

DIXIEME REUNION DU GROUPE DE REFLEXION
SUR L'ETUDE DE LA SOLUTION DU SOL
EN RELATION AVEC L'ALIMENTATION DES PLANTES
(GRESSAP)

ORSTOM Montpellier - 10 septembre 1997

**Compte rendu de la 10^{ème} réunion du
Groupe de Réflexion sur l'Etude de la Solution du Sol
en relation avec l'Alimentation des Plantes**

Mercredi 10 Septembre 1997 - Montpellier

La 10^{ème} réunion du GRESSAP s'est déroulée comme à l'accoutumée dans la Salle du Conseil d'Agropolis International. Elle a encore été l'occasion de nous rassembler, chercheurs, thésards professionnels d'horizons variés tous intéressés par le fonctionnement biogéochimique du sol et ses conséquences sur la croissance des plantes. Nous relèverons l'absence de Roland POSS en poste à Bangkok et qui n'a pu se libérer pour l'occasion.

La matinée a été consacrée au thème *Relation entre la dynamique de la phase gazeuse des sols et leur fonctionnement physico-chimique* sous la présidence de Roland MOREAU. Elle a compris les exposés suivants :

- *Transferts de gaz dans les sols; connaissances actuelles et enjeux pour le futur*, exposé introductif de Pierre RENAULT, Stéphanie PARRY et Jorge SIERRA.
- *Relation entre la pression partielle de CO₂ dans les pores et la concentration en HCO₃⁻ dans les solutions de sols*, de Jean-Marie WACKERMANN.
- *Couplage entre transfert de matière et réactions chimiques dans un sol. Application à l'étude de la dynamique du système CO₂/H₂O/CaCO₃ dans la rhizosphère*, de . Mohamed ANOUA, Thierry RUIZ, Eric MIGNARD, Benoît JAILLARD , Jean-Claude BENET et Bruno COUSIN.

Yves LUCAS, qui devait nous présenter une courte communication sur les *Pressions partielles de CO₂ dans la phase gazeuse de sols ferrallitiques équatoriaux au Brésil*, par Yves LUCAS et Armand CHAUVEL, n'a malheureusement pu assister à notre réunion.

Nous pensons devoir souligner le plaisir que nous avons eu à écouter l'exposé introductif de Pierre RENAULT: un exposé d'une grande qualité, à la fois clair et riche en information. Le texte soumis par les auteurs permettra à ceux qui n'ont pu assister à cette réunion d'apprécier. Pierre RENAULT a cherché dès son introduction à situer son discours dans le cadre des changements climatiques globaux. Il a donc ouvert la palette des gaz d'intérêt (méthane, oxydes d'azote, CFC, acétylène...) bien au-delà du traditionnel gaz carbonique, dont on connaît par ailleurs l'influence sur le fonctionnement biogéochimique du sol. Nombre d'entre eux (méthane, oxydes d'azote) sont d'ailleurs directement liés au fonctionnement du sol et à son utilisation agricole. Cette ouverture à une problématique de gestion et de protection de notre environnement nous paraît devoir être soulignée car elle illustre bien le glissement thématique actuellement en cours dans le monde de la recherche en général, et dans nos instituts en particulier, qui constitue en fait une première réponse aux interrogations de notre société. Sn exposé a clairement montré que, si d'énormes progrès ont été faits en matière de mesure et de modélisation à très petite échelle (dans le cadre de la thématique des changements globaux), il existe peu de travaux à des échelles plus grandes, en particulier en ce qui concerne les échanges gazeux entre racines ou microorganismes et sol ou solution du sol. Les exposés qui ont suivis ont par ailleurs contribué à illustrer l'importance de la dynamique de la phase gazeuse sur le fonctionnement physicochimique global du sol.

L'après-midi a été consacrée à notre session "libre" sous la présidence de Benoît JAILLARD. Ce dernier a rappelé l'importance que les animateurs du GRESSAP donne à cette session, dont la vocation est que soient présentés des travaux en cours ou récemment achevés pour l'information de l'ensemble de notre communauté. Cette session non formalisée est au fond la première raison d'être du GRESSAP. La diversité des exposés présentés cette année encore traduit d'ailleurs bien la diversité des questions qui nous sont posées, et des approches et des méthodes que nous mettons en oeuvre pour y répondre. Sessions libre et à thème sont complémentaires, et nous demandons expressément à chacun de ne pas s'autocensurer sous prétexte que ses propres travaux ne relèvent pas du thème retenu. Cette attitude condamnerait à brève échéance l'existence même du GRESSAP. Cette session a compris 5 exposés :

- *Dosage de l'alcalinité*, de Rémi DURAND et Nicole BELLON.
- *L'électrodialyse permet-elle d'évaluer la dynamique d'échange des ions du sol?* de Jean PETARD, Christelle ORANGE et Roland MOREAU.
- *Etude du transfert du nitrate du sol sur les îles Loyauté, Nouvelle Calédonie*, de Thierry BECQUER.
- *Pertes d'eau et d'azote minéral sous culture de niébé au Niger*, de Marcel SICOT.
- *Effet de l'aluminium sur le prélèvement minéral et la libération de H^+ par le maïs*, de Henri CALBA et Benoît JAILLARD.

La réunion s'est terminée sur une discussion sur deux points:

- d'une part, sur la date et le thème de la prochaine réunion de 1998. En effet, il est probable que beaucoup d'entre nous soient fort accaparés par le Congrès International de Science du Sol, soit comme participant soit comme animateur ou organisateur. Il semble en conséquence qu'une réunion début septembre serait inopportune.
- d'autre part, sur l'éventualité d'une réunion commune aux deux groupes GRESSAP et *Structure et Fertilité* animé par Roland Moreau. Le thème de cette journée tournerait autour des mots-clés "structure-enracinement-prélèvement hydrominéral". Cette proposition a été plutôt bien accueillie par notre assemblée.

Enfin, afin de réduire encore nos frais fixes (5000F par an actuellement) et de soulager le secrétariat, nous envisageons de progressivement remplacer le courrier ordinaire par le courrier électronique ("courriel" pour l'Académie, E-mail pour la plupart d'entre nous), d'abord pour l'annonce et le programme de la réunion annuelle, ensuite pour l'édition du compte-rendu. Pour ce faire, nous devons d'abord collecter vos adresses électroniques, ce que nous avons commencé à faire lors de cette réunion. Que ceux qui n'étaient pas présents fassent parvenir à Benoît JAILLARD (jaillard@ensam.inra.fr) un message E-mail, vide éventuellement.

Benoît JAILLARD
Laboratoire de Science du Sol
INRA, 9 place Viala
34060 Montpellier Cedex
Téléphone : 04 99 61 23 82
Télécopie : 04 67 63 26 14
EMail : jaillard@ensam.inra.fr

Roland MOREAU
ORSTOM - LCSC
BP 5045, 911 av. Agropolis
34032 Montpellier Cedex 1
04 67 41 62 66
04 67 41 62 94
Roland.Moreau@mpl.orstom.fr

Roland POSS
Dpt of Land Development
Division of Soil Analysis
Paholyothin Road
Chatuchak, Bangkok 10900
tel/fax: (66 2) 579 5523
poss@ksc15.th.com

Montpellier et Bangkok, Octobre 1997

**TRANSFERTS DE GAZ DANS LES SOLS ;
CONNAISSANCES ACTUELLES ET ENJEUX POUR LE FUTUR**

Pierre RENAULT^{1*}, Stéphanie PARRY¹ et Jorge SIERRA²

1 : INRA, Unité de Science du Sol, Domaine Saint-Paul, Site Agroparc, 84914 AVIGNON Cedex 9, France
(*Email : Pierre.Renault@avignon.inra.fr)

2 : INRA, Unité Agropédoclimatique de la Zone Caraïbe, BP 515, 97165 POINTE à PITRE Cedex, Guadeloupe, France.

RÉSUMÉ

Les thématiques environnementales et agronomiques ayant trait aux transferts de gaz dans les sols concernent de très nombreuses molécules minérales et organiques. Le sol est le siège d'émissions de gaz jouant sur l'effet de serre, sur la diminution de l'O₃ dans la stratosphère et son accroissement dans la troposphère, ainsi que sur l'acidification des pluies. Il s'agit principalement des émissions de CO₂, de CH₄ et des oxydes gazeux de l'azote (N₂O et NO_x). La volatilisation de NH₃ peut minimiser l'acidité des pluies. Cette volatilisation implique une perte de nutriment azoté. Le potentiel Redox et le pH de la solution du sol ont un rôle central sur la forme chimique des nutriments. L'O₂ joue sur la valeur du potentiel Redox et détermine la nature aérobie ou anaérobie des processus microbiens. L'aération du sol influence par ailleurs la croissance racinaire au travers des concentrations en O₂ et en C₂H₄, molécule induisant le développement d'aérenchymes chez certaines plantes. Vis-à-vis du maintien de la qualité des sols ou de leur réhabilitation se pose le problème de la dégradation ou de l'extraction des composés organiques toxiques, gazeux ou volatils. La décontamination des sols peut se faire soit naturellement par volatilisation et diffusion, soit de manière provoquée par circulation forcée d'air.

Les transferts de NH₃ gazeux et de Rn-222 sont plus utiles à analyser dans des sols aérés où l'espace poral structural joue un rôle prépondérant. La dénitrification apparaît dans des sols présentant localement des conditions d'anoxie, la fraction anoxique influençant la part de N₂O réduit en N₂. Le transport de l'O₂ dans des massifs texturaux saturés et au travers de films d'eau couvrant certaines matières organiques est alors important. Les émissions de CH₄ apparaissent principalement dans des sols saturés et non aérés (rizières, marais et forêts inondées). Sa production est partiellement contrebalancée par son oxydation. En sol non couvert, le transport par bullage peut excéder celui par diffusion. En présence de plantes comme le riz, le transport de CH₄ au travers de l'aérenchyme des racines peut être prépondérant. Ni les moyens expérimentaux, ni les modèles ne peuvent s'adapter simultanément à toutes ces situations. Néanmoins, la description des émissions de gaz, de leur consommation ou de leur rétention par le sol nécessitent toujours de comprendre des processus de transport en milieu hétérogène, de décrire des activités microbiennes variables spatialement et temporairement et, parfois, de tenir compte d'équilibres physico-chimiques. Quand les transferts de gaz ont lieu en phase gazeuse, la prise en compte des autres gaz de l'atmosphère (N₂ et Ar entre autre) peut être utile en raison de l'interdépendance des différents flux.

Mot-clés : sol, gaz, transport, microbiologie, racine, atmosphère, effet de serre, ozone, pluie acide, polluants volatils, environnement, production végétale, modèle.

I. INTRODUCTION

Les transferts de gaz dans les sols ont été étudiés à diverses fins. Ainsi, leur caractérisation peut servir à comprendre la structure des matériaux (Renault, 1988 ; Cousin, 1996), à optimiser les pratiques d'épandage de pesticides gazeux comme CH_3Br (Rolston et Glauz, 1982), à la localisation des milieux aquifères fissurés (David, 1992) ou à la décontamination des sols (Armstrong et al., 1994a). Actuellement, de nombreuses études portent sur les émissions de gaz qui affectent la qualité de l'atmosphère considérée au travers des trois grands thèmes que sont l'effet de serre, la chimie de l'atmosphère et de l' O_3 et l'acidité des pluies (Hénault et Germon, 1995 ; Smith, 1990). Dans cette synthèse, nous présentons les principales thématiques environnementales et agronomiques associées aux études sur les transferts de gaz dans les sols. Nous décrivons les caractéristiques de production et de transport gazeux. Nous terminons en recensant quelques uns des principaux besoins de connaissances.

II. PROBLEMATIQUES ENVIRONNEMENTALES ET AGRONOMIQUES ASSOCIEES AUX TRANSFERTS DE GAZ DANS LES SOLS

II.1. La qualité de l'atmosphère

II.1.a. L'effet de serre et le forçage radiatif

Les propriétés d'absorption de rayonnement I.R. de certains gaz (Arya, 1988) rendent l'atmosphère responsable d'un effet de serre se traduisant par un réchauffement de la surface de la terre. On distingue un effet de serre naturel ne prenant pas en compte l'intervention de l'homme et correspondant à une élévation moyenne de la température estimée à 33 K. On se réfère à l'aire pré-industrielle pour caractériser cet état. Les contributions respectives des différents gaz sont présentées à la Figure 1.

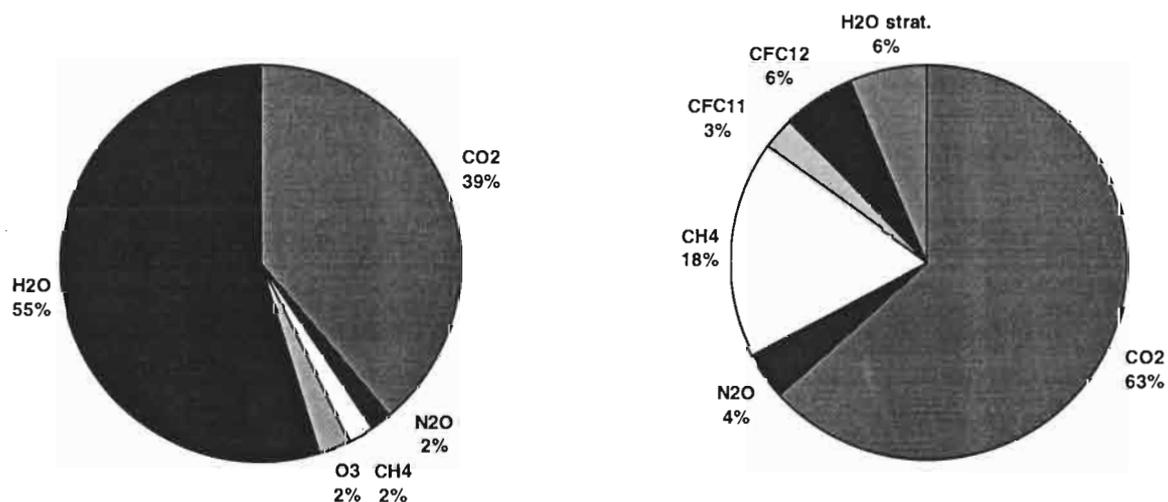


Figure 1 : contributions relatives à l'effet de serre naturel (exprimé en K) d'après Mac Kay et Khalil (1991)

Figure 2 : contributions relatives au forçage radiatif (exprimé en défaut de bilan radiatif au niveau de la tropopause (W m^{-2})) d'après les calculs de l'I.P.C.C. (1992).

La vapeur d'eau et le CO_2 jouent un rôle prépondérant. A cet effet de serre se superpose un effet anthropique associé à un accroissement des concentrations atmosphériques en CO_2 , CH_4 et N_2O (Neftel et al., 1985 ; Rasmussen et Khalil, 1984 ; Pearman et al., 1986), ainsi qu'à l'apparition de composés issus de l'industrie, principalement les composés chlorofluorocarbonés (Watson et al., 1990) (Tab. 1).

Gaz	CO ₂	CH ₄	N ₂ O	CFC-12
Concentration pré-industrielle	280 ppmv	700 ppbv	275 ppbv	zéro
Concentration en 1992	355 ppmv	1714 ppbv	311	503 pptv

Tableau 1 : Evolution des teneurs en gaz à effet de serre de l'ère pré-industrielle à nos jours d'après I.P.C.C. (1995).

La température moyenne du globe s'est accrue ces dernières décades de quelques dixièmes de degré (Fig. 3). On définit l'effet de serre additionnel en terme d'excédent de bilan radiatif au niveau de la tropopause (Fig. 2). Si l'existence des composés chlorofluorocarbonés est exclusivement liée à l'activité industrielle (réfrigération et aérosols entre autre) et si leur évolution future devrait être une diminution avec l'arrivée de produits de substitution, il n'en va pas de même des autres composés dont les origines anthropiques sont soit industrielles et agricoles (CO₂), soit essentiellement agricoles (N₂O et CH₄).

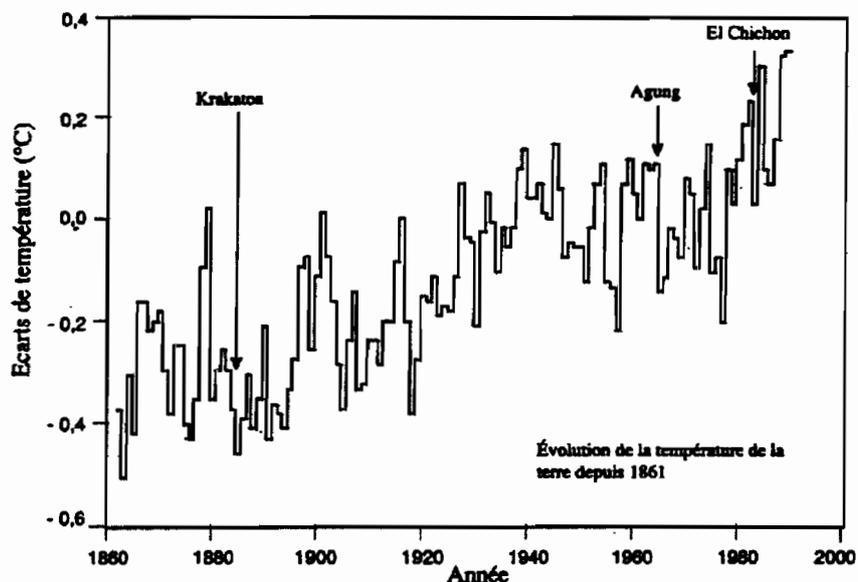


Figure 3 : Reconstitution de la température moyenne de la Terre effectuée depuis 1861 par Jones et al. (1986)

II.1.b. La chimie de l'O₃ dans la troposphère et la stratosphère

La proportion des différents constituants de l'atmosphère reste similaire en fonction de l'altitude à l'exception de la vapeur d'eau, de certains composés instables ou se déposant rapidement au sol sous l'action des pluies, de radicaux libres trouvant leur origine dans les photo-dissociations et de l'O₃. Ce dernier, présent en faible quantité dans la biosphère, est localisé essentiellement dans la haute troposphère et la basse stratosphère où il absorbe certains rayonnements U.V. nocifs à la vie. Dans la basse troposphère, il est considéré comme toxique. Il serait entre autre à l'origine d'allergies de type asthmatique et de baisses de rendement des productions végétales. Les tendances actuelles sont à la baisse de l'O₃ stratosphérique au niveau des pôles (Fig. 4) et à l'accroissement des concentrations en O₃ troposphérique dans l'hémisphère nord (Graedel et Crutzen, 1992).

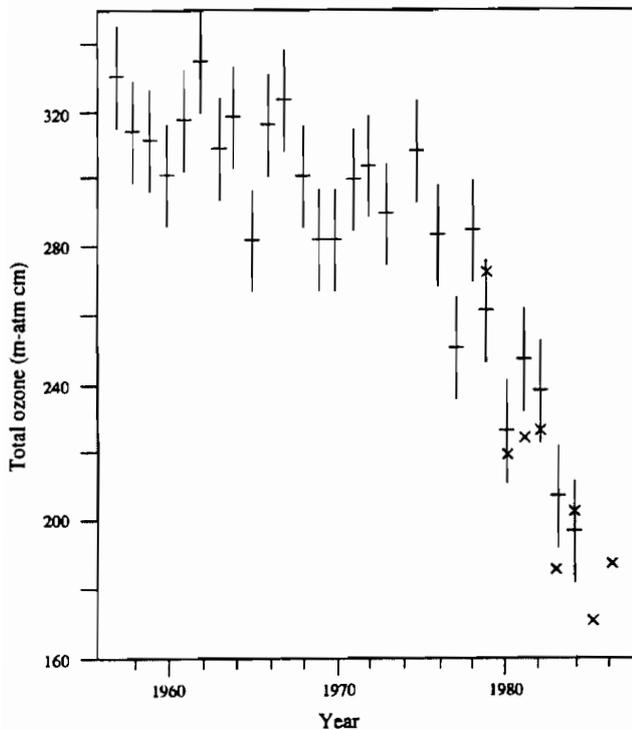


Figure 4 : Déclin de l'O₃ stratosphérique sur l'antartique en Octobre de 1957 à 1986 d'après Cicerone (1987)

radicaux NO₂ avec le radical OH. Dans la troposphère, NO₂ est, pour une faible proportion, issu des émissions de NO associées à la nitrification dans les sols. De la même façon, l'acide formique peut être issu de l'oxydation progressive de CH₄ dans la troposphère. Plus généralement, les acides organiques sont souvent issus de l'oxydation progressive de molécules organiques diverses, certaines d'entre elles étant émises par le sol ou les végétaux. L'acidité des pluies peut être partiellement neutralisée par le captage de NH₃ par les gouttes de pluies.

II.2. Transferts de polluants gazeux ou volatils

Parmi les polluants gazeux ou volatils, on distingue des pesticides comme CH₃Br et d'autres composés organiques volatils (VOC) incluant des hydrocarbures de pétrole, l'ensemble dit BTEX (contenant le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le toluène) et les solvants organo-chlorés comme le tri-chlore-éthylène (TCE). Le transport par voie gazeuse des polluants gazeux ou volatils est parfois considéré comme un moyen naturel de décontamination des nappes d'eau ou des sols (Rolston et Glauz, 1982 ; Massmann and Farrier, 1994). Celui-ci est généralement attribué à un transfert de type diffusif (Sallam et al., 1984), mais plusieurs études suggèrent que la convection de l'air dans le sol, associée entre autre aux fluctuations de pressions atmosphériques, pourrait accroître très largement les flux de gaz entre le sol et l'atmosphère (Massmann and Farrier, 1994).

Pour les sites fortement contaminés par les composés organo-volatils (gares de triage et sites industriels entre autre), il existe des procédés de décontamination plus particulièrement prévus pour le sous-sol saturé en eau et basés sur le balayage de ces sols par un flux d'air généré par la création d'un gradient de pression globale (Marley et al., 1992 ; Johnson et al., 1993). Les méthodes de décontamination utilisent des puits d'injection d'air et des puits d'extraction associés à des systèmes de filtrage ultérieur des vapeurs (Fig. 5). On admet que ces méthodes entraînent la volatilisation et l'extraction des composés organiques volatils du sol et de la zone saturée sous-jacente et/ou l'activation d'un métabolisme aérobie de dégradation des contaminants au niveau de la nappe (Nyer and Suthersan, 1993). Néanmoins cette technologie est récente. Elle n'a actuellement fait l'objet que de peu de recherches et son efficacité reste actuellement mal évaluée (Johnson et al., 1993 ; Schima et al., 1996).

Ces évolutions trouvent leur origine dans de multiples réactions chimiques, où interviennent les oxydes d'azote (NO et NO₂) et le CH₄ parmi bien d'autres espèces. Dans la stratosphère, N₂O serait la source principale de NO qui catalyse la destruction de l'O₃ mais qui, d'un autre côté et sous la forme NO₂, se combine temporairement aux radicaux libres ClO et OH, inactivant du même coup l'activité de ces entités. Ainsi, si N₂O était initialement considéré comme une molécule nocive pour l'O₃ stratosphérique (Crutzen (1974) cité par Crutzen, 1981), la meilleure estimation des constantes de certaines réactions chimiques et les combinaisons avec d'autres radicaux libres ont abouti à amoindrir son effet, voire à l'inverser (Crutzen, 1981). Au niveau de la troposphère, N₂O est une molécule très stable et, contrairement au fonctionnement chimique de la stratosphère, NO favorise la création d'O₃ (Crutzen, 1987). Celui-ci est produit au cours de la nitrification.

II.1.c. L'acidité des pluies

L'acidification des pluies est due essentiellement à la présence d'acide nitrique, mais aussi d'acide sulfurique et de divers acides organiques (Graedel et Crutzen, 1992). L'acide nitrique provient pour partie de la combinaison de

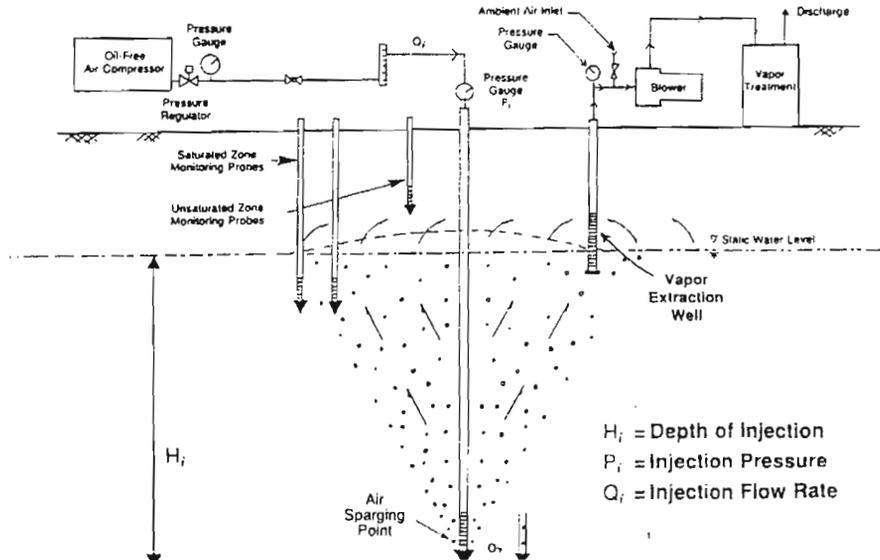
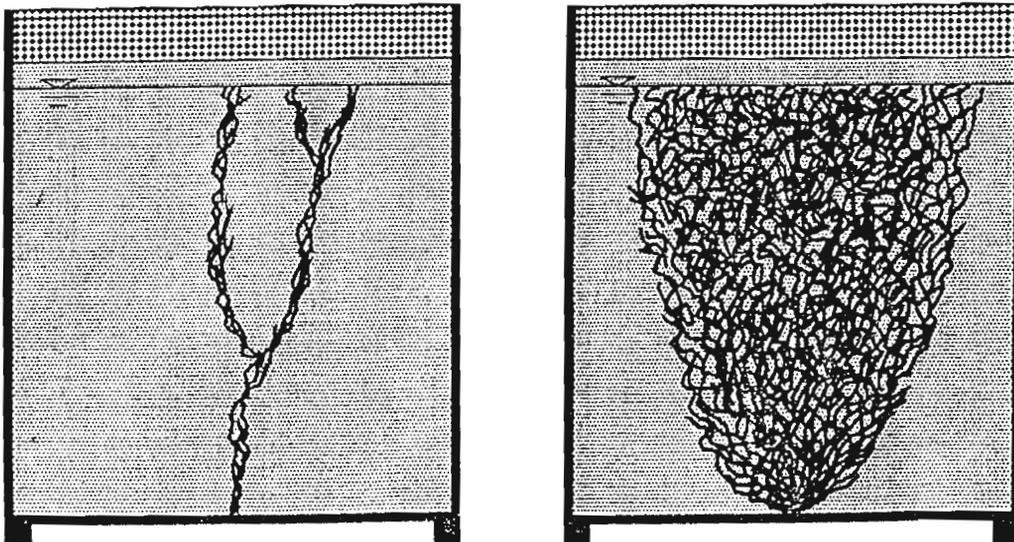


Figure 5 : Principe des méthodes de décontamination du sol et du sous-sol en composés organiques volatils d'après Nyer and Suthersan (1993).

Aujourd'hui, deux risques sont actuellement évoqués :

- d'une part, l'injection d'air peut aboutir à un bullage inefficace parce que ne balayant qu'une fraction limitée du sol (Nyer and Suthersan, 1993). Ainsi, le cheminement de l'air peut se faire par des circuits bien différenciés (Fig. 6.a) correspondant à des trajectoires méandriques laissant des zones non explorées par l'air sur des distances de l'ordre du cm (Ji et al., 1993). Dans d'autres conditions, Il peut être pénétrant (Fig. 6.b) ;
- d'autre part, cette technologie peut entraîner le déplacement des polluants du site traité aux zones voisines lorsque l'injection d'air provoque un déplacement latéral de l'eau polluée (Johnson et al., 1993).

Au premier rang des autres problèmes étudiés actuellement se trouve l'estimation des volumes de sol explorés pour mieux raisonner les distances entre puits d'injection d'air. La spécificité des problèmes posés par cette technologie pourrait aboutir à des développements théoriques originaux par rapports aux approches classiques décrivant les transferts de gaz (cf. paragraphe III).



Figures 6 : Cheminement de l'air à partir d'injections à faible pression (a) et à haute pression (b) réalisées dans des cuves peu épaisses à parois en plexiglas et remplies de manière homogènes de billes de 0.75 mm de diamètre d'après Ji et al. (1993).

II.3. Indicateurs gazeux de l'état du milieu : l'exemple du ^{222}Rn

Le radon-222 est émis naturellement par le sol et le sous-sol à partir de l'uranium-238. Il s'agit d'un composé radioactif responsable d'émissions α . La distribution du ^{222}Rn dépend du pouvoir de production des roches et minéraux du sol (pratiquement de leur teneur en ^{238}U), du pouvoir d'émanation de ces mêmes particules, caractérisant la fraction du ^{222}Rn qui va pouvoir migrer dans l'espace poral, et des transferts de ^{222}Rn dans l'espace poral du sol et du sous-sol. Outre son importance en soit de par son accumulation dans les sous-basements de certaines habitations (Sextro, 1987), son transport est très étudié par les spécialistes de différentes disciplines :

- en hydrogéologie et dans le cadre de la reconnaissance des milieux aquifères fissurés, la recherche des anomalies de concentration en ^{222}Rn dans l'air du sol est utilisée comme une méthode de prospection complémentaire des techniques traditionnelles, dont la géophysique et la télédétection (Henou et Juncy, 1986 ; David, 1992) ;
- en tectonique, il peut servir à la prévision de risques d'activité volcanique et/ou de tremblements de terre en raison du changement précoce du pouvoir d'émanation des roches lié à leur fissuration ;
- en physique du sol, il permet de caractériser qualitativement les mouvements convectifs d'air dans les sols.

La caractérisation de la convection d'air dans le sol repose sur le fait que les mouvements convectifs d'air affectent les profils verticaux de ^{222}Rn essentiellement à des profondeurs comprises entre 0.7 et 1.2 m (Fig. 7) (Ferry et al., 1996). Ainsi, les fluctuations dans le temps des mesures faites à ces profondeurs indiquent indirectement le rôle de la convection. Ces considérations sont vérifiées expérimentalement (Fig. 8) (Chen et al., 1995).

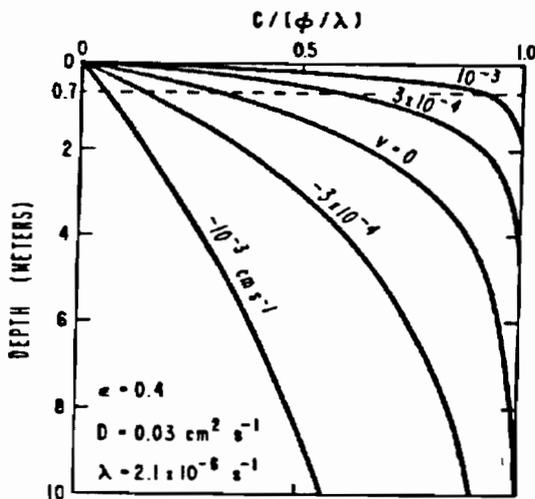


Figure 7 : Profils typiques de ^{222}Rn dans un sol pour différentes vitesses d'air associées à de la convection d'après Ferry et al. (1996).

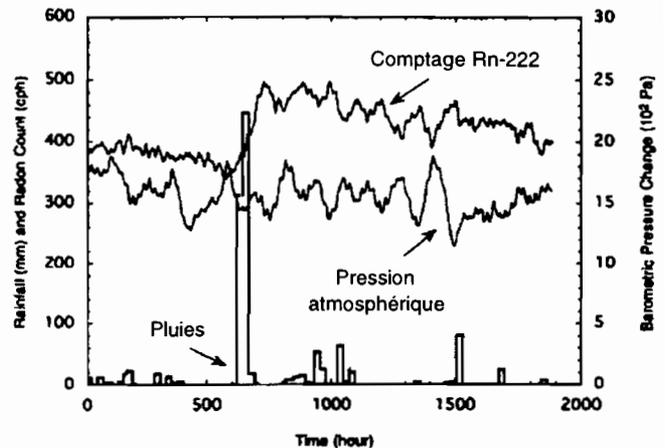


Figure 8 : Exemple de fluctuations des concentrations en ^{222}Rn , en relation avec la pression de l'air et les précipitations d'après Chen et al. (1995)

II.4. Réactions des plantes aux conditions d'aération du milieu

II.4.a. L'adaptabilité des plantes et le rôle de C_2H_4

Les plantes et leur système racinaire peuvent jouer sur l'état d'aération du milieu et y être plus ou moins sensibles. En première approche, les racines peuvent agir de quatre manières sur l'aération du sol :

- la consommation d' O_2 et la production de CO_2 dont les conséquences sur le sol dépendent de ses propriétés de transfert et de l'ambiance géochimique propre au milieu (Jaillard, 1997). Cette activité respiratoire est fortement affectée par la température, l'activité photosynthétique de la plante,

l'existence d'associations symbiotiques du type rhyzobium-légumineuse et les conditions pédoclimatiques dont le pH de la solution du sol (Amthor, 1989 ; Lambers et al., 1995) ;

- les possibilités éventuelles de transfert de gaz entre les parties aériennes de la plante et les racines lorsque ces plantes développent des aénenchymes au niveau des racines. Ces transferts concernent les gaz respiratoires (Saglio, 1985) et d'autres gaz comme CH_4 dans le cas de plantes adaptées aux milieux immergés (Conrad, 1989). Les plantes peuvent être adaptées intrinsèquement à de telles conditions (riz), s'y adapter en réponse à des conditions d'excès d'eau (maïs) au niveau des nouvelles racines qu'elles développent ou être incapables d'une telle adaptation. Ce type d'adaptation peut varier entre espèces du même genre (Visser et al., 1997) ;
- l'absorption d'eau et l'existence éventuelle de transferts préférentiels de gaz à l'interface sol-racine en condition de déficit en eau ;
- l'exudation de substrats carbonés pouvant activer les métabolismes microbiens au niveau de la rhizosphère dont la respiration et la dénitrification (Grundmann, 1987 ; Clays-Josserand et al., 1995).

D'un autre côté, les racines peuvent réagir de manière variable à des conditions d'excès d'eau. En première approche, nous pouvons considérer qu'elles sont sensibles à la teneur en O_2 et à la teneur en C_2H_4 , hormone pouvant provoquer l'apparition d'aénenchymes par cavitation du cortex des racines (Atwell et al., 1988 ; Drew, 1997) :

- Luxmoore and Stolzy (1972) ont montré qu'une teneur en O_2 de 7% entraînait une réduction de moitié de la croissance racinaire de plants de blé. Thomson et al. (1989) trouvent que la croissance racinaire de jeunes plants de blé est affectée par la concentration en O_2 pour des concentrations inférieures à 9%. Des ordres de grandeurs similaires ont été trouvés par Visser et al. (1997) sur *Rumex palustris* et *Rumex thyrsoiflorus* (Fig. 9). Toutefois, l'influence réelle de la concentration en O_2 à la périphérie des racines va dépendre des possibilités de transfert via les parties aériennes dans le cas de plantes à aénenchymes, des transferts radiaux d' O_2 au sein de la racine dans le cas des autres plantes (De Willigen and Van Noordwijk, 1984 ; Van Noordwijk and De Willigen, 1984). Morard and Silvestre (1997) ont synthétisé un ensemble de résultats entre respiration racinaire et teneur en O_2 du milieu. Les concentrations en O_2 à partir desquelles la respiration décroît sont similaires à celles citées précédemment pour l'élongation racinaire ;
- C_2H_4 est une hormone synthétisée par les racines, principalement au voisinage de leur apex, dont la production est accrue par la diminution des teneurs en O_2 (Atwell et al., 1988) et dont l'accumulation dans le sol peut avoir un effet très marqué sur la croissance des racines pour des teneurs inférieures au ppmv (Fig. 10) bien que des résultats contradictoires existent à ce sujet.

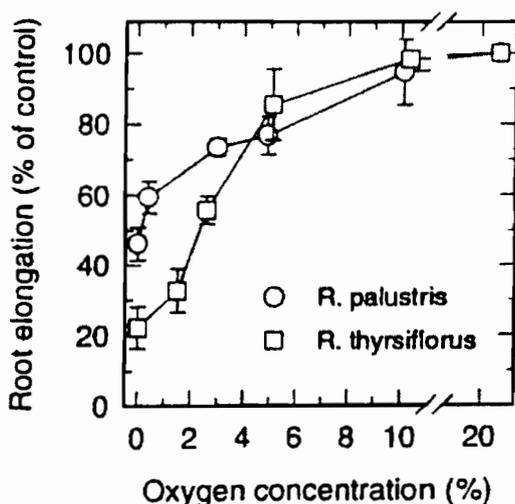


Figure 9 : relation entre croissance racinaire de deux espèces de *Rumex* et concentration en O_2 d'après Visser et al. (1997)

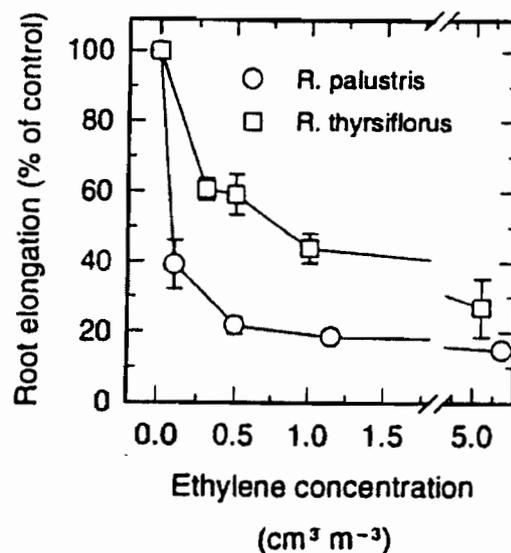


Figure 10 : effet de la concentration en C_2H_4 sur la croissance racinaire de deux espèces de *Rumex* d'après Visser et al. (1997).

II.4.b. Forme des nutriments, aération et pH du milieu

La forme des nutriments peut jouer fortement sur leur assimilabilité par les plantes. Parmi les conditions du milieu, il faut noter l'importance du pH de la solution du sol et du potentiel Redox de cette même solution. Les transferts d'O₂ et de CO₂ jouent un rôle essentiel sur ces deux paramètres. Si la volatilisation de NH₃ peut minimiser l'acidité des pluies (Graedel et Crutzen, 1992), elle peut simultanément engendrer des pertes très importantes d'azote pour le sol. Lors d'apports de fertilisants minéraux tels que l'urée, elles pourraient atteindre des valeurs de l'ordre de 50% de l'apport (Hargrove et al., 1987). Ces pertes sont aussi très importantes après épandage de lisier. A titre d'exemple, Générmont (1996) obtient des pertes égales à environ 50% de l'apport pour du lisier non enfoui et seulement 20% de l'apport pour une situation avec enfouissement (Fig. 11).

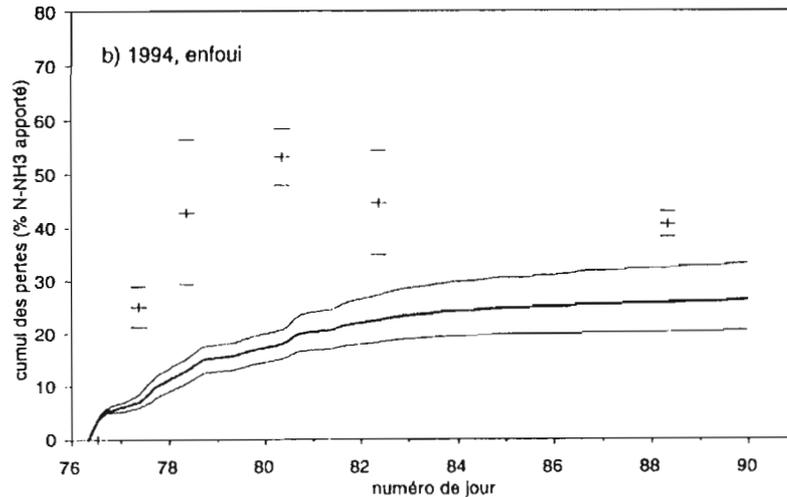


Figure 11 : Exemple de volatilisation de NH₃ après un épandage de lisier enfouis dans le sol d'après Générmont (1997). Les courbes sont pour les mesures micrométéorologiques (estimation et incertitude) et les symboles pour la méthode du bilan ¹⁵N (estimation et écart-type)).

II.5. Synthèse

De très nombreuses molécules existant à l'état naturel sous forme de gaz ou de composés volatils sont à considérer lorsque l'on traite de thématiques environnementales et/ou agronomiques ayant trait aux transferts de gaz dans les sols (Fig. 12). D'une certaine façon, le terme 'gaz' est souvent inadéquat pour les situations étudiées, puisque l'on est souvent amené à décrire le transfert de ces espèces à l'état dissout dans la solution du sol.

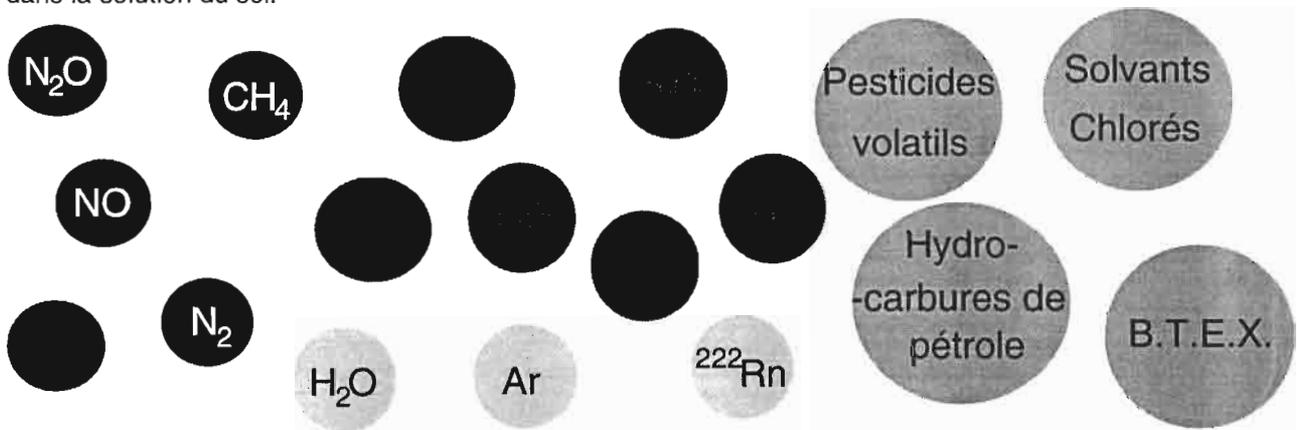


Figure 12 : Principales espèces chimiques gazeuses ou volatiles présentes dans le sol et en relation avec des thématiques environnementales et/ou agronomiques.

III. FONCTIONNEMENTS ET MODELES ASSOCIES

III.1. Caractères généraux des transferts de gaz dans les sols

Les transferts de gaz dans les sols peuvent se faire dans les pores libres à l'air ou au travers de la solution du sol. Le principal moteur de ces transferts est l'existence de gradients de pression partielle associés à des phénomènes de productions et/ou de consommations biologiques et chimiques. Ces fonctions puits et sources évoluent dans le temps et présentent une grande variabilité spatiale aux petites échelles. Combinées aux faibles possibilités de transfert des gaz dans la solution du sol, elles induisent souvent des gradients de concentration importants à ces mêmes échelles d'espace. Ainsi, des mottes de sol saturées en eau et placées dans de l'air à 20% d'O₂ présentent-elles souvent un coeur anoxique dès que leur rayon dépasse une valeur comprise entre 3 et 7 mm (Sexstone et al., 1985; Zausig et al., 1993; Højberg et al., 1994; Sierra and Renault, 1996). Pour des résidus végétaux fraîchement incorporés au sol, il suffit d'un film d'eau de l'ordre de 100 µm pour assurer un métabolisme anaérobie en leur sein. Au contraire, les transferts peuvent se faire aisément dans les pores libres à l'air du sol et l'apparition de gradients de concentration importants dans les macropores libres à l'air suppose qu'une ou plusieurs des conditions suivantes soient vérifiées : sol profond, sol compacté ou à forte teneur en eau de manière à augmenter la tortuosité des pores libres à l'air. Ainsi, la description des transferts de gaz dans les sols et la prévision des fonctionnements microbiens nécessitent-ils généralement une description spatiale fine des processus impliqués et la prise en compte d'une dimension temps.

III.2. Les transferts de gaz dans les macropores libres à l'air du sol

III.2.a. Généralités et formalismes mathématiques

De manière générale, les transferts verticaux dans les pores libres à l'air du sol peuvent associer diffusion, convection et dispersion. La diffusion est classiquement décrite par la loi de Fick (Jaynes et Rogowski, 1983) :

$$\Phi_x(i) = -D_x(i) \frac{\partial C(i)}{\partial x} \quad (1)$$

où $\Phi_x(i)$ représente le flux du gaz i dans la direction Ox ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), $C(i)$ sa concentration (mol m^{-3}), x une coordonnée dans l'espace (m) et $D_x(i)$ le coefficient de diffusion de Fick du gaz i dans la direction Ox considérée ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

La convection est décrite par la loi de Darcy (Thorstenson et Pollock, 1989) :

$$F^V = -(B_k P / \mu) \nabla n \quad (2)$$

où F_v représente le flux total de gaz par convection ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), ∇n le gradient de concentration totale en gaz (mol m^{-4}), P la pression totale de gaz (Pa équivalent à $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$), B_k la perméabilité intrinsèque du milieu (m^2) et μ sa viscosité dynamique ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Pour les thématiques relatives à l'aération des sols, la convection est généralement négligée (Renault et Sierra, 1994), mais la validité de cette hypothèse reste problématique (Gras, 1988). Pour ces mêmes thématiques, les modèles décrivant simultanément la diffusion et la convection admettent que cette dernière permet un rééquilibrage instantané des pressions (Refsgaard et al., 1991, Freijer et Leffelaar, 1996). Cette hypothèse s'est avérée très souvent vraie pour un suivi des fluctuations de pressions sur plus de quatre mois à différentes profondeurs dans un sol de densité apparente élevée (Renault et al., 1997), mais la généralité de ce résultat reste à prouver.

A notre connaissance, la notion de dispersion associée à la convection est toujours absente des modèles.

La loi de Fick est empirique. Elle s'avère utilisable pour la description des transferts de gaz présents à l'état de traces (Jaynes et Rogowski, 1983 ; Renault, 1988) sous réserve que d'autres processus n'induisent

pas de convection. Les équations de Stephan-Maxwell ont des bases théoriques. Elles permettent de décrire la diffusion de multiples espèces gazeuses en faisant abstraction des parois des pores :

$$\sum_{j=1, j \neq i}^{\nu} \frac{X_i F_j^D - X_j F_i^D}{D_{ij}^*} = \frac{1}{RT} \nabla P_i \quad (3)$$

où X_i est la fraction molaire du gaz i , ν le nombre total d'espèce gazeuses considérées, F_i^D le flux molaire ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), D_{ij}^* le coefficient de diffusion binaire pour les gaz i et j ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T la température (K) et P_i la pression partielle du gaz i (Pa).

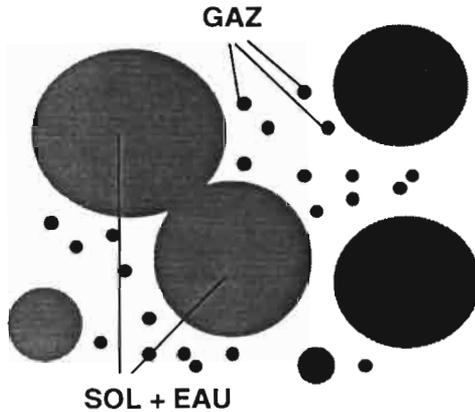


Figure 13 : représentation conceptuelle du modèle de gaz poussière.

De manière plus complète, l'utilisation du modèle de gaz poussière présenté par Mason et Malinauskas (1983) permet de décrire ces mêmes interactions et les interactions entre molécules de gaz et parois du milieu poreux. Celui-ci est assimilé à un gaz poussière d'indice noté p (Fig. 13) :

$$\sum_{j=1, j \neq i, p}^{\nu} \frac{X_i F_j^D - X_j F_i^D}{D_{ij}^*} - \frac{F_i^D}{D_i^K} = \frac{1}{kT} \nabla P_i \quad (4)$$

où D_i^K est le coefficient de diffusion "binaire" entre le gaz i et le gaz fictif correspondant à la matrice solide et liquide du milieu poreux ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

Les coefficients de diffusion D_i^K caractérisant les interactions entre gaz et milieu poreux sont assimilables aux coefficients de diffusion de Knudsen. Ce modèle permet ainsi de retrouver la loi de diffusion généralisée de Graham qui montre que, en conditions

isobariques et sous l'action de gradients de concentrations, les flux de gaz de poids moléculaire différents ne se compensent généralement pas et peuvent ainsi engendrer des flux convectifs :

$$\sum_{i=1}^{\nu} F_i^D m_i^{1/2} = 0 \quad (5)$$

où m_i est la masse molaire du gaz i (kg mol^{-1}).

Thorstenson et Pollock (1989) avaient posé les bases d'un couplage entre le modèle de gaz poussière et les flux convectifs lorsque ceux-ci sont décrits par la Loi de Darcy en conditions non-isobariques. Le flux par convection du gaz i peut s'écrire :

$$F_i^V = X_i F^V \quad (6)$$

où F_i^V est le flux convectif du gaz i ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

La combinaison des équations précédentes nous permet d'aboutir au système suivant d'équations :

$$\sum_{j=1, j \neq i}^{\nu} \frac{X_i F_j^T - X_j F_i^T}{D_{ij}^*} - \frac{F_i^T}{D_i^K} = \frac{P \nabla X_i}{RT} + \left\{ 1 + \frac{B_k P}{D_i^K \mu} \right\} \frac{X_i \nabla P}{RT} \quad (7)$$

où F_i^T est le flux total du gaz i ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

En absence de gradient de pression, Thorstenson et Pollock (1989) avaient ainsi mis en évidence l'interdépendance des flux des différents gaz pour des sols profonds et le rôle des flux de gaz trace. En conditions isobariques, Freijer and Leffelaar (1996) ont montré que ce modèle pouvait être approché par la loi de Fick, si celle-ci était appliquée à tous les gaz en présence et si la résultante de l'ensemble des flux, généralement non-nulle, donnait naissance à un flux convectif additionné au flux diffusif. Massmann et

Farrier (1994) arrivent à des conclusions similaires en conditions non isobariques et montrent le poids de la convection sur les transferts de composés organiques volatiles.

II.4.b. Transferts d'O₂ et de CO₂; influence du quotient respiratoire (Q.R.)

Dans le cas des gaz respiratoires et pour des sols peu profonds, la diffusion suffit à assurer l'essentiel des flux d'O₂ entre le sol et l'atmosphère sans engendrer de gradients de concentration importants dans les macropores libres à l'air, tant que le taux de saturation en eau de l'espace poral n'excède pas 0.8-0.9 (Renault and Sierra, 1994). Pour des sols plus profonds et/ou pour des teneurs en eau élevées, il peut y avoir apparition de gradients de concentration en O₂ et CO₂.

Dans de telles conditions, les simulations basées sur l'utilisation du modèle de gaz poussière semblent pouvoir décrire correctement la réalité en condition de transfert diffusif et convectif isobarique. Ainsi Freijer and Leffelaar (1996) ont-ils pu décrire l'évolution des concentrations en O₂ et CO₂ à différentes profondeurs dans une cuve lysimétrique soumise à des aléas climatiques en température et pluies (Fig. 14).

Freijer et Leffelaar (1996) ont montré l'importance du quotient respiratoire (QR) sur les profils de concentration en O₂ et CO₂. Un QR supérieur à 1 correspond à une production de CO₂ supérieure à la consommation en O₂ : le flux de CO₂ entraîne un reflux de l'O₂ à l'extérieur du sol. Au contraire, un QR inférieur à 1 entraîne une absorption d'air par le sol et une meilleure aération de ce dernier. Pour un quotient respiratoire de 1, le coefficient de diffusion binaire de CO₂ avec N₂ étant inférieur à celui de O₂ avec N₂, sa diffusion vers la surface du sol se fait plus difficilement. A l'équilibre, l'égalité des flux entre O₂ et CO₂ implique l'existence d'un petit gradient de pression globale permettant un flux convectif d'air de la profondeur à la surface du sol. L'oxygénation du sol en souffre légèrement. Les conséquences de l'interdépendance des flux des différents gaz sur la fraction anoxique du sol peuvent être très importantes. Pratiquement, le quotient respiratoire dépend des substrats métabolisés. Pour une dégradation de substances comme les glucides, lipides et protéines, on admet généralement qu'il est compris entre 0.7 et 1.3. Néanmoins, il peut aussi y avoir production de CO₂ en conditions anaérobies. Deux hypothèses extrêmes semblent pouvoir encadrer la réalité : (1) le quotient respiratoire est de 1 et il n'y a pas de production anaérobie de CO₂, et (2) la production de CO₂ est constante (i.e. une baisse de production de CO₂ due à une baisse de respiration est compensée par une production anaérobie de CO₂). Utilisant ces deux hypothèses, nous avons estimé des fractions anoxiques très différentes pour un sol agrégé très humide en reprenant les travaux de Renault and Stengel (1994) et Renault et Sierra (1994) après modification de la description des transferts dans les macropores libres à l'air (Fig. 15).

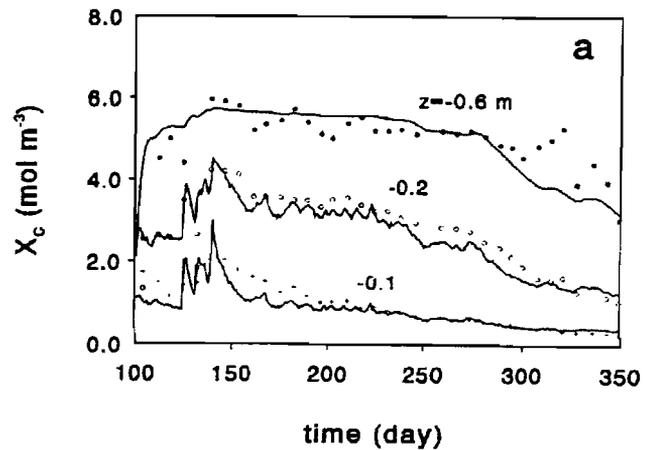


Figure 14 : Variations mesurées et simulées par le modèle de gaz poussière à différentes profondeurs dans une cuve lysimétrique d'après Freijer and Leffelaar (1996).

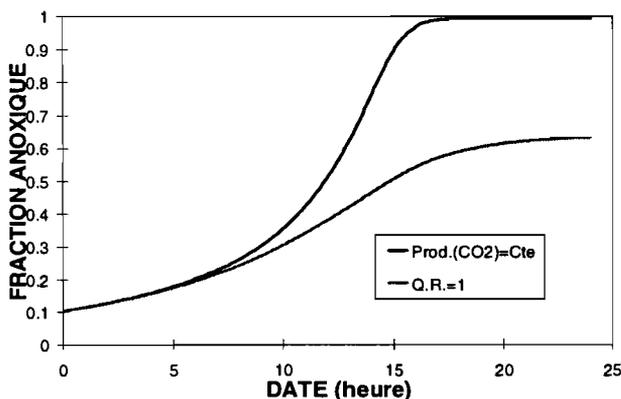


Figure 15 : Exemple d'évolution temporelle de l'anoxie pour un sol agrégé très humide (Renault, résultats non publiés).

III.3. Fonctionnements du sol en milieu à aération intermédiaire : l'exemple de la dénitrification

III.3.a. Généralités

Classiquement, la dénitrification et les émissions de N_2O qui peuvent lui être associées apparaissent dans des sols où l'anoxie n'est souvent que temporaire et n'intéresse qu'une fraction marginale du sol. Il s'agit de microsites anoxiques présents au coeur de structures compactes saturées en eau (mottes par exemple), au niveau de matières organiques en décomposition et/ou au niveau de la rhizosphère. Dans ces conditions, les sites anoxiques sont souvent localisés à quelques millimètres de pores libres à l'air au sein desquels la concentration en O_2 est voisine de celle de l'atmosphère. Ainsi la modélisation mécaniste de l'anoxie, de la dénitrification et des émissions de N_2O peut-elle passer par la description des transferts de gaz en milieu hétérogène. Pratiquement, la plupart des approches ont distingué (i) des transferts en phase gazeuse dans un espace de macropores libres à l'air (espace inter-mottes par exemple) et (ii) des transferts de gaz et de solutés au sein de structures continues et au voisinage de la saturation (Leffelaar, 1979 ; Arah et Smith, 1989 ; Renault et Stengel, 1994 ; Renault et Sierra, 1994) (Fig. 16).

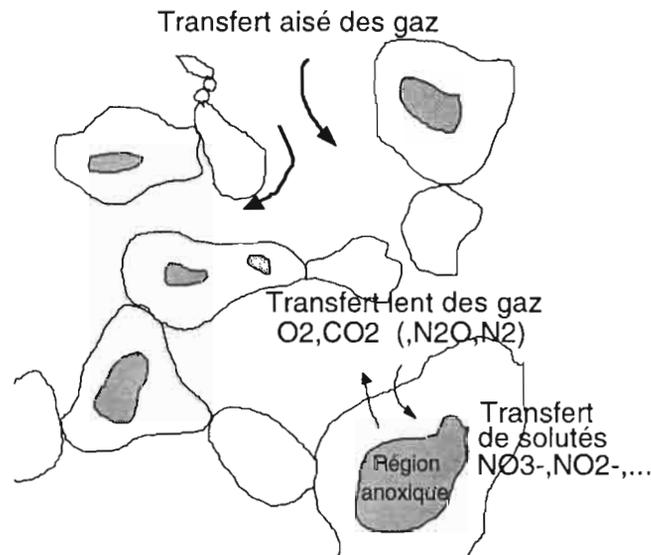


Figure 16 : Schéma conceptuel de sol classiquement utilisé pour les thématiques relatives à la dénitrification

Pour la description des transferts dans les macropores libres à l'air, on se réfèrera à la présentation faite en III.2.. Pour les transferts dans les zones saturées, les modèles assimilent généralement le sol à un massif d'agrégats et simulent les transferts au sein de ces derniers (Leffelaar, 1979 ; Arah et Smith, 1989 ; Renault et Stengel, 1994). Bien souvent, la structure du sol ne correspond pas au formalisme précédent et plusieurs tentatives ont été réalisées pour étendre ces travaux à des milieux structurés non agrégés. Ainsi, Arah (1988) proposait-il de faire correspondre à un sol réel un modèle de sol agrégé équivalent, par l'analyse de la distribution des distances des points du sol au pore le plus proche. Un autre type d'approche définit des zones d'influence des pores dont l'estimation est basée sur la distance au pore (Rijtema et Kroes, 1991 ; Rappoldt, 1992).

Les principales limites actuelles associées à la description mécaniste de ce type de fonctionnement sont liées à la prise en compte imparfaite, voire à la non-prise en compte de différents facteurs :

- les hétérogénéités de structure et de distribution des matières organiques ;
- la dynamique des populations microbiennes ;
- les fonctionnements physiques (prévision du recouvrement par un film d'eau) et microbiologiques au niveau des résidus organiques en décomposition et de la rhizosphère.

III.3.b. Anoxie, dénitrification et réduction de N_2O en N_2 dans les mottes

De nombreuses expériences ont tenté de caractériser l'anoxie et parfois la dénitrification sur des mottes de sol (Sexstone et al., 1985 ; Zausig et al., 1993 ; Højberg et al., 1994 ; Sierra and Renault, 1996). Elles montrent que l'anoxie apparaît classiquement dans des mottes de sol saturé dès que leur rayon est supérieur à environ 3 à 7 mm. Il peut y avoir absence de corrélations entre volume anoxique et dénitrification (Sexstone et al., 1985) en raison d'autres facteurs qui peuvent limiter cette dernière dont NO_3^- et les substrats carbonés. La prévision de l'anoxie et de la dénitrification peut par ailleurs se heurter à des problèmes d'hétérogénéités à cette échelle (Parry et al., 1997). Ces hétérogénéités concernent l'existence et la distribution de macropores libres à l'air au sein des mottes, ainsi que la distribution de la matière organique particulaire.

III.3.c. matières organiques en décomposition initiale et activités microbiennes

C'est probablement à Parkin (1987) que nous devons la plus belle démonstration expérimentale du rôle des résidus organiques sur la dénitrification dans les sols. Sur une douzaine de colonnes de sol, il a mesuré la dénitrification. De manière à tester l'existence de résidus organiques à haute activité dénitrifiante, il a alors réitéré les mesures sur chaque tiers de colonne, puis sur les cinq sous-fractions du tiers le plus actif lors de l'itération précédente (Fig. 17). Les sous-fractions les plus actives étaient alors analysées de manière à détecter l'existence éventuelle de résidus organiques grossiers généralement associés à des activités microbiennes intenses. Pour les douze colonnes analysées, Parkin (1987) a ainsi mis en évidence cinq hot-spots dans quatre colonnes. Ces hot-spots expliquaient de 25 à 85% de l'activité dénitrifiante des colonnes. Ils correspondaient à des masses comprises entre 0.4 et 0.08% des colonnes. Christensen et al. (1990) ont obtenu des résultats similaires en réalisant des expériences suivant le même principe.

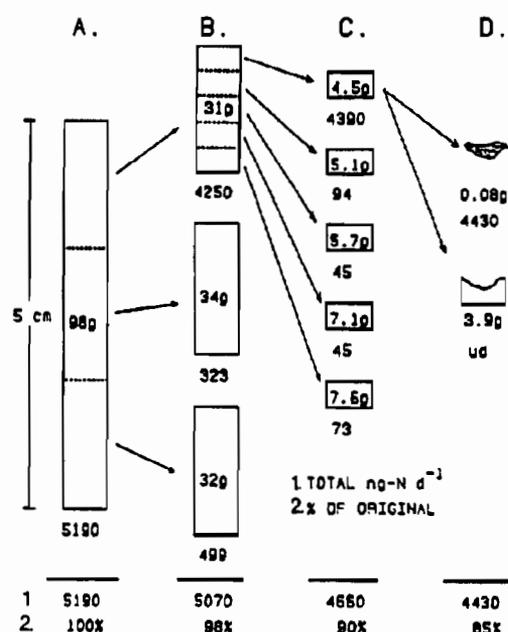


Figure 17 : Résultat d'une segmentation de colonne destinée à l'identification de sites dénitrifiants d'après Parkin (1987)

III.3.d. Fonctionnement de la rhizosphère

L'influence du système racinaire sur les pertes d'azote par dénitrification n'a été que peu étudiée jusqu'à présent. A notre connaissance, aucun des modèles proposés pour décrire la dénitrification ne tient compte de ce facteur. Pourtant, plusieurs travaux suggèrent qu'une activité dénitrifiante importante peut exister au niveau de la rhizosphère. Ces travaux ont trait à des mesures directes de dénitrification (Stefanson, 1972a et 1972b ; Smith and Tiedje, 1979 ; Grundmann, 1987), à la nature des populations microbiennes en fonction de la distance aux racines (Clays-Josserand et al., 1995) et au fonctionnement des racines en fonction de l'aération du sol et de l'existence ou non d'un aénenchyme en leur sein (De Willigen and Van Noordwijk, 1984 ; Armstrong et al., 1994b). Notons toutefois que ces études aboutissent à des conclusions qui dépendent des facteurs du milieu, dont la teneur en eau, la richesse du sol en NO_3^- et sa teneur en matières organiques.

III.4. Le cas des milieux engorgés

L'activité microbienne des milieux immergés peut aboutir à des conditions d'anoxie suffisantes pour qu'un métabolisme anaérobie strict se mette en place. Parmi les produits de ce métabolisme se trouve le CH_4 dont la production peut être en grande partie contrebalancée par son oxydation (Holzapfel-Pschorn et al., 1986). Les lieux d'oxydation privilégiés de CH_4 seront la surface du sol et les zones oxydées à proximité immédiate des racines. Pour ce type de milieu, les transferts d'espèces comme CH_4 peuvent se faire par bullage. Ce dernier pourrait représenter jusqu'aux 2/3 des émissions pour les milieux sans végétation (Bartlett et al., 1988). En présence d'une végétation dont les racines présentent des aérénchymes favorables aux transferts de gaz des parties souterraines aux parties aériennes (cas des rizières), le transfert de CH_4 se fera préférentiellement au travers de cet aérénchyme (Seiler, 1984). La Figure 18 représente un schéma des différents flux pouvant se produire dans ce type de milieu.

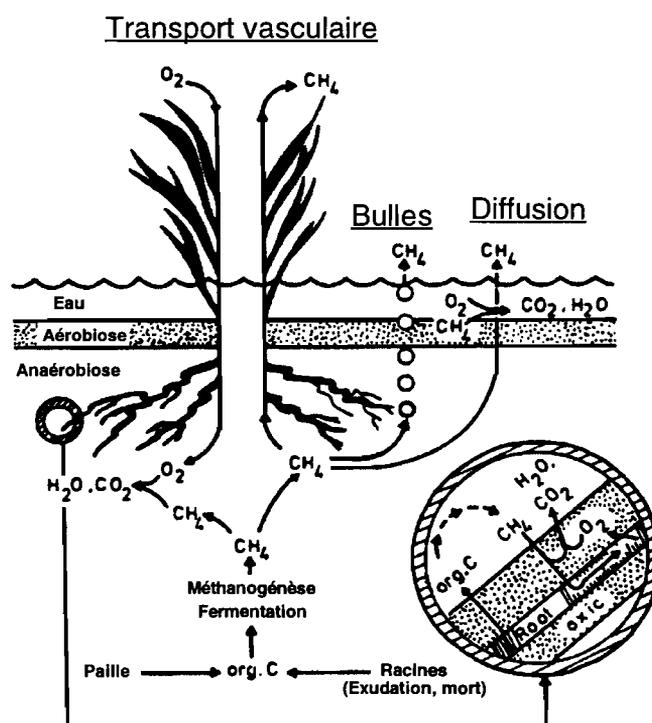


Figure 18 : Production, transport et réoxydation de CH_4 en milieu immergé et en présence de plantes à aérénchymes d'après Conrad (1989)

Les problèmes associés à ce type de milieu sont liés à la nature des transferts et à leur quantification expérimentale. Ils sont aussi liés au fait que la production de CH_4 est fortement contrebalancée par son oxydation.

IV. CONCLUSION : QUELQUES GRANDS ENJEUX POUR LE FUTUR

Les transferts de gaz dans les sols sont impliqués dans de nombreuses problématiques environnementales. L'accroissement de l'effet de serre et la chimie de l'atmosphère sont parmi les thématiques les plus médiatiques actuellement. Néanmoins, de nombreuses autres problématiques environnementales impliquent à des degrés divers les transferts de gaz dans les sols. Il s'agit généralement de transferts passifs (pesticides volatils par exemple) mais ces transferts peuvent être provoqués par l'homme pour tenter de décontaminer les sols.

Les recherches relatives aux processus physiques de transferts restent d'actualité pour une meilleure prise en compte du caractère hétérogène de la structure du sol, pour une meilleure compréhension de certains

mécanismes comme le déclenchement du bullage et pour une meilleure estimation des rôles respectifs de la diffusion et de la convection dans les échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère. Pour de nombreuses problématiques, transferts et activités microbiennes sont intimement liés et la meilleure compréhension des processus de transferts repose souvent sur une meilleure compréhension de la composante microbienne (dynamique des populations microbiennes et distribution spatiale, fonctionnements microbiens, transferts de substrats associés à ces fonctionnements). Par ailleurs, fonctionnements microbiens et géochimie ne sont actuellement que rarement couplés.

Si pour certaines problématiques environnementales, l'échelle de la placette est idéale et permet d'utiliser directement une modélisation de type mécaniste (transfert de pesticides par exemple), il n'en va pas de même pour les émissions des gaz à effet de serre ou impliqués dans la chimie de l'atmosphère qui nécessitent l'établissement de bilans à des échelles régionales voire planétaires. Pour ces problématiques, la modélisation mécaniste ne peut être qu'un outil de réflexion et qu'un outil préliminaire destiné à la compréhension des mécanismes, à la mise au point et/ou à la définition de domaines de fiabilité de modèles simplifiés utilisables à d'autres échelles et incorporables dans des systèmes d'information géographique.

REMERCIEMENTS

Cette synthèse a bénéficié des précieux conseils de Luc BIDEL, réalisant actuellement une Thèse coencadrée par les Laboratoires d'Agronomie INRA d'Avignon et d'Angers, pour tout ce qui a trait au fonctionnement des racines et à leur réponse aux conditions du milieu.

BIBLIOGRAPHIE

- AHLFELD D.P., DAHMANI A., JI W. 1994. A conceptual model of field behavior of air sparging and its implications for application. *Ground Water Monitoring Review* 14(4), 132-139.
- AMTHOR J.S. 1989 - Respiration and crop productivity. Springer Verlag, New York, 215 p.
- ARAH J.R.M. 1988 - Modelling denitrification in aggregated and structureless soils. *In : Nitrogen efficiency in agricultural soils (D.S. Jenkinson and K.A. Smith eds)*, Elsevier Applied Science, London, Royaume-Uni, 433-444.
- ARAH J.R.M., SMITH K.A. 1989 - Steady-state denitrification in aggregated soils: A mathematical model. *J. Soil Sci.* 40, 139-149.
- ARMSTRONG J.E., FRIND E.O., McCLELLAN R.D. 1994a - Nonequilibrium mass transfer between the vapor, aqueous, and solid phases in unsaturated soils during vapor extraction. *Water Resour. Res.* 30, 355-368.
- ARMSTRONG W., STRANSGE M.E., CRINGLE S. and BECKETT P.M. 1994b - Microelectrode and modelling study of oxygen distribution in roots. *Annals of Botany* 74: 287-299.
- ARYA S.P. 1988 - Introduction to micrometeorology. (*Inc. ed*), Academic Press, San Diego, U.S.A..
- ATWELL B.J., DREW M.C., JACKSON M.B. 1988 - The influence of oxygen deficiency on ethylene synthesis, 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid levels and aerenchyma formation in roots of *Zea Mays*. *Physiologia Plantarum* 72, 15-22.
- BARTLETT K.B., CRILL P.M., SEBACHER D.I., HARRIS R.C., WILSON J.O., MELACK J.M. 1988 - Methane flux from central Amazonian floodplain. *J. Geophys. Res.* 93, 1571-1582.
- CHEN C., THOMAS D.M., GREEN R.E. 1995 - Modeling of radon transport in unsaturated soil. *J. Geophys. Res.* 100(B8), 15517-15525.
- CHRISTENSEN S., SIMKINS S. and TIEDJE J.M. 1990 - Spatial variability in denitrification: Dependency of activity centers on the soil environment. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 1608-1613.
- CICERONE R.J. 1987 - Change in stratospheric ozone. *Science* 237, 35-42.
- CLAYS-JOSSERAND A., LEMANCEAU P., PHILIPPOT L., LENSU R. 1995 - Influence of two plant species (flax and tomato) on the distribution on nitrogen dissimilative abilities within fluorescent *Pseudomonas* spp. *Applied Environmental Microbiology* 61, 1004-1012.

- CONRAD R. 1989 - Control of methane production in terrestrial ecosystems. *In: Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere. (M.O. Andreae and D.S. Schimel eds)*, Dahlem Konferenzen, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, Royaume-Uni, 39-58.
- COUSIN I. 1996 - Reconstruction 3D par coupes s eries et transport de gaz dans un milieu poreux. Application à l'étude d'un sol argilo-limoneux. Thèse de Doctorat, Universit  d'Orléans, France.
- CRUTZEN P.J. 1981 - Atmospheric chemical processes of the oxides of nitrogen, including nitrous oxide. *In : Denitrification, nitrification, and atmospheric nitrous oxide (C.C. Delwiche, ed)*, John Wiley & Sons, New York, 17-44.
- CRUTZEN P.J. 1987 - Role of the tropics in atmospheric chemistry. *In: Geophysiology of Amazonia (Dickinson R. ed)*, Wiley, New York, U.S.A., 107-130.
- DAVID A. 1992 - Influence des paramètres hydroclimatologiques sur les d placements verticaux de radon-222 en zone non-saturée. Thèse de Doctorat Universit  Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- DE WILLIGEN P., VAN NOORDWIJK M. 1984 - Mathematical models on diffusion of oxygen to and within plant roots, with special emphasis on effects of soil-root contact. I. Derivations of the models. *Plant Soil* 77: 215-231.
- DREW M.C. 1992. Soil aeration and plant root metabolism. *Soil Sci.* 154, 259-268.
- DREW M.C. 1997 - Oxygen deficiency and root metabolism: injury and acclimation under hypoxia and anoxia. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 48, 223-250.
- FERRY C., RICHON P., SABROUX J.C. 1996 - TRACI, a model for radon transfer in soils: description and validation. Third international workshop 'Geological aspects of radon risk mapping', Prague, Septembre 1996.
- FREIJER J.I., LEFFELAAR P.A. 1996 - Adapted Fick's law applied to soil respiration. *Water Resour. Res.*, 32(4), 791-800.
- GENERMON S. 1996 - Modélisation de la volatilisation d'ammoniac après épandage de lisier sur parcelle agricole. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- GRAEDEL T.E., CRUTZEN P.J. 1992 - Atmospheric change. An earth system perspective. *W.H. Freeman and Company*, New York.
- GRAS R. 1988 - Physique du Sol pour l'aménagement. Masson, 587 pp..
- GRUNDMANN G. 1987 - Dénitrification en sol de culture : définition des conditions imposées par les facteurs de l'environnement en vue de sa modélisation. Thèse U.C.B.-Lyon I.
- HARGROVE W.L., BOCK B.R., RAUNIKAR R.A., URBAN W.J. 1987. Comparison of a forced-draft technique to nitrogen-15 recovery for measuring ammonia volatilization under field conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51(1), 124-128.
- HÉNAULT C., GERMON J.C. 1995 - Quantification de la dénitrification et des émissions de protoxyde d'azote (N₂O) par les sols. *Agronomie.* 15, 321-355.
- HENOU B., JUNCY G. 1986 - Prospection hydrogéologique en socle par dosage du radon dans le sol. Expérimentation de la méthode sur un massif granitique, commune de Santo Pietro Di Tenta (Haute-Corse), BRGM 86 SGN 340 EAU.
- HOEPEL R.E., HINCHEE R.E., ARTHUR M.F. 1991 - Bioventing soils contaminated with petroleum hydrocarbons. *Journal of Industrial Microbiology* 8, 141-146.
- H JBERG O., REVSBECH N.P., TIEDJE J.M. 1994 - Denitrification in soil aggregates analyzed with microsensors for nitrous oxide and oxygen. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 1691-1698.
- HOLZAPFEL-PSCHORN A., CONRAD R., SEILER W. 1986 - Effects of vegetation on the emission of methane from submerged rice paddy soil. *Plant Soil* 92, 223-233.
- I.P.C.C. 1992 - Climate Change. (*J.T Houghton, B.A. Callander and S.K. Varney eds.*) Cambridge University Press, Cambridge.
- I.P.C.C. 1995 - Climate change 1994 - Radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 emission scenarios. (*J.T Houghton, L.G. Meira Filho, J. Bruce, Hoesung Lee, B.A. Callander, E. Haites, N. Harris and K. Maskell eds*) Cambridge University Press, Cambridge.
- JAILLARD B. 1997 - 10 me journée du GRESSAP, Montpellier, 10 Septembre 1997.
- JAYNES D.B., ROGOWSKI A.S. 1983 - Applicability of Fick's law to gas diffusion. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 425-430.
- JI W., DAHMANI A., AHLFELD D.P., DING LIN J., HILL III E. 1993. Laboratory study of air sparging: air flow visualization. *Ground Water Monitoring Review* 13(4), 115-126.
- JOHNSON R.L., JOHNSON P.C., McWHORTER D.B., HINCHEE R.E., GOODMAN I. 1993. An overview of in situ air sparging. *Ground Water Monitoring Review* 13(4), 127-135.
- JONES P.D., WIGLEY T.M.L., WRIGHT P.B. 1986 - Global temperature variations between 1861 and 1984. *Nature* 322, 430-434.

- LAMBERS H., SCHEUNWATER I., ATKIN O.K., 1995. Respiratory patterns in roots in relation to their functioning. pp. 323-365. In : *Plants Roots, The hidden half*, second edition. Waisel Y., Eshel A., Kafkafi U., eds. 1996. Marcel Dekker, Inc. New York.
- LEFFELAAR P.A. 1979 - Simulation of partial anaerobiosis in a model soil in respect to denitrification. *Soil Sci.* 128, 110-120.
- LUXMOORE R.J., STOLZY L.H. 1972. Oxygen consumption rates predicted from respiration, permeability and porosity measurements on excised root segments. *Crop Sci.* 12, 442-445.
- MAC KAY R.M., KHALIL M.A.K. 1991 - Theory and development of a one dimensional time dependent radiative convective climate model. *Chemosphere* 22, 383-417.
- MARLEY M.C., HAZEBROUCK D.J., WALSH M.T. 1992. The application of in situ air sparging as an innovative soils and ground water remediation technology. *Ground Water Monitoring Review* 12(2), 137-145
- MASON E.A., MALINAUSKAS A.P. 1983 - Gas transport in porous media: the dusty-gas model. *Chemical Engineering Monographs* 17. (Churchill ed.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- MASSMANN J., FARRIER D.F. 1994 - Effects of atmospheric pressures on gas transport in the vadose zone. *Water Resour. Res.* 28(3), 777-791.
- MORARD P., SILVESTRE J. 1996. Plant injury due to oxygen deficiency in the root environment of soilless culture: a review. *Plant Soil* 184, 243-254.
- NEFTEL A., MOOR E., OESCHGER H. and STAUFFER B. 1985 - Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric CO₂ in the past two centuries. *Nature.* 315, 45-47.
- NYER E.K., SUTHERSAN S.S. 1993. Air sparging: savior of ground water remediations or just blowing bubbles in the bath tub. *Ground Water Monitoring Review* 13(4), 87-91
- PARKIN T.B. 1987 - Soil microsites as a source of denitrification variability. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 1194-1199.
- PARRY S., RENAULT P., CHENU C., LENSİ R. 1997 - Relative contribution of organic matter and pore space structure to denitrification in pasture and cropped soil clods. *Soil Biol. Biochem.* submitted.
- PEARMAN G.I., ETHEIDGE D., DE SILVA F., FRASER P.J. 1986 - Evidence of changing concentrations of atmospheric CO₂, N₂O and CH₄ from air bubbles in Antarctic ice. *Nature.* 320, 248-250.
- RAPPOLDT C. 1992 - Diffusion in aggregated soil. Doctoral thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.
- RASMUSSEN R.A., KHALIL M.A.K. 1984 - Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: concentrations, trends, and interhemispheric gradient. *J. Geophys. Res.* 89, 11599-11605.
- REFSGAARD J.C., CHRISTENSEN T.H., AMMENTORP H.C. 1991 - A model for oxygen transport and consumption in the unsaturated zone. *J. Hydrol.* 129, 349-369.
- RENAULT P. 1988 - Etude et modélisation du coefficient de diffusion en phase gazeuse en fonction de la morphologie de l'espace poral textural des sols cultivés. Thèse de Doctorat Institut National Polytechnique, Toulouse, France.
- RENAULT P., MOHRATH D., GAUDU J.C., FUMANAL J.C. 1997 - Air pressure fluctuations in a prairie soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* sous presse.
- RENAULT P., SIERRA J. 1994 - Modelling oxygen diffusion in aggregated soils. II. Anaerobiosis in topsoil layers. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1023-1030.
- RENAULT P., STENGEL P. 1994 - Modelling oxygen diffusion in aggregated soils. I. Anaerobiosis inside the aggregates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1017-1023.
- RIJTEMA P.E., KROES J.G. 1991 - Some results of nitrogen simulations with the model ANIMO. *Fert. Res.* 27, 189-198.
- ROLSTON D.E., GLAUZ R.D. 1982 - Comparisons of simulated with measured transport and transformation of methyl bromide gas in soils. *Pestic. Sci.* 13, 653-664.
- SAGLIO P. 1985 - L'excès d'eau et l'alimentation en oxygène des systèmes racinaires. pp. 107-112. Séminaire "Conditions et effets des excès d'eau en agriculture", Paris, 9-11 octobre 1985.
- SALLAM A., JURY W.A., LETEY J. 1984. Measurement of gas diffusion coefficient under relatively low air-filled porosity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 3-6.
- SCAGLIA J., LENSİ R., CHALAMET A. 1985 - Relationship between photosynthesis and denitrification in planted soil. *Plant and Soil* 84, 37-43.
- SCHIMA S., LABRECQUE D.J., LUNDEGARD P.D. 1996. Monitoring air sparging using resistivity tomography. *Ground Water Monitoring Review* 16(2), 131-138.
- SEILER W. 1984 - Contribution of biological processes to the global budget of CH₄ in the atmosphere. In : *Current perspectives in microbial ecology* (M.J. Klug and C.A. Ready eds) Am. Soc. Meteorol., 468-477.

- SEXSTONE A.J., REVSBECH N.P., PARKIN T.B., TIEDJE J.M. 1985 - Direct measurement of oxygen profiles and denitrification rates in soil aggregates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 645-651.
- SEXTRO S.D. 1987 - Understanding the origin of radon indoors. Building a predictive capability. *Atmosphere Environment* 21(2), 431-438.
- SIERRA J., RENAULT P. 1996 - Respiratory activity and oxygen distribution in natural aggregates in relation to anaerobiosis. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 1428-1438.
- SMITH K.A. 1990 - Greenhouse gas fluxes between land surfaces and the atmosphere. *Prog. Physic. Geography.* 14, 349-372.
- SMITH M.S., TIEDJE J.M. 1979 - The effect of roots on denitrification. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 951-955.
- STEFANSON R.C. 1972a - Soil denitrification in sealed soil-plant systems. I. Effect of plant, soil water content and soil organic matter. *Plant and Soil* 37, 113-127.
- STEFANSON R.C. 1972b - Soil denitrification in sealed soil-plant systems. II. Effect of soil water content and form of applied nitrogen. *Plant and Soil* 37, 113-127.
- THORSTENSON D.C., POLLOCK D.W. 1989 - Gas transport in unsaturated zones: Multicomponent systems and the adequacy of Fick's laws. *Water Resources Res.* 25(3) 477-507.
- THOMSON C.J., ATWELL B.J., GREENWAY H. 1989. Response of wheat seedlings to low O₂ concentrations in nutrient solution. I.- Growth, O₂, uptake and synthesis of fermentive end products by root segments. *J. Exp. Bot.* 40, 218, 985-991.
- VAN NOORDWIJK M., DE WILLIGEN P. 1984 - Mathematical models on diffusion of oxygen to and within plant roots, with special emphasis on effects of soil-root contact. II. Applications. *Plant Soil* 77, 215-231.
- VISSER E.J.W., NABBEN R.H.M., BLOM C.W.P.M., VOESENEK L.A.C.J. 1997 - Elongation by primary lateral roots and adventitious roots during conditions of hypoxia and high ethylene concentrations. *Plant, Cell and Environment* 20, 647-653.
- WATSON R.T., RODHE H., OESCHGER H. and SIEGENTHALER U. 1990 - Greenhouse gases and aerosols. In : *Climate change: the IPCC scientific assessment* (Houghton J.T., Jenkins G.J. and Ephraums J.J. eds) Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1-40.
- ZAUSIG J., STEPNIIEWSKI W., HORN R. 1993 - Oxygen concentration and redox potential gradients in saturated model soil aggregates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 908-916.

Le CO₂ dans l'atmosphère du sol sous forêt amazonienne.

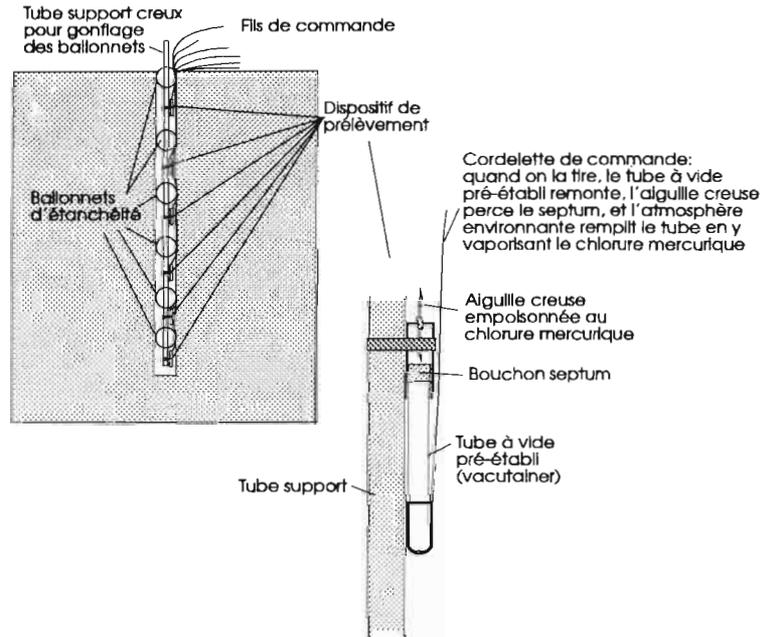
Yves Lucas¹ et Armand Chauvel

⁽¹⁾ Université de Toulon et du Var

Données non publiées

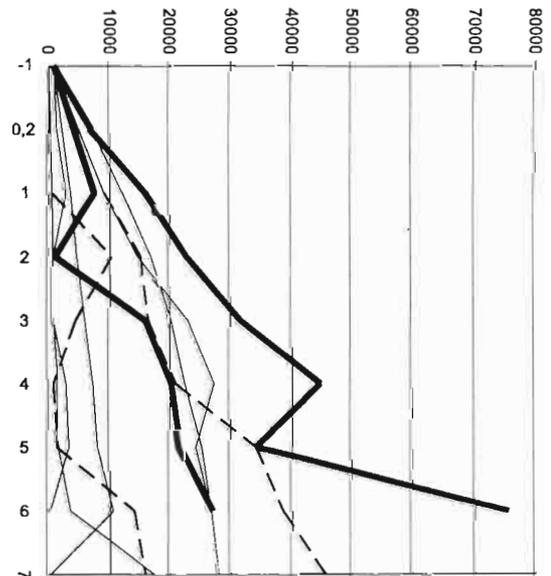
L'observation de CO₂ accumulé au fond des puits suffisamment profonds amène l'hypothèse que le CO₂ pourrait subir une sédimentation dans le sol, et agir de manière différentielle dans l'espace sur les équilibres minéraux-solutions.

Le système ci-contre a donc été mis en place dans des trous effectués à la tarière jusqu'à 7 m de profondeur. Trois campagnes de prélèvement ont donné les résultats présentés pour partie dans le graphe ci-dessous. On constate sur la plupart des sites étudiés une augmentation progressive de la teneur en CO₂ de l'atmosphère du sol, allant jusqu'à des valeurs très élevées comparées aux pressions partielles dans l'atmosphère au dessus du sol (jusqu'à 75500 vpm, valeur maximale !).

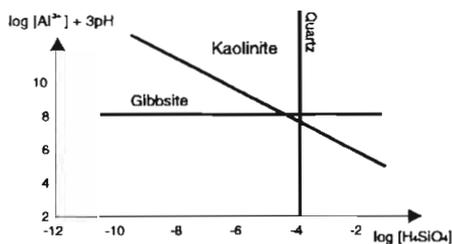


Si l'on reporte ces variations dans le système carbonate, en négligeant les autres réactions pouvant tamponner le milieu, les variations observés de teneur en CO₂ correspondent à des variations de pH pouvant aller jusqu'à -0.68 (pour la valeur extrême), mais déjà de l'ordre de -0.38 pour une teneur de 10000 vpm.

De telles variations de pH sont susceptibles de modifier très significativement les équilibres minéraux solutions. En effet, les minéraux présents dans ces sols sont essentiellement la kaolinite et la gibbsite, accessoirement le quartz et la goéthite. Dans le système Si, Al, le pH apparaît avec un facteur 3 (cf. diagramme ci-dessous): de faibles variations de pH sont donc susceptibles de modifier les conditions d'équilibres minéraux-solution.



Concentrations CO₂ avec la profondeur, en vpm



Relation entre la pression partielle de CO₂ dans les pores et la concentration en HCO₃⁻ dans les solutions de sols.

J.M. WACKERMANN

*Laboratoire de Pétrologie-Minéralogie, Centre ORSTOM d'Ile de France,
32 avenue H.Varagnat, 93143 Bondy Cedex, France.*

Introduction

Une note antérieure (Wackermann, 1989) présentait le couplage entre la conductivité électrique d'une solution aqueuse et la concentration de chacun des éléments dissous, à partir d'un minéral, au contact de la solution. La dissolution d'un minéral donné dans des solutions se traduit par une relation entre les concentrations c , dans la phase liquide, d'un des éléments constitutifs du minéral, et la conductivité électrique σ des solutions: $c = b \sigma^a$. En coordonnées logarithmiques, les points représentatifs des couples de valeurs c et σ se placent sur une droite de pente a , positive, spécifique de l'élément. Le paramètre b , caractéristique du minéral, représente la valeur de la concentration pour une conductivité égale à la valeur 1 de l'unité de mesure. Pour un même élément, hôte de plusieurs minéraux, les points représentatifs sont situés sur des droites parallèles dont l'ordre correspond à la séquence décroissante de solubilité, de gauche à droite.

Couplage entre concentration en HCO₃⁻ et conductivité électrique

Pour les ions HCO₃⁻ le coefficient angulaire a est égal à 1,26. Les paramètres $b_{\text{HCO}_3^-}$ expérimentaux, décroissent depuis les carbonates jusqu'aux bicarbonates en voie de dissolution, soit pour les valeurs extrêmes: $b_{\text{HCO}_3^-} = 1,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \mu\text{S cm}^{-1}$, à 25°C (magnésite) et $b_{\text{HCO}_3^-} = 3,33 \cdot 10^{-7}$ (trona).

Les concentrations en HCO₃⁻ dans les eaux de surface (cours d'eau, lacs, nappes peu profondes) ou de pluie, en contact avec le gaz carbonique sous une pression partielle de $10^{-3,5}$ atm, correspondent à une valeur de référence $b_{\text{HCO}_3^-} = 2,63 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \mu\text{S cm}^{-1}$. D'où la relation entre la teneur de HCO₃⁻ (mol L^{-1}) et la conductivité σ ($\mu\text{S cm}^{-1}$):

$$(\text{HCO}_3^-) = 2,63 \cdot 10^{-6} \sigma^{1,26} \text{ ou } \log_{10}(\text{HCO}_3^-) = 1,26 \log_{10}(\sigma) - 5,58$$

Relation entre concentration en HCO₃⁻ dans les solutions et pression partielle de CO₂ dans les pores de sols

En l'absence de néogénèse de carbonates ou bicarbonates, susceptible d'abaisser la teneur en HCO₃⁻ dans la solution, cette teneur est liée à la pression partielle de CO₂ dans l'air des pores du sol et à la conductivité électrique de la solution. Des analyses effectuées sur des solutions de sol sous forêt, sur un massif dolomitique, et des mesures de pression partielle de CO₂ dans les niveaux aquifères correspondants (Appelo and Postma, 1993; pages 306 à 308) permettent de préciser cette relation, illustrée par la figure 1. L'échantillon 1 correspond à une solution en équilibre avec l'atmosphère ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ atm), l'échantillon 5 est légèrement sursaturé vis-à-vis de la calcite ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-1,3}$ atm).

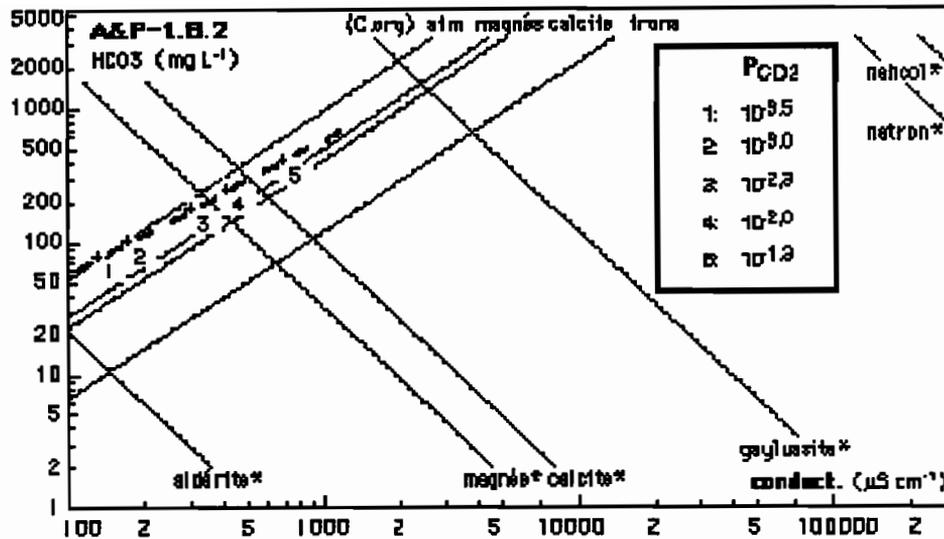


Fig. 1. Variation des concentrations de HCO_3^- en fonction de la conductivité électrique de solutions de sols sous forêt (massif dolomitique, Appelo and Postma, 1993). Dans le cartouche, les pressions partielles de CO_2 dans les aquifères correspondants sont exprimées en atm.

La figure 2 montre le couplage entre les paramètres bHCO_3^- et la pression PCO_2 , linéaire avec des coordonnées logarithmiques. En gardant les mêmes unités, soit (HCO_3^-) en mol L^{-1} , σ en $\mu\text{S cm}^{-1}$ (à 25°C), bHCO_3^- en $\text{mol L}^{-1} \mu\text{S cm}^{-1}$ (à 25°C), la relation de régression correspondante a pour expression:

$$\log_{10}(\text{bHCO}_3^-) = -0,087 \log_{10}(\text{PCO}_2) - 5,85$$

La relation inversée permet de calculer la pression partielle PCO_2 à partir du paramètre bHCO_3^- :

$$\log_{10}(\text{PCO}_2) = -11,48 \log_{10}(\text{bHCO}_3^-) - 67,17$$

et, en remplaçant bHCO_3^- par sa valeur, à partir de la concentration de HCO_3^- et de la conductivité électrique σ de la solution :

$$\log_{10}(\text{PCO}_2) = -11,48 \log_{10}(\text{HCO}_3^-) + 14,46 \log_{10}(\sigma) - 67,17$$

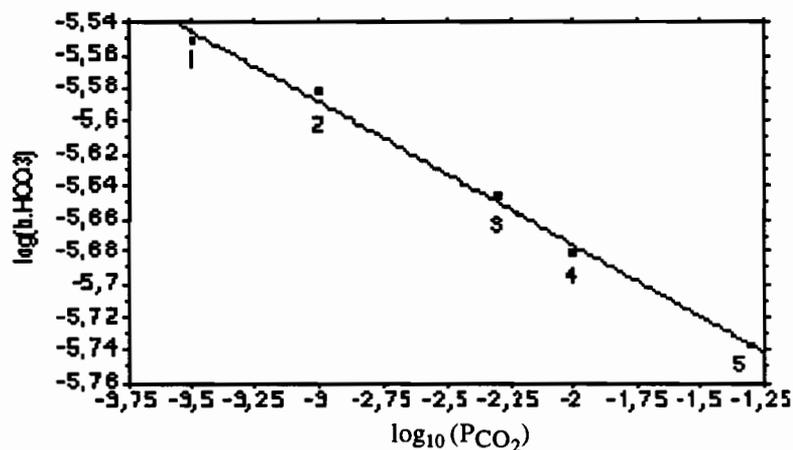


Fig. 2. Variation de $\log_{10}(\text{HCO}_3^-)$ en fonction de $\log_{10}(\text{PCO}_2)$. Les données correspondent aux sols et solutions de la figure 1.

Influence des néogénèses de carbonates et bicarbonates

Lorsque des authigénèses de carbonates ou de bicarbonates se produisent au sein des terrains aquifères, les teneurs en HCO_3^- sont abaissées par rapport à la courbe théorique correspondant à la dissolution du carbonate ou du bicarbonate constitutif de l'aquifère, ou du gaz carbonique d'origine atmosphérique. Les relations mentionnées ci-dessus ne sont alors plus valides. La figure 3 illustre ce phénomène, très accentué dans le cas de tufs superficiels soumis à une intense calcitisation (Zaihua et al., 1995).

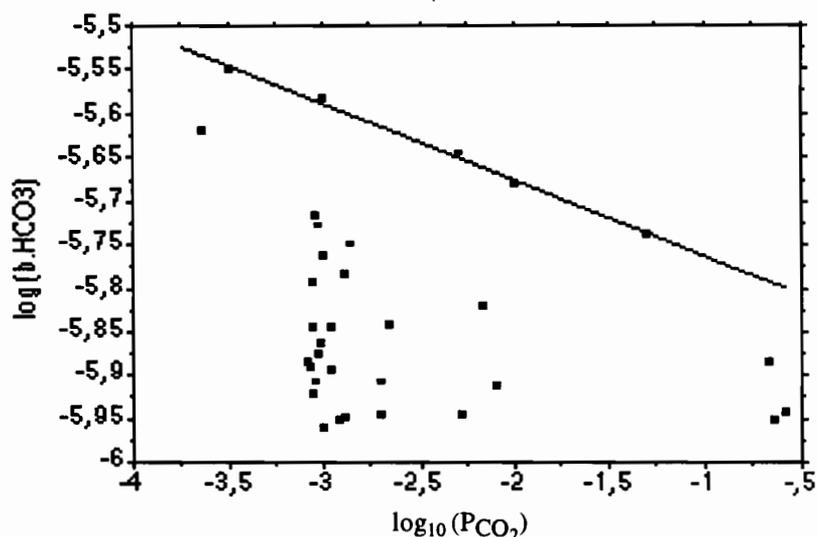


Fig. 3. Variation de $\log_{10}(\text{HCO}_3^-)$ en fonction de $\log_{10}(\text{PCO}_2)$ dans le cas d'aquifères (tufs) caractérisés par des néogénèses de calcite (Zaihua et al., 1995). La droite de référence correspond à celle de la figure 2.

Conclusion

Les données bibliographiques exploitées dans le cadre de cette étude tendent à montrer que la pression partielle PCO_2 du gaz carbonique présent dans l'atmosphère d'un sol peut être déterminée à partir de la concentration de HCO_3^- dans l'eau drainant le sol, et de sa conductivité électrique. Néanmoins cette méthode n'est pas applicable lorsque des processus d'authigénèse de carbonates ou de bicarbonates modifient la concentration de HCO_3^- dans la solution et la pression de CO_2 dans les pores de l'aquifère.

Cette recherche est restée à un stade relativement embryonnaire car les inventaires bibliographiques disponibles ne mentionnent que très rarement, à la fois, les concentrations de HCO_3^- dans l'eau de sols, leur conductivité électrique, et la pression partielle de CO_2 dans l'aquifère.

Références

APPELO C.A.J. and POSTMA D., 1993. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Rotterdam, 536 p.

WACKERMANN J.-M., 1989. Propriétés électroniques des solutions aqueuses. Application aux phénomènes de dissolution. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 309, 2, 1301-1307.

ZAIHUA L., SVENSSON U., DREYBRODT W., YUAN DAOXIAN and BUHMANN D., 1995. Hydrodynamic control of inorganic calcite precipitation in Huanglong Ravine, China: Field measurements and theoretical prediction of deposition rates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 15, 3087-3097.

Couplage entre transferts de matière et réactions chimiques dans un sol. Application à la modélisation des transferts de matière dans la rhizosphère.

M Anoua¹, T Ruiz², B Jaillard³, E Mignard³, JC Bénet² et B Cousin².

(¹) Université Chouaib Doukkali, Faculté des Sciences, Département de Physique, El Jadida, Maroc; (²) Laboratoire de Mécanique et Génie Civil, USTL et (³) UFR de Science du Sol, INRA Montpellier.

Introduction

Les plantes prélèvent dans le sol l'eau dont elles ont besoin, la transportent vers ses différents organes et la transpirent dans l'atmosphère au niveau de leurs parties aériennes. Au niveau des racines, ce processus est à l'origine d'un dessèchement local, et d'un transfert par filtration de la phase liquide depuis le sol vers la racine. Les plantes prélèvent également dans la solution du sol tous les éléments minéraux (K, Ca, N,...) dont elles ont besoin pour leur croissance [1, 2, 3]. Ces éléments étant prélevés sous forme d'ions (K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- ,...), ce processus s'accompagne également d'un transfert de charges (H^+ ou OH^-) entre le sol et la racine [4]. Au niveau des racines, la nutrition minérale se traduit donc à la fois par une diminution de la concentration des éléments prélevés, ce qui entraîne leur transfert par diffusion depuis le sol vers la racine, et par une modification du pH de la solution du sol. Enfin, et du fait même de leur métabolisme, les racines respirent, c'est-à-dire qu'elles prélèvent de l'oxygène dissous dans la solution du sol et excrètent de l'acide carbonique issu de l'oxydation des molécules organiques dont elles tirent leur énergie. Ces processus d'échange de matière et d'énergie entre sol et racine ont pour effet de modifier profondément les conditions physico-chimiques du sol au voisinage immédiat des racines. Ces modifications ont de multiples conséquences: transfert de matière, réactions de changement de phase, déplacement d'équilibres ioniques, mobilisation d'éléments minéraux liés à la phase solide, altération ou dissolution de minéraux constitutifs du sol. De fait, le fonctionnement physico-chimique de la 'rhizosphère', entendue comme le volume de sol directement soumis aux actions physiques et chimiques exercées par une racine, est particulièrement complexe.

Cette multiplicité des processus se déroulant dans la rhizosphère a amené plusieurs auteurs à modéliser son fonctionnement physico-chimique. Les travaux de pionniers tels que Nye [5], Cushman [6] ou Barber [7] ont permis de clairement poser les problèmes, de hiérarchiser les processus mis en jeu et de mettre en évidence les grands schémas d'évolution du système. Mais ces premiers modèles étaient relativement simples et ne prenaient pas en compte les interactions entre processus. Plus récemment, des auteurs tels que Bouldin [8] ou Silberbush et al. [9] ont élaboré des modèles plus complets qui intègrent en particulier les réactions chimiques d'équilibre en solution et avec différents minéraux du sol. S'ils rendent mieux compte des processus physico-chimiques qui se déroulent dans la rhizosphère, ces modèles restent toutefois partiels, se limitant aux transferts en phase liquide et généralement fondés sur l'équilibre chimique entre les diverses phases considérées.

L'objectif de cet exposé est d'appliquer à l'étude du fonctionnement physico-chimique de la rhizosphère un modèle mathématique de transfert de matière en milieu polyphasique dispersé avec prise en compte de réactions chimiques en solution et de réactions de

changement de phase aux interfaces liquide/gaz et liquide/solide, que nous avons présenté par ailleurs [10, 11]. Nous ne nous intéresserons ici qu'à la seule excrétion d'acide carbonique par les racines, en montrant l'importance de la dynamique de la phase gazeuse dans les processus de changement de phase liquide/solide, et d'une manière générale sur le fonctionnement physico-chimique de la rhizosphère.

Méthode

Le système chimique considéré est réduit au seul système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$, système hétérogène composé de 3 phases, liquide, solide et gazeuse [12]. La phase gazeuse est représentée par le gaz carbonique CO_2^g , la phase solide par un carbonate de calcium CaCO_3^s , et la phase liquide par l'eau et les ions H^+ , OH^- , H_2CO_3^0 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , CaCO_3^0 et CaHCO_3^+ . En phase liquide, les différentes espèces chimiques sont liées par des réactions d'ionisation que l'on supposera instantanées, tandis que les réactions de dissolution/vaporisation du gaz carbonique ($v = 10^{-4}$ mole.s⁻¹.m⁻³ de sol) et de dissolution/précipitation de la calcite ($v = 10^{-4}$ mole.s⁻¹.m⁻³ de sol) sont supposées lentes relativement. Afin de mettre en évidence les effets de couplage entre transfert en phase gazeuse, transfert en phase liquide et les réactions de changement de phase liquide/gaz et liquide/solide, les simulations ont porté sur un sol peu perméable.

Résultats

L'effet d'une excrétion d'acide carbonique en phase liquide par la racine sur l'état chimique de la rhizosphère est présenté sur la Figure 1. L'augmentation de la concentration en acide carbonique dissous au voisinage de la racine entraîne une sursaturation locale par rapport à la phase gazeuse et la vaporisation de gaz carbonique: dans ces conditions, la pression partielle de CO_2 passe de 0.01 à un peu plus de 0.06 atm au voisinage de la racine après 20h d'activité. L'acide carbonique excrété par la racine diffuse alors depuis la racine vers le sol dans la phase gazeuse aussi bien que dans la phase liquide. Toutefois, la vitesse de diffusion en phase gazeuse étant considérablement plus importante qu'en phase liquide, le CO_2 se redissout plus loin dans la phase liquide.

Du point de vue chimique, l'apport d'acide carbonique se traduit par une acidification de la solution. Cette acidification résulte à la fois d'une diffusion en phase liquide depuis la racine vers le sol, et d'une réaction de changement de phase du CO_2 consécutive à sa diffusion en phase gazeuse: cette double cinétique est à l'origine de la forme du profil de pH (Fig. 1a). L'acidification de la solution s'accompagne d'une sous-saturation de la solution par rapport à la calcite (Fig. 1b) d'autant plus importante que l'on se situe près de la racine: il s'ensuit une dissolution de calcite à ce niveau (Fig. 1c). Cette réaction de changement de phase solide/liquide est à l'origine d'une forte augmentation de la concentration en calcium et en carbone inorganique de la solution. Cette dynamique s'accompagne de l'apparition d'une zone de sursaturation par rapport à la calcite au-delà du front de dissolution de la calcite (Fig. 1c). Ce phénomène résulte de la diffusion d'une solution fortement enrichie en solutés dissous depuis le front de dissolution vers une région où la pression partielle de gaz carbonique est plus faible, ce qui induit la vaporisation de ce constituant et la reprécipitation secondaire de calcite au-delà du front de dissolution.

La Figure 2 présente, à titre de comparaison, les résultats obtenus avec un coefficient phénoménologique de changement de phase liquide/gaz nul, ce qui a pour effet d'éliminer

tout transfert en phase gazeuse. L'évolution des profils de pH (Fig. 2a) correspond à la simple diffusion d'un front d'acidité depuis la racine vers le sol. En particulier, aucune variation de pH n'est alors observée à distance de la racine. Le taux de saturation par rapport à la calcite (Fig. 2b) évolue régulièrement sans jamais présenter de zone de reprécipitation secondaire, et les profils de dissolution de calcite résultants (Fig. 2c) s'avèrent beaucoup plus progressifs que ceux calculés précédemment (Fig. 1c). La comparaison de ces deux figures montre que négliger les transferts en phase gazeuse a pour effet de surévaluer d'environ 25% les quantités de calcite dissoute, et que cette différence est principalement localisée au niveau du front de dissolution de la calcite.

Discussion et conclusion

Les résultats présentés confirment que la dynamique du système chimique $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ est très sensible aux processus de changement de phase liquide/gaz et liquide/solide. En effet, l'acide carbonique est constituant des trois phases gazeuse, liquide et solide, et sa dynamique propre est indissociable du fonctionnement global du système. De ce point de vue, l'étude du fonctionnement de la rhizosphère en milieu calcaire illustre bien l'intérêt de la prise en compte des couplages entre processus de transfert en phase gazeuse et liquide, réactions chimiques de changement de phase et réactions chimiques au sein de la solution. D'une manière plus générale, la rhizosphère est par définition même le lieu où s'exercent les actions des racines et des microorganismes qui leur sont associés, dont la première est la respiration. Il est clair que les transferts de gaz et leurs effets sur son fonctionnement physico-chimique ne peuvent être négligés.

Remerciements. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de l'AIP INRA ECOFON "Fonctionnement des couverts végétaux et Environnement".

Références bibliographiques

- [1] Marschner H 1986 Mineral nutrition of higher plants. Academic Press, London, UK, 674p.
- [2] Hinsinger P 1994 The acquisition of mineral nutrients by roots: rhizosphere processes. In « Third Congress of the European Society for Agronomy », éd par M Borin et M Sattin, Padoue, 428-437.
- [3] Jaillard B & Hinsinger P 1993 Alimentation minérale des végétaux dans le sol. Encyclopédie des Techniques agricoles 87 (6-93), fasc 1210, 1-13.
- [4] Haynes R J 1990 Active ion uptake and maintenance of cation-anion balance: a critical examination of their role in regulating rhizosphere pH. *Plant and Soil* 126, 247-264.
- [5] Nye PH 1968 Processes in the root environment. *Journal of Soil Science* 19, 205-215.
- [6] Cushman J H 1984 Nutrient transport inside and outside the root rhizosphere: generalized model. *Soil Science*, 138, 164-171.
- [7] Barber S A 1984 Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach. John Wiley & Sons, New York.
- [8] Bouldin DR 1989 A multiple ion uptake model. *Journal of Soil Science* 40, 309-319.
- [9] Silberbush M, Sorek S & Yakirevich A 1993 K^+ uptake by root systems growing in soil under salinity. I. A mathematical model transport in porous media. *Transport in porous media* 11, 101-116.
- [10] Ruiz T, Anoua M, Bénét JC, Jaillard B, Cousin B & Mignard E (soumis) Couplage entre transfert de matière et réactions chimiques dans un sol. I. Modélisation mathématique. *Entropie*.
- [11] Anoua M, Jaillard B, Ruiz T, Bénét JC & Cousin B (soumis) Couplage entre transfert de matière et réactions chimiques dans un sol. I. Application à la modélisation des transferts de matière dans la rhizosphère. *Entropie*.
- [12] Stumm & Morgan JJ 1970 Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibrium in natural waters. Wiley Interscience, New York.

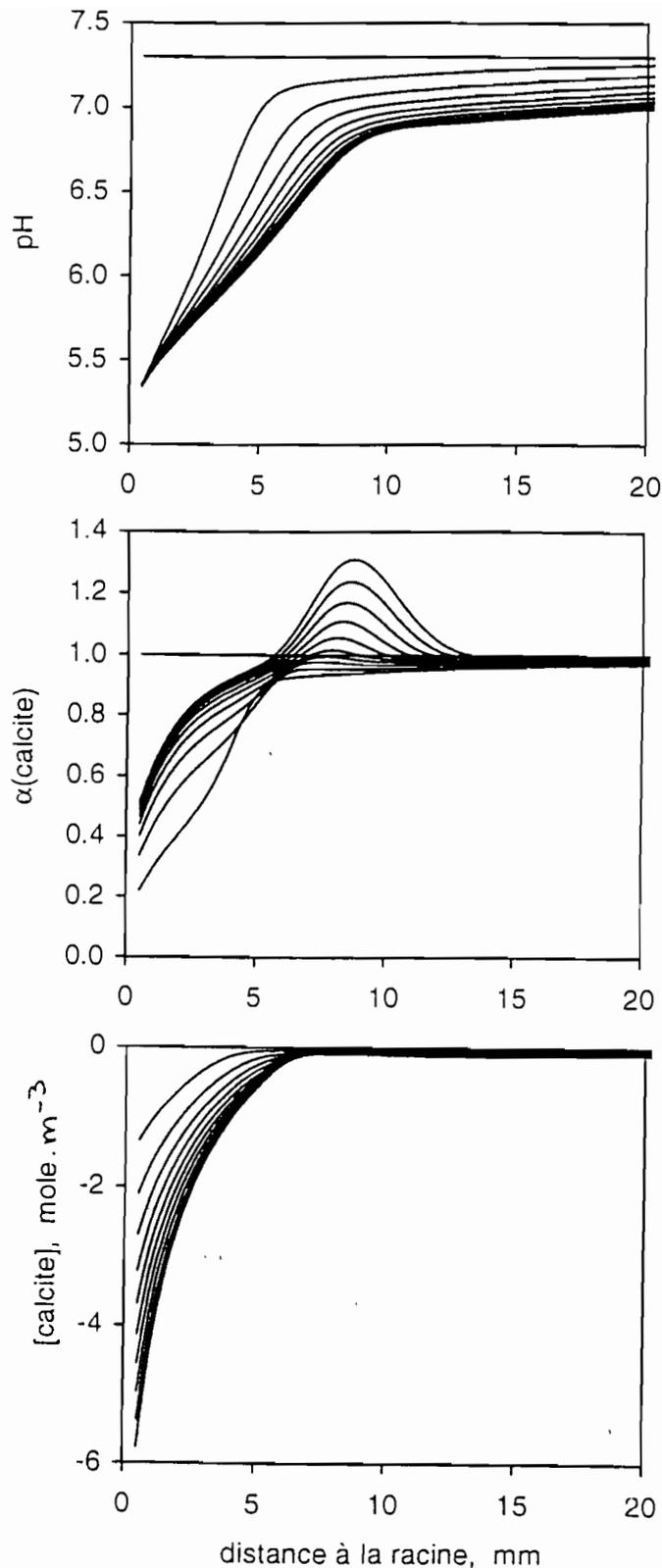


Figure 1: Influence d'une excrétion d'acide carbonique dans la phase liquide sur le fonctionnement physique et chimique de la rhizosphère. Evolution des profils de concentrations durant les 20 premières heures de fonctionnement. Une courbe chaque 2h de temps est présentée. a: Concentration relative en acide carbonique; b et c: Taux de saturation de la solution par rapport à la phase gazeuse CO_2 , à 2 échelles différentes; d: Pression partielle de CO_2 ; e: pH de la solution; f: Taux de saturation de la solution par rapport à la calcite; g: Quantités de calcite dissoute; h: Concentration relative en calcium total.

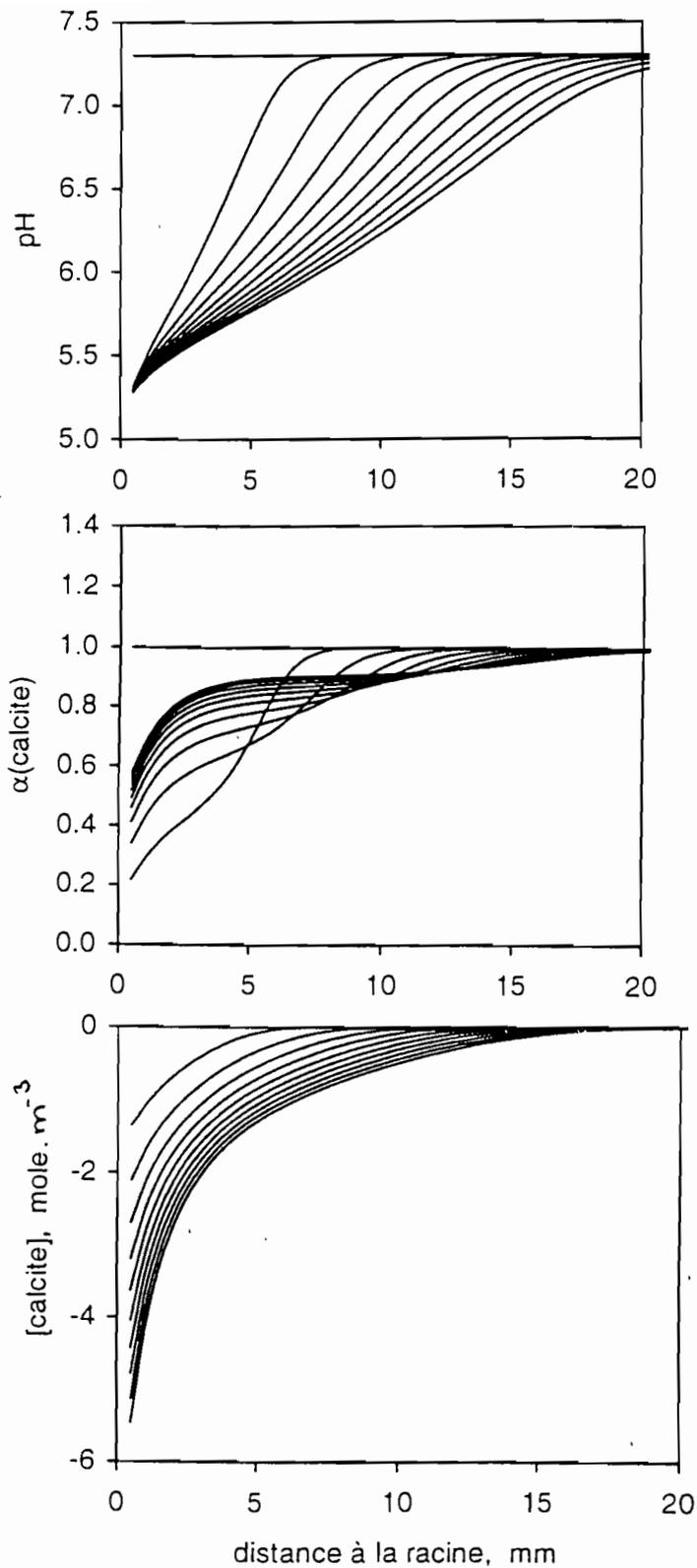


Figure 2: Influence d'une excrétion d'acide carbonique dans la phase liquide sur le fonctionnement physique et chimique de la rhizosphère en l'absence de changement de phase liquide/gaz. Evolution des profils de concentrations durant les 20 premières heures de fonctionnement. Une courbe chaque 2h de temps est présentée. a. pH de la solution; b: Taux de saturation de la solution par rapport à la calcite; c: Quantités de calcite dissoute ; d: Différences de quantités de calcite dissoute entre avec et sans prise en compte des processus de changement de phase liquide/gaz et de transfert en phase gazeuse.

Dosage de l'alcalinité

R. DURAND et N. BELLON
INRA Antibes

L'influence sur l'alcalinité des acides et bases faibles autre que CO_2 a souvent été évoquée. Le rôle des phénomènes biologiques de minéralisation de la matière organique et de prélèvements d'ions par les plantes ont été soulignés (Van Breemen et al, 1983). Les anions organiques et leurs acides associés, notés Org^- et HOrg , entrent dans la définition succincte de l'alcalinité au côté des espèces carbonatées (Bourrié, 1976):

$$\text{alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{Org}^-] - [\text{H}^+]$$

Le rôle des anions organiques dans la sursaturation des solutions par rapport à la calcite a aussi été envisagé (Amrhein et Suarez, 1987; Durand, 1979). La quantification des charges organiques en solution est peu étudiée, et des résultats récents montrent que la libération par le blé dur d'acides de faible poids moléculaire est réduite: de 1,5 à 3 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ poids sec de racine (Cieslinski et al, 1997). Cette libération semble faible par rapport à l'acidification totale qui peut être observée dans la rhizosphère non stérile. Nous avons donc cherché à estimer les charges d'anions organiques fournies par des racines de maïs. Pour cela, nous avons déterminé les alcalinités totales et carbonatées, selon la méthode de Vorob'yeva et Zamana (Keller et al, 1987; Valles et al, 1993); elle consiste en une neutralisation par HCl, dégazage et dosage en retour par NaOH jusqu'au pH initial. La mise au point et l'application de cette méthode nous ont amené à faire les considérations présentées dans cette note.

DEFINITIONS DE L'ALCALINITE

L'alcalinité d'une solution est la mesure de sa capacité à fixer des protons. Elle est constituée par les espèces réactives d'un point de vue acido-basique. Ces espèces sont des bases faibles boratées, carbonatées, silicatées, phosphatées, hydroxylées, et organiques. On peut ainsi définir une alcalinité carbonatée correspondant à la somme des espèces carbonatées (différente de la 'carbonate alkalinity', CO_3^{2-} -Alk, de Stumm et Morgan, 1970) ou une alcalinité phosphatée:

$$\text{alcC} = 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CaCO}_3^0] + [\text{CaHCO}_3^+] + 2 [\text{MgCO}_3^0] + [\text{MgHCO}_3^+] + [\text{NaHCO}_3^0] \quad (1)$$

$$\text{alcP} = 3 [\text{PO}_4^{3-}] + 2 [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 3 [\text{CaPO}_4^-] + 2 [\text{CaHPO}_4^0] + [\text{CaH}_2\text{PO}_4^+] + 3 [\text{MgPO}_4^-] + 2 [\text{MgHPO}_4^0] + [\text{MgH}_2\text{PO}_4^+] + [\text{KHPO}_4^-] + [\text{NaHPO}_4^-] \quad (2)$$

L'alcalinité organique peut être définie en se référant aux acides les plus fréquents dans l'environnement racinaire : acétique, succinique, malique, citrique, oxalique, lactique.

$$\text{alcOrg} = [\text{acet}] + 2 [\text{suc}^{2-}] + [\text{Hsuc}^-] + 2 [\text{mal}^{2-}] + [\text{Hmal}^-] + 3 [\text{cit}^{3-}] + 2 [\text{Hcit}^{2-}] + [\text{H}_2\text{cit}^-] + 2 [\text{oxal}^{2-}] + [\text{Hoxal}^-] + [\text{lact}^-] \quad (3)$$

L'alcalinité totale est alors :

$$\text{alct} = \text{alcC} + \text{alcP} + \text{alcB} + \dots + \text{alcOrg} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (4)$$

INFLUENCE DE LA FERMETURE DU SYSTEME PAR RAPPORT AUX GAZ

Les carbonates sont souvent les espèces dominantes de l'alcalinité. La titration est alors effectuée jusqu'au point d'équivalence correspondant à une alcalinité carbonatée nulle. Le pH correspondant à ce point varie en fonction de la solution et de la $p\text{CO}_2$ en contact avec la solution. Il peut être calculé à partir de (5), qui est un développement de:

$$\text{alct} = \text{alcC} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 0$$

$$\frac{2}{\gamma_{\text{CO}_3}} K_{\text{H}} K_1 K_2 \frac{p\text{CO}_2}{(\text{H}^+)^3} + \frac{1}{\gamma_{\text{HCO}_3}} K_{\text{H}} K_1 \frac{p\text{CO}_2}{(\text{H}^+)^2} \left\{ 1 + 2 \frac{K_2}{K_{\text{CaCO}_3}} \frac{(\text{Ca}^{2+})}{(\text{H}^+)} + \frac{(\text{Ca}^{2+})}{K_{\text{CaHCO}_3}} + 2 \frac{K_2}{K_{\text{MgCO}_3}} \frac{(\text{Mg}^{2+})}{(\text{H}^+)} + \frac{(\text{Mg}^{2+})}{K_{\text{MgHCO}_3}} \right\} + \dots + \frac{K_w}{(\text{H}^+)^2} - 1 = 0 \quad (5)$$

Si la titration est effectuée en système ouvert, un dégazage de CO_2 peut se produire. Le pH de neutralisation est alors différent du pH déterminé par (5). Il est donc souvent conseillé de réaliser la titration en système fermé pour rester à carbone total constant (Bourrié, 1976; Keller et al, 1987). A l'inverse Stumm et Morgan (1970) effectuent le dosage en système ouvert; ils notent que les pertes de CO_2 sont négligeables pour une agitation modérée.

Il faut donc chercher l'influence d'une perte de CO_2 sur l'alcalinité. Pour cela, il faut considérer les réactions qui conduisent à la formation de $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3$:



La réaction (6) ne modifie pas l'alcalinité carbonatée, mais elle entraîne une augmentation de l'alcalinité totale car la concentration en protons diminue. Cependant, la variation est faible dans les solutions carbonatées calciques, car la concentration en CO_3^{2-} est très inférieure à celle de HCO_3^- . Les réactions (7) et (8), qui enregistrent une diminution de concentration de HCO_3^- , provoquent une diminution de l'alcalinité carbonatée. La diminution de H^+ dans (7) ou l'augmentation de OH^- dans (8) en proportions équivalentes à la diminution de HCO_3^- , assurent une constance de l'alcalinité totale, et une augmentation du pH. Les réactions inverses résultant d'une dissolution de CO_2 ne modifieraient pas l'alcalinité totale et diminueraient le pH. Une caractéristique de l'alcalinité totale est donc son invariance résultant d'un dégazage ou d'une dissolution de CO_2 . Au cours de la titration acide, l'apport de H^+ favorisera la réaction (7). La titration sera donc effective avant que le dégazage se produise.

L'importance du dégazage a été mesurée dans des titrations en système ouvert. L'alcalinité totale mesurée d'une solution artificielle ($\text{Ca}=5,6\text{mM}$; $\text{Mg}=2,7\text{mM}$; $\text{K}=3,7\text{mM}$; $\text{Na}=0,1\text{mM}$; $\text{Cl}=0,1\text{mM}$; $\text{NO}_3^-=6,0\text{mM}$; $\text{SO}_4^{2-}=2,4\text{mM}$; $\text{P}=0,2\text{mM}$) est de $3,48 \pm 0,02 \text{ mol}_c.\text{m}^{-3}$ ($n=22$), et l'alcalinité non carbonatée de $0,24 \pm 0,03 \text{ mol}_c.\text{m}^{-3}$

(n=7). L'alcalinité résiduelle est mesurée par NaOH sans dégazage mécanique par barbotage de gaz inerte ou par pompage sous vide, dès la fin de la titration par HCl; elle est de 1,4 à 2,3 mol_c.m⁻³ (Tab. 1).

Tableau 1 : Caractéristiques du système carbonaté d'une solution

alcT _(a)	pH init	pCO ₂ init _(b)	pH neut	pCO ₂ neut _(b)	alc resid _(c)
3,509	8,15	1,21·10 ⁻³	4,47	0,77·10 ⁻³	2,300
3,467	8,18	1,12·10 ⁻³	4,62	0,62·10 ⁻³	2,026
3,476	8,27	0,90·10 ⁻³	4,56	0,33·10 ⁻³	1,413

(a) alcalinité totale en mol_c.m⁻³

(b) pCO₂ équilibrant en atm

(c) alcalinité résiduelle en mol_c.m⁻³

La pression partielle équilibrante de CO₂ à la neutralisation représente entre 1 et 2 tiers de pCO₂ équilibrant initial. Le dégazage est donc variable au cours de la titration, en fonction des conditions expérimentales (agitation, forme et dimension du récipient, vitesse de délivrance de l'acide). Un autre point ressort également de cette série : une variation du pH significative, résultant du dégazage avant le début de la titration, se produit pendant le dosage des échantillons précédents. La précaution essentielle pour déterminer les composantes du système carbonaté est donc d'effectuer une mesure du pH dans les conditions les plus proches possible du système à caractériser.

DIFFICULTE DU DEGAZAGE TOTAL DES SOLUTIONS

Avant le dosage en retour par NaOH, pour déterminer l'alcalinité qui ne résulte pas de la présence des carbonates, CO₂ de la solution doit être totalement éliminé. Dans notre laboratoire, nous avons cherché à effectuer ce dégazage sous vide, à température ordinaire. Dans les premières expériences, nous avons stoppé le pompage au début de l'ébullition pour éviter toute perte de solution par projection. Les résultats d'alcalinité résiduelle étaient fluctuants; mais surtout il apparaissait une alcalinité résiduelle trop importante dans des solutions ne comportant comme espèces réactives que des carbonates et des phosphates.

Le temps nécessaire pour effectuer le dégazage peut être estimé d'après l'équation cinétique (Keller et al, 1987) :

$$J = \{ pCO_2 \text{ eq} - pCO_2 \} K_H \{ k_{CO_2} [H_2O] + k_{OH^-} K_W 10^{pH} \} \quad (9)$$

Les valeurs à 25°C des constantes cinétiques sont $k_{CO_2} = 0,026 \text{ s}^{-1}$ et $k_{OH^-} = 8416 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Pinsent et al, 1956). Pour des pCO₂ équilibrantes de 0,3 à 0,8·10⁻³ atm (Tab. 1) et pCO₂ = 0, les flux seraient de 2,9 à 8,3·10⁻⁶ mole.m⁻² s⁻¹. Avec les béchers utilisés d'une surface de 1,075·10⁻³ m², le temps correspondant au dégazage varierait de 1,6 à 2,6 heures.

Le vide a été appliqué pendant des temps variables, sans agitation (Fig. 1). Le dégazage sans agitation de la solution est délicat à mettre en œuvre car le risque de projection est important. On constate dans ces conditions que tout le CO₂ n'est pas éliminé en 45 min. Ceci corrobore le calcul. Le dégazage avec agitation est plus efficace. Pour la même solution avec agitation, des bulles de gaz n'apparaissent que

pendant 10 à 12 min, et l'alcalinité résiduelle ne change plus après un dégazage de 20 min. Ces conditions ont donc été retenues pour doser l'alcalinité non carbonatée.

INFLUENCE DU POINT EQUIVALENT DES CARBONATES

L'alcalinité est déterminée par la titration avec un acide fort jusqu'à un point équivalent prédéterminé. Ce point équivalent correspondant à une solution pure de HA dans H₂O, qui est défini par la condition $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$. Cette relation est généralisée dans un système acide-base mélangé et multiprotons, ce qui conduit à l'équation (4). Dans la pratique, les espèces carbonatées sont souvent dominantes et le point équivalent est défini par rapport à une solution pure de H₂CO₃. Le pH de fin de titration est déterminé par (5). Il dépend de pCO₂ équilibrant, et donc en système ouvert, de la pression initiale et du dégazage pendant la titration, comme il fût montré précédemment. Le pH de neutralisation varie dans la pratique entre 4,5 et 5,3 (Fig. 2). A ces valeurs de pH, l'alcalinité phosphatée n'est pas totalement prise en compte. Au point équivalent des carbonates, H₂PO₄⁻ est dominant (Fig.3); la formation de H₃PO₄⁰ ne commence que pour des additions d'acide supérieures. La neutralisation de l'alcalinité phosphatée n'est donc pas complète. Même en fin d'addition d'acide pour des pH voisins de 3, on constate que la proportion de H₃PO₄⁰ reste inférieure à 15% de P total. De plus, les ions CaH₂PO₄⁺ et MgH₂PO₄⁺ ne sont pas neutralisés. L'alcalinité phosphatée prise en compte dans le dosage est :

$$\text{alcP} = 2 [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2 [\text{CaPO}_4^-] + [\text{CaHPO}_4^0] + 2 [\text{MgPO}_4^-] + [\text{MgHPO}_4^0] \quad (10)$$

Le pH pour lequel l'alcalinité phosphatée totale s'annule peut être déterminé à partir de (2). Mais il est plus facile de déterminer approximativement le pH d'équivalence de chaque couple acide-base, en posant $[H_nA] = 100 [A^{n-}]$. Les valeurs, classées en fonction du pH, confirment les observations précédentes concernant les phosphates (Tab. 2). Les calculs ont été étendus aux espèces organiques fréquentes dans la rhizosphère. Il apparaît que seules les fonctions acides les plus faibles seraient neutralisées. La détermination de l'acidité organique forte ne peut être réalisée que sur des composés isolés par filtration puis dialyse (Mench et al, 1988).

APPLICATION A DES SOLUTIONS DRAINANT SOUS MAIS

Des maïs sont cultivés en pot sur du sable siliceux dans des conditions non stériles. Ils sont alimentés en circuit ouvert par des solutions nutritives "bicarbonatées" dans un cas (Ca=1,4mM; Mg=0,7mM; K=1,9mM; Na=0,1mM; NO₃=3,0mM; Cl=0,1mM; SO₄=0,6mM; P=0,2mM; HCO₃⁻=1,7mM), "non carbonatées" dans un autre (Ca=0,75mM; Mg=0,5mM; K=1,9mM; Na=0,1mM; NO₃=3,0mM; Cl=0,1mM; SO₄=0,6mM; P=0,2mM). Les flux d'alimentation sont de 1,2 à 1,6·10⁻⁵ dm⁻³·s⁻¹ par plante, ce qui permet de couvrir largement les besoins des plantes en éléments et en eau. Les solutions drainant sous maïs sont recueillies à la sortie des cellules de mesure du pH, et sont dosées immédiatement (Tab.3). Des témoins sont obtenus après percolation de solutions sur du sable siliceux sans plantes. Les résultats montrent une forte augmentation de l'alcalinité totale sous végétation, pour les deux types de solution. L'alcalinité totale est plus élevée 3 à 5 heures après le début de l'éclairage. Cette augmentation est une fraction d'un cycle journalier (Durand et Bellon, à paraître). L'alcalinité non carbonatée reste faible sous les plantes; dans le cas de la solution "non

carbonatée", il n'y a pas de différence sensible avec le témoin. Cette alcalinité non carbonatée correspondrait essentiellement aux phosphates.

BIBLIOGRAPHIE

- Amrhein C., et D.L. Suarez, 1987. Calcite supersaturation in soils as a result of organic matter mineralization. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51 (4), 932-937.
- Bourrié G., 1976. Relations entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO₂ dans les eaux naturelles. *Science du Sol*, (3), 141-159.
- Bourrié G., 1978. Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride. *Sciences Géologiques, Mém.* 52, p 174.
- Cieslinski G., K.C.J. Van Rees, A.M. Szmigielska et P.M. Huang, 1997. Low molecular weight organic acids released from roots of durum wheat and flax into sterile nutrient solutions. *J. Plant Nutrition*, 20(6), 753-764.
- Durand R., 1979. La dissolution de la calcite et le transfert du calcium en milieu crayeux. *Colloques internationaux du CNRS, n°303, Migrations organo-minérales dans les sols tempérés*, 383-392.
- Keller C., G. Bourrié et J.C. Védy, 1987. Formes de l'alcalinité dans les eaux gravitaires. Influence des métaux lourds contenus dans des composts. *Science du Sol*, 25 (1), 17-29.
- Martell A.E. et M. Calvin, 1952. *Chemistry of the metal chelate compounds*, 613p, Prentice-Hall, New-York.
- Mench M., J.L. Morel, A. Guckert et B. Guillet, 1988. Metal binding with root exudates of low molecular weight. *J. Soil Science*, 39, 521-527.
- Pinsent B.R.W., L. Pearson et F.J.W. Roughton, 1956. The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. *Trans. Faraday Soc.*, 47, 263-269.
- Ringbom A. et E. Wänninen, 1979. Complexation reactions. in *Treatise on analytical chemistry*, I.M. Kolthoff et P.J. Elving Ed., Part I Theory and practice, Second edition, Vol 2, 441-597, John Wiley & Sons.
- Stumm W. et J.J. Morgan, 1970. *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. Wiley Interscience, p 583.
- Valles V., M. Lefevre et A.A. Ponizovsky, 1993. Alcalinisation des solutions nutritives par le sorgho. *Gressap, Orstom-Montpellier*, 7-9.
- Van Breemen N., J. Mulder et C.T. Driscoll, 1983. Acidification and alkalization of soils. *Plant and Soil*, 75, 283-308.
- Weast R.C., M.J. Astle et W.H. Beyer, ed., 1988. *Chemical Rubber Company handbook of chemistry and physics*, 69th edition, D161-D163, CRC Press, Boca Raton.

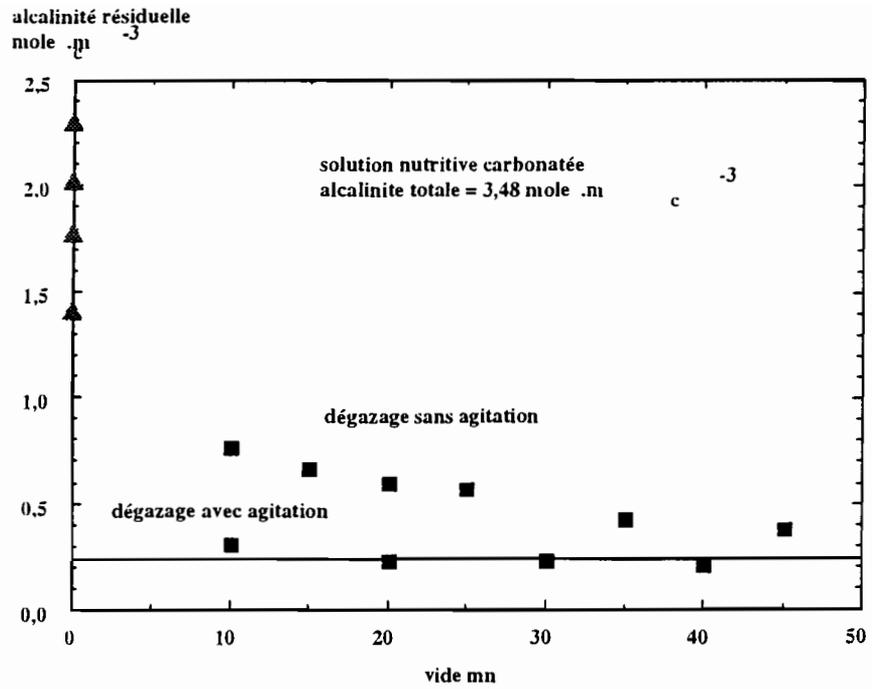


Figure 1 : Evolution de l'alcalinité résiduelle après des durées variables de dégazage, avec ou sans agitation pendant l'application du vide.

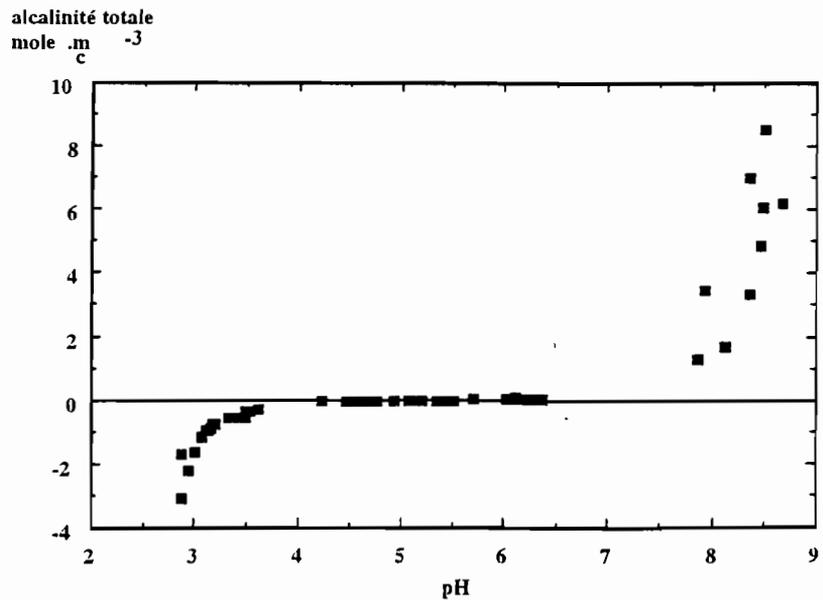


Figure 2 : Valeurs du pH en fonction de l'alcalinité pour 18 solutions nutritives, dont le pH initial varie entre 5,7 et 8,7. Le graphique présente les valeurs initiales, les valeurs au point équivalent, et les valeurs à l'arrêt de l'addition d'acide HCl N/100.

Tableau 2 : Valeurs approchées du pH au point d'équivalence pour différents couples acide-base rencontrés pendant la titration de l'alcalinité.

produits	réactifs	pH	conditions
HPO ₄ ⁼	PO ₄ ³⁻	10,34	
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁼	8,32	
MgHPO ₄ ⁰	MgPO ₄ ⁻	6,62	
CaHPO ₄ ⁰	CaPO ₄ ⁻	6,62	
H ₂ CO ₃ + Mg ²⁺	MgHCO ₃ ⁺	6,45	[Mg ²⁺]=1·10 ⁻³
H ₂ CO ₃ + Ca ²⁺	CaHCO ₃ ⁺	6,10	[Ca ²⁺]=1·10 ⁻³
MgHCO ₃ ⁺	MgCO ₃ ⁰	5,82	
H ₂ CO ₃ + Mg ²⁺	MgHCO ₃ ⁺	5,45	[Mg ²⁺]=1·10 ⁻²
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	5,20	
H ₂ CO ₃ + Ca ²⁺	CaHCO ₃ ⁺	5,10	[Ca ²⁺]=1·10 ⁻²
CaHCO ₃ ⁺	CaCO ₃ ⁰	5,08	
H ₂ Succinate ⁰ + Mg ²⁺	MgSuccinate ⁰	4,81	[Mg ²⁺]=1·10 ⁻³
H ₂ Succinate ⁰ + Ca ²⁺	CaSuccinate ⁰	4,74	[Ca ²⁺]=1·10 ⁻³
HCitrate ²⁻	Citrate ³⁻	4,40	
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4,35	
CaH ₂ PO ₄ ⁺	CaHPO ₄ ⁰	3,87	
MgH ₂ PO ₄ ⁺	MgHPO ₄ ⁰	3,85	
H ₂ Malate ⁰ + Mg ²⁺	MgMalate ⁰	3,50	[Mg ²⁺]=1·10 ⁻³
HSuccinate ⁻	Succinate ²⁻	3,48	
H ₂ Malate ⁰ + Ca ²⁺	CaMalate ⁰	3,43	[Ca ²⁺]=1·10 ⁻³
HMalate ⁻	Malate ²⁻	3,11	
H ₂ Citrate ⁻ + Ca ²⁺	CaHCitrate ⁰	2,90	[Ca ²⁺]=1·10 ⁻³
H ₂ Citrate ⁻	HCitrate ²⁻	2,76	
HAcetate ⁰	Acetate ⁻	2,75	
HOxalate ⁻	Oxalate ²⁻	2,19	
H ₂ Succinate ⁰	HSuccinate ⁻	2,16	
H ₂ Oxalate ⁰ + Mg ²⁺	MgOxalate ⁰	2,04	[Mg ²⁺]=1·10 ⁻³
HLactate ⁰	Lactate ⁻	1,86	
H ₃ PO ₄ ⁰ + Ca ²⁺	CaH ₂ PO ₄ ⁺	1,74	[Ca ²⁺]=1·10 ⁻³
H ₂ Oxalate ⁰ + Ca ²⁺	CaOxalate ⁰	1,71	[Ca ²⁺]=1·10 ⁻³
H ₃ PO ₄ ⁰ + Mg ²⁺	MgH ₂ PO ₄ ⁺	1,63	[Mg ²⁺]=1·10 ⁻³
H ₂ Malate ⁰	HMalate ⁻	1,40	
H ₃ Citrate ⁰	H ₂ Citrate ⁻	1,13	
H ₃ Citrate ⁰ + Ca ²⁺	CaH ₂ Citrate ⁺	1,05	[Ca ²⁺]=1·10 ⁻³
H ₃ PO ₄ ⁰	H ₂ PO ₄ ⁻	0,15	
H ₂ Oxalate ⁰	HOxalate ⁻	-0,77	

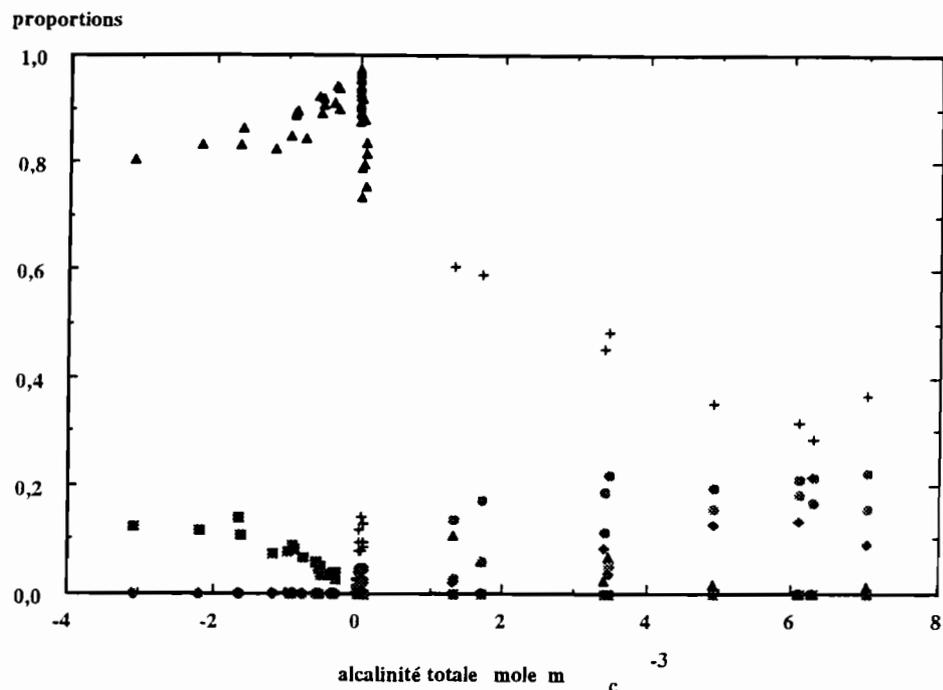


Figure 3 : Proportions des différentes espèces phosphatées en fonction de l'alcalinité (carré: $H_3PO_4^0$; triangle: $H_2PO_4^-$; croix: HPO_4^{2-} ; cercle plein: $CaHPO_4^0$; cercle vide: $CaPO_4^-$; losange: $MgPO_4^-$)

Tableau 3 : Valeurs de l'alcalinité des solutions représentatives de la rhizosphère drainant sous maïs, et des solutions témoin drainant sous sable siliceux.

	drainage sous	age (j)	lever + x (h)	alcalinité totale	alc non carbonatée
Solution non carbonatée	maïs	30	1,5	0,622	
		32	1,5	0,678	
		32	3	1,003	
		37	0,5	0,709	0,099
		38	0,5	0,916	0,096
		38	5	2,442	0,112
	sable	30	1,5	0,138	0,080
		32	1,5	0,138	0,089
Solution carbonatée	maïs	30	1,5	3,689	
		32	1,5	4,781	
		37	0,5	2,756	0,081
		38	0,5	2,790	0,102
		38	5	4,347	0,185
		39	0,5	3,232	0,133
		39	3	4,623	0,014
		39	5	5,201	0,046
	sable	30	1,5	1,353	
		32	1,5	1,347	

L'ÉLECTRODIALYSE ***permet-elle d'évaluer la dynamique d'échange des ions du sol ?***

C. Orange et J.A. Pétard (LCSC - ORSTOM Montpellier)

L'évaluation de la fertilité chimique se réfère à la capacité du sol à libérer les éléments minéraux sous une forme disponible pour la plante. Les résultats obtenus pour les extractions chimiques classiques, les plus fréquemment utilisées, ne se rapportent qu'à la notion de quantité alors que d'autres facteurs interviennent aussi dans la disponibilité des éléments.

L'utilisation d'un champ électrique, sous faible voltage, apparaît parmi les méthodes les plus simples permettant d'associer l'étude de paramètres statiques et dynamiques pour caractériser les phénomènes de désorption et évaluer la disponibilité des éléments minéraux, en approchant les facteurs de quantité, d'intensité et de capacité.

La séparation par électrodialyse semble être une technique intéressante pour l'étude de la dynamique d'échange des ions du sol. La connaissance du fonctionnement de cette technique pour un électrolyte fait apparaître une réaction de cinétique complexe du premier ordre et dépendante de la concentration initiale des ions dans la solution.

L'application à une suspension de sol soulève plusieurs interrogations. Les courbes observées nous donnent une information ponctuelle de la concentration des ions présents dans la suspension. Cette information ne tient pas compte des ions qui ont déjà migré à travers la membrane. A partir des courbes d'enrichissement en ions des compartiments cationique et anionique nous ne pouvons pas préjuger de la cinétique de désorption des éléments du sol. L'information obtenue est globale et se rapproche, pour les cations, de leur forme échangeable déterminée par les extractions chimiques traditionnelles.

1. INTRODUCTION

L'électrodialyse a été utilisée par J.F. Vizier (1983 et 1987) et S. Doubeau (1991) pour la séparation du fer ferreux des sols hydromorphes.

M. Djondo, dans sa thèse (Propriétés d'échange ionique des sols ferrallitiques argileux de la vallée du Niari et du plateau Mbé-Batéké au Congo, application à la correction de leur acidité, 1995), a montré qu'il existait une relation linéaire entre les ions extraits par l'électrodialyse et le prélèvement total par la plante. Il n'établit la relation qu'avec les ions extraits après le passage d'un courant de 200 C.

J.F. Vizier - A. Tamia - J. Fardoux (1995) ont utilisé l'électrodialyse pour montrer l'influence de l'organisation du sol sur la mobilité des éléments. Ils comparent les courbes obtenues à partir d'une suspension ou de différentes structures (volume delta et volume gamma) différenciées par leur porosité. Ils calculent les rapports entre les bases échangeables obtenues par voie chimique classique et les ions extraits après le passage d'un courant de 100, 150, 200 C.

Ces auteurs se sont principalement intéressés à la quantité des ions extraits. Mais les courbes obtenues représentent-elles la disponibilité des cations dits échangeables ?

Nous avons tenté d'appliquer cette technique à l'étude de la dynamique d'échange des ions du sol.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1. Montage de l'électrodialyse

Le principe de l'électrodialyse consiste à faire migrer, sous l'influence d'un champ électrique, des ions à travers des membranes échangeuses d'ions.

Le montage du dispositif de l'électrodialyse consiste en l'assemblage de cinq compartiments (ou cellules) : cathodique, cationique, échantillon, anionique et anodique séparés respectivement par une membrane anionique, cationique, anionique et cationique. Un générateur électrique est relié aux électrodes du dispositif et permet le passage du courant sous une tension constante.

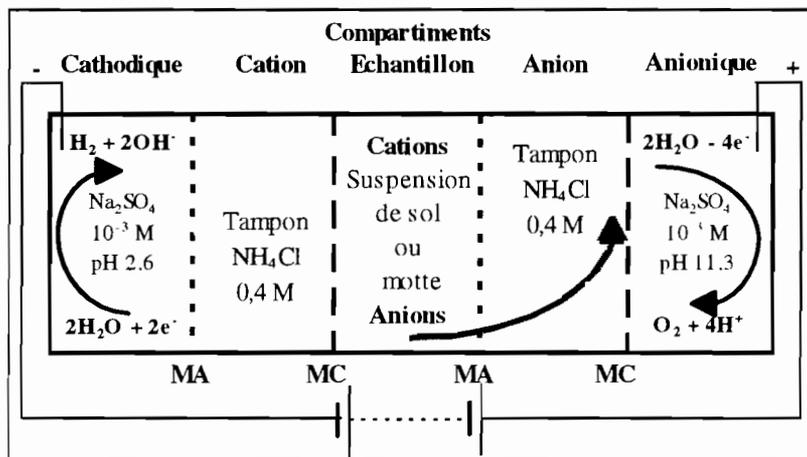


Fig. 1. Schéma de montage des cellules.

Le compartiment central contient l'échantillon (solution ou suspension de sol dans un rapport 1/20). Les deux compartiments cationique et anionique contiennent une solution de NH_4Cl 0,4 M et les deux compartiments extrêmes comportent chacun une électrode plongeant dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M dont le pH a été ajusté à 2,6 pour le compartiment cathodique et à 11,3 pour le compartiment anodique. Les solutions de ces deux derniers compartiments sont mises en circulation par l'intermédiaire de deux réservoirs de deux litres afin de limiter la concentration en H^+ ou en OH^- au voisinage des électrodes.

Sous tension, les cations présents dans la solution traversent la membrane cationique et se trouvent piégés dans le compartiment cationique. De la même manière, les anions traversent la membrane anionique et sont piégés dans le compartiment anionique.

2.2. Les membranes échangeuses d'ions

Les membranes sont constituées d'un support inerte sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels sulfoniques (HSO_3^-) pour les membranes cationiques et ammonium (NH_4^+) pour les membranes anioniques. Ces membranes sont imperméables à l'eau mais permettent les échanges des cations pour les membranes cationiques et des anions pour les membranes anioniques.

Les membranes sont caractérisées par les propriétés suivantes :

- la permselectivité,
- la perméabilité,
- la conductivité.

Une membrane échangeuse d'ions est dite permselective si elle favorise le passage des contre-ions (ions de signe opposé au groupement fonctionnel) d'un compartiment à l'autre. Lorsque deux électrolytes sont séparés par une membrane échangeuse d'ions, il apparaît entre eux une différence de potentiel appelée «potentiel de membrane». Ce potentiel de membrane est une caractéristique qualitative et quantitative de la membrane et permet d'apprécier la permselectivité de celle-ci. La permselectivité n'est pas une constante caractéristique de la membrane, elle dépend :

- de la nature des électrolytes,
- de la différence de concentration entre les solutions,
- de la nature de la force de transfert.

Le défaut d'une membrane anionique est son manque de sélectivité vis à vis des H^+ , ions très mobiles qui peuvent traverser la membrane au détriment de l'anion du sel. Il en résulte, alors, une baisse du rendement électrique.

La conductivité électrique d'une membrane est assurée par le déplacement des ions mobiles c'est-à-dire uniquement des contre-ions lorsqu'on se trouve à des concentrations très faibles, par les co-ions (ions de même signe que le groupement fonctionnel) et les contre-ions pour des concentrations plus élevées. La conductivité membranaire n'est pas une constante car tout facteur susceptible de modifier le nombre d'ions et leur mobilité dans la membrane interviendra sur la conduction. Celle-ci dépend du taux de greffage, du taux de réticulation, de la valence et de la nature du contre-ion, de la concentration de la solution externe et de la température.

En l'absence de champ électrique, une membrane échangeuse d'ions qui sépare deux solutions est le siège d'un transfert ionique. Lorsque l'électrolyte est à des concentrations différentes de part et d'autre de la membrane, le transfert ionique qui s'effectue du compartiment le plus concentré vers le moins concentré s'appelle la «diffusion ionique».

Les colloïdes et les argiles provenant d'un sol en suspension peuvent colmater les membranes et modifier leur état de surface. En conséquence, l'altération de leurs caractéristiques physiques et chimiques entraînera une modification de la cinétique de transfert des ions.

2.3. Cinétique de transfert

Pour étudier la cinétique nous avons utilisé une solution mixte de chlorures de calcium, de magnésium et de potassium dont la charge dans la cellule centrale était de respectivement 0,767 ; 0,168 et 0,050 mmol_c (soit 5,84 ; 1,30 et 0,40 mmol_c L⁻¹). Les membranes cationiques étaient sous forme Na^+ et les anioniques sous forme Cl^- . La capacité d'échange cationique de la membrane (0,755 mmol_c) n'a jamais été saturée lors du transfert des ions du compartiment échantillon vers le compartiment cationique.

Dans notre expérience nous nous sommes intéressés au transfert des cations uniquement.

La concentration en cations (*a*) dans le compartiment échantillon décroît rapidement et tend vers 0 après deux heures de séparation.

A l'inverse dans le compartiment cationique la concentration en cations (c) augmente et se stabilise à une valeur inférieure à la concentration introduite dans le compartiment échantillon.

Quant à la membrane, on ne connaît la concentration des cations retenus (b) qu'à la fin de l'expérience. Cette concentration est équivalente à la différence entre la quantité introduite dans le compartiment échantillon et celle mesurée dans le compartiment cationique.

Nous avons constaté que la concentration de la solution dans le compartiment échantillon mesurée avant la mise sous tension est inférieure à celle de la solution initiale (de $0.8 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ pour une concentration de $7.54 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$). Une partie des ions de la solution initiale était déjà retenue par la membrane.

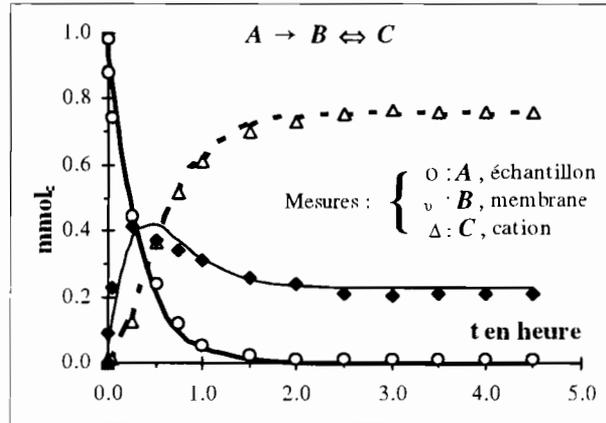


Fig. 2. Ajustement des courbes de la cinétique.

2.4. Réaction et équations

La réaction de transfert des cations du compartiment échantillon (A) à travers la membrane (B) vers le compartiment cationique (C) est du type :



elle suit une loi cinétique du premier ordre :

$$a = c_1 e^{-k_1 t}$$

$$c = k_2 c_1 \left[\left(\frac{1}{k_2 + k_3 - k_1} - \frac{1}{k_2 + k_3} \right) e^{-(k_2 + k_3)t} + \frac{1}{k_2 + k_3} - \frac{e^{-k_2 t}}{k_2 + k_3 - k_1} \right]$$

$$b = c_1 (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 c_1 \left[\left(\frac{1}{k_2 + k_3 - k_1} - \frac{1}{k_2 + k_3} \right) e^{-(k_2 + k_3)t} + \frac{1}{k_2 + k_3} - \frac{e^{-k_2 t}}{k_2 + k_3 - k_1} \right]$$

a est la concentration en ions dans le compartiment échantillon, c'est une fonction du temps (t), de la concentration initiale (c_i) et du coefficient de cinétique k_1 .

b et c représentent respectivement les concentrations en ions dans la membrane et dans le compartiment cationique. Elles sont des fonctions de t , de c_i et des coefficients de cinétiques k_1 , k_2 et k_3 .

Quand t tend vers l'infini, les limites dans les cellules et la membrane sont les suivantes :

$$\text{Limite de } a : \Rightarrow 0$$

$$\text{Limite de } c : \Rightarrow \frac{k_2 c_i}{k_2 + k_3}$$

$$\text{Limite de } b : \Rightarrow c_i - \frac{k_2 c_i}{k_2 + k_3} = \frac{k_3 c_i}{k_2 + k_3}$$

La vitesse de migration des ions contenus dans le compartiment échantillon est proportionnelle à la force du champ électrique et inversement proportionnelle aux constantes de friction des ions entre eux. Il est possible de faire varier cette vitesse de migration en modifiant les forces de champ par un accroissement ou une diminution de la tension.

2.5. Coefficients de cinétique

k_1 est l'unique coefficient de cinétique dans l'équation de transfert des ions du compartiment échantillon vers la membrane et le compartiment cationique, plus k_1 est grand plus la vitesse de migration est importante.

k_2 et k_3 sont les coefficients de cinétique des équations de transfert à travers la membrane vers le compartiment cationique. Pour que la rétention ionique de la membrane soit minimale ou pour que le remplissage du compartiment cationique soit maximum, il faut que le rapport $k_2/(k_2+k_3)$ tende vers 1, c'est à dire que k_3 soit négligeable par rapport à k_2 .

Les coefficients k_1 , k_2 et k_3 dépendent du système : de la membrane considérée, de la tension appliquée et de la concentration initiale c_i . Ils varient selon les ions et leur distribution dans la solution. Le tableau 1 ci-dessous fait apparaître les différents coefficients relatifs à chaque cation pour une tension et une concentration données.

Tableau 1. Coefficients cinétiques en fonction du cation.

	mmol _c L ⁻¹	k_1	k_2	k_3	b mmol _c L ⁻¹	c mmol _c L ⁻¹
Ca ⁺⁺	5,84	3,10	2,09	0,76	1,56	4,28
Mg ⁺⁺	1,30	2,89	2,56	0,67	0,27	1,03
K ⁺	0,40	3,47	2,5 10 ⁹	-0,5 10 ⁹		

La valeur négative du coefficient k_3 pour le potassium est une conséquence de l'enrichissement du système en ions K⁺ observé à la fin de l'expérience. Cet enrichissement provient-il des joints utilisés ? Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée car les concentrations mesurées dans un essai à blanc sont faibles et voisines de la limite de détection.

2.6. Influence de la tension

La force du champ électrique dépend de la tension et de l'écartement des électrodes. Avec un écart constant de celles-ci, un accroissement de tension entraîne une augmentation de la force du champ. Les ions du compartiment central migrent plus rapidement vers les électrodes.

Pour une même concentration, exprimée en charge totale de $3.15 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$, k_1 est égal à 1,79 pour une tension de 80 V et à 2,45 pour une tension de 100 V.

Parallèlement à cette augmentation de la vitesse de migration, il faut associer la réaction de la membrane. En effet, à 80 volts on observe une rétention ionique de la membrane importante sans maximum, alors qu'avec une tension plus élevée (100 volts) cette rétention passe par un maximum et décroît pour tendre vers la valeur limite de b . A cette tension, la membrane libère une plus grande partie des ions adsorbés et la quantité d'ions dans le compartiment cationique est plus importante et tend vers la valeur limite de c .

Les coefficients dans le tableau 2 ci-dessous ont été calculés à partir de la charge totale de la solution :

Tableau 2. Coefficients cinétiques en fonction de la tension.

	k_1	k_2	k_3	b	c
80 V	1,79	0,19	0,90	$0,83 c_i$	$0,17 c_i$
100 V	2,45	0,69	0,13	$0,16 c_i$	$0,84 c_i$

2.7. Influence de la concentration

Nous avons effectué les mesures à 100 V avec des solutions de concentration de 3,15 et de $7.54 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$.

Avec la concentration de $7.54 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$, la rétention de la membrane passe par un maximum de 0.425 mmol_c ($3.27 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$) au temps 25 mn alors que pour la concentration la plus faible le maximum de rétention ($0,252 \text{ mmol}_c$ ou $1,94 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$) apparaît plus tardivement, au temps 45 mn.

La limite de rétention de la membrane pour la concentration initiale la plus faible tend vers 0 ($0,50 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$) alors que pour la concentration initiale double, la limite de rétention est 3.5 fois plus forte ($1,725 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$).

Avec une concentration élevée de l'électrolyte dans le compartiment échantillon, l'équilibre, entre la membrane et le compartiment cationique s'établit plus rapidement qu'avec une concentration faible (dans notre expérience, respectivement aux temps 2 h 30 et 5 h).

Nous avons calculé les coefficients suivants :

Tableau 3. Coefficients cinétiques en fonction de la concentration.

100 V	k_1	k_2	k_3	b	c
$3.15 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$	2,45	0,69	0,13	$0,16 c_i$	$0,84 c_i$
$7.54 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$	3,08	2,46	0,73	$0,23 c_i$	$0,77 c_i$

2.8. Bilan de l'électrodialyse

Le bilan exprime le rapport de la somme des quantités d'ions mesurées en fin d'expérience dans les compartiments échantillon, cationique et désorbés de la membrane cationique, aux quantités initiales introduites.

A 100 volts, les pourcentages des ions Ca^{++} , Mg^{++} et K^+ retrouvés sont présentés dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4. Taux de recouvrement des ions extraits à 100 V.

Concentration		Ca^{++}	Mg^{++}	K^+
		$\text{mmol}_e \text{L}^{-1}$		
3,15 $\text{mmol}_e \text{L}^{-1}$	introduits	2,49	0,49	0,17
	retrouvés	2,49	0,45	0,32
	bilan %	100	93	179
7,54 $\text{mmol}_e \text{L}^{-1}$	introduits	5,84	1,30	0,40
	retrouvés	4,83	1,17	0,51
	bilan %	83	90	128

3. APPLICATION À L'ETUDE D'UN SOL

3.1. Transfert des cations du compartiment échantillon vers la membrane et le compartiment cationique

Nous avons vu précédemment que l'équation de la cinétique de migration des ions du compartiment échantillon dépend de la concentration initiale de l'échantillon et du temps. Dans le cas d'un sol, la concentration dans la cellule échantillon dépend d'abord de l'hydrolyse puis de la désorption des ions du sol sous l'action du champ électrique.

Nous avons réalisé des essais sur l'horizon de surface (0 - 10 cm) d'un sol ferrallitique argilo-limoneux de la vallée du Niari (Congo). La prise d'échantillon était de 6,5 g dans un volume d'eau de 130 ml ; la tension appliquée était de 100 V.

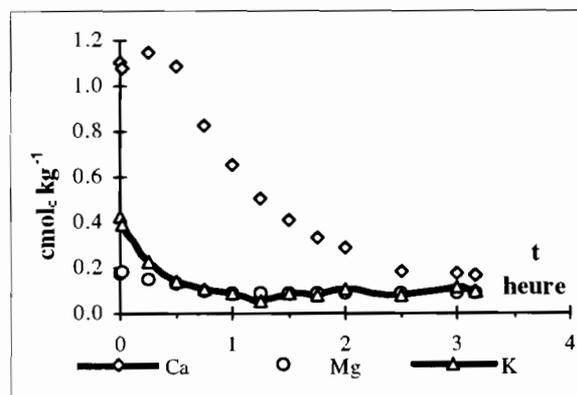


Fig. 3. Variation des concentrations des cations dans le compartiment échantillon.

Nous avons constaté que chacun des trois éléments, Ca, Mg et K était présent dans le compartiment échantillon avant la mise sous tension ($t = 0-2$ mn) avec des concentrations respectives de 1,10 ; 0,17 et 0,42 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$.

La courbe de transfert des ions Ca^{++} (cf. Figure 3) passe d'abord par un maximum puis tend progressivement vers une concentration limite de 0,10 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ déterminée par la limite de détection de la méthode d'analyse de l'élément. Les courbes de magnésium et potassium ne présentent pas de maximum mais atteignent la valeur limite (0,08 et 0,05 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ respectivement) après une heure. On peut considérer, dans les conditions opératoires données, que l'extraction est terminée après 3 heures.

3.2. Remplissage du compartiment cationique

Nous avons tout d'abord constaté qu'avant l'établissement de la tension ($t = 0-2$ mn), du calcium et du potassium étaient présents dans le compartiment cationique.

La vitesse de remplissage en ions Ca^{++} est rapide pendant la première heure puis décroît progressivement pour tendre vers une valeur stable après deux heures d'extraction (cf. figure 4).

La concentration en K^+ atteint une valeur maximum après une heure d'extraction mais demeure constante par la suite.

La concentration en Mg^{++} est nulle (limite de détection) au temps 0. La vitesse de remplissage est plus progressive que pour les autres cations et tend vers zéro après deux heures d'extraction.

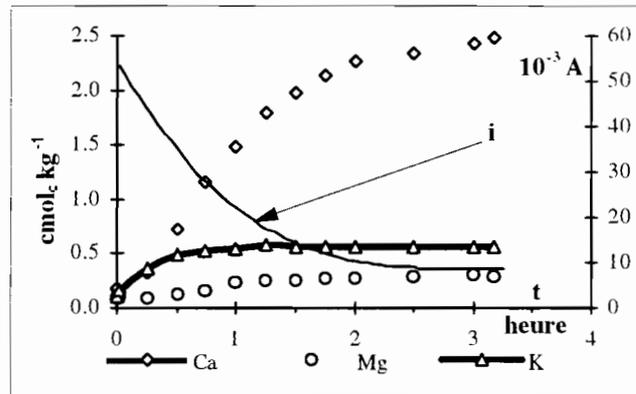


Fig. 4. Remplissage du compartiment cationique.

La poursuite de l'extraction nous aurait indiqué le temps t à partir duquel la vitesse de remplissage par le calcium devient nulle.

Les concentrations en cations dans le compartiment échantillon sont dépendantes de la dynamique de désorption du sol et des vitesses de transfert des ions dans le compartiment cationique. Le transfert vers ce dernier n'est alors plus soumis aux règles établies pour un électrolyte. Il est impossible, à partir de la courbe de transfert, d'en déduire la dynamique de désorption du sol.

L'intensité élevée au départ traduit une quantité importante de porteurs de charges au début de l'expérience. Elle diminue progressivement pour tendre vers une intensité proche de $5 \cdot 10^{-3} \text{ A}$. Le compartiment central se vide de ses porteurs de charges au fur et à mesure que les cations et les anions sont piégés dans leur compartiment respectif, le montage devient alors résistif.

L'allure de la courbe intensité est caractéristique du bon fonctionnement du système.

3.3. Hydrolyse des cations par l'eau

Compte tenu des observations précédentes :

- concentration élevée des ions Ca^{++} , Mg^{++} et K^+ dans le compartiment échantillon,
- présence de Ca^{++} et de K^+ dans le compartiment cationique,

nous avons cherché à déterminer l'origine de ces ions en mesurant les quantités libérées par l'hydrolyse d'une suspension du sol dans un rapport sol/solution identique à celui de l'électrodialyse (1/20).

La figure 5 ci-dessous montre que l'hydrolyse s'effectue rapidement et semble se stabiliser dans le temps, au moins pendant les trente premières minutes.

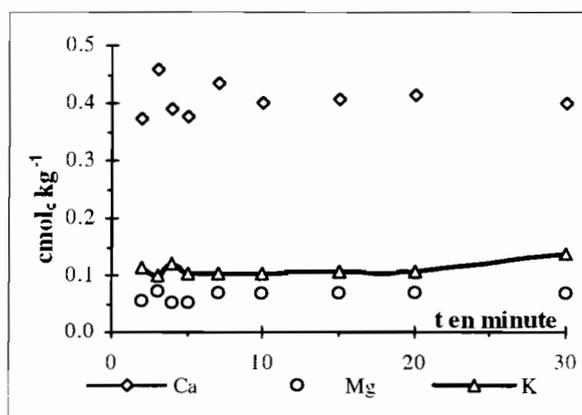


Fig. 5. Hydrolyse des cations par l'eau.

Les quantités d'ions libérées sont près de trois fois moins élevées que celles mesurées dans le compartiment échantillon à l'instant $t = 0-2$ mn, cf. tableau 5. Précisons que le sol a été introduit dans le compartiment échantillon 5 minutes avant la mise sous tension.

Tableau 5. Comparaison des quantités d'ions libérées par hydrolyse et par électrodialyse avant mise sous tension.

		Ca^{++}	Mg^{++}	K^+
		$\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$		
hydrolyse	moyenne	0,41	0,064	0,11
cpt échantillon	t = 0-2 mn	1,10	0,17	0,42
cpt cation	" "	0,18	< 0,085	0,11
Somme	" "	1,28	0,17	0,53

Cette différence de concentration est due à la réaction de la membrane avec les ions hydrolysés et facilement disponibles.

4. DISCUSSION

Lors de l'étude de la cinétique de transfert d'un électrolyte nous avons déjà observé que la concentration de la solution dans le compartiment échantillon avant la mise sous tension était inférieure de 10 % à la concentration initiale de l'électrolyte. Nous savons que lorsque les solutions de part et d'autre de la membrane sont de concentrations différentes il s'effectue (en l'absence de courant) un transfert ionique de la solution la plus concentrée vers la moins concentrée. Dans notre expérience la force ionique de la solution tampon dans les compartiments anionique et cationique ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$) est plus élevée que celle de la suspension du sol ($0,06 \text{ mol L}^{-1}$). Des ions NH_4^+ de la solution tampon traversent la membrane et pénètrent dans le compartiment échantillon où ils peuvent s'échanger avec les cations du complexe d'échange. De même les ions Na^+ provenant de la membrane cationique peuvent participer à cet échange. Ceci expliquerait que les quantités d'ions présentes dans le compartiment échantillon soient plus élevées que les quantités issues de l'hydrolyse.

De ces premières observations, on constate que les phénomènes d'hydrolyse et d'échange apparaissent dans les premières minutes après la mise en suspension de l'échantillon dans la cellule centrale. Par ailleurs, pendant les 2 à 3 minutes qui suivent l'établissement du courant dans le système, la tension varie de plus ou moins 50 % par rapport à la valeur choisie avant de se stabiliser. Nous ne pouvons pas, depuis la période de mise en suspension (d'une durée de 5 minutes) jusqu'à celle de stabilisation de la tension, quantifier les différentes réactions qui ont lieu en même temps :

- hydrolyse du sol,
- échanges ioniques,
- désorption du sol,
- adsorption par la membrane.

Du fait de la simultanéité de ces réactions nous ne pouvons pas estimer la dynamique de désorption du sol à partir des variations de concentration des ions dans le compartiment échantillon. La désorption des ions du sol associée au transfert ionique à travers les membranes constitue un système beaucoup plus complexe que la simple séparation des ions d'un électrolyte de concentration connue.

Nous ne connaissons pas les quantités d'ions hydrolysés et/ou échangés dans la suspension pendant la phase de démarrage. De même que nous ne pouvons pas quantifier les ions apportés par l'échantillon ni ceux adsorbés par la membrane pendant l'expérience. Il est illusoire d'appréhender la dynamique de désorption des cations du sol à partir des seules courbes de remplissage du compartiment cationique.

Que représentent les cations extraits par électrodialyse ?

La somme des cations extraits du sol, calculée à partir de la courbe de transfert du compartiment échantillon, est estimée à $3,8 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Cette valeur n'inclue pas les cations adsorbés par la membrane et/ou ceux qui ont déjà migré dans le compartiment cationique.

Le tableau 6 ci-dessous résume les quantités contenues dans les différents compartiments à la fin de l'extraction, au temps $t = 3\text{h}20$.

Tableau 6. Cations extraits par électrodialyse.

	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺
	cmol _c kg ⁻¹		
cpt échantillon	0,17	0,08	0,09
cpt cationique	2,48	0,29	0,56
membrane	0,62	0,05	0,02
somme	3,27	0,42	0,67

Soit 4,36 cmol_c kg⁻¹ de Ca⁺⁺, de Mg⁺⁺ et de K⁺ extraits.

Si nous estimons à 0,30 cmol_c kg⁻¹ l'apport de K⁺ provenant des joints du système, la quantité d'ions K⁺ extraite du sol est environ de 0,4 cmol_c kg⁻¹. La quantité totale extraite serait alors de 4,1 cmol_c kg⁻¹ et le bilan pourrait être estimé à 4,1/3,8 soit 110 %. Ce bilan semble satisfaisant compte tenu de la quantité de cations retenue par la membrane et de l'imprécision des mesures proches des limites de détection (principalement pour les éléments K et Mg).

Dans le cas d'un sol, nous ne pouvons que dresser le bilan final de l'extraction. Nous avons comparé les résultats avec les cations échangeables obtenus par différents réactifs chimiques cf. tableau 7.

Tableau 7. Comparaison des bases extraites par électrodialyse et les bases échangeables extraites par voie chimique.

Méthode d'extraction	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺
	cmol _c kg ⁻¹		
Electrodialyse	3,27	0,42	0,4 (corrigée)
NH ₄ OAc <i>M</i> pH 7,0	2,92	0,35	0,18
NH ₄ Cl <i>M</i> pH 7,0	3,59	0,33	0,24
cobalti 20	3,11	0,35	0,10
BaCl ₂ 0,1 <i>M</i>	4,11	0,45	0,17

Les quantités d'ions extraites par électrodialyse sont de même magnitude que celles obtenues par d'autres méthodes d'extraction.

5. CONCLUSION

L'électrodialyse n'est pas une technique qui permet de mesurer la dynamique de désorption d'un sol. C'est une technique de séparation longue et difficile à mettre en oeuvre (nous ne pouvons traiter qu'un seul échantillon par jour et par appareil) et dont la fiabilité et les performances sont à améliorer (cf. bilans d'extraction d'électrolytes).

Si les cations extraits par électrodialyse peuvent être assimilés aux cations échangeables, la méthode n'apporte aucun avantage par rapport aux méthodes d'extraction chimiques classiques.

Cette méthode pourrait toutefois trouver une application dans l'évaluation des ions disponibles du sol, en fonction de son organisation.

Pertes d'eau et d'azote minéral sous culture de niébé au Niger.

Marcel Sicot

ORSTOM, LCSC
B.P. 5045 - 34032 Montpellier.

En 1988, les précipitations atmosphériques quoi qu'excédentaires, bien étalées dans le temps et uniformément réparties à l'échelle du champ d'expérience, se sont révélées ponctuellement limitantes pour une culture de mil (*Pennisetum typhoides* (Burm) Stapf et Hubb) sur sol dunaire, ferrugineux tropical, en milieu sahélo-soudanien. De 0 à 320 mm de pluie, en deçà des 360 mm nécessaires à l'alimentation hydrique optimale, la biomasse des parties aériennes a augmenté avec l'ETR ou diminué avec le drainage. Au delà, la production a stagné voire chuté (fig 1). La redistribution et le drainage de l'eau du sol étant hétérogènes et le milieu carencé en azote, la lixiviation de cet élément au cours du cycle hydrologique a été retenue comme hypothèse explicative.

Le dispositif expérimental de vérification comprend trois parcelles de 5 m x 10 m. Elles ont été équipées de tubes neutroniques et de tensiomètres pour la détermination des composantes du bilan hydrique du sol (calcul du drainage par la méthode de Libardi *et al.* 1980), ainsi que de bougies poreuses pour le prélèvement de la solution du sol sous 4 bar de pression et l'analyse de l'azote nitrique et ammoniacal (méthode colorimétrique et d'électrodes de référence). Après une culture de mil fumé en N(60 kg/ha), P(30 kg/ha) et K(60 kg/ha) : Sicot *et al.* 1992, le sol a été labouré au motoculteur, amendé avec 20 t/ha de fumier de vache et fumé avec 230 kg de P₂O₅ et 30 kg de K₂O. Une culture niébé (*Vigna inguiculata* (L.) Walp), légumineuse locale a été implantée le 19/07/93, après 206,2 mm de pluie sur un total annuel de 556,5 mm. Elle a fait l'objet d'un suivi phénologique, biométrique et tensio-neutronique afin d'estimer quelques éléments du bilan hydrique et minéral.

Le cycle phénologique s'est déroulé normalement sur 72 jours, aboutissant à la production regroupée au tableau 1. S'agissant de l'eau du sol, on note que les profils hydriques verticaux de « type sableux » présentent deux zones de concentration (fig. 2). Celles-ci se situent vers 40-60 cm et 200-250 cm et correspondent respectivement à un enrichissement du matériau en argile et à une carapace ferro-manganifère. En calculant à l'aide de l'équation de type C1 de Casenave et Valentin, (1989), le ruissellement, phénomène diffus et difficilement mesurable *in situ*, le bilan hydrique cumulé durant le suivi se décompose comme suit : pluie = 350,3 mm, ruissellement = 28,0 mm, variation de stock = -73,9 mm, drainage = 80,3 mm et ETR = 315,9 mm. Le ruissellement apparaît faible et négligeable par rapport aux autres termes et la contribution du sol à l'ETR comparable aux pertes hydriques par drainage.

Cinq séries de solutions permettant le relevé des profils de concentration en azote nitrique ou ammoniacal sur 0-200 cm de profondeur ont été extraites du sol. Les données d'analyses sont très hétérogènes et plus ou moins complètes quant au nombre de répétitions. Les concentrations varient de 10 à plus de 160 mg/l pour les nitrates et de 0 à moins de 40 mg/l pour les sels ammoniacaux. Elles s'ordonnent en simulant la descente de l'élément le long du profil et sa disparition au cours du temps. La transmission de NH₄⁺ est fortement gênée par le ralentissement de l'infiltration au niveau de l'horizon argileux et de la carapace. Deux zones à fortes concentrations correspondant aux élévations du taux d'humidité s'individualisent. Elles sont séparées par de faibles valeurs à 90 cm de profondeur. Ce phénomène est peu marqué

pour NO_3^- . Les pertes totales en azote ammoniacal et nitrique durant la culture, équivalentes aux immobilisations du niébé, sont détaillées au tableau 2. On note que la lixiviation de l'azote ammoniacal est quasiment négligeable par rapport à celle de l'azote nitrique.

En conclusion, les pertes d'azote dans les terres cultivables, essentiellement par lixiviation des nitrates, constituent une contrainte majeure pour l'agriculture en zone sahélo-soudanienne. Les quantités exportées sont au moins équivalentes aux besoins des cultures et nettement supérieures aux possibilités d'amendement et de fumure paysannes. La qualité des intrants et les modalités de leur apport devraient par ailleurs, nécessiter des études complémentaires.

Références bibliographiques.

Libardi P., Worhardi K., Nielsen D., Biggar J. W. 1980. Simple field method for estimating soil hydraulic conductivity. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 43, 3-7.

Casenave A., Valentin C., 1989. Les états de surface de la zone sahélienne. Influence sur le ruissellement. ORSTOM ed.300p.

M. Sicot, Guéro Y., Chaumont C. 1992. Transferts hydriques et minéraux sous culture de mil, en conditions soudano-sahéliennes : étude de la solution du sol. Multgr. 8p., 8tab., fig.

Tableau 1. Production et immobilisation d'azote par la culture de niébé en 1993.

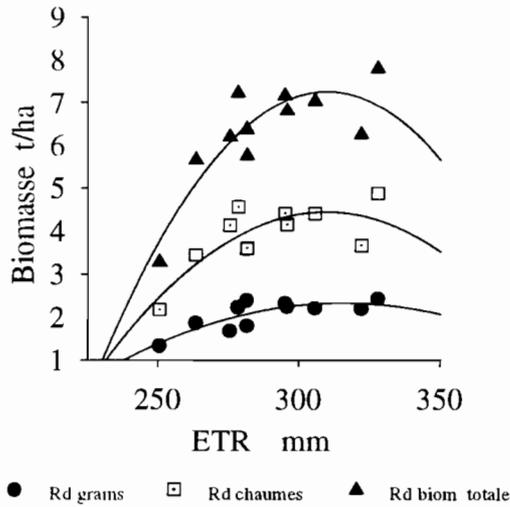
Parties aériennes MS	Feuilles	Tiges	Graines	Cosses	TOTAL	nb gousses	nb graines
Rendement t/ha	0.97	1.02	1.03	0.24	3.26	1458654	7926187
Teneur en N %	2.63	1.21	3.39	0.95	8.18		
Rendement t/ha	1.98		1.27		3.25		
Immobilisation kg/ha	25.51	12.34	34.92	2.28	75.05		
	37.85		37.20				

Tableau 2. Pertes en azote nitrique et ammoniacal sous niébé en 1993.

Date	Drainage mm	[NO ₃ ⁻] mg/l	Stock [NO ₃ ⁻] Kg/ha	[NH ₄ ⁺] mg/l	Stock [NH ₄ ⁺] Kg/ha
17/07	3.4	86.6	2.9	12.9	0.4
22/07	26.3	116.3	30.6	7.4	1.9
7/08	12.4	113.3	14.0	3.8	0.5
16/08	18.8	88.4	16.6	1.6	0.3
23/08	14.1	50.2	7.1	1.4	0.2
28/09	5.3	19.2	1.0	1.4	0.1
Total	80.3		72.3		3.4

Figure 1. Variation spatiale de la biomasse des parties aériennes du mil en fonction de l'ETR et du drainage.

A: Variation en fonction de l'ETR



B: Variation en fonction du drainage

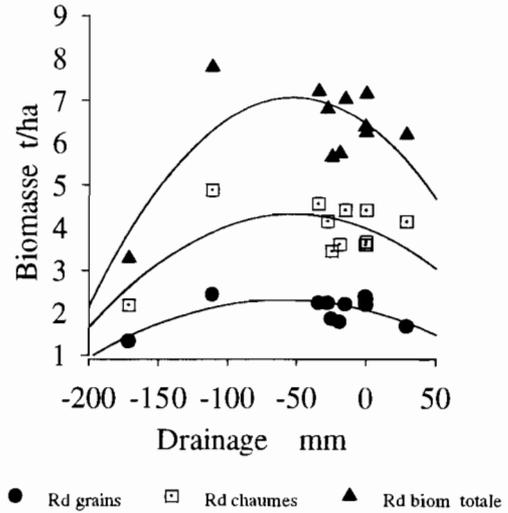
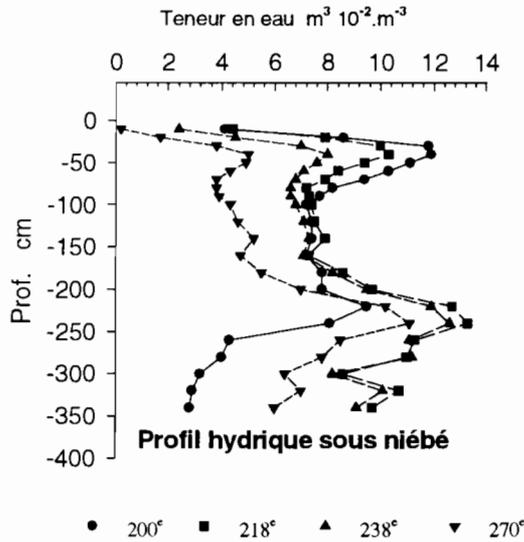


Figure 2. Profils hydriques sous niébé du 18/07 au 26/07/93



Effet de l'aluminium sur le prélèvement des ions et l'excrétion des protons par le maïs

Henri CALBA¹ et Benoît JAILLARD²

(¹) *Unité de Recherches et Analyses, CIRAD, et* (²) *Science du Sol, INRA, Montpellier.*

Introduction

En sol acide, l'un des principaux facteurs limitant la production végétale réside en la phytotoxicité de l'aluminium, élément dont la disponibilité augmente lorsque le pH de la solution du sol atteint des valeurs inférieures à 5.0 (Wright, 1989). Le prélèvement des ions minéraux par les racines s'accompagne d'un efflux de charges qui maintient la neutralité électrique tant de la plante que du milieu (Nye, 1981; Haynes, 1990). Il s'ensuit une modification locale du pH de la rhizosphère qui peut atteindre plusieurs unités (Marschner, 1982; Römheld et al., 1984), et a pour conséquence une modification de la mobilité de certains éléments minéraux dont Al (Gahoonia 1993). Ces phénomènes ont amenés certains auteurs (Foy, 1988) à supposer que les différences de tolérance à l'aluminium observées chez certains espèces ou cultivars pouvaient être reliées à des capacités différentes de ces espèces ou cultivars à modifier le pH de leur rhizosphère.

De fait, l'excrétion de H⁺ par les plantes résultent de nombreux facteurs génétiques et environnementaux. L'un des plus importants réside en la nutrition azotée de la plante (Marschner, 1986; Gijsman 1991). En milieu acide, ce dernier facteur est prépondérant du fait de la proportion généralement élevée d'azote ammoniacal due à une réduction de l'activité microbiologique (Wild, 1993). En cas de phytotoxicité aluminique, ce facteur devient essentiel car plusieurs auteurs ont montré que Al a pour effet de perturber la nutrition minérale de la plante, en particulier sa nutrition azotée (Clark, 1988; Durieux et al., 1993; Taylor, 1988). Ainsi, Durieux et al. (1993) ont montré que, chez le maïs et après quelques minutes seulement, Al a pour effet une réduction du prélèvement de nitrate. Chez certaines variétés sensibles de sorgho, Keltjens (1988) a montré que Al augmente le prélèvement de l'ammonium et l'excrétion de H⁺. Mais, chez l'orge, Wagatsuma (1985) n'observe pas de relation entre tolérance à Al et nutrition azotée des cultivars étudiés. A l'opposé, Grauer et Horst (1990) constatent que, chez le lupin, la présence de nitrate a pour conséquence d'augmenter le pH du milieu de culture de 4.1 à 4.5, ce qui aggrave l'effet dépressif de Al sur la croissance des racines. Toutefois, les mêmes auteurs relèvent que cet effet est moins clair sur le riz. Il apparaît que la relation entre tolérance à Al et aptitude des plantes à modifier le pH de leur rhizosphère n'est pas clairement établie, et qu'elle reste un objet d'étude.

Méthodes

L'objectif de ce travail était de quantifier l'effet de Al en solution sur le prélèvement des ions et l'excrétion de H⁺ par les racines de maïs cultivé en hydroponie pendant plusieurs jours afin d'intégrer l'ensemble des effets induits par Al, en particulier l'inhibition de la croissance des racines. Les cultures ont été menées dans des conditions chimiques compatibles avec les sols cultivés acides, i.e. pH modérément acide, faibles concentrations de Al et P en solution, et faible force ionique de la solution (Calba *et al.*, 1996). Deux variétés de maïs de différentes sensibilité à Al ont été comparées. Différentes expériences ont permis d'analyser: l'influence des anions sur l'acidification du milieu de culture en présence de Al, l'effet de la concentration de Al en solution et du temps de culture sur l'accumulation de Al dans les racines et la nutrition minérale. La localisation de l'effet de Al a été mesurée sur agarose par vidéodensitométrie d'indicateur coloré avec le vert de bromocrésol.

Résultats et discussion

Les résultats montrent qu'une concentration en Al comprise en 0 et 30 μM a peu d'effet sur la croissance des parties aériennes d'un maïs cultivé durant pendant 2 jours, ainsi que sur le prélèvement des cations monovalents K^+ ou NH_4^+ (Figure 1). Ce comportement a déjà été relevé par plusieurs auteurs. Ainsi Keltjens (1988) a montré chez le sorgho que Al stimule le prélèvement de NH_4^+ , chez les variétés tolérantes aussi bien que chez les variétés sensibles à Al. De même Kinraide (1988) a montré que, alors même qu'elles présentaient des lésions anatomiques, les racines de blé cultivé en présence de quantités toxiques d'aluminium ($[\text{Al}] = 100 \mu\text{M}$) avaient des caractéristiques électrochimiques normales, c'est-à-dire que les membranes des cellules corticales restaient normalement polarisées ($E_m < -100\text{mV}$).

Nos résultats montrent aussi que Al réduit le prélèvement de Cl^- et NO_3^- . Cet effet de Al a déjà été rapporté chez plusieurs espèces végétales (Fleming, 1983; Keltjens 1988; Taylor, 1985). Chez le maïs, Durieux et al. (1993) ont en particulier montré que la réduction du prélèvement de NO_3^- par Al 100 μM est réversible sur des périodes courtes de l'ordre de l'heure, et qu'elle n'est que partielle. Ces auteurs en déduisent que Al agirait directement sur les transporteurs nitrates, plutôt que sur leur induction. Nos résultats permettent de préciser que la réduction de prélèvement de NO_3^- est en relation étroite avec la quantité de Al adsorbé sur les racines, elle-même fonction de l'activité de Al en solution. Mais, alors que le prélèvement de NO_3^- diminue de manière inversement proportionnelle avec la quantité de Al adsorbé, la quantité de Al adsorbé augmente fortement aux faibles activités de Al en solution et plus faiblement lorsque l'activité de Al dépasse 8 μM . Il s'ensuit un effet de saturation du complexe pariétal racinaire qui expliquerait que, même aux fortes concentrations de Al en solution, la réduction induite du prélèvement de NO_3^- par la plante n'est que partielle. Dans ces conditions, nos résultats montrent que 1 mole de réduction de prélèvement de NO_3^- est associée avec 1 mole d'augmentation de l'excrétion de H^+ (Figure 2). Cet effet concomitant pourrait signifier que l'inhibition de l'échange $\text{NO}_3^-/\text{OH}^-$ démasque l'excrétion active de H^+ (Haynes, 1990) qui est par ailleurs insensible à Al. En présence de SO_4^{2-} , ion peu perméant l'excrétion nette de H^+ n'est pas affectée par Al. Lorsque que Cl^- ou NO_3^- sont présent dans le milieu, la faible excrétion de protons suggère que le prélèvement de ces anions induit une neutralisation partielle de H^+ excrété (échange anion/ OH^-). L'inhibition du prélèvement de ces anions par Al pourrait atténuer cette neutralisation.

La quantité de Al accumulé dans les racines augmente au cours du temps chez les deux variétés. Mais, exprimée par unité de longueur de racine, la quantité de Al accumulée augmente uniquement chez la variété sensible (Figure 3). Cette forme d'expression rend mieux compte des changements morphologiques du système racinaire et reflète mieux le phénomène de surface associé à l'adsorption de Al sur les parois (Keltjens & van Ulden, 1987). L'augmentation de Al adsorbé par unité de longueur de racine suggère que, chez la variété sensible, Al pénètre graduellement dans le cortex avec le temps, alors que, chez la variété tolérante, Al demeurerait près de la surface de la racine. Les quantités de NO_3^- prélevées par unité de biomasse diminuent et les quantités de H^+ excrétées augmentent quand la teneur en Al augmente par unité de longueur de racine (Figure 4). Les quantités de protons excrétées sont plus prononcées chez la cultivar sensible. Ces résultats suggèrent que les variétés sensibles et tolérantes diffèrent premièrement par leur capacité à adsorber Al près de la surface de la racine et aussi peut être dans leur structure et leur propriété de paroi cellulaire comme cela a été suggéré par Horst (1995). Le niveau d'acidification plus faible observé chez la variété tolérante pourrait être considéré simplement comme la conséquence d'une plus faible inhibition de NO_3^- par Al, plutôt que comme un effet adaptatif.

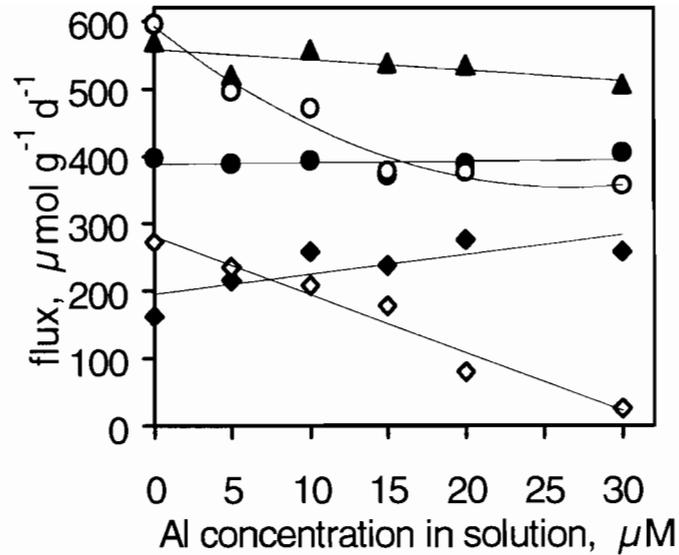


Figure 1. Growth, Al accumulation, ion uptake and H^+ release by an Al-tolerant cultivar of maize (C525M) versus Al concentration of nutrient solution at pH 4.5. a: Dry biomass of shoots (\blacktriangle) and roots (Δ); b: Al content in roots; c: Uptake of Na^+ (\blacklozenge), K^+ (\blacktriangle), NH_4^+ (\bullet), Cl^- (\diamond) and NO_3^- (\circ); d: Calculated $[Na^+ + K^+ + NH_4^+]$ cation uptake (\bullet) and $[Cl^- + NO_3^-]$ anion uptake (\circ), calculated charge balance $[Na^+ + K^+ + NH_4^+] - [Cl^- + NO_3^-]$ (\square) and measured H^+ release (\blacksquare).

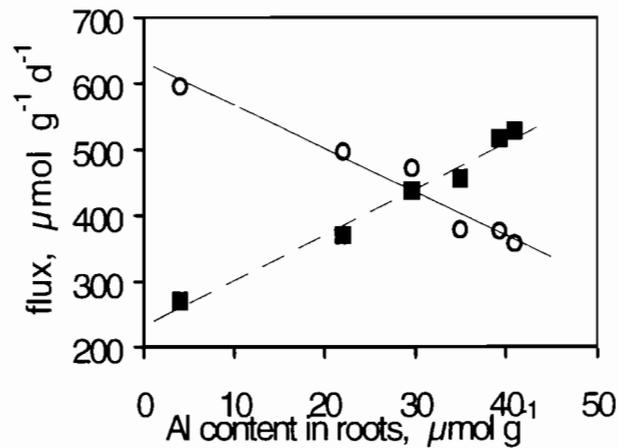


Figure 2. NO_3^- uptake (\circ) and H^+ release (\blacksquare) by an Al-tolerant cultivar of maize (C525M) versus Al content in root. The relation between H^+ release and NO_3^- uptake is: $J_{H^+} = -1.006 J_{NO_3^-} + 878.6$ ($r^2 = 0.927$).

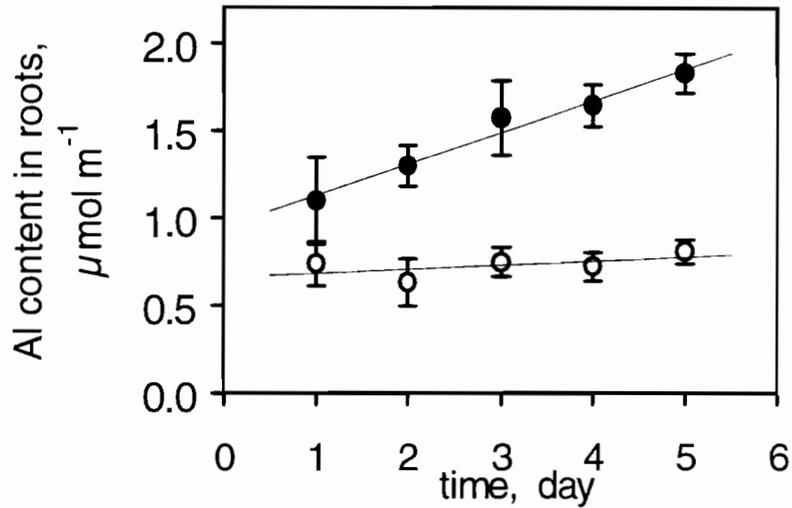


Figure 3. Accumulation of Al in the roots of Al-sensitive (●) and Al-tolerant (○) cultivars of maize cultivated for 5 days at pH 4.5 with 15 μM Al. Accumulation of Al content in root per unit root length.

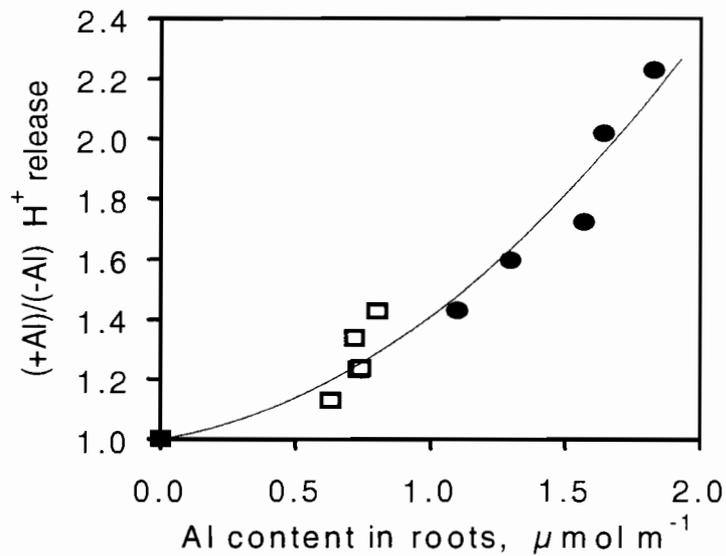


Figure 4. Ratio (+Al/-Al) for H^+ release per unit plant biomass for Al-sensitive (●) and Al-tolerant (○) cultivars, versus Al content per unit root length. The point (0, 1) (one ratio for zero Al content in roots) represents the control (■).

References

- Calba H, Jaillard B, Fallavier P and Arvieu J C 1996 Agarose as suitable substrate for use in the study of Al dynamics in the rhizosphere. *Plant and Soil* 178, 67-74.
- Clark R.B., Gourley L.M. 1988. Mineral element concentration of sorghum genotypes grown on tropical acid soil. *Commun in Soil Sci. Plant Anal.* 19(7-12), 1019-1029.
- Durieux R P, Jackson W A, Kamprath E J and Moll R H 1993 Inhibition of nitrate by aluminium in maize. *Plant and Soil* 151, 97-104.
- Fleming A L 1983 Ammonium uptake by wheat varieties differing in Al tolerance. *Agronomy J.* 75, 726-730.
- Foy C D, Fleming A L and Gerloff G C 1972 Differential aluminium tolerance in two Snapbean varieties. *Agronomy J.* 64, 815-818.
- Foy C D 1988 Plant adaptation to acid, Aluminium toxic soils. *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.* 19(7-12), 959-987.
- Gahoonia T. S. 1993. Influence of root-induced pH on the solubility of soil aluminium in the rhizosphere. *Plant and Soil* 149: 289-291.
- Gijssman A J 1990 Rhizosphere pH along different zones of Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii*), as affected by source of nitrogen. *Plant and Soil* 124:161-167
- Gijssman A J 1990 Nitrogen nutrition of Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii*) on strongly acid sandy soil. II. Proton excretion and rhizosphere pH. *Plant and Soil* 126, 63-70.
- Grauer U E and Horst W J 1990 Effect of pH and nitrogen source on aluminium tolerance of rye (*Secale cereale*) and yellow lupin (*Lupinus luteus* L.). *Plant and Soil* 127, 13-21.
- Grauer U E and Horst W J 1992 Modeling cation amelioration of aluminium phytotoxicity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 166-172.
- Haynes R J 1990 Active ion uptake and maintenance of cation-anion balance: a critical examination of their role in regulating rhizosphere pH. *Plant and Soil* 126, 247-264.
- Jaillard B, Ruiz L and Arvieu J C 1996 pH mapping in transparent gel using color indicator videodensitometry. *Plant and Soil* 158: 419-428
- Keltjens W G and van Ulden P S R 1987. Effects of Al on nitrogen (NH_4^+ and NO_3^-) uptake, nitrate reductase activity and proton release in two sorghum cultivars differing in Al tolerance. *Plant and Soil* 104, 227-234.
- Keltjens W G 1988 Short-term effects of Al nutrient uptake, H^+ efflux, root respiration and nitrate reductase activity of two sorghum genotypes differing in Al-susceptibility. *Soil Sci. Plant Anal.* 19, 1155-1163.
- Kinraide T B 1988 Proton extrusion by wheat roots exhibiting severe aluminium toxicity symptoms. *Plant Physiol.* 88, 418-423.
- Kinraide T B Ryan P R and Kochian L V 1992 Interactive effects of Al^{3+} , H^+ , and other cations on root elongation considered in terms of cell-surface electrical potential. *Plant Physiol* 99, 1461-1468.
- Marschner H, Römheld V and Ossenberg-Neuhaus H 1982 Rapid method for measuring changes in pH and reducing process along roots of intact plants. *Z. Pflanzenphysiol. Bodenkd.* 105, 407-416.
- Marschner H, Römheld V, Horst W J and Martin P 1986 Root-induced changes in the rhizosphere: Importance for the mineral nutrition of plants. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.* 149, 441-456.
- Nye P H 1981 Changes of pH across the rhizosphere induced by root. *Plant and Soil* 61, 7-26.
- Römheld V, Müller C and Marschner H 1984 Localization and capacity of proton pumps in roots of intact sunflower plant. *Plant. Physiol.* 76, 603-606.
- Taylor G J and Foy C D 1985 Mechanisms of aluminium tolerance in *Triticum aestivum* (Wheat). IV. The role of ammonium and nitrate nutrition. *Can. J. Bot.* 63, 2181-2186.
- Taylor G J 1988 Aluminium tolerance is independant of rhizosphere pH in *Triticum aestivum*. *Soil Sci. Plant Anal.* 19, 1217-1227.
- Wagatsuma T 1983 Characterisation of absorption sites for aluminium in the roots. *Soil Sci. Plant Nutr.* 29, 499-515.
- Wagatsuma T and Yamasaku K 1985 Relationship between differential aluminium tolerance and plant-induced pH of medium among barley cultivars. *Soil Sci. Plant Nutr.* 31, 521-535.
- Wild A, Jones L H P, Macduff J H 1987 Uptake of mineral nutrients and crop growth: the use of flowing nutrient solutions. *Advances in Agronomy* 41, 171-219.
- Wild A. 1993 *Soils and the environment: An introduction.* Cambridge University Press.
- Wright R.J. 1989 Soil aluminium toxicity and plant growth. *Commun in Soil Sci. Plant Anal.* 20(15,16) 1479-1497.