

Étude expérimentale de la mobilisation des carbonates sur un sol calcaire

Jean-Louis DUMONT (1), Jacques BONVALLOT (2), Jean-Pierre DELHOUME (3)

Avec la collaboration technique de Philippe HIOLLE (1)

(1) Centre de Géomorphologie du C.N.R.S., rue des Tilleuls, 14000 Caen

(2) Géographe O.R.S.T.O.M., 102 c, rue des Cras, 25000 Besançon

(3) Pédologue O.R.S.T.O.M., Gomez-Palacio (Mexique)

RÉSUMÉ

Des colonnes expérimentales sont garnies d'un sol calcaire. Des quantités connues d'eau calcaire sont introduites, tous les neuf jours, pendant trois mois. Des lampes infra-rouges placées au sommet des colonnes créent en permanence une évaporation. Six colonnes sont utilisées de manière à combiner trois températures de surface pour deux quantités d'eau introduites. Un bilan du carbonate de calcium accumulé dans chaque colonne est estimé d'après les compositions chimiques de l'eau introduite au sommet et recueillie à la base des colonnes. Il s'ensuit ou bien une accumulation lorsque l'évaporation est suffisante ou bien un lessivage du calcaire du sol dissous par les agents chimiques de la nitrification, c'est-à-dire l'acide nitrique et le dioxyde de carbone. Cette activité biologique est estimée en mesurant la pCO_2 à l'intérieur des colonnes et en analysant les ions nitrate, bicarbonate, calcium dans les eaux de drainage. L'effet de la température et de la teneur en eau du sol sur la production de CO_2 et d'ions nitrate est examiné. Par ailleurs, des tests de solubilité du carbonate de calcium du sol, identifié comme étant de la calcite, sont effectués. Son produit de solubilité est plus élevé que de la calcite pure prise comme référence.

MOTS-CLÉS : Calcium — Carbonate — Solubilité — Eau dans le sol — Nitrification — CO_2 — Évaporation.

SUMMARY

EXPERIMENTAL STUDY OF CARBONATE MOBILIZATION ON A CALCAREOUS SOIL

Experimental columns are filled with a calcareous soil. Known amounts of calcareous water are added every nine days for three months, infrared lamps inducing all the time evaporation on top of the columns. Six columns are used combining three surface temperatures and two amounts of calcareous water. A balance of calcium carbonate accumulated inside each column is estimated from the chemical compositions of the water introduced on the top and flowing out beneath the columns.

In this conditions, it is observed either an accumulation where evaporation is sufficiently high or a lixiviation of the soil calcium carbonate dissolved by the chemical agents of nitrification, i.e. nitric acid and carbon dioxide. This biological activity is estimated by measuring pCO_2 inside the columns and by analyzing nitrate, bicarbonate, calcium ions in the draining water. The action of temperature and water content of the soil on the production of CO_2 and NO_3^- is evaluated. Further, solubility tests of the soil calcium carbonate identified as calcite are carried out. Its ionic solubility product is higher than pure reference calcite.

KEY WORD : Calcium carbonate — Solubility — Soil water — Nitrification — CO_2 — Evaporation.

INTRODUCTION

Dans le cadre des programmes de recherches de l'O.R.S.T.O.M. en Tunisie, les travaux entrepris par deux d'entre nous dans le centre du pays montrent qu'il existe une dynamique actuelle du calcaire dans le paysage (BONVALLOT J., DELHOUME J.-P., 1978).

Une station de mesures « in situ » a été installée sur le piedmont sud-est du Djébel Semmama (Tunisie Centrale) afin de déterminer les paramètres physico-chimiques qui régissent la mise en mouvement du carbonate de calcium : régime hydrique, température, pH, pression partielle de CO_2 .

Mais, pour étudier séparément l'influence de chacun de ces paramètres sur les mouvements du calcaire et accélérer les processus, il est apparu nécessaire d'entreprendre une étude en laboratoire réalisée au Centre de Géomorphologie du C.N.R.S. de Caen par J. L. DUMONT. Un essai préliminaire s'est déroulé

du 15 novembre 1977 au 31 janvier 1978, dont le but était de définir un protocole rigoureux en vue des expérimentations ultérieures, et de mettre au point les techniques de mesures. Les résultats en ont été publiés (BONVALLOT J., DELHOUME J.-P., DUMONT J.-L., 1978) et ont permis de mettre en œuvre une série d'expérimentations qui fait l'objet du présent rapport.

1. MÉTHODE

1.1. Principe

On applique à un horizon A_1 d'un sol brun isohumique de Tunisie Centrale, contenu dans une série de six colonnes, des cycles humectation-dessiccation. Ceux-ci sont réalisés, d'une part, par des percolations périodiques, « per descensum », d'une eau ayant une composition minérale voisine de celle des eaux qui ruissellent sur ce sol, d'autre part,

TABLEAU I
Caractères analytiques de l'échantillon de sol utilisé

AVANT EXPERIENCE		APRES EXPERIENCE (valeurs moyennes)	
Granulométrie % (0 - 2 mm)			
Argile	12,6	Phosphore total ppm	711
Limon fin	7,8	Phosphore assimilable ppm	44
Limon grossier	3,9	K total %	1,06
Sable fin	18,8		
Sable grossier	54,8	Calcaire total %	28,3
Eléments grossiers	7,5	Calcaire actif %	8,7
Matière organique %	0,64*		0,6
Carbone %	0,37*		0,37
Azote total %	0,04*		0,04
C/N	9,2		9
Azote nitrique (soluble)	$14 \cdot 10^{-5}$ *		
C.E.T. (meq pour 100 g)	6,25		5,7
Conductivité (mmho/cm 0,5)		pHeau 1/2,5	8,2
		Fe total (Fe_2O_3) %	24,9
		Fe libre (Fe_2O_3) %	11,1
		Densité apparente	1,5
		Densité réelle	2,58
		Porosité %	42
		PF 4,2 %	4,5
		PF 2,8 %	8,6

* en grammes de carbone et d'azote pour 100 g

par un chauffage continu au sommet des colonnes produisant un gradient thermique vertical.

Durant les expériences, les paramètres physico-chimiques (températures, pressions partielles de CO_2 ...) sont mesurés sur le sol des colonnes et dans les eaux recueillies après percolations (teneurs en éléments dissous, pH...).

1.2. Protocole expérimental

1.2.1. DISPOSITIF (fig. 1)

On a utilisé six colonnes cylindriques en plexiglass extérieurement calorifugées, chacune d'elles ayant un diamètre intérieur de 9,4 cm et une longueur utile de 98 cm. Elles sont pourvues, sur une génératrice, tous les 3 cm, d'une sortie permettant d'effectuer des prélèvements de gaz ou de liquide.

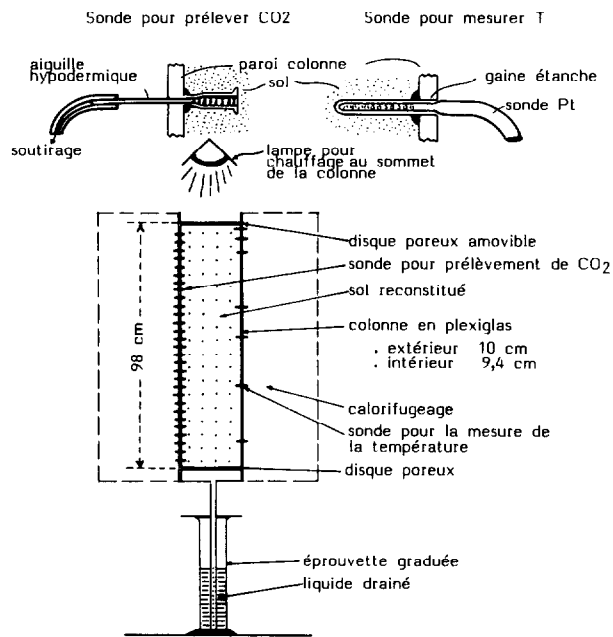


FIG. 1. — Disposition expérimentale

Ces colonnes ont été remplies avec l'échantillon de sol, en couches successives de 5 cm d'épaisseur, en prenant soin de les coucher, lors du remplissage afin d'éviter le tri granulométrique des matériaux. Elles sont ensuite disposées verticalement, un disque perforé garni de toile de nylon situé à leur base maintient le sol durant l'expérience et permet le drainage.

1.2.2. NATURE DU SOL UTILISÉ

Le matériau utilisé provient d'un sol brun iso-

humique prélevé sur le piedmont du Djebel Semmama, en Tunisie Centrale. Les caractéristiques analytiques de cet échantillon sont données au tableau I. Sa texture est sablo-limoneuse avec une forte proportion de sable grossier. Les éléments grossiers (plus de 2 mm), essentiellement des graviers de calcaire, sont peu abondants. La teneur en matière organique est faible, avec un humus bien évolué, comme l'indique le faible rapport C/N. Le tiers du carbonate de calcium est sous une forme fine (calcaire actif), le reste plus grossier (limons et sables) ayant une origine lithique. Le matériau ne présente aucun caractère de salinité et ne contient pas de gypse.

1.2.3. ÉQUIPEMENT DES COLONNES

Verticalement, ont été disposées tous les 3 cm, 31 sondes pour la mesure des pressions partielles de CO_2 ($p\text{CO}_2$), et 7 sondes pour la mesure des températures. Des lampes infra-rouges, installées au sommet, créent un gradient thermique dans le sol. Chaque tube est calorifugé afin d'éviter les déperditions latérales dans le laboratoire dont la température est maintenue constante (20 ± 1 °C). Les eaux percolent « per descensum » à travers le sol, le liquide de drainage étant recueilli dans des éprouvettes graduées.

1.2.4. MÉTHODES DE MESURES ET D'ANALYSES

(a) Température

Les mesures de température sont effectuées à l'aide de thermosondes à résistance de platine, noyées dans des gaines collées à l'intérieur de la colonne et disposées le long d'une génératrice.

(b) Mesures de $p\text{CO}_2$

Le prélèvement de l'atmosphère du sol est opéré le long de la colonne au moyen d'aiguilles hypodermiques fixes enfoncées de 3 cm dans le sol et reliées à une seringue à gaz par un tube souple. Le volume prélevé (1 cm^3 au maximum) est injecté ensuite dans un appareil de mesures de $p\text{CO}_2$ sanguine, type « $p\text{CO}_2$ mètre Radiometer D 616 ». L'étalonnage préalable est réalisé à l'aide de gaz étalons couvrant la gamme des mélanges gazeux mesurés (mélanges gazeux prédéterminés fournis par Air Liquide). Les mesures de $p\text{CO}_2$ sont effectuées 24 h avant et 24 h après chaque humectation.

(c) Analyses des eaux de drainage

Les eaux de drainage sont recueillies à la base des tubes dans des éprouvettes en polyéthylène graduées et séjournent, au plus, 24 h dans celles-ci avant d'être échantillonnées dans deux flacons

bouchés en polyéthylène. Le contenu de l'un est acidifié par quelques gouttes de HCl concentré pour éviter les dépôts de carbonate, en vue de doser Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- et NO_2^- , l'autre partie en vue de doser SiO_2 , Na^+ , K^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , Fe^{3+} et Al^{3+} étant non traitée. Les flacons sont conservés à 4 °C avant analyse.

Peu après chaque échantillonnage, les ions Ca^{++} , l'alcalinité ainsi que pH et pCO_2 sont déterminés sans attendre sur un prélèvement de 2 cm³ effectué à la seringue dans le sol même, à la base des tubes, en utilisant les sorties prévues pour les mesures de pCO_2 .

Les principales méthodes d'analyses utilisées sont les suivantes :

Ca^{2+}	Volumétrie EDTA - calcéine ;
Mg^{2+}	Absorption atomique ;
Na^+ , K^+	Spectrométrie de flamme ;
SO_4^{2-}	Néphélométrie ;
Alc _c ou alcalinité	Acidimétrie ;
NO_2^-	Diazotation et colorimétrie (norme AFNOR T 90013) ;
NO_3^-	Réduction des nitrates en nitrites (Réf. : IND. METHODS n° 230 72 AAA IV).

En ce qui concerne les bicarbonates, c'est en fait le dosage de l'alcalinité de l'eau que l'on effectue à l'aide d'acide sulfurique N/100 jusqu'à pH 4,6 en présence de l'indicateur mixte rouge de méthyle plus vert de bromocrésol (CHARLOT G., 1961).

(d) Pesée des colonnes

La pesée des colonnes a pour but de déterminer la quantité d'eau évaporée au cours d'un cycle. Elle est en général effectuée juste avant chaque humectation par double pesée (précision meilleure que 1 ‰).

(e) Mesures en fin d'expérience

Après démontage, chaque colonne est tronçonnée horizontalement à l'aide d'une scie diamantée en utilisant un guide pour obtenir une coupe régulière en vue de déterminer les densités sèches, δ_d . Un tronçon sur deux est utilisé pour des mesures finales de teneurs en eau et de δ_d , l'autre est réservé pour l'évaluation des pH (en ajoutant au sol humide de l'eau bipermutée dans la proportion de 30 % de terre sèche) de la capacité d'échange, etc.

1.3. Déroulement de l'expérience

Afin de réaliser les cycles humectation-dessiccation, on fait varier sur les six colonnes les deux paramètres suivants : température imposée au sommet de la colonne et quantité d'eau introduite au sommet, le temps de dessiccation restant le même

pour chaque tube et pour chaque cycle (9 jours). Le tableau II résume les caractéristiques des différents traitements appliqués à chaque colonne.

TABLEAU II
Caractéristiques des tubes

Tube	t ° C	Q (cm ³)	D
I	20	400	D ⁺⁺
II	20	100	D ⁺
III	40	400	D ⁺⁺
IV	40	100	D ₀
V	60	400	D ⁺⁺
VI	60	100	D ₀

t °C : température au sommet de la colonne (— 1 cm)

Q : quantité d'eau appliquée lors de chacune des phases d'humectation de 9 jours

D : drainage observé à la base de la colonne

++ drainage fort + drainage faible 0 drainage nul

Au préalable, toutes les colonnes sont soumises à un drainage à charge constante pour parfaire le tassement du sol (phase 0). Ensuite, chaque tube reçoit, tous les 9 jours, 400 cm³ (tubes I, III, V) ou 100 cm³ (tubes II, IV, VI) d'eau dont la composition chimique est voisine de celle des eaux de ruissellement naturelles mesurées sur le terrain. Le nombre total de ces phases de 9 jours imposé à chaque tube est en général de 10, elles sont numérotées de 1 à 10. Ces quantités d'eau ont été choisies pour permettre un drainage dans les tubes impairs, drainage qui ne se produit pas (ou très peu) dans les tubes pairs où l'évaporation est dominante. Ces valeurs, 400 et 100 cm³, correspondent respectivement à une hauteur de pluie de 58 et 14,5 mm, c'est-à-dire des pluies qui couvrent la majeure partie des précipitations observées en Tunisie Centrale.

Les températures utilisées durant l'expérience sont, elles aussi, fréquemment enregistrées à la surface du sol durant la période allant du printemps à la fin de l'automne.

1.3.1. COMPOSITION DE L'EAU INTRODUITE

A chacune des phases d'humectation, il a été utilisé la même eau dont la composition est précisée dans le tableau III.

Sa préparation est obtenue de la manière suivante : à une solution de bicarbonate de calcium, on ajoute à l'état solide de l'oxyde de magnésium, du chlorure

de sodium et du sulfate de potassium. Après barbotage sous courant de CO_2 pur et agitation (temps de contact 24 h à 20 °C), la solution est agitée sous courant de mélange gazeux : gaz carbonique — azote

TABLEAU III

Composition de l'eau introduite au sommet des tubes (teneurs exprimées en mē/litre)

Eléments	Quantité introduite	Quantité mesurée
Ca^{++}	2,70	2,64
Mg^{++}	0,22	0,20
Na^+	0,17	0,187
K^+	0,095	0,093
SO_4^{--}	0,095	-
SiO_2	0	$1,71 \cdot 10^{-6}$ mol/l
Cl^-	0,17	0,182
HCO_3^-	2,91	2,8
Azote nitrique et ammoniacal	0	0
pCO_2 (10^{-3} atm)		9,2
pH		7,31

à 1 % de CO_2 en volume ($\text{pCO}_2 = 0,01$ atm.) correspondant à la saturation en carbonate de calcium à 20 °C. Cette solution est conservée sous un courant de ce gaz.

1.3.2. LES TEMPÉRATURES

Le régime thermique imposé au sommet des tubes III à VI crée un profil thermique vertical. Pendant la majeure partie du temps, c'est-à-dire pendant la phase de dessiccation, les températures décroissent de manière monotone de haut en bas des tubes. En période d'humectation de courte durée l'application des 100 ou 400 cm^3 d'eau provoque des changements notables des températures selon la profondeur ; un exemple est donné dans la figure 2.

On note toujours un refroidissement en surface par application de l'eau à 20 °C mais à certaines cotes, un réchauffement, l'eau qui y descend ayant pu se réchauffer dans des couches plus chaudes. Au maximum 24 h après le début de l'humectation, le profil thermique redevient sensiblement identique au profil moyen.

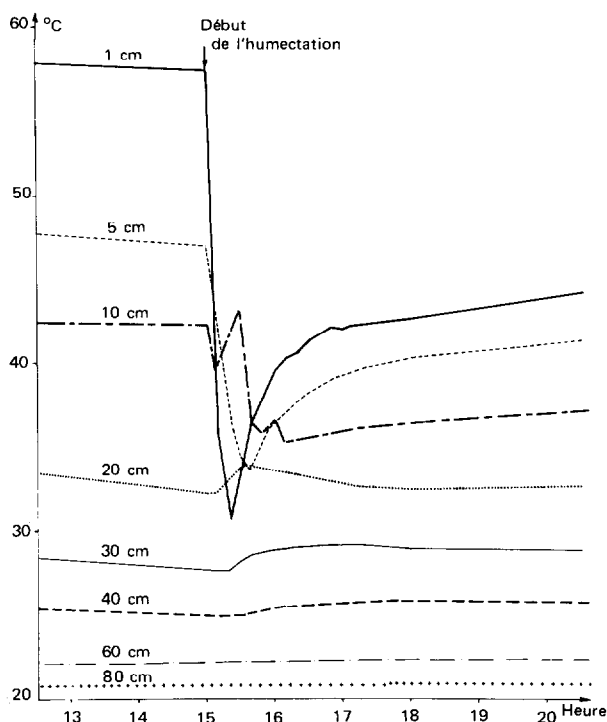


Fig. 2. — Tube V : effet de l'humectation sur la température du sol dans la colonne (Phase 1)

2. RÉSULTATS

Les expériences décrites ci-dessus sont donc réalisées dans des conditions physico-chimiques contrôlées par les paramètres hydriques et thermiques. Nous nous proposons d'étudier leur effet sur la dynamique du calcaire.

Celle-ci semble être influencée essentiellement par deux ensembles de paramètres : le régime hydrique du sol qui conditionne ensuite les facteurs chimiques et biologiques.

2.1. Régimes hydriques des colonnes

2.1.1. BILAN HYDRIQUE MOYEN PAR PHASE ENTRE LE DÉBUT ET LA FIN DE L'EXPÉRIENCE (tabl. IV, fig. 3)

(a) Colonnes de type D^{++} (I, III, V)

Pour chaque phase, à 20 °C, le drainage moyen est nettement supérieur à l'évaporation (83 cm^3). L'effet de température (40 °C et 60 °C) inverse les termes du bilan, l'évaporation devenant supérieure au drainage.

Mais alors qu'on pourrait s'attendre à ce que l'évaporation à 60 °C soit supérieure à celle à 40 °C,

TABLEAU IV

Bilan hydrique moyen par phase en cm^3 (ce bilan ne tient pas compte de la phase 0)

T U B E	D ⁺⁺ I	D ⁺ II	D ⁺⁺ III	Do IV	D ⁺⁺ V	Do VI
Température appliquée en surface (° C)	20	20	40	40	60	60
Quantité d'eau introduite à chaque phase (cm^3)	400	100	400	100	400	100
Temps d'absorption de l'eau introduite (en minutes)	60	5	30 à 60	5 à 10	20 à 50	3 à 5
Délai d'apparition du drainage après le début de l'infiltration (heures)	2	10 à 20	2,25 à 2,75	pas de drainage	4	pas de drainage
Durée moyenne du drainage (jours)	2,5	1 à 2	1 à 3	-	2 à 3	-
Drainage moyen par phase (\bar{D}) en cm^3	303	42	147	0	163	0
Evaporation moyenne par phase (\bar{E}) cm^3	63	59	234	130	229	119
Quantité d'eau moyenne exportée durant chaque phase $\bar{E} - \bar{D}$	387	101	381	130	392	119
Bilan moyen par phase gain perte	13	- 1	19	- 30	8	- 19

il n'en est rien car on constate pour ces deux températures des valeurs d'évaporation voisines, 234 et 229 cm^3 , le drainage étant légèrement supérieur à celui du tube à 40 °C.

Globalement, le bilan hydrique montre une rétention d'eau dans les colonnes pour chaque phase, celle-ci étant maximum à 40 °C où 19 cm^3 sont retenus à chaque phase en moyenne sur les 400 cm^3 introduits. A 20 et 60 °C les chiffres sont respectivement de 13 et 8 cm^3 .

En résumé, à 40 °C, les rétentions d'eau et l'évaporation sont maxima, le drainage étant par conséquent minimal.

(b) Colonnes de type D⁺ et Do (II, IV, VI)

Pour ces tubes, l'évaporation est le processus majeur, seule la colonne II donne lieu à un drainage de 42 cm^3 pour une évaporation de 59 cm^3 . Pour les autres tubes l'évaporation est supérieure à la quantité d'eau introduite, ce qui conduit à un bilan hydrique négatif, chacune des deux colonnes allant en s'asséchant au cours de l'expérience.

On constate, encore une fois, que le plus fort déficit a lieu à 40 °C. Pour la série des six tubes, ceux à 40 °C sont les plus contrastés : le tube III (400 cm^3) est celui où le gain hydrique est maximum et IV (100 cm^3) est celui où la perte hydrique est maximale.

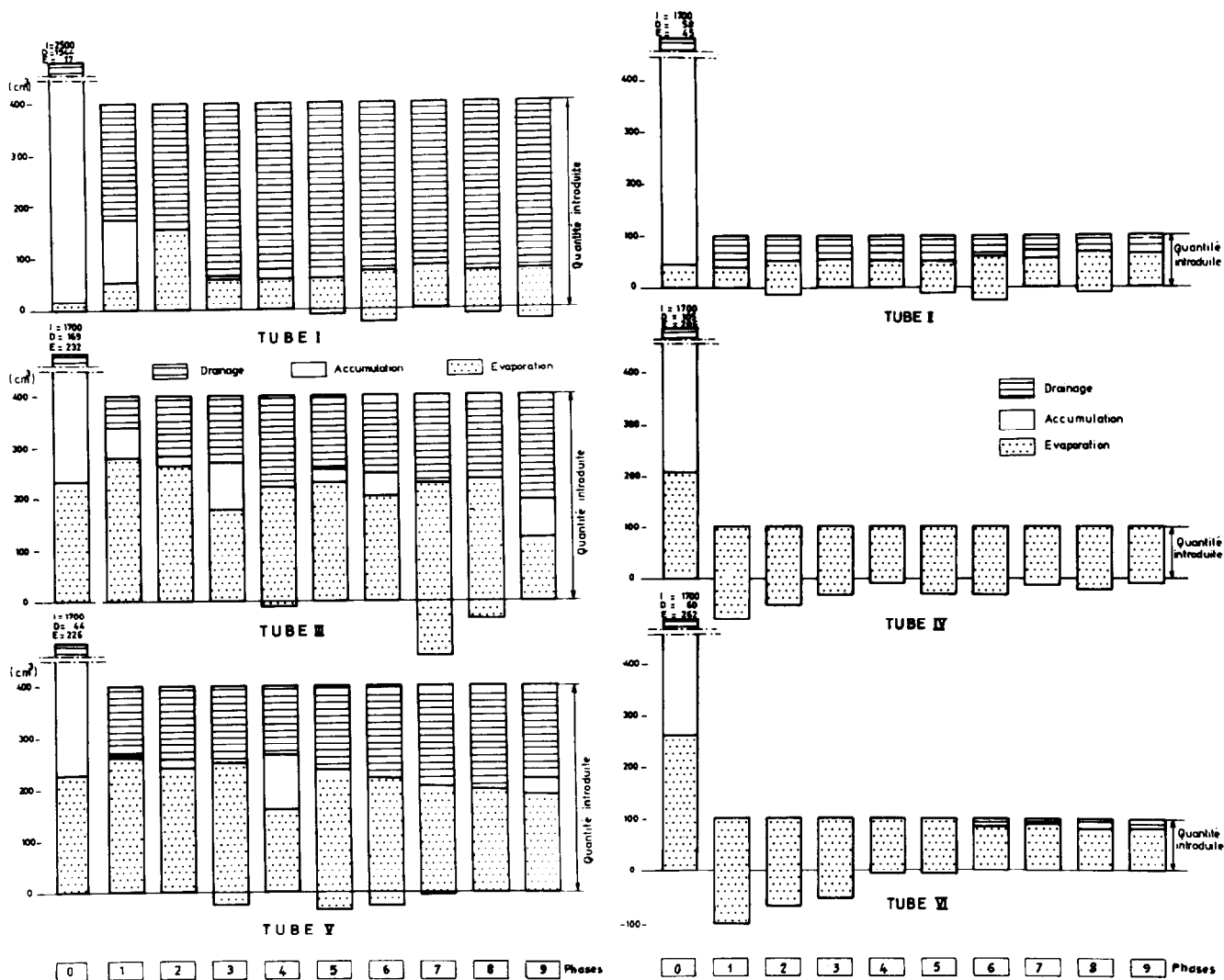


Fig. 3. — Bilan hydrique des tubes (I : quantité introduite ; D : quantité drainée ; E : quantité évaporée)

2.1.2. ÉVOLUTION AU COURS DU TEMPS, DU STOCK D'EAU CONTENU DANS LES COLONNES (fig. 4)

(a) A 20 °C

A partir de la 2^e phase, les quantités d'eau stockées dans les deux tubes sont voisines l'une de l'autre et restent quasiment les mêmes durant toute l'expérience. La quantité d'eau introduite à 20 °C est donc sans influence sur le stock hydrique des sols, ce qui montre qu'à cette température uniforme, le sol fonctionne pratiquement à sa capacité de rétention à partir de 100 cm³ d'eau introduits.

(b) A 40 °C et 60 °C

— En régime « 400 cm³ » le stock d'eau existant à la fin de chaque cycle subit des fluctuations sensibles

au cours du temps. Ce stock restant toujours inférieur aux tubes à 20 °C. Ces fluctuations sont, sans doute, dues aux effets thermiques sur les mouvements d'eau dans les colonnes.

— En régime « 100 cm³ », le stock est nettement plus faible qu'en régime « 400 cm³ » aux mêmes températures.

Mais alors que pour le tube IV (40 °C) le stock hydrique décroît, à 60 °C (tube VI) le stock augmente en fin d'expérience après avoir atteint un minimum situé à la phase 6 (60 jours).

Si on considère la capacité de rétention du sol comme étant le stock des tubes à 20 °C, nous constatons que cette capacité n'est jamais atteinte par les autres tubes et, qu'au cours du temps, le stock

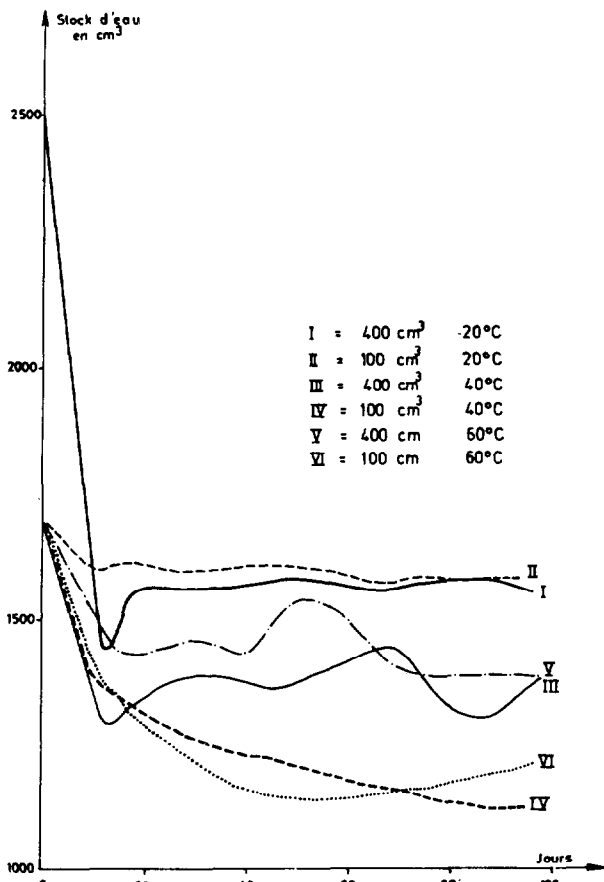


FIG. 4. — Stock d'eau existant dans les colonnes à la fin de chaque cycle humectation-dessiccation

ne diminue pas lorsqu'il y a élévation de température de 40 à 60 °C, alors que ce même stock baisse notablement de 20 à 40 °C.

2.1.3. CONCLUSION - DISCUSSION

En résumé, les colonnes ont fonctionné selon trois régimes (fig. 5) :

— Régime de drainage pour les colonnes I et II à 20 °C.

— Régime d'évaporation dominante pour les colonnes IV et VI à 40 et 60 °C arrosées par 100 cm³.

— Régime mixte : drainage, évaporation pour les colonnes III et IV à 40 et 60 °C arrosées par 400 cm³.

L'abaissement anormal de l'évaporation observé quand on passe de 40 à 60 °C est vraisemblablement provoqué par le phénomène bien connu de self-mulching (RODE A. A.) ; la surface du sol ne se

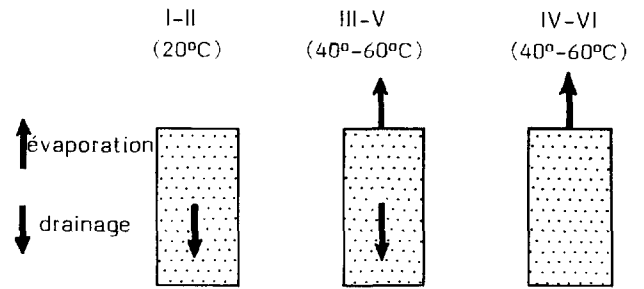


FIG. 5. — Schéma du régime de fonctionnement des colonnes

réhumectant plus après des dessiccations fortes et répétées. La montmorillonite présente dans ce sol, peut, en tant qu'argile gonflante, modifier à ce niveau la structure du sol.

Les teneurs en eau mesurées en fin d'expérience, consignées en fig. 6, confirment cette hypothèse.

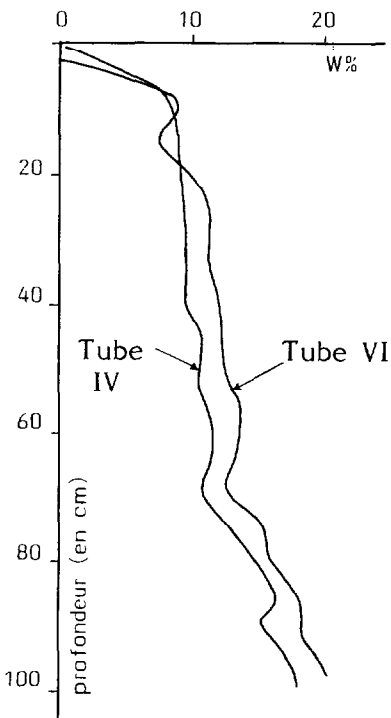


FIG. 6. — Teneur en eau en fonction de la profondeur

Elles montrent que la surface du tube VI est plus sèche que celle du tube IV, et protège ainsi de l'évaporation les couches plus profondes.

Excepté dans les premiers centimètres de surface, le tube VI est globalement plus humide que le tube IV.

2.2. Les facteurs biochimiques

2.2.1. GÉNÉRALITÉS

Les facteurs biochimiques se sont révélés être très déterminants sur le bilan général du calcaire : des quantités importantes de nitrates ont été détectées dans les effluents alors que les apports extérieurs peuvent être considérés comme peu importants (tabl. V).

Quant au sol, les quantités de nitrates à l'origine sont relativement faibles (1 mé par tube) par rapport aux quantités totales évacuées par drainage (12 mé pour le tube I). Ces dernières n'ont sensiblement pas affecté la quantité d'azote total (290 mé par tube). Le seul apport d'azote provient donc de la matière organique contenue dans le sol.

Le phénomène de nitrification a donc été mis en évidence. De plus, nous avons observé une production de CO_2 .

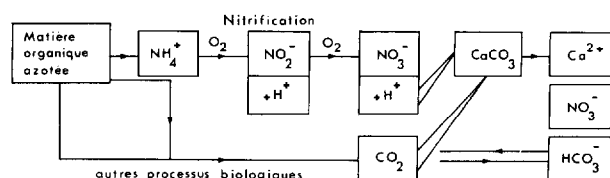
TABLEAU V

Contrôle des apports d'azote par l'extérieur et par le sol d'origine

Nature du matériau	Quantités d'azote sous forme de	Azote exprimé en me d'ion nitrate
Atmosphère du laboratoire	Ammoniac	$< 2,8 \cdot 10^{-3}$ par litre d'air
Solutions introduites	Nitrates Ammoniac	0 0
**Sol d'origine	Azote total	290
**Sol d'origine	Nitrates solubles	1
**Sol après expérience	Azote total	290
Solutions évacuées par drainage (Tube n° I)	Nitrates	12

* Pour une colonne (10 kg de sol)

La chaîne des processus peut être résumée ci-dessous :



La transformation de l'ion ammonium en nitrate s'accompagne d'une acidification du milieu avec attaque subséquente du CaCO_3 libérant des ions bicarbonate et du CO_2 .

D'après ce processus, les agents nitrificateurs provoquent la dégradation des pierres calcaires. À ce sujet une étude expérimentale a été réalisée par KAUFMANN en 1960. Une étude expérimentale sur la cinétique de dissolution de CaCO_3 dans les

sols a été étudiée par FAURIE en 1977. Les paramètres importants mis en jeu pour la nitrification ainsi que les valeurs optimales admises sont : une température de 30°C , une humidité égale à la moitié de la capacité de saturation du sol, une proportion d'oxygène voisine de la teneur atmosphérique et des valeurs de pH comprises entre 6,9 et 7,5. Une étude de l'influence de certains de ces paramètres ainsi qu'une bibliographie importante sur la question a été réalisée par DOMMARGUES en 1962 et par MOUREAUX en 1967.

2.2.2. LA PRODUCTION DE CO_2 (fig. 7)

(a) Évolution au cours du temps

Pour toutes les colonnes, le CO_2 commence à apparaître dans le sol dès les premiers jours de la mise en eau (phase O) et dans les eaux de drainage. La quantité de CO_2 appréciée par sa concentration

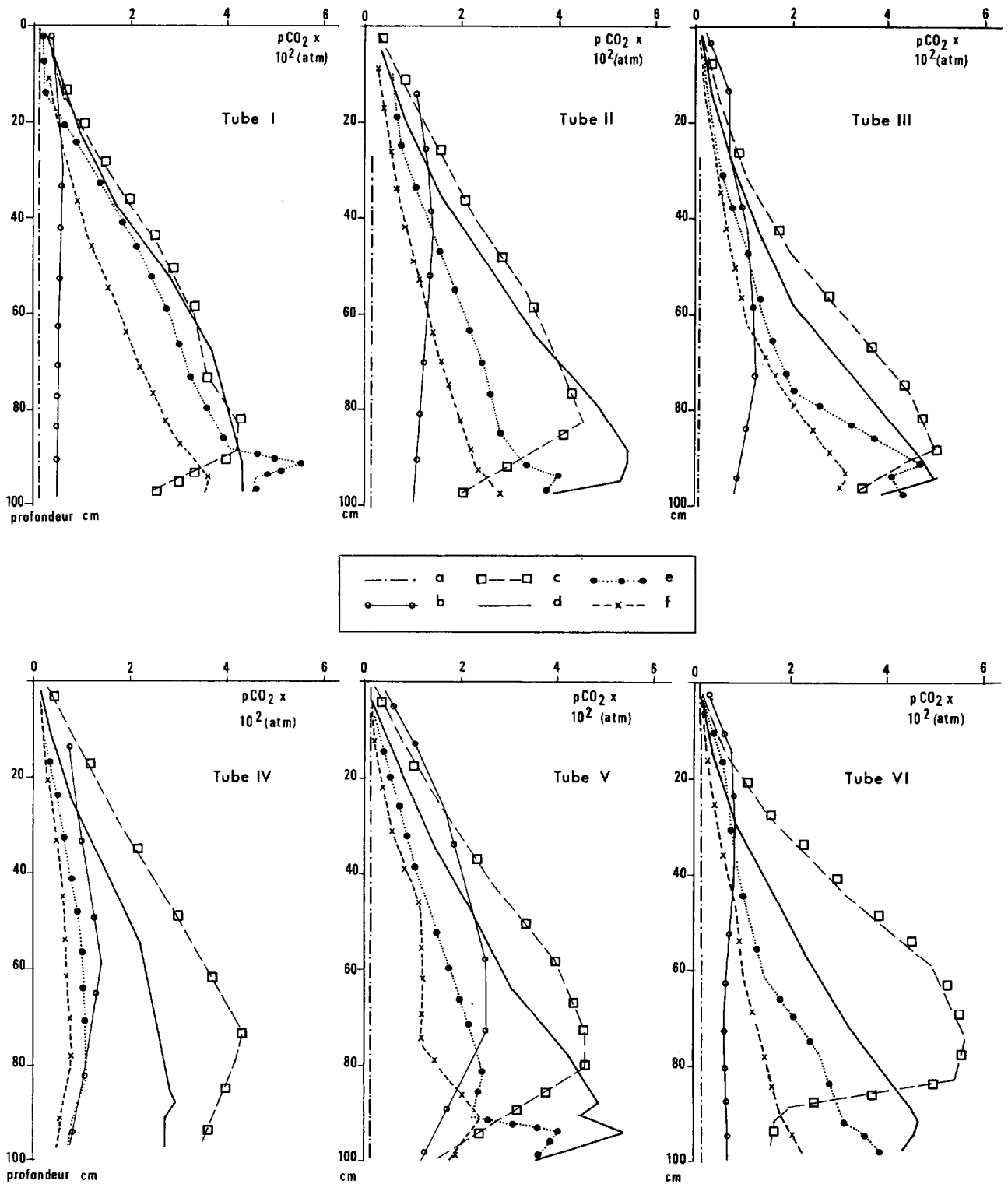


FIG. 7. — Profils de CO₂. Évolution au cours du temps : a. tube sec, avant début phase 0. b. 24 h à 6 jours après début phase 0; c. 1 h à 24 h avant début phase 1; d. 24 h à 48 h avant début phase 5; e. 1 h à 24 h avant début phase 7; f. 1 h à 24 h avant fin expérience

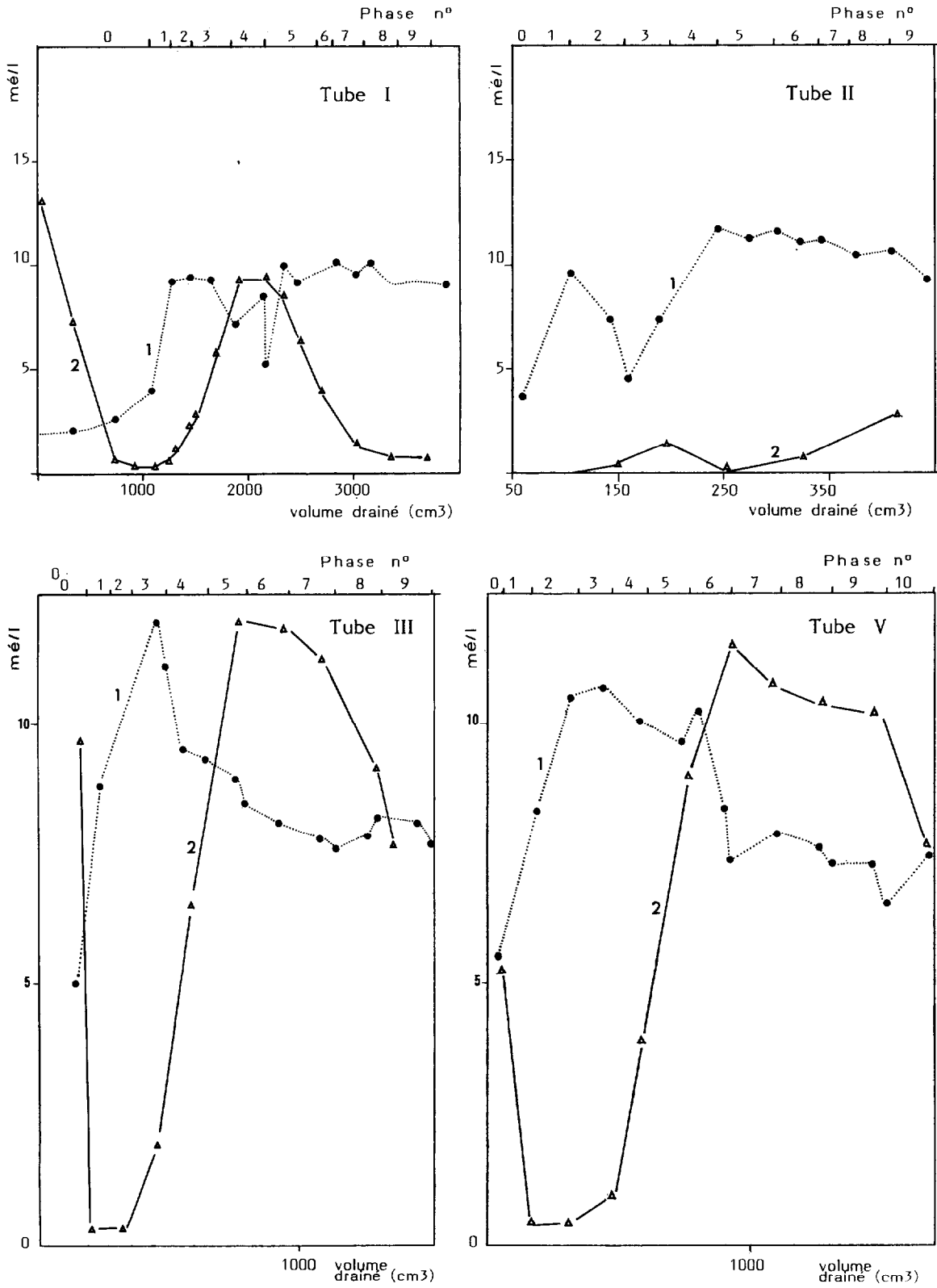


FIG. 8. — Composition du liquide drainé en fonction du volume drainé (1. HCO_3^- ; 2. NO_3^-)

à chaque niveau des colonnes atteint son maximum dès la fin de la première phase, c'est-à-dire après environ, quinze jours de fonctionnement puis décroît jusqu'à la fin des essais. A la fin de cette première phase les quantités de CO₂ dans chaque colonne sont approximativement les mêmes. Un grand nombre de mesures de pCO₂ ont été effectuées, environ 18 mesures par phase de neuf jours et par colonne. Une partie seulement des profils de pCO₂ obtenus sont reportés en figure 7.

(b) *Évolution dans l'espace*

Pour toutes les colonnes, les profils de pCO₂ relevés dans le sol quelques heures avant et quelques heures après chaque percolation ne sont pas modifiés par celles-ci.

La pCO₂ passe toujours par un maximum à une profondeur qui se déplace au cours du temps vers le bas des colonnes. Ce maximum atteint en général 5.10⁻² atm.

2.2.3. LA PRODUCTION DES NITRATES (fig. 8)

Si la production du CO₂ au cours du temps a pu être mise en évidence à différentes profondeurs, en général après prélèvement de gaz à ces niveaux, par contre, celle des nitrates ne l'a été que sur les eaux de drainage. Par crainte de perturber l'expérience, nous n'avons en effet pas prélevé de liquide à l'intérieur même des colonnes, le volume nécessaire à l'analyse ayant été jugé trop important.

L'examen de la figure 8 montre, au cours des étapes successives de neuf jours :

(1) Pendant l'étape 0, une première production de nitrates suivie d'un temps d'arrêt.

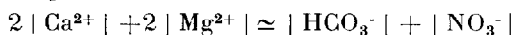
(2) Pendant la phase 1, une augmentation de ceux-ci avec un maximum atteint au cours des phases 4 à 6.

(3) Jusqu'à la dernière phase, une diminution progressive de ceux-ci.

Les nitrates apparaissent toujours plus tard que les bicarbonates et disparaissent en général plus tôt. Le phénomène est particulièrement net pour le tube 1.

2.2.4. BILAN IONIQUE DE LA DISSOLUTION DE CaCO₃

Comme en rend compte la composition chimique des eaux de drainage les éléments calcium et magnésium sont mis en solution sous forme de bicarbonates et de nitrates. Si la balance ionique est bien respectée entre d'une part le calcium et le magnésium et d'autre part, celle des bicarbonates et nitrates, on doit pouvoir écrire la relation :



Pour le vérifier, il suffit de poser

$$x = 2 | Ca^{2+} | + 2 | Mg^{2+} |$$

$$y = | HCO_3^- | + | NO_3^- |$$

et d'étudier la fonction $y = f(x)$.

En utilisant les résultats d'analyse, on constate bien que dans l'ensemble, cette fonction est linéaire et de pente voisine de 1, d'où la justification de cette égalité.

Au tableau VI sont reportées les équations de ces droites établies pour chaque tube.

TABLEAU VI

Corrélation entre anions (CO₃H⁻ et NO₃⁻) et cations (Ca²⁺ et Mg²⁺)

Nombre d'échantillons analysés	Essai	Equation	Coefficient de corrélation
23	I	$y = 1,1 x - 0,47$	0,94
17	II	$y = 1,2 x - 2,8$	0,91
20	III	$y = 0,94x + 1,7$	0,87
23	V	$y = 1,22x - 1,7$	0,87

De bonnes corrélations linéaires entre |NO₃⁻| et |Ca²⁺| lessivés avaient aussi été obtenues par FAURIE en 1977 lors d'essais de lixiviation du calcium de différents sols calcaires par nitrification.

2.2.5. LES PARAMÈTRES : TENEURS EN EAU DU SOL ET TEMPÉRATURES DE SURFACE

2.2.5.1. *L'humidité du sol*

La quantité de CO₂ retenu par le sol est, comme on va le montrer, fonction croissante de son stock d'eau. Ceci résulte de l'examen des profils de teneurs en eau et de pCO₂ à un instant donné de l'expérience. Voici comment a été établie cette comparaison :

(1) On calcule le pourcentage de saturation en eau volumique moyenne S du sol en divisant le stock d'eau (déterminé par pesée des colonnes) par le volume total des pores (connu grâce à la densité sèche γ_d) et en multipliant le résultat par 100.

(2) On calcule le taux de rétention de CO₂, Q_{CO2} de la manière suivante, en faisant référence au tube I en fin d'étape 0 :

(a) l'intégration graphique d'une des courbes pCO₂, fonction de la profondeur, donne une quantité q proportionnelle à la quantité de CO₂ réel contenu dans la colonne choisie, à l'instant considéré ;

(b) on calcule le rapport :

$$\frac{q \times 100}{q \text{ I}} = Q_{\text{CO}_2}$$

où $q \text{ I}$ est la valeur de q prise par le tube I en fin d'étape 0.

Les valeurs de Q_{CO_2} figurées au tableau VII sont établies en fin d'étape 0 et en fin d'essai.

Les chiffres du tableau VII montrent que :

(1) Pour une même température de surface et en fin d'essai, le tube le plus sec, donc le mieux aéré, renferme moins de CO_2 que le plus humide.

(2) Pour tous les tubes, depuis le début à la fin de l'essai, il y a différenciation de Q_{CO_2} et de S : on observe en effet, en fin d'essai, un abaissement corrélatif de Q_{CO_2} avec S avec un coefficient de

TABLEAU VII

Influence de la température et de l'humidité du sol sur le stock de CO_2

Numéro du tube	P cm^3	Température surface 0°C	Fin étape 0		Fin essai	
			S	Q_{CO_2}	S	Q_{CO_2}
I	400	20	54,5	100	59	61,5
II	100	20	56,5	105	56	48
III	400	40	46	100	52	45,5
IV	100	40	52	110	42	20
V	400	60	50	112	53	40
VI	100	60	51	126	44	31

S : saturation en eau

Q_{CO_2} : taux de rétention de CO_2

corrélation linéaire de 96 %, alors qu'en début d'essai cette corrélation est quasi-nulle. Q_{CO_2} est, dans ce cas, voisin de 100, les faibles écarts trouvés d'un tube à l'autre étant aléatoires.

Deux interprétations de cette corrélation sont proposées :

(1) Hypothèse biologique : l'eau étant nécessaire à la vie biologique, son augmentation conduit à accroître la production de CO_2 .

(2) Hypothèse chimique : l'évasion de CO_2 vers l'extérieur des colonnes est d'autant plus rapide que la diffusion à travers celles-ci est plus grande. Cette diffusion est d'autant plus rapide que le tube est mieux aéré, donc plus sec.

Il aurait été intéressant d'établir des corrélations analogues entre les nitrates et l'humidité des colonnes. Ceci n'a pu être réalisé faute de connaître la quantité de nitrates contenus dans tous les tubes.

2.2.5.2. La température T de surface du sol (tabl. VII)

(a) Effet de T sur la production de CO_2

Pour des quantités d'eau percolées, P, identiques et des humidités voisines, en fin d'essai, on observe, pour les tubes I, III et V, que l'élévation de T est défavorable au taux de CO_2 retenu Q_{CO_2} . Il semblerait,

cette fois malgré le petit nombre d'échantillons, que la cause de la baisse de Q_{CO_2} soit d'origine biologique et non une perte de CO_2 par diffusion, l'aération du sol demeurant la même pour les trois essais (même saturation, S).

(b) Effet de T sur la production des nitrates

La quantité totale de nitrate produit croît avec la température du sol. L'examen du tableau VIII colonne des nitrates, montre que les quantités lessivées des colonnes I, III et V de l'étape 1 à 9 sont du même ordre, soit respectivement de 9,5, 9,25, 10,8 mé avec une légère augmentation pour V. Mais pour que le bilan soit complet, il faudrait ajouter aux quantités lessivées les quantités encore retenues, en fin d'essai, dans les colonnes, et que l'on n'a pu mesurer. On constate en effet aux graphiques de la fig. 8 que si, en fin d'essai, tous les nitrates du tube I sont pratiquement évacués, il en reste une grande partie dans les tubes III et V. En tenant compte de ces quantités retenues, on peut qualitativement affirmer qu'à 40 et 60 $^\circ\text{C}$ il se crée plus de nitrates qu'à 20 $^\circ\text{C}$.

2.2.6. DISCUSSION - INTERPRÉTATION

Le rapport C/N = 9 trouvé sur le sol d'origine montre que la libération d'azote minéral est possible (DOMMERMUES, 1962). Le stade des nitrites transi-

toire n'a pas été mis en évidence, les concentrations trouvées dans les eaux de drainage ayant été toujours très faibles ou nulles.

(a) *Preuve de l'activité biologique*

L'existence d'une activité biologique globale non nitrifiante et d'une activité nitrifiante a été mise en évidence à différents niveaux des colonnes par analyse bactériologique de prélèvements effectués en fin d'expérience.

Le nombre de bactéries (activité biologique globale) a été déterminé suivant la méthode classique par ensemencement dans la masse du milieu gélosé, deux milieux d'étalement étant utilisés : milieu peptone-viande (1) et milieu minéral saccharosé (2). L'activité nitrifiante a été mesurée à 30 °C par ensemencement d'une suspension aqueuse du sol étudié dans le milieu minéral liquide sans saccharose, additionné de CaCO₃. La production de NO₂⁻ est déterminée après 7 jours d'incubation (réactif de GRIESS).

Les résultats fournis par ces analyses (voir un exemple en fig. 9) sont les suivants :

Il existe une activité biologique relativement importante dans toutes les colonnes et sur toute la longueur de celles-ci sauf dans la couche superficielle (trop forte température ?).

L'activité nitrifiante est relativement importante dans toutes les colonnes et sur toute leur longueur. L'apparition des nitrates dans les eaux de drainage provient bien de cette activité.

Il existe de fortes fluctuations des activités biologiques (germes totaux et nitrificateurs) le long des colonnes ; toutefois, il n'est guère possible d'établir une relation entre ces fluctuations et les différents traitements des colonnes, le nombre de celles-ci étant insuffisant.

L'activité biologique (nombre de bactéries et activité nitrifiante) est du même ordre que celle de la terre d'origine.

(b) *Le lessivage périodique des nitrates*

La diminution de la teneur en NO₃⁻ dans les eaux de drainage au cours de la phase 0 peut s'expliquer par un lessivage des nitrates préexistant dans la colonne.

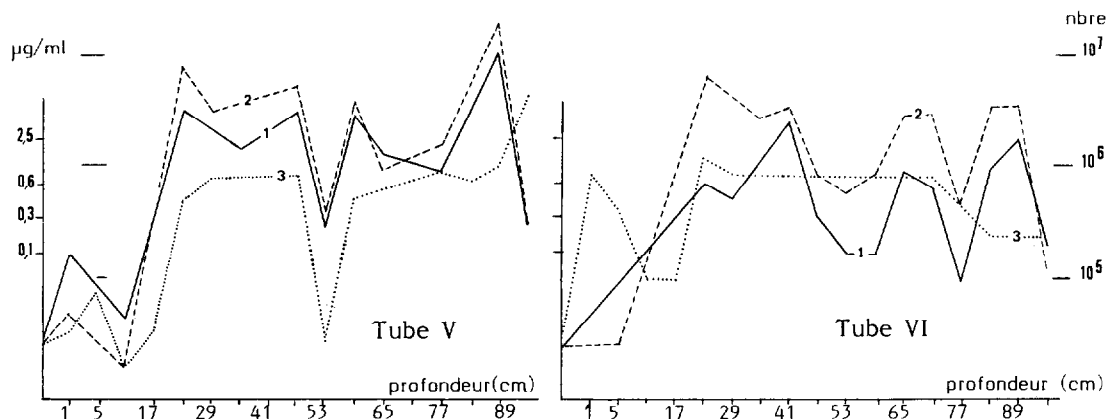


FIG. 9. — Activité biologique : 1. nombre de bactéries sur milieu peptoné — 2. nombre de bactéries sur milieu minéral saccharosé — 3. activité nitrifiante (NO₂⁻ en µg/ml)

Quant à l'augmentation de la teneur en NO₃⁻ au cours des phases ultérieures 1, 2, 3, celle-ci s'explique par le processus de nitrification : chacune des colonnes contient, à l'origine, 1 mé de nitrates solubles (tabl. V) alors que pour le tube I, 2,5 mé ont été évacués en solution pendant l'étape 0 contre 9,5 au cours des étapes suivantes (tabl. VIII).

(c) *La nitrification et la production de bicarbonates*

La formation des bicarbonates s'explique grâce à la quantité de CO₂ produite par l'activité de toutes les bactéries, nitrifiantes ou non. La part due aux seules bactéries nitrifiantes peut être déduite de la quantité d'ions nitrate produite dans la colonne.

Le bilan chimique, reporté en annexe I, démontre

(1) Milieu peptone viande : Peptone 1 g ; extrait de viande : 0,5 g ; NaCl : 0,5 g ; eau : 100 ml ; gélose : 1,5 g — PH = 7,2.

(2) Milieu minéral saccharosé : KPO₄H₂ : 0,25 g ; Mg SO₄ : 0,1 g ; NaCl : 0,1 g ; Fe₂(SO₄)₃ : 0,002 g ; MnSO₄ : 0,002 g ; (NH₄)₂ SO₄ : 0,2 g ; saccharose : 0,5 g ; gélose : 1,5 g ; eau : 100 ml — PH = 7,2.

que la nitrification n'est pas le seul processus de production de CO_2 . Il suffira, pour cela, de montrer que la quantité Q_1 de bicarbonate créée au total dans une colonne est supérieure à celle attendue par nitrification soit Q_2 .

Les calculs montrent qu'il y a eu deux sortes d'acidification du milieu, l'une produisant du CO_2 et l'autre de l'acide nitrique. Un mécanisme biologique autre que la nitrification a également produit des bicarbonates.

2.2.7. CONCLUSIONS

Dans des conditions expérimentales où aucun apport organique n'est effectué de l'extérieur, un horizon A, d'un sol brun isohumique, sans couvert végétal est soumis à des rythmes d'humectation et de dessiccation artificiels. Dans ces conditions, il se crée une activité biologique importante produisant du gaz carbonique et de l'acide nitrique, conduisant, grâce à l'acidification du milieu, à une mobilisation intense des carbonates.

Cette activité est passagère et nécessite pour son renouvellement, un apport organique dû à la végétation. Les bicarbonates lessivés moins vite que les nitrates sont produits également par d'autres processus biologiques que la nitrification. La concentration en bicarbonates dans les eaux de drainage, peut à certains moments, être très forte et atteindre celle des nitrates.

Les facteurs teneur en eau du sol et température à la surface du sol, influent sur ces mécanismes : l'altération « carbonique » du calcaire présent dans le sol étudié est plus importante en période humide, l'altération nitrique en période chaude.

2.3. Bilans d'accumulation comparatifs des sels et plus particulièrement du carbonate de calcium, selon les régimes imposés

Un problème important est de savoir comment les régimes thermiques et hydriques imposés influencent les bilans d'accumulation des diverses substances, en particulier celui du carbonate de calcium.

Le bilan d'accumulation d'un élément donné sera estimé en faisant la somme des quantités introduites diminuées des quantités drainées, ceci dans un intervalle de temps à définir.

Le choix de cet intervalle de temps est délicat dans la mesure où la mobilisation des éléments est très fluctuante, dans le temps, sous l'effet du facteur biologique :

(a) Un bilan d'accumulation calculé exclusivement pendant les étapes de dissolution intense des carbonates conduira à estimer cette accumulation par défaut.

(b) Un bilan d'accumulation calculé pendant toute la durée de l'expérience où est incluse nécessairement l'étape 0 d'imbibition du sol sec conduira à l'estimer par excès.

Pour cerner au mieux la réalité, les deux bilans précédents vont être examinés successivement, puis seront comparés entre eux.

Le bilan du carbonate de calcium sera représenté, en première approximation, par le bilan de l'ion calcium, le complexe absorbant du sol étant supposé toujours saturé en Ca^{++} pendant toute la durée des essais.

2.3.1. BILAN D'ACCUMULATION ESTIMÉ PAR EXCÈS

Ce bilan est établi en prenant en compte la phase 0 d'après les valeurs du tableau VIII. Une valeur moyenne par phase est consignée au tableau IX.

(a) Pour les tubes de type D^{++} , toutes les espèces chimiques sont lessivées, excepté le potassium retenu probablement sur le complexe absorbant. Ce lessivage est d'autant plus faible que l'évaporation est intense, c'est-à-dire à 40 °C.

(b) Les tubes de type D_0 accumulent toutes les espèces chimiques sauf nitrate et silice qui sont pratiquement absents dans les solutions introduites. Le tube II de type D^+ adopte une position intermédiaire.

La silice est lessivée d'abord, pendant la phase 0 à une concentration de l'ordre de 0,3 millimole par litre. Ensuite, celle-ci croît rapidement pour se fixer à 0,6 millimole par litre pendant toute la durée de l'expérience.

Il semble donc y avoir une relation entre la concentration en bicarbonates et la concentration en silice. Des essais de solubilité de carbonate en atmosphère contrôlée dans le sol lui-même (tabl. X) montrent également que l'on passe de 0,3 millimole à 0,75 millimole de silice lorsque Ca^{2+} varie de 5 à 24 mé/l.

Cette augmentation des teneurs en silice avec les teneurs en CO_2 a déjà été mise en évidence par différents auteurs à propos notamment du phénomène d'épigénie calcaire (Abdallah AL DROUBI, 1978).

2.3.2. BILAN D'ACCUMULATION, ESTIMÉ PAR DÉFAUT

(a) Tubes D^{++} et D^+ (I, III, V)

Comme il l'a déjà été constaté, la quantité d'ions calcium lessivée, par phase, atteint au cours du temps, un maximum pour les tubes I, III, V, soit 3.2, 1.3, 1.4 mé respectivement. Pour II cette quantité demeure constante soit 0,13 mé.

(b) Tubes D_0 (IV et VI)

Pour les tubes qui ne drainent pas, l'accumulation

TABLEAU VIII

Bilan d'accumulation dans les tubes (quantités introduites - quantités recueillies dans le drainage)

Numéro d'étape	Ca ⁺⁺ mé	Mg ²⁺ mé	Na ⁺ mé	K ⁺ mé	HCO ₃ ⁻ mé	NO ₃ ⁻ mé	SO ₄ ²⁻ mé	SiO ₂ ⁻³ mole (x10 ⁻³)	Cl ⁻ mé	Numéro du tube	Type
0 1 à 9	0,92 - 19,3	- 0,26 - 2,28	- 0,21 - 0,95	0,14 0,04	4,6 - 15	- 2,5 - 9,54	- 0,73 - 0,067	- 0,23 - 1,28	- 0,81 0,023	I	D ⁺⁺
0 1 à 9	3,5 - 1,1	0,29 - 0,41	0,24 - 0,28	0,14 0,006	4,5 - 1	- 0,29	0,045 - 0,37	0,010 - 0,13	0,19 - 0,36	II	D ⁺
0 1 à 9	2,15 - 8,7	0,016 - 0,74	0,12 - 0,48	0,11 0,057	3,9 - 1,42	<- 1,62 - 9,25	- 0,032 - 0,78	- 0,03 - 0,57	- 0,99 - 0,15	III	D ⁺⁺
0 1 à 9	3,3 2,43	0,15 0,18	0,16	0,08	4,5 2,52	<- 0,945 0	0,05 0,08	0,03 0,0015	0,164	IV	D ₀
0 1 à 9	3,86 - 11,4	0,24 - 1,20	0,27 - 0,8	0,15 0,004	4,52 - 2,5	<- 0,25 - 10,82	0,14 - 0,55	- 0,012 - 0,65	0,16 - 0,59	V	D ⁺⁺
0 1 à 9	3,4 2,7	0,14 0,18	0,26 0,16	0,14 0,08	4,5 2,52	<- 0,6 0	0,11 0,08	- 0,03 0,0015	- 0,12 0,164	VI	D ₀

par phase est déterminée par les quantités introduites soit 0,25 et 0,27 mé respectivement.

2.3.3. COMPARAISON DES BILANS D'ACCUMULATION DE CA⁺⁺ ÉTABLIS PAR EXCÈS ET PAR DÉFAUT

Cette comparaison est établie au tableau IX.

TABLEAU IX

Bilan d'accumulation de Ca²⁺ (en mé par phase de 9 jours)

Numéro du tube	Température de surface ° C	Accumulation de Ca ⁺⁺ estimée	
		Par défaut	Par excès
I	20	- 3,2	- 1,8
II	20	- 0,1	+ 0,25
III	40	- 1,35	- 0,65
IV	40	+ 0,25	+ 0,6
V	60	- 1,4	- 0,75
VI	60	+ 0,3	+ 0,6

Le tableau IX montre que, quelle que soit l'estimation des quantités accumulées de calcium, par défaut ou par excès, les résultats changent qualitativement peu : le lessivage des carbonates est minimal

pour une température de surface du sol de 40 °C. Ce bilan est à rapprocher du bilan hydrique qui prévoit pour cette température une évaporation maxima.

2.4. Les équilibres chimiques des carbonates dans le sol

Ils méritent d'être définis pour deux raisons :

(a) La solubilité du CaCO₃ des sols, définie par le produit de solubilité (CO₃²⁻) (Ca²⁺), s'écarte souvent des valeurs mesurées en laboratoire sur des minéraux de carbonate de calcium purs ; on ne peut utiliser ces résultats. Il faut donc mesurer cette solubilité sur le sol lui-même puisque c'est une grandeur importante à connaître dans l'étude de la dynamique du calcaire.

(b) La connaissance du produit de solubilité du calcaire du sol va permettre d'en déduire, connaissant les teneurs en CO₂ à divers niveaux du sol, les valeurs approchées du pH correspondant et de ses variations dans le temps et dans l'espace.

2.4.1. MESURE DU PRODUIT DE SOLUBILITÉ DU CARBONATE DE CALCIUM DU SOL ÉTUDIÉ

(a) *Protocole expérimental*

Des échantillons du sol d'origine, tamisés à 3 mm,

ont été mis en suspension en présence d'eau bipermutée (50 g de sol pour 100 cm³ d'eau) dans des tubes en polyéthylène en y faisant barboter successivement les mélanges gazeux étalons CO₂-azote, à 20 ± 1 °C tels que pCO₂ = 1 000, 106, 9,2, 3,23 milliatmosphères.

Les temps de dissolution ont été de l'ordre de quatre jours en suivant fréquemment l'évolution des pH et en arrêtant l'opération quand le pH ne variait plus (DUMONT J.-L., 1980).

En fin d'essai, la suspension a été centrifugée, Ca²⁺ et HCO₃⁻ dosés et pH déterminé immédiatement.

D'autres analyses ont été effectuées pour déterminer la force ionique de la solution nécessaire à la connaissance des activités des ions.

Pour vérifier que les valeurs de pH, Ca⁺⁺, CO₃H⁻ mesurées à la fin de chaque essai de dissolution correspondaient bien à l'équilibre chimique, nous avons essayé également d'atteindre cet équilibre par précipitation d'une solution de calcite pure, préalablement centrifugée, sur le sol lui-même en présence du mélange gazeux choisi. Les deux méthodes, dissolution et précipitation ont donné des résultats très concordants, consignés au tableau X.

TABLEAU X

Solution du sol sous diverses pCO₂ à 20 ± 1 °C

Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl	SiO ₂	pCO ₂	pH	μ	fCO ₃ H ⁻	fCa ⁺⁺	- lgΠ	Type
mé / l	mé / l	mé / l	mé / l	mé / l	mé / l	mé / l	mé / l	mole (x 10 ⁻³)/l	(10 ⁻³ atm)		(x 10 ³)				
12.4	1.21	0.20	0.16	13.13	0.02	0.23	0.24		106	5.81	20.71	0.87	0.59	7.95	D
12.2	1.09	0.20	0.16	11.80	0.02	0.23	0.24		106	6.81	19.72	0.87	0.60	8.00	P
5.26	0.72	0.20	0.12	5.44	0.01	0.05	0.26		9.2	7.53	9.66	0.90	0.68	7.91	D
5	0.72	0.20	0.12	5	0.01	0.05	0.26	0.30	9.2	7.50	9.18	0.90	0.69	7.99	D
4.70	0.53	0.20	0.12	5	0.01	0.13	0.26		9.2	7.55	8.76	0.90	0.69	7.96	P
3.82	0.45	0.18	0.11	3.6	0.01	0.20	0.37		3.23	7.79	6.60	0.92	0.72	7.93	D
3.60	0.45	0.18	0.11	3.6	0.01	0.20	0.37		3.23	7.84	6.38	0.92	0.72	7.91	P
28.20	1.58	0.19	0.16	28.7	0.03	0.16	0.18		1 000	6.19	45.82	0.82	0.49	7.97	D
24.12	1.58	0.19	0.16	24.5	0.03	0.16	0.18	0.75	1 000	6.12	39.64	0.83	0.51	8.16	D

D : essai de dissolution

P : essai de précipitation

(b) Mesures de π, produit de solubilité (CO₃²⁻) (Ca⁺⁺) du calcaire du sol

π a été mesuré à partir des relations d'équilibre suivantes bien connues (ROQUES, 1964). Voir annexe II. La valeur de π cherchée est d'après le tableau X :

$$\lg_{10} \pi = -7,95 \pm 0,03$$

Le calcaire du sol testé est donc nettement plus soluble que la calcite de référence utilisée par différents auteurs (H. ROQUES, T. MUXART). F. GRAS avait déjà noté cette différence de solubilité sur les sols calcaires.

2.4.2. LA SOLUBILITÉ DE CaCO₃ DANS LES EAUX DE DRAINAGE

Les mêmes mesures de π ont été effectuées à partir des résultats d'analyse d'eau de drainage (recueillies à 20 °C) en utilisant toujours la relation (3). Ces valeurs sont résumées au tableau XI.

On peut estimer que les eaux de drainage sont proches de la saturation si l'on compare les valeurs de π à celles des tests de solubilité.

Les valeurs de π calculées sur les cent premiers centimètres cubes du drainage des tubes I, II, III

TABLEAU XI
Mesure de π

Numéro du tube	Nombre d'échantillons analysés	- lg π	
		Eaux de drainage	Tests de solubilité (cf tableau VIII)
I	13	7,98 ± 0,03	(moyenne) 7,95 ± 0,03
II	10	7,80 ± 0,01	
III	13	7,87 ± 0,04	
V	15	7,84 ± 0,03	

TABLEAU XII

Caractères de solubilité d'échantillons de Carbonate de Calcium de provenances diverses

Référence	a	b	$[\text{Ca}^{2+}] \times 10^{-4}$ (mol/l)	pH	$[\text{Ca}^{2+}] \times 10^{-4}$ (mol/l)	pH	$[\text{Ca}^{2+}] \times 10^{-4}$ (mol/l)	pH
*	5,93	- 2,11	5,1	8,28	7,7	7,93	35,6	6,6
**	6,06	- 1,98	7	8,41	10,5	8,06	49	6,73
***	6,13	- 1,90	8,4	8,51	12,6	8,16	58,4	6,83
$\text{pCO}_2(\text{atm})$			$3,10^{-4}$		10^{-3}		10^{-1}	

ph = 0,66 lg $\text{pCO}_2 + a$; lg $(\text{Ca}^{2+}) = 0,33 \text{ lg } \text{pCO}_2 + b$ * Muxart (calcite 20 °C) ** Gras (sol calcaire 23 °C) *** Dumont (sol calcaire 20 °C)

et V sont systématiquement trop fortes. La matière organique dissoute semble, là, responsable de cette anomalie, les premiers effluents étant fortement teintés en jaune. Entre autres raisons, le calcium peut être engagé partiellement dans des complexes d'acides organiques. Ces valeurs de π anormalement élevées n'ont donc pas été prises en compte dans les calculs précédents.

2.4.3. COMPARAISON DE SOLUBILITÉ ENTRE LE CALCAIRE DU SOL ÉTUDIÉ ET D'AUTRES ÉCHANTILLONS

Les tests de solubilité effectués sur le sol permettent de tracer les droites de saturation, pH et lg (Ca^{2+}) en fonction de lg pCO_2 . Elles vont être comparées ensuite à celles obtenues sur un échantillon de calcite pur et sur deux sols calcaires.

Il a été vérifié, au préalable, par diffractométrie X

que la variété allotropique du carbonate de calcium contenu dans le sol étudié était bien de la calcite.

Les droites de saturation sont obtenues à partir des relations :

$$(5) \text{ pH} = A \text{ lg } \text{pCO}_2 + a$$

$$(6) \text{ lg } |\text{Ca}^{2+}| = B \text{ lg } \text{pCO}_2 + b$$

où A, B, a, b désignent des constantes à température donnée. Dans le cas du sol calcaire, les coefficients de corrélation linéaire obtenus sur les deux couples de valeurs pH, lg pCO_2 et lg Ca, lg pCO_2 sont satisfaisants : 0,998 et 0,995 respectivement.

Les valeurs des coefficients angulaires A et B sont toujours très proches de la théorie :

$$A \text{ théorique} = -0,66 ; B \text{ théorique} = 0,33$$

$$A \text{ expérimental} = -0,66 ; B \text{ expérimental} = 0,35$$

Le tableau XII regroupe ces valeurs expérimentales obtenues par divers auteurs.

L'échantillon de calcite pris comme référence est

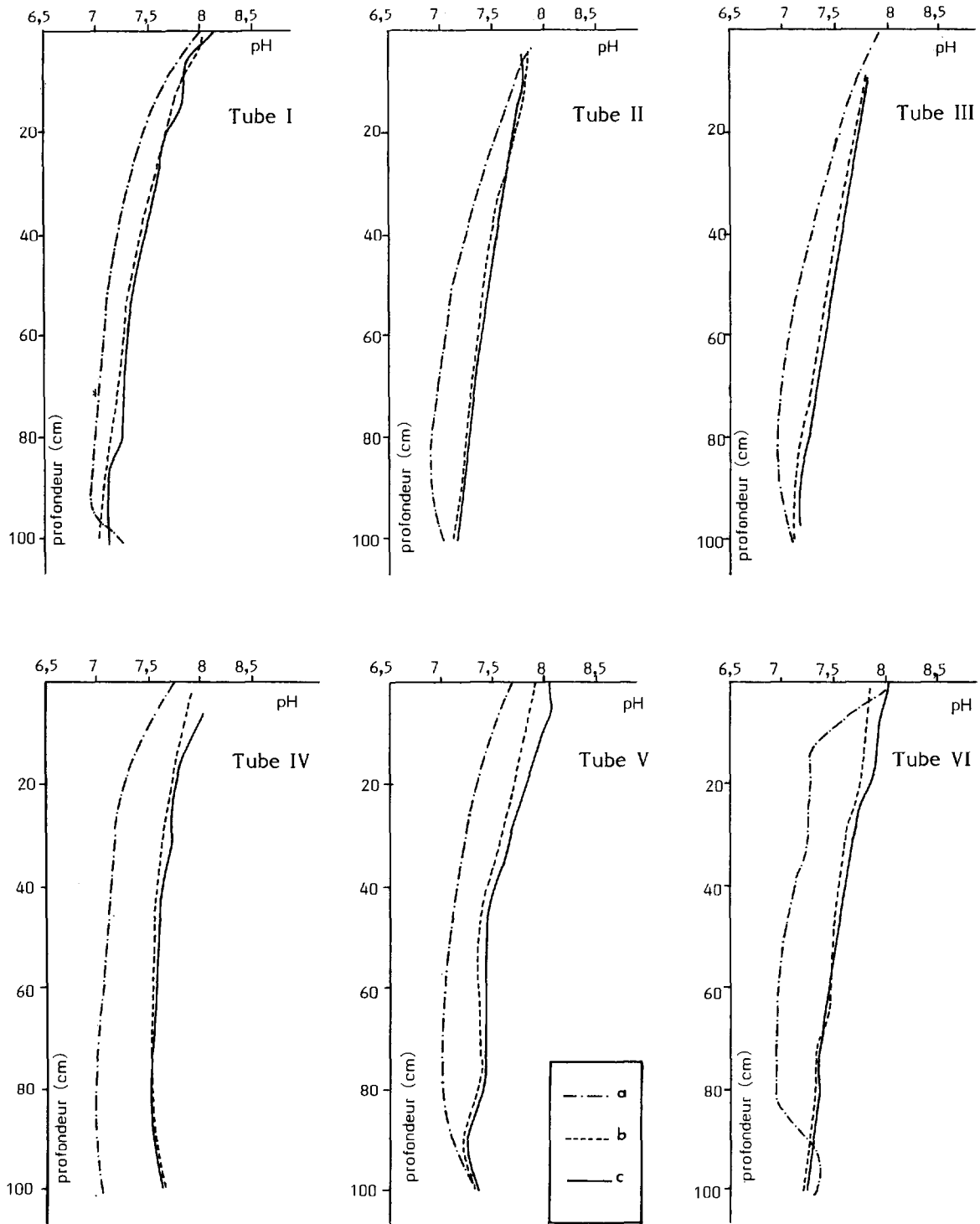


FIG. 10. — Profils des pH : a. pH calculés d'après pCO_2 mesurés 1 h à 24 h avant le début de la phase 1 (sauf tube II, avant le début de la phase 3) — b. pH calculés d'après pCO_2 mesurés 1 h à 24 h avant la fin de l'expérience — c. pH mesurés en fin d'essai.

donc 1,6 fois moins soluble que le calcaire du sol testé. Une des raisons de sa grande solubilité serait sa ténuité élevée puisque les fractions argileuses du sol étudié renferment du calcaire, comme il l'a été également noté par GRAS. Voir également les essais de solubilité de ce même sol (DUMONT, 1980).

2.4.4. ÉVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE DES pH

En cours d'expérience, les profils de pH du sol n'ont pu être relevés par des mesures directes à l'intérieur des colonnes. Ces mesures sont toujours difficiles à réaliser lorsque les teneurs en eau du sol sont insuffisantes pour assurer un bon contact électrique.

Il a été néanmoins possible de reconstituer ces profils, à un instant donné de l'expérience, par le calcul. La droite de saturation donnée par la relation (5) permet d'atteindre les pH grâce à la connaissance des pCO_2 mesurés.

Les graphiques de la figure 10 montrent deux profils de pH calculés pour chaque tube à deux instants éloignés, soit au début et à la fin des essais.

Les seules valeurs de pH mesurées par la méthode prévue en ajoutant au sol humide de l'eau bipermutée sont également consignées sur ces mêmes graphiques. Elles sont nécessairement peu fiables puisque elles ne sont pas réalisées dans les conditions de l'expérience. Elles s'écartent cependant assez peu de celles prévues par la théorie pour pouvoir apprécier qualitativement leur évolution dans l'espace.

La différence de pH entre haut et bas des tubes peut atteindre l'unité. Entre le début et la fin des essais, on note toujours un relèvement moyen des pH depuis 0,25 unité pour le tube I, jusqu'à 0,5 unité pH pour le tube IV. Ces variations dans le temps atteignent un maximum en milieu de colonne. A leurs extrémités les pH augmentent peu, excepté la colonne IV dont l'accroissement de pH intéresse toute la longueur. Il faut souligner, à ce titre, le rôle toujours particulier joué par le tube IV qui, en perdant davantage d'eau que les autres, est mieux aéré, perd donc davantage de gaz carbonique, et possède, par conséquent, un pH plus élevé. On peut ainsi juger l'importante répercussion des régimes d'évaporation sur le pH d'un sol.

CONCLUSION

Cette série d'essais a permis de mettre en évidence une chaîne de processus de mobilisation du calcaire d'un sol brun isohumique.

Le bilan expérimental d'accumulation du calcaire dans la couche de sol reconstitué résulte :

(1) des conditions hydriques fixées par l'expé-

rience, à savoir la température de surface régissant l'évaporation et la quantité de solution calcaire introduite par unité de temps. L'existence d'une température optimale de dessiccation avoisinant 40 °C conduit à minimiser les pertes par drainage ;

(2) des facteurs biologiques. La dissolution du calcaire du sol est contrôlée en tout premier lieu par l'activité des bactéries nitrifiantes productrices de CO_2 et d'acide nitrique. Cette activité biologique est conditionnée par des teneurs en eau et des températures du sol optimales. L'apparition du CO_2 et des nitrates est rapide, elle se manifeste dès que le sol sec est humidifié, elle s'estompe progressivement dans le temps et nécessite, pour se renouveler, un nouvel apport de matière organique due à la végétation. Ces agents biologiques contrôlent une chaîne d'équilibres chimiques qui ont pour conséquence, en particulier, une baisse importante du pH du sol (environ une unité pH) ;

(3) des facteurs physico-chimiques. A cette mobilisation intense du calcaire relevant des processus biologiques, il faut ajouter, à un moindre titre la forte solubilité de la calcite. Ce caractère est lié probablement à la ténuité élevée de ce minéral au sein du sol.

Cet ensemble de résultats intéresse en premier lieu les mécanismes de la genèse des croûtes calcaires. Il tend à démontrer, premièrement, la concentration élevée des carbonates dans l'eau des sols grâce à l'intervention prépondérante du facteur biologique (en l'absence de celui-ci, l'eau de pluie dissoudrait environ cinquante fois moins de calcaire) ; deuxièmement, le caractère éphémère de cette mise en solution intense, celle-ci devant se produire pendant une période courte de l'année ; troisièmement, l'existence d'une tranche d'eau maxima en dessous de laquelle il y a accumulation de carbonate. Pendant les trois mois d'expérience, celle-ci s'est située aux alentours de 130 mm à 20 °C et 200 mm à 60 °C.

Les processus de cristallisation du carbonate dans les diverses couches de sol intéressant davantage les phénomènes de concrétionnement n'ont malheureusement pu être mis en évidence par suite de la trop faible durée de ces expériences. Des essais ultérieurs devraient, comme cela a été déjà fait sur des matériaux simples (du sable), mettre davantage l'accent sur la recherche de sites d'accueil à la cristallisation. Ces travaux complèteraient avantageusement ce type d'expérimentation.

Nous tenons à remercier M^{me} BLANDIN du Laboratoire de Physiologie bactérienne de la Faculté des Sciences de Caen, pour avoir bien voulu prendre en charge les analyses biologiques de ces expériences.

Manuscrit reçu au Service des Éditions de l'O.R.S.T.O.M.
le 22 mars 1983

BIBLIOGRAPHIE

- BONVALLOT (J.), DELHOUME (J. P.), 1978. — Étude de différentes accumulations carbonatées d'une topographie du centre tunisien (Djebel Semmama). Communication au 103^e Congrès des Sociétés Savantes, Metz, Nancy.
- BONVALLOT (J.), DELHOUME (J. P.), DUMONT (J. L.), 1977. — Projet de collaboration entre le Centre de Géomorphologie du C.N.R.S. de Caen et la Mission O.R.S.T.O.M. de Tunisie. Rapport O.R.S.T.O.M., Tunis, 14 p.
- BONVALLOT (J.), DELHOUME (J. P.), DUMONT (J. L.), 1978. — Études expérimentales sur la dynamique du calcaire. Résultats d'une étude préliminaire. Rapport O.R.S.T.O.M., Tunis, 27 p.
- CHARLOT (G.), 1961. — Analyse quantitative minérale. Masson : 666.
- DOMMERGUES (Y.), 1962. — Contributions à l'étude de la dynamique microbienne des sols en zone semi-aride et en zone tropicale sèche. Première partie. *Ann. Agron.* 13, 4 : 265-324.
- AL DROUBI (A.), GRONDIN (J. L.), FRITZ (B.), TARDY (Y.), 1978. — Calcul des équilibres dans le système Ca CO₃-H₂O-CO₂. Rappel des conditions de dissolution et de précipitation de la calcite. *Sci. Géol., Bull.*, 31, 4 : 195-202.
- DUMONT (J. L.), 1975. — Cimentation de sable par dépôt de calcaire. Colloque Strasbourg « Types de croûtes calcaires et leur répartition régionale » : 65-70.
- DUMONT (J. L.), 1980. — Sur la solubilité du calcaire d'un sol. Colloque Bordeaux « Carbonates » : 173-179.
- FAURIE (G.), 1977. — Étude in vitro du rôle de la nitrification sur la lixiviation du calcium dans les sols calcaires. *Bull. A.F.E.S.*, n° 4 : 207-218.
- GRAS (F.), 1974. — Application d'une méthode expérimentale à la détermination du pH et de la solubilité du carbonate de calcium dans les sols calcaires. *Bull. A.F.E.S.*, n° 1 : 33-48.
- KAUFFMANN (J.), 1960. — Corrosion et protection des pierres calcaires des monuments. Corrosion et anticorrosion, vol. 8, n° 3 : 87-95.
- MOUREAUX (C.), 1967. — Influence de la température et de l'humidité sur les activités biologiques de quelques sols ouest-africains. *Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Pédol.*, vol. V, n° 4 : 393-420.
- RODE (A. A.), 1956. — Catégories et formes de l'eau du sol et les propriétés hydrologiques de sols. VI^e Congrès International *Sci. du Sol*, Paris, I, 20, Vol. B : 135-147.
- ROQUES (H.), 1962. — Appareillages pour le dosage de CO₂ dans les mélanges gazeux (Note de Laboratoire). *Ann. Spéléol., Fr.*, t. XVII, fasc. 3 : 455-462.
- ROQUES (H.), 1964. — Contribution à l'étude statique et cinétique des systèmes gaz carbonique-eau-carbonate. *Ann. Spéléol., Fr.*, XIX, fasc. 2 : 255-486.
- STCHOUZKOY-MUXART (T.), 1971. — Contribution à l'étude de la solubilité de la calcite dans l'eau en présence d'anhydride carbonique, à 20 °C et 30 °C. *Bull. Ass. Géogr. Fr.*, n° 389.390 : 215-226.

ANNEXE I

Les calculs sont effectués sur le tube I, seul tube où les nitrates ont été évacués, donc analysés, en totalité.

a') Calcul de Q_1 :

En appelant successivement :

- Q_1 = quantité de bicarbonates créée pendant tout l'essai ;
- Q_D = quantité de bicarbonates évacuée par drainage ;
- Q_R = quantité de bicarbonates restée dans la colonne en fin d'essai ;
- Q_i = quantité de bicarbonates introduite au total ;
- V_i = volume de solution introduite ;
- V_D = volume de solution drainée ;
- $|\text{HCO}_3^-|_i$ = concentration de la solution introduite ;
- $|\text{HCO}_3^-|_R$ = concentration moyenne des solutions restant dans le tube en fin d'essai.

Le bilan général s'écrit :

$$Q_1 = Q_D + Q_R - Q_i$$

et compte tenu que $Q_i = |\text{HCO}_3^-|_i \cdot V_i$:

$$Q_1 = Q_D + Q_R - V_i \cdot |\text{CO}_3\text{H}^-|_i \quad (1)$$

En remarquant que la concentration des solutions en bicarbonate est toujours supérieure, dans la colonne, à la concentration de celles introduites (les $p\text{CO}_2$ mesurées dans la colonne sont toujours supérieures à celles mesurées dans la solution introduite) on peut écrire :

$$|\text{HCO}_3^-|_R > |\text{HCO}_3^-|_i \quad (2)$$

$$\text{or : } |\text{HCO}_3^-|_R = \frac{Q_R}{V_i - V_D} \quad (3)$$

(2) et (3) conduisent à :

$$\frac{Q_R}{V_i - V_D} > |\text{HCO}_3^-|_i \quad (4)$$

(1) combiné à (4) conduit finalement à :

$$Q_1 > Q_D - |\text{HCO}_3^-|_i \cdot V_D \quad (5)$$

L'application numérique de (5) effectuée pour le tube I donne à partir des données expérimentales :

$$Q_D = 27,7 \text{ meq}$$

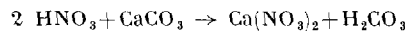
$$V_D = 3,77 \text{ l}$$

$$|\text{HCO}_3^-|_i = 2,9 \text{ meq/l}$$

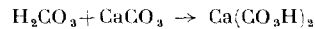
Soit en définitive $Q_1 > 16,8 \text{ meq}$

b') Estimation de Q_2 :

Comme on l'a vu, la réaction chimique suivante est la conséquence de la nitrification, son écriture formelle est :



Une partie seulement du H_2CO_3 réagit à nouveau sur du CaCO_3 , l'autre partie demeurant sous forme de CO_2 gazeux (pouvant diffuser hors de la colonne) ou dissous :



Autrement dit, pour deux ions nitrates produits par nitrification, α mole de CO_3H_2 ($\alpha < 1$) ont dû réagir sur α moles de CaCO_3 pour donner 2α ions bicarbonates.

Si donc il s'est produit une quantité totale q_N d'ions nitrates, il se sera produit la quantité correspondante αq_N de bicarbonates, c'est-à-dire ($Q_2 = \alpha q_N$) :

$$Q_2 < q_N \text{ puisque } \alpha < 1$$

q_N est la somme des produits des volumes des effluents par leur concentration soit $q_N = 12 \text{ meq}$; on a donc $Q_2 < 12 \text{ meq}$; on avait $Q_1 > 16,8 \text{ meq}$. Q_1 est donc, a *fortiori*, plus grand que Q_2 .

ANNEXE II

$$(1) K_2 = \frac{(\text{CO}_3^{--}) (\text{H}^+)}{(\text{CO}_3\text{H}^-)}$$

$$(2) \Pi = (\text{CO}_3^{--}) (\text{Ca}^{++})$$

(1) et (2) donnent

$$(3) \Pi = \frac{K_2 f_{\text{CO}_3\text{H}^-} f_{\text{Ca}^{++}} |\text{Ca}^{++}| |\text{CO}_3\text{H}^-|}{(\text{H}^+)}$$

()_i désigne l'activité de l'ion i ; | |_i sa concentration en mole/l. f_i désigne le facteur d'activité de l'ion i. Ces coefficients d'activité ont été calculés par la formule de DEBYE et HUCKEL :

$$(4) -\lg f_i = \frac{Bv_i^2 \sqrt{2\mu}}{1 + a \cdot 10^8 A \sqrt{2\mu}}$$

en utilisant la définition anglo-saxonne de la force ionique :

$$\mu = 1/2 \sum v_i^2 C_i$$

dans laquelle v_i et C_i sont la valence et la concentration de l'ion en mole/l, respectivement.

Les constantes A, a, B sont données par ROQUES (1964) :

$$\text{A } 25^\circ\text{C } A = 0,232 \text{ et } B = 0,358 ; a \times 10^8 = 3,5 \text{ pour } \text{CO}_3\text{H}^- \text{ et } 6 \text{ pour } \text{Ca}^{++}$$

Π est calculé par la relation (3) et nécessite la connaissance des concentrations [Ca⁺⁺], [HCO₃⁻], des facteurs d'activité correspondants, du pH et de K₂ donné à 20 °C par MUXART.