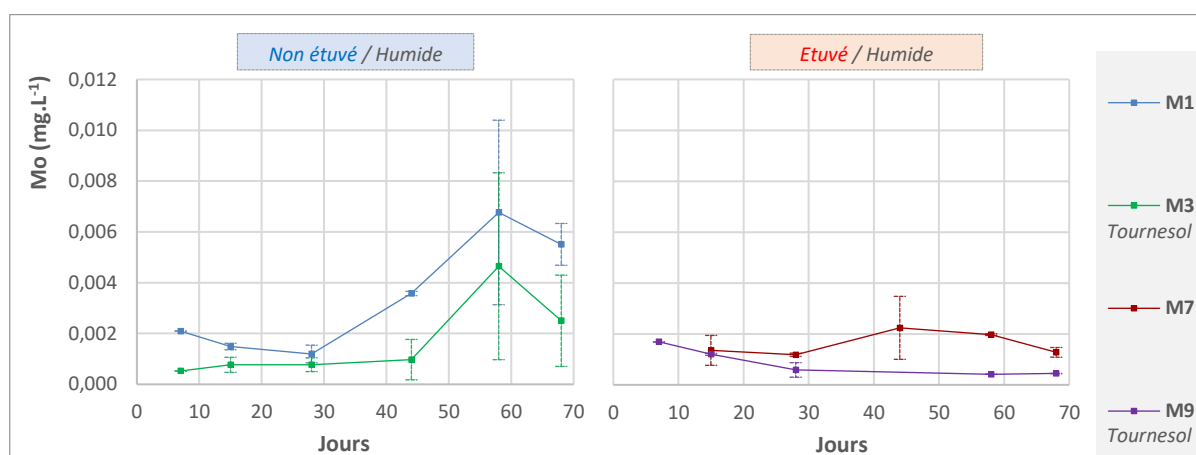


Figure 158 : Evolution de Mo présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol)

4.2.2.14. Zinc

L'analyse de l'évolution de la teneur en zinc dans la solution de sol pour les modalités de sol non étuvé (M1) et de sol étuvé (M7) n'a pas permis de sortir des tendances significatives quant aux évolutions de zinc soluble (Figure 159). De forts écarts-types entre les répliques sont cependant observés pour la modalité non étuvé M1 (Figure 159).

De tous les éléments étudiés, le zinc est le seul dont la teneur dans la solution du sol est nettement moins élevée dans la modalité étuvée (M7) que dans la modalité non étuvée (M1), et ce sur la majeure partie de la campagne, entre le 15^e et le 70^e jour (Figure 159, M1 vs M7). La teneur en zinc dans la solution de sol de M7 représente le tiers de celle mesurée dans M1.

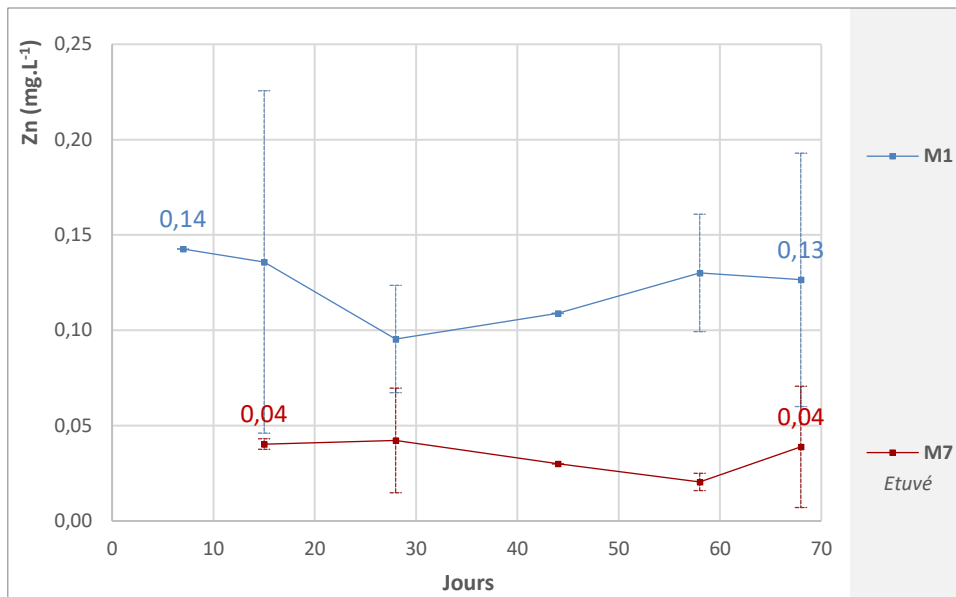


Figure 159 : Evolution du zinc présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités M1 (non étuvé humide) et M7 (étuvé humide)

Cependant, cela ne permet pas de conclure que l'étuvage du sol n'a pas eu d'impact direct sur la teneur en zinc présent dans la solution. Les analyses n'ayant pu commencer qu'à partir du 15^e jour pour les pots de M7 (Figure 159), il n'est pas possible d'estimer la concentration de zinc présent dans la solution du sol au début de la campagne. Plusieurs auteurs (Lindsay 1972a; Ponnampertuma 1972; Marcato et al. 2009) ont indiqué que la teneur en zinc dans la solution du sol était fortement dépendante du pH du sol et qu'une augmentation du pH avait tendance à réduire la solubilité du zinc. Il est alors possible que l'étuvage du sol ait libéré du zinc mais que ce dernier, avec l'augmentation du pH, ait vu sa solubilité chuter sur les 15 premiers jours de la campagne, comme c'est le cas du phosphore ([partie 4.2.2.10 - p251](#)).

Bien que la teneur dans la solution du sol soit nettement plus faible dans la modalité de sol étuvé (M7) que dans la modalité de sol non étuvé (M1), les analyses de zinc extractible au CaCl₂ réalisées sur les échantillons de sol récupérés en fin de campagne ont révélé des quantités très variables de zinc entre les répliques de la modalité M7, avec notamment une très forte dispersion des résultats, allant de valeurs quasi nulles à des valeurs supérieures à celles mesurées pour la modalité M1 (Figure 160b). De forts écarts-types sont également observés pour l'autre modalité étuvé M8.

Le phosphore est connu pour induire une déficience en Zn dans de nombreux sols. L'interaction de P avec Zn a surtout été étudiée sous l'aspect de la formation du « phosphore de zinc » Zn(PO₄)₂ dans le sol, qui serait souvent responsable de la déficience en Zn (Lindsay 1972a; Barrow 1987). Ainsi des augmentations de P disponible peuvent provoquer des baisses de Zn extractible. Une augmentation de P disponible, générée par l'étuvage du sol dans les modalités étuvées (M7, M8, M9, M10), a notamment été constatée ([partie 4.2.2.10 - p251](#)). Les teneurs plus importantes en phosphates présentes dans la solution du sol pour les pots de la modalité M7, par rapport à celles mesurées dans la modalité M1, expliqueraient ainsi les

teneurs en zinc soluble plus faibles pour *M7* que pour *M1* (Figure 159, *M1* vs *M7*). De plus, les forts écarts-types des teneurs en phosphates solubles constatés entre les répliques de *M7* sur la fin de la campagne (Figure 149) expliqueraient également l'importante dispersion des résultats sur les quantités de Zn extractible (Figure 160b).

Les analyses faites sur les échantillons de sol récupérés en fin de campagne permettent également de mettre en évidence le fort impact de la submersion des sols sur la disponibilité du Zn (Figure 160b, *M1* vs *M2*). Comme pour le cuivre la réduction du fer et du manganèse seraient ainsi à l'origine de l'augmentation des teneurs de zinc extractible (Ponnamperuma 1972), même si aucun pic de libération de Zn n'a été enregistré dans la solution du sol (Figure 159).

La présence de tournesol dans les modalités non étuvées humide n'a pas changé de manière significative les teneurs en Zn dans la solution du sol ni même les quantités de zinc extractible (Figure 160a et Figure 160b, *M1* vs *M3*).

Une observation peut cependant être faite sur la teneur en Zn soluble de *M3* (Figure 160a) avec notamment la présence d'un important écart-type au 58^e jour. Une analyse détaillée des répliques a mis en évidence la présence d'un pic de concentration en Zn au 58^e jour pour le réplique n°4 de la modalité *M3*. Bien que difficilement observable ce pic semble souligner que l'augmentation des teneurs en Zn extractible mesurées pour les modalités humides non étuvées *M1* et *M3* par rapport aux modalités sèches (Figure 160b, *M1* vs *M2* et *M3* vs *M4*) est bien due à une libération de zinc induite par la réduction du fer et du manganèse, survenues lors de l'inondation du sol.

Pour toutes les autres modalités (*M4*, *M9* et *M10*), où aucune réduction du fer ni du manganèse n'a été observée, la présence du tournesol entraîne une augmentation significative des teneurs en Zn extractible (Figure 160b, *M2* vs *M4*, *M7* vs *M9* et *M8* vs *M10*).

Les plus fortes augmentations sont notamment observées pour les modalités étuvées *M9* et *M10* (Figure 160b, *M7* vs *M9* et *M8* vs *M10*), bien qu'aucune augmentation importante de Zn soit observée dans la solution du sol au cours de la campagne pour *M9* (Figure 160a, *M7* vs *M9*). Rengel (2015) a notamment souligné que l'acidification du sol de la rhizosphère augmentait très nettement la mobilisation des micronutriments, la solubilité du Zn étant multipliée par 100 pour chaque diminution d'une unité pH. Cette constatation est notamment à mettre en relation avec l'importance des systèmes racinaires des tournesols de *M9* et *M10*, par rapport à ceux de *M4* (Figure 103b).

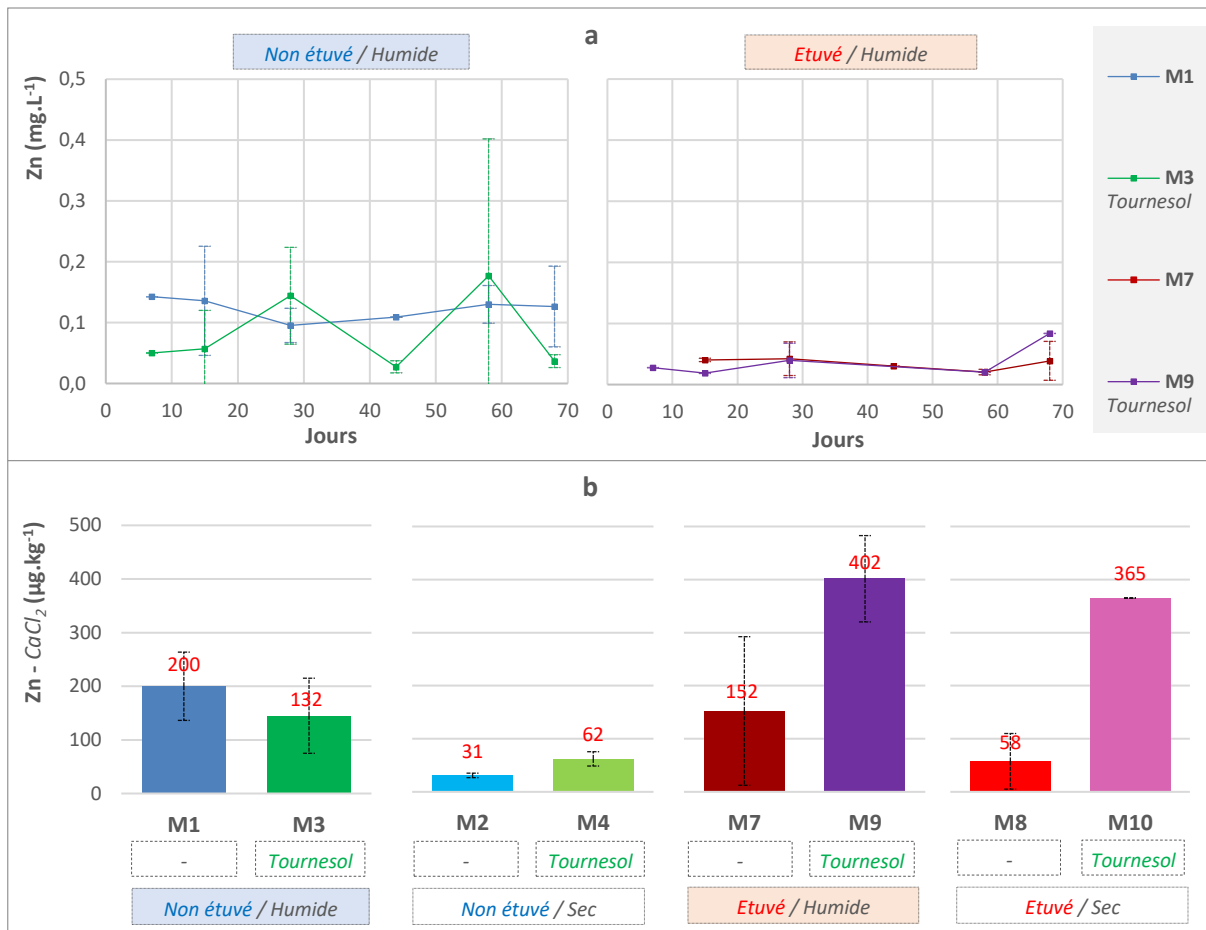


Figure 160 : Comparaison des différentes teneurs en zinc : (a) Evolution de Zn présent dans la solution du sol au cours de la campagne pour les modalités : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol) ; (b) Mesure du zinc présent dans le sol (extrait au CaCl₂) en fin de campagne (jour 70) pour les modalités : sol non étuvé humide M1 (sans plante) et M3 (tournesol), sol non étuvé sec M2 (sans plante) et M4 (tournesol), sol étuvé humide M7 (sans plante) et M9 (tournesol), sol étuvé sec M8 (sans plante) et M10 (tournesol)

4.2.3. Conclusion sur Le couple Eh/pH et la mobilité des nutriments

Dans les modalités de sol non étuvé, la disponibilité des nutriments a évolué selon deux modèles très différents en fonction du taux d'humidité du sol. Alors que le fer et surtout le manganèse sont restés en grande partie non disponibles pour la plante dans les modalités sèches (M2 et M4), ils ont été solubilisés dans les modalités humides suite à leur réduction, survenue en anaérobie. Cette solubilisation a alors eu des effets en cascades sur le reste de la chimie du sol, et notamment une mise en solution des autres cations adsorbés dans le sol (principalement Ca²⁺ et Mg²⁺) dû aux échanges réalisés sur les sites d'adsorption avec le fer et le manganèse. La réduction du fer et du manganèse a également engendré une libération de phosphore, de cuivre et de molybdène ainsi qu'une plus grande disponibilité du zinc. Bien que les conditions anaérobies aient améliorées la disponibilité de certains éléments, elles sont également responsables d'une perte d'azote dans le sol ainsi qu'un changement de forme prédominante de l'azote.

L'étuvage du sol, a engendré une décomposition de la matière organique et a provoqué la libération d'azote, de fer, de manganèse, de potassium, de phosphore, de soufre, de calcium

et de cuivre. Un effet de fertilisation a ainsi eu lieu, engendrant une croissance et un développement des tournesols nettement plus importants dans les modalités de sol préalablement étuvé.

Considérant l'ensemble de ces résultats, la question suivante à traiter serait alors de savoir si la mesure du Eh du sol permettrait, d'une quelconque manière, de fournir un indicateur capable de rendre compte de « l'état favorable » de la chimie du sol impliquée dans la croissance des plantes, comme celui constaté dans les modalités étuvées.

Pour aller plus loin, l'analyse du temps passé par les végétaux cultivés dans les différentes gammes de Eh du sol permettrait-il de constituer à lui seul un indicateur global intégrant les conditions de croissance et de développement des plantes dans un sol, comme avancé par Husson (Husson 2013; Husson et al. 2016; Husson et al. 2018) ? C'est l'hypothèse qui est faite dans la partie qui suit.

4.3. Le Eh du sol cumulé (en mV.jours) et la croissance des plantes

Le travail développé dans cette partie a été valorisé à l'occasion de la publication de l'article : Cottés et al. (2019).

Dans cette partie un nouveau paramètre est proposé pour mieux évaluer l'impact du Eh du sol sur la croissance des plantes. Ce dernier, noté Eh_{cumul} , défini comme un cumul du Eh du sol sur une période de temps donnée, vise à fournir un indicateur simple d'utilisation permettant d'évaluer rapidement le caractère favorable ou non des conditions physico-chimiques du sol pour la croissance des plantes.

En effet, comme souligné par Husson (2013), lorsque le sol présente un Eh éloigné du Eh optimal de croissance d'une plante, cette dernière essaie de ramener la valeur du rédox de son milieu vers des valeurs favorables à sa croissance, via notamment la sécrétion d'exsudats racinaires. Cette sécrétion d'exsudats représente néanmoins un coût énergétique important pour la plante et tout ceci laisse à penser que plus le milieu sera éloigné sur le plan Eh/pH du niveau optimal de fonctionnement physiologique de la plante, plus le coût énergétique pour cette dernière sera important (Neumann and Römheld 2007; Gobat et al. 2010; Husson 2013).

4.3.1. Le Eh cumulé, Eh_{cumul} (mV.jours)

Une analyse des relations physiques a mis en évidence la relation entre le Eh du sol (Eh_{sol}) et l'énergie disponible pour la croissance des plantes. Associé à une dimension temporelle, Eh_{sol} peut être assimilé à un flux magnétique Φ , comme décrit dans l'équation suivante :

$$\Phi \text{ (Wb)} = E \text{ (Volt)} \times t \text{ (Seconde)} \quad (91)$$

Avec :

- E = la force électromotrice (V)
- t = le temps (s)
- Φ = le flux magnétique (Wb ou weber).

Multiplié par le courant I (A), le flux magnétique peut être utilisé pour calculer la quantité d'énergie W (joules, J) disponible pour la plante, comme le montre l'équation suivante :

$$W \text{ (Joule)} = \Phi \text{ (Weber)} \times I \text{ (Ampère)} \quad (92)$$

Le flux magnétique est ainsi une des composantes de l'énergie disponible pour la plante.

Ainsi, l'étude de Eh_{sol} multiplié par une dimension temporelle (exprimée en jours) permet de considérer un nouveau terme Eh_{cumul} proportionnel à l'énergie fournie par le sol et impliquée dans la croissance des plantes :

$$Eh_{\text{sol}} \text{ (mV)} \times t \text{ (jours)} = Eh_{\text{cumul}} \text{ (mV.jours)} \quad (93)$$

$$Eh_{\text{cumul}} \text{ (mV.jours)} \times (24 \times 3600) = Eh_{\text{cumul}} \text{ (} 10^{-3} \text{ Wb or mV.s)} \quad (94)$$

$$Eh_{\text{cumul}} \text{ (} 10^{-3} \text{ Wb)} \times I \text{ (A)} = W \text{ (} 10^{-3} \text{ J or } 10^{-3} \text{ Wb.A)} \quad (95)$$

Eh_{cumul} (mV.jours) met donc en évidence la relation entre le Eh du sol et l'énergie (en joules) fournie par le sol et disponible pour la croissance des plantes. Ce nouveau paramètre permet de quantifier l'impact sur les plantes des différentes plages de potentiel rédox du sol au cours de leur croissance.

Dans le cadre de cette étude, l'unité de temps choisie est le jour. Le flux magnétique Eh_{cumul} , a ainsi été exprimé sous la forme d'un Eh_{sol} cumulé sur les 70 jours de la campagne, et noté dans une nouvelle unité (mV.jours). Dans cette approche, pour simplifier les calculs, l'évolution de Eh_{sol} au cours des 70 jours de l'expérimentation ($Eh_{\text{sol}} = f(t)$) a été modélisée via une équation quadratique. L'intégrale des équations obtenues a ensuite été calculée entre 0 et 70 jours à l'aide de l'outil mathématique Wolfram Alpha (Wolfram Research Inc).

Le Eh_{cumul} se situe entre 15 000 et 45 000 mV.jours, selon les traitements du sol (Figure 161).

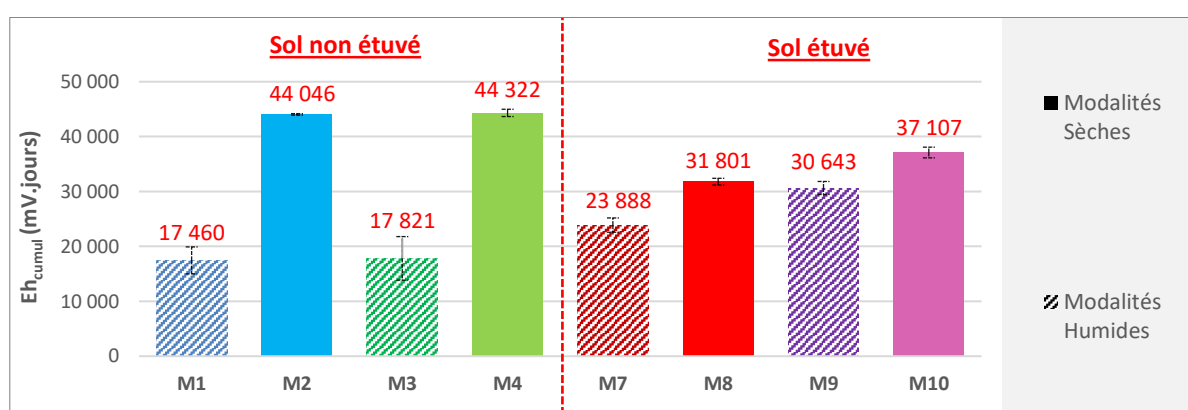


Figure 161 : Eh_{cumul} moyens (mV.jours) de chaque modalité, calculé sur l'ensemble de la durée de la campagne

Une corrélation négative entre Eh_{cumul} et l'humidité du sol a été observée pour le cas des modalités de sol non étuvé (Figure 162a). Deux populations d' Eh_{cumul} , au sein des modalités de sol non étuvé, sont ainsi mises en évidence (Figure 161 et Figure 162a), chacune étant liée à la teneur en eau du sol. Le premier groupe, correspondant aux modalités de sol humide,

comprend les modalités *M1* et *M3*, et a un Eh_{cumul} moyen d'environ 17 000 mV.jours. Le second, inclut les modalités de sol sec *M2* et *M4*, et a un Eh_{cumul} moyen d'environ 44 000 mV.jours.

Eh_{cumul} a également été corrélé avec la part de porosité accessible à l'air (AFPS) (Figure 162b). Pour les deux graphes (Figure 162a et Figure 162b), une courbe de tendance linéaire a été définie. Ainsi, pour les modalités de sol non étuvé, Eh_{cumul} est bien corrélé à la teneur en eau massique du sol. Cependant, la corrélation est plus significative lorsque la part de porosité accessible de l'air (AFPS) est considérée plutôt que la teneur en eau massique du sol (SWC).

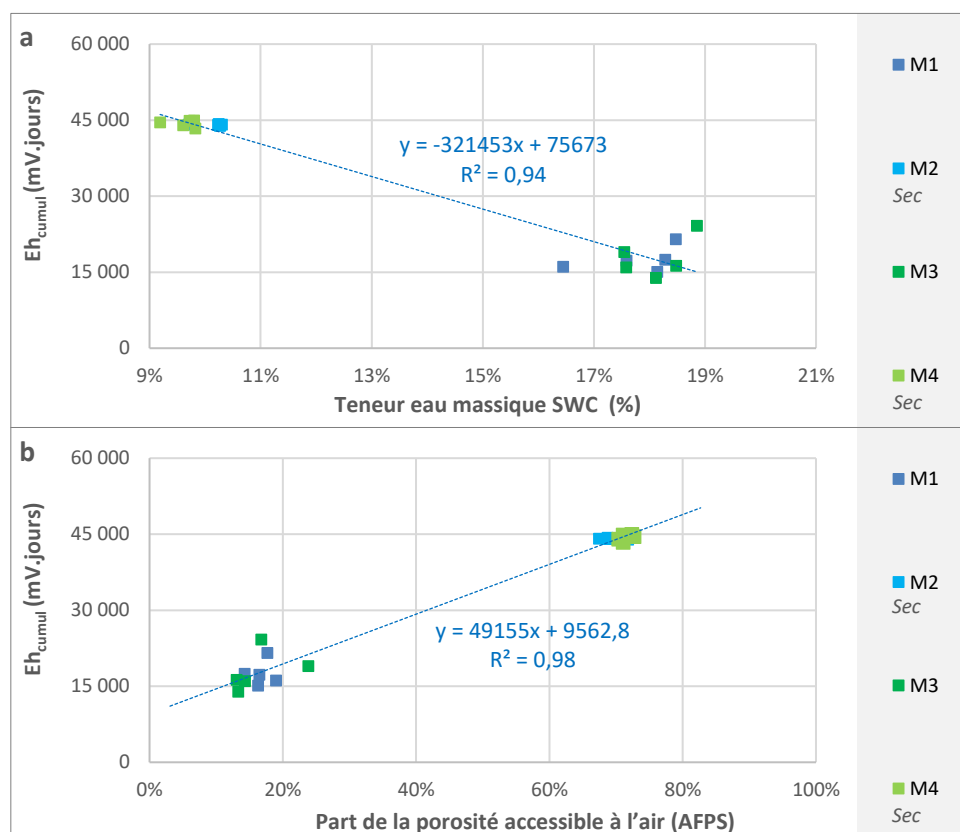


Figure 162 : Evolution du Eh du sol cumulé Eh_{cumul} (en mV.jours) en fonction de (a) La teneur en eau massique du sol (SWC) ($R^2 = 0,94$, $p < 0,0001$) et, (b) la part de porosité accessible à l'air (AFPS) ($R^2 = 0,98$, $p < 0,0001$)

4.3.2. La croissance du tournesol et le Eh cumulé

La biomasse de tournesol récoltée à la fin de la campagne a été corrélée à Eh_{cumul} (mV.jours). Pour le cas du sol non étuvé (modalités *M3* et *M4*) la distribution de la biomasse des tournesols est divisée en deux populations en fonction de l'exposition à Eh_{cumul} . La première population (Figure 163), comprend les tournesols de la modalité *M3*, correspondant aux pots avec un sol humide et un Eh_{cumul} compris entre 10 000 à 20 000 mV.jours. Une forte corrélation positive entre la biomasse de tournesol et Eh_{cumul} a été déterminée. Le gain de biomasse totale est alors de 0,18 g pour une augmentation de 1 000 mV.jours de Eh_{cumul} , soit environ 10% de la biomasse totale moyenne de tournesol de la modalité de sol humide *M3* (1,8 g) (soit une augmentation de 15 mV par jour au cours des 70 jours de l'expérience).

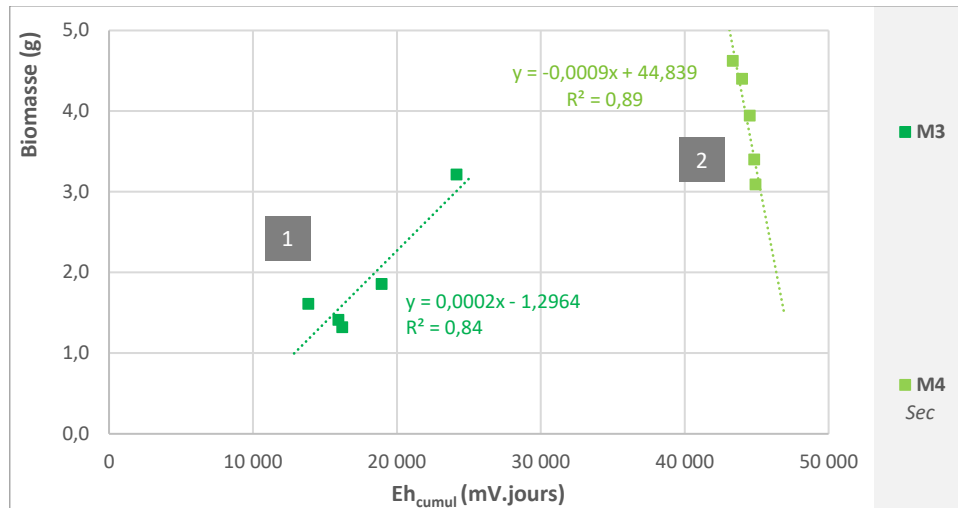


Figure 163 : Biomasse de Tournesol en fonction du Eh_{cumul} (mV.jours) pour les réplicas des modalités de sol non étuvé **M3** (non étuvé humide) (Population « 1 » : $R^2 = 0,84$, $p = 0,028$) et **M4** (non étuvé sec) (Population « 2 » : $R^2 = 0,89$, $p = 0,015$)

La deuxième population (Figure 163), correspond aux tournesols dans des sols secs ($Eh > 600$ mV/ENH), le Eh_{cumul} atteint alors des valeurs égales à 45 000 mV.jours. Il existe cette fois une forte corrélation négative entre la biomasse de tournesol et Eh_{cumul} . Ainsi, comparée aux tournesols du sol humide, la corrélation est inverse et nettement plus forte. Dans ce cas, la biomasse totale a diminué de 0,92 g (environ 25% des 3,9 g de la biomasse totale moyenne des tournesols des pots secs) pour une augmentation de Eh_{cumul} de 1 000 mV.jours. La valeur du point de flétrissement moyen (pF, le logarithme de la valeur absolue du potentiel matriciel du sol) pour les tournesols de la modalité sèche **M4** est de 3,4. Elle est inférieure au point de flétrissement permanent (pF = 4,2).

Les modalités avec le sol humide ont ainsi placé le tournesol dans des conditions extrêmes de sol inondé, comme illustré par la mesure du Eh du sol (Figure 112). La forte corrélation positive entre la biomasse de tournesol et Eh_{cumul} confirme que les tournesols réagissent positivement lorsque les conditions du sol sont réductrices. La deuxième population de tournesol, mise en pot dans un sol sec, a été exposée à des niveaux très élevés de Eh_{cumul} , jusqu'à 45 000 mV.jours, ce qui a permis d'obtenir un sol oxydé qui est resté stable pendant toute la campagne. Dans ces conditions, la disponibilité en eau n'est pas le facteur limitant, mais plus probablement les valeurs excessivement élevées de Eh_{cumul} .

Comparés aux tournesols du sol humide (modalité **M3**), les tournesols exposés à des niveaux élevés de Eh_{cumul} (modalité **M4**) ont développé des tiges plus petites mais des feuilles plus longues et plus larges (Figure 101). Leur biomasse totale est plus élevée (Figure 103a). Les tournesols se sont également développés plus vite (Figure 99). A la fin de la campagne alors que les tournesols des sols humides (**M3**) sont au stade végétatif B7/B8, les tournesols des sols secs sont déjà à la phase florale, au stade E1 (Figure 102). Cette observation est particulièrement valable pour les pots ayant les valeurs de Eh_{cumul} les plus basses des deux populations ($Eh_{cumul} < 19\ 000$ mV.jours pour la première population et

$Eh_{cumul} < 44\ 000$ mV.jours pour la deuxième population, Figure 163). Le tournesol dans le sol humide dont $Eh_{cumul} = 24\ 000$ mV.jours a une biomasse équivalente à celle des tournesols des sols secs où $Eh_{cumul} > 44\ 000$ mV.jours, bien que leur morphologie soit très différente.

Sur la base de la plage du Eh du sol optimale pour la croissance des plantes proposée par Husson (2013), à savoir un Eh du sol compris entre 400 et 450 mV/ENH, le Eh_{cumul} induit par ces valeurs de Eh du sol sur la période de l'expérience (70 jours) serait d'environ 30 000 mV.jours, équidistants en valeurs de Eh_{cumul} des deux populations étudiées.

Cela suggère que la croissance des tournesols selon Eh_{cumul} suit un modèle gaussien, où les deux populations étudiées dans cette expérience sont situées à chaque extrémité de la courbe. Cela est confirmé par l'analyse de la biomasse de Tournesol des modalités étuvées M9 et M10, ces dernières se positionnant bien sur la gaussienne (Figure 164). Un point semble cependant éloigné du reste du jeu de données. Il s'agit du pot de tournesol de la modalité M3 ayant le Eh_{cumul} le plus élevé (24 000 mV.jours).

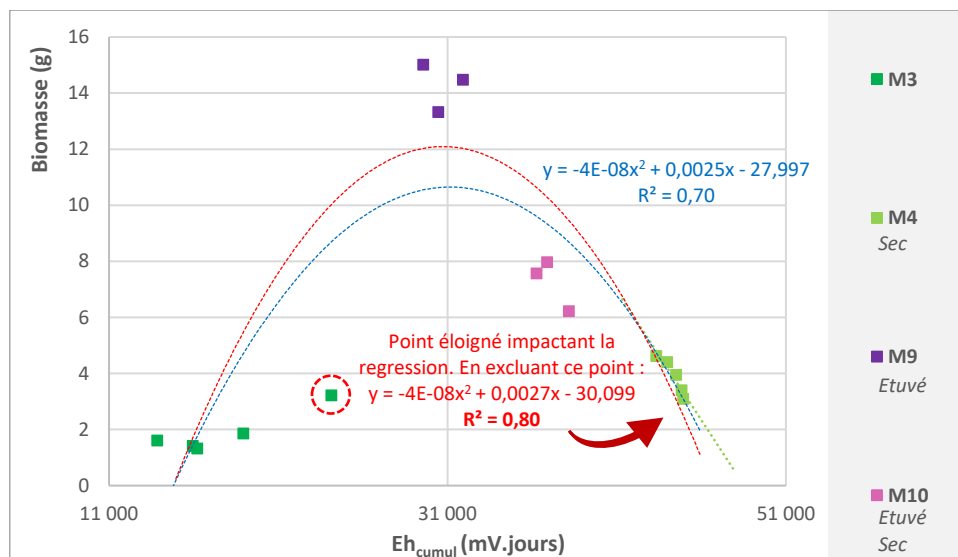


Figure 164 : Biomasse de Tournesol en fonction du Eh_{cumul} (mV.jours) pour l'ensemble des répliques des différentes modalités

Les tournesols de la modalité étuvée M9 sont alors au sommet de cette gaussienne. Ils ont bénéficié des meilleures conditions rédox durant toute la campagne et ont connu le meilleur développement ainsi que la meilleure croissance.

4.3.3. La croissance du tournesol et le temps passé dans chaque plage rédox

La corrélation entre la biomasse des tournesols et le nombre de jours passés dans chaque plage de Eh du sol a été analysée afin d'évaluer plus précisément l'impact du temps passé dans chaque gamme de Eh ($Eh < 350$ mV/ENH pour un sol très réduit, $350 \leq Eh \leq 500$ mV/ENH pour un sol aux conditions optimales, $Eh > 500$ mV/ENH pour un sol très oxydé) sur la croissance du tournesol (Figure 165), pour les modalités ayant subies des changements de plage de Eh au cours de la campagne, soit M3, M9 et M10 (Figure 112). Le Eh des répliques de

la modalité M4 n'ayant jamais été inférieure à 500 mV/ENH, cette modalité n'a pas été intégrée au jeu de données étudié.

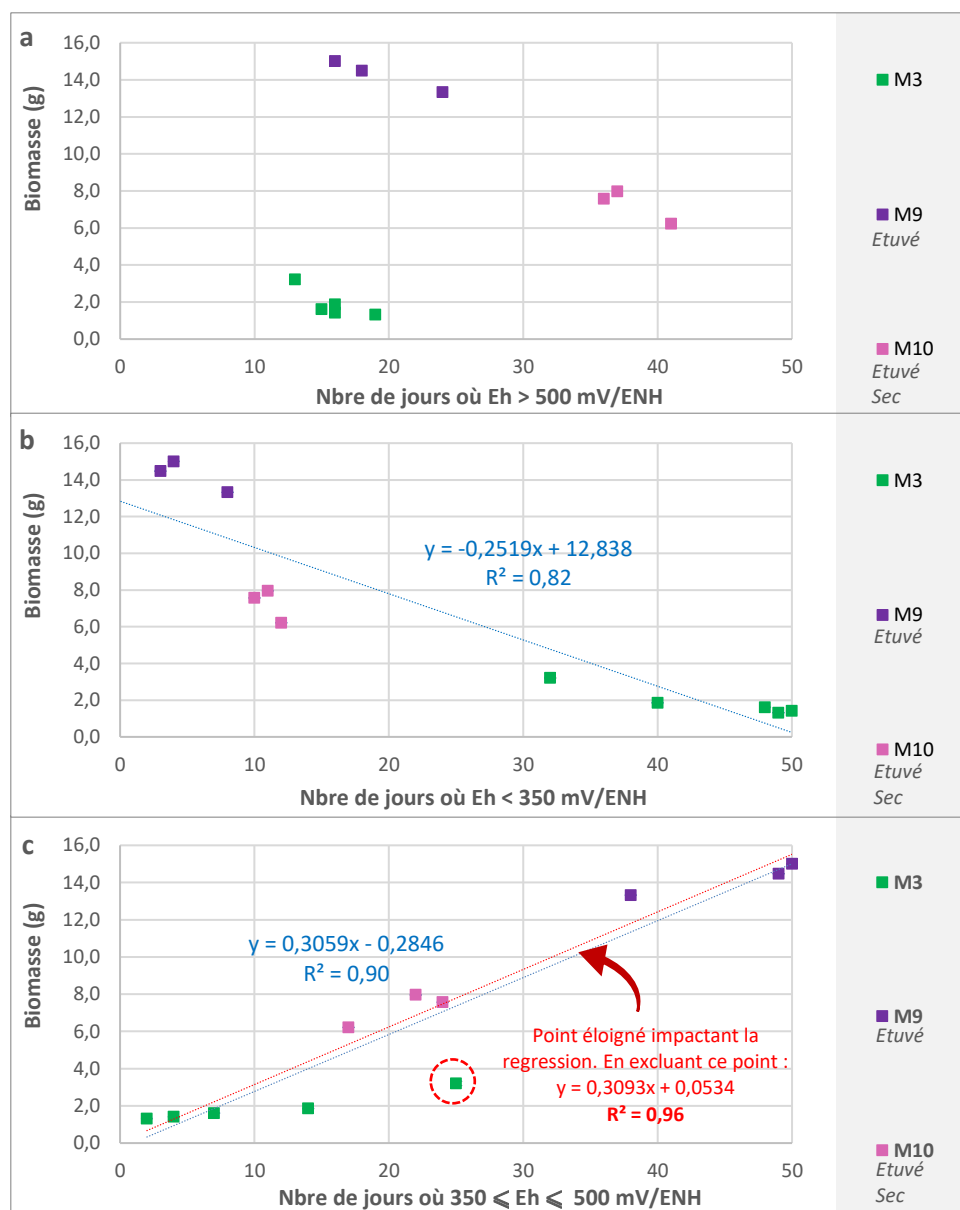


Figure 165 : Biomasse de tournesols des modalités M3 (non étuvé humide), M9 (étuvé humide) et M10 (étuvé sec) en fonction du nombre de jours où (a) Eh > 500 mV/ENH, (b) Eh < 350 mV/ENH ($R^2 = 0,82$, $p = 0,00013$), (c) Eh est compris entre 350 et 500 mV/ENH ($R^2 = 0,90$, $p < 0,0001$)

Pour les sols oxydés (Eh > 500 mV/ENH), la régression n'est pas significative (Figure 165a). Pour les 2 plages de potentiel redox, Eh < 350mV/ENH et Eh compris entre 350 et 500 mV/ENH, de très fortes corrélations sont mises en avant entre la biomasse du tournesol et le nombre de jours dans la plage pour les trois modalités M3, M9 et M10 (Figure 165b et Figure 165c).

Pour la plage des très basses valeurs de Eh (< 350 mV/ENH) (Figure 165b), cette corrélation est négative. Ainsi le temps passé dans cette plage a eu un impact négatif important sur la croissance du tournesol. La biomasse totale de tournesol diminue alors de 2,5 g pour 10 jours passés dans un sol dont le Eh < 350 mV /ENH.

Pour la plage des Eh compris entre 350 et 500 mV/ENH la corrélation entre la biomasse de tournesol et le nombre de jours écoulés dans cette gamme de Eh est positive et forte (Figure 165c). La biomasse totale de tournesol augmente ainsi de 3 g tous les 10 jours de temps passé dans cette plage de Eh.

4.4. Conclusion préliminaire

La forme des nutriments présents dans le sol a fortement été impactée par les conditions Eh/pH du sol, ces dernières étant également fortement liées à la part de porosité accessible à l'air (AFPS). L'AFPS n'explique cependant pas tout puisque l'étuvage du sol a montré qu'il était également possible de modifier de manière significative le Eh et le pH du sol via des modifications autres que le taux d'humidité du sol.

Le premier élément impacté par ces variations de Eh/pH est notamment l'azote. Dans le sol non étuvé, la baisse du Eh engendrée par les conditions anaérobies est ainsi responsable d'un changement de forme prédominante de l'azote. Les nitrates initialement présents dans le sol aéré ont été perdus. Parallèlement le changement de populations microbiennes en lien avec la saturation du sol et l'installation de communautés anaérobies a engendré la perte de nitrates ainsi que la production d'ammonium. Cette perte de NO_3^- s'est cependant avérée plus importante que la production de NH_4^+ , conduisant globalement à une forte diminution des teneurs d'azote dans le sol. En fin de campagne la quantité d'azote présent dans le sol a été divisée par deux. Les résultats montrent clairement que c'est le processus de réduction des nitrates en nitrites qui fixe la valeur du Eh du sol pendant les douze premiers jours de l'inondation des sols. Du 20^{ème} au 70^{ème} jour, c'est la réduction du fer qui fixe le Eh.

Tout au long de la campagne, les plantes des modalités humides ont bénéficié de moins d'azote, ce nutriment étant plus difficilement accessible, en raison d'une plus forte adsorption de NH_4^+ par rapport à NO_3^- . Cette plus forte rétention globale de l'azote peut avoir des effets positifs ou négatifs selon les plantes et leurs architectures racinaires. En effet, lorsque la plante a la possibilité de développer son système racinaire en exploitant l'espace poral du sol sans contrainte, elle peut accéder à NH_4^+ qui, retenu dans le sol, constitue un réservoir relativement abondant d'azote. En revanche, lorsque les systèmes racinaires sont contraints, alors les plantes puisent le nutriment essentiellement dans la solution du sol, qui s'avère déficiente en azote. L'évolution des sols vers des conditions anaérobies a fait suite, dans notre expérimentation, au tassement du sol et a contraint le développement racinaire. L'azote est très vite devenu le principal facteur limitant.

Le Fer et le Manganèse ont également été impactés par la baisse du Eh. La réduction des deux espèces a ainsi été constatée. La mise en solution de Fe^{2+} et Mn^{2+} a surtout impacté la chimie du sol plutôt que la croissance des plantes. Cependant il est important de préciser, que bien que non observé dans le cadre de cette étude, la réduction du fer et du manganèse peut avoir un effet néfaste sur les plantes. De trop fortes quantités de fer et de manganèse, rencontrées dans certaines situations, ont engendré des cas de toxicité chez les plantes et ont

fortement impacté la qualité et le rendement des cultures (Ponnamperuma 1972). Par opposition au Fer, la réduction du Manganèse est une histoire de « tout ou rien » dans la disponibilité de l'élément, les différences entre les quantités libérées et retenues selon la réduction ou non du manganèse ont été, dans cette expérimentation, bien plus importantes que celles constatées dans le cas du fer.

Contrairement au fer et au manganèse dont la biodisponibilité est augmentée par la baisse de Eh, c'est l'inverse qui se produit pour le soufre : la réduction des sulfates peut représenter une perte du soufre en conditions anaérobies. En revanche la majeure partie du soufre présent dans le sol étant sous forme organique (90 à 95%), la réduction des sulfates a eu un effet négligeable sur la croissance des plantes.

Les analyses de sols au CaCl_2 semblent avoir révélé deux tendances sur la disponibilité des nutriments. En effet, les extractions des macronutriments ont été parfaitement corrélées aux suivis des solutions du sols dont l'appauvrissement s'est traduit par des diminutions de concentrations sur les extraits au CaCl_2 , en fin de campagne, mettant bien en lumière l'absorption des macronutriments par la plante. C'est l'inverse qui est observé pour les oligo-éléments, dont la chute des teneurs en solution n'est pas corrélée avec les extractions finales au CaCl_2 qui mettent alors plutôt en lumière une augmentation des stocks de micronutriments dû, probablement à l'effet rhizosphérique.

En ce qui concerne l'impact du Eh sur la croissance du tournesol, l'analyse du temps écoulé dans les différentes plages de Eh (< 350 mV/ENH, 350-500 mV/ENH et > 500 mV/ENH) met ainsi en évidence les fortes corrélations entre le temps passé dans chaque gamme et la croissance des plantes. Ces résultats confirment que les tournesols sont très sensibles aux changements du potentiel redox du sol, comme annoncé par Husson (2013).

Comme prévu, les tournesols réagissent négativement à une augmentation du temps passé dans des conditions de sol réduit (Eh < 350 mV/ENH) alors que leur croissance et leur développement sont meilleurs lorsqu'ils sont placés dans des conditions favorables de Eh (comme identifié par Husson : 350 à 500 mV/ENH).

Pour les tournesols de modalité sèche non étuvé *M4*, on note peu de différences de Eh_{cumul} entre les pots puisque tous avaient les mêmes valeurs quotidiennes de Eh, toutes supérieures à 500 mV/ENH. Ceci explique la plus faible variation de Eh_{cumul} entre les différents pots des sols oxydés (= 1600 mV.jours) par rapport à la variation observée de Eh_{cumul} pour les tournesols en sol humide (= 10 000 mV.jours).

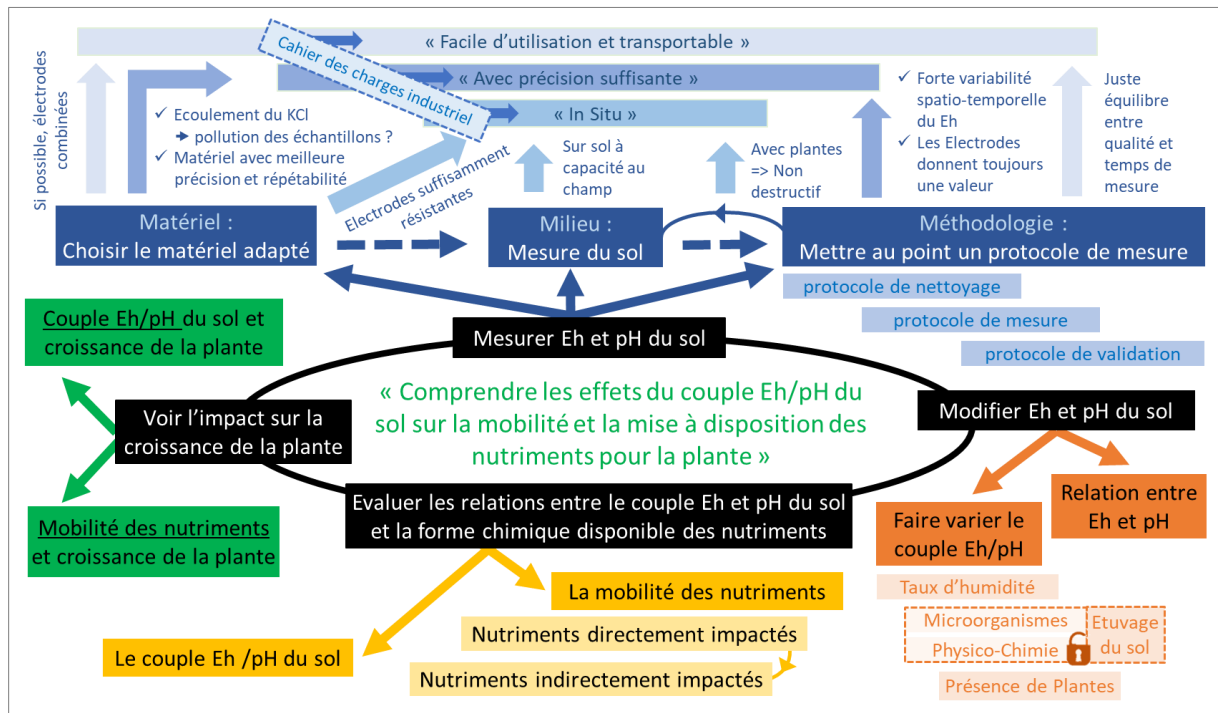
Au-delà de la durée passée dans ces plages de Eh, cette observation met également en évidence l'existence d'un deuxième facteur : l'impact négatif des conditions oxydantes sur la croissance des tournesols pour des valeurs élevées de Eh. Alors que l'impact des conditions réductrices (Eh < 350 mV/ENH) sur la croissance des tournesols a eu un effet significatif, l'impact des conditions oxydantes (Eh > 500 mV/ENH) a eu un impact extrêmement préjudiciable. La décroissance de la biomasse de tournesol avec l'augmentation de Eh_{cumul} est 5 fois plus forte dans la modalité sèche (*M4*) que celle mesurée dans le sol humide (*M3*).

CONCLUSION GENERALE

-

PERSPECTIVES

L'ensemble de la démarche entreprise pour répondre à la problématique posée dans le cadre de cette thèse, tout en intégrant le cahier des charges fixé par l'industriel a été résumée dans la Figure 166.



Ainsi, les travaux réalisés ont permis dans un premier temps de mettre au point un protocole de mesure du Eh et du pH du sol (Figure 166), simple mais également reproductible. Alors que la méthode de mesure développée par Husson et al. (2016), permet de mesurer le Eh du sol avec une précision de 5 mV, le protocole développé dans ces travaux de recherche permet quant à lui d'obtenir une précision de 30 mV, jugée suffisante pour une interprétation pertinente des conditions du Eh du sol, mais avec l'avantage de proposer une méthode plus simple de réalisation, sans modification du sol, via notamment l'utilisation d'électrodes combinées.

Ces travaux ont également souligné que la réalisation de mesures de qualité du Eh et du pH passait obligatoirement par une bonne connaissance du matériel de mesure ainsi que des concepts physico-chimiques impliqués dans la définition du Eh et du pH. Alors que la mesure d'un Eh ou d'un pH donnera systématiquement une valeur, seul l'opérateur pourra juger de la qualité de cette dernière. Ce n'est qu'en ayant connaissance des limites d'utilisation du matériel et des équilibres chimiques mis en jeu qu'il aura la capacité nécessaire de valider ou non une mesure.

Alors que les travaux de recherches effectués jusqu'à présent dans la thématique de la mesure du Eh et du pH de sol étaient très largement orientés sur la réalisation de mesures dans des solutions de sol voir dans des suspensions de sol (Ponnamperuma 1972, Husson

2013), cette thèse a permis de montrer qu'il était tout à fait possible de mesurer le Eh et le pH de sols, in situ, selon un protocole non destructif, rendant alors possible le suivi de l'évolution du Eh et du pH d'un sol en continu au cours du temps. Afin de garantir la validité du plus grand nombre de mesures, un protocole de nettoyage et de vérification des électrodes, mis au point préalablement à la réalisation des mesures in situ (Figure 166), a été présenté. Un temps de stabilisation des électrodes, lors de la prise de mesures, a également été défini. Ce dernier permet de s'assurer que les mesures sont bien stabilisées avant leur relevé. Les travaux ont permis de s'assurer que la pollution de l'échantillon de sol par l'écoulement du KCl contenu dans les électrodes combinées, pouvait être considérée comme modérée même pour des mesures répétées sur de longues périodes de temps et en appliquant les temps minimums de stabilisation des électrodes à chaque mesure. Pour écarter les quelques valeurs ponctuelles, fortement décalées du reste du jeu de données, et susceptibles de dégrader la précision de l'évaluation du Eh du sol, un protocole de validation des mesures et de suppression des points aberrants (Figure 166) a notamment été proposé. Ce dernier est ainsi basé sur une prise en compte dynamique de l'évolution des mesures au cours du temps, en évaluant notamment les écarts entre une mesure obtenue sur un jour et les mesures obtenues le jour précédent et le jour suivant ainsi que la stabilisation de la mesure seule.

Ce protocole de validation des données pourrait être utilisé comme un outil généralisé et inscrit dans une norme type AFNOR entrant dans le cadre d'une démarche qualité universelle. Afin de construire cet outil des travaux complémentaires seraient alors nécessaires pour évaluer les temps de stabilisation des mesures du Eh et du pH du sol sur divers types de sols et/ou différents taux d'humidité. Sur la base de ces résultats des abaques fournissant les valeurs de Δ_1 , Δ_2 et sl (Chapitre 2, partie 2.6.4 - p144), les trois indicateurs utilisés dans la validation de la mesure, pourraient ainsi être construites.

La norme ainsi définie assurerait un cadre commun pour la validation des mesures de Eh et de pH de sols in situ pour tous les travaux à venir. Les résultats obtenus entre différents travaux de recherche seraient alors comparables, permettant également la construction de bases de données intégrant des mesures cohérentes. L'objectif visé serait d'œuvrer pour une meilleure mutualisation et valorisation des mesures utilisant les données dans de nouvelles études, plus orientées sur les analyses statistiques et la modélisation ainsi qu'éventuellement l'intelligence artificielle pour proposer des diagnostics terrains plus représentatifs.

Ce dispositif expérimental déployé pour suivre une culture de tournesol, pendant 70 jours (Figure 166), a révélé des évolutions très différentes de Eh et pH du sol selon les différentes modalités mises en œuvre. Alors que le Eh du sol des modalités non étuvées sèches (*M2* et *M4*) reste sur des valeurs élevées en raison notamment des conditions aérobies, le Eh des modalités non étuvées humides (*M1* et *M3*) subit une forte baisse sur l'ensemble de la campagne. Lors du passage en anaérobie, le Eh du sol est de 200 mV/ENH, valeur identique à celle trouvée dans la littérature.

Comme il a été vu tout au long du Chapitre 4, au-delà des explications liées à l'activité microbologique du sol, la spéciation de l'Azote, du Fer et du Manganèse peut également être expliquée par les conditions thermodynamiques du sol. Cette étude montre notamment que dans les conditions de saturation en eau, le sol devient réducteur et l'azote inorganique tend à exister sous forme de NH_4^+ plutôt que de NO_3^- , ce qui peut être une explication supplémentaire à l'augmentation de la concentration en NH_4^+ généralement constatée dans les sols inondés. L'analyse des modalités étuvées et non étuvées amènent également à conclure que complémentaiement aux explications liées à l'activité microbologique, l'analyse thermodynamique de l'azote explique tout aussi bien l'évolution des différentes formes présentes dans le sol. La voie thermodynamique représente sûrement une voie complémentaire et liée à la voie microbologique, sur l'explication de la prédominance des formes de l'azote.

Durant la chute du Eh observée dans les modalités non étuvées humide au cours de la campagne, deux éléments ont été montrés comme déterminants dans la fixation des valeurs du Eh du sol : l'azote et le Fer (Figure 167). L'azote, via le ratio $\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_2^-]}$, défini lors de la réduction des nitrates en nitrites, fixe le Eh dès le début de la saturation du sol (Figure 167), lorsque la teneur en oxygène baisse et que le tassement du sol est observé, quand l'AFPS est aux alentours des 40%. Le fer quant à lui, via la concentration en $[\text{Fe}^{2+}]$ augmentant lors de la réduction du fer amorphe, se produisant à des valeurs d'AFPS plus basses (< 30%) que celles constatées dans la réduction de l'azote, fixe le Eh du sol dès l'installation des conditions anaérobies au 20^e jour (Figure 167).

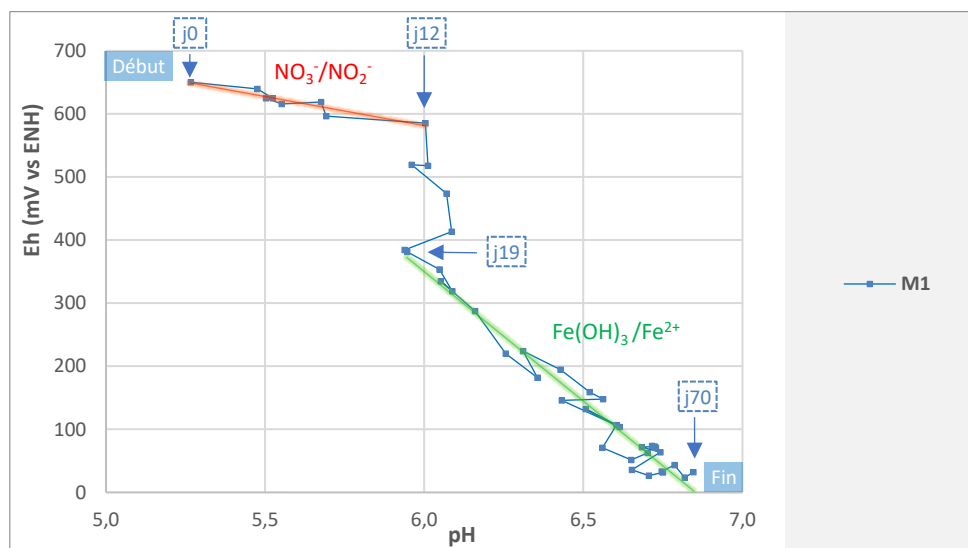


Figure 167 : Détermination des couples rédox impliqués dans la fixation du Eh mesuré de M1 sur les 70 jours de la campagne

L'azote est ainsi un élément d'intérêt majeur aussi bien pour la croissance de la plante que la géochimie du sol. Il est largement impliqué dans l'établissement du Eh du sol et la forme d'azote assimilée par les plantes (NH_4^+ ou NO_3^-) aura en retour un effet marqué sur le pH rhizosphérique ainsi que l'assimilation d'autres cations et anions par les plantes. Les variations

de teneurs en NH_4^+ auront également un impact sur la sorption des autres cations, comme il a été montré pour le cas du potassium.

Le fer, et de manière moins importante le Manganèse, sont des éléments d'une importance capitale dans la géochimie du sol. Au-delà de son implication dans le Eh du sol, la réduction du fer (et sûrement du manganèse) est également responsable de la libération directe de phosphore, de cuivre et de molybdène dans la solution du sol. L'augmentation des teneurs de Fe^{2+} et Mn^{2+} dans la solution du sol a également engendré une mise en solution d'autres cations adsorbés dans le sol (principalement Ca^{2+} et Mg^{2+}).

Ces travaux ont également permis d'apporter des éléments de réflexion quant à l'utilisation du $\text{Eh}_{\text{pH}7}$ (équation 27) faite par certains auteurs dans le cadre de mesures de Eh de sols. Etant donné qu'il a été démontré que l'azote puis le fer étaient notamment les principales espèces impliquées dans la fixation du Eh du sol, il est alors possible d'étudier les ratios $\left(\frac{m}{n}\right)$ entre le nombre de protons (m) et le nombre d'électrons (n), mis en jeu dans chacune des deux réactions. Alors que ce ratio est bien égal à 1 lorsque le couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ est mis en jeu, il ne l'est plus du tout lorsque les couples prédominants fixant le Eh du sol deviennent $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+$ ($\frac{m}{n} = \frac{4}{3}$) ou $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ ($\frac{m}{n} = 3$).

Ainsi une mesure du Eh faite dans des domaines impliquant des couples rédox autres que ceux ayant un ratio $\frac{m}{n} = 1$ ne pourra être ramené à $\text{Eh}_{\text{pH}7}$ (équation 28). En prenant l'exemple de Eh égal à 100 mV/ENH dans le sol inondé M1 (Figure 167), c'est le couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ qui fixe le potentiel expérimental : le fait de ramener cette valeur à un $\text{Eh}_{\text{pH}7}$ sur la base d'un rapport $\frac{m}{n}$ de 1 engendrera une erreur conséquente, de plus de 250 mV pour un Eh initial de 100 mV/ENH et un pH de 5.

Même lorsque l'activité microbologique est fortement perturbée, via la stérilisation du sol, le Eh mesuré dans le sol semble là aussi en partie fixé par les réactions rédox de l'azote : l'oxydation de l'ammonium pour M7 (Figure 121a) et l'oxydation des nitrites pour M8 (Figure 122a). Néanmoins les analyses de sol et de solution de sol des modalités étuvées ont également souligné l'impact non négligeable qu'avait eu l'opération de stérilisation du sol sur sa composition chimique et ses propriétés physique. Alors que l'étuvage du sol devait initialement avoir uniquement un impact sur la microbiologie du sol, il a également eu un effet important sur la composition chimique et la matière organique, comme mis en avant tout au long du Chapitre 4. En outre, en générant des pseudo-sables, il a aussi protégé le sol d'une instabilité structurale qui a réduit le phénomène de tassement, et a donc permis d'éviter l'inondation des sols. Portés à 105°C pendant 5 jours, ces sols étuvés ont des teneurs en carbone organique dissous (COD) bien supérieures à celles des sols non étuvés.

Ces travaux n'ont alors pas permis de dissocier de manière claire les relations de causes à effets existantes entre l'activité microbienne, la composition chimique et le Eh du sol.

Néanmoins quelques pistes d'étude semblent avoir été mises en avant. En effet la dégradation de la matière organique la plus labile a ainsi eu de multiples impacts, dont

notamment une augmentation du COD ainsi qu'une forte augmentation de la teneur en ammonium. Cette forte teneur en azote aurait alors entraîné un maintien du Eh à des valeurs relativement modérées tout au long de la campagne.

La forte corrélation entre le Eh du sol et le couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, observée sur la première partie de la campagne pour les modalités de sol non étuvé et le maintien des valeurs de Eh géré par les réactions redox de l'azote dans le cas des sols étuvés poussent à investiguer d'avantage l'utilisation de l'azote comme levier de modification / de maintien du Eh du sol.

L'impact de la stérilisation du sol sur sa composition chimique est un problème récurrent, qui concerne toutes les techniques de stérilisation actuelles, comme souligné par Razavi Darbar et Lakzian (2007) ainsi que Lees et al. (2018). A ce jour, il n'existe pas de technique de stérilisation de sol ayant uniquement un impact sur l'activité microbologique. Pour cette raison la poursuite de travaux visant à réaliser des stérilisations de sol pour identifier les relations de cause à effet existantes entre la microbiologie, la composition chimique et le Eh du sol ne présente pas grand intérêt.

A défaut de travailler directement sur l'activité microbologique, une nouvelle approche consisterait alors à évaluer l'impact de la matière organique sur le Eh du sol. Une autre solution, consisterait à travailler directement sur l'impact de solutions azotées sur le Eh du sol. Les travaux auraient notamment pour objectif de définir un seuil minimum de concentration à partir duquel l'azote fixerait le Eh du sol et de suivre l'évolution de la teneur en azote dans le temps en fonction de l'activité microbologique du sol.

La mise au point d'une solution de correction du Eh à base d'une solution azotée pourrait alors être utilisée pour permettre le maintien du Eh des sols cultivés à des valeurs de potentiels d'oxydo-réduction optimales pour la croissance des végétaux.

Finalement, la courbe de réponse obtenue avec le tournesol (Figure 165) semble montrer que la croissance des plantes répond à l'intensité du Eh du sol, un peu comme les autres facteurs abiotiques généralement admis : température, eau, nutriments. Comme les agronomes le font avec la température, nous proposons de cumuler les valeurs quotidiennes du Eh pour rendre compte de l'exposition des plantes à ce paramètre. Ainsi, le Eh_{cumul} , peut constituer un outil permettant, sous une forme objective, de mesurer l'intensité des inondations et de mettre cette intensité en relation avec des paramètres de croissance des cultures, afin de mieux évaluer l'impact d'un épisode d'engorgement sur la croissance des plantes. Il peut ainsi compléter les outils actuels utilisés dans la prévision des rendements des cultures en fonctions des conditions pédo-climatiques et dans la sélection variétale. Bien sûr cela demande des travaux complémentaires, d'une part pour vérifier que des valeurs excessives de Eh sont nocives pour la croissance des plantes, et d'autre part pour en comprendre les causes. Pour se faire, il sera sans doute nécessaire de considérer plutôt le continuum sol-plante, en investiguant davantage le végétal.

BIBLIOGRAPHIE

- A**driano DC. 2013. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Springer Science & Business Media.
- Agbenin JO, Atin AM. 2003. Copper Sorption Characteristics and Activity In a Savanna Acid Soil From Nigeria. *Water Air Soil Pollut.* 150:43–58.
- Alloway BJ, editor. 1995. Heavy Metals in Soils. 2nd ed. Springer Netherlands.
- Anderson BH, Magdoff FR. 2005. Autoclaving soil samples affects algal-available phosphorus. *J Environ Qual.* 34:1958–1963.
- Andrianasolo FN, Casadebaig P, Maza E, Champolivier L, Maury P, Debaeke P. 2014. Prediction of sunflower grain oil concentration as a function of variety, crop management and environment using statistical models. *Eur J Agron.* 54:84–96.
- Araya SN, Meding M, Berhe AA. 2016. Thermal alteration of soil physico-chemical properties: a systematic study to infer response of Sierra Nevada climosequence soils to forest fires. *SOIL.* 2:351–366.
- Arnaud P. 1995. Cours de chimie physique. Paris: Dunod.
- Arrigo KR. 2005. Marine microorganisms and global nutrient cycles. *Nature.* 437:349–355.
- Asami T. 1970. Behavior of free-iron oxide in paddy soil (Part 4) Reduction of free-iron oxide and metabolisms of various gases in paddy soil. *Jpn J Soil Sci Plant Nutr.* 41:48–55.
- Auld DS. 2001. [No title found]. *BioMetals.* 14:271–313.
- B**adía D, Martí C. 2003. Plant Ash and Heat Intensity Effects on Chemical and Physical Properties of Two Contrasting Soils. *Arid Land Res Manag.* 17:23–41.
- Baize D, Tercé M. 2002. Les éléments traces métalliques dans les sols: Approches fonctionnelles et spatiales.
- Balakhnina TI, Bennicelli RP, Stępniewska Z, Stępniewski W, Fomina IR. 2010. Oxidative damage and antioxidant defense system in leaves of *Vicia faba* major L. cv. Bartom during soil flooding and subsequent drainage. *Plant Soil.* 327:293–301.
- Barak P, Helmke PA. 1993. The Chemistry of Zinc. In: Robson AD, editor. Zinc in Soils and Plants: Proceedings of the International Symposium on 'Zinc in Soils and Plants' held at The University of Western Australia, 27–28 September, 1993. Dordrecht: Springer Netherlands. (Developments in Plant and Soil Sciences).
- Barber SA. 1995. Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach. 2nd ed. New York: Wiley.
- Bard AJ, Faulkner LR. 2001. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed. New York: Wiley.
- Barrow NJ. 1975. Reactions of fertilizer sulphate in soils. *Sulphur Australas Agric.*:50–57.
- Barrow NJ. 1987. The effects of phosphate on zinc sorption by a soil. *J Soil Sci.* 38:453–459.
- Bates RG. 1964. Determination of pH: theory and practice. *Determ PH Theory Pract.*
- Becking LGMB, Kaplan IR, Moore D. 1960. Limits of the Natural Environment in Terms of pH and Oxidation-Reduction Potentials. *J Geol.* 68:243–284.
- Behera SK, Shukla AK. 2014. Total and Extractable Manganese and Iron in Some Cultivated Acid Soils of India: Status, Distribution and Relationship with Some Soil Properties. *Pedosphere.* 24:196–208.
- Bertsch PM, Thomas GW. 1985. Potassium Status of Temperate Region Soils. *Potassium Agric. accesspublicati:*131–162.

- Bissonnais L. 1995. Mesurer la stabilité structurale des sols pour évaluer leur sensibilité à la battance et à l'érosion. *Étude Gest Sols.*:13.
- Bogue R. 2007. MEMS sensors: past, present and future. Du H, editor. *Sens Rev.* 27:7–13.
- Bohn HL. 1968. Electromotive Force of Inert Electrodes in Soil Suspensions 1. *Soil Sci Soc Am J.* 32:211–215.
- Bohrerova Z, Stralkova R, Podesvova J, Bohrer G, Pokorny E. 2004. The relationship between redox potential and nitrification under different sequences of crop rotations. *Soil Tillage Res.* 77:25–33.
- Bolan N, Adriano D, Mani S, Khan A. 2003. Adsorption, complexation, and phytoavailability of copper as influenced by organic manure. *Environ Toxicol Chem.* 22:450–456.
- Bouet J, Brenet JP. 1963. Contribution a l'étude du diagramme tension/pH du fer en milieux sulfures. *Corros Sci.* 3:51–63.
- Bourrié G. 2018. Les sols au coeur de la zone critique. 3, 3,.
- Bourrié G, Trolard F, Génin J-MR, Jaffrezic A, Maître V, Abdelmoula M. 1999. Iron control by equilibria between hydroxy-Green Rusts and solutions in hydromorphic soils. *Geochim Cosmochim Acta.* 63:3417–3427.
- Bradl HB. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J Colloid Interface Sci.* 277:1–18.
- Brady NC, Weil RR. 2008. The nature and properties of soils. 14th ed. Upper Saddle River, N.J.: Pearson Prentice Hall.
- Brady NC, Weil RR. 2013. Elements of the Nature and Properties of Soils: Pearson New International Edition. 3 ed. Harlow, Essex: Pearson Education Limited.
- van Breemen N. 1987. Effects of redox processes on soil acidity. *Neth J Agr Sci.*:271–279.
- van Breemen N, Mulder J, Driscoll CT. 1983. Acidification and alkalinization of soils. *Plant Soil.* 75:283–308.
- Broadbent FE, Reyes OC. 1971. UPTAKE OF SOIL AND FERTILIZER NITROGEN BY RICE IN SOME PHILIPPINE SOILS. *Soil Sci.* 112:200.
- Bund A, Koehler S, Kuehnlein HH, Plieth W. 2003. Magnetic field effects in electrochemical reactions. *Electrochimica Acta.* 49:147–152.
- C**alvet R. 2013. Le sol. Paris: Ed. France Agricole.
- Carter MR, Gregorich EG, editors. 2008. Soil sampling and methods of analysis. 2nd ed. [Pinawa, Manitoba] : Boca Raton, FL: Canadian Society of Soil Science ; CRC Press.
- Castellano SD, Dick RP. 1991. Cropping and Sulfur Fertilization Influence on Sulfur Transformations in Soil. *Soil Sci Soc Am J.* 55:114–121.
- Cesco S, Römheld V, Varanini Z, Pinton R. 2000. Solubilization of iron by water-extractable humic substances. *J Plant Nutr Soil Sci.* 163:285–290.
- Chacon N, Silver WL, Dubinsky EA, Cusack DF. 2006. Iron Reduction and Soil Phosphorus Solubilization in Humid Tropical Forests Soils: The Roles of Labile Carbon Pools and an Electron Shuttle Compound. *Biogeochemistry.* 78:67–84.
- Chadwick OA, Chorover J. 2001. The chemistry of pedogenic thresholds. *Geoderma.* 100:321–353.
- Chao TT, Harward ME, Fang SC. 1962. Adsorption and Desorption Phenomena of Sulfate Ions in Soils 1. *Soil Sci Soc Am J.* 26:234–237.
- Chapman SJ. 2001. Sulphur Forms in Open and Afforested Areas of Two Scottish Peatlands. *Water Air Soil Pollut.* 128:23–39.
- Ciesielski H, Sterckeman T, Santerne M, Willery JP. 1997. A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. *Agronomie.* 17:9–16.
- Cogger CG, Kennedy PE, Carlson D. 1992. Seasonally saturated soils in the puget lowland II. Measuring and interpreting redox potentials. *Soil Sci.* 154:50–58.
- Colombo C, Palumbo G, He J-Z, Pinton R, Cesco S. 2014. Review on iron availability in soil: interaction of Fe minerals, plants, and microbes. *J Soils Sediments.* 14:538–548.
- Cordell D, Drangert J-O, White S. 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Glob Environ Change.* 19:292–305.
- Cornelissen JHC, Sibma F, Logtestijn RSPV, Broekman RA, Thompson K. 2011. Leaf pH as a plant trait: species-driven rather than soil-driven variation. *Funct Ecol.* 25:449–455.

- Cottes J, Saquet A, Palayret L, Husson O, Beghin R, Allen D, Scheiner J, Cabanes C, Guiesse M. 2019. Effects of soil redox potential (Eh) and pH on growth of sunflower and wheat. *Arch Agron Soil Sci.* 0:1–15.
- Courchesne F, Landry R. 1994. Sulfate retention by spodosols in the presence of organic ligands. *Soil Sci.* 158:329–336.
- Courchesne F, Savoie S, Dufresne A. 1995. Effects of air-drying on the measurement of soil pH in acidic forest soils of Quebec, Canada. *Soil Sci.* 160:56.
- Crison Instruments. 2004. Measuring conductivity. A little theory.
- Curtin D, Syers JK. 1990. Extractability and adsorption of sulphate in soils. *J Soil Sci.* 41:305–312.

- D**assonville F, Renault P. 2002. Interactions between microbial processes and geochemical transformations under anaerobic conditions: a review. *Agronomie.* 22:51–68.
- Davey BG, Conyers MK. 1988. DETERMINING THE pH OF ACID SOILS. *Soil Sci.* 146:141.
- DeAngelis KM, Silver WL, Thompson AW, Firestone MK. 2010. Microbial communities acclimate to recurring changes in soil redox potential status. *Environ Microbiol.* 12:3137–3149.
- Decleyre H, Heylen K, Van Colen C, Willems A. 2015. Dissimilatory nitrogen reduction in intertidal sediments of a temperate estuary: small scale heterogeneity and novel nitrate-to-ammonium reducers. *Front Microbiol.* 6.
- DeLaune RD, Devai I, Crozier CR, Kelle P. 2002. Sulfate reduction in Louisiana marsh soils of varying salinities. *Commun Soil Sci Plant Anal.* 33:79–94.
- Devai I, DeLaune RD. 1995. Evidence for phosphine production and emission from Louisiana and Florida marsh soils. *Org Geochem.* 23:277–279.
- Dietz K-J. 2003. Redox Control, Redox Signaling, and Redox Homeostasis in Plant Cells. In: *International Review of Cytology.* Vol. 228. Elsevier. p. 141–193.
- Dietz K-J, Pfannschmidt T. 2011. Novel Regulators in Photosynthetic Redox Control of Plant Metabolism and Gene Expression. *Plant Physiol.* 155:1477–1485.
- Dietz K-J, Scheibe R. 2004. Redox regulation: an introduction. *Physiol Plant.* 120:1–3.
- Ding Z. 2015. Ingénierie et aspects microbiens du procédé Anammox pour le traitement des eaux usées.
- Dion HG, Mann PJG. 1946. Three-valent manganese in soils. *J Agric Sci.* 36:239–245.
- Dorau K, Luster J, Mansfeldt T. 2018. Soil aeration: the relation between air-filled pore volume and redox potential. *Eur J Soil Sci.* 69:1035–1043.
- Drouineau G, Mazoyer R. 1962. Contribution à l'étude de la toxicité du cuivre dans les sols. *Ann Agron.* 13.
- Durand G. 2010. Potentiométrie- Définitions et principes généraux. *Tech Ing.*
- Durand G. 2011. Mesure du pH. *Tech Ing.*
- Duval L. 1963. Etude des conditions de validité du dosage céruleomolybdique de l'acide phosphorique. *Conséq Prat Chim Anal.* 45:237–250.
- Dwire KA, Kauffman JB, Baham JE. 2006. Plant species distribution in relation to water-table depth and soil redox potential in montane riparian meadows. *Wetlands.* 26:131–146.

- E**dwards PJ. 1998. Sulfur cycling, retention, and mobility in soils: A review. *Gen Tech Rep NE-250 Radn PA US Dep Agric For Serv Northeast Res Stn 18 P.* 250.
- Ellis BG, Knezek BD. 1972. Adsorption reactions of micronutrients in soils. *Micronutr Agric.*
- Elrashidi MA, O'Connor GA. 1982. Boron Sorption and Desorption in Soils 1. *Soil Sci Soc Am J.* 46:27–31.
- Eriksen J, Mortensen JV, Nielsen JD, Nielsen NE. 1995. Sulphur mineralisation in five Danish soils as measured by plant uptake in a pot experiment. *Agric Ecosyst Environ.* 56:43–51.
- Eriksson G. 1979. An algorithm for the computation of aqueous multi-component, multiphase equilibria. *Anal Chim Acta.* 112:375–383.
- Eshel G, Banin A. 2002. Feasibility study of long-term continuous field measurement of soil redox potential. *Commun Soil Sci Plant Anal.* 33:695–709.

- F**abre P-L, Reynes O. 2013. *Chimie: électrochimie : résumés de cours et exercices corrigés.* Paris: Ellipses.

- Fageria NK, Baligar VC, Clark RB. 2002. Micronutrients in Crop Production. In: *Advances in Agronomy*. Vol. 77. Elsevier. p. 185–268.
- Fardeau J. 1993. Le phosphore assimilable des sols : sa représentation par un modèle fonctionnel à plusieurs compartiments. *Agronomie*. 13:317–331.
- Fardeau J, Conesa A. 1994. Le phosphore. *Bonneau Souchier Pédologie*. 2:557–568.
- Fardeau JC, Morel C, Boniface R. 1991. Cinétiques de transfert des ions phosphate du sol vers la solution du sol : paramètres caractéristiques. *Agronomie*. 11:787–797.
- Fauck R. 1972. *Les sols rouges sur sables et sur grès d’Afrique occidentale*. IRD Editions.
- Feller C, Marsily G de, Mougou C, Poss R, Winiarski T, Pérès G. 2016. *Le sol: une merveille sous nos pieds*.
- Fenchel T, Blackburn H, King GM. 2012. *Bacterial Biogeochemistry: The Ecophysiology of Mineral Cycling*. 3 edition. London: Academic Press.
- Fernandez MR, Zentner RP, Basnyat P, Gehl D, Selles F, Huber D. 2009. Glyphosate associations with cereal diseases caused by *Fusarium* spp. in the Canadian Prairies. *Eur J Agron*. 31:133–143.
- Fiedler S, Vepraskas MJ, Richardson JL. 2007. Soil Redox Potential: Importance, Field Measurements, and Observations. In: Sparks DL, editor. *Advances in Agronomy*. Vol. 94. Academic Press. p. 1–54.
- de Forges AR, Feller C, Jamagne M. 2008. Perdus dans le triangle des textures. *Etude Gest Sols*.:16.
- Franzluebbers AJ. 1999. Microbial activity in response to water-filled pore space of variably eroded southern Piedmont soils. *Appl Soil Ecol*. 11:91–101.
- G**auchard P-A. 2010. Solutions aqueuses 2 : réactions d’oxydo-réduction. cellule TICE de la faculté de Médecine de Grenoble (Université Joseph Fourier –Grenoble 1).
- Gaucher G. 1968. *Traité de pédologie agricole: le sol et ses caractéristiques agronomiques*. Dunod,.
- Gavalda D. 2001. Devenir des éléments traces métalliques dans les bœufières (luvi-redoxisol) après épandage de boues granulees. Université de Toulouse.
- Gavalda D, Scheiner JD, Revel JC, Merlina G, Kaemmerer M, Pinelli E, Guirresse M. 2005. Agronomic and environmental impacts of a single application of heat-dried sludge on an Alfisol. *Sci Total Environ*. 343:97–109.
- Geering HR, Hodgson JF. 1969. Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution: III. Characterization of Soil Solution Ligands and their Complexes with Zn²⁺ and Cu²⁺ 1. *Soil Sci Soc Am J*. 33:54–59.
- Ghani A, McLaren RG, Swift RS. 1990. Seasonal fluctuations of sulphate and soil microbial biomass-S in the surface of a Wakanui soil. *N Z J Agric Res*. 33:467–472.
- Ghani A, McLaren RG, Swift RS. 1992. Sulphur mineralisation and transformations in soils as influenced by additions of carbon, nitrogen and sulphur. *Soil Biol Biochem*. 24:331–341.
- Ghani A, McLaren RG, Swift RS. 1993. The incorporation and transformations of ³⁵S in soil: Effects of soil conditioning and glucose or sulphate additions. *Soil Biol Biochem*. 25:327–335.
- Ghezzi P. 2005. Regulation of protein function by glutathionylation. *Free Radic Res*. 39:573–580.
- Giovannini G, Lucchesi S. 1997. Modifications induced in soil physico-chemical parameters by experimental fires at different intensities. *Soil Sci*. 162:479.
- Glinski. 1985. *Soil Aeration and Its Role For Plants*. CRC Press.
- Gobat J-M, Aragno M, Mathey W, Collectif, Bally R. 2010. *Le sol vivant: Base de pédologie-biologie des sols*. 3rd ed. Lausanne: PPUR.
- Goldberg S, Forster HS, Heick EL. 1993. Boron Adsorption Mechanisms on Oxides, Clay Minerals, and Soils Inferred from Ionic Strength Effects. *Soil Sci Soc Am J*. 57:704.
- Goldberg S, Glaubig RA. 1985. Boron Adsorption on Aluminum and Iron Oxide Minerals1. *Soil Sci Soc Am J*. 49:1374.
- Gotoh S, Patrick WH. 1974. Transformation of Iron in a Waterlogged Soil as Influenced by Redox Potential and pH 1. *Soil Sci Soc Am J*. 38:66–71.
- Gougoulias C, Clark JM, Shaw LJ. 2014. The role of soil microbes in the global carbon cycle: tracking the below-ground microbial processing of plant-derived carbon for manipulating carbon dynamics in agricultural systems: Role of soil microbes in global carbon cycle: carbon tracking & agro-cosystem management. *J Sci Food Agric*. 94:2362–2371.

- Graham RD, Welch RM, Grunes DL, Cary EE, Norvell WA. 1987. Effect of Zinc Deficiency on the Accumulation of Boron and Other Mineral Nutrients in Barley1. *Soil Sci Soc Am J.* 51:652.
- Gregg PEH, Goh KM. 1978. Field studies with radioactive sulphur-labelled gypsum fertiliser. *N Z J Agric Res.* 21:593–601.
- Grenthe I, Stumm W, Laaksuharju M, Nilsson AC, Wikberg P. 1992. Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. *Chem Geol.* 98:131–150.
- Grundl T. 1994. A review of the current understanding of redox capacity in natural, disequilibrium systems. *Chemosphere.* 28:613–626.
- Guerinot ML, Yi Y. 1994. Iron: Nutritious, Noxious, and Not Readily Available. *Plant Physiol.* 104:815–820.
- Guest CA, Schulze DG, Thompson IA, Huber DM. 2002. Correlating Manganese X-Ray Absorption Near-Edge Structure Spectra with Extractable Soil Manganese. *Soil Sci Soc Am J.* 66:1172–1181.
- H**aby VA, Russelle MP, Skogley EO. 1990. Testing soils for potassium, calcium, and magnesium. *Test Soils Potassium Calcium Magnes.:*181–227.
- Hacisalihoglu G, Hart JJ, Wang Y-H, Cakmak I, Kochian LV. 2003. Zinc efficiency is correlated with enhanced expression and activity of zinc-requiring enzymes in wheat. *Plant Physiol.* 131:595–602.
- Hanke GT, Holtgreffe S, König N, Strodtkötter I, Voss I, Scheibe R. 2009. Chapter 8 Use of Transgenic Plants to Uncover Strategies for Maintenance of Redox Homeostasis During Photosynthesis. In: *Advances in Botanical Research*. Vol. 52. Academic Press. (Advances in Botanical Research). p. 207–251.
- Hansen JM, Go Y-M, Jones DP. 2006. Nuclear and mitochondrial compartmentation of oxidative stress and redox signaling. *Annu Rev Pharmacol Toxicol.* 46:215–234.
- Hao X, Ball BC, Culley JLB, Carter MR, Parkin GW. 2008. Soil Density and Porosity. In: Carter MR, Gregorich EG, editors. *Soil sampling and methods of analysis*. 2nd ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press. (Canadian Society of Soil Science). p. 743–759.
- Harris DC. 2007. *Quantitative chemical analysis*. 7th ed, 3rd printing. New York: W. H. Freeman.
- Hartmann A, Schmid M, Tuinen D van, Berg G. 2009. Plant-driven selection of microbes. *Plant Soil.* 321:235–257.
- Haruna SI, Nkongolo NV. 2013. Variability of Soil Physical Properties in a Clay-Loam Soil and Its Implication on Soil Management Practices. *ISRN Soil Sci.* 2013:1–8.
- Hatcher JT, Bower CA, Clark M. 1967. Adsorption of boron by soils as influenced by hydroxy aluminum and surface area. *Soil Sci.* 104:422.
- Haynes RJ, Swift RS. 1985. Effects of soil acidification on the chemical extractability of Fe, Mn, Zn and Cu and the growth and micronutrient uptake of highbush blueberry plants. *Plant Soil.* 84:201–212.
- Hemati Matin N, Jalali M. 2017. The effect of waterlogging on electrochemical properties and soluble nutrients in paddy soils. *Paddy Water Environ.* 15:443–455.
- Hewitt EJ, Agarwala SC, Williams AH. 1957. Molybdenum as a Plant Nutrient: VIII The Effects of Different Molybdenum Levels and Nitrogen Supplies on the Nitrogen Fractions in Cauliflower Plants Grown in Sand Culture. *J Hortic Sci.* 32:34–48.
- Hinsinger P. 2001. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant Soil.* 237:173–195.
- Hinsinger P. 2011. Le sol : ressource en nutriments et biodisponibilité. In: *Sols et environnement - 2e édition - Cours, exercices et études de cas - Livre+compléments en ligne: Cours, exercices corrigés et études de cas*. Dunod. p. 337–357.
- Hinsinger P, Bengough AG, Vetterlein D, Young IM. 2009. Rhizosphere: biophysics, biogeochemistry and ecological relevance. *Plant Soil.* 321:117–152.
- Hodgson JF. 1963. Chemistry of the Micronutrient Elements in Soils. In: Norman AG, editor. *Advances in Agronomy*. Vol. 15. Academic Press. p. 119–159.
- Hodgson JF, Lindsay WL, Trierweiler JF. 1966. Micronutrient Cation Complexing in Soil Solution: II. Complexing of Zinc and Copper in Displaced Solution from Calcareous Soils 1. *Soil Sci Soc Am J.* 30:723–726.
- Hofman G, Cleemput OV, International Fertilizer Industry Association. 2004. *Soil and plant nitrogen*. Paris: International Fertilizer Industry Association.

- Holford ICR, Patrick WH. 1979. Effects of Reduction and pH Changes on Phosphate Sorption and Mobility in an Acid Soil 1. *Soil Sci Soc Am J.* 43:292–297.
- Hossain MA, Uddin SN. 2011. Mechanisms of waterlogging tolerance in wheat: Morphological and metabolic adaptations under hypoxia or anoxia. *Aust J Crop Sci.* 5:1094.
- Huang PM, Li Y, Sumner ME, Li Y, Sumner ME. 2011. *Handbook of Soil Sciences : Properties and Processes*, Second Edition. CRC Press.
- Hubschman J. 1975. L'évolution des nappes alluviales antérisiennes de la Garonne, dans l'avant-pays molassique. *Quaternaire.* 12:149–169.
- Husson O. 2013. Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview. *Plant Soil.* 362:389–417.
- Husson O, Brunet A, Babre D, Charpentier H, Durand M, Sarthou J-P. 2018. Conservation Agriculture systems alter the electrical characteristics (Eh, pH and EC) of four soil types in France. *Soil Tillage Res.* 176:57–68.
- Husson O, Husson B, Brunet A, Babre D, Alary K, Sarthou J-P, Charpentier H, Durand M, Benada J, Henry M. 2016. Practical improvements in soil redox potential (Eh) measurement for characterisation of soil properties. Application for comparison of conventional and conservation agriculture cropping systems. *Anal Chim Acta.* 906:98–109.
- Hutchinson GE. 1957. *A Treatise on Limnology: Geography, physics, and chemistry.* pt. 1. Geography and physics of lakes. Wiley.
- I**ngri N, Kokołowicz W, Sillén LG, Warnqvist B. 1967. High-speed computers as a supplement to graphical methods-V. HALTAFALL, a general program for calculating the composition of equilibrium mixtures. *Talanta.* 14:1261–1286.
- IUSS Working Group WRB. 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome. Schad P, van Huyssteen C, Michéli E, editors.
- Ives DJG, Janz GJ. 1961. *Reference electrodes, theory and practice.* New York: Academic Press.
- J**ackson ML. 2005. *Soil Chemical Analysis: Advanced Course.* UW-Madison Libraries Parallel Press.
- Jager G. 1969. The influence of soil steaming on some properties of the soil and on the growth and heading of winter glasshouse lettuce. I. Changes in chemical and physical properties. :10.
- Jamagne M. 1967. Bases et techniques d'une cartographie des sols. *Ann Agron.*:142.
- Jenne EA. 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn Concentrations in Soils and Water: the Significant Role of Hydrous Mn and Fe Oxides. In: Baker RA, editor. *Trace Inorganics In Water.* Vol. 73. WASHINGTON, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. p. 337–387.
- Jensen HL. 1965. Nonsymbiotic Nitrogen Fixation. In: *Agronomy Monograph.* American Society of Agronomy.
- Jetten MSM, Niftrik L van, Strous M, Kartal B, Keltjens JT, Op den Camp HJM. 2009. Biochemistry and molecular biology of anammox bacteria. *Crit Rev Biochem Mol Biol.* 44:65–84.
- Jing J, Zhang F, Rengel Z, Shen J. 2012. Localized fertilization with P plus N elicits an ammonium-dependent enhancement of maize root growth and nutrient uptake. *Field Crops Res.* 133:176–185.
- Jones LHP. 1956. Interaction of Molybdenum and Iron in Soils. *Science.* 123:1116–1116.
- Jones LHP. 1957. The Solubility of Molybdenum in Simplified Systems and Aqueous Soil Suspensions. *J Soil Sci.* 8:313–327.
- K**abata-Pendias A, Pendias H. 2001. *Trace elements in soils and plants.* 3rd ed. Boca Raton, Fla: CRC Press.
- Kadlec RH, Reddy KR. 2001. Temperature effects in treatment wetlands. *Water Environ Res Res Publ Water Environ Fed.* 73:543–557.
- Kaiser W, Zech W. 1996. Nitrate, sulfate, and biphosphate retention in acid forest soils affected by natural dissolved organic carbon. *J Environ Qual.*
- Kamura T, Takai Y, Ishikawa K. 1963. Microbial reduction mechanism of ferric iron in paddy soils (Part I). *Soil Sci Plant Nutr.* 9:5–9.

- Kartal B, de Almeida NM, Maalcke WJ, Op den Camp HJM, Jetten MSM, Keltjens JT. 2013. How to make a living from anaerobic ammonium oxidation. *FEMS Microbiol Rev.* 37:428–461.
- Kartal B, Maalcke WJ, de Almeida NM, Cirpus I, Gloerich J, Geerts W, Op den Camp HJM, Harhangi HR, Janssen-Megens EM, Francoijs K-J, et al. 2011. Molecular mechanism of anaerobic ammonium oxidation. *Nature.* 479:127–130.
- Keren R, Bingham FT. 1985. Boron in Water, Soils, and Plants. In: Stewart BA, editor. *Advances in Soil Science.* New York, NY: Springer New York. (Advances in Soil Science). p. 229–276.
- Keren R, Gast RG, Bar-Yosef B. 1981. pH-Dependent Boron Adsorption by Na-Montmorillonite 1. *Soil Sci Soc Am J.* 45:45–48.
- Keren R, Talpaz H. 1984. Boron Adsorption by Montmorillonite as Affected by Particle Size. *Soil Sci Soc Am J.* 48:555.
- Kertesz MA, Mirleau P. 2004. The role of soil microbes in plant sulphur nutrition. *J Exp Bot.* 55:1939–1945.
- Khalil K. 2003. Emissions de N₂O par nitrification et dénitrification à l'échelle de la motte de sol: effet de la structure du sol, de l'aération et des activités microbiennes. [Paris VI]: Université Pierre et Marie Curie.
- Kirk G. 2004. *The Biogeochemistry of Submerged Soils.* 1st ed. Wiley.
- Koda E, Sieczka A, Osinski P. 2016. Ammonium Concentration and Migration in Groundwater in the Vicinity of Waste Management Site Located in the Neighborhood of Protected Areas of Warsaw, Poland. *Sustainability.* 8:1253.
- Kögel-Knabner I, Amelung W, Cao Z, Fiedler S, Frenzel P, Jahn R, Kalbitz K, Kölbl A, Schloter M. 2010. Biogeochemistry of paddy soils. *Geoderma.* 157:1–14.
- Kraft B, Strous M, Tegetmeyer HE. 2011. Microbial nitrate respiration – Genes, enzymes and environmental distribution. *J Biotechnol.* 155:104–117.
- Krauskopf KB. 1972. *Geochemistry of micronutrients.* Micronutr Agric.
- Kruse J, Abraham M, Amelung W, Baum C, Bol R, Kühn O, Lewandowski H, Niederberger J, Oelmann Y, Rieger C, et al. 2015. Innovative methods in soil phosphorus research: A review. *J Plant Nutr Soil Sci.* 178:43–88.
- L**adha JK, Dawe D, Pathak H, Padre AT, Yadav RL, Singh B, Singh Yadvinder, Singh Y, Singh P, Kundu AL, et al. 2003. How extensive are yield declines in long-term rice–wheat experiments in Asia? *Field Crops Res.* 81:159–180.
- Lam P, Kuypers MMM. 2011. Microbial Nitrogen Cycling Processes in Oxygen Minimum Zones. *Annu Rev Mar Sci.* 3:317–345.
- Lambers H, III FSC, Pons TL. 2008. *Plant Physiological Ecology.* 2nd ed. New York: Springer-Verlag.
- Larsen S. 1967. Isoionic exchange of phosphate in paddy soils. *Plant Soil.* 27:401–407.
- Larson KD (Univ of F, Graetz DA, Schaffer B. 1991. Flood-induced chemical transformations in calcareous agricultural soils of south Florida. *Soil Sci USA.*
- Lawrence WJC. 1956. *Soil sterilisation.* Soil Sterilisation.
- Lees K, Fitzsimons M, Snape J, Tappin A, Comber S. 2018. Soil sterilisation methods for use in OECD 106: How effective are they? *Chemosphere.* 209:61–67.
- Li C. 2007. Quantifying greenhouse gas emissions from soils: Scientific basis and modeling approach. *Soil Sci Plant Nutr.* 53:344–352.
- Li H, Han Y, Cai Z. 2003. Nitrogen mineralization in paddy soils of the Taihu Region of China under anaerobic conditions: dynamics and model fitting. *Geoderma.* 115:161–175.
- Li X, Zhang W, Liu T, Chen L, Chen P, Li F. 2016. Changes in the composition and diversity of microbial communities during anaerobic nitrate reduction and Fe(II) oxidation at circumneutral pH in paddy soil. *Soil Biol Biochem.* 94:70–79.
- Li Z, Velde B, Li D. 2003. LOSS OF K-BEARING CLAY MINERALS IN FLOOD-IRRIGATED, RICE-GROWING SOILS IN JIANGXI PROVINCE, CHINA. *Clays Clay Miner.* 51:75–82.
- Lide DR, editor. 2008. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data.* 89th ed. 2008-2009. Boca Raton, Fla.: CRC, Taylor & Francis.
- Liegel LH. 1983. Effect of dry-heat sterilization on chemical properties of Puerto Rican soils. *Commun Soil Sci Plant Anal.* 14:277–286.

- Lindsay WL. 1972a. Zinc in Soils and Plant Nutrition. In: Brady NC, editor. *Advances in Agronomy*. Vol. 24. Academic Press. p. 147–186.
- Lindsay WL. 1972b. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. *Micronutr Agric*.
- Lindsay WL. 1974. Role of chelation in micronutrient availability. *Proc Plant Root Env*.
- Lindsay WL. 1979. *Chemical equilibria in soils*. Wiley.
- Lindsay WL, Schwab AP. 1982. The chemistry of iron in soils and its availability to plants. *J Plant Nutr*. 5:821–840.
- Lissner J, Mendelssohn IA, Anastasiou CJ. 2003. A method for cultivating plants under controlled redox intensities in hydroponics. *Aquat Bot*. 76:93–108.
- Little IP, Kerridge PC. 1978. A laboratory assessment of the molybdenum status of nine queensland soils. *Soil Sci*. 125:102.
- Loneragan. 1981. *Copper in Soils and Plants*. Sydney ; New York: Academic Pr.
- Long AM. 2011. The importance of anammox and codenitrification in agricultural soil. :80.
- López-Bucio J, Cruz-Ramírez A, Herrera-Estrella L. 2003. The role of nutrient availability in regulating root architecture. *Curr Opin Plant Biol*. 6:280–287.
- Lovley DR, Phillips EJP. 1987. Competitive Mechanisms for Inhibition of Sulfate Reduction and Methane Production in the Zone of Ferric Iron Reduction in Sediments. *Appl Environ Microbiol*. 53:2636–2641.
- Lucena JJ. 2000. Effects of bicarbonate, nitrate and other environmental factors on iron deficiency chlorosis. A review. *J Plant Nutr*. 23:1591–1606.
- Lynch JM. 1982. Limits to Microbial Growth in Soil. *Microbiology*. 128:405–410.
- M**acías F, Arbestain MC. 2010. Soil carbon sequestration in a changing global environment. *Mitig Adapt Strateg Glob Change*. 15:511–529.
- Mahmood T, Mehnaz S, Fleischmann F, Ali R, Hashmi ZH, Iqbal Z. 2014. Soil sterilization effects on root growth and formation of rhizosheaths in wheat seedlings. *Pedobiologia*. 57:123–130.
- MAHROUS FN, MIKKELSEN DS, HAFEZ AA. 1983. Effect of soil salinity on the electro-chemical and chemical kinetics of some plant nutrients in submerged soils. *Plant Soil*. 75:455–472.
- Makher HNG. 2008. Sulphur mineralization during decomposition of organic matters in soil and its relationships with C and N dynamics.
- Marcato C-E, Pinelli E, Cecchi M, Winterton P, Guirese M. 2009. Bioavailability of Cu and Zn in raw and anaerobically digested pig slurry. *Ecotoxicol Environ Saf*. 72:1538–1544.
- Marchant HK, Lavik G, Holtappels M, Kuypers MMM. 2014. The Fate of Nitrate in Intertidal Permeable Sediments. *PLoS ONE*. 9.
- Marcus RA. 1964. Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory. *Annu Rev Phys Chem*. 15:155–196.
- Marschner B, Bredow A. 2002. Temperature effects on release and ecologically relevant properties of dissolved organic carbon in sterilised and biologically active soil samples. *Soil Biol Biochem*. 34:459–466.
- Marschner H. 1995. *Mineral Nutrition of Higher Plants - 2nd Edition*. 2nd Edition. Academic Press.
- Marschner H, Römheld V. 1994. Strategies of plants for acquisition of iron. :14.
- Mascagni HJ, Harrison SA, Padgett GB. 2008. Influence of Sulfur Fertility on Wheat Yield Performance on Alluvial and Upland Soils. *Commun Soil Sci Plant Anal*. 39:2133–2145.
- McKenzie N, Jacquier D, Isbell R, Brown K. 2004. *Australian Soils and Landscapes: an Illustrated Compendium*. Melbourne: CSIRO Pub.
- McLaren AD, Paul EA, Peterson GH. 1967. *Soil biochemistry*. Dekker.
- McLaren RG, Cameron KC. 1996. *Soil Science: Sustainable Production and Environmental Protection*. New Edition. Oxford, New York: Oxford University Press.
- Megonigal JP, Hines ME, Visscher PT. 2003. 8.08 - Anaerobic Metabolism: Linkages to Trace Gases and Aerobic Processes. In: Holland HD, Turekian KK, editors. *Treatise on Geochemistry*. Oxford: Pergamon. p. 317–424.
- Melero S, Vanderlinden K, Ruiz JC, Madejon E. 2008. Long-term effect on soil biochemical status of a Vertisol under conservation tillage system in semi-arid Mediterranean conditions. *Eur J Soil Biol*. 44:437–442.
- de Mello JWV, Barrón V, Torrent J. 1998. PHOSPHORUS AND IRON MOBILIZATION IN FLOODED SOILS FROM BRAZIL: *Soil Sci*. 163:122–132.

- Mengel K, Kirkby EA. 2001. Principles of Plant Nutrition. 5th ed. Springer Netherlands.
- Metson AJ, New Zealand, Department of Scientific and Industrial Research, New Zealand, Soil Bureau. 1956. Methods of chemical analysis for soil survey samples. Wellington, N.Z.: D.S.I.R.
- Millaleo R, Reyes- Diaz M, Ivanov AG, Mora ML, Alberdi M. 2010. Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms. *J Soil Sci Plant Nutr.* 10:470–481.
- Miomandre F, Sadki S, Audebert P, Méallet-Renault R. 2019. *Électrochimie : des concepts aux applications.* 4th ed.
- Mirleau-Thebaud V, Dayde J, Scheiner JD. 2016. The influence of soil compaction and conservation tillage on sunflower's (*Helianthus annuus* L.) below ground system. *Phyton Int J Exp Bot.* 86:53-67–67.
- Mitsch WJ, Gosselink JG. 2015. *Wetlands.* 5. ed. Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, Inc (Environmental/water supply).
- Morel C, Ziadi N, Messiga A, Bélanger G, Denoroy P, Jeangros B, Jouany C, Fardeau J-C, Mollier A, Parent L-E, et al. 2013. Modeling of phosphorus dynamics in contrasting agroecosystems using long-term field experiments. *Can J Soil Sci.* 94:377–387.
- Morgan J, Connolly E. 2013. Plant-soil interactions: nutrient uptake. *Nat Educ Knowl.* 4:2.
- Morrissey J, Guerinot ML. 2009. Iron Uptake and Transport in Plants: The Good, the Bad, and the Ionome. *Chem Rev.* 109:4553–4567.
- Mortenson LE. 1962. Inorganic Nitrogen Assimilation and Ammonia Incorporation. In: *The Bacteria.* New York and London: Academic Press. p. 735.
- Morton SC, Edwards M. 2005. Reduced Phosphorus Compounds in the Environment. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 35:333–364.
- Mortvedt JJ, Welch RM, Allaway WH, House WA, Kubota J. 1991. Geographic Distribution of Trace Element Problems. In: *SSSA Book Series.* Soil Science Society of America.
- Moser J-E. 2016. *Équilibres et réactivité chimiques.* Rolex Learning Center. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL).
- Müller I. 2007. *A history of thermodynamics: the doctrine of energy and entropy.* Berlin ; New York: Springer.
- Munroe J. 2016. *Manuel sur la fertilité du sol.* 3e édition. Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation et des Affaires rurales de l'Ontario.
- N**agarajah S, Neue HU, Alberto MCR. 1989. Effect of Sesbania, Azolla and rice straw incorporation on the kinetics of NH₄, K, Fe, Mn, Zn and P in some flooded rice soils. *Plant Soil.* 116:37–48.
- Narteh LT, Sahrawat KL. 1999. Influence of flooding on electrochemical and chemical properties of West African soils. *Geoderma.* 87:179–207.
- Nawaz MF, Bourrié G, Trolard F. 2013. Soil compaction impact and modelling. A review. *Agron Sustain Dev.* 33:291–309.
- Neumann G, Römheld V. 2007. The Release of Root Exudates as Affected by the Plant Physiological Status. In: Pinton R, Varanini Z, Nannipieri P, editors. *The Rhizosphere.* Vol. 20072634. CRC Press. p. 23–72.
- Norman AG, Peech M. 1965. Hydrogen-Ion Activity. In: *Agronomy Monograph.* American Society of Agronomy, Soil Science Society of America.
- Norvell WA. 1972. Equilibria of metal chelates in soil solution. *Micronutr Agric.*
- Norvell WA. 1991. Reactions of Metal Chelates in Soils and Nutrient Solutions. *Micronutr Agric.* sssabookseries:187–227.
- Norvell WA, Lindsay WL. 1982. Estimation of the Concentration of (Fe³⁺) and the (Fe³⁺)(OH⁻)₃ Ion Product from Equilibria of EDTA in Soil. *Soil Sci Soc Am J.* 46:NP.
- O**h N-H, Richter DD. 2004. Soil acidification induced by elevated atmospheric CO₂. *Glob Change Biol.* 10:1936–1946.
- Olsen SR (Sterling R. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. Washington, D.C. : U.S. Dept. of Agriculture.

Osakabe Y, Arinaga N, Umezawa T, Katsura S, Nagamachi K, Tanaka H, Ohiraki H, Yamada K, Seo S-U, Abo M, et al. 2013. Osmotic Stress Responses and Plant Growth Controlled by Potassium Transporters in Arabidopsis. *Plant Cell*. 25:609–624.

Page ER. 1962. Studies in soil and plant manganese. *Plant Soil*. 16:247–257.

Pan Y, Koopmans GF, Bonten LTC, Song J, Luo Y, Temminghoff EJM, Comans RNJ. 2014. Influence of pH on the redox chemistry of metal (hydr)oxides and organic matter in paddy soils. *J Soils Sediments*. 14:1713–1726.

Pandey R. 2015. Mineral Nutrition of Plants. In: Bahadur B, Venkat Rajam M, Sahijram L, Krishnamurthy KV, editors. *Plant Biology and Biotechnology*. New Delhi: Springer India. p. 499–538.

Parfitt RL. 1979. Anion Adsorption by Soils and Soil Materials. In: *Advances in Agronomy*. Vol. 30. Elsevier. p. 1–50.

Parker DR, Gardner EH. 1982. Factors affecting the mobility and plant availability of boron in some western Oregon soils. *J Soil Sci Soc Am USA*.

Pett-Ridge J, Firestone MK. 2005. Redox fluctuation structures microbial communities in a wet tropical soil. *Appl Environ Microbiol*. 71:6998–7007.

Pezeshki SR. 2001. Wetland plant responses to soil flooding. *Environ Exp Bot*. 46:299–312.

Pfannschmidt T. 2003. Chloroplast redox signals: how photosynthesis controls its own genes. *Trends Plant Sci*. 8:33–41.

Plassard C, Robin A, Le Cadre E, Marsden C, Trap J, Herrmann L, Waithaisong K, Lesueur D, Blanchart E, Chapuis-Lardy L, et al. 2015. Améliorer la biodisponibilité du phosphore : comment valoriser les compétences des plantes et les mécanismes biologiques du sol ? *Inn Ovations Agron.*:115–138.

Ponnamperuma FN. 1972. The Chemistry of Submerged Soils. In: Brady NC, editor. *Advances in Agronomy*. Vol. 24. Academic Press. p. 29–96.

Ponnamperuma FN, Tianco EM, Loy T. 1967. Redox equilibria in flooded soils: i. the iron hydroxide systems. *Soil Sci*. 103:374–382.

Porter GS, Bajita-Locke JB, Hue NV, Strand D. 2004. Manganese Solubility and Phytotoxicity Affected by Soil Moisture, Oxygen Levels, and Green Manure Additions. *Commun Soil Sci Plant Anal*. 35:99–116.

Poschenrieder C, Fernández JA, Rubio L, Pérez L, Terés J, Barceló J. 2018. Transport and Use of Bicarbonate in Plants: Current Knowledge and Challenges Ahead. *Int J Mol Sci*. 19.

Pourbaix M. 1966. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Oxford; New York: Pergamon Press.

Pourbaix MJN. 1945. Thermodynamique des solutions aqueuses diluées: Représentation graphique du rôle du pH et du potentiel. [Delft].

Prietzl J. 2001. Arylsulfatase activities in soils of the Black Forest/Germany—seasonal variation and effect of (NH₄)₂SO₄ fertilization. *Soil Biol Biochem*. 33:1317–1328.

Puigdomenech I. 2009. MEDUSA, a software for Chemical Equilibrium Diagrams. MEDUSA.

QingHua M, Xin W, HongBo L, HaiGang L, LingYun C, FuSuo Z, Rengel Z, JianBo S. 2014. Localized application of NH₄⁺-N plus P enhances zinc and iron accumulation in maize via modifying root traits and rhizosphere processes. *Field Crops Res*. 164:107–116.

Quantin C, Grunberger O, Suvannang N, Bourdon E. 2008. Land Management Effects on Biogeochemical Functioning of Salt-Affected Paddy Soils1 1Project supported by the French Ministry of Research under the ACI-FNS “ECCO-PNBC” project “Evaluation du rôle des paramètres environnementaux et des activités bactériennes dans la dynamique du fer et du manganèse dans la rhizosphère des plantes: application aux sols de rizières” and by the French Embassy in Bangkok. *Pedosphere*. 18:183–194.

Rabenhorst MC, Hively WD, James BR. 2009. Measurements of Soil Redox Potential. *Soil Sci Soc Am J*. 73:668–674.

Rabotnova IL, Schwartz W. 1962. The importance of physical-chemical factors (ph and rh₂) for the life activity of microorganisms. Berlin: VEB Gustav Fischer Verlag.

Rayment GE, Higginson FR. 1992. Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods. Port Melbourne : Inkata Press.

- Razavi Darbar S, Lakzian A. 2007. Evaluation of chemical and biological consequences of soil sterilization methods. *Casp J Environ Sci*.
- Reddy KR, DeLaune RD. 2008. Biogeochemistry of wetlands: science and applications. Boca Raton London New York: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Redon P-O, Bur T, Guiesse M, Probst J-L, Toiser A, Revel J-C, Jolivet C, Probst A. 2013. Modelling trace metal background to evaluate anthropogenic contamination in arable soils of south-western France. *Geoderma*. 206:112–122.
- Regent Instruments Inc. 1996. WinRHIZO, a complete plant root measurement and analysis systems for agricultural and forestry research. WinRHIZO.
- Rehm G, Rosen C, Schmitt M. 1994. Magnesium for Crop Production in Minnesota.
- Reimann J, Jetten MSM, Keltjens JT. 2015. Metal enzymes in “impossible” microorganisms catalyzing the anaerobic oxidation of ammonium and methane. *Met Ions Life Sci*. 15:257–313.
- Reisenauer HM, Tabikh AA, Stout PR. 1962. Molybdenum Reactions With Soils and the Hydrous Oxides of Iron, Aluminum, and Titanium 1. *Soil Sci Soc Am J*. 26:23–27.
- Reitemeier RF. 1951. Soil Potassium. In: Norman AG, editor. *Advances in Agronomy*. Vol. 3. Academic Press. p. 113–164.
- Renault P, Parry S, Sierra J, Bidel L. 1997. Les transferts de gaz dans les sol. *Courr Environ INRA*:18.
- Rengel Z. 2000. Manganese uptake and transport in plants. *Met Ions Biol Syst*. 37:57–87.
- Rengel Z. 2015. Availability of Mn, Zn and Fe in the rhizosphere. *J Soil Sci Plant Nutr*:0–0.
- Römheld V, Müller C, Marschner H. 1984. Localization and Capacity of Proton Pumps in Roots of Intact Sunflower Plants. *Plant Physiol*. 76:603–606.
- Roux-Michollet D, Czarnes S, Adam B, Berry D, Commeaux C, Guillaumaud N, Le Roux X, Clays-Josserand A. 2008. Effects of steam disinfection on community structure, abundance and activity of heterotrophic, denitrifying and nitrifying bacteria in an organic farming soil. *Soil Biol Biochem*. 40:1836–1845.
- Roy WR, Hassett JJ, Griffin RA. 1986. Competitive Coefficients for the Adsorption of Arsenate, Molybdate, and Phosphate Mixtures by Soils. *Soil Sci Soc Am J*. 50:1176.
- Rubio G, Faggioli V, Scheiner JD, Gutiérrez-Boem FH. 2012. Rhizosphere phosphorus depletion by three crops differing in their phosphorus critical levels. *J Plant Nutr Soil Sci*. 175:810–871.
- Rule JH, Graham ER. 1976. Soil Labile Pools of Manganese, Iron, and Zinc as Measured by Plant Uptake and DTPA Equilibrium. *Soil Sci Soc Am J*. 40:853.
- S**adana US, Chahal DS. 1995. Iron availability, electrochemical changes and nutrient content of rice as influenced by green manuring in a submerged soil. In: Abadía J, editor. *Iron Nutrition in Soils and Plants: Proceedings of the Seventh International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants, June 27–July 2, 1993, Zaragoza, Spain*. Dordrecht: Springer Netherlands. (Developments in Plant and Soil Sciences). p. 105–109.
- Safari Sinangani AA, Sedri S. 2011. EFFECTS OF STERILIZATION AND TEMPERATURE ON THE DECREASE KINETIC OF PHOSPHORUS BIOAVAILABILITY IN TWO DIFFERENT SOIL TYPES. *J Soil Sci Plant Nutr*. 11:109–122.
- Sahrawat KL. 2012. Soil fertility in flooded and non-flooded irrigated rice systems. *Arch Agron Soil Sci*. 58:423–436.
- Saleh J, Najafi N, Oustan S, Aliasgharzad N, Ghassemi-Golezani K. 2013. Changes in Extractable Si, Fe, and Mn as Affected by Silicon, Salinity, and Waterlogging in a Sandy Loam Soil. *Commun Soil Sci Plant Anal*. 44:1588–1598.
- Salonius PO, Robinson JB, Chase FE. 1967. A comparison of autoclaved and gamma-irradiated soils as media for microbial colonization experiments. *Plant Soil*. 27:239–248.
- Saquet A. 1999. Apport des microélectrodes pour le dosage du chlore par méthode amperométrique : étude de la réduction de l'acide hypochloreux en milieu aqueux peu conducteur. [Toulouse]: Laboratoire de Génie Chimique, Université Paul Sabatier.
- Sarkar AN, Wynjones RG. 1982. Effect of rhizosphere pH on the availability and uptake of Fe, Mn and Zn. *Plant Soil*. 66:361–372.
- Scheibe R, Backhausen JE, Emmerlich V, Holtgreffe S. 2005. Strategies to maintain redox homeostasis during photosynthesis under changing conditions. *J Exp Bot*. 56:1481–1489.

- Scheiner JD. 2005. Spéciation du Carbone, de l'Azote et du Phosphore de différentes boues de stations d'épuration au cours de leurs incubations contrôlées dans deux types de sol.
- Scheiner JD, Gutierrez-Boem FH, Lavado RS. 2000. Root growth and phosphorus uptake in wide- and narrow-row soybeans. *J Plant Nutr*. 23:1241–1249.
- Scherer HW. 2009. Sulfur in soils. *J Plant Nutr Soil Sci*. 172:326–335.
- Schneiter AA, Miller JF. 1981. Description of Sunflower Growth Stages 1. *Crop Sci*. 21:901–903.
- Schofield RK, Taylor AW. 1955. The Measurement of Soil pH. *Soil Sci Soc Am J*. 19:164–167.
- Schonhof I, Blankenburg D, Müller S, Krumbein A. 2007. Sulfur and nitrogen supply influence growth, product appearance, and glucosinolate concentration of broccoli. *J Plant Nutr Soil Sci*. 170:65–72.
- Schvartz C, Decroux J, Muller J-C. 2005. Guide de la fertilisation raisonnée: grandes cultures et prairies. France Agricole Editions.
- Scott NM. 1981. Evaluation of sulphate status of soils by plant and soil tests. *J Sci Food Agric*. 32:193–199.
- Scott NM, Anderson G. 1976. Organic sulphur fractions in scottish soils. *J Sci Food Agric*. 27:358–366.
- Serrasolsas I, Khanna PartapK. 1995. Changes in heated and autoclaved forest soils of S.E. Australia. I. Carbon and nitrogen. *Biogeochemistry*. 29.
- Sertsu SM, Sánchez PA. 1978. Effects of Heating on Some Changes in Soil Properties in Relation to an Ethiopian Land Management Practice1. *Soil Sci Soc Am J*. 42:940.
- Shao G, Cheng X, Liu N, Zhang Z. 2016. Effect of drought pretreatment before anthesis and post-anthesis waterlogging on water relation, photosynthesis, and growth of tomatoes. *Arch Agron Soil Sci*. 62:935-946.
- Sharpley A, Moyer B. 2000. Phosphorus Forms in Manure and Compost and Their Release during Simulated Rainfall. *J Environ Qual*. 29:1462–1469.
- Shenker M, Seitelbach S, Brand S, Haim A, Litaor MI. 2005. Redox reactions and phosphorus release in re-flooded soils of an altered wetland. *Eur J Soil Sci*. 56:515–525.
- Shorrocks VM. 1983. Boron deficiency -- its prevention and cure. *Boron Defic -- Its Prev Cure*.
- Sillanpää M. 1972. Trace Elements in Soils and Agriculture. Food & Agriculture Org.
- Sillén LG, Martell AE, Bjerrum J. 1964. Stability constants of metal-ion complexes. London: Chemical Society.
- Silver WL, Herman DJ, Firestone MK. 2001. Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium in Upland Tropical Forest Soils. *Ecology*. 82:2410–2416.
- Sims JR, Bingham FT. 1968. Retention of Boron by Layer Silicates, Sesquioxides, and Soil Materials: II. Sesquioxides 1. *Soil Sci Soc Am J*. 32:364–369.
- Singer PC, Stumm W. 1970. Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step. *Science*. 167:1121–1123.
- Sinica I of SS Academia. 2012. Proceedings of Symposium on Paddy Soils. Springer Science & Business Media.
- Skerman VBD, Carey BJ, MacRae IC. 1958. The Influence of Oxygen on the Reduction of Nitrite by Washed Suspensions of Adapted Cells of *Achromobacter Liquefaciens*. *Can J Microbiol*. 4:243–256.
- Smith LG, Williams AG, Pearce BD. 2015. The energy efficiency of organic agriculture: A review. *Renew Agric Food Syst*. 30:280–301.
- Sokolova TA, Alekseeva SA. 2008. Adsorption of sulfate ions by soils (A Review). *Eurasian Soil Sci*. 41:140–148.
- Solomon D, Lehmann J, Tekalign M, Fritzsche F, Zech W. 2001. Sulfur fractions in particle-size separates of the sub-humid Ethiopian highlands as influenced by land use changes. *Geoderma*. 102:41–59.
- Sparacino-Watkins C, Stolz JF, Basu P. 2014. Nitrate and periplasmic nitrate reductases. *Chem Soc Rev*. 43:676–706.
- Sparks DL. 2001. Dynamics of K in Soils and Their Role in Management of K Nutrition. :24.
- Sparks DL. 2003. Environmental soil chemistry. 2nd ed. Amsterdam: Academic Press.
- Sparks DL. 2011. Advances in Agronomy. United States: Elsevier Science.
- Sparks DL, Huang PM. 1985. Physical Chemistry of Soil Potassium. *Potassium Agric*. accesspublicati:201–276.
- Sposito G. 2008. The chemistry of soils. 2nd ed. Oxford ; New York: Oxford University Press.
- Srivastava PC, Gupta US. 1996. Trace Elements in Crop Production. Lebanon, NH: Science Publishers,U.S.
- Steffen W, Richardson K, Rockstrom J, Cornell SE, Fetzer I, Bennett EM, Biggs R, Carpenter SR, de Vries W, de Wit CA, et al. 2015. Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science*. 347:1259855–1259855.
- Stevenson FJ, Ardakani MS. 1972. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. *Micronutr Agric*.

- Stevenson FJ, Nommik H, Vahtras K. 1982. Retention and Fixation of Ammonium and Ammonia in Soils. In: *Agronomy Monograph*. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America.
- Street C, Wc L. 2010. OSPAR's vision is of a clean, healthy and biologically diverse North-East Atlantic used sustainably. :84.
- Strous M, Fuerst JA, Kramer EHM, Logemann S, Muyzer G, Pas-Schoonen KT van de, Webb R, Kuenen JG, Jetten MSM. 1999. Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature*. 400:446.
- Stumm W, Morgan JJ. 1996. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd ed. New York: Wiley (Environmental science and technology).
- Sumner ME. 1999. *Handbook of Soil Science*. CRC Press.
- Suresh S. 2005. Characteristics of soils prone to iron toxicity and management-A review. *Agric Rev-Agric Res Commun Cent INDIA*. 26:50.

- T**abatabai MA. 1999. Sulfur oxidation and reduction in soils. In: Mickelson SH, editor. *Methods of soil analysis*. Part 2: Microbiological and biochemical properties. Soil Science Society of America. Madison, Wis., USA: Soil Science Society of America. (Soil Science Society of America book series). p. 1067–1078.
- Tabatabai MA, Bohn HL, Barrow NJ, Rajan SSS, Parfitt RL. 1986. Reactions of Inorganic Sulfur in Soils. In: *Agronomy Monograph*. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, S. S. Soc. of Am.
- Tan KH. 2005. *Soil Sampling, Preparation, and Analysis*, Second Edition. CRC Press.
- Tang C, Raphael C, Rengel Z, Bowden JW. 2000. Understanding subsoil acidification: effect of nitrogen transformation and nitrate leaching. *Aust J Soil Res*. 38:837–849.
- Tang C, Rengel Z. 2003. Role of Plant Cation/Anion Uptake Ratio in Soil Acidification. In: Rengel Z, editor. *Handbook of Soil Acidity*. CRC Press.
- Teasdale PR, Minett AI, Dixon K, Lewis TW, Batley GE. 1998. Practical improvements for redox potential (EH) measurements and the application of a multiple-electrode redox probe (MERP) for characterising sediment in situ. *Anal Chim Acta*. 367:201–213.
- Thomas CR, Miao S, Sindhoj E. 2009. Environmental factors affecting temporal and spatial patterns of soil redox potential in Florida Everglades wetlands. *Wetlands*. 29:1133–1145.
- Tischner R, Kaiser W. 2007. Chapter 18 - Nitrate Assimilation in Plants. In: Bothe H, Ferguson SJ, Newton WE, editors. *Biology of the Nitrogen Cycle*. Amsterdam: Elsevier. p. 283–301.
- Tisdale SL, Nelson WL, Beaton JD, Havlin JL. 1993. *Soil Fertility and Fertilizers*. 5th edition. Upper Saddle River, N.J: Macmillan Coll Div.
- Trémillon B. 1993. *Électrochimie analytique et réactions en solution*. Manuel d'enseignement, niveau 2e et 3e cycles et formation d'ingénieurs Tome 2, Tome 2,. Paris; Milan; Barcelone: Masson.
- Trevors JT. 1996. Sterilization and inhibition of microbial activity in soil. *J Microbiol Methods*. 26:53–59.
- Troeh FR. 2005. *Soils and Soil Fertility*. 6 edition. Ames: Wiley-Blackwell.
- Trolard F, Abdelmoula M, Bourrié G, Humbert B, Genin J. 1996. Evidence of the occurrence of a "Green Rusts" component in hydromorphic soils. Proposition of the existence of a new mineral: "Fougerite". *Comptes Rendus Acad Sci Ser II Fasc -Sci Terre Planetes*. 323:1015–1022.
- Truphème-Maisonave V. 2000. *Caractérisation des éléments traces métalliques dans les amendements et dans les complexes amendements-sols et étude des transferts* [Thèse de doctorat]. [Toulouse, France]: Institut national polytechnique.

- U**nger IM, Motavalli PP, Muzika R-M. 2009. Changes in soil chemical properties with flooding: A field laboratory approach. *Agric Ecosyst Environ*. 131:105–110.

- V**anLoon GW, Duffy SJ. 2017. *Environmental Chemistry: A Global Perspective*. Oxford University Press.
- Vartapetian BB, Jackson MB. 1997. Plant Adaptations to Anaerobic Stress. *Ann Bot*. 79.
- Vizier J-F. 2008. Eléments pour l'établissement d'un référentiel pour les solums hydromorphes. In: Baize D, Girard M-C, editors. *Référentiel Pédologique*, annexe. p. 356–369.

Volk NJ. 1939. effect of oxidation-reduction potential on plant growth. *J Am Soc Agron*.

Wahid PA, Kamalam NV. 1993. Reductive dissolution of crystalline and amorphous Fe(III) oxides by microorganisms in submerged soil. *Biol Fertil Soils*. 15:144–148.

Waldren S, Davies MS, Etherington JR. 1987. Comparative studies of plant growth and distribution in relation to waterlogging. *New Phytol*. 105:551–562.

Walker EL, Connolly EL. 2008. Time to pump iron: iron-deficiency-signaling mechanisms of higher plants. *Curr Opin Plant Biol*. 11:530–535.

Walker K, Dawson C. 2002. Sulphur fertiliser recommendations in Europe. Proceedings N° 504, International Fertiliser Society. York. UK.

Wang X-C, Lu Q. 2006. Effect of Waterlogged and Aerobic Incubation on Enzyme Activities in Paddy Soil 1 Project supported by the National Basic Research Program of China (No. G1999011808) and the National Natural Science Foundation of China (No. 40371066). *Pedosphere*. 16:532–539.

Wang Y, Chen X, Whalen JK, Cao Y, Quan Z, Lu C, Shi Y. 2015. Kinetics of inorganic and organic phosphorus release influenced by low molecular weight organic acids in calcareous, neutral and acidic soils. *J Plant Nutr Soil Sci*. 178:555–566.

Waring SA, Bremner JM. 1964. Ammonium Production in Soil under Waterlogged Conditions as an Index of Nitrogen Availability. *Nature*. 201:951.

Wear JL, Patterson RM. 1962. Effect of Soil pH and Texture on the Availability of Water-Soluble Boron in the Soil 1. *Soil Sci Soc Am J*. 26:344–346.

Westcott CC. 1978. Ph Measurements. Academic Press.

White AF, Brantley SL. 2018. Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.

Whitfield M. 1974. Thermodynamic limitations on the use of the platinum electrode in Eh measurements. *Limnol Oceanogr*. 19:857–865.

Williams EJ, Hutchinson GL, Fehsenfeld FC. 1992. NO_x And N₂O Emissions From Soil. *Glob Biogeochem Cycles*. 6:351–388.

Williams-Linera G, Ewel JJ. 1984. Effect of autoclave sterilization of a tropical andept on seed germination and seedling growth. *Plant Soil*. 82:263–268.

de Wit CT, Huisman H, Rabbinge R. 1987. Agriculture and its environment: Are there other ways? *Agric Syst*. 23:211–236.

Wójcik P. 2000. Behavior of soil boron and boron uptake by M.26 apple rootstock as affected by application of different forms and nitrogen rates. *J Plant Nutr*. 23:1227–1239.

Wolfram Research Inc. Wolfram Alpha. Mathematica.

Yang Z, Singh BR, Hansen S, Hu Z, Riley H. 2007. Aggregate Associated Sulfur Fractions in Long-Term (>80 Years) Fertilized Soils. *Soil Sci Soc Am J*.

Yao H, Conrad R, Wassmann R, Neue HU. 1999. Effect of soil characteristics on sequential reduction and methane production in sixteen rice paddy soils. *Biogeochemistry*. 47:269–295.

Youngblut M, Pauly DJ, Stein N, Walters D, Conrad JA, Moran GR, Bennett B, Pacheco AA. 2014. Shewanella oneidensis Cytochrome c Nitrite Reductase (ccNiR) Does Not Disproportionate Hydroxylamine to Ammonia and Nitrite, Despite a Strongly Favorable Driving Force. *Biochemistry*. 53:2136–2144.

Zamani J, Hajabbasi MA, Alaie E. 2015. The Effect of Steam Sterilization of a Petroleum-Contaminated Soil on PAH Concentration and Maize (*Zea mays* L.) Growth. :12.

Zausig J, Stepniewski W, Horn R. 1993. Oxygen Concentration and Redox Potential Gradients in Unsaturated Model Soil Aggregates. *Soil Sci Soc Am J*. 57:908.

Zhang H, Young SD. 2005. Characterizing the availability of metals in contaminated soils. II. *Soil Use Manag*. 21:459–467.

ZoBell CE. 1946. Studies on Redox Potential of Marine Sediments. *Bull Am Assoc Pet Geol*. 30:477–513.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Article Scientifique : Cottes et al. (2019)	296
ANNEXE 2 : Quelques couples rédox	312
ANNEXE 3 : Les Réactions d'équilibre des minéraux et complexes de fer à 25°C (Lindsay 1979)	314
ANNEXE 4 : Mesure d'une différence de potentiel	315
ANNEXE 5 : Conductivités molaires ioniques et conversion d'unités	317
ANNEXE 6 : Résultats d'analyses HPLC, ICP et de COD des solutions de sol.....	318
ANNEXE 7 : Détermination du tassement et du taux d'humidité du sols des pots de la campagne	321
ANNEXE 8 : Résultats d'analyses de stabilité structurale Le BISSONNAIS	326

ANNEXE 1

Article Scientifique : Cottes et al. (2019) « Effects of soil redox potential (Eh) and pH on growth of sunflower and wheat »

(Effet du potentiel redox (Eh) du sol et du pH sur la croissance du blé et du tournesol - FR)

Journal : Archives of Agronomy and Soil Science (Taylor & Francis)

Auteurs :

Cottes, Jérémy^{a,b,c*}, Saquet, Alix^b, Scheiner, Javier^{a,d}, Husson, Olivier^{e,f}, Palayret, Ludovic^b, Beghin, Robin^d, Allen, Deonie^a, Cabanes, Cédric^c and Guiresse, Maritxu^a

^aEcoLab, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France; ^bLCC-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France; ^cSociété Agronutrition, Parc Activestre, 3 avenue de l'Orchidée, 31390 Carbonne, France; ^dEl Purpan, INPT, Toulouse, France; ^eCIRAD, UPR AIDA, F-34398 Montpellier, France; ^fAIDA, Univ. Montpellier, CIRAD, Montpellier, France.

Résumé : (FR)

Le potentiel redox (Eh) et le pH du sol sont des paramètres fondamentaux pour la croissance des plantes. Mesurer le Eh du sol est essentiel mais complexe en raison du manque de fiabilité de la mesure résultant de la variabilité temporelle élevée et de complications météorologiques. Ce document propose des avancées pratiques pour mesurer le Eh dans les sols aérobies en utilisant des électrodes combinées (amélioration de la méthodologie du nettoyage des électrodes, optimisation de la durée de mesure, mise au point d'un protocole de validation des données et suppression des points aberrants). L'étude du Eh et du pH du sol, avec la présence de tournesol et de blé, en pot, a mis en évidence la relation entre le Eh_{cumul} (Eh associé à une dimension temporelle) et la part de la porosité accessible à l'air (AFPS). Lorsque le sol est réduit, le tournesol réagit positivement à une meilleure aération. Il existe de fortes corrélations entre la durée de chaque plage du Eh du sol et la croissance du tournesol. L'étude de la croissance du tournesol dans le sol révèle un impact extrêmement néfaste de valeurs Eh trop élevées et / ou trop basses.

Remerciements :

Cette étude a été financée par l'ANRT (Association nationale de la recherche et de la technologie) et la société Agronutrition. Nous remercions Xavier Hieu, Amélie Cataneo et Angèle Du Cheyron, stagiaires, pour leur participation à la réalisation des mesures, Christophe Laplanche, enseignant chercheur à EcoLab, pour ses conseils en analyse de données, Virginie Payre-Suc et Frédéric Julien, les techniciens de recherche d'EcoLab ainsi que la plate-forme d'analyses physico-chimiques (PAPC) d'EcoLab, pour leur aide dans l'analyse des échantillons.



Effects of soil redox potential (Eh) and pH on growth of sunflower and wheat

Jérémy Cottés^{a,b,c}, Alix Saquet^b, Ludovic Palayret^b, Olivier Husson^{d,e}, Robin Beghin^f,
Deonie Allen^a, Javier Scheiner^{id a,f}, Cédric Cabanes^c and Maritxu Guisresse^a

^aEcoLab, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France; ^bLCC-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France; ^cSociété Agronutrition, Parc Activestre, Carbonne, France; ^dCIRAD, UPR AIDA, Montpellier, France; ^eAIDA, Univ. Montpellier, CIRAD, Montpellier, France; ^fEl Purpan, INPT, Toulouse, France

ABSTRACT

Soil redox potential (Eh) and pH are fundamental parameters for plants growth. Measuring soil Eh is essential but complex due to the lack of measurement reliability resulting from high temporal variability and metrological challenges. This paper proposes practical advancements for measuring Eh in aerobic soils using combined electrodes (improvements in methodology specific to cleaning electrodes, measurement time, cleaning the dataset). The study of soil Eh and pH on sunflower and wheat in pot experiments has highlighted the relationship between Eh_{cumul} (Eh associated with a dimension of time) and the portion of porosity that is accessible to air. For reduced soil conditions, sunflower positively reacts to better aeration. Strong correlations exist between the duration of each potential range and the growth of sunflower. The study of sunflower growth in soil reveals extremely harmful impact resulting from too high and/or too low Eh values.

ARTICLE HISTORY

Received 23 October 2018
Accepted 19 May 2019

KEYWORDS


Electrodes cleaning process; combined electrode; sunflower; wheat; cumulative soil redox potential (Eh)

Introduction

Soil Eh and pH are essential parameters determining the solubilisation of soil nutrients and contaminants (Pourbaix 1966; Bourrié et al. 1999; Yamaguchi et al. 2011). Plants grow within a specific Eh/pH range (Dietz 2003; Hinsinger et al. 2009); optimum soil pH for crops have been identified between 6 and 7 (Sparks 2003). Similarly, Husson (2013) proposed a favourable soil Eh for plant growth in the range of +350 to +500 mV vs SHE, with an optimal range between +400 and +450 mV vs SHE. Soil Eh impact on plant growth has been extensively studied in anaerobic wetlands conditions (Kögel-Knabner et al. 2010; Mitsch and Gosselink 2015; Shao et al. 2016). Very few plants, and fewer crops, are able to sustain anaerobic conditions (< 350 mV vs SHE) for long periods of time (several weeks) (Pezeshki 2001; Dwire et al. 2006).

Sunflower (*Helianthus annuus* L.) and wheat (*Triticum durum* L.) are two major upland crops in temperate climate regions, grown for a large part in shallow, non-irrigated soils (Andrianasolo et al. 2014). In many cases these fields can rapidly shift from strongly aerobic conditions in dry periods, to strongly anaerobic conditions in wet periods, therefore facing significant variations in soil redox (Eh) and hydrogen potential (pH) conditions. The subject of sunflower and wheat yield in waterlogged conditions has been previously considered (Vartapetian and Jackson 1997; Hossain and Uddin 2011), but prior research has been limited to simply quantifying the amount of water and time plants spend in this excess water state (relative to plant growth) regardless of the soil redox state.

CONTACT Jérémy Cottés  jeremy.cottes@gmail.com  Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (EcoLab), Avenue de l'Agrobiopole, 31326 Castanet Tolosan, France

 Supplemental data for this article can be accessed [here](#).

© 2019 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

Measuring soil Eh, in addition to soil pH, is, therefore, a major issue of underanalysed importance. However, many authors have reported that soil Eh measurements are complex and not always reliable (Teasdale et al. 1998). Indeed, the assessment of soil Eh raises several questions. The first concerns the instrumentation. Like pH measurement, the oxidising or reducing potential (ORP) measurement of a sample consists of measuring the difference in potential between a working electrode and a reference electrode while both electrodes are immersed in the soil. The typical accuracy of an ORP measurement is ± 5 mV. For Eh, as for pH measurement, measuring and reference electrodes can be combined into one single electrode. In such cases, the reference electrode concentrically surrounds the measuring electrode. Such combined electrodes are increasingly used because of the advantages over non-combined electrodes (Westcott 1978): a combined electrode is easier to handle than two separated electrodes. It provides simplicity and ability to measure small volume samples. Since the reference and measuring electrodes used are always the same, there is less variability in the measurement that is due to electrode material inconsistency. The fixed position between the working and reference electrode significantly limits any measurement error corresponding to the variability in position (distance) between the two electrodes. In addition, the proximity of the reference junction (frits) to the metal wire is an advantage in solutions with high resistivity. However, combined electrodes also present disadvantages compared to non-combined electrodes (Westcott 1978). Husson et al. (2016) observed that the platinum ring is not always accessible for cleaning. Furthermore, some combined electrodes seem more sensitive to electromagnetic fields than separated electrode systems.

Another issue raised by the assessment of soil redox potential relates to the spatial and temporal variability of soil Eh (Eshel and Banin 2002). In recent works, Husson et al. (2016) provided practical improvements in Eh measurement. They found using separated electrodes, in dried, sieved and then rewetted soils and under controlled conditions was effective in controlling soil Eh spatial and temporal variability. This method could be used to show the impact of different cropping systems on soil Eh and pH (Husson et al. 2018). However, the monitoring method is complicated to set up, its preparation requires time, and the measurement precision is very sensitive, especially to soil drying conditions.

A methodology for simple, precise and replicable measurement of soil Eh in actual field conditions is still urgently needed to optimise the balance between ease of use and accuracy of the measurement. Therefore, the objectives of the present study were fourfold:

- (1) Development of an easy-to-use protocol for accurate and reliable measurements, derived from the work of Husson et al. (2016) and focused on the use of combined electrodes;
- (2) Validation of equipment and procedures for replicable and accurate measurement of soil Eh and pH over long periods of time;
- (3) Assessment of the impact of soil humidity on soil Eh and pH;
- (4) Assessment of the impact of soil Eh and pH on wheat and sunflower growth.

Practical improvements for measuring Eh and pH in aerobic soils with a combined electrode are first presented: selection of a set of equipment and development of procedures for soil Eh and pH measurements (electrode cleaning, measurement duration, dataset cleaning). The assessment of the replicability of the soil Eh measurement with the improved method is then presented. Finally, the results of pot experiments are provided, where soil Eh and pH were measured and plant growth assessed for two contrasting water regimes (sunflower and wheat).

Materials and methods

pH and Eh electrodes

All pH and Eh measurements were carried out with a Consort C3040 laboratory multi-parameter meter (with a 10^{12} Ohm input resistance) plugged into a 12-V battery. Combined Eh electrodes used for this study were CONSORT SO50X (Platinum ring with an Ag/AgCl reference electrode) and

combined pH electrodes RADIOMETER ANALYTICAL PHC2051 (pH electrode with a glass body and a special thick glass membrane for measurement in soil, Red-Rod reference system). Thanks to their low drift over time, electrodes were calibrated only after every 40 measurements, with a freshly prepared Zobell solution (ZoBell 1946) for Eh electrodes and certified pH 4, 7 and 10 Buffer Standards (Fisherbrand) for pH electrodes.

Treatments and experimental design

The study comprised a series of preliminary experiments to adjust the protocols for measurement, followed by the main experiment:

- (1) A first preliminary experiment was designed to test the impact of the pH and Eh electrodes on the measured sample and quantify the release of KCl of each electrode. Eh and pH electrodes were placed separately in a soil suspension (100 g of soil in 250 g of distilled water) within a conductivity cell (RADIOMETER ANALYTICAL CDC745-9). They were left in the soil suspension for 120 min. Conductivity was recorded continuously during this time.
- (2) A second preliminary experiment was conducted to adjust the protocols for Eh measurements, regularly checking the cleaning of electrodes. Soil was placed (1000 g dry weight) in 1-L pots in a climate-controlled growth chamber at 20 °C with a mass soil moisture set to 20%. Ten consecutive soil Eh measurements were made with three similar Eh electrodes. Each measurement was carried out over a period of 20 min. Electrodes were then polished with P4000 silicon carbide abrasive paper and rinsed with distilled water. In the second series of measurements, 3 identical electrodes were used to take 10 consecutive Eh measurements of the same soil but without using cleaning protocol at the end. After each series of measurements, the electrodes were placed in a 10^{-3} M KCl solution, and the Eh value was monitored at 0 and 15 min.
- (3) A third preliminary experiment was set up to determine the optimal waiting time for Eh and pH measurement after insertion of the electrode into the soil. In this experiment, the soil was sterilised by autoclave according to the protocol described by Williams-Linera and Ewel (1984) and then placed (1000 g dry weight) in 1-L pots in a climate-controlled growth chamber at 20 °C with a mass soil moisture set to 20% corresponding to wet soil. These conditions of sterilised soil with high water content were expected to generate highly variable and unstable soil Eh, and a long time for stabilisation of the Eh value (Fiedler et al. 2007; Thomas et al. 2009). The experiment was repeated with an unsterilised soil. The objective of this experiment was to determine the minimum time from which the electrodes could be considered in a steady state. This time must be long enough for the electrode to be stabilised but as short as possible so that the electrode releases as little KCl and has the least impact on the soil. For each measurement, the electrodes were left planted into the soil for a period of 120 min, and the Eh and pH values were automatically recorded every minute (i.e. 120 Eh or pH values per test). The experiment was repeated 14 times with three replicates, providing 42 record series comprised of 120 soil Eh measurements. For each series, the 120 Eh records were plotted vs time. Each curve, corresponding to a single Eh measurement series, was analysed to determine the optimum duration of measurement (the preferential waiting time prior to measurement recording). In total 18,240 individual Eh records were collected and analysed.
- (4) The main experiment, involving crops, was conducted to assess the impact of soil Eh and pH on sunflower (NK KONDI, Syngenta) and wheat (MIRADOUX, Arvalis) growth, for two contrasting water conditions. Unsterilised soil (1000 g dry weight) was placed in 30 pots of 1 L in size. The pots were then placed in a climate-controlled growth chamber at 20 °C. The controlled climate was selected to mimic a temperate climate. Two soil moisture levels were prepared: soil moisture content at 10% by mass simulated the dry summer conditions; and soil moisture condition of 20% by mass simulated the wet winter conditions. Sunflower and wheat seeds were sown in the pots (one plant per pot) at a depth of 2 cm. A total of six treatments were

prepared combining three cultivated crop scenarios (wheat, sunflower, none) and two soil moisture levels (10% and 20%): *W0* (wet soil without plant), *D0* (dry soil without plant), *WH* (wet soil with sunflower), *DH* (dry soil with sunflower), *WT* (wet soil with wheat), *DT* (dry soil with wheat). Each treatment was conducted with 5 replicates (total of 30 pots). All the pots were watered daily. Pots were arranged in batches (blocks), each batch containing 1 replicate of each treatment. Within each batch, all pots were randomly distributed (randomised block design). Over 70 d, Eh and pH were measured in sunflower and wheat growth under laboratory conditions. The height of the aerial part of the sunflowers and wheat was measured daily during all the experiment. At harvest, after 70 d of growing, the aerial parts of each pots were cut and placed in an oven at 65 °C for 72 h and dry weight was measured. The roots were washed and sieved on a 2 mm grid. Each root system was then oven dried at 65 °C for 72 h for biomass estimation. The total dry matter was calculated as the sum of the heads, leaves, stems and roots dry weight.

Soil experimental conditions

Soil was collected at the Poucharramet farm (43°48 N 1°10 E), 35 km South-West of Toulouse (France), from agricultural land (Gavalda et al. 2005) 200 m above sea level in an oceanic climate. The reference soil used for this study was a Luvisol topsoil widely developed in the Southwest of France (IUSS Working Group WRB 2015). The surface horizon was depleted of clay (12.2% clay content), thus rich in loam (51.2% particles from 2 to 50 µm diameter) and sand (36.6%). It was an acidic soil ($\text{pH}_{\text{water}} = 6.35$) with a low soil organic matter content (1.97% dry weight) and a low cationic exchange capacity ($6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ soil). For this study, the soil was passed through a 5-mm sieve and homogenised with a concrete mixer. It was not dried to retain the samples field characteristics and cause as little change as possible during experiment preparation. Soil was kept in a refrigerator (+5 °C) until the preparation of the pots.

Eh and pH measurements

In order to overcome the effect of heterogeneity of the environment put forward by Husson et al. (2016), soil Eh and pH measurements were conducted intermittently, at specified and regular intervals and in the same measurements site (location) in each pot (called wells). For each pot, a 6-cm-deep 'measuring well' was made at the beginning of the experiment. During measurements, electrodes were located in the well, in contact with the soil. As determined by the third preliminary experiment, Eh measurement was carried out 20 min after Eh electrode immersion, and pH measurement was carried out 10 min after pH electrode immersion. During this waiting period, an automatic reading of the pH and Eh values was also done every 1 min via the multi-meter recorder to follow the stabilisation trend of the measurements. Between two measurements sets, a plastic plug was placed into the well to minimise the incursion of oxygen in the measurement zone, in order to limit soil disturbance surrounding the Eh electrode-monitoring location. Over time and increasing usage, the depth of electrode insertion deepened in the well. When the well reached 10 cm deep, it was closed and a new well was created. The change of well was made on average every 20 d.

Each pH and Eh electrodes were used to take up to five measurements per day. After every 5th measurements, Eh electrodes were checked and cleaned, following several steps. First, a visual assessment of the electrode was completed, checking the integrity of the membrane as well as the platinum wire. If any of the elements were defective, the electrode was immediately replaced; if the electrode was in good condition, the cleaning procedure was carried out. The electrode was rinsed with distilled water. P4000 silicon carbide abrasive paper was used to polish Pt ring, ensuring that the entire surface was clean. The value of the redox potential in a solution of KCl (10^{-3} M) was then checked. The redox electrode was only usable if the measurement was equal to 650 ± 10 mV vs SHE and stabilises within 5 min. After every 40 measurements, the Eh electrodes were cleaned in

a solution of 0.1 M HCl stirred for 30 min. For the pH electrodes, cleaning every 40 measurements in a solution of 0.1 M HCl, was carried out. During this cleaning period, the state of the electrode was also visually inspected, in particular, the state of the porous frit and the glass bulb.

Water-field pore space

Oxygen diffusion is slower in water than in air. Considering that only the fraction of the soil pores may be empty of water, and therefore provide oxygen into the soil, water-filled pore space (WFPS) and air-filled pore space (AFPS) (with $AFPS = 1 - WFPS$) could be relevant to explain the evolution of soil redox conditions. The WFPS was calculated according to Equation 1 (Franzluebbers 1999):

$$WFPS = \frac{(SWC \times BD)}{1 - \left(\frac{BD}{PD}\right)} \quad (1)$$

Soil Water Content (SWC in $g\ g^{-1}$) was monitored by daily weighing and if needed, water was added to keep SWC at the desired (constant) value. Soil particle density (PD) was determined according to the procedure described by Hao et al. (2008) in triplicate. PD was $2.55\ Mg\ m^{-3} \pm 0.003$. This result is in accordance with the soil inorganic and organic matter content described in 'Soil experimental conditions'. Bulk density (BD in $Mg\ m^{-3}$) of soil in each pot was calculated as the ratio between dry soil mass (1000 g) to the soil volume inside the plastic pots. Initially, each pot was prepared with 1000 g in $833\ cm^3$ in order to reach a BD of $1.2\ Mg\ m^{-3}$. Such conditions provided a total porosity of 53% of the soil total volume. Throughout the experiment, this volume evolved and was monitored by measuring the difference between the level of the soil surface and a reference level inside the pots.

Cumulative soil Eh (expressed in mv.d)

A study of physical relations has highlighted the relationship between soil Eh (Eh_{soil}) and the energy available for plant growth. Associated with a dimension of time, Eh_{soil} evolves to give a magnetic flux Φ , as described in the following equation:

$$\Phi(Wb) = E(Volt) \times t(Second) \quad (2)$$

With E is the electromotive force (V) and t the time (s) and Φ the magnetic flux (Wb or weber). Multiplied by the current I (A), the magnetic flux can be used to calculate the quantity of energy W (joules, J) available to the plant, as demonstrated in the following equation:

$$W(Joule) = \Phi(Weber) \times I(Ampere) \quad (3)$$

Magnetic flux is, therefore, one of the components of available energy.

Thus, the study of Eh_{soil} multiplied by a time dimension (expressed in d) makes it possible to consider Eh_{cumul} as a function of the energy provided by the soil and involved in the growth of plants:

$$Eh_{soil}(mV) \times t(d) = Eh_{cumul}(mV.d) \quad (4)$$

$$Eh_{cumul}(mV.d) \times (24 \times 3600) = Eh_{cumul}(10^{-3}Wb\ or\ mV.s) \quad (5)$$

$$Eh_{cumul}(10^{-3}Wb) \times I(A) = W(10^{-3}J\ or\ 10^{-3}Wb.A) \quad (6)$$

As part of this study, the chosen time unit was a day. The cumulative magnetic flux, Eh_{cumul} , was expressed as a cumulative Eh_{soil} over the 70 d of the main experiment, noted in a new unit (mV.d). In this approach, to simplify the calculations, the evolution of Eh_{soil} over the 70 d experimentation ($Eh_{soil} = f(t)$) has been defined using a quadratic equation. The integral for obtained equations was then calculated between 0 and 70 d using Wolfram Alpha mathematic tool (Wolfram Alpha 2009–2018).

Data analysis

Data analysis was performed under MICROSOFT EXCEL 2016. Scripts have been written in VBA programming language for mass data analysis and graph construction, in particular for the graph plotting of each measurement for the determination of optimal waiting time for Eh and pH measurement. Linear regression was completed for cumulative soil Eh according to the soil moisture content, AFPS and biomass of wheat and sunflower according to cumulative soil Eh using XLSTAT® software (F-test with 95% confidence interval).

Results

Eh measurement validation

Impact of the release of KCl by pH and Eh electrodes on the soil

Without the Eh and pH electrodes, soil suspension conductivity was constant and stabilised at $177 \mu\text{S cm}^{-1}$ (over 120 min). With the addition of Eh or pH electrode to the soil, conductivity rose continually from $177 \mu\text{S cm}^{-1}$ to $230 \mu\text{S cm}^{-1}$ (after 120 min) and up to $600 \mu\text{S cm}^{-1}$ with (over-used or damaged electrodes). The phenomenon was amplified by the quality of the electrode frits. This preliminary study highlighted the impact of the contact time of the electrode with the soil. The measurement time must be as short as possible to avoid any contamination of the soil by the electrode.

Validation of the procedure for cleaning the Eh electrode

The average of measurements made in the 10^{-3} M KCl solution with the uncleaned electrodes was 606 mV vs SHE (standard deviation, STD, of 19 mV) and 617 mV vs SHE (STD = 21 mV) at $t = 0$ min and $t = 15$ min, respectively. When the cleaning protocol was implemented average measurements were 652 mV vs SHE (STD = 9 mV) and 651 mV vs SHE (STD = 5 mV) at $t = 0$ min and $t = 15$ min, respectively.

Thus, with the implementation of the cleaning protocol, the electrodes reached a steady state almost instantaneously. Moreover, the cleanliness of the electrode surface influences the measurement results. Adsorbed deposits on the surface electrode may disrupt the measurement of the signal.

Identification of the optimal measurement time

The objective of this preliminary experiment was to determine the minimum time from which the electrodes could be considered to have reached a steady state. For each parameter (Eh, pH), the goal was to clearly determine the shortest time during which the rate of change in the trend curve was as low and constant as possible. This Eh measurement represents the stabilised value of the soil Eh measurement and will be retained. The slope of the trend line illustrates the Eh value rate of change (sometimes described as measurement drift). The lower the value of the slope, the more constant the Eh measurement is. By changing the time from the analysis starting point (this point is defined as t_1 , analysis endpoint as t_2) of the period used to determine the slope (t_1 - t_2 , identified as $sl_{(t_1 = x \text{ min})}$), a range of slopes was determined for different curve sections of the same measurement. The objective was to compare the slopes of the different curve sections to verify how Eh evolves over time (to see if Eh stabilises quickly, and if not, after how long a time). The absolute values of slopes ($sl_{(t_1 = x \text{ min})}$) calculated for different ranges with different starting times (t_1) of 42 curves (each curve corresponding to a measurement) were then compared. The slope of the trend lines of 95th percentile of the drift values of the 42 experiments analysed for periods starting between 0 and 20 min illustrates the greatest change (Figure 1(a)) and decreases significantly between $|sl_{(t_1 = 1 \text{ min})}|$ (1.43 mV min^{-1}) and $|sl_{(t_1 = 20 \text{ min})}|$ (1.20 mV min^{-1}). The slope of the trend line for analysis periods starting after ≥ 20 min shows a significant decrease in drift (Figure 1(a)). When $t_1 > 80$ min, this drift stopped, stagnating at a threshold value of 1 mV min^{-1} (Figure 1(a)). There was an increase of 10% in the number of curves having a drift less than or equal to 0.4 mV min^{-1} when a starting time of between

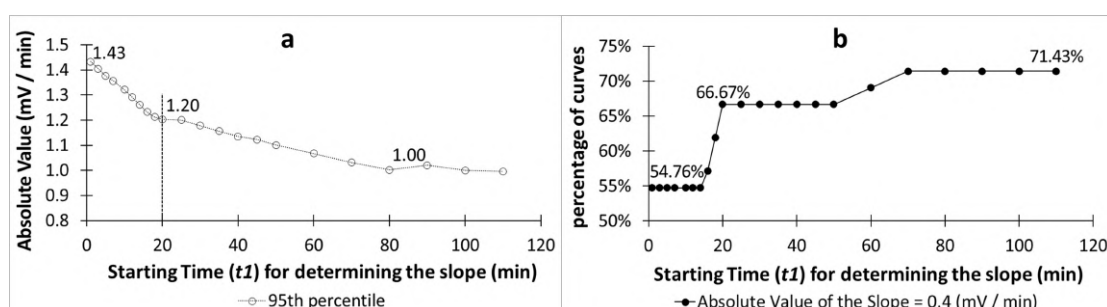


Figure 1. Decrease of the absolute values of slopes ($sl_{(t_1 = x \text{ min})}$) of the different starting times of the 42 curves of redox soil measurements; evolution of the 95th percentile of all curves (a) and percentage of curves with an absolute value of slopes less or equal to 0.4 mVmin^{-1} (b).

$t_1 = 1 \text{ min}$ and $t_1 = 20 \text{ min}$ was considered (Figure 1(b)). For $20 < t_1 < 80 \text{ min}$, the percentage increase was not as strong and the gain was only $\leq 4.76\%$ (Figure 1(b)).

Before 20 min, experimental Eh value was not stabilised, but after this time, Eh value evolved less strongly. Increasing the duration of the measure after 20 min did not illustrate a significant beneficial impact on the percentage of stabilised Eh measurements. The same manipulation performed on a larger number of measures, on 102 recordings of the soil Eh measurements, confirmed this 20 min critical value.

The stabilisation period for Eh measurements was thus set at 20 min. This value was long enough to achieve a steady state for the electrode without unnecessarily impacting the soil conditions. Following the same protocol and analysis, the pH stabilisation period was identified as 10 min.

Replicability of soil Eh and pH measurements

Eh and pH measurements of soil during the 70 d of the experiment for treatment *W0* (wet soil without plant) presented the highest measurement variability compared to other treatments in this experiment (Figure 2(f)). The average standard deviation of the pH measurement values (5 replicates, over 70 measurement d) for treatment *W0* was 0.10 pH unit (Figure 2(e, f)), notably small suggesting highly effective results replication. The average standard deviation of Eh measurements was 45 mV for treatment *W0* (Figure 2(a, f)). This value is satisfactory but by analysing the curves of Eh, it was noted that the average standard deviation was notably impacted by the presence of a few outliers (Figure 2(a)). With the number of measurements taken per day during this main campaign and the duration of each measurement, it was not possible to track and clean the data directly. It was therefore not possible to check and duplicate these points as the campaign progressed. Due to the significant influence of outlying data points, a procedure for removing these outliers to improve the accuracy of the measurement was considered by analysing the curves of each daily automatic Eh measurement.

Validating the measurements and procedure for automatic removal of outliers

In order to remove these outliers from the dataset and to gain more precision and greater representation, a protocol for cleaning and validation of the measurements was developed, in two steps.

The first step was to identify and remove Eh values not stabilised after the 20-min stabilisation period. The curves of each daily automatic Eh measurement (composed by all values noted during the stabilisation time of Eh measurement) for a same pot over the set of measurement d have been plotted (Figure 2(b, c)). Each measurement was carried out 1 day apart from the previous measurement. For each curve, the trend line of the final 5 min of monitoring was added. The absolute value of the slope of this trend line was then calculated. When this value (sl) was higher than 3 mV min^{-1} , the measurement was considered unstable and therefore invalid and then removed from the dataset. In the series of four soil Eh measurements for the same pot (treatment *W0*) used as an example

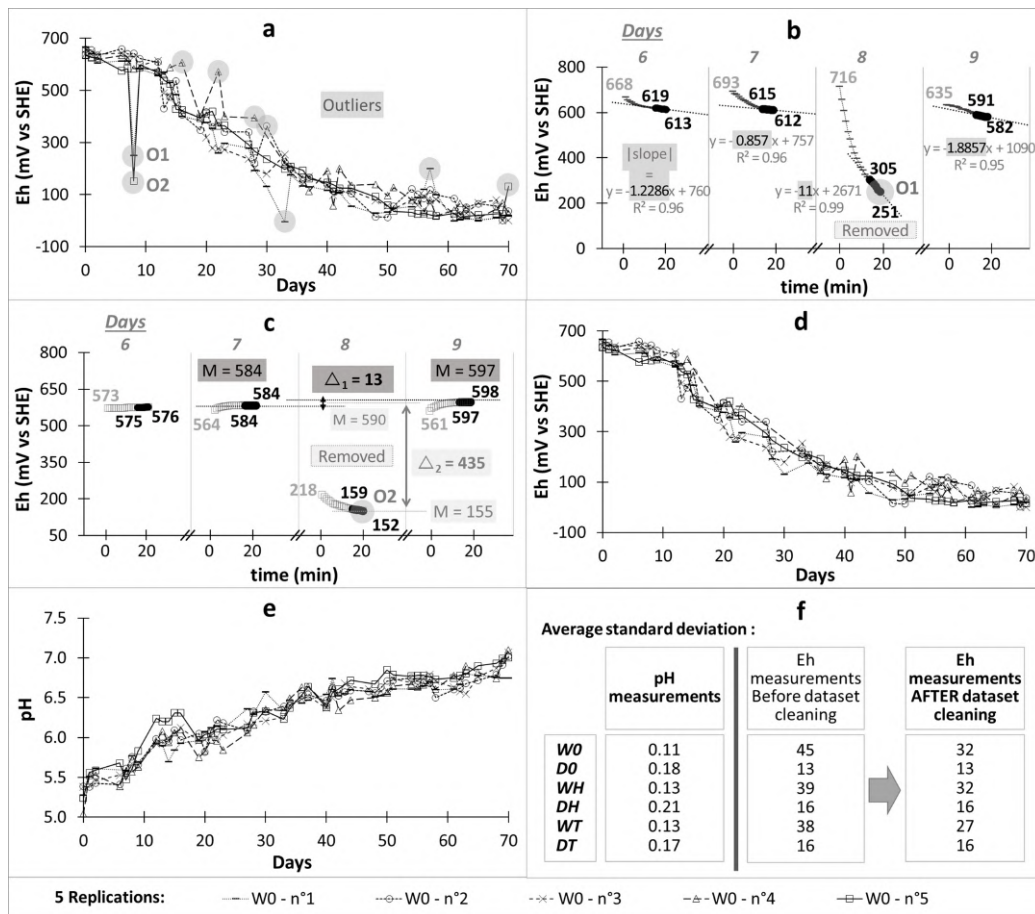


Figure 2. Results and standard deviation for Eh and pH measurements of soil. (a) Eh measurements without cleaning for treatment *W0* (wet soil without plant) with five replications, (b) First step cleaning and (c) Second step cleaning to remove invalid data. Δ_1 = delta between the average last 5 min of the measurement which precedes the measurement analysed and the average last 5 min of the measurement which follows it; Δ_2 = delta between the average last 5 min of the measurement analysed and the average last 5 min of previous and next measurements. (d) Eh measurements after cleaning and (e) pH measurements for treatment *W0* with five replications; (f) Average Standard deviation for all treatments before and after cleaning.

(Figure 2(b)), the measurement made on day 8 did not stabilise during the last 5 min of monitoring, and the absolute value of the slope was higher than 3 mV min^{-1} ($sl_{\text{day } 8} = 11 \text{ mV min}^{-1}$). This dataset was therefore deleted. The measurements of d 6, 7 and 9 show a slope less than 3 mV min^{-1} and are thus validated ($sl_{\text{day } 6}, sl_{\text{day } 7}$ and $sl_{\text{day } 9} < 3 \text{ mV min}^{-1}$). After this dataset cleaning, 7 out of 220 measurements (i.e. 3.2%) for treatment *W0* were removed.

The second step for data cleaning was based on the comparison of daily measurements (Figure 2(c)). For each individual pot, a comparison was undertaken between the measurement on a given day (d), and measurements of the previous ($d-1$) and next ($d+1$) days. The variation in Eh measurements between these three values was analysed. For a given pot and day of analysis, the average (M) of redox potentials measured during the last 5 min was calculated. This value (M) corresponded to the stabilised value of each Eh measurement. When a daily measurement interval was used, Δ_1 corresponded to the difference between M of previous (M_{d-1}) and next day (M_{d+1}), and Δ_2 the difference between M of given day (M_d) and the average of M between previous and next day are calculated:

$$\Delta_1 = M_{d+1} - M_{d-1} \quad (7)$$

$$\Delta_2 = M_d - \frac{M_{d+1} + M_{d-1}}{2} \quad (8)$$

If $\Delta_1 < 20$ mV (4 times the typical accuracy of an ORP measurement) then the Eh measurement was considered to show an acceptable small variation over the duration of the three measurements studied (Figure 2(c)). If this first condition was validated, then the M of given day (M_d) must also be close to M of previous (M_{d-1}) and next (M_{d+1}) days, which means having Δ_2 as small as possible.

A maximum value of the limit of Δ_2 ($\Delta_{2 \text{ Max}}$) was set to define M of the given day (M_d) as acceptably close to M of previous (M_{d-1}) and following (M_{d+1}) day. When $\Delta_2 > \Delta_{2 \text{ Max}}$, the redox potential value measured at the given day (d) was considered to be an outlier and invalid. Results illustrating $\Delta_2 > \Delta_{2 \text{ Max}}$ do not reflect the value of the soil Eh but may result from a disturbing element which contaminated the measurement. In this study, the maximum value $\Delta_{2 \text{ Max}}$ has been fixed empirically to $\Delta_{2 \text{ Max}} = 200$ mV.

From the dataset of 220 measurements of Eh for treatment *W0* (wet soil without plant), this second cleaning procedure made it possible to eliminate two strongly shifted measurements, i.e. less than 1% of the measurements. As a result, of the 220 soil Eh measurements for treatment *W0* throughout the 70 d campaign only 9 of the values (i.e. 4%) were removed by the two stages of this cleaning protocol (Figure 2(a, d)). The cleaning protocol resulted in an improvement in standard deviation for treatment *W0* measurements of 32 mV against 45 mV (after and before cleaning, respectively). This represents a decrease in the average standard deviation of almost 30%, resulting in a significant improvement in results accuracy. Once the measurements were cleaned, for each measurement the Eh value after 20 min was recovered. This value was considered as the final, cleaned soil Eh measurement for all treatments.

Evolution of soil Eh and pH during the campaign in pots experimentation

During the 70 d of the campaign, highest average standard deviation of Eh measurements of the six treatments was obtained with treatment *W0*: 32 mV. The lowest average standard deviation was obtained with the treatment *D0*: 13 mV (dry soil without plant). The average standard deviation of wet soils was approximately 30 mV, while that of dry soils was 15 mV. As reported in the literature, this difference in standard deviation suggests that $Eh_{\text{wet soil}}$ is more variable than the $Eh_{\text{dry soil}}$, primarily due to the presence of water and soil moisture variations over time.

All pots illustrated a similar range of Eh at the beginning of the campaign: 630 mV vs SHE. This trend did not change over the first 8 d of the study, a sign that the evolution of Eh can be an extended or delayed process. During all the campaign, Eh of dry soils remained relatively constant and did not evolve significantly (Figure 3(a)). For wet soils, the Eh values continued to decrease throughout the 70 d monitoring period falling to 50 mV vs SHE during the last 5 d (Figure 3(a)). The pH changed significantly for all treatments during the experimental period (Figure 3(b)). At the start of the campaign, soil pH value ($pH_{t=0}$) was ~ 5.3 for the six treatments. $pH_{t=0}$ was representative of the initial soil before evolution according to different experimental conditions. At the end of the experimental period, *DH* and *D0* treatments presented the lowest pH value, ~ 6 . The wettest pots (*W0*, *WH*, *WT*) had a higher pH, ~ 6.7 (Figure 3(b)).

The function $Eh = f(\text{pH})$ plotted for all treatments (Figure 3(c)) puts forward two distinct populations generated by the two defined humidity levels. Dry soils had a constant $Eh_{\text{dry soil}}$ (~ 630 mV vs SHE) and a slight increase of $pH_{\text{dry soil}}$ (5.3 to 5.9) (Figure 3(c)). For wet soils, $Eh_{\text{wet soil}}$ decreased quickly and regularly to stabilise at 50 mV vs SHE; at the same time, $pH_{\text{wet soil}}$ increased (5.3 to 6.9) (Figure 3(c)). In both moisture conditions, the optimal window of plant growth conditions of $\text{pH} = 6.5\text{--}7$ and $Eh = 400\text{--}450$ mV vs SHE were not reached. $Eh_{\text{dry soil}}$ stayed too elevated (~ 630 mV vs SHE) while $Eh_{\text{wet soil}}$ tended towards this range on the first 20 d of the campaign but then continued to fall due to its high moisture and low porosity. In dry soil conditions, the density changed from 1.2 (a porosity of 53%) to 1.4 (a porosity of 45%) whereas in wet soils it changed from 1.2 to 1.7 (a porosity of 36%) over the monitoring campaign.

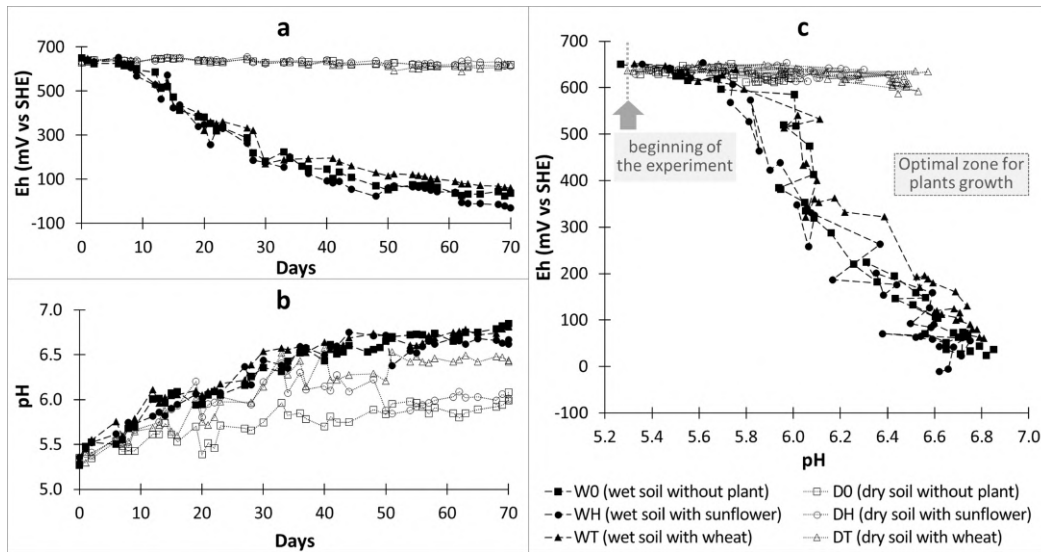


Figure 3. Average of daily Eh and pH measurements for the six treatments during the main campaign. (a) Eh measurements, (b) pH measurements, (c) Eh = f(pH). The standard deviations have not been reported in the figure so as not to overload graphics clarity.

Cumulative soil eh expressed in mv.d

Eh_{cumul} ranged between 19,000 and 45,000 mV.d, according to the soil treatment (Figure 4(a)). A negative correlation between Eh_{cumul} and soil moisture was observed (Figure 4(a)). Two populations of Eh_{cumul} are thus highlighted (Figure 4), each related to the soil moisture content. The first group, corresponding to modalities with wet soil, include the treatments *WO*, *WH* and *WT* and had an Eh_{cumul} average $\sim 19,000$ mV.d. The second included modalities with dry soil *DO*, *DH* and *DT* and had the mean value $Eh_{cumul} \sim 44,000$ mV.d. Eh_{cumul} was also contextualised relative to the measurement of AFPS (Air-Filled Pore Space, Figure 4(b)). In both curves (Figure 4(a, b)) a linear trend line has been defined. Thus, Eh_{cumul} was correlated to soil water content; however, the correlation became more significant when air porosity was considered ($R^2 = 0.98$, $p < 0.0001$) in preference to mass water abundance ($R^2 = 0.94$, $p < 0.0001$).

Sunflower and wheat growth

Sunflowers that grew in the wet soil grew taller than sunflowers grown in dry soil (Figure 5(a)). Sunflowers grown in wet soil presented less developed leaves (Figure 5(b)), thinner stems and became less developed plants than sunflowers of the dry soils. Wheat grown in dry soil showed better growth than wheat grown in wet soil (Figure 5(c)). Wheat from wet soil reached a threshold of size on the 22nd day, unlike in dry condition (*DT*). A premature death of certain wheat plants

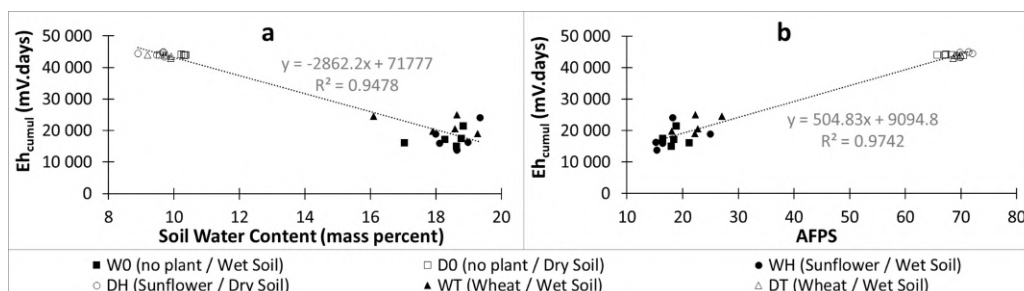


Figure 4. Evolution of soil Eh_{cumul} as a function of (a) soil moisture content ($R^2 = 0.94$, $p < 0.0001$) and (b) Air-Filled pore space ($R^2 = 0.98$, $p < 0.0001$).

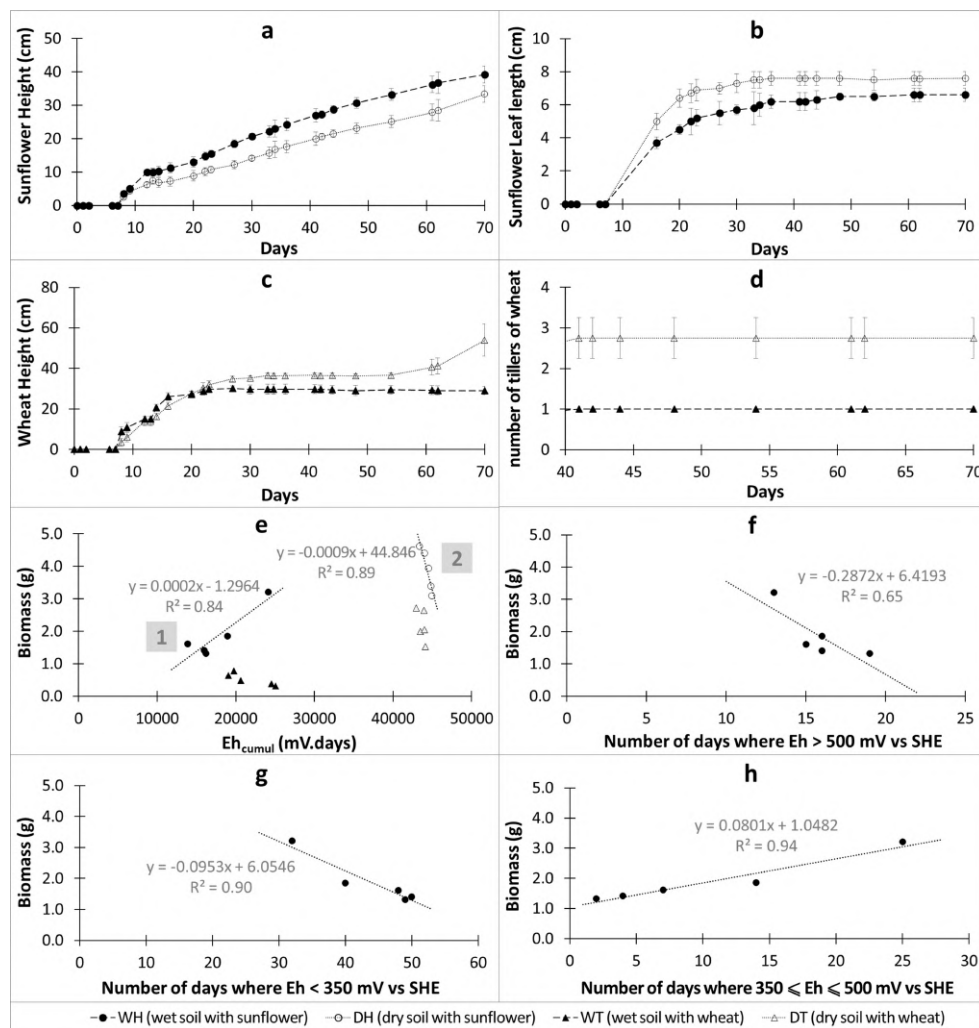


Figure 5. Total biomass per pot of wheat and sunflower, throughout the 70 d campaign growth of wheats and sunflowers during the campaign average (a) height and (b) length of the largest leaves of sunflowers, (c) height and (d) number of wheat tillers; (e) Biomass of wheats and sunflowers according to cumulative soil Eh (expressed in mV.d) (Population 1: $R^2 = 0.84$, $p = 0.028$. population 2: $R^2 = 0.89$, $p = 0.015$); Biomass of sunflowers in wet soil (WH) according to the number of d where (f) $Eh > 500$ mV vs SHE ($R^2 = 0.65$, $p > 0.05$), (g) $Eh < 350$ mV vs SHE ($R^2 = 0.90$, $p = 0.013$), (h) Eh is in the range 350–500 mV vs SHE ($R^2 = 0.94$, $p = 0.006$).

grown in wet soil before the end of the experiment was also observed. The wheat number of tillers were only monitored from the 40th day (Figure 5(d)). Wheat had more tillers in dry condition (DT) than in wet condition (WT) (Figure 5(d)).

The biomass of wheat and sunflower harvested at the end of the experimental period was plotted against Eh_{cumul} (mV.d). The distribution of biomass for both wheat and sunflower was divided into two populations depending on Eh_{cumul} . In the first population (Figure 5(e)) corresponding to modalities with wet soil and Eh_{cumul} of 14,000 to 25,000 mV.d, there was a strong positive correlation between the sunflower biomass and Eh_{cumul} ($R^2 = 0.84$, $p = 0.028$). Total biomass gain was 0.18 g (~9.5% of the 1.8 g average total biomass of sunflowers in wet soil) concurrent with an Eh_{cumul} increase of 1000 mV.d (i.e. an increase of 15 mV per day over the 70 d of the experiment). The case differs for wheat, but the biomass value was too low to be interpreted, particularly because of the premature death of certain wheat plants. In the second population (Figure 5(e)), corresponding to sunflower and wheat exposed to different soil Eh conditions ($Eh > 600$ mV vs SHE) in dry soils reaching Eh_{cumul} equal to 45,000 mV.d, there was a strong negative correlation between the sunflower

biomass and Eh_{cumul} ($R^2 = 0.89$, $p = 0.015$). Thus, compared to sunflowers in wet soil, the correlation was inverse and much stronger. In this case, total biomass decreased by 0.92 g (~25% of the 3.9 g average total biomass of sunflowers in dry soil) over an Eh_{cumul} of up to 1000 mV.d. Average pF-value (logarithm of the absolute value of soil matric potential) for both modalities of wheats and sunflowers in dry soil was 3.4, lower than the permanent wilting point ($pF = 4.2$).

The trend of sunflowers biomass over the number of d spent in each Eh range was plotted to assess the impact of time spent in each Eh range on sunflower growth. For cases of very high Eh (> 500 mV vs SHE), the regression was not significant (Figure 5(f)). It can only be assumed that oxidised soil may have a negative impact on sunflower growth. For very low Eh (<350 mV vs SHE) (Figure 5 (g)), the time spent in this range had a strong negative impact on the growth. Total biomass of sunflowers decreased by 0.95 g (~50% of the average total biomass in wet soil) over 10 d with an Eh < 350 mV vs SHE. A robust positive correlation ($R^2 = 0.94$, $p = 0.006$) was found between the biomass of sunflower and the number of d passed in the favourable Eh range (350–500 mV vs SHE) (Figure 5 (h)). Total biomass of sunflowers increased by 0.8 g (~43% of the average total biomass of sunflower pots in wet soil) over 10 d of Eh in the range 350–500 mV vs SHE.

Discussion

Eh measurements quality

In order to perform quality soil redox measurements, the choice of electrodes is a question that must not be overlooked. The chosen combined electrodes within this experiment provided a robustness necessary to effectively collect daily soil redox potential measurements in 30×1 L soil samples over 70 d. To achieve effective measurements, each step of the material cleaning procedure described in this paper must be strictly followed. Indeed, the ORP electrode response was noted to depend on the cleanliness of the active surface of the Pt sensor. An uncleaned Pt electrode has been shown to lead to increasing deviations in Eh measurement (Whitfield 1974; Husson et al. 2016). The cleaning process proposed here, comprising one daily step (every 5 measurements) and one weekly step (every 40 measurements) allows improvement in measurement accuracy and replicability.

It was essential to determine the measurement duration necessary to achieve effective Eh and pH values with a stable signal. Even in the worst experimental conditions, i.e. after a heavy treatment of the biological soil activity, most (95%) records showed a decrease below 1.20 mV min^{-1} after 20 min. The optimal measurement time was therefore defined as 20 min for Eh and 10 min for pH.

Despite implementation of the cleaning protocols, outliers/variability in Eh measurements that were observed. The presence of some outliers can be explained by three main factors. The first one concerns the instrumentation. The quality of Eh measurement is highly dependent on the material and its condition. Although the cleaning of the electrode makes it possible to guarantee the cleanliness of the surface of the Pt and the visual quality of the porous frits, other aspects of the equipment are more difficult to inspect and can also potentially disrupt the measurements and generate data outliers. This is particularly the case for blocked porous frits or low-quality Pt surface (on a microscopic scale). The second main factor concerns the soil condition. Soil heterogeneity, microscopic spatial variability and soil moisture changes lead to a high spatio-temporal variability in Eh measurement (Cogger et al. 1992; Thomas et al. 2009). Moreover, soil microbial activity also has an impact on soil Eh. Respiration by living organisms and spatial variability of microbial populations like anaerobic bacteria complicate the Eh measurements (Fiedler et al. 2007). Consequently, when introduced in the well, the platinum wire or porous frits can be placed in contact with local soil moisture levels, specific to rhizospheric soil, for example, and provide a result unrepresentative of the bulk soil. Hence, outlier data points can be produced. The third factor relates to electromagnetic fields. The electric and magnetic fields have a direct impact on the Eh value of the soil (Bund et al. 2003; Husson et al. 2016). The only way to limit the influence of electromagnetic fields of Eh measurement values is through the use of a Faraday cage. However, using such a device in large agronomic campaigns is technically very complicated or even

impossible. Even if these outliers represented only 3% of the dataset, a measurement cleaning protocol was put in place to better assess the potential redox of the bulk soil.

Evolution of soil Eh

The decrease of Eh of wet soil throughout the 70-day campaign is explained by the evolution and compaction of soil in wet pots over time. This soil compaction phenomenon has been highlighted by the analysis of soil porosity. In dry soil conditions, the very small evolution of density has been associated with the impact of daily soil work by Eh and pH electrodes. In wet soil conditions, the AFPS was low (from 15% to 28%), due to the low porosity (36%), indicating anaerobic conditions. According to Hao et al. (2008), when soil porosity fraction is between 20% and 40%, aeration of soil is insufficient for effective plant growth and Eh decreases, resulting in stress on both wheat and sunflower crops.

Relationship between soil Eh and growth of wheat and sunflower

Eh_{cumul} (mV.d) highlights the relationship between soil Eh and the energy (in Joules) provided by the soil and available for plant growth. This makes it possible to quantify how much the plants react when they have been exposed to different soil redox potential ranges during their growth. The experimental results show that Eh_{cumul} is dependent on soil moisture content expressed in mass, but the fraction of soil air relative to soil porosity is the main parameter. The factor that best explains Eh is the portion of porosity that is accessible to the air. Plant access to oxygen through soil porosity is involved in the explanation of redox reactions.

Modalities with wet soil have placed the wheat and sunflower in extreme conditions of flooded soil, as illustrated by measured soil Eh. The strong positive correlation between the biomass of sunflowers and Eh_{cumul} ($R^2 = 0.84$) confirms the fact that in very low aeration soil conditions, sunflowers positively react to enhanced soil redox values. The second population of wheat and sunflowers, potted in dry soil, was exposed to very high levels of Eh_{cumul} , up to 45,000 mV.d, resulting in an oxidised soil that remained stable in all the experiments. In these conditions, water availability is not the limiting factor, the limiting factor is probably excessive, high Eh_{cumul} values.

Compared to the sunflowers in wet soil, the sunflowers exposed to high levels of Eh_{cumul} developed smaller stems but longer and wider leaves. Their total biomass was higher, and this observation was especially valid for pots with the lowest Eh_{cumul} values of the two populations ($Eh_{cumul} < 19,000$ mV.d for the first population and $Eh_{cumul} < 44,000$ mV.d for the second population). The sunflowers in wet soils with an $Eh_{cumul} = 24,000$ mV.d had a biomass equivalent to the sunflowers in dry soil where $Eh_{cumul} > 44,000$ mV.d, although their morphology was very different. Based on the optimal range of soil Eh for plant growth proposed by Husson (2013) (400 to 450 mV vs SHE), the accumulated Eh range over the period of the experiment (70 d) under these ideal conditions of optimal soil Eh would be ~30,000 mV.d, equidistant in Eh_{cumul} values from the two studied populations. This suggests that the growth of sunflowers according to Eh_{cumul} follows a Gaussian model, where the two populations studied in this experiment are located at each end of the curve.

The analysis of the time passed between the different ranges of Eh (< 350 mV vs SHE, 350–500 mV vs SHE and > 500 mV vs SHE) for the sunflowers in wet soil highlights strong correlations between the time spent in each range and the growth of the sunflowers. These results confirm that sunflowers are highly sensitive to the impact of the duration of each Eh range. As expected, sunflowers negatively react to an increasing time spent in reduced soil conditions (Eh < 350 mV vs SHE) and have improved growth when placed in favourable Eh conditions (as identified by Husson 2013) (350–500 mV vs SHE). The linear regression performed for Eh > 500 mV vs SHE was not significant. Sunflowers were most impacted by the negative effect of extended periods in the range Eh < 350 mV vs SHE and when Eh was higher than 500 mV vs SHE at the very beginning of the experiment (when the sunflowers had just been sown).

For sunflowers in dry soil, differences in Eh_{cumul} between pots were not generated by variations in time spent in the different Eh ranges. This was because all pots had daily Eh values higher than 500 mV vs SHE but showed variations in Eh values in (stronger) oxidised soils. This explains the weakest variation in Eh_{cumul} between the different pots ($\Delta = 1600$ mV.d), compared to the variation observed in Eh_{cumul} for sunflowers in wet soil ($\Delta = 10,000$ mV.d). Beyond the duration of time spent in these ranges of Eh, this observation also highlights the existence of a second factor: the negative impact of the oxidised conditions on the growth of sunflowers for high Eh values. While the impact of reducing conditions ($Eh < 350$ mV vs SHE) on the growth of sunflowers had a significant effect, the impact of oxidised conditions ($Eh > 500$ mV vs SHE) had an extremely detrimental impact; the decay of biomass was 5 times stronger for sunflowers in dry soil than sunflowers in wet soil.

Additional works should be carried out to improve the explanation of Eh_{cumul} by other physical and chemical soil parameters. An intermediate modality should be added to this study to complete the two present soil conditions which were strongly different.

In order to continue in this work, additional tests could underline the impact of time spent in the different redox ranges. It would be particularly useful to define more ranges of redox (< 350 mV vs SHE, 350–400 mV vs SHE, 400–450 mV vs SHE, 450–500 mV vs SHE, > 500 mV vs SHE) in order to better evaluate their impact on sunflower growth. This was not possible in this experiment due to the non-variation of Eh with sunflowers and wheat in dry soil and the expedited decrease of redox with sunflower and wheat in wet soil. It would also be important to work on defining Eh ranges to isolate the impact of each range on the biomass and growth on wheat and sunflowers (work only on redox higher than 450 mV vs SHE, redox less than 450 mV vs SHE). Finally, the definitive aim of this work should be to find the longer-term factors that help maintain soil Eh in the effective growth range.

Associated content

Further information and details are provided in Supplementary data:

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

ORCID

Javier Scheiner  <http://orcid.org/0000-0002-8425-9655>

References

- Andrianasolo FN, Casadebaig P, Maza E, Champolivier L, Maury P, Debaeke P. 2014. Prediction of sunflower grain oil concentration as a function of variety, crop management and environment using statistical models. *Eur J Agron.* 54:84–96. doi:10.1016/j.eja.2013.12.002.
- Bourrié G, Trolard F, Génin J-MR, Jaffrezic A, Maître V, Abdelmoula M. 1999. Iron control by equilibria between hydroxy-green rusts and solutions in hydromorphic soils. *Geochim Cosmochim Acta.* 63:3417–3427. doi:10.1016/S0016-7037(99)00262-8.
- Bund A, Koehler S, Kuehnlein HH, Plieth W. 2003. Magnetic field effects in electrochemical reactions. *Electrochim Acta.* 49:147–152. doi:10.1016/j.electacta.2003.04.009.
- Cogger CG, Kennedy PE, Carlson D. 1992. Seasonally saturated soils in the puget lowland II. Measuring and interpreting redox potentials. *Soil Sci.* 154:50–58. doi:10.1097/00010694-199207000-00007.
- Dietz K-J. 2003. Redox control, redox signaling, and redox homeostasis in plant cells. In: *International review of cytology.* Vol. 228. Academic Press; p. 141–193. doi:10.1016/S0074-7696(03)28004-9.
- Dwire KA, Kauffman JB, Baham JE. 2006. Plant species distribution in relation to water-table depth and soil redox potential in montane riparian meadows. *Wetlands.* 26:131–146. doi:10.1672/0277-5212(2006)26[131:PSDIRT]2.0.CO;2.
- Eshel G, Banin A. 2002. Feasibility study of long-term continuous field measurement of soil redox potential. *Commun Soil Sci Plant Anal.* 33:695–709. doi:10.1081/CSS-120003060.

- Fiedler S, Vepraskas MJ, Richardson JL. 2007. Soil redox potential: importance, field measurements, and observations. In: Sparks DL, editor. *Advances in agronomy*, Vol. 94. Academic Press; p. 1–54. doi:10.1016/S0065-2113(06)94001-2.
- Franzluebbers AJ. 1999. Microbial activity in response to water-filled pore space of variably eroded southern piedmont soils. *Appl Soil Ecol.* 11:91–101. doi:10.1016/S0929-1393(98)00128-0.
- Gavalda D, Scheiner JD, Revel JC, Merlina G, Kaemmerer M, Pinelli E, Guiresse M. 2005. Agronomic and environmental impacts of a single application of heat-dried sludge on an Alfisol. *Sci Total Environ.* 343:97–109. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.10.009.
- Hao X, Ball BC, Culley JLB, Carter MR, Parkin GW. 2008. Soil density and porosity. In: Carter MR, Gregorich EG, editors. *Soil sampling and methods of analysis*. 2nd ed. Boca Raton (Fla.): CRC Press. (Canadian Society of Soil Science); p. 743–759.
- Hinsinger P, Bengough AG, Vetterlein D, Young IM. 2009. Rhizosphere: biophysics, biogeochemistry and ecological relevance. *Plant Soil.* 321:117–152. doi:10.1007/s11104-008-9885-9.
- Hossain MA, Uddin SN. 2011. Mechanisms of waterlogging tolerance in wheat: morphological and metabolic adaptations under hypoxia or anoxia. *Aust J Crop Sci.* 5:1094.
- Husson O. 2013. Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview. *Plant Soil.* 362:389–417. doi:10.1007/s11104-012-1429-7.
- Husson O, Brunet A, Babre D, Charpentier H, Durand M, Sarthou J-P. 2018. Conservation agriculture systems alter the electrical characteristics (Eh, pH and EC) of four soil types in France. *Soil Tillage Res.* 176:57–68. doi:10.1016/j.still.2017.11.005.
- Husson O, Husson B, Brunet A, Babre D, Alary K, Sarthou J-P, Charpentier H, Durand M, Benada J, Henry M. 2016. Practical improvements in soil redox potential (Eh) measurement for characterisation of soil properties. Application for comparison of conventional and conservation agriculture cropping systems. *Anal Chim Acta.* 906:98–109. doi:10.1016/j.aca.2015.11.052.
- IUSS Working Group WRB. 2015. World Reference Base for soil resources 2014, international soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. In: Schad P, van Huyssteen C, Michéli E, editors. *World soil resources reports no. 106*:165–166. Rome: FAO.
- Kögel-Knabner I, Amelung W, Cao Z, Fiedler S, Frenzel P, Jahn R, Kalbitz K, Kölbl A, Schloter M. 2010. Biogeochemistry of paddy soils. *Geoderma.* 157:1–14. doi:10.1016/j.geoderma.2010.03.009.
- Mitsch WJ, Gosselink JG. 2015. *Wetlands*. 5 ed. Hoboken (NJ): John Wiley and Sons, Inc (Environmental/water supply).
- Pezeshki SR. 2001. Wetland plant responses to soil flooding. *Environ Exp Bot.* 46:299–312. doi:10.1016/S0098-8472(01)00107-1.
- Pourbaix M. 1966. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Oxford; New York: Pergamon Press.
- Shao G, Cheng X, Liu N, Zhang Z. 2016. Effect of drought pretreatment before anthesis and post-anthesis waterlogging on water relation, photosynthesis, and growth of tomatoes. *Arch Agron Soil Sci.* 62:935–946. doi:10.1080/03650340.2015.1104413.
- Sparks DL. 2003. *Environmental soil chemistry*. 2nd ed. Amsterdam: Academic Press.
- Teasdale PR, Minett AI, Dixon K, Lewis TW, Batley GE. 1998. Practical improvements for redox potential (EH) measurements and the application of a multiple-electrode redox probe (MERP) for characterising sediment in situ. *Anal Chim Acta.* 367:201–213. doi:10.1016/S0003-2670(98)00171-8.
- Thomas CR, Miao S, Sindhoj E. 2009. Environmental factors affecting temporal and spatial patterns of soil redox potential in Florida Everglades wetlands. *Wetlands.* 29:1133–1145. doi:10.1672/08-234.1.
- Vartapetian BB, Jackson MB. 1997. Plant adaptations to anaerobic stress. *Ann Bot.* 79:3–20. doi:10.1093/oxfordjournals.aob.a010303
- Westcott CC. 1978. *Ph measurements*. Academic Press.
- Whitfield M. 1974. Thermodynamic limitations on the use of the platinum electrode in Eh measurements. *Limnol Oceanogr.* 19:857–865. doi:10.4319/lo.1974.19.5.0857.
- Williams-Linera G, Ewel JJ. 1984. Effect of autoclave sterilization of a tropical anepto on seed germination and seedling growth. *Plant Soil.* 82:263–268. doi:10.1007/BF02220253.
- Wolfram Alpha: Making the world's knowledge computable. 2009–2018. Champaign, Illinois: Wolfram Research, Inc; [accessed 2018 Feb 22]. <http://www.wolframalpha.com/>.
- Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, Takahashi Y, Amachi S, Makino T. 2011. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution. *Chemosphere.* 83:925–932. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.02.044.
- ZoBell CE. 1946. Studies on redox potential of marine sediments. *Bull Am Assoc Pet Geol.* 30:477–513.

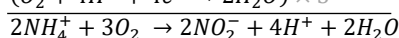
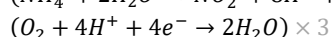
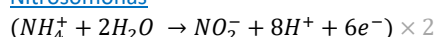
ANNEXE 2

Quelques couples rédox

AZOTE

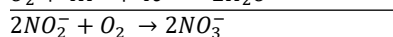
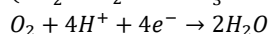
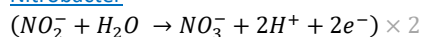
Nitrification

Nitrosomonas



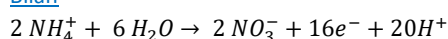
Couple	Demi-réaction	E ⁰ (V/ENH)	E ⁰ , pH7 (V/ENH)	E (V/ENH)
NO ₂ ⁻ / NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻ + 8H ⁺ + 6e ⁻ ↔ NH ₄ ⁺ + 2H ₂ O	0,897	0,344	E = 0,897 - 0,079pH + 0,0098log $\left(\frac{[NO_2^-]}{[NH_4^+]}\right)$

Nitrobacter

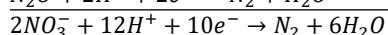
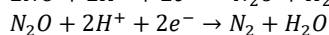
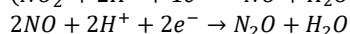
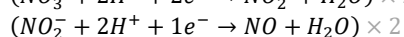
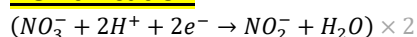


Couple	Demi-réaction	E ⁰ (V/ENH)	E ⁰ , pH7 (V/ENH)	E (V/ENH)
NO ₃ ⁻ / NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ NO ₂ ⁻ + H ₂ O	0,835	0,422	E = 0,835 - 0,059pH + 0,0295log $\left(\frac{[NO_3^-]}{[NO_2^-]}\right)$

Bilan



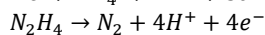
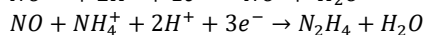
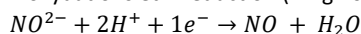
Dénitrification

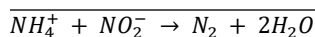


Couple	Demi-réaction	E ⁰ (V/ENH)	E ⁰ , pH7 (V/ENH)	E (V/ENH)
NO ₃ ⁻ / NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ NO ₂ ⁻ + H ₂ O	0,835	0,422	E = 0,835 - 0,059pH + 0,0295log $\left(\frac{[NO_3^-]}{[NO_2^-]}\right)$
NO ₂ ⁻ / NO	NO ₂ ⁻ + 2H ⁺ + 1e ⁻ ↔ NO + H ₂ O	1,200	0,374	E = 1,2 - 0,118pH + 0,059 log $\left(\frac{[NO_2^-]^2}{P_{NO}}\right)$
NO/N ₂ O	NO + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ N ₂ O + H ₂ O	1,591	1,178	E = 1,591 - 0,059pH + 0,0295 log $\left(\frac{P_{NO}}{P_{N_2O}}\right)$
N ₂ O/ N ₂	N ₂ O + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ N ₂ + H ₂ O	1,766	1,563	E = 1,766 - 0,059pH + 0,0295 log $\left(\frac{P_{N_2O}}{P_{N_2}}\right)$

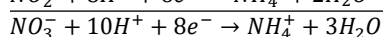
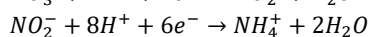
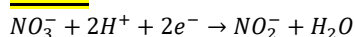
Anammox

2 oxydations et 1 réduction (Ding 2015)





DNRA



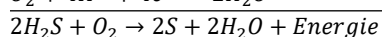
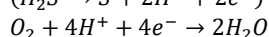
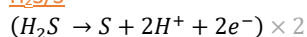
SOUFRE

Réduction

Couple	Demi-réaction	E ⁰ (V/ENH)	E ⁰ , _{pH7} (V/ENH)	E (V/ENH)
SO ₄ ²⁻ / H ₂ S pH < 7	SO ₄ ²⁻ + 10H ⁺ + 8e ⁻ ↔ H ₂ S + 4H ₂ O	0.303	-0.215	E = 0,303 - 0,074pH + 0,0074log($\frac{[SO_4^{2-}]}{[H_2S]}$)
SO ₄ ²⁻ / HS ⁻ 7 < pH < 12	SO ₄ ²⁻ + 9H ⁺ + 8e ⁻ ↔ HS ⁻ + 4H ₂ O	0.252	-0.212	E = 0,25 - 0,066pH + 0,0074log($\frac{[SO_4^{2-}]}{[HS^-]}$)
SO ₄ ²⁻ / S ²⁻ pH > 12	SO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 8e ⁻ ↔ S ²⁻ + 4H ₂ O	0.15	-0.263	E = 0,15 - 0,059pH + 0,0074log($\frac{[SO_4^{2-}]}{[S^{2-}]}$)

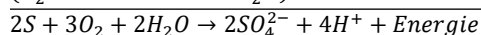
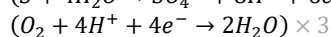
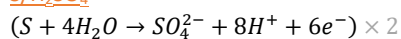
Oxydation

H₂S/S



Couple	Demi-réaction	E ⁰ (V/ENH)	E ⁰ , _{pH7} (V/ENH)	E (V/ENH)
O ₂ /H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ↔ 2H ₂ O	1.23	0.817	E = 1,23 - 0,059pH + 0,015log(P _{O₂})
S / H ₂ S	S + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ H ₂ S	0.142	-0.271	E = 0,142 - 0,059pH + 0,0295log([H ₂ S]) SO42-[H2S]

S/H₂SO₄

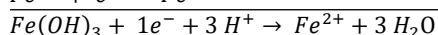
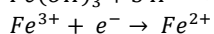
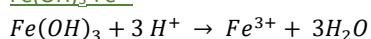


Couple	Demi-réaction	E ⁰ (V/ENH)	E ⁰ , _{pH7} (V/ENH)	E (V/ENH)
O ₂ /H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ↔ 2H ₂ O	1.23	0.817	E = 1,23 - 0,059pH + 0,015log(P _{O₂})
SO ₄ ²⁻ / S	SO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 6e ⁻ ↔ S + 4H ₂ O	0.357	-0.195	E = 0,357 - 0,0788pH + 0,0098log([SO ₄ ²⁻])

FER

Oxydation-Réduction

Fe(OH)₃-Fe²⁺



Couple	Demi-réaction	E ⁰ (V/ENH)	E ⁰ , _{pH7} (V/ENH)	E (V/ENH)
Fe(OH) ₃ /Fe ²⁺	Fe(OH) ₃ + 1e ⁻ + 3H ⁺ → Fe ²⁺ + 3H ₂ O	1,057	-0,182	E = 1,057 - 0,177 pH - 0,059log[Fe ²⁺]

ANNEXE 3

Les Réactions d'équilibre des minéraux et complexes de fer à 25°C (Lindsay 1979)

Reaction #	Equilibrium reaction	log K°
Fe(III) Oxides and Hydroxides		
1	$\text{Fe(OH)}_3(\text{amorp}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	3.54
2	$\text{Fe(OH)}_3(\text{soil}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	2.70
3	$\frac{1}{2}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{maghemite}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	1.59
4	$\gamma\text{-FeOOH}(\text{lepidocrocite}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.39
5	$\frac{1}{2}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{hematite}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.09
6	$\alpha\text{-FeOOH}(\text{goethite}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.02
Other Fe(III) Minerals		
7	$\text{FeCl}_3(\text{molysite}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$	13.25
8	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{c}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$	2.89
9	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{jarosite}) + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+ + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-12.51
Fe(III) Hydrolysis		
10	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2.19
11	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2^+ + 2\text{H}^+$	-5.69
12	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_3^0 + 3\text{H}^+$	-13.09
13	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_4^- + 4\text{H}^+$	-21.59
14	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-2.90
Fe(III) Complexes		
15	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$	1.48
16	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}_2^+$	2.13
17	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}_3^0$	0.77
18	$\text{Fe}^{3+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{FeBr}^{2+}$	-0.60
19	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{FeBr}_3^0$	0.04
20	$\text{Fe}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}^{2+}$	6.00
21	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}_2^+$	9.20
22	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}_3^0$	11.70
23	$\text{Fe}^{3+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{FeNO}_3^{2+}$	1.00
24	$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^+$	4.15
25	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe(SO}_4)_2^-$	5.38
26	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$	5.43
27	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeHPO}_4^+ + \text{H}^+$	3.71
Redox Reactions		
28	$\text{Fe(c)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	15.98
29	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	13.04
30	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{magnetite}) + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	35.69
31	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{magnetite}) + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-3.42
32	$\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{ferrosic hydroxide}) + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	43.75
33	$\text{Fe}_{0.95}\text{O}(\text{wustite}) + 0.10\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 0.95\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	12.42
Fe(II) Minerals		
34	$\text{FeO(c)} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	13.48
35	$\text{Fe(OH)}_2(\text{c}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	12.90
36	$\text{FeCl}_2(\text{lawrencite}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	9.00
37	$\text{FeCO}_3(\text{siderite}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	7.92
38	$\text{FeSO}_4(\text{c}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	2.65
39	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	-2.46
40	$\text{FeSiO}_3(\text{c}) + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4^0$	14.79
41	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{fayalite}) + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4^0$	19.76
Fe(II) Hydrolysis		
42	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	-6.74
43	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2^0 + 2\text{H}^+$	-16.04
44	$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_3^- + 3\text{H}^+$	-31.99
45	$\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-46.38
46	$3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{2+} + 4\text{H}^+$	-45.39
Fe(II) Complexes		
47	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{FeBr}_2^0$	0.00
48	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}_2^0$	-0.07
49	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}_2^0$	0.03
50	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeH}_2\text{PO}_4^+$	2.70
51	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeHPO}_4^0 + \text{H}^+$	-3.60
52	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^0$	2.20
Other Reactions		
53	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	14.00

ANNEXE 4

Mesure d'une différence de potentiel

Une bonne illustration du principe de mesure d'une différence de potentiel peut être faite avec l'étude d'un cas simple, comme par exemple la mesure du potentiel d'une solution contenant un mélange de Fe^{2+} et Fe^{3+} . Afin de déterminer son potentiel, cette solution peut être intégrée à une cellule galvanique en insérant un fil de platine (Pt) et en connectant la cellule à une demi-cellule de potentiel constant par un pont de sel, comme par exemple une solution saturée en KCl dans laquelle trempe un fil d'Ag recouvert d'AgCl :

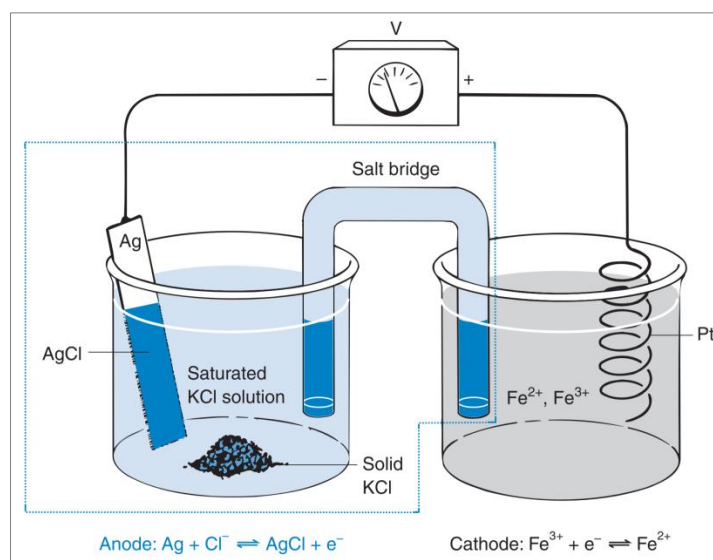
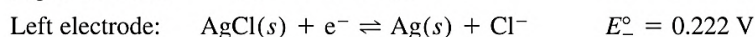
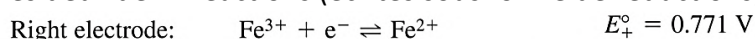


Figure A4-1 : Une cellule galvanique (d'après Harris (2007))

Les deux demi-réactions (écrites sous forme de réductions) sont :



Le potentiel de chaque demi-cellule est égale à :

$$E_{+} = 0,771 - 0,05916 \times \log \left(\frac{a(Fe^{2+})}{a(Fe^{3+})} \right)$$

$$E_{-} = 0,222 - 0,05916 \times \log(a(Cl^{-}))$$

E_{+} est le potentiel de l'électrode reliée à l'entrée positive du potentiomètre. E_{-} est le potentiel de l'électrode attaché à l'entrée négative du potentiomètre. Dans l'environnement

des demi-cellules les approximations $a(\text{Cl}^-) = [\text{Cl}^-]$, $a(\text{Fe}^{2+}) = [\text{Fe}^{2+}]$ et $a(\text{Fe}^{3+}) = [\text{Fe}^{3+}]$ peuvent alors être faites. La différence de potentiel entre les deux électrodes sera donc égale à :

$$E = E_+ - E_-$$

$$E = \left\{ 0,771 - 0,05916 \times \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \right\} - \{ 0,222 - 0,05916 \times \log([\text{Cl}^-]) \}$$

En maintenant la concentration en Cl^- constante le potentiel de la demi-cellule E_- reste constant. Ceci est alors réalisé par la saturation de la solution en KCl . La moindre diminution de concentration en Cl^- sera compensée par la dilution de $\text{KCl}_{(s)}$ maintenant ainsi la concentration en Cl^- à sa concentration de saturation donc constante. La valeur du potentiel E_+ sera alors égale à la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes moins la valeur de E_- . La seule variable du système sera le rapport $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$.

La Figure A4-2 montre deux représentations de la cellule galvanique de la Figure A4-1.

Le schéma de gauche de la Figure A4-2 montre une cellule galvanique comportant deux compartiments distincts reliés par un pont électrolytique. La demi-cellule de gauche peut être assimilée à une électrode de référence. Cette demi-cellule ainsi que le pont salin constitue une seule unité immergée dans l'échantillon à mesurer (schéma de droite Figure A4-2). Le fil de platine est l'électrode indicatrice dont le potentiel varie en fonction du rapport $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$. Les modifications de la tension de la cellule résultent des modifications du rapport $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$.

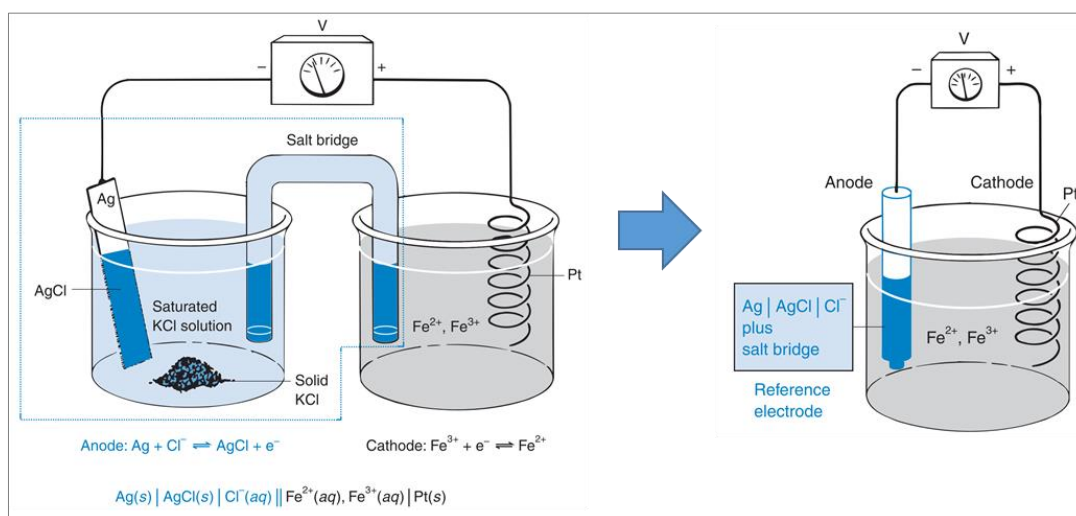


Figure A4-2 : Les deux demi-cellules sont considérées comme deux électrodes, une électrode indicatrice et une électrode de référence permettant de mesure directement le potentiel d'un échantillon (d'après Harris (2007))

Les voltmètres mesurant une différence de potentiel (ddp) entre deux électrodes, l'utilisation d'une électrode de travail et d'une électrode de référence est obligatoire.

Un système de mesure de pH est un cas particulier composé d'une électrode de mesure sensible à la concentration des protons et d'une électrode de référence reliées à un voltmètre à haute impédance. C'est la différence de potentiel entre les deux électrodes qui permettra alors de trouver la valeur du pH.

ANNEXE 5

Conductivités molaires ioniques et conversion d'unités

- Masse Conductivités molaires ioniques de quelques ions : (CRC Handbook of Chemistry and Physics. Lide 2008)

	Conductivités molaires ioniques (λ_i) (mS.m ² mol ⁻¹)
F⁻	5,54
Cl⁻	7,63
N-NO₂⁻	7,18
Br⁻	7,81
N-NO₃⁻	7,14
S-SO₄²⁻	16
P-PO₄³⁻	20,7
Na⁺	5,01
N-NH₄⁺	7,35
K⁺	7,35
Mg²⁺	10,6
Ca²⁺	11,89
H⁺	34,97
OH⁻	19,8
Fe	10,8
Mn	10,7

- Conversion d'unités :
- 1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} = 1\cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$
 - 1 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3} = 1\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

ANNEXE 6

Résultats d'analyses HPLC, ICP et de COD des solutions de sol

- Résultats d'analyses HPLC, ICP et de COD des solutions de sol récoltées tout au long de la campagne pour l'ensemble des pots des modalités M1, M3, M7 et M9.
- Valeurs moyennes données par modalité.

		Analyses HPLC (mg.L ⁻¹)							
M1	JOUR	N-NO₂⁻	N-NO₃⁻	N-NH₄⁺	S-SO₄²⁻	P-PO₄³⁻	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺
	7	0,03	113,43	0,11	23,06	0,73	9,6	17	85
	15	0,01	33,72	0,19	21,33	0,45	10,6	15	79
	21	0,00	0,99	0,33	20,67	0,28	9,9	16	73
	28	0,00	1,24	0,69	20,40	0,26	9,8	15	74
	37	0,00	1,31	0,62	20,11	0,41	10,5	21	103
	44	0,00	1,19	0,75	15,09	0,39	10,3	25	113
	50	0,00	1,53	0,71	3,54	0,20	10,3	28	113
	56		1,29	0,88	1,60	0,06	10,0	28	112
	58	0,00	1,14	0,95	1,78	0,04	9,6	25	114
	68	0,00	1,50	1,08	0,96	0,04	10,0	31	108
	69	0,00	1,55	1,02	0,65	0,04	10,0	32	114
70	0,00	1,52	1,06	0,48	0,02	9,5	30	109	
M3	JOUR	N-NO₂⁻	N-NO₃⁻	N-NH₄⁺	S-SO₄²⁻	P-PO₄³⁻	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺
	7	0,03	94,98		19,31	0,45	11,0	16	76
	15	0,01	0,65	0,11	16,09	0,21	7,7	11	48
	21	0,00	0,90	0,02	13,41	0,16	7,1	14	54
	28	0,00	1,03	0,03	4,29	0,08	3,7	14	56
	37		1,34	0,01	0,99	0,13	2,1	16	62
	44		0,83	0,14	0,33	0,11	1,6	17	61
	50		0,94	0,07	0,28	0,22	1,8	18	69
	56		0,81	0,07	0,38	0,24	2,2	16	64
	58		0,76	0,12	0,38	0,23	2,0	16	62
	68		0,93	0,12	0,49	0,24	1,7	21	64
	69		1,22	0,08	0,31	0,28	2,1	18	73
70		0,91	0,03	0,25	0,30	1,9	18	63	
M7	JOUR	N-NO₂⁻	N-NO₃⁻	N-NH₄⁺	S-SO₄²⁻	P-PO₄³⁻	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺
	7	1,61	0,80	10,03	98,41	2,06	14,0	18	156
	15	0,19	0,93	11,96	80,82	0,84	14,4	16	144
	21	0,01	1,04	12,21	86,09	0,69	13,7	17	143
	28	0,01	1,12	12,55	86,82	0,68	13,4	16	145
	37	0,01	1,17	13,15	89,99		14,1	18	150
	44		1,11	13,36	81,47	0,58	13,4	18	146
	50		1,12	13,13	90,66	0,73	14,1	17	155
	56	1,71	1,34	12,43	85,99	0,85	12,8	15	155
	58		1,24	12,39	78,90	0,76	12,4	15	
	68	0,76	0,90	8,49	68,96	1,31	11,3	17	131
	69	0,75	0,99	8,41		1,31	10,5	18	131
70	0,73	1,04	8,33	65,72	0,95	10,5	18	131	

M9

JOUR	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	S-SO ₄ ²⁻	P-PO ₄ ³⁻	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
7	1,24	0,61	10,35	89,66	1,61	13,7	17	149
15	0,03	0,78	11,63	76,11	1,04	10,9	16	119
21	0,03	0,53	7,61	56,16	0,75	6,7	11	86
28	0,02	0,36	2,57	61,27	0,62	2,4	12	69
37		0,35	0,28	33,15	0,51	0,4	7	58
44								
50								
56			0,07			0,2	9	
58								
68			0,05			0,2	4	
69								
70								

Analyses ICP (mg.L⁻¹)**M1**

JOUR	B	Mo	Mn	Fe	Cu	Zn
7	0,07	0,002	0,09	0,0	0,003	0,14
15	0,05	0,001	0,28	0,0	0,007	0,14
21						
28	0,04	0,001	1,60	0,4	0,005	0,10
37						
44	0,03	0,004	4,39	4,5	0,003	0,11
50						
56						
58	0,03	0,007	2,65	21,6	0,028	0,13
68	0,03	0,006	2,51	2,6	0,003	0,13
69						
70						

M3

JOUR	B	Mo	Mn	Fe	Cu	Zn
7	0,06	0,001	0,09	0,0	0,003	0,05
15	0,05	0,001	0,16	0,0	0,004	0,06
21						
28	0,04	0,001	0,77	0,1	0,005	0,14
37						
44	0,02	0,001	5,54	3,1	0,003	0,03
50						
56						
58	0,02	0,005	1,66	18,5	0,011	0,18
68	0,02	0,003	1,50	2,1	0,002	0,04
69						
70						

M7

JOUR	B	Mo	Mn	Fe	Cu	Zn
7						
15	0,07	0,001	4,25	0,3	0,026	0,04
21						
28	0,07	0,001	1,29	0,4	0,015	0,04
37						
44	0,05	0,002	1,19	0,8	0,013	0,03
50						
56						
58	0,05	0,002	0,73	1,1	0,009	0,02
68	0,05	0,001	1,08	0,5	0,008	0,04
69						
70						

M9

JOUR
7
15
21
28
37
44
50
56
58
68
69
70

B	Mo	Mn	Fe	Cu	Zn
0,06	0,002			0,037	0,03
0,05	0,001	4,06	0,2	0,037	0,02
0,05	0,001	0,94	0,2	0,030	0,04
0,01	0,000	0,58	0,3	0,014	0,02
0,01	0,000	0,07	0,3	0,006	0,08

Analyses COD (mg de C / L)

JOUR
7
15
21
28
37
44
50
56
58
68
69
70

M1	M3	M5	M7	M9
16	10	27	592	545
15	15	19	390	437
20	20	29	353	307
27	42	48	308	301
42	65	84	294	260
65	48	84	278	
72	55	75	278	
75	48	59	206	
75	49	46	205	
87	56	27		
87	70	48	188	
82	72	39	179	

ANNEXE 7

Détermination du tassement et du taux d'humidité du sols des pots de la campagne

- Densité Réelle (ρ_r) = 2,55 pour sol non étuvé et 2,57 pour sol étuvé
- Valeur moyenne de chaque pot calculée selon la relation :

$$X_{moyen} = 15 \times X_{(0)} + 55 \times M(X)_{30-70}$$

Avec :

- $X_{(0)}$ = paramètre X mesuré lors du premier jour de mesure
- $M(X)_{30-70}$ = Moyenne des mesures du paramètre X entre le 30^e et le 70^e jour

Modalités Humides

DATE	Humidité massique (SWC) (%)	Humidité volumique (θ) (%)	Volume sol (cm ³)	ρ_{as}	P_{tot} (%)	WFPS (%)	AFPS (%)	P_{tot} NON Etuvé (%)	P_{tot} Etuvé (%)
JOUR 1 (Toutes les modalités)									
JOUR 1 avant arrosage	21,40	25,41	842,34	1,187	cf colonnes	48%	52%	53,44	53,81
JOUR 1 apres arrosage	24,3	28,85	842,34	1,187		54%	46%	53,44	53,81
MOYENNE	22,85	27,13	842,34	1,187	P_{tot}	51%	49%	53,44	53,81

	DATE	Humidité massique (SWC) (%)	Humidité volumique (θ) (%)	Volume sol (cm ³)	ρ_{as}	P_{tot} (%)	WFPS (%)	AFPS (%)
MODALITE 1								
1.1	Valeur moyenne AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	15,52	27,03	574,15	1,742	31,70	85%	15%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	18,20	31,70	574,15	1,742	31,70	100%	0%
	Moyenne	16,86	29,37	574,15	1,742	31,70	93%	7%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	18,14	28,89	631,62	1,623	36,36	84%	16%
1.2	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	16,19	28,35	571,13	1,751	31,34	90%	10%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	17,90	31,34	571,13	1,751	31,34	100%	0%
	Moyenne	17,05	29,84	571,13	1,751	31,34	95%	5%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	18,29	29,26	629,25	1,630	36,07	86%	14%
1.3	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	12,93	23,22	556,92	1,796	29,58	78%	22%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	16,48	29,58	556,92	1,796	29,58	100%	0%
	Moyenne	14,70	26,40	556,92	1,796	29,58	89%	11%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	16,45	26,56	618,08	1,665	34,70	81%	19%
1.4	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	15,55	26,70	582,32	1,717	32,66	82%	18%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	19,02	32,66	582,32	1,717	32,66	100%	0%
	Moyenne	17,28	29,68	582,32	1,717	32,66	91%	9%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	18,48	29,13	638,04	1,604	37,11	82%	18%
1.5	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	14,83	26,16	566,95	1,764	30,83	85%	15%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	17,48	30,83	566,95	1,764	30,83	100%	0%
	Moyenne	16,16	28,50	566,95	1,764	30,83	92%	8%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	17,59	28,20	625,97	1,640	35,68	84%	16%

	DATE	Humidité massique (SWC)	Humidité volumique (θ)	Volume sol (cm ³)	ρ_{as}	P_{tot}	WFPS	AFPS
MODALITE 3								
3.1	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	15,34	27,30	561,79	1,780	30,20	90%	10%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	16,96	30,20	561,79	1,780	30,20	100%	0%
	Moyenne	16,15	28,75	561,79	1,780	30,20	95%	5%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	17,59	28,40	621,91	1,653	35,18	86%	14%
3.2	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	16,72	29,29	570,85	1,752	31,30	94%	6%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	17,87	31,30	570,85	1,752	31,30	100%	0%
	Moyenne	17,30	30,30	570,85	1,752	31,30	97%	3%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	18,49	29,62	629,02	1,631	36,05	87%	13%
3.3	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	12,82	21,88	586,00	1,706	33,08	66%	34%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	19,38	33,08	586,00	1,706	33,08	100%	0%
	Moyenne	16,10	27,48	586,00	1,706	33,08	83%	17%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	17,55	27,40	640,93	1,595	37,44	76%	24%
3.4	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	16,21	28,62	566,56	1,765	30,78	93%	7%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	17,44	30,78	566,56	1,765	30,78	100%	0%
	Moyenne	16,83	29,70	566,56	1,765	30,78	96%	4%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	18,12	29,15	625,66	1,641	35,64	87%	13%
3.5	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	16,24	27,75	585,21	1,709	32,99	84%	16%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	19,31	32,99	585,21	1,709	32,99	100%	0%
	Moyenne	17,77	30,37	585,21	1,709	32,99	92%	8%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	18,86	29,67	640,31	1,597	37,37	83%	17%

MODALITE 5								
5.1	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	14,13	24,02	588,42	1,699	33,35	72%	28%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	19,63	33,35	588,42	1,699	33,35	100%	0%
	Moyenne	16,88	28,69	588,42	1,699	33,35	86%	14%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	18,16	28,35	642,83	1,590	37,66	78%	22%
5.2	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	14,40	24,51	587,60	1,702	33,26	74%	26%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	19,54	33,26	587,60	1,702	33,26	100%	0%
	Moyenne	16,97	28,88	587,60	1,702	33,26	87%	13%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	18,23	28,51	642,18	1,592	37,59	79%	21%
5.3	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	10,27	18,33	560,48	1,784	30,03	61%	39%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	16,83	30,03	560,48	1,784	30,03	100%	0%
	Moyenne	13,55	24,18	560,48	1,784	30,03	81%	19%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	15,55	24,81	620,88	1,656	35,05	74%	26%
5.4	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	15,01	25,09	598,07	1,672	34,43	73%	27%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	20,59	34,43	598,07	1,672	34,43	100%	0%
	Moyenne	17,80	29,76	598,07	1,672	34,43	86%	14%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	18,88	29,20	650,41	1,568	38,50	79%	21%
5.5	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	14,65	26,02	563,12	1,776	30,36	86%	14%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	17,10	30,36	563,12	1,776	30,36	100%	0%
	Moyenne	15,87	28,19	563,12	1,776	30,36	93%	7%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	17,37	27,96	622,95	1,650	35,31	84%	16%

	DATE	Humidité massique (SWC)	Humidité volumique (θ)	Volume sol (cm ³)	ρ_{as}	P _{tot}	WFPS	AFPS
MODALITE 7								
7.1	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	19,03	28,53	667,24	1,499	41,68	68%	32%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	24,30	36,42	667,24	1,499	41,68	87%	13%
	Moyenne	21,67	32,47	667,24	1,499	41,68	78%	22%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	21,92	31,33	704,76	1,432	44,28	72%	28%
7.2	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	19,78	29,03	681,45	1,467	42,90	68%	32%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	24,30	35,66	681,45	1,467	42,90	83%	17%
	Moyenne	22,04	32,34	681,45	1,467	42,90	75%	25%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	22,21	31,23	715,93	1,407	45,24	70%	30%
7.3	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	16,08	24,01	669,78	1,493	41,91	57%	43%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	24,30	36,28	669,78	1,493	41,91	87%	13%
	Moyenne	20,19	30,14	669,78	1,493	41,91	72%	28%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	20,76	29,50	706,76	1,427	44,46	67%	33%
7.4	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	19,57	28,57	684,83	1,460	43,18	66%	34%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	24,30	35,48	684,83	1,460	43,18	82%	18%
	Moyenne	21,93	32,03	684,83	1,460	43,18	74%	26%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	22,13	30,98	718,58	1,402	45,46	69%	31%
7.5	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	19,87	29,62	670,62	1,491	41,98	71%	29%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	24,30	36,24	670,62	1,491	41,98	86%	14%
	Moyenne	22,08	32,93	670,62	1,491	41,98	78%	22%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	22,25	31,69	707,41	1,426	44,51	73%	27%
MODALITE 9								
9.1	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	16,09	23,18	694,15	1,441	43,95	53%	47%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	24,30	35,01	694,15	1,441	43,95	80%	20%
	Moyenne	20,20	29,10	694,15	1,441	43,95	66%	34%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	20,77	28,67	725,91	1,386	46,06	63%	37%
9.2	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	15,90	23,39	679,83	1,471	42,76	55%	45%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	24,30	35,74	679,83	1,471	42,76	84%	16%
	Moyenne	20,10	29,57	679,83	1,471	42,76	69%	31%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	20,69	29,04	714,65	1,410	45,13	65%	35%
9.3	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	15,81	23,02	686,92	1,456	43,36	53%	47%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	24,30	35,38	686,92	1,456	43,36	82%	18%
	Moyenne	20,06	29,20	686,92	1,456	43,36	67%	33%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	20,66	28,75	720,23	1,398	45,59	64%	36%

Modalités Sèches

DATE	Humidité massique (SWC)	Humidité volumique (θ)	Volume sol (cm ³)	ρ_{as}	P _{tot} (100*(1-das/dr))	WFPS	AFPS	P _{tot} NON Etuve	P _{tot} Etuve
JOUR 1 (Toutes les modalités)									
JOUR 1 avant arrosage	9,50	11,28	842,34	1,187	cf colonnes	21%	79%	53,44	53,81
JOUR 1 apres arrosage	10,8	12,82	842,34	1,187		24%	76%	53,44	53,81
MOYENNE	10,15	12,05	842,34	1,187	P _{tot}	23%	77%	53,44	53,81

DATE	Humidité massique (SWC)	Humidité volumique (θ)	Volume sol (cm ³)	ρ_{as}	P _{tot}	WFPS	AFPS	
MODALITE 2								
2.1	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	9,72	13,93	697,60	1,433	43,78	32%	68%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,48	697,60	1,433	43,78	35%	65%
	Moyenne	10,26	14,71	697,60	1,433	43,78	34%	66%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	10,24	14,14	728,61	1,381	45,85	31%	69%
2.2	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	9,81	13,26	739,30	1,353	46,96	28%	72%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	14,61	739,30	1,353	46,96	31%	69%
	Moyenne	10,30	13,94	739,30	1,353	46,96	30%	70%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	10,27	13,53	761,38	1,317	48,35	28%	72%
2.3	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	8,37	12,26	682,73	1,465	42,56	29%	71%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,82	682,73	1,465	42,56	37%	63%
	Moyenne	9,59	14,04	682,73	1,465	42,56	33%	67%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,71	13,61	716,94	1,405	44,89	31%	69%
2.4	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	9,75	13,98	697,60	1,433	43,78	32%	68%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,48	697,60	1,433	43,78	35%	65%
	Moyenne	10,28	14,73	697,60	1,433	43,78	34%	66%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	10,25	14,16	728,61	1,381	45,85	31%	69%
2.5	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	9,90	14,44	685,46	1,459	42,79	34%	66%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,76	685,46	1,459	42,79	37%	63%
	Moyenne	10,35	15,10	685,46	1,459	42,79	35%	65%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	10,31	14,45	719,08	1,401	45,07	33%	67%

MODALITE 4								
4.1	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	8,42	11,94	705,19	1,418	44,39	27%	73%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,32	705,19	1,418	44,39	35%	65%
	Moyenne	9,61	13,63	705,19	1,418	44,39	31%	69%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,72	13,29	734,58	1,369	46,33	29%	71%
4.2	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	8,62	11,85	726,91	1,376	46,05	26%	74%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	14,86	726,91	1,376	46,05	32%	68%
	Moyenne	9,71	13,36	726,91	1,376	46,05	29%	71%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,80	13,08	751,64	1,335	47,64	28%	72%
4.3	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	7,06	10,02	704,35	1,420	44,32	23%	77%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,33	704,35	1,420	44,32	35%	65%
	Moyenne	8,93	12,68	704,35	1,420	44,32	29%	71%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,19	12,54	733,92	1,370	46,28	27%	73%
4.4	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	8,67	12,23	709,36	1,410	44,72	27%	73%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,22	709,36	1,410	44,72	34%	66%
	Moyenne	9,74	13,73	709,36	1,410	44,72	31%	69%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,83	13,37	737,86	1,362	46,59	29%	71%
4.5	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	8,12	11,73	692,16	1,445	43,34	27%	73%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,60	692,16	1,445	43,34	36%	64%
	Moyenne	9,46	13,67	692,16	1,445	43,34	32%	68%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,61	13,32	724,34	1,390	45,51	30%	70%

	DATE	Humidité massique	Humidité volumique	Volume sol (cm ³)	ρ_{as}	P_{tot}	WFPS	AFPS
MODALITE 6								
6.1	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	8,81	12,37	712,02	1,404	44,92	28%	72%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,17	712,02	1,404	44,92	34%	66%
	Moyenne	9,80	13,77	712,02	1,404	44,92	31%	69%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,88	13,40	739,95	1,358	46,75	29%	71%
6.2	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	9,08	12,71	714,80	1,399	45,14	28%	72%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,11	714,80	1,399	45,14	33%	67%
	Moyenne	9,94	13,91	714,80	1,399	45,14	31%	69%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,99	13,51	742,13	1,354	46,92	29%	71%
6.3	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	7,60	11,22	677,08	1,477	42,08	27%	73%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,95	677,08	1,477	42,08	38%	62%
	Moyenne	9,20	13,59	677,08	1,477	42,08	32%	68%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,40	13,26	712,49	1,415	44,52	30%	70%
6.4	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	8,65	12,30	702,98	1,423	44,22	28%	72%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,36	702,98	1,423	44,22	35%	65%
	Moyenne	9,73	13,83	702,98	1,423	44,22	31%	69%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,82	13,45	732,84	1,372	46,19	29%	71%
6.5	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	9,00	12,84	700,93	1,427	44,05	29%	71%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,41	700,93	1,427	44,05	35%	65%
	Moyenne	9,90	14,12	700,93	1,427	44,05	32%	68%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,95	13,68	731,23	1,375	46,06	30%	70%

MODALITE 8								
8.1	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	9,86	13,34	739,06	1,353	47,35	28%	72%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	14,61	739,06	1,353	47,35	31%	69%
	Moyenne	10,33	13,98	739,06	1,353	47,35	30%	70%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	10,29	13,56	761,19	1,318	48,73	28%	72%
8.2	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	10,02	13,99	716,28	1,396	45,68	31%	69%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,08	716,28	1,396	45,68	33%	67%
	Moyenne	10,41	14,53	716,28	1,396	45,68	32%	68%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	10,35	14,00	743,29	1,351	47,42	30%	70%
8.3	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	8,53	12,20	699,19	1,430	44,35	28%	72%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,45	699,19	1,430	44,35	35%	65%
	Moyenne	9,67	13,82	699,19	1,430	44,35	31%	69%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,77	13,44	729,87	1,378	46,38	29%	71%
8.4	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	10,05	13,46	746,61	1,339	47,88	28%	72%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	14,47	746,61	1,339	47,88	30%	70%
	Moyenne	10,43	13,96	746,61	1,339	47,88	29%	71%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	10,37	13,55	767,12	1,307	49,15	28%	72%
8.5	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	10,09	13,37	754,95	1,325	48,46	28%	72%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	14,31	754,95	1,325	48,46	30%	70%
	Moyenne	10,45	13,84	754,95	1,325	48,46	29%	71%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	10,38	13,45	773,68	1,295	49,61	27%	73%

MODALITE 10								
10.1	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	8,20	11,46	715,49	1,398	45,62	25%	75%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	15,09	715,49	1,398	45,62	33%	67%
	Moyenne	9,50	13,28	715,49	1,398	45,62	29%	71%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,64	13,01	742,67	1,353	47,37	28%	72%
10.2	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	8,30	11,00	754,31	1,326	48,42	23%	77%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	14,32	754,31	1,326	48,42	30%	70%
	Moyenne	9,55	12,66	754,31	1,326	48,42	26%	74%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,68	12,53	773,17	1,296	49,57	25%	75%
10.3	Val moy AVANT arrosage (JOURS 30 -70)	8,14	11,24	724,28	1,381	46,28	24%	76%
	Val moy APRES arrosage (JOURS 30 -70)	10,80	14,91	724,28	1,381	46,28	32%	68%
	Moyenne	9,47	13,07	724,28	1,381	46,28	28%	72%
	VALEUR MOYENNE (Toute la campagne)	9,62	12,86	749,58	1,339	47,89	27%	73%

ANNEXE 8

Résultats d'analyses de stabilité structurale Le BISSONNAIS

- Analyses réalisées selon la norme ISO NF X31-515
- Analyses réalisées sur des échantillons de sols non étuvés et étuvés récupérés en fin de campagne

MODALITE	Répétition	MWD (humectation lente) (mm)	MWD (Humectation rapide) (mm)	MWD (désagreg. mécanique) (mm)	MWD moyen (mm)
<i>M1</i>	1.1	1,86	3,86	3,25	2,99
<i>M1</i>	1.2	1,88	3,51	3,15	2,85
<i>M1</i>	1.3	1,91	3,07	3,19	2,72
<i>M1</i>	1.4	1,65	2,9	2,26	2,27
<i>M2</i>	2.1	1,92	3,08	2,06	2,35
<i>M2</i>	2.2	1,93	2,97	2,19	2,36
<i>M2</i>	2.3	2,25	2,65	2,26	2,38
<i>M2</i>	2.5	1,59	2,87	2,15	2,2
<i>M3</i>	3.1	1,26	2,14	2,1	1,83
<i>M4</i>	4.3	2,66	3,28	2,14	2,69
<i>M7</i>	7.1	0,68	2,92	2,04	1,88
<i>M7</i>	7.2	0,62	2,9	1,96	1,83
<i>M7</i>	7.3	0,71	2,64	1,81	1,72
<i>M7</i>	7.5	0,65	2,81	2,58	2,01
<i>M8</i>	8.1	1,47	2,9	2,12	2,17
<i>M8</i>	8.2	1,12	2,43	1,93	1,83
<i>M8</i>	8.3	1,95	2,92	2,24	2,37
<i>M8</i>	8.4	1,29	2,62	2,2	2,04
<i>M9</i>	9.1	2,05	3	2,38	2,47
<i>M9</i>	9.3	2,12	2,47	2,82	2,47
<i>M10</i>	10.2	2,57	2,89	2,03	2,5

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
1. CHAPITRE 1 : Contexte et Objectifs	7
1.1. Notions d'Oxydoréduction et de pH	10
1.1.1. Le Potentiel d'Oxydoréduction.....	10
1.1.1.1. De la réaction d'oxydoréduction au potentiel redox.....	11
1.1.1.2. De l'enthalpie libre à la loi de Nernst.....	12
1.1.1.2.1. <i>Enthalpie libre (ΔG)</i>	12
1.1.1.2.2. <i>Potentiel chimique et activité</i>	13
1.1.1.2.3. <i>Relation entre l'enthalpie libre de la réaction (ΔG_r) et le quotient réactionnel (Q)</i>	15
1.1.1.2.4. <i>Relation entre l'enthalpie libre de la réaction (ΔG_r) et la constante d'équilibre (K)</i>	15
1.1.1.2.5. <i>Relation entre l'enthalpie libre de réaction (ΔG_r) et la force électromotrice (ΔE)</i>	16
1.1.1.2.6. <i>Loi de Nernst : Relation entre le potentiel redox et le potentiel redox standard</i>	16
1.1.1.2.7. <i>Classification des potentiels standards et évolution d'un système comprenant plusieurs couples redox</i>	17
1.1.2. Le pH.....	19
1.1.3. Relation Eh – pH et Diagrammes de Pourbaix.....	20
1.1.4. Le potentiel électronique p_e	22
1.1.5. Le $E_{h_{pH7}}$	24
1.2. Le couple Eh / pH en agronomie	25
1.2.1. Le pH dans les sols.....	25
1.2.2. Le Eh des sols.....	27
1.2.3. Le Eh/pH du sol et la croissance des plantes.....	28
1.2.4. L'inondation des sols et le Eh et pH du sol.....	29
1.3. Les nutriments des plantes	31
1.3.1. Azote.....	31
1.3.1.1. Les formes d'azote dans le sol	32
1.3.1.2. L'azote et le potentiel redox du sol	33
1.3.1.2.1. <i>Nitrification : L'Oxydation de l'Ammonium</i>	34
1.3.1.2.2. <i>Dénitrification : La réduction du Nitrate</i>	36

1.3.1.2.3.	<i>ANAMMOX : Oxydation Anaérobie de l'Ammonium</i>	37
1.3.1.2.4.	<i>Réduction dissimilatrice du nitrate en ammonium (DNRA)</i>	37
1.3.1.3.	Les rôles physiologiques et agronomiques de l'azote	38
1.3.2.	Phosphore	38
1.3.2.1.	Les formes du phosphore dans le sol.....	38
1.3.2.2.	Biodisponibilité du phosphore	40
1.3.2.3.	Les rôles physiologiques et agronomiques du phosphore.....	43
1.3.3.	Soufre	43
1.3.3.1.	Les formes du soufre dans le sol.....	43
1.3.3.2.	Le soufre et le potentiel d'oxydoréduction du sol	44
1.3.3.2.1.	<i>Réduction du soufre</i>	45
1.3.3.2.2.	<i>Oxydation du soufre</i>	47
1.3.3.3.	Biodisponibilité du soufre	47
1.3.3.4.	Les rôles physiologiques et agronomiques du soufre.....	49
1.3.4.	Cations Alcalins ou alcalino-terreux : Potassium, Magnésium, Calcium	50
1.3.5.	Fer.....	52
1.3.5.1.	Les formes du fer dans le sol.....	52
1.3.5.2.	Biodisponibilité, solubilité et accessibilité du fer.....	54
1.3.5.2.1.	<i>Solubilité des oxydes de fer (III) dans le sol</i>	55
1.3.5.2.2.	<i>Hydrolyse du fer (III)</i>	56
1.3.5.2.3.	<i>Le fer et le potentiel d'oxydoréduction du sol</i>	57
1.3.5.2.4.	<i>Phénomènes de chélation du fer</i>	59
1.3.5.3.	Les rôles physiologiques et agronomiques du fer	60
1.3.6.	Manganèse	60
1.3.6.1.	Les formes du manganèse dans le sol.....	61
1.3.6.2.	Le manganèse et le potentiel d'oxydoréduction du sol.....	62
1.3.6.3.	Biodisponibilité du manganèse	63
1.3.6.4.	Les rôles physiologiques et agronomiques du manganèse	64
1.3.7.	Cuivre.....	64
1.3.7.1.	Les formes du cuivre dans le sol	64
1.3.7.2.	Biodisponibilité du cuivre.....	65
1.3.7.3.	Les rôles physiologiques et agronomiques du cuivre	66
1.3.8.	Zinc	66
1.3.8.1.	Les formes du zinc dans le sol.....	67
1.3.8.2.	Biodisponibilité du zinc	67
1.3.8.3.	Les rôles physiologiques et agronomiques du zinc.....	68
1.3.9.	Bore	69

1.3.9.1.	Les formes du bore dans le sol.....	69
1.3.9.2.	Biodisponibilité du bore.....	69
1.3.9.3.	Les rôles physiologiques et agronomiques du bore	70
1.3.10.	Molybdène	71
1.3.10.1.	Les formes du molybdène dans les sols.....	71
1.3.10.2.	Biodisponibilité du molybdène	71
1.3.10.3.	Les rôles physiologiques et agronomiques du molybdène	73
1.4.	Synthèse des effets du couple Eh/pH de la biodisponibilité des nutriments	73
1.5.	Objectifs, questions posées et démarche suivie	79
2.	CHAPITRE 2 : Mise au point d'un protocole de mesure du Eh et du pH du sol.....	81
2.1.	Objectifs des travaux et contraintes	83
2.2.	Connaissances sur les paramètres électrochimiques mesurés.....	84
2.2.1.	Mesure d'une différence de potentiel par potentiométrie	85
2.2.1.1.	Fonctionnement de la cellule électrochimique	86
2.2.1.2.	Mesure d'un potentiel d'oxydoréduction.....	88
2.2.1.3.	Conditions influant sur la mesure d'un potentiel d'oxydoréduction. 89	
2.2.1.3.1.	<i>Influence de la concentration de chaque espèce d'un couple (potentiel limite).....</i>	<i>89</i>
2.2.1.3.2.	<i>Influence de la réversibilité du système électrochimique</i>	<i>90</i>
2.2.1.3.3.	<i>Cas d'un potentiel mixte stable</i>	<i>90</i>
2.2.1.4.	Avantages et inconvénients	91
2.2.2.	Mesure du pH.....	91
2.2.3.	Mesure du potentiel redox Eh.....	92
2.2.4.	Les Electrodes de mesure du Eh et du pH	93
2.2.4.1.	Electrode de référence.....	93
2.2.4.1.1.	<i>Electrode au Calomel (ECS)</i>	<i>95</i>
2.2.4.1.2.	<i>Electrode Ag/AgCl/Cl⁻_{sat}.....</i>	<i>95</i>
2.2.4.1.3.	<i>Conversions des potentiels entre différentes échelles de référence</i>	<i>96</i>
2.2.4.1.4.	<i>L'utilisation de KCl-Gel en tant qu'électrolyte de référence</i>	<i>97</i>
2.2.4.2.	Electrodes de Mesure Eh	98
2.2.4.3.	Electrodes de mesure pH	99
2.2.4.3.1.	<i>Electrodes de verre.....</i>	<i>99</i>
2.2.4.3.2.	<i>Electrodes ISFET</i>	<i>106</i>
2.2.4.4.	Les électrodes combinées	108
2.2.4.5.	Etalonnage des électrodes.....	109
2.2.4.5.1.	<i>Electrode pH.....</i>	<i>109</i>
2.2.4.5.2.	<i>Electrode Eh.....</i>	<i>110</i>

2.2.5.	Les méthodes de mesure du Eh et du pH du sol	111
2.2.5.1.	Mesure de pH.....	111
2.2.5.2.	Mesure de Eh	112
2.3.	Choix du Matériel : pré-sélection du matériel présent sur le marché	112
2.3.1.	Multimètres.....	113
2.3.2.	Electrodes pH	114
2.3.3.	Electrodes Eh	116
2.3.4.	Cellules de conductivité.....	117
2.4.	Tests préliminaires sur le matériel de mesure sélectionné	120
2.4.1.	Ecoulement de KCl des électrodes Eh et pH.....	120
2.4.1.1.	Ecoulement de KCl d'une électrode usée et bas de gamme (<i>PHO</i>) dans l'eau distillée	121
2.4.1.2.	Ecoulement de KCl des électrodes pH sélectionnées dans des solutions non tamponnées	123
2.4.1.3.	Conclusions	126
2.4.2.	Multimètres : homogénéité des canaux et source d'alimentation.....	128
2.4.3.	Etude de la répétabilité des mesures en fonction de l'électrode choisie et sélection finale du matériel utilisé pour les mesures <i>in situ</i>	129
2.5.	Tests préliminaires sur le sol	130
2.5.1.	Passage d'une suspension de sol à un sol humide pour la mesure du pH.....	131
2.5.2.	Test variation du taux d'humidité du sol.....	133
2.6.	Mise au point d'un protocole de mesure de Eh et pH dans le sol	136
2.6.1.	Mise au point d'un protocole de nettoyage des électrodes Eh	137
2.6.2.	Définition du temps optimal de mesure de Eh et pH.....	138
2.6.3.	Répétabilité et précision des mesures de Eh et de pH du sol	142
2.6.4.	Mise au point d'un protocole de validation de la mesure de Eh et de suppression des points aberrants.....	144
2.6.4.1.	Premier nettoyage des valeurs	144
2.6.4.2.	Seconde nettoyage des valeurs	145
2.7.	Conclusion sur la mise au point des protocoles de mesures	147
3.	CHAPITRE 3 : Mise en place d'une campagne de mesures visant à étudier l'impact du pH et du potentiel d'oxydoréduction (Eh) du sol sur la croissance des plantes.....	149
3.1.	Contraintes et Objectifs des travaux.....	151
3.2.	Plan expérimental et modalités	151
3.3.	Sol utilisé	153
3.4.	Réalisation des mesures du Eh et du pH du sol	154
3.4.1.	Procédure de nettoyage des électrodes Eh	155
3.4.2.	Procédure d'étalonnage des électrodes Eh et pH.....	155

3.4.3.	Protocole de mesure du Eh et du pH du sol.....	155
3.4.4.	Organisation des mesures journalières et gestion du temps.....	156
3.5.	Suivi de la croissance des plantes	161
3.6.	Suivi de la composition chimique de la solution du sol	162
3.6.1.	Prélèvement des échantillons de solution de sol à l'aide d'un rhizon	162
3.6.2.	Dosages des éléments minéraux et du carbone organique dissous	164
3.6.3.	Mesure de la conductivité ionique des solutions.....	166
3.7.	Mesures faites sur le sol en fin de campagne	166
3.7.1.	La composition chimique du sol	166
3.7.2.	Texture du sol	167
3.7.3.	Capacité d'échange cationique (CEC).....	168
3.8.	Bilan des analyses chimiques réalisées pour chaque élément	168
3.9.	Suivi des paramètres physiques du sol	169
3.9.1.	La densité réelle du sol.....	169
3.9.2.	La densité apparente du sol	169
3.9.3.	La porosité du sol	172
3.9.4.	Taux d'humidité massique réel (Soil Water Content)	173
3.9.5.	Part de la porosité accessible à l'eau (WFPS) ou à l'air (AFPS)	175
3.10.	Analyse des données.....	176
4.	CHAPITRE 4 : Le couple Eh/pH du sol et la croissance du blé et du tournesol.....	177
4.1.	Résultats Agronomiques Généraux.....	179
4.1.1.	Le sol.....	179
4.1.1.1.	Arrosage du sol	179
4.1.1.2.	Tassement du sol	181
4.1.1.3.	Evolution de la densité apparente et de la teneur en matière organique du sol au cours de la campagne.....	182
4.1.1.4.	Evolution de la porosité du sol au cours de la campagne.....	183
4.1.1.5.	Taux d'humidité massique réel (SWC pour soil water content)	184
4.1.1.6.	Part de la porosité accessible à l'eau (WFPS)	186
4.1.1.7.	Texture du sol et capacité d'échange cationique (CEC).....	187
4.1.2.	Croissance du tournesol	189
4.1.3.	Croissance du Blé.....	196
4.1.4.	Conclusion des résultats agronomiques.....	197
4.2.	Suivi du couple Eh/pH du sol.....	198
4.2.1.	Evolution du Eh et du pH du sol dans le temps.....	198
4.2.2.	Le couple Eh/pH et la composition chimique du sol	208
4.2.2.1.	Éléments mesurés et conductivité de la solution du sol	209

4.2.2.2. Le Carbone Organique Dissous (COD).....	210
4.2.2.3. Azote	212
4.2.2.4. Fer	226
4.2.2.5. Manganèse.....	236
4.2.2.6. Magnésium	241
4.2.2.7. Potassium.....	244
4.2.2.8. Calcium.....	247
4.2.2.9. Cuivre	249
4.2.2.10. Phosphore	251
4.2.2.11. Soufre	255
4.2.2.12. Bore.....	259
4.2.2.13. Molybdène	260
4.2.2.14. Zinc	261
4.2.3. Conclusion sur Le couple Eh/pH et la mobilité des nutriments	264
4.3. Le Eh du sol cumulé (en mV.jours) et la croissance des plantes.....	265
4.3.1. Le Eh cumulé, Eh_{cumul} (mV.jours)	265
4.3.2. La croissance du tournesol et le Eh cumulé	267
4.3.3. La croissance du tournesol et le temps passé dans chaque plage rédox.....	269
4.4. Conclusion préliminaire	271
CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES.....	273
BIBLIOGRAPHIE	281
ANNEXES.....	295
TABLE DES MATIERES	327
INDEX DES FIGURES	333
INDEX DES TABLEAUX.....	334
INDEX DES EQUATIONS.....	335

INDEX DES FIGURES

Figure 1.....	9	Figure 45.....	100	Figure 89.....	181	Figure 133.....	233
Figure 2.....	12	Figure 46.....	100	Figure 90.....	183	Figure 134.....	235
Figure 3.....	18	Figure 47.....	101	Figure 91.....	184	Figure 135.....	236
Figure 4.....	19	Figure 48.....	102	Figure 92.....	185	Figure 136.....	237
Figure 5.....	21	Figure 49.....	102	Figure 93.....	185	Figure 137.....	239
Figure 6.....	25	Figure 50.....	107	Figure 94.....	186	Figure 138.....	240
Figure 7.....	26	Figure 51.....	108	Figure 95.....	187	Figure 139.....	241
Figure 8.....	27	Figure 52.....	109	Figure 96.....	188	Figure 140.....	243
Figure 9.....	30	Figure 53.....	113	Figure 97.....	188	Figure 141.....	244
Figure 10.....	30	Figure 54.....	119	Figure 98.....	189	Figure 142.....	244
Figure 11.....	31	Figure 55.....	121	Figure 99.....	190	Figure 143.....	246
Figure 12.....	33	Figure 56.....	124	Figure 100.....	191	Figure 144.....	246
Figure 13.....	34	Figure 57.....	128	Figure 101.....	191	Figure 145.....	247
Figure 14.....	35	Figure 58.....	131	Figure 102.....	192	Figure 146.....	248
Figure 15.....	39	Figure 59.....	132	Figure 103.....	193	Figure 147.....	249
Figure 16.....	41	Figure 60.....	133	Figure 104.....	194	Figure 148.....	250
Figure 17.....	42	Figure 61.....	135	Figure 105.....	195	Figure 149.....	251
Figure 18.....	42	Figure 62.....	135	Figure 106.....	196	Figure 150.....	254
Figure 19.....	44	Figure 63.....	139	Figure 107.....	197	Figure 151.....	255
Figure 20.....	45	Figure 64.....	140	Figure 108.....	199	Figure 152.....	255
Figure 21.....	51	Figure 65.....	140	Figure 109.....	199	Figure 153.....	256
Figure 22.....	55	Figure 66.....	143	Figure 110.....	202	Figure 154.....	258
Figure 23.....	56	Figure 67.....	144	Figure 111.....	204	Figure 155.....	259
Figure 24.....	58	Figure 68.....	145	Figure 112.....	207	Figure 156.....	260
Figure 25.....	61	Figure 69.....	146	Figure 113.....	210	Figure 157.....	260
Figure 26.....	62	Figure 70.....	153	Figure 114.....	211	Figure 158.....	261
Figure 27.....	66	Figure 71.....	154	Figure 115.....	213	Figure 159.....	262
Figure 28.....	68	Figure 72.....	156	Figure 116.....	213	Figure 160.....	264
Figure 29.....	72	Figure 73.....	157	Figure 117.....	214	Figure 161.....	266
Figure 30.....	73	Figure 74.....	158	Figure 118.....	216	Figure 162.....	267
Figure 31.....	76	Figure 75.....	158	Figure 119.....	217	Figure 163.....	268
Figure 32.....	77	Figure 76.....	160	Figure 120.....	218	Figure 164.....	269
Figure 33.....	78	Figure 77.....	161	Figure 121.....	221	Figure 165.....	270
Figure 34.....	78	Figure 78.....	162	Figure 122.....	222	Figure 166.....	275
Figure 35.....	80	Figure 79.....	163	Figure 123.....	223	Figure 167.....	277
Figure 36.....	86	Figure 80.....	164	Figure 124.....	224		
Figure 37.....	87	Figure 81.....	165	Figure 125.....	225		
Figure 38.....	89	Figure 82.....	166	Figure 126.....	227		
Figure 39.....	90	Figure 83.....	170	Figure 127.....	227		
Figure 40.....	90	Figure 84.....	171	Figure 128.....	228		
Figure 41.....	95	Figure 85.....	172	Figure 129.....	229		
Figure 42.....	96	Figure 86.....	174	Figure 130.....	230		
Figure 43.....	97	Figure 87.....	180	Figure 131.....	231		
Figure 44.....	98	Figure 88.....	180	Figure 132.....	232		

INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1.....	25	Tableau 7.....	114	Tableau 13.....	141	Tableau 19.....	179
Tableau 2.....	27	Tableau 8.....	116	Tableau 14.....	142	Tableau 20.....	183
Tableau 3.....	45	Tableau 9.....	118	Tableau 15.....	142	Tableau 21.....	189
Tableau 4.....	53	Tableau 10.....	126	Tableau 16.....	152	Tableau 22.....	209
Tableau 5.....	75	Tableau 11.....	129	Tableau 17.....	165		
Tableau 6.....	110	Tableau 12.....	137	Tableau 18.....	168		

INDEX DES EQUATIONS

Equation 1.....11	Equation 25.....23	Equation 49.....62	Equation 73.....172
Equation 2.....11	Equation 26.....24	Equation 50.....85	Equation 74.....172
Equation 3.....12	Equation 27.....24	Equation 51.....87	Equation 75.....173
Equation 4.....14	Equation 28.....24	Equation 52.....87	Equation 76.....173
Equation 5.....14	Equation 29.....29	Equation 53.....89	Equation 77.....174
Equation 6.....14	Equation 30.....33	Equation 54.....92	Equation 78.....174
Equation 7.....15	Equation 31.....33	Equation 55.....97	Equation 79.....174
Equation 8.....15	Equation 32.....33	Equation 56.....104	Equation 80.....175
Equation 9.....16	Equation 33.....33	Equation 57.....120	Equation 81.....175
Equation 10.....16	Equation 34.....34	Equation 58.....120	Equation 82.....175
Equation 11.....17	Equation 35.....35	Equation 59.....120	Equation 83.....175
Equation 12.....17	Equation 36.....35	Equation 60.....122	Equation 84.....200
Equation 13.....17	Equation 37.....36	Equation 61.....124	Equation 85.....218
Equation 14.....19	Equation 38.....37	Equation 62.....125	Equation 86.....220
Equation 15.....19	Equation 39.....37	Equation 63.....126	Equation 87.....229
Equation 16.....19	Equation 40.....46	Equation 64.....126	Equation 88.....232
Equation 17.....20	Equation 41.....46	Equation 65.....141	Equation 89.....237
Equation 18.....20	Equation 42.....46	Equation 66.....145	Equation 90.....257
Equation 19.....20	Equation 43.....47	Equation 67.....145	Equation 91.....265
Equation 20.....20	Equation 44.....55	Equation 68.....169	Equation 92.....266
Equation 21.....20	Equation 45.....56	Equation 69.....169	Equation 93.....266
Equation 22.....21	Equation 46.....57	Equation 70.....169	Equation 94.....266
Equation 23.....21	Equation 47.....58	Equation 71.....170	Equation 95.....266
Equation 24.....23	Equation 48.....62	Equation 72.....171	

