

Université de Limoges
Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science Technologie santé

THESE

N° d'ordre : 38 - 2002

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Chimie et microbiologie de l'eau

par

Cécile GAUTHIER

Soutenue le 25 octobre 2002

**Contribution à l'étude du fractionnement de l'aluminium libéré
dans des solutions de sols forestiers.**

Influence de la quantité et de la nature de la matière organique.

Directrice de thèse : M^{me} J. AYELE

Jury

Président :	M. Michel BAUDU	Professeur, Université de Limoges
Rapporteurs :	M. André AMBLES	Professeur, Université de Poitiers
	M. Alain BERMOND	Professeur, INA Paris
Examineurs :	M ^{me} Josiane AYELE	Maître de Conférences, Université de Limoges
	M. Gilles-Pascal HUSSON	Maître de Conférences, Université de Paris V
	M. Antoine MONTIEL	Directeur qualité, SAGEP
Invité :	M. Christian VIRLOJEUX	DRAF Limousin

Université de Limoges
Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science Technologie santé

THESE

N° d'ordre : 38 - 2002

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Chimie et microbiologie de l'eau

par

Cécile GAUTHIER

Soutenue le 25 octobre 2002

**Contribution à l'étude du fractionnement de l'aluminium libéré
dans des solutions de sols forestiers.**

Influence de la quantité et de la nature de la matière organique.

Directrice de thèse : M^{me} J. AYELE

Jury

Président :	M. Michel BAUDU	Professeur, Université de Limoges
Rapporteurs :	M. André AMBLES	Professeur, Université de Poitiers
	M. Alain BERMOND	Professeur, INA Paris
Examineurs :	M ^{me} Josiane AYELE	Maître de Conférences, Université de Limoges
	M. Gilles-Pascal HUSSON	Maître de Conférences, Université de Paris V
	M. Antoine MONTIEL	Directeur qualité, SAGEP
Invité :	M. Christian VIRLOJEUX	DRAF Limousin

*A ma Maman,
A tous ceux qui me sont chers*

AVANT - PROPOS

Cette étude a été réalisée au Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement de Limoges. J'exprime ma reconnaissance au Professeur Michel Baudu pour la confiance qu'il m'a témoigné en m'accueillant au sein de son laboratoire et pendant ces années de recherche.

Je remercie Madame Ayele, Maître de conférence à l'Université de Limoges, pour sa disponibilité, son encadrement efficace et constant tout au long de ce travail. Je lui adresse également mes remerciements pour son aide précieuse dans la rédaction de ce mémoire.

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs Amblès, Professeur à l'Université de Poitiers et Bermond, Professeur à l'INA de Paris, d'être les rapporteurs de ce travail, et je les en remercie. J'apprécie les commentaires constructifs que vous m'avez fourni.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs Husson, Maître de Conférences à l'Université de Paris V et Montiel, Directeur de la qualité à la Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris (SAGEP) pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Je tiens également à remercier Monsieur Virlojeux de la DRAF du Limousin d'avoir accepté de participer à ce jury et pour ses apports pertinents.

Enfin, je tiens particulièrement à remercier tous les membres du laboratoire, qui m'ont patiemment apporté leur aide et leur soutien moral tout au long de ces 4 années.

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
LISTE DES ABREVIATIONS.....	3
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I. DISTRIBUTION ET TRANSFERT DE L'ALUMINIUM DANS LE MILIEU NATUREL	4
A. Le milieu naturel et l'aluminium	4
1) Abondance et normes de l'aluminium.....	4
2) Toxicité aluminique.....	5
3) Les sols.....	7
4) Le complexe argilo-humique (ou complexe adsorbant).....	10
5) Pouvoir tampon d'un sol	12
B. Distribution et transfert.....	12
1) Localisation et mobilité de l'aluminium dans les sols	12
2) Transfert de l'aluminium dans les sols	13
3) Facteurs influençant la mobilité de l'aluminium dans les sols	14
C. Formes d'aluminium dans les sols	19
1) Extraction des différentes formes d'aluminium dans les sols.....	19
2) Cinétique de formation et de dissolution des phases solides	19
3) Transfert de l'aluminium dans les eaux naturelles	20
II. FRACTIONNEMENT DE L'ALUMINIUM DANS LES EAUX : APPROCHE THEORIQUE.....	21
A. Présentation des différentes espèces d'aluminium	21
B. L'aluminium dans les eaux naturelles	22
C. L'ion Al^{3+} et les hydroxydes d'aluminium.....	25
D. Les autres complexes inorganiques.....	26
1) Complexes fluorés.....	26
2) Complexes Al-SO ₄	27
3) Complexes Al-Si	28
4) Complexes Al-PO ₄	29
E. Les complexes Al-Matière organique.....	30
III. FRACTIONNEMENT DE L'ALUMINIUM : APPROCHE ANALYTIQUE	32
A. Méthodes basées sur l'exclusion stérique	33
B. Chromatographie	33
C. Electrochimie et RMN	34
D. Méthodes spectrophotométriques et fluorimétriques	34
1) Oxine	35
2) Ferron	36
3) Violet de Pyrocatechol (PCV).....	36

4) Chromazurol S (CAS)	36
5) Méthodes fluorimétriques	36
<i>E. Utilisation de résines ioniques</i>	36
1) Résine cationique Amberlite IR 120	36
2) Résines chélatantes	37
<i>F. Utilisation de résines adsorbantes</i>	38
1) Généralités sur les résines XAD	38
2) Mécanismes d'adsorption sur résines XAD	38
3) Exemples d'utilisation des résines XAD	38
MATERIELS ET METHODES	42
I. LES SOLS	42
<i>A. Localisation et prélèvement</i>	42
<i>B. Analyses physico-chimiques des sols</i>	42
<i>C. Composition des sols</i>	43
II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	45
<i>A. Extraction de l'aluminium contenu dans les sols</i>	45
<i>B. Solutions de sol</i>	45
1) Etudes en réacteurs discontinus	45
2) Etudes en réacteurs continus sur colonne de sol	48
<i>C. Etude de complexation Al-molécules organiques en réacteurs discontinus</i>	51
1) Etude de la complexation de Al avec l'acide salicylique	51
2) Etude de la complexation de l'aluminium avec les Acides Humiques (AH) commerciaux	52
3) Optimisation de l'utilisation des résines	53
III. TECHNIQUES DE DOSAGE	53
<i>A. Dosage de l'aluminium total et des autres cations libérés</i>	53
1) Principe	53
2) Mode opératoire	54
<i>B. Techniques de dosage de l'aluminium monomère</i>	54
1) Méthode au Chromazurol S (CAS)	54
2) Méthode au Violet de pyrocatechol (PCV)	56
3) Comparaison des deux méthodes : influence de la matière organique du sol	58
<i>C. Evaluation de la matière organique dissoute</i>	58
1) Estimation par spectrophotométrie UV	59
2) Dosage du COD	59
3) Corrélation entre ces deux méthodes	59
<i>D. Autres dosages</i>	60
1) pH	60
2) Dosage des anions	60
IV. DETERMINATION DES CONDITIONS D'UTILISATION DES RESINES IR 120 ET XAD 2 POUR LE FRACTIONNEMENT DE L'ALUMINIUM DANS DES SOLUTIONS DE SOL	60
<i>A. Introduction</i>	60
<i>B. Utilisation de la résine Amberlite IR 120 :</i>	61
1) Caractéristiques et conditionnement	61

2) Capacité d'échange.....	62
3) Cinétiques d'échange.....	62
C. <i>Utilisation de la résine Amberlite XAD 2</i>	63
1) Caractéristiques et conditionnement.....	64
2) Capacité de rétention.....	65
3) Cinétiques de rétention.....	65
D. <i>Conclusion sur les méthodes de fractionnement de l'Al sur résine en batch</i>	66
1) Conditions opératoires de fractionnement des solutions de sol.....	66
2) Bilan sur l'utilisation des deux résines.....	66
RESULTATS ET DISCUSSIONS	68
I. ETUDES PRELIMINAIRES.....	68
A. <i>Présentation des trois sols étudiés</i>	68
1) Caractérisation pédologique.....	68
2) Caractérisation physico-chimique.....	68
B. <i>Extraction de l'aluminium dans les sols</i>	71
1) Résultats.....	71
2) Interprétation.....	71
3) Conséquences.....	73
4) Bilan.....	73
C. <i>Libération des différents éléments en batch à l'équilibre</i>	74
1) Libération ionique.....	74
2) Libération de la matière organique.....	75
3) Libération de l'aluminium.....	76
4) Conclusion : Choix des horizons étudiés.....	77
D. <i>Comparaison des techniques de fractionnement de l'aluminium : Résultats avec différents types de molécules complexantes</i>	77
1) Complexation de l'aluminium avec l'acide salicylique.....	77
2) Complexation de l'aluminium avec des acides humiques commerciaux.....	78
3) Conclusion.....	79
II. ETUDE EN REACTEURS DISCONTINUS.....	81
A. <i>Horizons seuls</i>	81
1) Libération ionique.....	81
2) Libération de la matière organique.....	90
3) Fractionnement de l'aluminium.....	91
4) Conclusion.....	98
B. <i>Horizons en mélange</i>	98
1) Libération ionique.....	98
2) Libération de la matière organique.....	104
3) Fractionnement de l'aluminium.....	105
4) Conclusion.....	111
C. <i>Conclusion</i>	112
III. ETUDE EN REACTEURS CONTINUS A $\text{pH}_{\text{INITIAL}} 3,5$	114
A. <i>Horizons seuls</i>	114

1) Percolation d'une solution aqueuse.....	114
2) Lessivages successifs.....	125
<i>B. Horizons A et S superposés</i>	<i>132</i>
1) Percolation d'une solution d'une solution aqueuse.....	132
2) Fractionnement de l'aluminium	135
3) Lessivages successifs.....	138
<i>C. Comparaison des résultats obtenus en réacteur continu et discontinu</i>	<i>140</i>
CONCLUSION	143
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	145

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structure d'un modèle de simulation du cycle du C dans le sol. Les temps moyens de résidence du carbone dans chaque compartiment, sont des moyennes pour un sol forestier tempéré limoneux fictif (d'après STENGEL et GELIN, 1998).....	8
Figure 2 : Vitesse de dissolution à 25°C de divers minéraux en fonction du pH (SIGG et al., 2000).....	13
Figure 3 : Transferts de protons dans un sol (MOREL, 1996).	15
Figure 4 : Représentation schématique des mécanismes de dissolution d'un (hydr)oxyde de fer (III) par : des acides (ions H ⁺), des ligands (par exemple l'oxalate) et des agents réducteurs (par exemple l'acide ascorbique) (SIGG et al., 2000).	20
Figure 5: Espèces ioniques et moléculaires de l'aluminium dans l'eau.	21
Figure 6 : Représentation schématique simplifiée des principales espèces d'aluminium dans les eaux naturelles (CLARKE et al., 1992).....	22
Figure 7 : Représentation schématique du cycle de l'aluminium (d'après DRISCOLL et SCHECHER, 1990).	23
Figures 8 : Distribution des espèces hydroxylées de l'Al en fonction du pH dans une solution simple d'aluminium à 25 °C : (a) Al total = 10 ⁻⁵ M et (b) Al total = 10 ⁻³ M (calcul Mineql+ V. 4.07).	25
Figures 9 : Distribution des espèces d'Al en fonction du pH dans une solution simple d'Al et de F, à 25°C, avec un rapport F/Al = 0,5 (a) et 3 (b) (Al total = 10 ⁻³ M) (calcul Mineql+ V. 4.07).....	26
Figures 10 : Distribution des espèces d'Al en fonction du pH, dans une solution simple d'Al et de SO ₄ ²⁻ , à 25°C, avec un rapport SO ₄ ²⁻ /Al = 3 (a) et 100 (b) (Al total = 10 ⁻³ M) (calcul Mineql+ V. 4.07).	28
Figure 11 : Distribution des espèces d'Al en fonction du pH dans un solution simple d'Al et de Si, à 25°C, avec un rapport Si/Al = 3 (Al total = 10 ⁻³ M) (calcul Mineql+ V. 4.07).	29
Figures 12 : Distribution des espèces d'Al en fonction du pH dans un solution simple d'Al et de PO ₄ , à 25°C, avec Al total = 10 ⁻³ M et un rapport PO ₄ /Al = 0,5 (a) et 3 (b) (calcul Mineql+ V. 4.07).	30
Figure 13 : Distribution des espèces d'Al en fonction du pH dans un solution simple d'Al et de Matière Organique (acide fulvique) selon le modèle triprotique de DRISCOLL et al. (1994), à 25°C, avec Al total = 10 ⁻³ M et un rapport MO/Al = 3 (calcul Mineql+ V. 4.07).....	31
Figure 14 : Diagramme schématique de la procédure de fractionnement de DRISCOLL (d'après PYRZYNSKA et al., 2000).....	37
Figure 15 : Répartition des différentes espèces d'Al (10 mg.L ⁻¹) en fonction du pH.	49
Figures 16 : Allure des courbes de libération d'un élément en réacteur continu.....	50
Figure 17 : Représentation théorique des concentrations en soluté (Al) mesurées dans le percolat d'une colonne en fonction du volume percolé. Le soluté est envoyée à la concentration marquée en trait	

plein. La zone ① représente le cas où le soluté est adsorbé sur le sol, la zone ② est mesurée s'il n'est pas retenu et que le sol libère naturellement le soluté.....	51
Figure 18 : Extraction des acides humiques et des acides fulviques (d'après SCHNITZER et KHAN, 1972).....	52
Figure 19 : Molécule de CAS.....	55
Figure 20 : Droite d'étalonnage de l'aluminium monomère dosé selon la méthode au chromazurol S.....	56
Figure 21 : Molécule de PCV.....	56
Figure 22: Droite d'étalonnage de l'aluminium libre dosé selon la méthode du PCV.....	58
Figure 23 : Corrélation entre l'absorbance à 254 nm et le COD (ppm C) pour 2 sols.....	59
Figure 24 : Représentation schématique de la procédure de fractionnement de l'aluminium selon DRISCOLL (1984).....	61
Figure 25: Cinétique de fixation d'une solution d'Al (10 mg.L ⁻¹) sur IR 120 (2 mL).....	62
Figure 26 : Evolution de la concentration en Al(2.2) en fonction du temps de contact avec différentes quantités de résine IR 120 pour une solution de sol de Douglas âgés , horizon A (D 60 A).....	63
Figure 27 : Représentation schématique de la procédure de fractionnement de l'aluminium sur XAD 2..	64
Figure 28 : Evolution du COD (mg.L ⁻¹) en présence de quantités croissantes de XAD 2 dans 50 mL de solution de Douglas A.....	65
Figure 29 : Evolution de Al(2.2') (mg.L ⁻¹) et du COD (mg.L ⁻¹) en fonction du temps de contact entre la solution de sol de Douglas âgé de 60 ans, horizon A (50 g.L ⁻¹) et 50 mL de XAD 2.....	66
Figure 30 : Représentation schématique du fractionnement de l'aluminium dans des solutions de sol par contact avec la résine cationique IR 120 et adaptation au fractionnement sur une résine non ionique XAD 2 (Fractionnement en réacteurs discontinus).....	67
Figure 31 : Répartition de l'aluminium dans les horizons A (a) et S (b) calculée par rapport à la teneur en Al total, en fonction des différentes fractions extraites.....	73
Figure 32 : Evolution du pH des solutions de sol par les différents horizons des sols en fonction de leur profondeur.....	74
Figures 33 : Libération des principaux cations et anions par les différents horizons des sols (mg.kg ⁻¹)....	75
Figure 34 : Evolution du COD (en mg/kg ⁻¹) des solutions de sol par les différents horizons des sols en fonction de leur profondeur.	76
Figures 35 : Libération d'Al(1), d'Al(2) (en mg.kg ⁻¹) par les différents horizons des sols en fonction de leur profondeur.....	76
Figure 36 : Al(2), Al(2.2) et Al(2.2') (mg.L ⁻¹) dans les échantillons avec différents rapports salicylate/Aluminium.....	77
Figure 37 : Fractions d'Al (mg.L ⁻¹) en présence d'AH (COD en mg.L ⁻¹), mesure avant et après contact avec les deux résines utilisées.....	78
Figure 38: Evolution du pH en fonction de la durée d'agitation dans les solutions de sol pour les horizons A et S du sol de Châtaignier à pH _{initial} = 5,5.....	82

Figures 39 : Evolution de la concentration (mg.kg^{-1}) des différents cations (Na, K, Mg, Ca, Fe et Al) pour un horizon A et S de châtaignier et de Douglas à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$.	84
Figures 40 : Evolution de la concentration (mg.kg^{-1}) des différents cations (Na, K, Mg, Ca, Fe et Al) pour un horizon A et S de châtaignier et de Douglas à $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$.	85
Figures 41 : Somme des cations en solution en meq.kg^{-1} ($\Sigma\text{cations} : \text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$) par les solutions de sols à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ (a) et $5,5$ (b).	89
Figure 42 : Evolution des sommes de cations et d'anions libérées par les horizons A des différents sols ($\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$).	89
Figures 43 : Evolution du COD (mg.kg^{-1}) dans les solutions contenant les horizons A (a) et S (b) de Douglas et de châtaignier à $\text{pH}_{\text{initial}} 3,5$ et $5,5$.	90
Figures 44 : Cinétiques de libération de l'aluminium sous différentes formes à $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$ par les horizons A et S du sol de Douglas (a et c) et de châtaignier (b et d) (50 g.L^{-1}).	92
Figures 45 : Cinétiques de libération de l'aluminium sous différentes formes en solution aqueuse à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ par les horizons A et S du sol de Douglas (a et c) et de châtaignier (b et d) (50 g.L^{-1}).	93
Figures 46 : Evolution de la concentration des différents cations (mg.kg^{-1}) pour un mélange d'horizons A et S de châtaignier et de Douglas à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ et $5,5$.	101
Figure 47 : Somme des cations en solution dans les solutions de sols à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ et $5,5$ (valeurs expérimentales).	104
Figure 48 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées à l'équilibre de la somme des cations en solution dans les solutions de sols à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ et $5,5$.	104
Figure 49 : Evolution expérimentale du COD (mg.kg^{-1}) dans les solutions de sol en fonction du temps.	105
Figure 50 : Comparaison du COD expérimental et calculé (mg.kg^{-1}) dans les solutions de sol à l'équilibre.	105
Figures 51 : Cinétiques de libération de l'aluminium sous différentes formes sans modification du pH de l'EUP ($\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$) sur sol (50 g.L^{-1}) sur les mélanges des horizons A + S du sol de Douglas (a) de châtaignier (b). Les allures des cinétiques calculées des mélanges des horizons A + S sont présentés en lignes pleines.	106
Figures 52 : Cinétiques de libération de l'aluminium sous différentes formes à $\text{pH}_{\text{initial}} 3,5$ de l'EUP sur sol (50 g.L^{-1}) sur les mélanges des horizons A + S du sol de Douglas (a) de châtaignier (b). Les allures des cinétiques calculées des mélanges des horizons A + S sont présentés en lignes pleines.	107
Figures 53 : Evolution du % de Al(2) (a), Al(2.2) (IR 120) (b) et Al(2.2') (XAD 2) (c) par rapport à Al(1) en fonction de la quantité de COD libéré ($\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ et $5,5$; les points sont les résultats obtenus à l'équilibre pour les horizons CA, CS, DA, DS, CA + CS, DA + DS).	111
Figures 54 : Evolution des différentes formes d'aluminium libérés (Al(1), Al(2), Al(2.2) (IR 120), et Al(2.2') (XAD 2)) en fonction de Ale à $\text{pH}_{\text{initial}} 3,5$ (a) et $5,5$ (b).	113
Figure 55 : Evolution du pH dans les solutions de sol ($\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$) lors de la percolation sur colonne.	115

Figure 56 : Evolution de la conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) dans les solutions de sol lors de la percolation sur colonne ($\chi_{\text{initial}} = 116 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).....	115
Figures 57 : Libération des cations (Na, K, Mg, Ca, Fe, Al) dans le percolat ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ libérés ; ramenés à l'unité de masse du sol (1 kg)) de colonne contenant un horizon A de Douglas (DA) ou de châtaignier (CA).....	117
Figures 58 : Libération des cations (Na, K, Mg, Ca, Fe, Al) dans le percolat ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ libérés ; ramenés à l'unité de masse du sol (1 kg)) de colonne contenant un horizon S de Douglas (DS) ou de châtaignier (CS).....	118
Figure 59 : Quantités de cations libérés.....	119
Figure 60 : Somme des quantités de cations en solution (méq pour 1 kg de sol) (H, Na, K, Mg, Ca, Fe, Al) après une percolation de solution aqueuse de 2,5 L pour les quatre horizons.	119
Figure 61 : Evolution du COD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ libérés ; ramenés à l'unité de masse du sol (1 kg)) dans les solutions de sol en sortie de colonne.....	121
Figure 62 : Evolution du COD libéré en fonction des quantités d'Al(1) mises en solution par les colonnes, après 2,5 l de percolation de solution aqueuse à $\text{pH}_{\text{initial}}$ 3,5, et contenant les horizons A ou S de Douglas et de châtaignier.....	122
Figures 63 : Différentes formes d'Al libérées (en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) sur colonne remplie avec un horizon de Douglas ou de châtaignier par percolation d'une solution aqueuse à $\text{pH}_{\text{initial}}$ fixé à $3,5 \pm 0,1$	123
Figures 64. Evolution de la concentration en Al(1) dans le percolat de la colonne remplie avec l' horizon A ou S de Douglas . Dans les parties 3 et 4, la zone notée ① correspond à de l'aluminium fixé par l'horizon A ($[\text{Al } 10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]_{\text{percolée en entrée}} - [\text{Al}(1)]_{\text{mesurée dans le percolat}}$) ; tandis que la zone notée ② représente l'aluminium relargué par l'horizon S ($[\text{Al}(1)]_{\text{mesurée dans le percolat}} - [\text{Al } 10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]_{\text{percolée en entrée}}$).....	127
Figures 65. Evolution de la concentration en Al(1) dans le percolat de la colonne remplie avec l' horizon A ou S de châtaignier . Dans les parties 3 et 4, la zone notée ① correspond à de l'aluminium fixé par l'horizon A ($[\text{Al } 10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]_{\text{percolée en entrée}} - [\text{Al}(1)]_{\text{mesurée dans le percolat}}$) ; tandis que la zone notée ② représente l'aluminium relargué par l'horizon S ($[\text{Al}(1)]_{\text{mesurée dans le percolat}} - [\text{Al } 10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]_{\text{percolée en entrée}}$).....	128
Figure 66 : Evolution du pH dans les solutions de sol.....	132
Figure 67 : Evolution de la conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) dans les solutions de sol.....	132
Figure 68 : Evolution des cations ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ libérés pour 1 kg de sol) dans les solutions de sol (colonne DA + DS).....	134
Figure 69 : Evolution du COD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ libérés pour 1 kg de sol) dans les solutions de sol (colonne d'horizon DA + DS).....	134
Figures 70 : Différentes formes d'Aluminium libérées sur colonne contenant les horizons A et S de Douglas et de châtaignier (a et c) par percolation d'une solution aqueuse à $\text{pH}_{\text{initial}}$ fixé à $3,5 \pm 0,1$. Libération calculée d'aluminium à partir de la moyenne pondérée de la libération de chaque horizon seul (b et d).....	136

Figure 71. Evolution de la concentration en Al(1) dans le percolat de la colonne remplie avec les horizons A et S de Douglas. Dans les parties 3 et 4, la zone notée ② représente l'aluminium relargué par l'horizon S ($[Al(1)]_{\text{mesurée dans le percolat}} - [Al]_{10\text{mg.L}^{-1}}^{\text{percolée en entrée}}$)	139
Figures 72 : Comparaisons des résultats obtenus en batch et en colonne par lessivage d'un sol de Douglas, horizons A et S, avec une solution aqueuse à $pH_{\text{initial}} = 3,5$. Les valeurs sont rapportées en mg libérés par kg de sol. Les résultats en batch correspondent aux quantités maximales d'aluminium libérable ($X'm$) estimée par un modèle cinétique d'ordre 2. Les résultats en colonnes représentent les valeurs libérées après 1 et 2,5 L de percolation (intégration sous les courbes).	141
Figures 73 : Comparaisons des résultats obtenus en batch et en colonne par lessivage d'un sol de châtaignier, horizons A et S, avec une solution aqueuse à $pH_{\text{initial}} = 3,5$. Les valeurs sont rapportées en mg libérés par kg de sol. Les résultats en batch correspondent aux quantités maximales d'aluminium libérable ($X'm$) estimée par un modèle cinétique d'ordre 2. Les résultats en colonnes représentent les valeurs libérées après 1 et 2,5 L de percolation (intégration sous les courbes).....	142

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Ions positifs du complexe d'échange (MOREL, 1996).....	12
Tableau II : Libération d'acides dans un écosystème forestier allemand – Applicable aux régions industrialisées des régions tempérées (MAYER, 1998).....	16
Tableau III : Espèces d'aluminium prises en compte et constantes de formation (Log K) utilisées pour les calculs d'équilibre par Mineql+ V. 4.07 (corrigées à force ionique nulle et à 25 °C si nécessaire). Les autres espèces solubles sont celles de la base de données originale (d'après BOUDOT et al., 1994-b ; MAITAT, 1998)	24
Tableau IV: Méthodes colorimétriques d'analyse de l'Al dans les eaux.....	35
Tableau V : Concentrations en cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+), concentration totale en cations échangeables (CtBE), pourcentage de saturation du sol ($V\% = (S/T) \times 100$), ces résultats étant exprimés en milliéquivalents pour 100 g de sol. Le pH_{eau} , et le pH_{KCl} , les pourcentages en MO, CO et aluminium ainsi que le rapport C/N sont présentés pour l'ensemble des horizons des trois sols. .	44
Tableau VI : Fractions de l'aluminium extraites en fonction du réactif utilisé.	46
Tableau VII : Quantités de sol (g) placées dans les différentes colonnes.....	48
Tableau VIII : Caractéristiques de l'acide salicylique (MERCK INDEX, 1960).	52
Tableau IX: Protocole expérimental de la droite d'étalonnage de dosage de l'aluminium libre par le CAS	55
Tableau X : Protocole expérimental de la droite d'étalonnage de dosage de l'aluminium libre par le PCV.	57
Tableau XI : Conditions opératoires de fractionnement proposées pour le fractionnement de Al dans des solutions de sol sur résines XAD 2 et IR120.	66
Tableau XII : Concentration totale en cations échangeables (CtBE), pourcentage de saturation du sol ($V\% = (S/T) \times 100$), ces résultats étant exprimés en milliéquivalents pour 100 g de sol. Le pH_{eau} , et le pH_{Kcl} , les teneurs en MO, aluminium et fer ($g.kg^{-1}$) sont présentées pour l'ensemble des horizons des trois sols.	69
Tableau XIII : Fraction extraite d'aluminium contenu dans le sol ($mg.kg^{-1}$) par les différents réactifs et (% / Al total) pour l'ensemble des horizons des trois sols.....	71
Tableau XIV : Fractions opérationnellement définies des différentes formes d'Al en solution par utilisation de résines XAD 2 et IR120 sur des solutions de sols.....	80
Tableau XV : Evolution du pH ($\pm 0,1$) et de la conductivité (χ en $\mu S.cm^{-1}$ (± 1)) dans les solutions de sol et temps nécessaire pour arriver à l'équilibre (T_{eq} en heures (± 1)).	82

Tableau XVI : Quantités de cations libérés (Na, K, Mg, Ca, Fe et Al ; C_{eq} en $m\acute{e}q.kg^{-1}$ de sol ; $\pm 3 \%$) à l'équilibre dans les solutions de sol et temps nécessaire à l'obtention des équilibres (T_{eq} en heures (± 1)) à $pH_{initial}$ 3,5 et 5,5 pour les horizons recouverts de Douglas et de châtaignier.	86
Tableau XVII : Evolution du COD (C_{eq} en $mg.kg^{-1}$ de sol, $\pm 2 \%$) lors des cinétiques de libération des éléments dans les solutions de sol, % de COD libéré par rapport au CO contenu dans le sol et temps nécessaire à l'obtention des équilibres (T_{eq} en heures(± 1))......	90
Tableau XVIII : Coefficients de corrélation (r^2) obtenus entre la concentration en cations en solution ($m\acute{e}q.kg^{-1}$) et le COD ($mg.kg^{-1}$) (courbe [cations] = f(COD))......	91
Tableau XIX : Libération d'Al(1) et d'Al(2) ($m\acute{e}q.kg^{-1}$) à l'équilibre par les solution de sol de Douglas et de châtaignier à $pH_{initial}$ 3,5 et 5,5.....	94
Tableau XX : Détermination de la constante de vitesse (k en $kg.mg^{-1}.h^{-1}$) et de la quantité maximale d'aluminium libéré ($X'm$ en $mg.kg^{-1}$), à l'aide d'un modèle cinétique d'ordre 2 de surface, pour les expériences de libération d'aluminium à $pH_{initial} = 3,5$ et $5,5$; sol ($50 g.L^{-1}$)......	95
Tableau XXI : Libération des différentes formes d'aluminium Al(1), Al(2) (en $m\acute{e}q.kg^{-1}$; $\pm 3 \%$) et Al(2.2) (IR 120), Al(2.2') (XAD 2) (en $m\acute{e}q.kg^{-1}$; $\pm 5 \%$) à l'équilibre par les solution de sol de Douglas à $pH_{initial}$ 3,5 et 5,5.....	96
Tableau XXII : Libération des différentes formes d'aluminium Al(1), Al(2) (en $m\acute{e}q.kg^{-1}$; $\pm 3 \%$) et Al(2.2) (IR 120), Al(2.2') (XAD 2) (en $m\acute{e}q.kg^{-1}$; $\pm 5 \%$) à l'équilibre par les solution de sol de châtaignier à $pH_{initial}$ 3,5 et 5,5.....	97
Tableau XXIII : Evolution du pH ($\pm 0,1$) et de la conductivité (χ_{en} $\mu S.cm^{-1}$ (± 1)) dans les solutions de sol et temps nécessaire pour arriver à l'équilibre ($T_{\acute{e}q}$ en heures (± 1)). Valeurs expérimentales et calculées.....	99
Tableau XXIV : Comparaison des quantités de cations libérés à l'équilibre expérimentalement et valeurs estimées par les calcul (C_{eq} en $m\acute{e}q.kg^{-1}$ de sol ; $\pm 3 \%$) lors des cinétiques de libération des éléments dans les solutions de sol et temps nécessaire à l'obtention des équilibres (T_{eq} en heures (± 1)).	102
Tableau XXV : Libération d'Al(1) et d'Al(2) ($m\acute{e}q.kg^{-1}$, $\pm 3 \%$) à l'équilibre par les solutions de sol contenant les horizons A et S de Douglas et de châtaignier à $pH_{initial}$ 3,5 et 5,5.	108
Tableau XXVI : Détermination de la constante de vitesse (k en $kg.mg^{-1}.h^{-1}$) et de la quantité maximale d'aluminium libéré ($X'm$ en $mg.kg^{-1}$), à l'aide d'un modèle cinétique d'ordre 2 de surface, pour les expériences de libération d'aluminium dans l'EUP, $pH_{initial} = 3,5$ et $5,5$; sol ($50 g.L^{-1}$).	109
Tableau XXVII : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées de libération d'Al(1),Al(2) ($m\acute{e}q.kg^{-1}$; $\pm 3 \%$) ; Al(2.2) (IR 120), Al(2.2') (XAD 2) ($m\acute{e}q.kg^{-1}$; $\pm 5 \%$) à l'équilibre par les solutions de sol de Douglas contenant les deux horizons (A et S) en mélange à $pH_{initial}$ 3,5 et 5,5.	110
Tableau XXVIII : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées de libération d'Al(1),Al(2) ($m\acute{e}q.kg^{-1}$; $\pm 3 \%$) ; Al(2.2) (IR 120), Al(2.2') (XAD 2) ($m\acute{e}q.kg^{-1}$; $\pm 5 \%$) à l'équilibre par les solutions de sol de châtaignier contenant les deux horizons (A et S) en mélange à $pH_{initial}$ 3,5 et 5,5.	110

Tableau XXX. Quantités libérées des différents éléments pour les horizons A et S de Douglas après 2,5 L de percolation de solution aqueuse ($Q_{\text{libérée } 2,5L}$). Les concentrations libérées à l'équilibre pour A et S sont notées $Q_{\text{libérée équilibre}} = f(V)$. Les valeurs sont présentées en mg pour 1 kg de sol, V est en litres.	119
Tableau XXXI. Quantités libérées des différents éléments pour les horizons A et S de châtaignier après 2,5 L de percolation de solution aqueuse ($Q_{\text{libérée } 2,5L}$). Les concentrations libérées à l'équilibre pour A et S sont notées $Q_{\text{libérée équilibre}} = f(V)$. Les valeurs sont présentées en mg pour 1 kg de sol, V est en litres.....	120
Tableau XXXII : Comparaison des valeurs d'aluminium libérées (mesure en Al(1)) après 2,5 L de percolation de solution aqueuse à $pH_{\text{initial}} 3,5$ (noté Al(1) _{2,5L}) et de l'Al échangeable contenu dans les sols (Ale).....	121
Tableau XXXIII : Libération d'Al(1) et d'Al(2) (en mg ramenés pour une colonne de 1 kg de sol, donné avec une précision de $\pm 5\%$) libérés par les horizons lessivés par une solution aqueuse à $pH_{\text{initial}} 3,5$	124
Tableau XXXIV : Libération d'Al(1), Al(2), Al(2.2) (IR 120) et Al(2.2') (XAD 2) (en mg ramenés pour une colonne de 1 kg de sol, donné avec une précision de $\pm 5\%$) libérés par les horizons lessivés par une solution aqueuse à $pH_{\text{initial}} 3,5$	124
Tableau XXXVI : Libération d'Al(1) et d'Al(2) (en mg ramenés pour une colonne de 1 kg de sol, $\pm 5\%$) libérés par les horizons lessivés par une solution aqueuse à $pH_{\text{initial}} 3,5$	137
Tableau XXXVII : Libération d'Al(1), Al(2), Al(2.2) (IR 120) et Al(2.2') (XAD 2) (en mg ramenés pour une colonne de 1 kg de sol, donné avec une précision de $\pm 5\%$) libérés par les horizons A et S superposés lessivés par une solution aqueuse à $pH_{\text{initial}} 3,5$	138

Introduction

INTRODUCTION

L'aluminium est un élément réparti de façon ubiquitaire à la surface de la Terre, cependant, il n'intervient dans aucune fonction biologique, biochimique ou métabolique connue. Ses concentrations dans l'environnement restent généralement faibles à cause de sa solubilité réduite aux pH couramment rencontrés. Certains facteurs peuvent cependant entraîner une augmentation des teneurs en aluminium dans le milieu aqueux ; en particulier, il s'agit d'un des éléments de l'environnement présentant de fortes augmentations de solubilité sous des conditions d'acidification.

Les sols forestiers ne bénéficient pas d'apports de chaux comme les sols agricoles. Ils sont sujets à l'acidification qui peut résulter de facteurs climatiques tels que l'action des pluies acides mais également de l'influence de la végétation en place. Le remplacement progressif, pour des raisons de rentabilité économique, des espèces de feuillus à croissance lente (châtaignier) par des résineux poussant plus rapidement (Douglas) peut provoquer un appauvrissement et une acidification des sols. Ces modifications des caractéristiques du sol peuvent induire une libération d'aluminium susceptible de contaminer les cours d'eau avoisinants.

La forme sous laquelle se trouve l'aluminium en solution est primordiale pour son incidence sur l'environnement. Les formes ionique inorganiques sont les plus réactives et les plus toxiques vis à vis de la faune et de la flore. Par conséquent, sa détermination dans des solutions aqueuses ayant été en contact avec les sols nécessite l'utilisation de méthodes suffisamment sensibles et sélectives aux formes toxiques recherchées.

La première partie de ce travail présente une synthèse des données bibliographiques sur la distribution et le transfert de l'aluminium dans l'environnement. Une approche théorique du fractionnement de cet élément en solution aqueuse met en évidence les espèces d'aluminium rencontrées et leur spéciation en fonction des complexants présents dans le milieu. Une application a été réalisée pour des solutions de composition simple avec le logiciel Mineql+ V. 4.07 (force ionique nulle et à 25 °C). Enfin, les différentes techniques analytiques utilisées pour le fractionnement de l'aluminium sont présentées.

La seconde partie de ce travail recense les produits, matériels, méthodes et techniques d'analyses utilisés au cours de cette étude. Un paragraphe est consacré à la détermination des conditions d'utilisation des résines choisies dans le fractionnement de l'aluminium monomère total. Les 2 résines utilisées présentent 2 mécanismes différents : un mécanisme d'échange d'ion avec une résine cationique (Amberlite IR 120) couramment utilisée, un mécanisme d'adsorption des molécules hydrophobes avec une résine adsorbante (Amberlite XAD 2).

La troisième partie se compose de 3 paragraphes. Premièrement, les essais préliminaires de caractérisation des formes de l'aluminium présent dans les sols (extractions sélectives) ainsi que les quantités totales des différents éléments libérés permettent de caractériser les horizons prélevés. Ces essais permettent de choisir les horizons étudiés dans la suite de l'étude.

Dans un second temps, la libération de l'aluminium en réacteurs discontinus est étudiée sous différentes conditions pour deux horizons. Les expériences sont menées à 2 pH différents et les mesures sont effectuées sur les horizons seuls puis en mélange. Des essais de modélisation

cinétique permettent de calculer les capacités de libération d'aluminium. La mise en évidence des interactions entre 2 horizons en mélange est estimée par comparaison des résultats obtenus avec ceux calculés à partir des mesures effectuées sur les horizons seuls.

Le troisième volet de l'étude est réalisé en régime dynamique. Les essais de percolation sont effectués avec des solutions de compositions différentes. Ces essais sont réalisés sur les horizons seuls puis superposés de manière à obtenir des épaisseurs proportionnelles à celles rencontrées dans les sols. L'utilisation de 2 horizons superposés est différente des expériences en batch puisque dans ce cas c'est l'influence des éléments libérés par le premier horizon sur le comportement du second qui est étudié. Les solutions successivement percolées sont : une solution aqueuse (observation de la libération des différents éléments), une solution d'aluminium, une solution aqueuse (fixation ou libération d'aluminium) et une solution de NaCl (relargage de l'aluminium fixé). Ces lessivages mettent en évidence la capacité des horizons à fixer ou libérer l'aluminium libre.

Enfin, la conclusion générale permet de faire le bilan sur l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail.

Liste des abréviations

LISTE DES ABREVIATIONS

A : Acidité « potentielle » (H^+ , Al^{3+})
AA : Absorption Atomique
AF : Acides Fulviques
AH : Acides Humiques
Al : Aluminium
 Al_i : Aluminium inorganique
CAS : Chromazurol S
CEC ou T : Capacité d'Echange de Cations
CO : Carbone Organique
COD : Carbone Organique Dissous
CtBE ou S : Concentration totale en « Bases » Echangeables
EUP : Eau Ultra Pure
FI : Force Ionique
H : Humines
MO : Matière Organique
MOD : Matière Organique Dissoute
MON : Matière Organique Naturelle
PCV : Violet de Pyrocatechol
SAAF : Spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme
SH : Substances Humiques
V : Taux de saturation du sol

Synthèse bibliographique

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. DISTRIBUTION ET TRANSFERT DE L'ALUMINIUM DANS LE MILIEU NATUREL

A. *Le milieu naturel et l'aluminium*

1) Abondance et normes de l'aluminium

(a) Abondance

Distribué de manière ubiquitaire dans notre environnement, l'aluminium (Al) est le **métal le plus abondant de l'écorce terrestre** (7,5% en masse). Cet élément est le plus répandu à la surface de la terre après l'oxygène et le silicium.

Il est naturellement présent sous formes d'**aluminosilicates** (famille des composés minéraux contenant de la silice et de l'alumine) dans les feldspaths (constitués d'aluminosilicates et de sodium, potassium ou calcium ; constituant majeur du granite et des roches riches en silice), les micas (groupe d'aluminosilicates à structure en feuillets), etc..., ainsi que dans leurs résidus d'altération telles que les argiles. Il est présent également sous forme d'alumine (Al_2O_3), de cryolithe (Na_3AlF_6) et de bauxite (roche sédimentaire résiduelle constituée essentiellement d'alumine hydratée (Al_2O_3, nH_2O) contenant également de l'oxyde de fer et de la silice), minerais les plus utilisés actuellement. Il est employé dans de nombreuses industries telle que l'aérospatiale en raison de sa très faible masse volumique. Enfin, les caractéristiques physiques et chimiques de l'aluminium et de ses composés en font un outil précieux pour le traitement de l'eau potable. Cependant il peut arriver que l'aluminium utilisé pour traiter les eaux aboutisse en quantité non négligeable dans ces eaux.

(b) Normes concernant l'aluminium

Différentes normes sanitaires ont été établies concernant sa teneur dans l'eau suivant son mode d'utilisation. Ainsi, la **concentration maximale admissible** de **200 $\mu g.L^{-1}$** (Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001) est établie pour les eaux destinées à la consommation humaine, et **30 $\mu g.L^{-1}$** représentent la **valeur maximale admissible pour les eaux médicales destinées à la dialyse rénale** (BUCLEZ, 1998). Dans sa recommandation publiée en 1998 (Directives de qualité pour l'eau de boisson, 1998), l'OMS ne propose pas de valeur guide sanitaire mais mentionne que dans de bonnes conditions d'exploitation, les grandes installations de traitement peuvent délivrer l'eau à des teneurs en Al $\leq 100 \mu g.L^{-1}$ alors que les petites

installations (desservant moins de 10 000 personnes) ont une limite de concentration en Al dans l'eau traitée fixée à $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Circulaire DGS/SD7 A n°2001-190).

Les différentes normes concernant l'aluminium découlent d'études de toxicité ayant montré que cet élément n'est pas sans incidence pour l'environnement.

2) Toxicité aluminique

La connaissance de la spéciation de Al est un préalable nécessaire à l'estimation de sa toxicité puisque selon la forme sous laquelle il est, l'Al présentera des biodisponibilités variables. Les fractions les plus réactives et toxiques d'aluminium sont généralement reconnues comme étant : Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et les complexes très instables d'aluminium (principalement inorganiques) (PYRZYNSKA *et al.*, 1999).

Les ions minéraux en solution tels que les fluorures, phosphates, sulfates représentent de très bons complexants. Ces phénomènes de complexation jouent un rôle essentiel dans la mobilité mais également dans la toxicité de l'aluminium dans l'eau. Ainsi, RADIC et BRALIC (1995) ont montré que la formation de complexes de fluorure d'aluminium à partir d'aluminium monomère inorganique, engendre une baisse de sa concentration libre et par conséquent de sa toxicité.

(a) Organismes aquatiques

De nombreuses études sur la toxicité pour les **organismes aquatiques** ont montré que l'Al peut s'accumuler dans les poissons (CHASSARD-BOUCHAUD *et al.*, 1992 ; POLEO, 1995 ; JAGOE et HAINES, 1997 ; ROY et CAMPBELL, 1997).

De fortes concentrations en aluminium dans les eaux se corrèlent avec une baisse de la population de poissons. Par exemple, en France, dans les ruisseaux de montagne des Vosges, entourés de forêts de conifères, PROBST (1992), montre une corrélation positive entre la baisse des populations de truites et l'augmentation de la concentration en aluminium.

Les fractions qui présentent des effets toxiques varient selon les organismes étudiés. Les formes toxiques de l'aluminium vis à vis des poissons regroupent essentiellement les espèces Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et très probablement AlSO_4^+ (GUNDERSEN *et al.*, 1994). Le complexe AlF^{2+} conserve une certaine toxicité (WILKINSON *et al.*, 1990). L'Al lié à la Matière Organique (MO) et Al-PO_4 ne sont pas toxiques pour les poissons. Enfin, le silicium fait diminuer la toxicité de l'aluminium. De nombreuses études ont montré que, non seulement, les ions aluminium peuvent s'accumuler dans les organes des **poissons** mais encore leur sont toxiques (CHASSARD-BOUCHAUD *et al.*, 1992 ; POLEO, 1995 ; RODUSHKIN *et al.*, 1995 ; JAGOE et HAINES, 1997 ; ROY et CAMPBELL, 1997).

Le mécanisme de la toxicité de l'aluminium chez le saumon atlantique du Canada, a été mis en évidence par WILKINSON (1993), ROY et CAMPBELL (1995), ainsi que JAGOE et HAINES (1997). L'aluminium s'accumule dans l'organisme entraînant une chute de la concentration en sodium plasmatique et une hyperventilation qui augmente de manière exponentielle le transfert de l'aluminium dans l'organisme du saumon et conduit à sa mort.

Il est reconnu que la matière organique dissoute influence la spéciation et la biodisponibilité des métaux, et en particulier celle de l'Al (KLOPPEL *et al.*, 1997). ROY et CAMPBELL (1997) ont montré que les concentrations létales pour 50 % d'une population juvénile de saumons (*Salmo salar*), exprimée en Al inorganique (Al_i), sont significativement supérieures dans une solution organique ($6,1-8,0 \mu\text{M Al}_i$) que dans un milieu inorganique ($2,9-4,0 \mu\text{M Al}_i$).

(b) Végétaux

La toxicité de l'Al vis à vis des **végétaux** est plus ou moins forte suivant les espèces végétales. Elle reprend les mêmes formes d'aluminium que pour les animaux aquatiques, à savoir Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$. Les complexes avec les ions phosphates et sulfates sont reconnus pour diminuer la toxicité de l'aluminium pour les différentes espèces végétales tandis que les complexes avec les fluorures apparaissent comme occupant une position intermédiaire moins bien définie (SPOSITO, 1996).

L'aluminium est un important facteur de limitation de croissance des plantes dans les sols acides, particulièrement pour les pH inférieurs à 5,0 (ROUT *et al.*, 2001). L'aluminium pénètre dans les végétaux par les racines, en empruntant les mêmes voies d'entrées que les ions calcium et magnésium. Il peut provoquer une inhibition du développement des racines secondaires (GODBOLD et JENTSCHKE, 1998), une diminution de la respiration au niveau racinaire, ainsi que la perturbation du fonctionnement de certaines enzymes (BOUDOT *et al.*, 1994-a). Il existe également une toxicité indirecte puisqu'en absorbant des ions aluminium, les arbres vont réduire leur consommation en magnésium créant ainsi une carence qui se traduit par exemple pour les pins par un jaunissement du bout de leurs aiguilles (VUORINEN et UOTILA, 1997). Le niveau de toxicité de l'aluminium dépend de l'abondance du calcium et du magnésium. Ainsi, d'après HUETTERMANN et ULRICH (1984), la toxicité aluminique existe pour l'épicéa pour des rapports molaires Ca/Al inférieurs à 1 dans les solutions de sol. Les molécules organiques de grande taille (acides humiques et fulviques) complexent l'Al et l'empêchent de pénétrer dans les racines. Les petites molécules (acide citrique, acide oxalique ...) ne préviennent pas cette incorporation de l'Al et inhibent sa toxicité par complexation.

(c) Homme

Chez l'**homme**, le principal apport d'Al est issu de la nourriture avec, en moyenne, 20 mg d'Al par jour (REIBER *et al.*, 1995), cet aluminium ingéré n'étant pas forcément sous forme toxique.

La découverte de la toxicité de l'aluminium vis à vis de l'homme est récente. En effet, cet élément est susceptible de provoquer des détériorations cérébrales, des décalcifications osseuses avec fractures spontanées, des destructions de cellules hépatiques, des lésions cardiaques et des anémies. L'Al peut agir à deux niveaux différents variables suivant le taux de contamination. De faibles concentrations en Al issues des eaux de boisson, sont associées à des démences séniles de type Alzheimer (intoxication chronique) (JAUDON, 1991 ; Vecteur environnement, 1995, FLATEN, 2001).. De fortes ingestions (issues de composants de certains médicaments, ou de contamination lors de dialyse), quant à elles peuvent provoquer des intoxications aiguës (BERTHON, 2002). Cette théorie est actuellement contestée, ainsi, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), a indiqué que l'aluminium n'était pas la cause de la maladie d'Alzheimer (BUCLEZ, 1998).

L'aluminium peut pénétrer dans l'organisme humain par les voies digestive et pulmonaire, la première restant largement majoritaire. Il se trouve concentré au sein des lysosomes cellulaires, et peut ainsi former des dépôts incompatibles avec le bon fonctionnement, voire la survie des cellules, en particulier pour les cellules cérébrales et cardiaques.

Des problèmes peuvent survenir concernant les réserves des eaux de boisson. Les eaux qui ont ruisselé sur des sols forestiers acides présentent des faibles pH et de fortes teneurs en aluminium. Dans ce contexte, le sous-sol peut, ou non, selon son épaisseur et sa composition, retenir le métal toxique et augmenter le pH de l'eau, améliorant ainsi sa qualité (essentiellement

en ce qui concerne les poissons) et sa potabilité (toxicité du plomb issu de la solubilisation des canalisations anciennes et de l'aluminium) (BENOIT *et al.*, 1997 ; DAMBRINE *et al.*, 1999).

3) Les sols

(a) Description

Le sol est formé de plusieurs couches (horizons) ; l'ensemble de ces horizons que l'on distingue sur une coupe se nomme "SOLUM" (ou profil).

Les divers horizons rencontrés en s'enfonçant dans le sol sont (DUCHAUFOR, 2001) :

-les horizons O (organiques) : Ce sont des horizons constitués exclusivement de matière organique, de végétaux plus ou moins transformés en condition aérobie.

-les horizons A : Ce sont des horizons organo-minéraux. Ils contiennent la Matière Organique (MO) et des plantes en phase de décomposition active (MO jeune).

-les horizons B : Ce sont des horizons enrichis par illuviation (processus d'accumulation, dans un horizon du sol, d'éléments dissous dans un autre horizon) de constituants minéraux ou organiques. La MO de cet horizon provient des couches de sol supérieures, elle est donc plus âgée. Cette MO peut être adsorbée sur les argiles et sur les oxydes de fer et d'Al.

-les horizons S (structuraux) : Ce sont des horizons résultant de l'altération des minéraux primaires de la roche mère, la couleur est différente mais proche de celle de la roche mère (très peu d'illuviation).

-les horizons C : Ce sont des horizons minéraux profonds ayant subi une fragmentation importante mais conservant en grande partie la structure lithologique originelle (roche mère). Ils présentent une faible teneur en MO.

(b) Composition, évolution de la composition de la matière organique des sols

Le sol fournit aux plantes les éléments nutritifs dont elles ont besoin, il est le support meuble dans lequel les racines peuvent se développer. Le sol est un milieu polyphasique complexe constitué de matière organique et minérale, d'eau et de gaz. L'eau est un constituant important des sols où elle se répartit en deux zones principales, la zone saturée et la zone non saturée. Elle est le vecteur de transfert dans les sols et peut être divisée en trois domaines. L'**eau de ruissellement** circule au sein des horizons supérieurs, parallèlement à la surface. L'**eau gravitaire** entraînée par la pesanteur circule le plus souvent verticalement dans les pores grossiers du sol (supérieurs à 10 µm). Enfin, l'**eau retenue** par les sols au cours de l'infiltration des pluies occupe les pores moyens et fins (inférieurs à 10 µm environ). Elle se subdivise en deux parties : l'*eau capillaire* absorbable par les racines et l'*eau liée* formant une fine pellicule à la surface des particules de sol, et qui, retenue très énergiquement, n'est pas absorbable par les racines (LOZET et MATHIEU, 1997).

Les constituants solides du sol présentent des réactivités différentes : les éléments grossiers ou les sables sont relativement inertes ; à l'opposé, les argiles ou la matière organique du sol jouent un rôle majeur dans les phénomènes d'échanges ou de transport des ions, de nutrition des végétaux, et de génération de nouveaux constituants.

(i) Origine de la matière organique

La **matière organique** (MO) provient de la dégradation des débris végétaux et animaux à la surface du sol par les micro-organismes (KOGEL-KNABNER, 2002). Les matériaux apportés par les végétaux sont principalement des tissus végétaux comme la lignine, des polysaccharides (i.e. la cellulose), des polyphénols (tannins) et des lipides. On retrouve également des constituants cellulaires (protéine, chlorophylle et autres pigments) qui seront plus rapidement biodégradés. Ceux apportés par les microorganismes sont en grande majorité des peptidoglycanes de la paroi bactérienne et pour certains champignons des pigments (les mélanins qui sont considérés comme des précurseurs potentiels de substances humiques). La teneur en MO est fonction du type de sol, le classement suivant est généralement constaté : sols sous prairie > sols forestiers > sols arides. Les bactéries et les champignons du sol métabolisent la lignine, la cellulose, les polysaccharides et les composés organiques simples tels que les acides aminés, les sucres et les acides gras. Les produits, les sous-produits et la fraction réfractaire à cette décomposition constituent le profil en MO du sol.

Il existe deux phénomènes de **dégradation de la matière organique brute**. Le plus rapide transforme la matière organique facilement biodégradable en matières minérales. Le plus lent, appelé **humification**, transforme la matière organique brute en humus. Ce dernier procédé enrichit le sol en matière organique transformée car les **substances humiques** (SH) ainsi obtenues sont lentement biodégradables. La Figure 1 présente une simulation du cycle du carbone dans un sol. Le carbone y est réparti par compartiments définis par leur durée de vie et les flux pouvant exister entre eux.

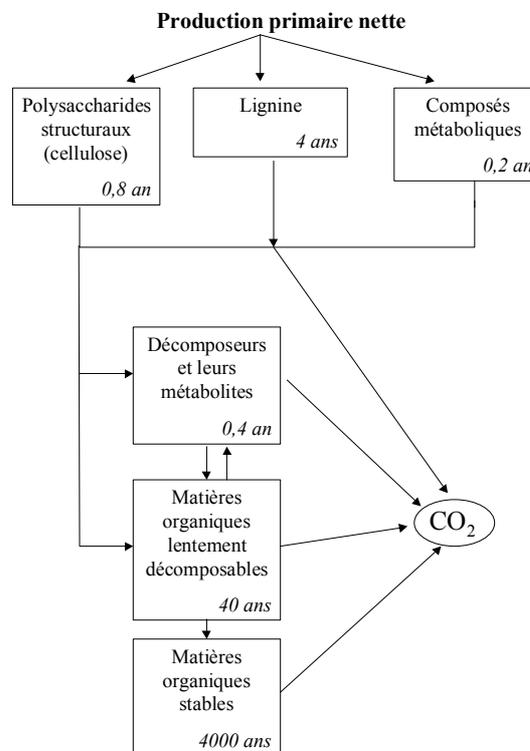


Figure 1 : Structure d'un modèle de simulation du cycle du C dans le sol. Les temps moyens de résidence du carbone dans chaque compartiment, sont des moyennes pour un sol forestier tempéré limoneux fictif (d'après STENGEL et GELIN, 1998).

(ii) Composition

Plus précisément, il apparaît que les SH sont des **macromolécules de masse moléculaire élevée**. Elles comportent une grande variété de groupements fonctionnels qui leur confèrent une charge globale négative (e.g. carboxyles, hydroxyles, phénols). Elles ont donc une capacité d'échange de cations supérieure à celle des argiles (STENGEL et GELIN, 1998). Les SH présentent un caractère acide du fait de la présence de fonctions organiques acides (fonctions carboxyliques, phénoliques) et se trouvent dans de nombreux cas sous formes de sels. Les SH peuvent complexer des cations métalliques tels que Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , etc... , et en particulier Al^{3+} , ce qui leur confère des propriétés de molécules échangeuses d'ions suivant les conditions du milieu (DUCHAUFOR, 2001).

Cependant, un nouveau concept a récemment émergé concernant la nature des SH. Elles sont, dans ce cas, considérées comme des "**supramolécules**", constituées de petites molécules (dérivant de la dégradation de la matière organique) liées entre elles par des liaisons de faible énergie (hydrophobes ou liaisons hydrogène) (PICCOLO, 2001).

Le facteur principal contrôlant la composition de la MO est la **végétation en place** (QUIDEAU *et al.*, 2001) ce qui confère aux SH une composition variable d'un sol à l'autre. Les SH sont composées d'unités de nature diverse comme des groupement aliphatiques et aromatiques, des groupements acides carboxyliques, phénoliques et leurs dérivés. D'autres types de molécules peuvent entrer dans la composition de la MO du sol tels que des acides gras qui peuvent être incorporés à la matrice organique par estérification (GOBE, 2000).

(iii) Fractionnement de la matière organique

Les SH sont constituées de macromolécules ne possédant pas de structure bien définie, aussi on procède fréquemment à leur fractionnement. Le protocole le plus souvent utilisé est celui de THURMAN et MALCOM (1981). Les SH sont divisées en plusieurs catégories : les humines (H) insolubles à tout pH, les acides humiques (AH) insolubles à pH acide et les acides fulviques (AF) solubles à tout pH. Cette définition opérationnelle ainsi que la structure complexe de ces molécules ne permettent pas de définir avec précision leur formule chimique exacte.

Un autre fractionnement peut être effectué afin de séparer les SH en fonction de leur hydrophobicité par utilisation de résines type XAD en série (MARTIN-MOUSSET *et al.*, 1997). Cette méthode permet de distinguer trois fractions : la MO hydrophobe (adsorbée sur XAD 8 à pH acide), la MO transphilique (non adsorbée sur XAD8 et adsorbée sur XAD 4) et la MO hydrophile (non adsorbée sur XAD 8 et XAD 4).

(c) Structure

On distingue plusieurs fractions granulométriques dans le sol (DUCHAUFOR, 2001) :

→ Fraction grossière (diamètre (d) des particules > 2 mm) : cailloux, graviers.

→ Fraction intermédiaire constituée des :

◆ *Sables* : particules de 2 mm à 50 μm (sables grossiers : 2 mm à 0,2 mm ; sables fins : 0,2 mm à 50 μm)

◆ *Limons* : particules de 50 μm à 2 μm (limons grossiers : 50 μm à 20 μm ; limons fins : 20 μm à 2 μm .)

→ Fraction fine (d < 2 μm) : cette fraction est communément appelée argile.

La quantité relative de chaque constituant d'un sol (argiles, limons, sables) définit sa structure.

Le terme d'**argile** correspond à deux définitions. Au sens agronomique, l'argile est la fraction minérale du sol dont les particules ont une taille inférieure à 2 μm , c'est donc une fraction à structure hétérogène. Au sens minéralogique, les argiles sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins et à structure en feuillets (phyllites). Le feuillet le plus simple est celui de la kaolinite. Il est formé par l'association de deux couches superposées :

→ 1° une *couche tétraédrique* (T), le centre de chaque tétraèdre étant occupé par un atome de silicium, encadré par des atomes d'oxygène ;

→ 2° une *couche octaédrique* (O), le centre de chaque octaèdre étant occupé par des ions aluminium, et encadrés de groupements (OH) (STENGEL et GELIN, 1998).

Il existe également des structures où le feuillet est constitué de 3 couches telles que la montmorillonite (T-O-T) et des feuillets à 4 couches comme les chlorites (T-O-T-O).

Les argiles sont chargées négativement car certains cations du réseau sont substitués par des cations de valences moindres (Si^{4+} par Al^{3+} ; ou Al^{3+} par Mg^{2+}). Ces substitutions ont pour conséquence majeure un déficit en charges positives qui confère à l'ensemble du feuillet une charge négative.

Cette structure tridimensionnelle des argiles induit trois propriétés physico-chimiques :

→ Des surfaces internes et externes importantes (700-800 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la montmorillonite).

→ Une charge de surface négative (à pH neutre) d'où la possibilité de retenir des cations.

→ Une capacité à retenir un grand nombre de molécules d'eau entre les différents feuillets (argiles gonflantes).

Toutes ces propriétés font des argiles les constituants minéraux les plus réactifs des sols, contribuant largement aux propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols.

4) Le complexe argilo-humique (ou complexe adsorbant).

(a) Composition et propriétés

Le complexe adsorbant représente l'ensemble des colloïdes du sol, organiques (humus) ou minéraux (argiles) porteurs de charges électriques négatives et donc **capables d'adsorber des cations** (bases échangeables, protons, aluminium échangeable) et de les libérer par échange dans la solution de sol. D'autres colloïdes (hydroxydes de fer et d'aluminium et une partie des molécules humiques) sont capables d'adsorber des anions (phosphates et sulfates notamment) mais ils n'entrent pas dans la définition du complexe adsorbant, ils sont désignés par l'expression "colloïdes électro-positifs".

Le complexe argilo-humique est de première importance dans les sols, il représente une **forme de stockage de la MO** qui est susceptible de s'adsorber entre les feuillets. En effet, les substances humiques peuvent se lier aux argiles par l'intermédiaire de liaisons hydrogène ou de Van Der Waals, de cations ou de molécules d'eau pour former le complexe argilo-humique. Ce sont plus précisément les anions silicates des argiles qui se lient aux anions carboxylates de l'humus par l'intermédiaire de cations tels que Al^{3+} , K^+ ou encore Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} , Mg^{2+} , etc...

Les **cations échangeables** sont en équilibre avec la solution de sol (eau stagnante ou en mouvement dans le sol). Toute modification physico-chimique provoque un changement de cet équilibre par "échange" : certains ions du complexe passent en solution (désorption) et sont remplacés par d'autres ions, qui étaient auparavant en solution (adsorption). Certains cations ne font partie ni du complexe d'échange ni des cations impliqués dans la structure des particules de

sol, ce sont les cations emprisonnés entre les différents feuillets qui composent l'argile ; ceux ci peuvent aussi s'échanger sous certaines conditions physico-chimiques.

Les cations du complexe d'échange se classent en deux grandes catégories :

- les générateurs d'acidité : H^+ (direct), Al^{3+} (indirecte par réaction avec l'eau).
- les cations (appelés "bases") d'échange : Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ .

Deux observations sont à noter :

→ Exceptés pour certains sols tels que les "sols à alcalis" (sol avec une teneur en Na échangeable représentant au moins 15 % de la capacité d'échange cationique) ou encore les sols très acides, 80 à 90 % des cations échangeables sont représentés par les ions Ca^{2+} .

→ Les proportions relatives des ions positifs du complexe d'échange varient en fonction du pH du sol (Tableau I). Il est intéressant de noter l'importance des ion Al^{3+} dans les sols très acides.

La qualité d'un sol, notamment d'un sol agricole, dépend en partie de l'état du complexe argilo-humique, il a en effet un rôle important dans la nutrition des plantes en apportant les éléments nécessaires à leur croissance.

(b) Caractérisation

Le complexe argilo-humique est caractérisé par trois valeurs :

→ la **capacité d'échange de cations (CEC)** ou capacité totale d'échange (T) ; elle représente le potentiel maximum d'un sol à pouvoir fixer les cations échangeables sur le complexe argilo-humique. C'est en somme l'ensemble des places disponibles sur les charges négatives des colloïdes du sol pour la fixation des cations (H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}).

→ la **somme des « bases » échangeables, notée (CtBE ou S)** c'est à dire Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ ; elle est généralement exprimée en milliéquivalents pour 100 g de sol.

→ le taux de saturation du sol (V), avec $V = (S/CEC) \%$.

$A = CEC - CtBE$ représente l'acidité totale ou « potentielle », c'est à dire H^+ et Al^{3+} .

La CEC augmente avec le pH du sol. En effet, il existe au sein du complexe d'échange du sol des charges négatives permanentes indépendantes du milieu extérieur et des charges négatives variables qui se développent au fur et à mesure que le pH s'élève (dissociation progressive des groupements à caractère acide de la MO et précipitation des cations complexés alumineux $(Al(OH)_n)$ sous la forme $Al(OH)_3$, libérant ainsi des charges négatives.

La capacité d'échange d'un cation adsorbé sur le complexe dépend de sa valence, un ion trivalent s'échange mieux qu'un ion divalent ou monovalent (DUCHAUFOR, 2001). A charge égale, les ions qui ont une sphère d'hydratation plus petite s'adsorbent mieux. On a donc la force d'échange résultante suivante : $Fe^{3+} > Al^{3+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > H^+ > K^+ > Na^+$.

De plus, ces cations ont la propriété de pouvoir s'échanger entre eux. Ainsi, CERNIK *et al.*, (1994) ont pu déterminer des constantes d'échanges à partir d'expériences réalisées sur des colonnes de sols, entre les ions $Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$.

Tableau I : Ions positifs du complexe d'échange (MOREL, 1996).

Ions positifs		Sols très acides		Sols acides		Sols neutres	
		pH < 5,5		5,5 < pH < 6,5		pH # 7	
		Méq.100 g ⁻¹ ₁	ppm	méq.100 g ⁻¹	ppm	méq.100 g ⁻¹	ppm
A	H ⁺	0,5		0,5		< 0,5	
	Al ³⁺	1 à 4	100 à 400	0		0	
CtBE	Ca ²⁺	1,5	300	8	1 600	10	2 000
	Mg ²⁺	0,15	18	0,5	60	0,5	60
	K ⁺	0,1	39	0,5	195	0,5	195
	Na ⁺	0,1	23	0,2	46	0,2	46
V = (100 CtBE)/CEC		10		50		100	

5) Pouvoir tampon d'un sol

Comme tous les milieux dits tamponnés, le sol s'oppose plus ou moins efficacement aux variations brutales du pH, les sols forestiers étant très souvent moins efficacement tamponnés que les sols cultivés.

Les sols les plus efficacement tamponnés sont ceux riches en MO et calcaires (pH voisin de 6,5 à 7,5). Si le sol possède une capacité tampon importante, il va pouvoir contrer cet apport de protons par intervention des carbonates et des cations alcalins (Na⁺, K⁺) et alcalino-terreux (Mg²⁺, Ca²⁺) adsorbés à la surface de ses particules. Ce sont surtout les ions calcium qui interviennent pour neutraliser l'apport de protons. Mais ces ions calcium peuvent à leur tour s'échanger contre des ions aluminium. Dans le cas où les sols sont pauvres en cations échangeables et que la quantité de carbonates est insuffisante, le sol va échanger des ions aluminium contre des protons.

B. Distribution et transfert

1) Localisation et mobilité de l'aluminium dans les sols

L'aluminium peut se trouver dans des sites très divers avec des mobilités très variables. Les **minéraux du sols** représentent la principale source d'Al dans les compartiments aqueux et biologiques. De plus, dans la lithosphère, l'Al est largement associé à des **alumino-silicates cristallins**. Inclus dans la structure cristalline, l'Al est très peu mobile, par contre en étant intercalé entre les feuillets d'argiles, sa mobilité n'est plus négligeable. Mais l'aluminium le plus mobile est situé au niveau du **complexe adsorbant du sol**. Dans les sols, les mécanismes contrôlant la solubilité de l'aluminium ont été étudiés. Différentes phases minérales sont susceptibles de contrôler la solubilité de l'aluminium telles que : la gibbsite (Al(OH)₃), la

kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), l'imogolite, ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}(\text{OH})_3$), la jurbanite (AlOHSO_4) et l'alunite ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_8$) (BI *et al.*, 2001). La Figure 2 donne un aperçu des vitesses de dissolution de quelques minéraux importants. Un effet du pH apparaît dans tous les cas. Des différences considérables sont observées entre les vitesses de dissolution des oxydes, des carbonates et des silicates.

Une fois en solution dans le sol, l'aluminium peut migrer vers les cours d'eau avoisinants. Les concentrations en aluminium dissous sont généralement faibles dans la plupart des eaux naturelles présentant des pH proches de la neutralité et de faibles concentrations en agents complexants. STUMM et MORGAN (1970) ont rapporté des valeurs moyennes de $0,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$ pour les eaux terrestres.

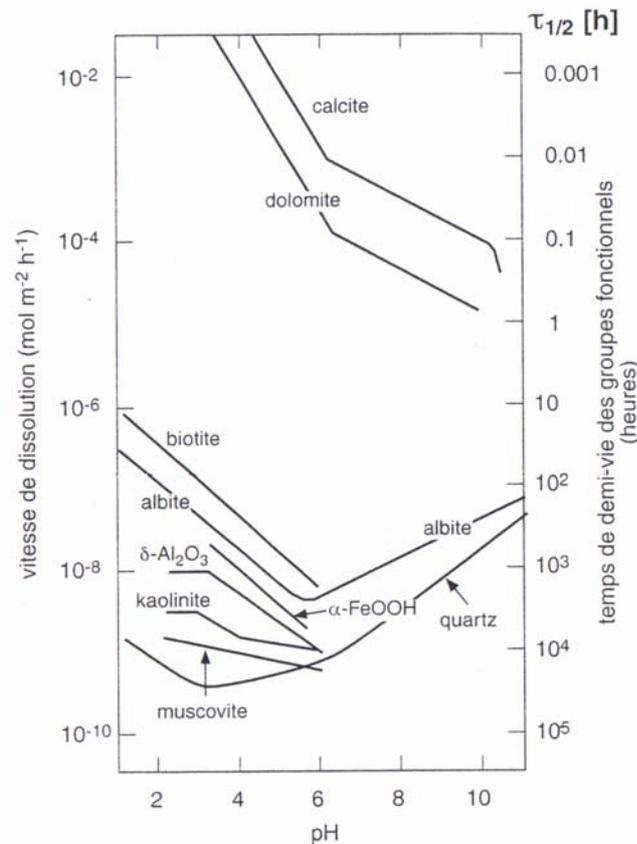


Figure 2 : Vitesse de dissolution à 25°C de divers minéraux en fonction du pH (SIGG *et al.*, 2000)

2) Transfert de l'aluminium dans les sols

La connaissance des différentes espèces d'aluminium présentes dans les sols est importante afin d'évaluer la toxicité potentielle de l'Al soluble vis à vis des plantes.

Des études ont montré que non seulement l'Al est lié à des ligands présents dans les eaux, mais il est également intimement lié à la phase minérale avec laquelle la solution est en contact puisque la principale source d'Al est le lessivage des sols. L'apparition des différentes espèces d'Al dépend de la composition chimique des sols. L'effet le plus important porte sur les espèces polymères ou colloïdales qui varient énormément en fonction des types de « solutions de sols » (il s'agit de la solution aqueuse chargée en matières dissoutes à cause de son contact intime avec

le sol) en équilibre avec la phase minérale. Ainsi, dans une solution de sol en équilibre avec la Gibbsite, la quantité d'Al polymère peut varier de 30 à 80 % à des pH < 5 (WILLIAMS, 1999). L'aluminium échangeable se trouve donc essentiellement adsorbé en surface des particules de sol ou complexé dans les macromolécules organiques. L'aluminium libéré migre très peu sous forme libre : on le trouve complexé en majorité avec des molécules organiques de petites tailles (complexe stable) ou avec des ions minéraux (phosphate, sulfate, fluorure). L'Al est susceptible d'être retenu via les charges de surface sur la matière organique du sol (CRONAN *et al.*, 1986) et/ou sur les argiles.

Les solutions drainant les horizons organiques présentent de fortes teneurs en aluminium essentiellement lié aux composés organiques dissous (DRISCOLL et SCHERCHER, 1990). Entraînés par l'eau, ces complexes migrent vers l'horizon B, surtout dans sa partie supérieure (Bph). Pendant le transport, la matière organique complexée avec l'aluminium est décomposée par les micro-organismes du sol. L'aluminium est alors libéré et précipite dans la partie supérieure de l'horizon B. Une faible partie de l'aluminium peut continuer à migrer vers des horizons plus profonds.

En revanche, l'aluminium peu très facilement rejoindre les rivières par les écoulements en surface des sols. Il s'agit de l'aluminium monomère toxique très soluble dans l'eau et l'aluminium complexé avec la matière organique solubilisée. La qualité des eaux naturelles peut alors être remise en question.

3) Facteurs influençant la mobilité de l'aluminium dans les sols

L'aluminium retrouvé dans l'environnement est principalement issu de la solubilisation de certains composés du sol qui va réagir différemment aux diverses agressions du milieu naturel suivant sa composition et sa structure. Des études de spéciation de l'aluminium dans les sols ont permis de mettre en évidence l'augmentation des formes mobiles d'aluminium sous l'effet de différents facteurs extérieurs (GUIBAUD et AYELE, 2000).

Au cours de ces 20 dernières années, les mécanismes d'**acidification des sols et des eaux de surface** (lacs et ruisseaux), notamment des écosystèmes forestiers, sous l'influence des dépôts atmosphériques acides ont fait l'objet de plusieurs recherches (LANDMANN et BONNEAU, 1995 ainsi que PARTY, 1999). Dans les Vosges, PROBST *et al.* (1999) ont mesuré que 20 % des eaux de source sont acides (pH < 5,6) sur 220 eaux analysées. L'acidification des sols va se traduire par une augmentation de l'acidité des solutions de sol. Cela va ainsi favoriser le passage de l'aluminium sous des formes libres (VAN HEES *et al.*, 2001-b) et par conséquent faciliter son transport et sa réactivité (biodisponibilité accrue).

Les sols forestiers limousins sont des terrains à risque puisqu'ils sont d'origine granitiques et donc acides. La forêt limousine est composée pour 2/3 de feuillus (châtaigniers, chênes pédonculés...) et pour 1/3 de résineux. Elle représente une ressource économique importante pour la région. Plusieurs cours d'eau de la région limousine présentent des teneurs en aluminium total dépassant les 170 ppb dont 28 à 85 % en aluminium monomère total, forme la plus toxique (GUIBAUD *et al.*, 2000).

La présence d'ions H_3O^+ dépend pour une large part des phénomènes d'équilibres ioniques survenant entre les phases solide et liquide ; elle relève également de l'activité de la biomasse (racines, micro-organismes) et d'actions extérieures au sol. La Figure 3 résume les processus de transfert de protons dans un sol.

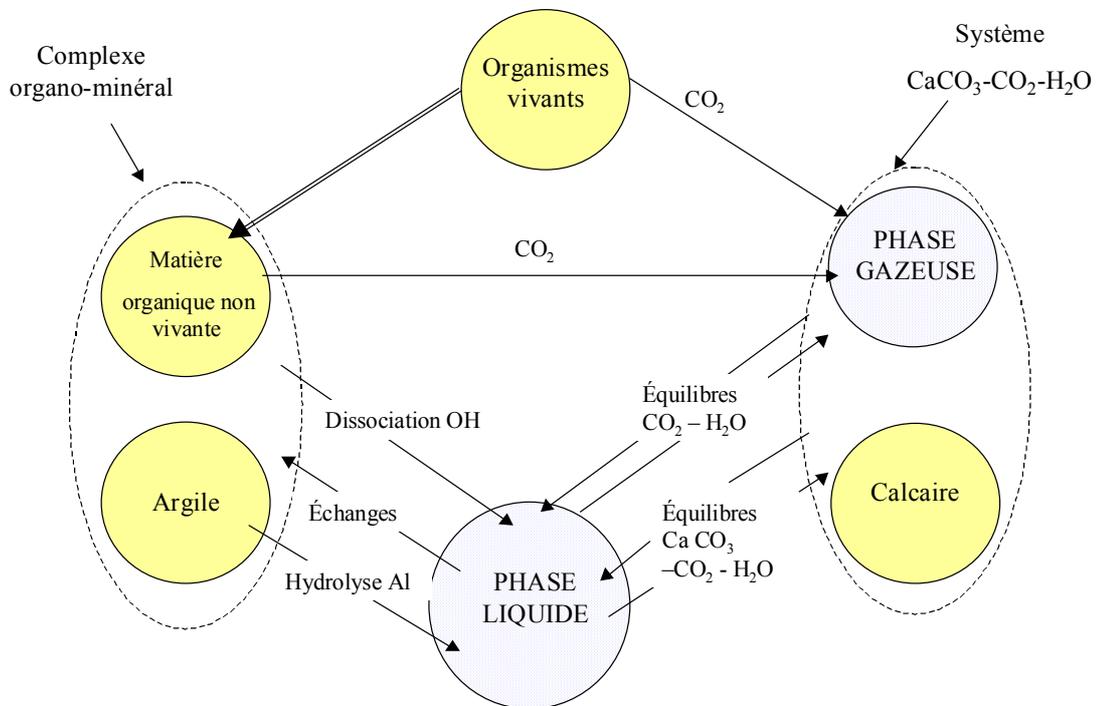


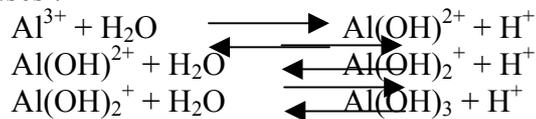
Figure 3 : Transferts de protons dans un sol (MOREL, 1996).

La Figure 3 montre différents processus de transfert des protons dans les sols :

→ **Les phénomènes d'échange** ont lieu au niveau des sites électronégatifs des minéraux argileux, des composés organiques et des complexes organo-minéraux (complexe adsorbant du sol).

→ **Une dissociation des groupements OH** des particules argileuses, des groupes organiques carboxyliques et phénoliques peut également se produire.

→ Des phénomènes d'hydrolyse affectent notamment les ions Al^{3+} des fractions argileuses :

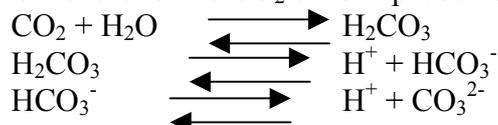


→ La dissociation d'acides minéraux et organiques divers présents dans le sol s'effectue.

→ **L'activité de la biomasse du sol**, couvre deux types d'action :

◆ une consommation de cations plus élevée que celle des anions, entraînant une libération d'ions H^+ ,

◆ l'excrétion de CO_2 dans la phase liquide, engageant les réactions suivantes :



Les équilibres évoqués sont déplacés en permanence et subissent l'action de nombreux facteurs. Dans un volume de sol, la pluralité des équilibres, associée au fait que ceux-ci ne soient pas déplacés avec la même intensité sous l'effet d'un même facteur d'action conduit à la

conséquence suivante : les changements de concentration en H^+ dans la phase liquide ne seront affectés ni de variations brutales ni de grandes variations d'amplitude. Ce comportement est désigné sous l'expression de **pouvoir tampon du sol**.

Cette acidification peut avoir **différentes origines** :

(a) Les pluies acides :

Les pluies acides sont dues à la présence de polluants atmosphériques tels que les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique. Les dépôts atmosphériques peuvent induire d'importantes modifications des sols entraînant leur acidification (LARSSSEN *et al.*, 1999). Les activités anthropogéniques ont considérablement augmenté les dépôts atmosphériques. Le Tableau II (MAYER, 1998) présente les entrées et échanges des substances impliquées dans les processus d'acidification des écosystèmes forestiers et notamment les dépôts acides de l'atmosphère sur les forêts. Ces valeurs ne sont pas valables pour des sols calcaires qui présentent de fortes capacités tampon. L'inventaire des forêts, en relation avec leur capacité à neutraliser les acides, montre que les sites présentant des capacités élevées sont rares, les sols les plus riches étant généralement réservés à l'agriculture (MAYER, 1998).

Tableau II : Libération d'acides dans un écosystème forestier allemand – Applicable aux régions industrialisées des régions tempérées (MAYER, 1998).

		Forêts de conifères	Forêts à feuilles caduques
		Mol H^+ .m ⁻² .année ⁻¹	
Entrées	1 - Dépôts acides de l'atmosphère sur les forêts	0,2 à 0,7	0,1 à 0,4
Processus internes	2 – Production d'acide par accumulation de cations dans la biomasse de l'arbre	0,04	0,02
	3 – Minéralisation de la matière organique avec lessivage des nitrates	0 à 0,13	0 à 0,13
Charge totale acide du sol (somme 1+2+ 3)		0,24 à 0,84	0,12 à 0,52
Rôle tampon des minéraux du sol	4 - Tampon par échange de Ca et Mg - Sols sablonneux	- 0,1	- 0,1
	4 - Tampon par échange de Ca et Mg - Sols riches en argiles	- 0,7	- 0,7
	5 - Lessivage des silicates contenant des cations basiques (Na, K, Ca, Mg)	- 0,02 à -0,1	- 0,02 à -0,1
Sorties	Sols sablonneux (somme de 1 à 5)	0,04 à 0,72	0,02 à 0,40
	Sols riches en argiles (somme de 1 à 5)	0 à 0,12	0

Le Tableau II montre que pour les sols pauvres sablonneux, généralement moins de la moitié de la charge acide (voir moins de 20 %) est neutralisée par dissolution / désorption des cations basiques. Il en résulte que l'action continue, depuis plusieurs décennies, des dépôts acides et acidifiants, sur des sols très pauvres à l'origine, a entraîné des pertes importantes de cations (notamment Ca et Mg), en grande partie au détriment du complexe d'échange, aggravant les difficultés d'alimentation en calcium et magnésium (LANDMANN, 1991).

Le management forestier peut tenter de minimiser cette perte acide par ajouts de chaux (BELKACEM et NYS, 1997). Cependant, le chaulage pose non seulement des problèmes de rentabilité mais également, comporte des risques pour la qualité du bois produit et la viabilité des jeunes arbres (KREUTZER, 1995).

Les valeurs négatives indiquent la consommation d'acide, les valeurs positives la production d'acide.

L'acidification progresse dans le sol pour atteindre les eaux de source et les eaux de surface. MAKAROV *et al.*, (1994) ont étudié l'influence des pluies acides sur la transformation des composés d'aluminium dans les sols forestiers. La tendance générale est la conversion des composés minéraux vers des formes davantage mobiles, s'accompagnant d'une accumulation d'aluminium échangeable dans les horizons supérieurs et d'une propagation vers les horizons inférieurs lorsque l'acidité augmente. BOHAN *et al.*, (1996) ainsi que VUORINEN et UOTILA (1997) ont montré que cette augmentation d'aluminium échangeable dans le sol s'accompagnait d'une très forte baisse en Ca^{2+} et Mg^{2+} échangeables.

(b) Influence du CO_2

La production de CO_2 par la respiration des racines et par les micro-organismes est également une source de protons.

Le CO_2 peut avoir une influence importante sur la solubilisation et le transport de l'aluminium. Dans le sol, des pressions partielles élevées en CO_2 induisent la formation et la dissociation de H_2CO_3 en H^+ et HCO_3^- . Lorsque la solution quitte le sol pour une eau de surface (Pression partielle en CO_2 de $10^{-3,5}$ atm), elle est alors en équilibre avec les conditions atmosphériques, le CO_2 est dégazé avec précipitation de l'Al (DRISCOLL et SCHECHER, 1990).

(c) Couvert végétal

Les acides libérés (acides organiques, HNO_3 , H_2SO_4) par la décomposition des litières des arbres et de la végétation herbacée provoquent un lessivage en profondeur des cations. L'absorption d'un cation métallique par les racines s'accompagne de la libération, par la plante, d'un ou plusieurs protons (VAN BREENEN *et al.*, 1983).

La nitrification est également une source importante d'acidité ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$), NH_4^+ provenant de la minéralisation de la matière organique fraîche (NYS, 1988).

La sylviculture fondée sur des rotations rapides et une exportation totale de la biomasse favorise l'acidification des sols puisqu'elle entraîne une augmentation des prélèvements de cations et une diminution de leurs restitutions aux sols par les retombées de litières (RANGER *et al.*, 1990).

Il semblerait que le vieillissement des forêts de conifères induise une augmentation de l'acidité des sols (WATERS et JENKINS, 1992) ainsi qu'une hausse de l'aluminium libéré dans les eaux traversant les sols des forêts de conifères (REYNOLDS et HUGHES, 1989 ; GUIBAUD et AYELE, 1997).

Par ailleurs la substitution des feuillus par certains résineux induit également une accélération de l'acidification. Celle-ci s'explique en partie par l'augmentation des dépôts secs et occultes interceptés par le feuillage persistant des résineux, et par le changement de la qualité de la matière organique. Il en résulte une production importante d'acides organiques dans le sol. Le Tableau II p 16 montre que la libération d'acide est plus importante sous les forêts de conifères que sous couvert d'arbres à feuilles caduques. Certains chercheurs ont montré l'effet tampon de la couverture forestière sur l'acidité, particulièrement les forêts aux feuilles caduques (SHIBATA *et al.*, 1995).

Une part importante du débat concernant l'acidification concerne les plantations de conifères sur des sols pauvres en cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+). De nombreuses études ont montré une augmentation de l'acidité et des concentrations en aluminium dans les ruisseaux drainant les plantations de conifères, comparée à celles des ruisseaux des landes adjacentes (ORMEROD *et al.*, 1989 ; AUGUSTO *et al.*, 1998). REYNOLDS et HUGHES (1989) ont établi que le drainage des sols forestiers vers les ruisseaux avoisinants transfère de l'eau riche en aluminium et peut ainsi contaminer les eaux de surface. En Limousin (France), la culture de Douglas mène à des modifications des sols telles qu'une acidification, une augmentation des teneurs en Matière Organique et une mobilité accrue de l'aluminium (GUIBAUD *et al.*, 1996 ; GUIBAUD et AYELE, 1997).

(d) L'oxydation du fer :

Dans des conditions naturelles, c'est une faible source d'acidification des sols, cependant dans des conditions particulières telle qu'une longue période d'inondation, le sol peut alors avoir un fort potentiel d'oxydo-réduction favorisant l'oxydation du fer.

En revanche, des infrastructures industrielles peuvent être à l'origine de l'oxydation du fer (II) en fer (III). SHEN *et al.*, (1998) ont mené des études autour de systèmes de protection de conduites métalliques enterrées dans le sol. Afin de protéger les conduites métalliques de la corrosion, les industriels ont installé un système de protection par courant cathodique nécessitant l'implantation dans le sol de barres jouant le rôle d'anode ("anode bar"). Les études ont mis en évidence de fortes concentrations en aluminium échangeable pouvant atteindre 700 ppm autour des "anodes bar" dues à une acidification causée par l'oxydation du fer. Ces installations étant situées sous des terres agricoles, de fortes baisses de rendement de récoltes ont été constatées.

(e) L'oxydation de sulfures : cas de la pyrite (FeS_2) :

THANN TIN et WILANDER (1995) ont recherché l'origine de l'acidité des eaux d'une rivière au Viêt-nam. Le sol de cette région est très riche en pyrite ; en saison sèche, le sol se fissure favorisant l'oxygénation en profondeur et par conséquent l'oxydation de la pyrite. Les acides libérés réagissent avec les silicates d'aluminium libérant notamment des sulfates d'aluminium solubles. Les eaux de drainage des premières pluies contiennent alors de très fortes concentrations en Al^{3+} et Fe^{2+} et ont un pH faible (voisin de 2).

(f) Caractéristiques climatiques saisonnières

Les conditions météorologiques saisonnières ont une influence sur la mobilité de l'aluminium dans le sol.

Généralement, en hiver, l'augmentation permanente du volume de la phase liquide en diminue la concentration en électrolytes : la teneur en H^+ diminue, le pH augmente. En été, le phénomène inverse se produit, le pH diminue (MOREL, 1996).

Dans les Ardennes (France) une majorité de l'aluminium migre en automne et en hiver (NYS, 1988). Au Canada, c'est au moment de la fonte des neiges que l'on assiste au plus fort taux de migration de l'aluminium dans les sols, ceci est dû au blocage de l'eau par le gel d'hiver et au lessivage par la fonte des neiges au printemps (WILKINSON, 1993).

Il apparaît finalement qu'une conjonction des différents facteurs entraîne une libération accrue d'Al par les sols. Dans les Ardennes françaises, les apports de polluants atmosphériques acides, la présence d'épicéas, de schistes alumineux et de formation superficielles limoneuses

semble jouer un rôle important sur le contrôle du pouvoir tampon des eaux de surface (FEVRIER *et al.*, 1999).

C. Formes d'aluminium dans les sols

1) Extraction des différentes formes d'aluminium dans les sols

Afin d'étudier les mécanismes de fonctionnement des sols, il est nécessaire de coupler les analyses de la phase solide à des analyses de solutions de sol. Un protocole de spéciation chimique développé par JEANROY (1983) et repris par RANGER *et al.* (1990) est utilisable pour l'aluminium, le fer et le manganèse. Ainsi, JEANROY (1983) a proposé un protocole de fractionnement chimique utilisable pour l'aluminium, le fer et le manganèse. De même RANGER *et al.* (1990) ont estimé les différentes formes d'aluminium par extraction à l'aide de différents solvants de force croissante.

Le principe de ce protocole est de mettre le sol étudié en présence de solutions chimiques capables d'extraire spécifiquement les formes souhaitées du métal. Le protocole de fractionnement est mené selon le mode d'attaque en parallèle, c'est à dire qu'une nouvelle prise d'essai est utilisée pour chaque réactif d'extraction. Ce type de protocole est critiqué à cause de la non-sélectivité de certains extractants. BERMOND (2001) a notamment mis en évidence, avec les réactifs utilisés en extraction séquentielle (hydroxylamine, peroxyde d'hydrogène), l'influence des variations de pH sur les résultats.

2) Cinétique de formation et de dissolution des phases solides

Les processus naturels sont souvent contrôlés cinétiquement par des processus de surface, et non par des processus de transport. La Figure 4 illustre de manière schématique 3 réactions différentes possibles pour la dissolution d'un (hydroxyde de fer (Fe_2O_3 , FeOOH cristallisé ou amorphe) avec un acide (ions H^+), un complexant ou un agent réducteur. Ces réactions peuvent également avoir lieu pour l'aluminium (dissolution des alumino-silicates).

A chaque fois, il se forme dans un premier temps un complexe de surface (site OH protoné, complexe de surface avec l'oxalate ou l'ascorbate), qui influence les liaisons de l'ion central Fe avec les groupements O ou OH présents à la surface du réseau cristallin. Un complexe peut donc lentement se dissocier de la surface et passer en solution. La structure de la surface est ensuite reconstituée de sorte que la dissolution se poursuit en gardant un état stationnaire. La vitesse de dissolution est proportionnelle à la concentration des espèces de surface

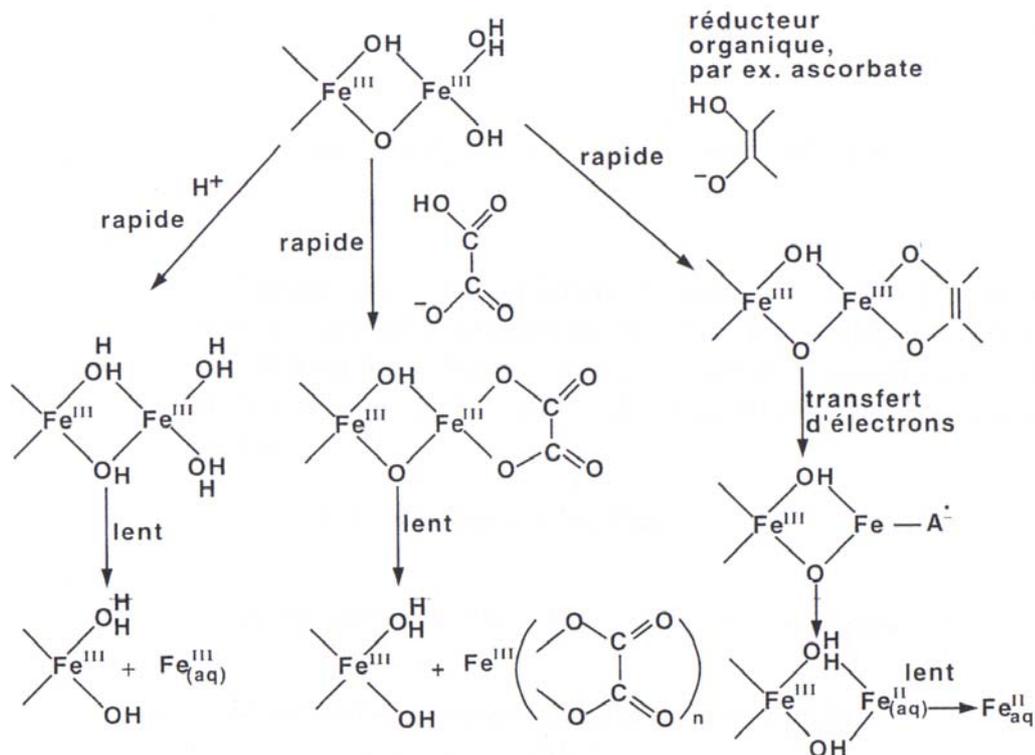


Figure 4 : Représentation schématique des mécanismes de dissolution d'un (hydroxyde de fer (III) par : des acides (ions H^+), des ligands (par exemple l'oxalate) et des agents réducteurs (par exemple l'acide ascorbique) (SIGG et al., 2000).

3) Transfert de l'aluminium dans les eaux naturelles

La connaissance de la spéciation de l'aluminium dans des solutions de sols, notamment sous les conifères, est intéressante sur de nombreux points. Elle peut tout d'abord être utilisée comme indicateur du degré d'acidification des sols (LUNDSTROM et GIESLER, 1995) et aussi pour l'étude des processus biogéochimiques. De plus, elle peut permettre la comparaison entre les données expérimentales et les prédictions réalisées grâce aux calculs de spéciation.

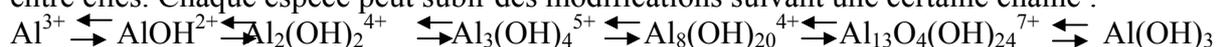
Dans les sols, l'âge de la MO augmente avec la profondeur. La MO issue des sols est plus ancienne que la Matière Organique Dissoute (MOD) des eaux (apport de MO plus jeune en provenance des plantes). Les horizons profonds libèrent peu de MO qui, de par sa nature plus complexe et moins soluble contribue peu à la MOD.

II. FRACTIONNEMENT DE L'ALUMINIUM DANS LES EAUX : APPROCHE THEORIQUE

Les échantillons naturels peuvent évoluer au cours des manipulations qu'ils subissent causant une incertitude sur les résultats obtenus. A l'heure actuelle, il est possible à l'aide de logiciels adaptés, avec des données sur les constantes physico-chimiques, de réaliser une approche théorique de la spéciation d'un élément. Les concentrations des différentes formes d'aluminium présentes dans l'échantillon peuvent être calculées à partir de la teneur mesurée en aluminium total et celles des ligands significatifs suivis par les calculs basés sur les constantes d'équilibre disponibles (Tableau III page 24).

A. Présentation des différentes espèces d'aluminium

En solution aqueuse, l'Al existe sous différentes formes, toutes en équilibre dynamique entre elles. Chaque espèce peut subir des modifications suivant une certaine chaîne :



L'aluminium est présent dans les eaux naturelles sous formes de micro-poussières, de particules d'argile insolubles en suspension, de sels solubles et insolubles. Toutes ces formes de l'aluminium sont présentes dans les eaux de percolation à travers les sols. L'aluminium en solution influence fortement la qualité chimique et biologique des solutions de sol et des eaux de surface. La Figure 5 résume les différentes formes de l'aluminium pouvant être retrouvées dans les eaux naturelles (ROSIN et *al.*, 1990) ; leur nombre montre la complexité de la chimie de l'aluminium dans l'eau.

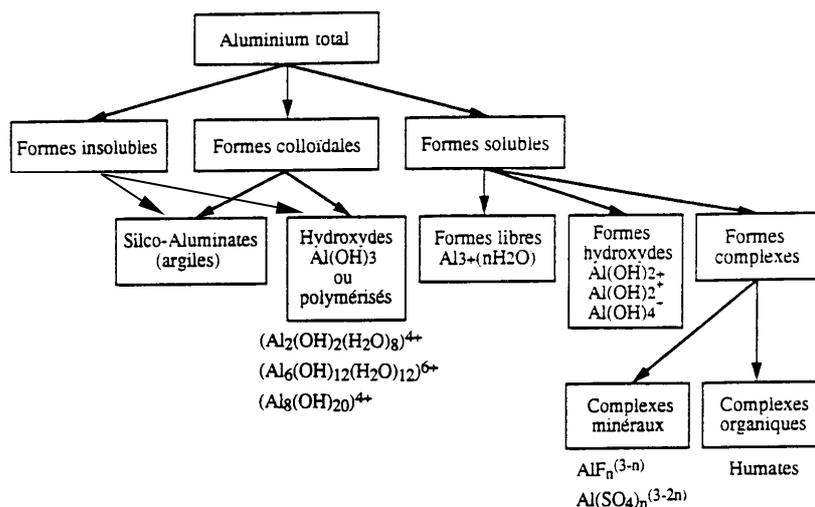


Figure 5: Espèces ioniques et moléculaires de l'aluminium dans l'eau.

B. L'aluminium dans les eaux naturelles

L'Al peut exister sous de nombreuses formes. Sous forme ionique, on obtient $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, généralement noté Al^{3+} et appelé Al libre, qui est susceptible de s'adsorber sur les surface négatives des colloïdes minéraux (tels que les argiles), ou organiques.

L'ion Al^{3+} est également susceptible de se lier aux ligands tels que les fluorures ou aux ligands donneurs d'oxygènes tels que les hydroxydes, les sulfates, les phosphates et les molécules organiques solubles (Figure 6).

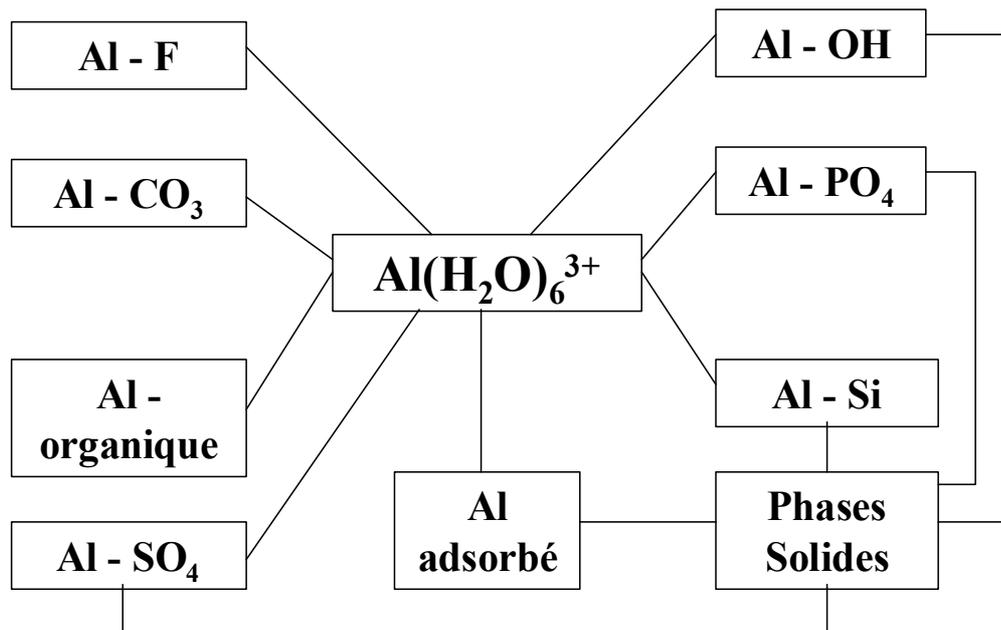


Figure 6 : Représentation schématique simplifiée des principales espèces d'aluminium dans les eaux naturelles (CLARKE et al., 1992).

Bien que quantitativement important, le cycle de l'aluminium est complexe et peu connu. La Figure 7 résume les transformations de l'aluminium lors de son passage dans les compartiments aqueux, particulaire et biologique (DRISCOLL et SCHECHER, 1990). Dans l'environnement, l'Al peut exister dans 3 grands ensembles : la biomasse vivante, en solution ou dans les sols et sédiments. Un grand nombre de transformations lient ces ensembles entre eux et régulent les concentrations en aluminium.

L'Al est peu soluble entre pH 6 et 7 (STUMM et MORGAN, 1970). Sous des conditions acides (pH < 6) ou alcalines (pH > 8), et/ou en présence de ligands complexants, la solubilité de Al est augmentée rendant les transformations biogéochimiques plus faciles.

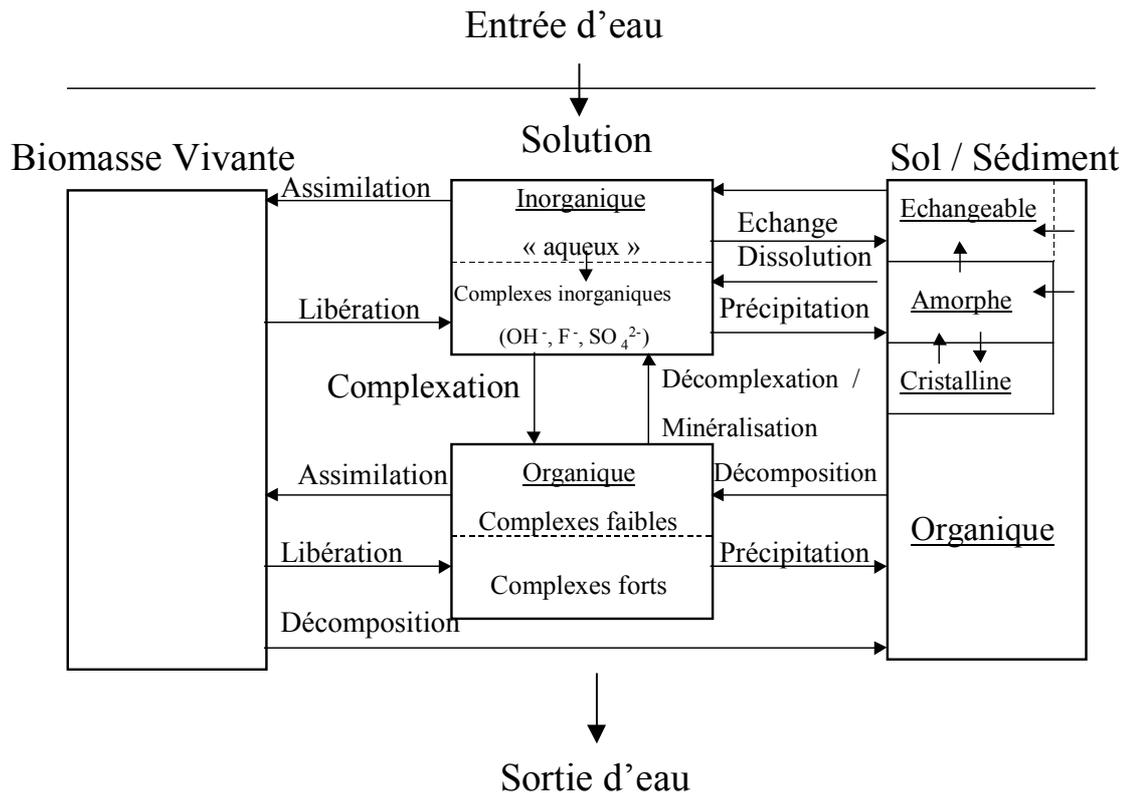


Figure 7 : Représentation schématique du cycle de l'aluminium (d'après DRISCOLL et SCHECHER, 1990).

La spéciation de l'Al dans les solutions dépend de la disponibilité de l'aluminium contenu dans les sols et sédiments, mais également du pH, de la concentration en ligands complexants, de la force ionique et de la température.

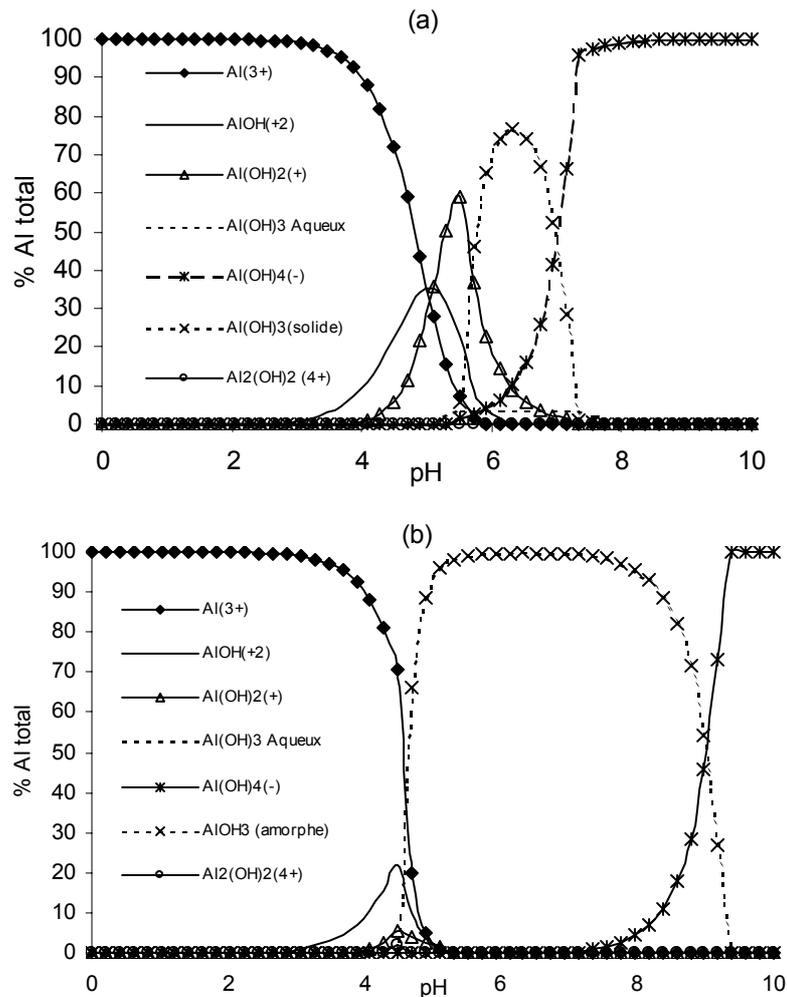
Les domaines d'existence des différentes formes d'aluminium sont déterminés par leur constante de formation (Tableau III). La fiabilité de ces représentations est satisfaisante pour les complexes $\text{Al}(\text{OH})_n$, $\text{Al}(\text{F})_n$ et Al-SO_4 , alors qu'elle l'est beaucoup moins en ce qui concerne les complexes Al-PO_4 , Al-Si , et Al-Org . Les autres cations inorganiques rencontrés dans les eaux naturelles (*e.g.* HCO_3^- , Cl^- et NO_3^-) ne semblent pas former de complexes importants avec l'Al (DRISCOLL et SCHECHER, 1990).

Tableau III : Espèces d'aluminium prises en compte et constantes de formation (Log K) utilisées pour les calculs d'équilibre par Mineql+ V. 4.07 (corrigées à force ionique nulle et à 25 °C si nécessaire). Les autres espèces solubles sont celles de la base de données originale (d'après BOUDOT et al., 1994-b ; MAITAT, 1998)

Espèces	Réactions	Log K	Source
Monomères			
Al ³⁺	Al ³⁺		
AlOH ²⁺	Al ³⁺ + H ₂ O = AlOH ²⁺ + H ⁺	-5	NORDSTROM et MAY
Al(OH) ₂ ⁺	Al ³⁺ + 2 H ₂ O = Al(OH) ₂ ⁺ + 2 H ⁺	-10,1	NORDSTROM et MAY
Al(OH) ₃ ⁰	Al ³⁺ + 3 H ₂ O = Al(OH) ₃ ⁰ + 3 H ⁺	-16,8	NORDSTROM et MAY
Al(OH) ₄ ⁻	Al ³⁺ + 4 H ₂ O = Al(OH) ₄ ⁻ + 4 H ⁺	-22,7	NORDSTROM et MAY
AlCl ²⁺	Al ³⁺ + Cl ⁻ = AlCl ²⁺	2	GRAUER (1993)
AlCl ₂ ⁺	Al ³⁺ + 2 Cl ⁻ = AlCl ₂ ⁺	3	GRAUER (1993)
AlCl ₃ ⁰	Al ³⁺ + 3 Cl ⁻ = AlCl ₃ ⁰	2	GRAUER (1993)
AlSO ₄ ⁺	Al ³⁺ + SO ₄ ²⁻ = AlSO ₄ ⁺	3,5	NORDSTROM et MAY
Al(SO ₄) ₂ ⁻	Al ³⁺ + 2 SO ₄ ²⁻ = Al(SO ₄) ₂ ⁻	5	NORDSTROM et MAY
AlF ²⁺	Al ³⁺ + F ⁻ = AlF ²⁺	7	NORDSTROM et MAY
AlF ₂ ⁺	Al ³⁺ + 2 F ⁻ = AlF ₂ ⁺	12,7	NORDSTROM et MAY
AlF ₃ ⁰	Al ³⁺ + 3 F ⁻ = AlF ₃ ⁰	16,8	NORDSTROM et MAY
AlF ₄ ⁻	Al ³⁺ + 4 F ⁻ = AlF ₄ ⁻	19,4	NORDSTROM et MAY
AlF ₅ ²⁻	Al ³⁺ + 5 F ⁻ = AlF ₅ ²⁻	20,6	NORDSTROM et MAY
AlF ₆ ³⁻	Al ³⁺ + 6 F ⁻ = AlF ₆ ³⁻	20,6	NORDSTROM et MAY
Al(PO ₄) ⁰	Al ³⁺ + PO ₄ ³⁻ = Al(PO ₄) ⁰	17,28	DUFFIELD <i>et al.</i> (1991)
AlH(PO ₄) ⁺	Al ³⁺ + PO ₄ ³⁻ + H ⁺ = AlH(PO ₄) ⁺	19,75	NORDSTROM et MAY
AlH ₂ (PO ₄) ²⁺	Al ³⁺ + PO ₄ ³⁻ + 2 H ⁺ = AlH ₂ (PO ₄) ²⁺	22,65	NORDSTROM et MAY
AlOSi(OH) ₃ ²⁺	Al ³⁺ + H ₄ SiO ₄ ⁰ + OH ⁻ = AlOSi(OH) ₃ ²⁺	-2,38	POKROVSKI <i>et al.</i>
AlFulvate ⁰	Al ³⁺ + Org ³⁻ = AlOrg ⁰	8,38	DRISCOLL <i>et al.</i> (1994)
AlHFulvate ⁺	Al ³⁺ + Org ³⁻ + H ⁺ = AlHOrg ⁺	13,1	DRISCOLL <i>et al.</i> (1994)
AlH(PO ₄)Fulvat	Al ³⁺ + PO ₄ ³⁻ + Org ³⁻ + H ⁺ = AlH(PO ₄)Org ²⁻	28,83	ARP et MEYER (1985)
HFulvate ²⁻	Org ³⁻ + H ⁺ = HOrg ²⁻	5,94	DRISCOLL <i>et al.</i> (1994)
H ₂ Fulvate ⁻	Org ³⁻ + 2 H ⁺ = H ₂ Org ⁻	11,60	DRISCOLL <i>et al.</i> (1994)
H ₃ Fulvate ⁰	Org ³⁻ + 3 H ⁺ = H ₃ Org ⁰	14,22	DRISCOLL <i>et al.</i> (1994)
Solides			
Al(OH) ₃	Al ³⁺ + 3 H ₂ O = Al(OH) ₃ + 3 H ⁺	-10,38	MINEQL ⁺
Al(OH) ₃	Al ³⁺ + 3 H ₂ O = Al(OH) ₃ + 3 H ⁺	-8,1	DAHLGREN <i>et al.</i> (1989)
AlPO ₄ amorphe	Al ³⁺ + PO ₄ ³⁻ = AlPO ₄	20,30	DUFFIELD <i>et al.</i> (1991)
Gibbsite	Al ³⁺ + 3 H ₂ O = Al(OH) ₃ + 3 H ⁺	-8,77	MINEQL ⁺
Allophanes	Al ³⁺ + H ₄ SiO ₄ ⁰ + 3 H ₂ O = Al(OH) ₃ SiOH(OH) ₃ +	-7,1	BILINSKI <i>et al.</i> (1990)
Proto-imogolite	2 Al ³⁺ + H ₄ SiO ₄ ⁰ + 3 H ₂ O = Al ₂ O ₃ SiOH(OH) ₃ +	-13,3	BILINSKI <i>et al.</i> (1990)
Imogolite	2 Al ³⁺ + H ₄ SiO ₄ ⁰ + 3 H ₂ O = Al ₂ O ₃ SiOH(OH) ₃ +	-12,50	SU et HARSH (1994)
Jurbanite	Al ³⁺ + SO ₄ ²⁻ + H ₂ O = AlSO ₄ (OH) + H ⁺	3,23	MINEQL ⁺
Alunite	3 Al ³⁺ + 2 SO ₄ ²⁻ + K ⁺ + 6 H ₂ O =	1,35	MINEQL ⁺
Basaluminite	4 Al ³⁺ + SO ₄ ²⁻ + 10 H ₂ O = Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄ + 10 H ⁺	-22,7	MINEQL ⁺
Boehmite	Al ³⁺ + 4 H ₂ O = AlOOH ⁺ + 3 H ⁺	-8,58	MINEQL ⁺
Kaolinite	2 Al ³⁺ + 2 H ₄ SiO ₄ ⁰ + H ₂ O = Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + 6	-5,73	MINEQL ⁺

C. L'ion Al^{3+} et les hydroxydes d'aluminium

La spéciation de l'aluminium est pH-dépendante. Aux faibles pH, l'Al est pratiquement totalement à l'état ionique (Al^{3+}), puis il s'hydroxyde lorsque le pH augmente pour donner successivement les espèces $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ et $Al(OH)_3^0$. La solubilité de Al est pratiquement nulle entre pH 6 et 7. Au delà, elle augmente grâce à la formation de l'ion aluminate $[Al(OH)_4^-]$. Les Figures 8 présentent la spéciation de l'ion Al^{3+} et des hydroxydes d'Al calculée à partir des constantes de formation (Log K) présentées dans le Tableau III sur Mineql+ V. 4.07 (force ionique nulle et à 25 °C).



Figures 8 : Distribution des espèces hydroxylées de l'Al en fonction du pH dans une solution simple d'aluminium à 25 °C : (a) Al total = 10^{-5} M et (b) Al total = 10^{-3} M (calcul Mineql+ V. 4.07).

Les concentrations en Al présentées ont été choisies car elles représentent une valeur moyenne des concentrations en Al retrouvées dans la littérature. Ainsi, PYRZYNSKA *et al.* (1999) rapportent des teneurs en aluminium de 100 à 500 $\mu g.L^{-1}$ (moyenne 10^{-5} M) dans les eaux douces. Dans les solutions de sols, les concentrations rencontrées sont beaucoup plus variables selon l'origine du sol et sa profondeur dans la coupe de sol. FERNANDEZ-SANJURJO *et al.* (1998) rapportent des valeurs de 7.10^{-5} M en Al total pour des horizons de surface. Le graphique (b) présente donc les formes d'aluminium rencontrées pour une solution 100 fois plus concentrée en aluminium.

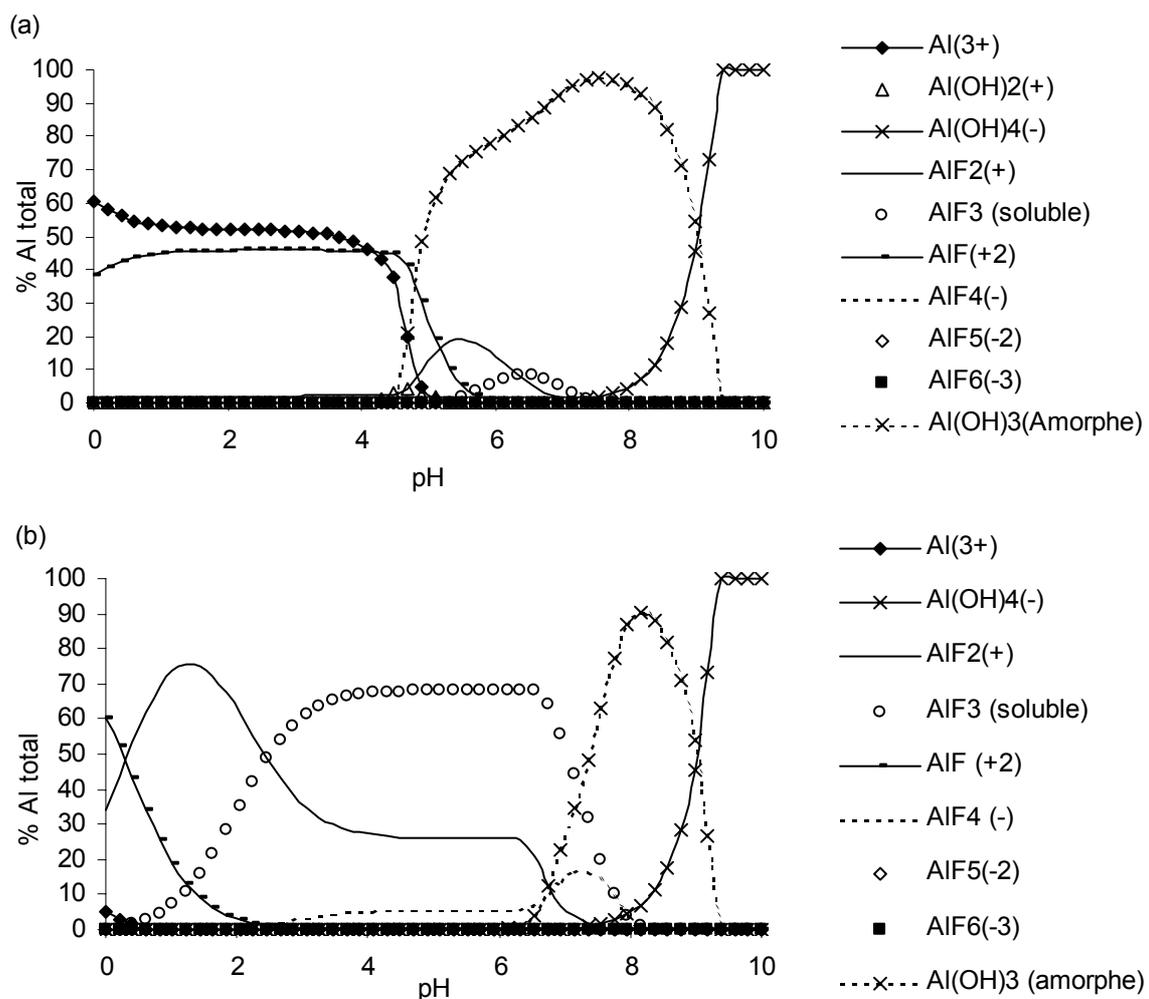
Les formes polymères que l'on peut retrouver dans les eaux naturelles sont difficiles à étudier, aussi bien du point de vue de leur constitution que de leur cinétique d'apparition.

Pour les pH correspondant aux plus faibles concentrations de monomères en solution, la formation du polymère Al_{13} a été démontrée *in vitro*, dans des milieux simples dépourvus d'autres anions fortement complexants. Dans les milieux naturels où la présence d'anions interférant avec la formation de l' Al_{13} est le cas le plus général, il est probable que des polymères $Al-PO_4$, $Al-SO_4$, $Al-Si$ et $Al-OH$ puissent se former plus fréquemment que l' Al_{13} (MAITAT, 1998 ; GERARD *et al.*, 2001).

D. Les autres complexes inorganiques

1) Complexes fluorés

L'ion fluorure présente une taille similaire aux OH^- et par conséquent se substitue facilement à lui dans les complexes avec l' Al . Les Figures 9 présentent la spéciation de l'ion Al^{3+} et des complexes Al/F calculée à partir des constantes de formation (Log K) présentées dans le Tableau III sur Mineql+ V. 4.07 (force ionique nulle et à 25 °C).



Figures 9 : Distribution des espèces d'Al en fonction du pH dans une solution simple d'Al et de F, à 25°C, avec un rapport $F/Al = 0,5$ (a) et 3 (b) ($Al\ total = 10^{-3}\ M$) (calcul Mineql+ V. 4.07).

Les ions fluorures présentent une grande affinité pour Al, ils forment avec lui des complexes stables. Dans les eaux naturelles, le rapport Al/F reste relativement faible, notamment dans les bassins versants acides. STUMM et MORGAN (1970) ont rapporté des valeurs moyennes en fluorures, dans les eaux douces, de $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Les graphiques des Figures 9 présentent donc le cas d'un rapport F/Al inférieur à 1 (a) et en cas de pollution accidentelle l'évolution des différentes espèces pour un rapport égal à 3 (b). Aux pH inférieurs à 5,5 ; les concentrations en Al dissous excèdent généralement les concentrations en F^- et seules les espèces AlF^{2+} , AlF_2^+ , et AlF_3^0 sont susceptibles d'être représentées de manière significative (DRISCOLL et SCHECHER, 1990).

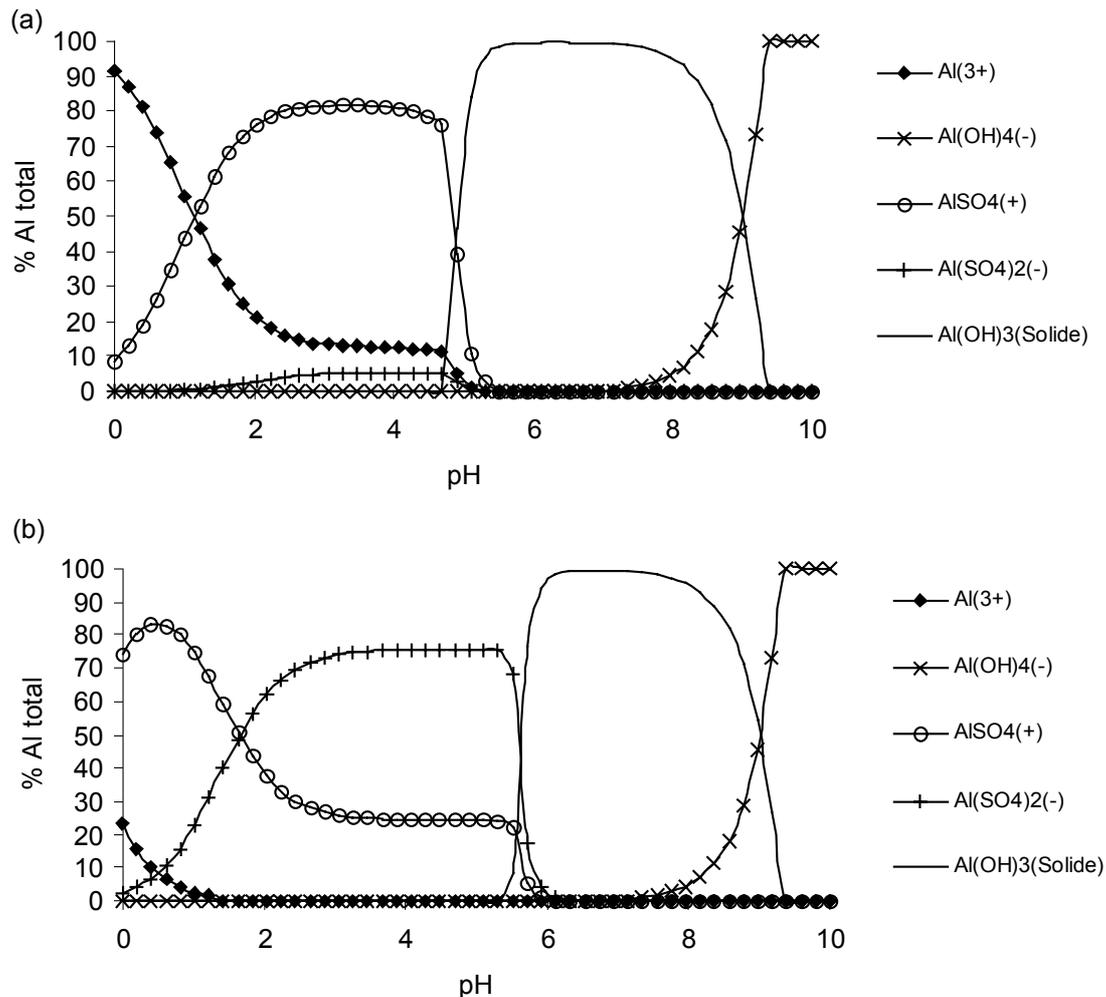
ARNESEN (1998) a montré que de fortes concentrations en fluorures (jusqu'à $5263 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de F) augmentent la solubilité de l'Al, du fer et de la matière organique contenus dans le sol. MICHARD (2002) explique que la complexation de l'aluminium par les fluorures est importante dans le cas des eaux minérales très riches en CO_2 . La forte pression partielle en CO_2 impose une concentration assez faible en Ca^{2+} et un pH voisin de 6. La concentration en F^- de l'ordre de $10^{-3} \text{mol.kg}^{-1}$ joue un rôle très important dans le transport d'aluminium ($10^{-5} \text{mol.kg}^{-1}$).

2) Complexes Al-SO₄

Comme les F^- , les anions SO_4^{2-} complexent l'Al uniquement à pH acide et sont déplacés par les complexes OH^- aux pH alcalins. Bien que les concentrations en SO_4^{2-} dans les eaux douces soient nettement supérieures à celles des F^- (valeurs moyennes de $400 \mu\text{mol.L}^{-1}$), les complexes Al - SO_4 ne sont significatifs qu'à de fortes concentrations en SO_4^{2-} (SPOSITO, 1996).

Les Figures 10 présentent la spéciation de l'ion Al^{3+} et des complexes Al/ SO_4^{2-} calculée à partir des constantes de formation (Log K) présentées dans le Tableau III sur Mineql+ V. 4.07 (force ionique nulle et à 25 °C).

Les rapports ont été choisis afin de présenter des teneurs supérieures en SO_4^{2-} . Ils présentent une stabilité moins importante que les complexes Al-F. Le complexe Al-SO₄ prédominant est AlSO_4^{2-} aux faibles concentrations en sulfate et devient $\text{Al}(\text{SO})_4^{2-}$ pour des concentrations plus élevées.

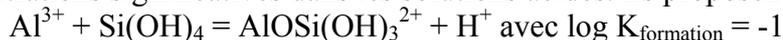


Figures 10 : Distribution des espèces d'Al en fonction du pH, dans une solution simple d'Al et de SO_4^{2-} , à 25°C, avec un rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al} = 3$ (a) et 100 (b) ($\text{Al total} = 10^{-3} \text{ M}$) (calcul Mineql+ V. 4.07).

3) Complexes Al-Si

Les concentrations moyennes rapportées en Si dans les eaux de surface sont de l'ordre de $300 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Dans les systèmes contenant de l'acide silicique et de l'Al, plusieurs complexes Al-Si ont été proposés avec des constantes de formation différentes.

BROWNE et DRISCOLL (1992) suggèrent l'existence de monomères et de dimères en concentrations significatives dans les solutions acides. Ils proposent la réaction suivante :



FARMER et LUMSDOM (1994) concluent quand à eux que la formation de complexes Al-Si dans la plupart des eaux naturelles est limitée aux seuls monomères $\text{AlOSi}(\text{OH})_3^{2+}$ ($\log K = -2,5$) qui ne représentent au maximum que 2,3 % de l'Al total. Ces deux résultats peuvent être remis en cause dans la mesure où ces auteurs utilisent une solution d'Al saturée par rapport à la gibbsite, qui risque donc de contenir des polymères d'Al, entraînant une sous-estimation des complexes Al-Si. POKROVSKI *et al.* (1996) ont abouti à une conclusion voisine de celle de FARMER et LUMSDOM (1994), avec un $\log K_{\text{formation}}$ de $\text{AlOSi}(\text{OH})_3^{2+}$ de -2,38. Cette étude paraît fiable dans la mesure où la formation de polymères Si ou Al n'est pas possible. L'imogolite est un alumino-silicate ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}(\text{OH})_3$) rencontré dans les solutions ayant été en

contact avec un sol volcanique. Avec un ratio Al/Si de 2, l'imogolite est un composant non négligeable des argiles des fractions Bs et C (SU *et al.*, 1995). Cette molécule est susceptible d'être solubilisée sous des conditions acides. BI *et al.* (2001) ont étudié la distribution des différentes espèces d'aluminium par modélisation de solutions de sol en équilibre avec une phase minérale d'imogolite. Ils ont montré que le Si dissous a une influence importante sur les formes d'Al en solution grâce à une inhibition de la formation des espèces d'Al-OH.

Ces résultats montrent que les monomères Al-Si ne sont susceptibles de se former en concentrations significatives dans les eaux présentant des pH inférieurs à 3 et à des températures élevées (eaux hydrothermales acides) et restent négligeables dans la plupart des eaux naturelles. La Figure 11 présente la spéciation de l'ion Al^{3+} et des complexes Al/Si calculée à partir des constantes de formation (Log K) présentées dans le Tableau III sur Mineql+ V. 4.07 (force ionique nulle et à 25 °C).

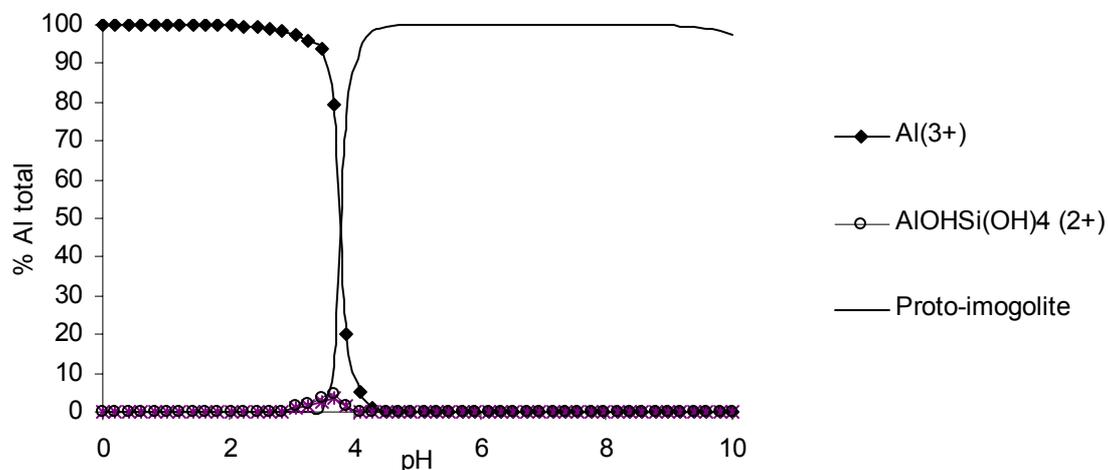
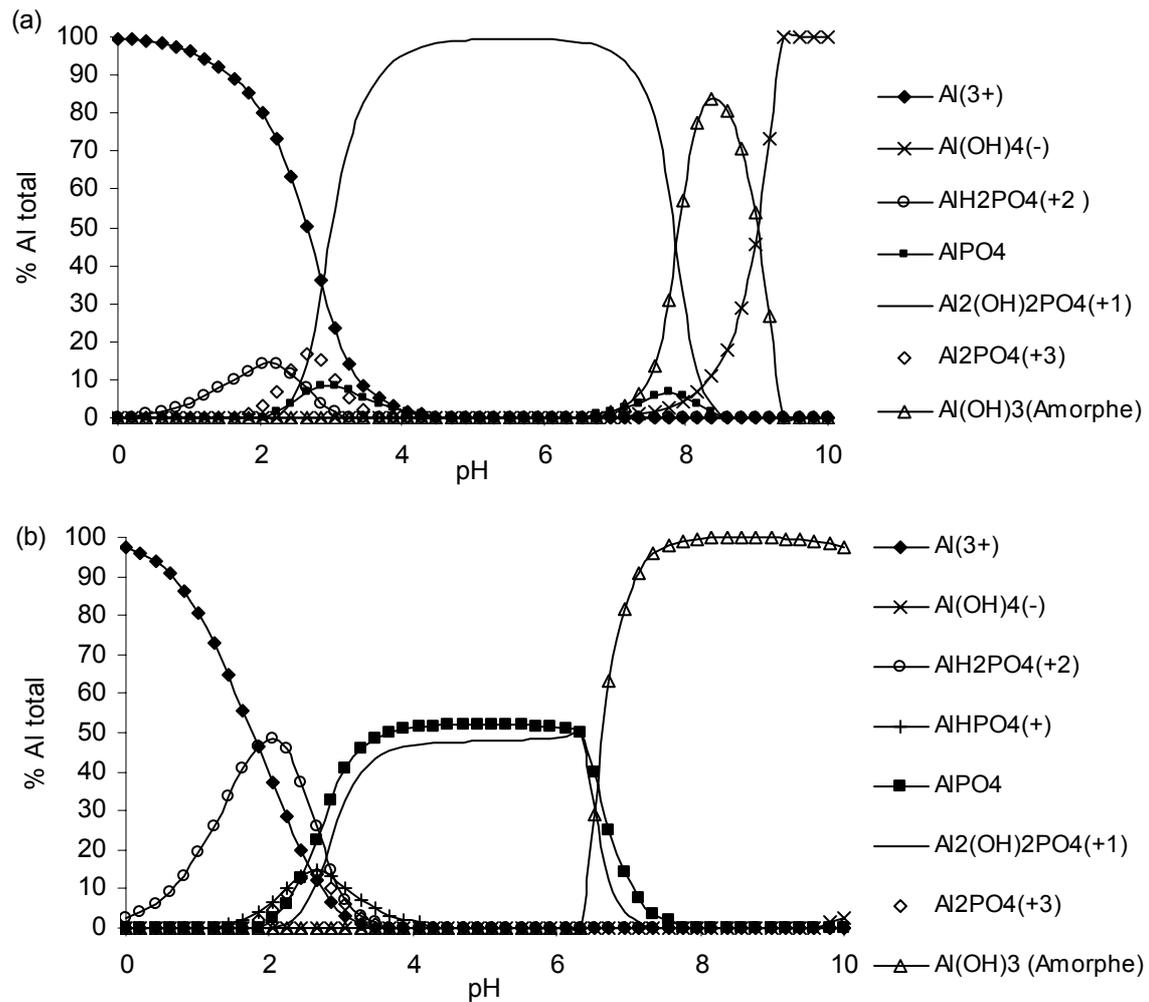


Figure 11 : Distribution des espèces d'Al en fonction du pH dans une solution simple d'Al et de Si, à 25°C, avec un rapport Si/Al = 3 (Al total = 10^{-3} M) (calcul Mineql+ V. 4.07).

4) Complexes Al-PO₄

Des monomères et des dimères Al-PO₄ sont susceptibles de se former à des pH inférieurs à 4, tandis qu'aux pH plus élevés, seul se forme le dimère $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{PO}_4^+$ et peut-être l'espèce AlPO_4 entre pH 6,5 et 8,5.

Les Figures 12 présentent la spéciation de l'ion Al^{3+} et des complexes Al/PO₄ calculée à partir des constantes de formation (Log K) présentées dans le Tableau III sur Mineql+ V. 4.07 (force ionique nulle et à 25 °C).



Figures 12 : Distribution des espèces d'Al en fonction du pH dans une solution simple d'Al et de PO₄, à 25°C, avec Al total = 10⁻³ M et un rapport PO₄/Al = 0,5 (a) et 3 (b) (calcul Mineql+ V. 4.07).

E. Les complexes Al-Matière organique

L'aluminium peut se complexer avec la matière organique naturelle (substances humiques, protéines, etc...).

Contrairement aux anions inorganiques, la matière organique hydrosoluble (notamment les acides humiques et fulviques) a plus d'affinité pour l'Al aux pH plutôt acides ($\leq 4,5$).

La détermination des constantes de formation des complexes Al-MO reste incertaine et des doutes persistent. Plusieurs modèles ont été élaborés en vue de déterminer les teneurs en complexes Al-MO comme MARTELL *et al.* (1990) ou DRISCOLL *et al.* (1994). Ainsi, DRISCOLL *et al.* (1994) ont proposé les modèles mono, di et triprotiques représentant des molécules organiques avec respectivement 1, 2 et 3 groupements complexants. Ils ont comparé la concentration des anions organiques dans les eaux de source, estimée à partir de l'analyse de la composition chimique totale en anions et en cations de la solution selon l'équation suivante : anions organiques = Σ cations - Σ anions inorganiques (en équivalents), à la concentration en anions organiques de ces mêmes eaux calculée à partir des 3 modèles. Ils obtiennent la meilleure corrélation pour le modèle triprotique ($R^2 = 0,92$) pour lequel les acides organiques présentent 3 constantes de dissociation différentes : $pK_1 = 2,62$; $pK_2 = 5,66$ et $pK_3 = 5,94$.

La Figure 13 présente la spéciation de l'ion Al^{3+} et des complexes Al/MO calculée à partir des constantes de formation (Log K) présentées dans le Tableau III sur Mineql+ V. 4.07 (force ionique nulle et à 25 °C).

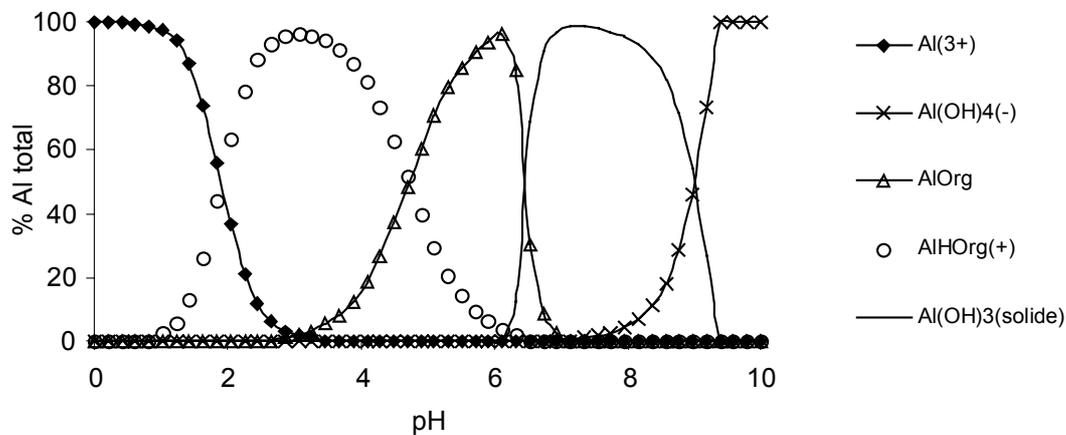


Figure 13 : Distribution des espèces d'Al en fonction du pH dans une solution simple d'Al et de Matière Organique (acide fulvique) selon le modèle triprotique de DRISCOLL et al. (1994), à 25°C, avec $Al\ total = 10^{-3}\ M$ et un rapport $MO/Al = 3$ (calcul Mineql+ V. 4.07).

Des études ont également été menées dans ce domaine à partir de molécules considérées comme modèles de la matière organique tel que l'acide salicylique (CATHALIFAUD et al., 1997).

Plus récemment, Van HEES *et al.* (2001-c) ont effectué des calculs de spéciation de l'Al dans des solutions de sols forestiers recouverts de conifères (horizons O1, O2, E, B1 et B2) afin de déterminer les fractions liées aux acides organiques de faible masse moléculaire, aux phosphates et aux acides humiques. Deux modèles ont été testés : WHAM (Whinderemere Humic Aqueous Model) ainsi qu'un modèle considérant les acides organiques comme monoprotiques. Ils ont observé que bien que les acides organiques de faible poids moléculaire ne représentent qu'une petite partie du carbone total de la solution de sol, ils prennent une part significative à la complexation de l'Al (en moyenne 11 à 42 % (O), 19 % (E), et 4 à 30 % (B)).

Enfin, BACKES et TIPPING (1987-a) ont développé un modèle empirique simple, permettant de prédire la complexation de l'Al dans les eaux naturelles, basé sur la concentration en acides humiques et le pH :

$$[Alm-org] = a[HS][Al^{3+}]^b[H^+]^g$$

avec $[Alm-org]$ = concentration en Al lié à la matière organique

$$a = 1,32 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$$

$[HS]$ = concentration en substances humiques (estimé à 2 fois le Carbone Organique Dissous)

$$b = 0,718$$

$$g = -1,054$$

La plupart des modèles théoriques décrivent uniquement les espèces d'aluminium inorganique monomère sans prendre en compte les formes polymères ou organiques. Même si les auteurs travaillent avec les complexes aluminium - matière organique, ils choisissent

différents ligands et il est difficile de comparer leurs résultats. Dans certains modèles les réactions d'équilibre avec le fer et le manganèse ne sont pas incluses, bien que la complexation de l'aluminium avec les particules du sol ait été démontrée. Un autre problème concerne la connaissance et la validité des banques de données des constantes thermodynamiques dont dépend l'approche.

En conclusion, l'approche théorique par ordinateur peut permettre d'obtenir une partie des informations mais ne résout pas le problème d'une manière générale.

III. FRACTIONNEMENT DE L'ALUMINIUM : APPROCHE ANALYTIQUE

La mesure de l'aluminium total contenu dans une solution permet d'avoir une vision globale de la teneur en cet élément. Cette mesure est généralement effectuée en absorption atomique flamme ou four (suivant les concentrations de la solution). Cependant, la connaissance de cette quantité globale donne peu de données sur les teneurs de la solution en aluminium mobile et donc potentiellement toxique.

Afin d'évaluer correctement les effets de fortes concentrations en aluminium, il ne faut pas négliger son existence sous différentes formes présentant des toxicités variables. Par conséquent, la détermination des différentes espèces d'aluminium du sol est un pré-requis afin d'évaluer l'impact d'une augmentation des concentrations en aluminium dans les eaux naturelles. De plus, la connaissance du fractionnement de l'aluminium est essentielle afin de comprendre les mécanismes de transfert de cet élément des sols vers les eaux courantes. Les différentes opérations de spéciation, qui découlent de la méthode de fractionnement de l'aluminium sont généralement difficiles à valider. Les procédures développées sont basées sur la labilité de certaines espèces et le résultat d'une influence certaine de nombreux paramètres expérimentaux tels que la concentration des réactifs utilisés, la présence et la concentration des autres espèces, la température de travail, la durée du temps de contact. Ces paramètres sont généralement difficiles à standardiser, de même que les cinétiques de nombreuses réactions de l'aluminium en solution, spécialement dans les échantillons contenant peu de matière organique. D'un autre côté, il est connu que certaines réactions c'est à dire les échanges formes monomère – polymère et les réactions fonctions du pH sont rapides aussi bien dans l'environnement qu'au laboratoire.

La détermination des espèces d'aluminium est très difficile dans les eaux naturelles à cause de leur participation dans les équilibres dynamiques, de leur faible concentration et de la présence de matrices complexes. Ces matrices sont principalement d'origine organique et peuvent interférer avec les méthodes analytiques utilisées pour le dosage. La fraction la plus recherchée, parce que la plus toxique, comprend Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et l'aluminium dans les complexes très labiles (principalement inorganiques). Les formes d'aluminium complexées à la matière organique apparaissent moins toxiques que les formes inorganiques, en particulier pour les plantes et les poissons.

Deux types de procédures sont employés pour la spéciation de l'aluminium : la détermination de l'aluminium total et celle des ligands principaux. L'approche expérimentale entraîne la séparation analytique des différentes espèces d'aluminium basées sur les réactions cinétiques avec différents agents complexants et/ou la séparation basée sur la taille ou la charge des espèces déterminées.

L'approche expérimentale de la spéciation de l'aluminium repose notamment sur la séparation des différentes formes d'aluminium qui réagissent selon des réactions cinétiques plus

ou moins rapides avec les réactifs organiques complexants, la séparation des espèces inorganiques de l'aluminium lié à la matière organique et aux colloïdes sur des sorbants solides, etc...

Il n'existe cependant, pas de méthode spécifique et directe pour la séparation et la détermination des espèces d'aluminium libre. Quelques procédures ont été développées afin de distinguer les différentes espèces d'aluminium. Ces protocoles mesurent, en général, les espèces d'aluminium en fonction des opérations nécessaires à leur extraction. Les résultats obtenus ne coïncident pas forcément entre eux et il est difficile d'établir des comparaisons entre les différents résultats publiés.

Bien qu'une caractérisation globale des différentes espèces d'aluminium soit désirée, la plus importante reste la recherche des espèces les plus réactives d'aluminium monomère inorganique.

A. Méthodes basées sur l'exclusion stérique

La première différence de taille qui est réalisée sur les échantillons aqueux s'effectue lors de la filtration. Une **filtration à 0,45 µm** est effectuée (CLARKE *et al.*, 1996). Elle permet une séparation, arbitrairement choisie, entre la fraction particulaire et la fraction dissoute. Dans la présentation des différentes méthodes de fractionnement suivantes, seule la distribution de l'Al en solution définie par la fraction passant à travers un filtre de 0,45 µm sera abordée.

Les différentes espèces d'Al peuvent être également séparées par **ultrafiltration** ou par **dialyse**. Ces deux techniques permettent d'obtenir les fractions d'Al dissous et d'Al colloïdal ou complexé avec des macromolécules par séparation sur des membranes perméables (ultrafiltration) ou semi-perméables (dialyse). La limite de ces techniques réside dans le colmatage des membranes qui peut être rapide mais également dans l'adsorption ou la précipitation de certains ions à leur surface (MENZIES *et al.*, 1991).

Ces techniques ont été appliquées à la mise en évidence des formes mobiles d'Al dans des solutions de sol. Ainsi, JANSEN *et al.*, (2001) ont comparé la détermination des formes mobiles d'Al, de Fe (III) et de Zn complexés avec de la matière organique dissoute dans 4 solutions de sol, en utilisant deux techniques : la dialyse, avec un seuil de coupure à 1000 Daltons, et un gradient de diffusion. Les résultats de fractionnement, effectués à 2 pH (4 et 7) donnent des résultats voisins pour les deux techniques. De même, Van HEES *et al.*, (2001-a), ont déterminé les complexes d'Al avec des acides organiques de faibles taille moléculaire dans des solutions de sols forestiers par ultrafiltration (<1000 Daltons). Les résultats obtenus ont été comparés à des méthodes théoriques de fractionnement d'Al basées sur les calculs à partir des constantes d'équilibre ainsi qu'à une méthode de chromatographie d'exclusion de taille. Ils ont montré que ces différentes méthodes obtenaient des résultats du même ordre de grandeur.

B. Chromatographie

La chromatographie liquide haute pression (**HPLC**) est une technique très utile dans le fractionnement des différentes espèces en solution (FAIRMAN *et al.*, 1994). Il a été montré que les espèces polymères réagissant lentement sont fortement retenues sur les colonnes d'échange d'ion et par conséquent n'interfèrent pas dans la détermination des espèces monomères d'aluminium. Le point le plus intéressant concernant ces méthodes reste la séparation des complexes Al/F des autres complexes monomères inorganiques d'Al. Cependant de fortes teneurs en MO peuvent affecter les performances de la colonne, voire même diminuer sa durée d'utilisation (PYRZYNSKA *et al.*, 2000).

La **chromatographie ionique** permet de séparer les différentes espèces d'Al suivant leur charge. En effet, on assiste à des échanges ioniques entre la phase mobile, le solvant, et les groupements actifs de la phase stationnaire. La résine se présente sous forme de billes contenant des sites ioniques fixes et des contre ions mobiles. La résine échangeuse de cations la plus courante est un sulfonate de polystyrène réticulé (groupement SO_3). Ce type de système est une variante des techniques de résines usuelles dans le sens où il permet le couplage en ligne du dispositif de séparation sur colonne au dispositif de détection.

L'**électrophorèse capillaire** présentent l'avantage, par rapport à la HPLC, de séparer les complexes Al/F et oxalate/Al (WU *et al.*, 1993). Cependant, des recherches complémentaires sont nécessaires afin de mettre en évidence la séparation d'autres complexes de petite taille (organiques et inorganiques) avec l'Al. De plus, les éventuelles interférences d'ions doivent être quantifiées (PYRZYNSKA *et al.*, 2000).

C. Electrochimie et RMN

L'**électrode ionique sélective au fluorure** permet d'effectuer une détermination rapide et sélective de l'ion F^- à un pH inférieur à 8 avec une détection limite de $0,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (Van Den HOOP *et al.*, 1996). La détection des fluorures est soumise aux interférences dues à l'Al puisque les complexes Al/F sont très stables (NAKAJIMA *et al.*, 1997). L'électrode ionique sélective au fluorure peut également permettre la détermination du fractionnement de l'Al à condition de faire l'approximation que seul Al est significativement complexé avec les fluorures. Il est alors possible de calculer la distribution des différentes espèces d'Al grâce à des calculs d'équilibre. WANG *et al.*, (1996), ont développé une méthode de détermination de l'Al contenu dans des solutions de thé basée sur la cinétique de réaction entre Al et F^- à pH 3.0 en utilisant une électrode sélective au fluorure (taux de réaction proportionnel à la concentration en aluminium présent dans la solution). Le problème est que les ions fluorures peuvent être adsorbés sur les argiles ou les complexes Al/F peuvent être liée aux substances humiques. Une incertitude de 10 % sur l'activité de F^- dans des solutions d'eau naturelles à pH = 5,5 engendre une erreur allant jusqu'à 70 % sur le calcul de la fraction d'Al monomérique inorganique (LAZERTE, 1984). Tous ces dysfonctionnement entraînent une utilisation limitée de cette technique dans la quantification des différentes espèces d'Al.

La détermination des formes d' Al_{13} a fréquemment été mise en évidence par la technique de **RMN** de ^{27}Al . Cette forme de l'Al ne se forme qu'*in vitro* sous des conditions particulières difficilement réunies dans le milieu naturel. De plus, lorsque ce polymère est formé, il se transforme généralement en une forme plus stable qui est la Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Enfin, la RMN ne semble pas adaptée à la détermination de Al dans les eaux à cause de son seuil de détection trop élevé (PARKER et BERTSCH, 1992 a et b).

D. Méthodes spectrophotométriques et fluorimétriques

Une des méthodes les plus fréquemment utilisée reste la **discrimination cinétique** utilisant des réactifs spectrophotométriques et fluorimétriques. Le principe est d'utiliser un temps de réaction suffisamment court (2 – 60 s) pour permettre seulement aux espèces monomères d'Al de réagir puisque pour de nombreux organismes, les formes réagissant rapidement semblent correspondre aux formes d'Al les plus toxiques (CLARKE *et al.*, 1996).

Le réactif est généralement introduit en large excès dans le but d'obtenir des réactions cinétiques simples. Le pH de la réaction est ajusté, le réactif ajouté, et après un temps de réaction approprié, la concentration en complexe formé est mesurée. Les auteurs ont essayé de mettre au point des réactions avec des temps de réactions les plus courts possibles afin de limiter les

phénomènes de décomplexation. L'arrivée de techniques mécanisées a permis d'optimiser ces méthodes manuelles.

Afin de minimiser les interférences, principalement dues au Fe (III), l'hydroxylamine et la 1,10-phénanthroline sont utilisés.

La présence de substances humiques dans les eaux naturelles peut également causer des interférences, en particulier en UV-visible. Ce problème peut être surmonté de deux façons. D'une part, le complexe formé entre le réactif et l'Al peut être mesuré à une longueur d'onde pour laquelle la matière organique présente des absorbances faibles. D'autre part, une extraction du complexe formé peut supprimer le problème de la MO, tout en permettant également de stopper les réactions du réactif avec l'Al en solution (phénomènes de décomplexation entraînant une surestimation de la fraction monomérique). De plus, l'extraction du complexe formé dans un solvant organique permet également de préconcentrer l'échantillon et donne une possibilité de conservation pour les analyses ultérieures. Ainsi, BOUDOT *et al.* (1994-b) utilisent une extraction rapide (5 s) de la fraction constituée par les formes inorganiques d'Al avec la 8-hydroxyquinoline dans des solutions de sols et les eaux de surface.

Les **méthodes colorimétriques courantes** d'analyse de l'aluminium dans les eaux sont résumées dans le Tableau IV (d'après HALFON *et al.*, 1986). Les principaux réactifs colorimétriques utilisés sont détaillés dans les sous paragraphes suivants.

Tableau IV: Méthodes colorimétriques d'analyse de l'Al dans les eaux

Réactifs	λ_{\max} du complex e (nm)	Domaine de concentration (mg.L ⁻¹)	pH optimum	Interférences
8-hydroxyquinoline	400	0,004 – 0,040		
Ferron	370			Fe, Cu, F, Mn
Aluminon	525	0,020 – 1,000	3,7 – 4,0	Fe, Cr, Ti, polyphosphate, Ca (> 143 ppm), SiO ₂ , Cl ₂ (>
Pyrocatechol violet	580	0,005 – 0,700	6,2	Fe, F
Chromazurol S	567,5	0,005 – 1,200	4,6	Fe, Be, Zr, Th, F
Eriochrome cyanine R	535	0,006 – 0,500	6,0	Fe, Mn, F, polyphosphate, SiO ₂ (> 80 ppm), Mg, Ca
Hematoxyline	620	0,010 – 0,500	7,5	Fe, Mn, Cu, F (> 5 ppm), Ca (> 100 ppm), Mg (> 35 ppm)
Alizarine	480	0,020 – 0,500		Fe, Mn, F, Ca
Stilbazo	500	0,007 – 0,200	5,6	F

1) Oxine

Le principe de cette méthode (Tableau IV), introduite par OKURA *et al.* (1962) est basé sur la complexation des espèces d'aluminium monomère avec l'oxine à un certain pH, suivie d'une extraction rapide du complexe formé insoluble dans l'eau, avec du chloroforme. La concentration des composés formés est mesurée à 400 nm par spectrophotométrie ou par spectrométrie d'absorption atomique à flamme.

2) Ferron

Il s'agit d'un autre réactif spectrophotométrique dont le complexe avec l'aluminium, très soluble dans l'eau, est mesuré à 370 nm (ALVA *et al.*, 1989) (Tableau IV). La fraction d'aluminium qui réagit immédiatement avec le ferron est considérée comme étant constituée des espèces monomères simples. La seconde fraction, réagissant plus lentement, est considérée comme étant les espèces polynucléaires tandis que la troisième fraction est supposée représenter les petites particules solides. La méthode au ferron peut être sujette à des interférences avec les autres ions, et en particulier avec le manganèse.

3) Violet de Pyrocatechol (PCV)

Le Violet de Pyrocatechol (PCV) est fréquemment utilisé pour la détermination des espèces inorganiques monomères de l'aluminium (Tableau IV). L'avantage de cette méthode par rapport aux précédentes réside dans le fait que le complexe formé à des longueurs d'onde élevées (580 nm) ce qui rend le dosage moins sensible aux interférences dues aux substances humiques.

4) Chromazurol S (CAS)

Cette méthode permet d'obtenir un complexe coloré stable qui assure une bonne reproductibilité des résultats et elle est peu sensible aux interférences d'ions étrangers. Seuls les ions Fe^{3+} , Be^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} et F^- causent des interférences (PALKANS, 1965) (Tableau IV). Le milieu de travail est tamponné à pH = 4,6 par un tampon acétate – acide acétique. La loi de Beer Lambert est vérifiée pour des concentrations allant de 0 à 1,2 mg.L⁻¹ d'aluminium à 567,5 nm. Le CAS présente l'avantage par rapport au PCV d'être cinétiquement légèrement moins agressif (HAWKE et POWELL, 1994).

5) Méthodes fluorimétriques

Les cinétiques de discrimination cinétique utilisant des réactifs fluorimétriques n'ont pas été fréquemment utilisées dans le fractionnement de l'aluminium. Les problèmes rencontrés dans ce genre de technique restent la fluorescence des substances humiques ou la suppression de fluorescence par le Fer (III) (CLARKE *et al.*, 1996).

E. Utilisation de résines ioniques

Les résines d'échange cationique sont couramment utilisées dans les études de fractionnement de l'aluminium. Le fractionnement de l'aluminium est basé sur une sorption sélective des formes inorganiques sur une résine d'échange cationique. En utilisant un temps de contact défini entre la solution et la résine, il est possible d'obtenir une séparation entre les formes monomères inorganiques d'aluminium et les complexes stables avec la matière organique (LU *et al.*, 1994 ; KOZUH *et al.*, 1997; PESAVENTO *et al.*, 1998).

1) Résine cationique Amberlite IR 120

Il ressort de la littérature qu'il s'agit de la résine ionique la plus couramment utilisée pour mettre en évidence les différentes fractions d'aluminium rencontrées en solution.

La première utilisation de cette résine pour la spéciation de l'aluminium a été réalisée par DRISCOLL (1984), cette méthode a été modifiée par différents auteurs, notamment SEIP *et al.* (1984). Trois mesures d'aluminium sont réalisées : l'aluminium acide réactif (Alr), l'aluminium

monomère total (Alm) et l'aluminium non labile monomère (Aln) ; l'aluminium monomère labile est déduit par différence entre (Alm) et (Aln).

Alr est mesuré par acidification de la solution à $\text{pH} = 1$ pendant 1 heure et analyse par la méthode de Barnes (BARNES, 1975). Alm est mesuré grâce à une complexation avec l'oxine, ou 8-hydroxyquinoline) et une extraction dans le méthyl isobutyl ketone (BARNES, 1975). Aln est mesuré grâce à l'utilisation de la résine IR 120. En effet, l'aluminium non labile monomère et l'Al labile monomère sont séparés en passant quelques millilitres d'échantillon à travers une colonne d'Amberlite IR 120 qui retient l'aluminium chargé positivement (aluminium labile). Quelques mL d'échantillon sont passés sur la colonne une première fois pour éliminer l'éluant, un volume d'échantillon suffisant est alors passé afin de réaliser les mesures, enfin le rinçage entre 2 échantillons est réalisé à l'aide de $\text{NaCl } 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

DRISCOLL (1984) a noté que plus le temps de contact entre l'échantillon et la résine augmente et plus les complexes entre la matière organique et l'aluminium sont libérés. De plus, une décomplexation variable des formes organiques d'aluminium a été fréquemment rapportée dans la littérature (BACKES et TIPPING, 1987-b; KERVEN et al., 1989 ; Van BENSCHOTEN et EDZWALD, 1990), et doit être observée avant mise au point d'une méthode d'analyse.

La Figure 14 présente le principe de la technique mise au point par DRISCOLL et sa modification par SEIP *et al.* (1984) qui utilise le PCV pour mettre en évidence les formes les plus mobiles d'aluminium.

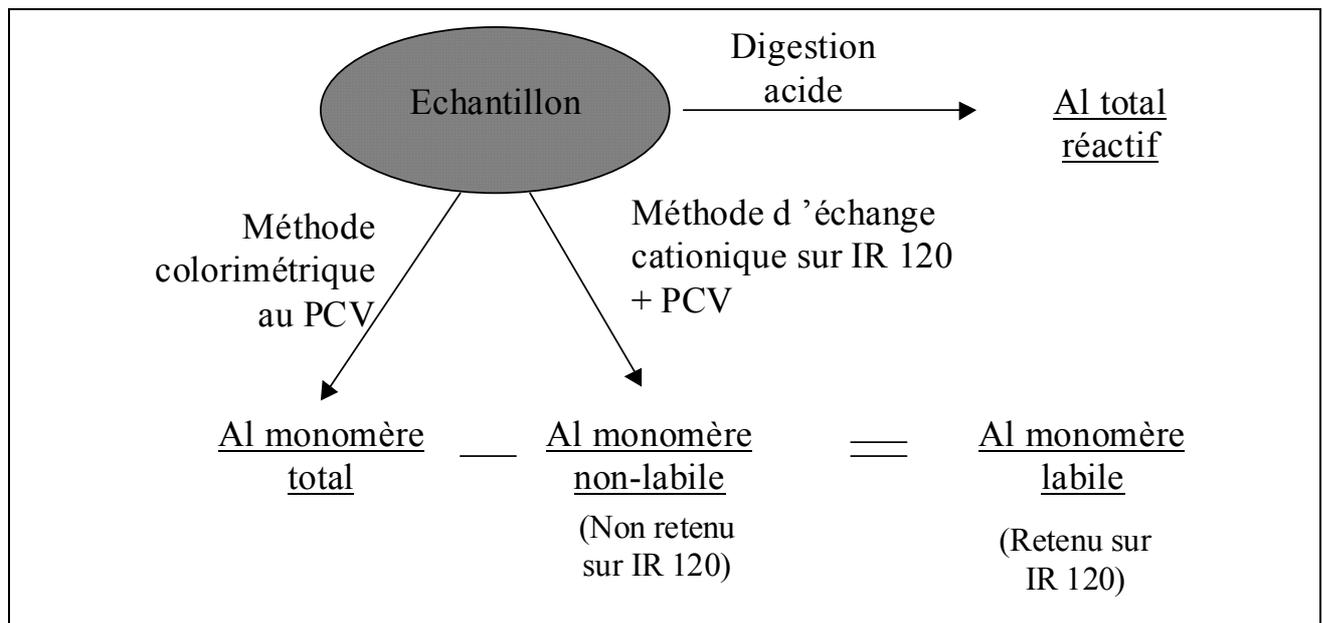


Figure 14 : Diagramme schématique de la procédure de fractionnement de DRISCOLL (d'après PYRZYNSKA et al., 2000)

2) Résines chélatantes

La résine Chelex 100 d'échange cationique chélatante est également utilisée dans les schémas de spéciation de l'aluminium afin de distinguer les espèces échangeables sur la résine (labile) des espèces non – échangeables (COURTINJ *et al.*, 1990 ; PESAVENTO *et al.*, 1998 ; BERUBE et BRULE, 1999). La résine doit être préconditionnée avec une solution synthétique de Ca^{2+} , Mg^{2+} et H^+ dans des concentrations similaires à celles rencontrées dans les eaux

naturelles. Certains auteurs suggèrent d'utiliser la résine en batch à cause de sa tendance à rétrécir, de plus cela permet un meilleur contrôle du temps de contact.

F. Utilisation de résines adsorbantes

1) Généralités sur les résines XAD

Les résines Amberlite XAD (ROHM ET HAAS) sont des polymères synthétiques poreux sous forme de billes dures et insolubles.

Ces résines correspondent à une gamme assez importante de polymères qui présentent des degrés de porosité et de polarité importants. La structure (porosité, surface spécifique) et les propriétés superficielles (fonctions chimiques) dépendent du monomère utilisé. Ces paramètres ont un rôle non négligeable sur les paramètres d'adsorption. L'emploi des résines du type XAD amène l'utilisateur à les purifier préalablement.

2) Mécanismes d'adsorption sur résines XAD

L'adsorption d'une molécule à la surface d'une résine XAD est fonction des propriétés physico-chimiques de celle-ci. L'adsorption est physique en faisant intervenir les forces de Van Der Waals entre la surface du solide et les molécules proches de cette surface. L'adsorption physique peut être du type monocouche ou multicouche, mais elle est toujours de faible énergie.

La connaissance des paramètres cinétiques et du temps d'équilibre est nécessaire pour la détermination des capacités d'adsorption d'une résine donnée.

L'adsorption sur résines XAD peut être effectuée par l'intermédiaire des groupements hydrophobes et/ou hydrophiles selon la polarité du matériau (polaire ou légèrement polaire) et selon la nature de la phase aqueuse.

Pour les **résines non polaires** (de type XAD 4) l'adsorption est essentiellement de type hydrophobe. La réaction d'adsorption est facilement réversible puisque étant relativement de faible force (5 à 10 kcal.mol⁻¹). La désorption est effectuée par changement de pH de la solution.

Généralement les adsorbants non polaires sont efficaces pour adsorber les composés non polaires ou hydrophobes dissous dans l'eau et inversement. Certaines résines XAD (XAD 7 et 8) bien qu'elles soient **légèrement polaires** sont toutefois les plus utilisées pour l'adsorption des grosses molécules notamment les substances humiques (considérées comme des substances hydrophobes) du fait de l'importance du diamètre de leurs pores (AIKEN *et al.*, 1992).

Les **paramètres modifiant l'adsorption** concernent essentiellement la nature et la solubilité de l'adsorbât qui joue un rôle important au niveau de sa fixation sur la résine. Plus la solubilité est élevée, plus les forces reliant le soluté au solvant seront fortes et plus l'adsorption sera généralement faible. La capacité d'adsorption d'une résine XAD vis à vis d'un adsorbât donné dépend : de la surface spécifique de la résine (XAD 7 : 450 m².s⁻¹ ; XAD 4 : 750 m².s⁻¹) ; de sa porosité (XAD 7 : 8 nm ; XAD 4 : 5 nm) ; de sa polarité (XAD 7 : légèrement polaire ; XAD 4 : non polaire) ; du pH de la solution.

3) Exemples d'utilisation des résines XAD

(a) Concentration de composés organiques

Durant les 25 dernières années, les résines poreuses macromoléculaires ont été largement utilisées pour l'évaluation de la concentration de composés organiques à l'état de traces dans l'eau. Ceci est particulièrement vrai pour les résines polystyrène divinylbenzène de type XAD 2 et XAD 4. En plus de l'analyse chimique des pesticides et d'autres traces organiques, l'adsorption sur XAD est devenue une des méthodes standard pour la préparation d'extraits relatifs aux analyses bactériologiques.

La première étude complète de l'utilisation de la résine XAD 2 a été menée par JUNK *et al.* (1974). Ces auteurs affirmaient que l'adsorption sur XAD 2 était une méthode intéressante pour concentrer un grand nombre de composés de concentration de 0,2 à 50 000 ppb. La résine XAD 2 est fréquemment utilisée pour concentrer les substances humiques contenues dans l'eau de mer. Plus récemment, WIGILIUS *et al.* (1987) ont montré que l'adsorption sur XAD 2 est une technique envisageable pour l'analyse de polluants isolés dans les eaux usées industrielles.

Cependant, plusieurs rapports critiques présentant les limites de la méthode ont aussi été publiés. En effet, l'impureté de la résine et le faible recouvrement entraînent une adsorption et une désorption incomplètes. Ainsi, la technique d'adsorption sur XAD 2 n'est pas souhaitable pour la détection et la quantification des composés organiques en dessous du ppb. Cependant, ils ont également démontré que :

→ L'optimisation de chaque étape de cette technique peut écarter la plupart de ces inconvénients,

→ La quantification de ces composés en chromatographie en phase gazeuse dans des échantillons d'eau de surface peut être moins affectée par utilisation de la technique XAD que par les autres techniques alternatives de concentration.

Fractionnement de la matière organique dans les eaux naturelles :

De nombreux auteurs (THURMAN et MALCOLM, 1981 ; AIKEN *et al.*, 1992) se sont intéressés à la technique d'adsorption sur résine Amberlite XAD pour extraire et concentrer des micropolluants des eaux naturelles. Ils ont utilisé un protocole d'extraction qui comprend 3 étapes : purification, adsorption et élution.

Avant l'adsorption, les résines sont conditionnées avec de l'Eau Ultra Pure (EUP), de l'acide, de la soude et des solvants organiques à faible débit.

Les échantillons sont filtrés, puis acidifiés avec HCl à un pH de 1 à 2. L'adsorption est effectuée à faible débit. Après passage de l'échantillon, les résines sont rincées avec de l'EUP. L'élution s'effectue dans un premier temps à l'aide d'une solution de soude (élution des composés acides), puis dans un second temps avec un solvant organique pour éluer les composés neutres.

THURMAN et MALCOLM (1981) ont étudié l'influence de la taille des pores pour l'adsorption des substances humiques. Ils notent que la résine XAD 8 possède une meilleure capacité d'adsorption vis à vis de ces substances que la résine XAD 4. Les acides humiques (AH) et les acides fulviques (AF) s'adsorbent sur la résine à pH 2. Mais, si le pH est basique, les acides carboxyliques présents sur la molécule s'ionisent et se désorbent. Les résines XAD 7 et 8 (ester acrylique) ont une plus forte capacité et s'éluent plus facilement que les résines XAD-1, 2, et 4 (styrène divinylbenzène). En raison d'interactions entre les cycles aromatiques des substances humiques et des résines (styrène divinylbenzène), ces substances s'éluent difficilement.

Adsorption de certains composés organiques :

Les résines permettent de séparer les molécules selon leur caractère hydrophobe. Pour les substances humiques, il est déterminé par le taux et le type de groupements fonctionnels de la molécule. Les groupements acides carboxyliques et les groupements hydroxyles donnent les mêmes degrés d'hydrophobicité à la molécule.

Les groupements phénols présents dans les substances humiques ne sont pas ionisables aux pH naturels des eaux (pH 6 à 8). Ils deviennent ionisables à pH supérieur ou égal à 10, pour donner des phénolates.

En développant un système d'analyse détaillé des polluants organiques à l'état de trace, STEPAN et SMITH (1977) ont orienté leurs travaux vers la recherche des meilleures conditions pour atteindre une exactitude et une précision acceptable pour l'utilisation des résines XAD. Ils comparent l'efficacité d'extraction des résines XAD 7 et 2 vis à vis de certains composés organiques fréquemment présents dans les eaux polluées (naphtalène, phénol, orthocrésol, éthylbenzène, cumène, acide octanoïque, orthochlorophénol, n-hexane). Ils en concluent que pour obtenir de bons résultats lors de l'utilisation des résines XAD, il est nécessaire d'employer une procédure analytique minutieuse qui incluse le contrôle du pH et de la polarité des résines.

(b) Utilisation pour le fractionnement de l'aluminium

Aucune utilisation d'une résine XAD 2 n'a été trouvée pour un fractionnement direct des différentes formes d'aluminium.

La résine XAD 2 a été auparavant testée dans le but d'adsorber des complexes d'aluminium avec un réactif (Chromazurol S ou eriochrome cyanine R). (AHMAD et NARAYANASWAMY, 1995-a ; AHMAD et NARAYANASWAMY, 1995-b ; AHMAD et NARAYANASWAMY, 2002). De même, FAIRMAN *et al.* (1995) ont utilisé la résine XAD 2 en micro-colonnes (88 μ L) pour adsorber le complexe formé entre Al et l'oxine dans un système d'injection en flux. L'élution est réalisée par lavage avec HCl 0,05 mol.L⁻¹ ou NaOH 0,02 mol.L⁻¹.

Une approche alternative au fractionnement de l'aluminium a été testée dans ce travail, elle est basée sur la sorption sélective des complexes Al-MO sur une résine non ionique (Amberlite XAD 2). Cette résine a été choisie pour ses propriétés à adsorber la matière organique. Elle présente des caractéristiques intermédiaires entre les résines non-ioniques XAD 4 et XAD 8 i.e. elle est capable d'adsorber des composés présentant de faibles ou de fortes masses moléculaires (AIKEN *et al.*, 1992). La première étude réalisée sur la XAD 2 a été menée par JUNK *et al.* (1974) qui explique que l'adsorption de MO sur XAD 2 permet la concentration de quantités importantes de composés dans la gamme 0,02 à 50 000 ppb. HEJZLAR *et al.* (1994) ont comparé les substances humiques isolées d'eau issue de tourbières par sorption sur DEAE-Cellulose ou Amberlite XAD 2. Ils ont trouvé que 98 % des substances humiques aquatiques sont retrouvées. SLAUENWHITE et WANGERSKY (1996) ont rapporté que les échantillons pré-acidifiés contiennent 3 fois plus de MO que ceux qui n'ont pas subi d'acidification. De plus, ils ont trouvé que la MO extraite avec XAD 2 des échantillons non acidifiés présente des propriétés en commun avec celle issue des échantillons acidifiés telles que la complexation du cuivre et le spectre UV-Visible. Cependant, certaines propriétés sont différentes. Ainsi, l'étude des spectres en fonction de la masse moléculaire présente des variations : maximum d'adsorption pour les fractions comprises entre 500 et 1000 dalton pour l'échantillon sans modification de pH

au lieu de 10 000 à 30 000 daltons dans les échantillons acidifiés. La mobilité chromatographique des différentes fractions est également variable avec notamment une fraction de composés organiques non collectés sur l'échantillon non acidifié.

Matériels et méthodes

MATERIELS ET METHODES

I. LES SOLS

A. Localisation et prélèvement

Trois sols ont été prélevés en collaboration avec le Centre Régional de la Propriété Forestière (C.R.P.F.) du Limousin. Ils proviennent d'un **sol brun acide** fréquemment répandu dans la région **Limousin** (Centre France). Le premier est recouvert de feuillus, châtaigniers (noté C), le second et le troisième sont plantés en Douglas respectivement âgés d'une trentaine d'années (noté D 30) et d'une soixantaine d'années (noté D 60).

Les prélèvements ont été effectués en novembre 1998, en Limousin, près de Limoges (Longitude 1°11 E, latitude 45°55 N). Le site est à une altitude d'environ 450 m et est soumis à un climat océanique humide caractérisé par une moyenne annuelle des températures de 10°C et une pluviosité plutôt importante (1 100 mm).

Les différents **horizons** ont été estimés grâce à leur couleur et leur structure : les horizons supérieurs, riches en matière organique sont bruns ou noirs, les horizons intermédiaires sont plus clairs et les plus profonds sont ocres à gris. Les horizons du sol ont été nommés selon le référentiel pédologique de l'INRA (1995).

Les échantillons de sols ont été séchés à température ambiante, tamisés à 2 mm et conservés dans le noir.

B. Analyses physico-chimiques des sols

La caractérisation physico-chimique des sols a été réalisée à partir des techniques normalisées AFNOR (1994) sur les différents horizons par la chambre d'agriculture départementale de la Haute-Vienne (Laboratoire d'analyse des sols).

Les analyses sont les suivantes :

→ Granulométrie : Norme AFNOR NF X 31-107 (Analyse granulométrique par sédimentation. Méthode de la pipette).

→ Matière organique : Norme AFNOR NF X 31-109 Détermination du carbone organique (CO) par oxydation sulfochromique.

La matière organique (MO) est principalement d'origine végétale (flore naturelle ou apportée par l'homme), elle s'infiltré dans les horizons superficiels du sol. Ces matériaux, en s'altérant, donnent naissance à l'humus (LOZET et MATHIEU, 1997).

→ Azote KJELDHAL : Norme NF iso 11261. Détermination de l'azote total (présenté uniquement sous forme de rapport C/N).

→ pH_{eau} et pH_{KCl} : Norme AFNOR NF X 31-103 (Détermination du pH dans l'eau, méthode électrométrique) et Norme AFNOR X 31-104 (détermination du pH dans une solution de KCl, méthode électrométrique).

Le pH_{eau} exprime l'acidité "actuelle" qui correspond à la concentration en ions H⁺ libres existant dans la solution de sol ; sa mesure ne donne pas toujours des résultats reproductibles, c'est pourquoi la mesure du pH_{KCl} est intéressante, sa valeur sera plus faible en raison de l'échange d'ions K⁺ contre des ions H⁺ fixés sur le complexe adsorbant. La différence entre ces deux pH traduit donc l'acidité potentielle du sol.

→ Cations majeurs du sol que sont les cations métalliques alcalins (Na⁺, K⁺) et alcalino-terreux (Mg²⁺, Ca²⁺) : Norme AFNOR NF X 31-108 (méthode par agitation avec de l'acétate d'ammonium).

La valeur de la concentration totale en cations échangeables est notée S.

→ Capacité d'échange cationique (CEC) : Norme AFNOR NF X 31-130, méthode Metson, (agitation avec de l'acétate d'ammonium puis lessivage par NaCl puis dosage des NH₄⁺ libérés).

→ Al₂O₃ et Fe₂O₃ : Minéralisation totale en milieu acide à chaud en présence de HF (Protocole du CNRS SARM NANCY).

C. Composition des sols

Afin de caractériser les différents horizons des trois sols et éventuellement mettre en évidence les modifications engendrées par la culture de Douglas, plusieurs analyses physico-chimiques ont été réalisées.

Le Tableau VI reprend les concentrations en cations alcalins (K⁺, Na⁺) et alcalino-terreux (Ca²⁺, Mg²⁺) échangeables, la valeur de la concentration totale en cations échangeables (S), le pourcentage de saturation du sol, la capacité d'échange cationique (CEC), le pH_{eau} et le pH_{KCl}, les pourcentages en matière organique (MO), carbone organique (CO) et aluminium ainsi que le rapport C/N pour l'ensemble des horizons des trois sols étudiés.

Tableau VI : Concentrations en cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+), concentration totale en cations échangeables (CtBE), pourcentage de saturation du sol ($V\% = (S/T) \times 100$), ces résultats étant exprimés en milliéquivalents pour 100 g de sol. Le pH_{eau} et le pH_{KCl} , les pourcentages en MO, CO et aluminium ainsi que le rapport C/N sont présentés pour l'ensemble des horizons des trois sols.

essence	Le sol		pH_{eau}	pH_{KCl}	% CO	% MO	% Al_2O_3	C/N	Cations échangeables				CEC (T)	% Saturation	
	Horizon	Profondeur (cm)							Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+			CtBe(S)
Châtaigniers	A	0 à -6	3,8	2,9	18,27	31,5	9,21	24,0	1,36	0,58	0,40	0,26	2,60	37,9	6,8
	Bph	-6 à -35	4,5	3,9	5,22	9,0	14,39	20,1	0,23	0,13	0,15	0,05	0,56	23,3	2,3
	Bt	-35 à -55	4,8	4,3	2,72	4,7	16,39	16,0	0,16	0,10	0,09	0,04	0,44	12,9	3,2
	S	-55 à -80	4,7	4,3	0,64	1,1	18,25	10,6	0,10	0,09	0,08	0,04	0,37	7,6	4,1
	C	>-80	4,7	4,2	0,35	0,6	24,13	17,4	0,21	0,08	0,04	0,03	0,25	6,4	5,9
Jeunes Douglas (30 ans)	A	0 à -20	4,2	3,3	13,17	22,7	10,91	17,8	0,41	0,33	0,18	0,11	1,03	24,6	4,2
	Bph	-20 à -35	4,6	4,0	5,98	10,3	13,83	14,2	0,19	0,14	0,10	0,10	0,53	25,0	2,1
	Bps	-35 à -50	4,9	4,3	3,48	6,0	15,41	15,8	0,18	0,09	0,05	0,08	0,40	12,9	3,4
Vieux Douglas (60 ans)	S	-50 à -80	4,8	4,4	1,10	1,9	17,21	9,2	0,16	0,08	0,04	0,08	0,36	8,2	4,3
	C	>-80	4,7	4,4	1,28	2,2	17,02	10,6	0,12	0,07	0,03	0,04	0,27	8,1	4,2
	A	0 à -15	4,4	3,4	11,72	20,2	11,18	17,0	0,70	0,36	0,22	0,11	1,38	35,3	3,9
Douglas (60 ans)	B	-15 à -40	4,5	4,0	7,13	12,3	13,43	17,4	0,19	0,14	0,08	0,08	0,51	24,7	1,3
	S	-40 à -70	4,8	4,3	1,16	2,0	16,91	12,9	0,018	0,094	0,04	0,10	0,23	8,0	5,7

Remarque : Certaines valeurs sont inférieures au seuil de détection qui est de 0,05 pour Na^+ et K^+ ; 0,16 pour Ca^{2+} et 0,08 pour Mg^{2+} .

II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Toutes les expériences sont réalisées à température ambiante : $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'Eau Ultra Pure (EUP) produite par le système Millipore "Milli-Q plus", à partir d'eau osmosée. L'EUP présente une résistivité de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ et un pH de $5,5 \pm 0,1$.

Selon les recommandations de FAIRMAN *et al.* (1994), les échantillons (étalons et solutions de sols) sont stockés dans des flacons en polyéthylène, dans le noir à 4°C .

A. Extraction de l'aluminium contenu dans les sols.

Le principe de ce protocole est de mettre le sol étudié en présence de solutions chimiques capables d'extraire spécifiquement les formes souhaitées du métal.

Les formes de l'aluminium extraites et les réactifs d'extraction de forces croissantes (JEANROY, 1983 ; RANGER *et al.*, 1990) sont résumés dans le Tableau VII. Le protocole de spéciation est mené selon le mode d'attaque en parallèle, c'est à dire qu'une nouvelle prise d'essai est prélevée pour chaque réactif d'extraction employé. Après centrifugation et filtration, l'aluminium contenu dans les différentes solutions est dosé à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique à flamme

B. Solutions de sol

1) Etudes en réacteurs discontinus.

(a) Protocole d'étude

Les expériences en batch sont réalisées dans des flacons de 1000 mL dans lesquels sont mélangés 15 g de sol et 300 mL de solution aqueuse dont le pH est laissé libre ou régulé à 3,5 (HNO_3 68 %, PROLABO, RECTAPUR).

Les flacons sont placés sur une table oscillante avec une vitesse d'agitation constante (250 RPM) car celle-ci influe sur le temps nécessaire à l'obtention des différents équilibres.

Tableau VII : Fractions de l'aluminium extraites en fonction du réactif utilisé.

Notation	Fractions de l'aluminium	Réactifs et protocole d'utilisation	Références (citées par RANGER <i>et al.</i> , 1990)
Alc	Al facilement échangeable	100 ml de KCl (PROLABO, NORMAPUR) 1M avec 1 g de sol pendant 1 heure	ROUILLET <i>et al.</i> , 1980
Alo	Al lié à la MO	100 ml de pyrophosphate (PROLABO, NORMAPUR) de Na 0,1 M avec 2 g de sol pendant 16 heures	Mc KEAGUE <i>et al.</i> , 1971
Ala	Al dans les fractions amorphes non cristallines	80 ml de tampon oxalate (oxalate d'ammonium et acide oxalique, PROLABO, NORMAPUR) 0,2 M, pH 3 avec 2 g de sol pendant 4 heures	TAMM, 1922
Alc	Al dans les fractions amorphes non cristallines et une partie de la fraction cristalline : formes libres	Trictrate de Na 0,27 M (PROLABO, NORMAPUR) et hydrogénocarbonate de Na 0,09 M (PROLABO, NORMAPUR) à froid, puis 1 g de dithionite de Na (PROLABO TECHNIQUE) à 80°C pendant 45 minutes	MEHRA et JACKSON, 1960
Altm ¹	Al total	Minéralisation totale en milieu acide à chaud en présence de HF (Protocole du CNRS SARM NANCY)	Protocole du CNRS de Nancy (France)

Après agitation, tous les échantillons sont traités selon le protocole suivant :

→ Centrifugation 30 minutes à 3500 tours.min⁻¹,
 → Filtration sous vide sur membrane Sartorius en nitrate de cellulose de diamètre de pores de 0,45 µm et obtention d'un filtrat. Il y a mise en suspension de sols puis filtration, on obtient donc ce qui sera noté par la suite la « **solution de sol** ». On réalise les analyses suivantes sur cette solution :

◆ Dosage colorimétrique au chromazurol S (CAS) de l'aluminium monomère total (25 mL),

◆ Dosage de la matière organique libérée (40 mL),

◆ Acidification par HNO₃ (→ pH 2) des filtrats pour leur conservation avant de les analyser en spectrométrie d'absorption atomique à flamme pour la détermination des teneurs éléments totales (Aluminium, Fer, Sodium, Potassium, Calcium, Magnésium) (20 mL).

◆ Le reste du filtrat est utilisé pour le passage sur résine (IR 120 ou XAD 2) afin de déterminer les formes les plus réactives de l'aluminium à l'aide du Chromazurol S (CAS).

(i) Cinétiques de libération des éléments en réacteurs discontinus

Les durées d'agitation des suspensions de sol sont variables et vont de quelques minutes à 50 heures. Les cinétiques ont pour objectif de comparer les horizons de chacun des sols en déterminant le temps nécessaire à l'obtention des équilibres et les quantités de cations libérés à ces équilibres.

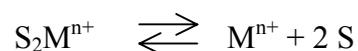
L'étude des concentrations libérées en calcium, magnésium, sodium, potassium va permettre de compléter l'étude déjà entreprise de l'influence des essences d'arbres sur le lessivage des horizons A par les eaux de ruissellement et sur les modifications physico-chimiques du sol.

(ii) Etude à l'équilibre de la libération des éléments en réacteurs discontinus

Des suspensions de sols réalisées selon le protocole suivi pour la réalisation des cinétiques sont mises sous agitation. Après un temps t supérieur au temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre, les solutions sont filtrées et traitées afin de déterminer la libération des différents éléments dans tous les horizons des sols.

(b) Application de modèles cinétiques

Le modèle d'ordre 2 de surface (HU, 1993 ; GUIBAUD et AYELE, 2000) dans lequel l'**adsorption** ne dépend que du nombre de sites disponibles sur le solide, est utilisé pour exploiter les cinétiques de **libération** des ions aluminium obtenues avec les différents horizons. Il permet d'obtenir des constantes caractéristiques et éventuellement des informations sur les mécanismes mis en jeu lors de la libération des ions métalliques par les sols. L'équation chimique du modèle est :



avec : Mⁿ⁺ ion métallique libéré
 S site à la surface du solide
 S₂Mⁿ⁺ ion métallique adsorbé sur 2 sites du solide

L'équation du modèle cinétique d'ordre 2 de surface est :

$$\frac{dX}{dt} = k.[S]^2 = k.(X_m - 2X)^2$$

Après intégration de l'équation différentielle précédente, on utilise la forme linéarisée suivante :

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{k.t.(X_m)^2} + \frac{2}{X_m} \quad \text{ou} \quad \frac{t}{X} = \frac{1}{k.X_m^2} + \frac{2t}{X_m}$$

avec : $(X_m - 2X)$ quantité de sites de fixation libres (S) à l'instant t
 X quantité de métal libéré (mmol.g⁻¹ transformable en mg.g⁻¹) au temps t
 t temps (h)
 k constante cinétique (kg.mmol.h⁻¹ transformable en kg.mg⁻¹.h⁻¹)
 X_m quantité maximale de sites du sol impliqués dans la libération, elle permet d'obtenir la quantité maximale de métal libérable (X'm) connaissant le nombre de sites mis en jeu par cation métallique (mmol.g⁻¹ transformable en mg.g⁻¹). On a dans ce cas : X'm = X_m / 2

Ce modèle permet d'obtenir à partir de tous les points expérimentaux, la constante cinétique (k) et la quantité maximale de métal libéré (X'm), à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'équation linéarisée.

2) Etudes en réacteurs continus sur colonne de sol.

(a) Confection des colonnes

Les colonnes de sol sont préparées dans des tubes en acier inoxydable de 2,6 cm de diamètre interne et de longueur interne 20,2 cm. Un premier filtre de 0,7 µm est placé sur une rondelle perforée, suit un filtre de 0,45 µm, le sol (un horizon ou deux horizons différents d'un même sol) nécessaire à remplir la colonne, enfin deux nouveaux filtres de 0,7 et 0,45 µm.

Les colonnes sont remplies entièrement avec l'horizon afin que l'eau percole toujours à travers la même hauteur de sol. Avec cette méthode, les masses de sol contenues dans chaque colonne sont différentes. Les différentes masses utilisées sont présentées dans le Tableau VIII.

Les colonnes contenant une superposition de 2 horizons différents (A et S) sont remplies de manière à obtenir une épaisseur proportionnelle à celle rencontrée sur site lors du prélèvement.

Tableau VIII : Quantités de sol (g) placées dans les différentes colonnes

Horizons étudiés	D A	D S	D A + D S	C A	C S	C A + C S
Masse horizon (g)	84,10	107,32	DA : 25,18 DS : 72,47	62,01	107,12	DA : 11,89 DS : 80,78
Masse totale dans la colonne (g)	84,10	107,32	97,65	62,01	107,12	92,67

La colonne est remplie de manière à ne pas tasser la terre afin de ne pas trop s'éloigner de la réalité et surtout limiter le risque de colmatage de la colonne. Elle est orientée verticalement et l'écoulement se fait de bas en haut. La solution percolée est recueillie à intervalle de temps

régulier, grâce à un collecteur automatique de fractions. La colonne est alimentée avec une pompe péristaltique ISMATEC modèle MS Reglo (débit fixe). Le débit choisi pour les colonnes est d'environ 40 mL.h^{-1} (fixe pour toute la manipulation) (MARIN, 2001).

(b) Solutions percolées

Toutes les solutions qui percolent à travers la colonne ont un pH fixé ($\text{pH} = 3,5 \pm 0,1$) avec HNO_3 concentré (68 %). Cette valeur de pH a été choisie afin de s'assurer de l'introduction d'Al sous sa forme Al^{3+} sur la colonne (Vérification avec le logiciel MINEQL + Version 4.07 - Figure 15).

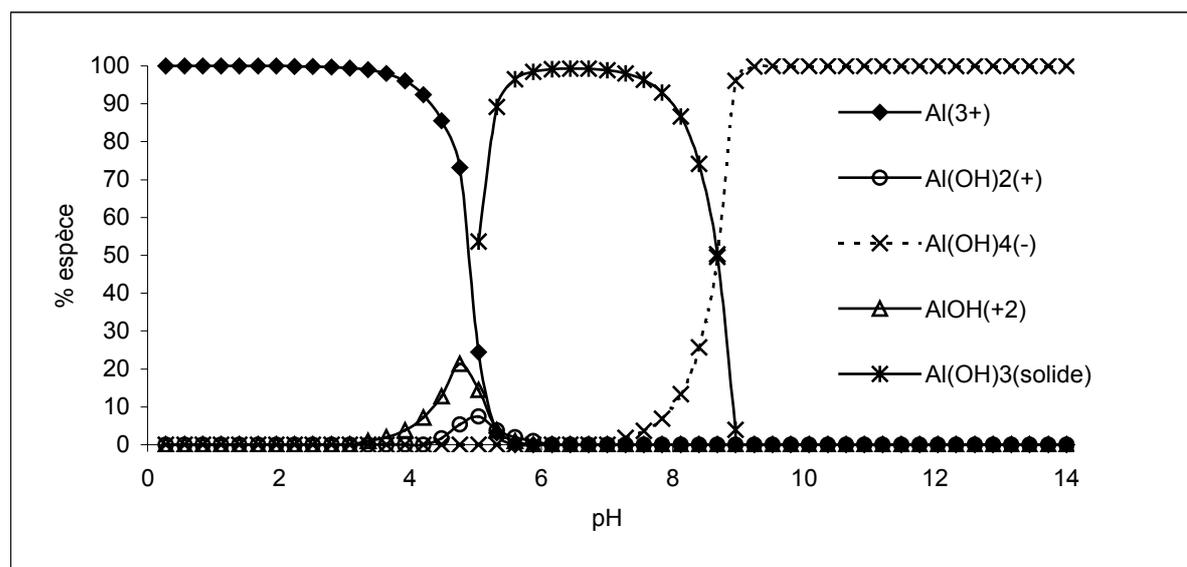


Figure 15 : Répartition des différentes espèces d'Al (10 mg.L^{-1}) en fonction du pH.

L'aluminium peut se trouver dans le sol à des pH proches de cette valeur : BOUDOT *et al.* (1996) ont démontré l'existence de formes polymères et/ou colloïdales dans divers sols et ruisseaux acides aux pH voisins de 3,3 - 4. De plus, les pH des sols étudiés ne sont pas très éloignés de cette valeur.

Dans un premier temps, cette **solution aqueuse** à $\text{pH} = 3,5$ est percolée à un débit réglé à 40 mL.h^{-1} à travers la colonne afin d'obtenir un équilibre de libération des différents éléments et d'observer leur libération par action d'une eau acidifiée.

Dans un second temps, une **solution d'Al à 10 mg.L^{-1}** (préparée avec $\text{AlN}_3\text{O}_9, 9 \text{ H}_2\text{O}$, FLUKA) est envoyée.

Lorsqu'un équilibre est atteint, la **solution d'EUP** est remise à percoler afin de rincer la colonne et d'observer une libération éventuelle d'Al par lessivage du sol.

Enfin, une troisième solution de **NaCl à 1 g.L^{-1}** (FLUKA) percole suivie d'un rinçage avec de l'EUP.

(c) Echantillonnage et traitement des solutions

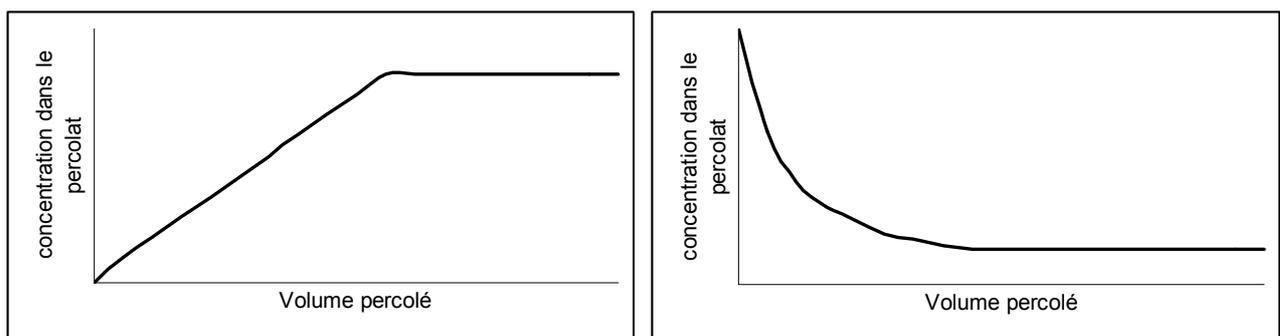
Les différentes solutions ont donc percolées successivement sur le sol à un débit constant de 40 mL.h^{-1} . Les échantillons sont collectés automatiquement à la sortie de la colonne et seront appelés « **solutions de sols** ». Les dosages réalisés sur les solutions percolées sont les mêmes que pour les cinétiques de relargage de l'aluminium en réacteurs discontinus.

(d) Exploitation des courbes

A partir des expériences réalisées en colonne, il est possible de déterminer les quantités des différents éléments (cations, COD) relargués ou retenus, en connaissant la masse de sol utilisée et le volume percolé. Les Figures 16 présentent l'allure des courbes de libération d'un élément dosé dans le percolat en sortie de colonne. Afin de mesurer les quantités libérées, il suffit de réaliser une intégration en mesurant l'aire comprise entre la courbe et l'axe des abscisses.

La quantité libérée après xL de percolation de solution est notée $Q_{\text{libérée } xL}$, la quantité libérée en continu, une fois l'équilibre atteint est notée $Q_{\text{libérée équilibre}}$ et est présentée en fonction du volume qui a percolé sur la colonne. La quantité totale libérable par la colonne est donc :

$$Q_{\text{Totale}} = Q_{\text{libérée } xL} + Q_{\text{libérée équilibre}}$$



Figures 16 : Allure des courbes de libération d'un élément en réacteur continu.

La Figure 17 présente l'allure des courbes de percée d'un soluté (aluminium) à travers un milieu solide poreux et réactif (sol) vis à vis du soluté.

La concentration envoyée sur la colonne est représentée en trait plein. Si une partie du composé est retenue sur le solide la quantité fixée est mesurée par intégration de la zone ① comprise entre la courbe avec des points et la droite présentant la concentration en soluté envoyée en entrée. Par contre, le soluté peut ne pas être retenu par le sol et libéré naturellement. La quantité libérée en plus de celle introduite est alors mesurée par intégration de la partie ② comprise entre la courbe représentée en traits discontinus et la droite indiquant la concentration en soluté envoyée en entrée.

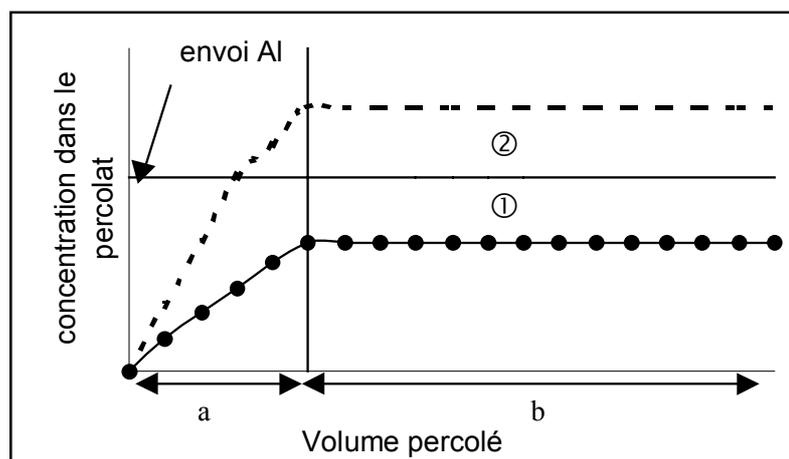


Figure 17 : Représentation théorique des concentrations en soluté (Al) mesurées dans le percolat d'une colonne en fonction du volume percolé. Le soluté est envoyée à la concentration marquée en trait plein. La zone ① représente le cas où le soluté est adsorbé sur le sol, la zone ② est mesurée s'il n'est pas retenu et que le sol libère naturellement le soluté..

On notera $Q_{\text{fixée}}$ = quantité de soluté fixée avant l'obtention d'un équilibre (zone a),
 et $Q_{\text{fixée équilibre}}$ = quantité de soluté fixée une fois l'équilibre atteint (zone b), cette valeur est une fonction du volume percolé noté V.

De plus, la même opération peut être réalisée sur la courbe en trait discontinu, dans ce cas, la mesure est réalisée sur les quantités de soluté libéré en plus de la concentration envoyée en entrée ($Q_{\text{libérée}}$ et $Q_{\text{libérée équilibre}}$).

La quantité totale libérable ou assimilable par le solide contenu dans la colonne est donc :

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{pour le solide retenant le soluté} & \quad Q_{\text{Totale fixée}} = Q_{\text{fixée}} + Q_{\text{fixée équilibre}} \\ \rightarrow \text{pour le solide ne retenant pas le soluté} & \quad Q_{\text{Totale libérée}} = Q_{\text{libérée}} + Q_{\text{libérée équilibre}} \end{aligned}$$

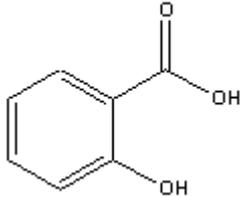
C. Etude de complexation Al-molécules organiques en réacteurs discontinus.

Différentes solutions avec des molécules complexantes ont été testées afin de comprendre dans quelles proportions il existe une réorganisation des complexes labiles et non labiles de l'aluminium pendant le fractionnement sur résines.

1) Etude de la complexation de Al avec l'acide salicylique.

Une solution de 2 mg.L^{-1} de nitrate d'Al nonahydraté a été agitée pendant 1 nuit (19 heures) avec de l'acide salicylique (principales caractéristiques regroupées dans le Tableau X) dans différentes proportions (0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6 = nombre de moles d'acide salicylique par rapport aux moles d'Al). Après contact, les échantillons ont été traités sur les deux résines afin de mesurer la complexation Al-acide salicylique.

Tableau X : Caractéristiques de l'acide salicylique (MERCK INDEX, 1960).

Formule développée	
Formule brute	C ₇ H ₆ O ₃
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	138,12
Solubilité	1 g dans 460 mL d'eau
pKa	Fonction carboxylique : 2,97 Fonction hydroxyle : 13,4

2) Etude de la complexation de l'aluminium avec les Acides Humiques (AH) commerciaux.

Les Acides Humiques (AH) ont été préparés par purification de substances humiques commerciales (Humic acid, sodium salt, Aldrich-Chemie, H16752) selon la méthode d'extraction de SCHNITZER et KHAN (1972) présentée dans la Figure 18.

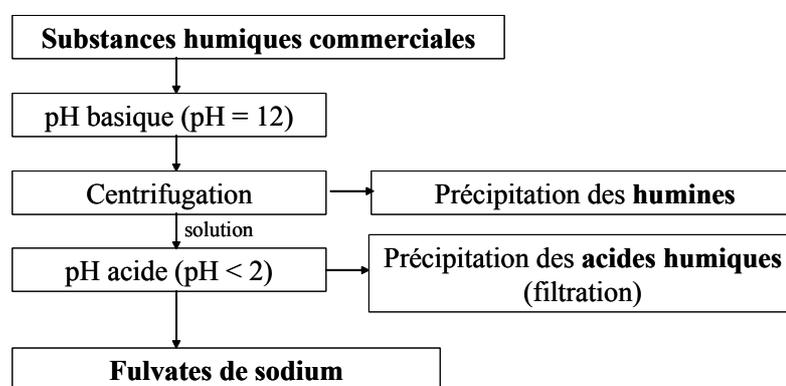


Figure 18 : Extraction des acides humiques et des acides fulviques (d'après SCHNITZER et KHAN, 1972).

Bien que ces substances soient différentes de celles extraites dans les sols, elles présentent l'avantage d'être rapidement disponibles et fréquemment utilisées en recherche. Elles peuvent donc être une bonne référence de comparaison.

L'agitation des substances humiques commerciales avec NaOH (pH = 12) suivi d'une centrifugation 30 minutes à 3500 rpm et d'une filtration sur 0,45 µm permet de séparer les humines. Les acides humiques sont isolés par acidification (agitation avec HCl ; pH = 2), centrifugation et filtration sur 0,45 µm. Les fractions opérationnellement définies représentent les AH pour la fraction qui a précipité et dans le filtrat les fulvates de sodium. Les AH ont été lavés à l'EUP pour éliminer les ions chlorures, puis séchés. Les fulvates de sodium sont contenus dans la solution après élimination des humines et des acides humiques par précipitation.

La **solution mère d'AH** a été préparée en agitant 20 g d'AH dans 1 L d'EUP pendant 19 heures. La solution a alors été centrifugée 30 minutes à 3500 rpm et filtrée sur 0,45 μm . Cette solution présente une teneur en Carbone Organique Dissous (COD) de 767 mg.L^{-1} .

Les échantillons ont été préparés par dilution de la solution mère d'AH dans une solution d'Al (nitrate d'aluminium (1g.L^{-1}) avec HNO_3 0,5 M, Merck) à 2 mg.L^{-1} , un blanc a été réalisé sans addition d'Al mais avec un pH fixé à 3,0 (HNO_3 concentré, 68 %, PROLABO, RECTAPUR). Les dilutions ont été choisies afin de présenter un COD proche de ceux testés avec l'acide salicylique et des solutions de sol testées, des valeurs plus importantes en matière organique ont également été testées afin de quantifier l'impact de forte concentration sur le fractionnement de l'aluminium.

Une fois le mélange réalisé, les solutions ont été filtrées sur 0,45 μm . Puis le COD et le pH ont été vérifiés. Toutes les solutions présentent un pH = 3,0. L'aluminium mesuré dans les solutions d'AH sans ajout d'Al a été soustrait aux valeurs mesurées dans les échantillons en présence de la solution d'aluminium à 2 mg.L^{-1} (blanc).

3) Optimisation de l'utilisation des résines

Les expériences en réacteurs discontinus ont été réalisées dans des flacons de 1 L remplis avec 15 g de sol et 300 mL de solution aqueuse. Après agitation (table oscillante 250 rpm), chaque échantillon est centrifugé 20 minutes à 5000 rpm, filtré sur 0,45 μm (filtre en nitrate de cellulose) et analysé rapidement.

III. TECHNIQUES DE DOSAGE

A. Dosage de l'aluminium total et des autres cations libérés.

1) Principe

Le dosage est effectué par Spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme (SAAF), à l'aide d'un appareil Varian Spectra AA-600. Cette technique de dosage repose sur l'atomisation de l'élément à doser (absorption par ce dernier d'une quantité définie d'énergie apportée par la flamme) et l'absorption ultérieure par cet élément d'un rayonnement monochromatique d'une longueur d'onde qui lui est caractéristique. L'appareil mesure la différence d'intensité entre les rayonnements incidents et transmis. L'application de la loi de Beer-Lambert intégrant cette différence permet d'accéder à la concentration du composé.

La flamme la plus employée est la flamme air-acétylène (2300°C), elle procure une bonne atomisation pour plus de 20 éléments, cependant le dosage de l'aluminium nécessite une flamme protoxyde d'azote-acétylène ($\text{N}_2\text{O-C}_2\text{H}_2$), dont la température avoisine les 2950°C .

En absorption atomique, on peut rencontrer deux types d'interférences, les interférences spectrales et les interférences chimiques. Les interférences spectrales sont dues à la diffusion des particules formées dans la flamme, ou à l'absorption par des espèces moléculaires présentes dans la flamme. Les interférences chimiques dues à la formation de composés stables entre l'élément à doser et un autre élément peuvent être minimisées par un choix judicieux des conditions opératoires.

En effet, l'ajout d'une solution de lanthane à 10 g.L^{-1} permet de pallier aux interférences dues aux effets de matrice (PINTA, 1979). Par exemple, l'interaction dépressive de l'aluminium et du fer sur l'absorbance relative du magnésium est considérablement réduite, voire même pratiquement supprimée par la présence d'un sel de lanthane.

Le dosage du sodium et du potassium est réalisé en spectrométrie d'émission atomique à flamme. Cette technique est très similaire à l'absorption mais cette fois-ci, la méthode est basée sur la mesure de l'intensité de l'émission de photons par des atomes ou molécules placés dans la flamme.

2) Mode opératoire.

La gamme étalon (5 concentrations) est mesurée pour chaque série d'échantillon (10). Lors des études en réacteurs continus et discontinus, de l'EUP a été utilisée pour la gamme étalon tandis que lors des extractions sélectives, différents réactifs chimiques ont été utilisés pour extraire l'aluminium, la gamme étalon est alors préparée à chaque fois avec le réactif chimique utilisé afin de réaliser l'étalonnage avec la même matrice que les extraits de sol.

Les produits ajoutés dans les échantillons tels que le lanthane (PINTA, 1979) ou encore l'acide (HNO_3 , 68 %), sont également utilisés pour traiter les solutions étalons.

B. Techniques de dosage de l'aluminium monomère

Afin de choisir la technique de dosage la plus appropriée au dosage de l'aluminium libre dans nos conditions de travail, différents essais ont été réalisés sur deux méthodes spectrophotométriques : la technique utilisant comme réactif le Chromazurol S, noté CAS, et celle utilisant le Violet de Pyrocatechol, noté PCV.

1) Méthode au Chromazurol S (CAS)

(a) Principe.

La méthode utilisée est la méthode spectrophotométrique au chromazurol S (PALKANS, 1965). Cette méthode est basée sur la formation d'un complexe coloré entre la molécule de chromazurol S et l'ion aluminium. Le dosage se fait à $\lambda = 567,5 \text{ nm}$ longueur d'onde maximale d'absorption du complexe, en milieu tamponné à $\text{pH} = 4,6$ à l'aide d'un tampon acétate-acide acétique. La molécule de CAS (3"-sulfo-2",6"-dichloro-3.3'-diméthyl-4-hydroxy fuchson-5,5'-dicarboxylic acid) est présentée dans la Figure 19.

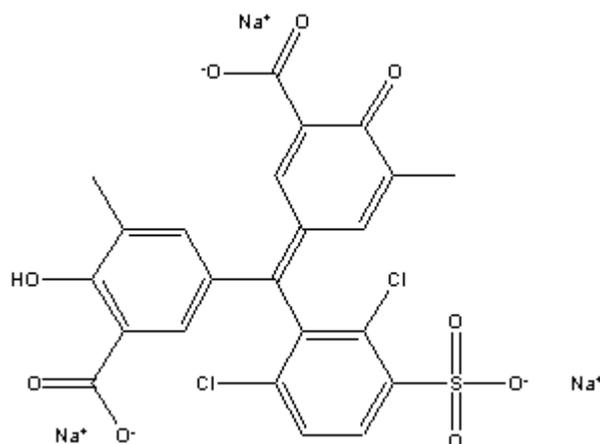


Figure 19 : Molécule de CAS

Lors du dosage des ions aluminiums, certains ions peuvent interférer, tels que Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , etc... Au cours de cette étude, les ions Fe^{3+} sont ceux qui interfèrent le plus avec les ions aluminium. On limite ces interférences, en réduisant les ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} , à l'aide d'une solution d'acide ascorbique.

(b) Solutions utilisées.

- Solution étalon (MERCK) à 1 g.L^{-1} en aluminium.
- Solution fille à 5 mg.L^{-1} préparée à partir de la solution étalon.
- Solution tampon (acétate-acide acétique), $\text{pH} = 4,6$ à $0,1 \text{ M}$. Cette solution est préparée à partir d'acétate de sodium pur anhydre (MERCK, produit pour analyse) et d'acide acétique à 100% (PROLABO, NORMAPUR).
- Solution de chromazurol S (RAL réactifs, Rhône Poulenc Santé) à $1,65 \text{ g.L}^{-1}$.
- Solution d'acide ascorbique (PROLABO, NORMAPUR) à 1,5 %.

(c) Droite d'étalonnage des ions aluminium dans l'eau ultra-pure

Une gamme étalon est préparée selon le Tableau XI. Les solution d'acide ascorbique et de chromazurol S sont préparées quotidiennement.

Tableau XI: Protocole expérimental de la droite d'étalonnage de dosage de l'aluminium libre par le CAS

$[\text{Al}^{3+}]_{\text{final}} (\text{mg.L}^{-1})$	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,8	0,9	1
Volume de Solution Al^{3+} (5 mg.L^{-1}) (mL)	0	0,5	1	2	3	5	7	8	9	10
Tampon acétique (mL)						20				
Acide ascorbique (mL)						1				
Chromazurol S (mL)						2				
EUP (mL)	QSP les fioles jaugées de 50 mL avec EUP									

L'absorbance à $\lambda = 567,5 \text{ nm}$ est lue 15 minutes plus tard sur un spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU UV 160 A, avec des cuves en verre de 1 cm de trajet optique. La droite d'étalonnage obtenue est présentée Figure 20.

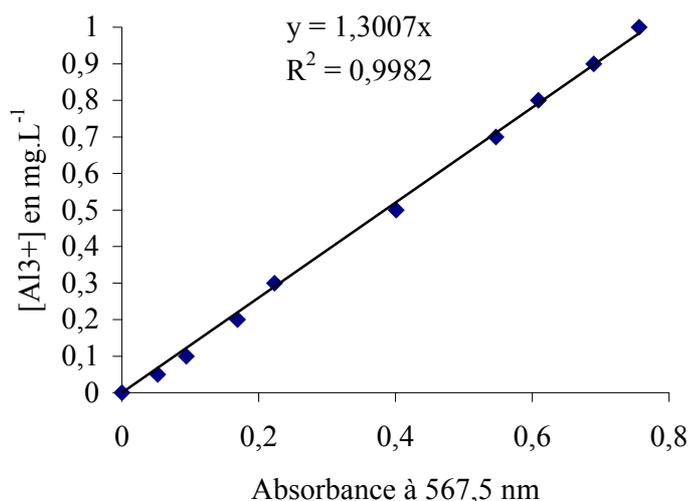


Figure 20 : Droite d'étalonnage de l'aluminium monomère dosé selon la méthode au chromazurol S

Cette droite d'étalonnage est reproductible (vérification sur 3 réplifications et différents manipulateurs).

(d) Dosage des échantillons.

Chaque filtrat d'échantillon est préparé dans les mêmes conditions opératoires que les étalons. Le volume de filtrat d'échantillon utilisé est en général de 25 ml. Il faut alors tenir compte de la dilution induite par le volume total de la solution lors de la mesure. Les solutions de sol, filtrées sur 0,45 μm , sont conservées à 4 °C à l'abri de la lumière ; elles sont traitées dans les heures qui suivent.

2) Méthode au Violet de pyrocatechol (PCV)

(a) Principe

Le dosage de l'aluminium libre s'effectue grâce à la formation d'un complexe coloré entre l'ion et la molécule de Violet de Pyrocatechol (3,3',4 - trihydroxofuxone - 2'' - sulfonic acid) à pH compris entre 6,0 et 6,2. La formule développée de la molécule de PCV est présentée Figure 21.

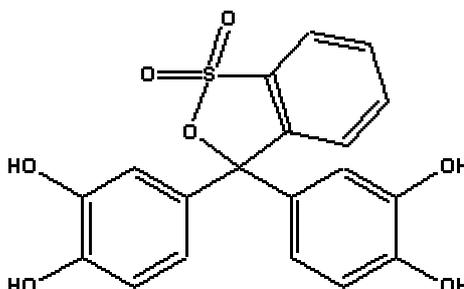


Figure 21 : Molécule de PCV

La mesure est réalisée en spectrophotométrie, à la longueur d'onde d'absorption maximale du complexe c'est-à-dire 581 nm.

Les interférences dues aux ions Fe^{3+} sont minimisées par l'ajout d'une solution de phénanthroline et d'hydroxylamine (WILSON et SERGEANT, 1963 ; DOUGAN et WILSON, 1974).

(b) Solutions employées

- Solution étalon (MERCK) à 1g.L^{-1} en nitrate d'aluminium.
- Solution fille à 5mg.L^{-1} préparée à partir de la solution mère.
- Solution tampon d'hexamine. 100 mL de cette solution sont préparés avec 30 g d'hexamine et 1,38 mL de NH_3 à 28 %.
- Solution d'acide chlorhydrique à 5 N. L'ajout de cet acide permet d'obtenir le pH optimum nécessaire au dosage des ions aluminium, la quantité d'acide chlorhydrique à ajouter au tampon hexamine est légèrement variable d'une solution à l'autre, elle est donc remesurée avant chaque série de manipulation.
- Solution de Violet de Pyrocatechol à $0,375\text{g.L}^{-1}$.
- Solution de 1-10 phénanthroline (0,1 g) et hydroxylamine (10 g), dans une fiole de 100 mL.

(c) Ordre d'introduction des réactifs

Il est indispensable d'introduire les réactifs selon l'ordre suivant :

- Echantillon à analyser,
 - Solution d'orthophénanthroline,
 - PCV,
 - Tampon + HCl à pH = 6,2,
 - EUP.
- En effet, une introduction dans un autre ordre fausse les mesures.

(d) Etalonnage

Le Tableau XII présente la gamme étalon utilisée et le protocole expérimental suivi pour doser les ions aluminium dans l'EUP.

Tableau XII : Protocole expérimental de la droite d'étalonnage de dosage de l'aluminium libre par le PCV.

$[Al^{3+}]_{\text{final}} (\text{mg.L}^{-1})$	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,4
Volume de Solution Al^{3+} (5mg.L^{-1}) (mL)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4
Phénanthroline (mL)	1							
PCV (mL)	2							
Tampon (mL)	10							
HCl 5N (mL)	à déterminer avant chaque série de manipulations							
EUP (mL)	QSP les fioles jaugées de 50 mL avec EUP							

Les réactifs sont ajoutés dans l'ordre présenté précédemment et mélangés ensemble lors de chaque addition. L'absorbance à $\lambda = 581$ nm est lue après 60 minutes sur un spectrophotomètre UV - Visible SHIMADZU UV 160 A, avec des cuves en verre de 1 cm de trajet optique. La droite d'étalonnage obtenue est présentée Figure 22.

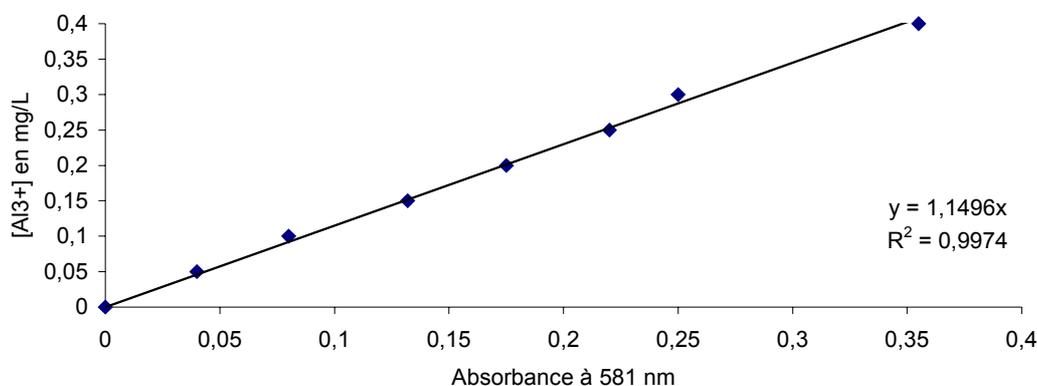


Figure 22: Droite d'étalonnage de l'aluminium libre dosé selon la méthode du PCV.

Cette droite d'étalonnage est reproductible (vérification sur 3 réplifications et différents manipulateurs).

3) Comparaison des deux méthodes : influence de la matière organique du sol

Trois types de solutions de sol sont préparées en prenant 25 g de sol pour 500 mL d'eau UP dans des flacons de 1000 mL.

Les horizons étudiés sont choisis à cause de leur teneur très différente en matière organique. Il s'agit de sols de Douglas âgés d'une trentaine d'années des horizons A, Bph et S. Ils proviennent d'une même coupe sur un sol planté de Douglas d'une trentaine d'années. Les solutions sont maintenues sous agitation sur une table oscillante jusqu'à obtention de l'équilibre. Les échantillons sont alors centrifugés 30 minutes à 3500 rpm puis filtrés sur 0,45 μm .

Les échantillons recueillis sont alors divisés en 4 fractions. Une est laissée intacte, pour les autres, des ajouts croissants d'une solution d'aluminium monomère à 200 mg.L^{-1} sont apportés (dilution apportée négligeable). Nous avons voulu étudier ici l'effet de la quantité de matière organique issue du sol. Pour chaque mesure, un dosage de l'aluminium total a également été réalisé en absorption atomique à flamme afin de vérifier, par une méthode de dosage directe et totale, si les ajouts effectués sont retrouvés.

Des résultats comparables sont obtenus pour le CAS et le PCV. Le CAS sera utilisé dans les analyses pour doser l'Al total monomère car le pH du tampon (4,6) est plus proche du pH des solutions de sol.

C. Evaluation de la matière organique dissoute

La matière organique libérée au cours des différents essais n'a pas été caractérisée, mais évaluée selon deux méthodes :

- la spectrophotométrie UV à 254 nm.
- le dosage du Carbone Organique Dissous (COD).

1) Estimation par spectrophotométrie UV

La teneur en matière organique est estimée par l'absorbance à 254 nm. Cette longueur d'onde usuellement choisie pour le dosage des substances humiques (acides fulviques et humiques), représente la longueur d'onde d'absorption des systèmes conjugués (noyaux aromatiques). Les mesures sont faites à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU 160 A, dans des cuves en quartz de trajet optique de 1 cm.

Afin de respecter la loi de Beer-Lambert, la densité optique ne doit pas dépasser 1, il est alors nécessaire de diluer les échantillons avant de mesurer leur absorbance à 254 nm (dilution d'un facteur 10).

2) Dosage du COD.

Celui-ci est fait à l'aide d'un analyseur de carbone organique total PHOENIX 8000, utilisant un système d'oxydation chimique par voie humide. L'échantillon est simultanément exposé aux ions persulfate et aux radiations UV.

Le CO₂ produit est balayé par un courant de gaz (azote) vers le détecteur à infrarouge non dispersif (IRND) qui en mesure les niveaux. Le signal de sortie du détecteur est linéarisé, intégré et comparé aux données de calibrage stockées. La concentration en carbone de l'échantillon est aussi calculée et exprimée en carbone organique total (ppm.C)

3) Corrélation entre ces deux méthodes.

Lors de séries d'expériences, notamment en réacteurs continus, l'évaluation de la teneur en MOD par mesure de l'absorbance UV permet de suivre de plus nombreux points. Aussi, à chaque fois, une corrélation est réalisée entre ces deux paramètres. La Figure 23 présente la corrélation entre l'absorbance à 254 nm et le COD pour les horizons A des sols de châtaignier et Douglas âgés de 30 ans.

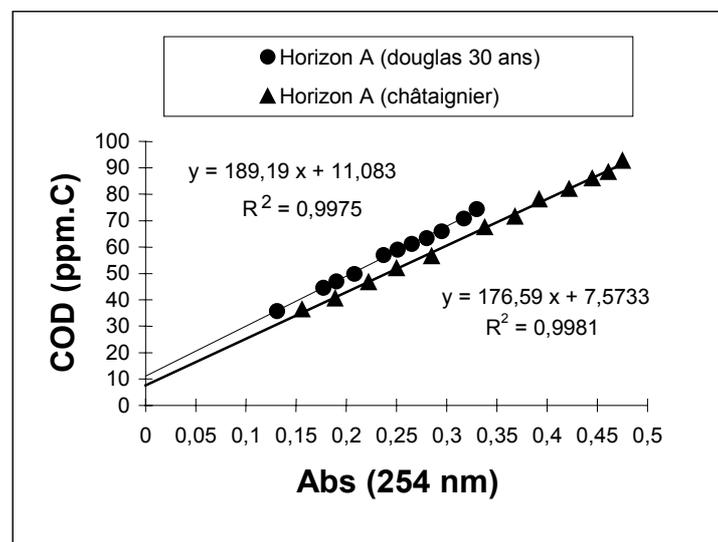


Figure 23 : Corrélation entre l'absorbance à 254 nm et le COD (ppm C) pour 2 sols

Pour chaque sol, la corrélation est différente car la matière organique n'est pas de même nature. Ces deux droites montrent que l'estimation du COD libéré par spectrophotométrie UV à 254 nm donne des résultats bien représentatifs de la quantité de MO présente dans les solutions de sols.

D. Autres dosages.

1) pH

Les valeurs de pH des solutions de sol ont été directement mesurées à l'aide d'une électrode pH combinée connectée à un pH-mètre Roucaire.

2) Dosage des anions

L'adsorption d'ions négatifs par une surface électronégative, telle une surface argileuse peut être considérée comme infime (MOREL, 1996). En revanche, l'adsorption d'anions est effective au niveau des surfaces électropositives. Les ions SiO_4^{2-} , PO_4^{3-} et SO_4^{2-} peuvent s'adsorber spécifiquement sur les sols avec une intensité variable ($\text{SiO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-}$). Les ions NO_3^- et Cl^- ne forment aucun lien de covalence avec les surfaces d'hydroxydes et ne sont adsorbés qu'en quantités infimes. Il apparaît que les anions peuvent jouer un rôle important dans les éléments libérés et par conséquent la connaissance de leurs concentrations peut permettre d'expliquer les relargages des différents éléments.

Ce dosage est réalisé par chromatographie ionique sur les filtrats des échantillons obtenus lors des études en réacteurs discontinus. Les anions dosés sont les ions rencontrés généralement dans les solutions de sols Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et PO_4^{3-} . Le mécanisme principal qui conduit à la séparation des composés à analyser est l'échange d'ions. La colonne utilisée est de type DIONEX DX 100, la résine est composée de particules de polystyrènes divinylbenzène fonctionnalisées par des groupements aminés, déposées sur des microbilles poreuses de latex.

IV. DETERMINATION DES CONDITIONS

D'UTILISATION DES RESINES IR 120 ET XAD 2 POUR LE FRACTIONNEMENT DE L'ALUMINIUM DANS DES SOLUTIONS DE SOL

A. Introduction

La connaissance des fractions d'aluminium plus ou moins réactives selon leur complexation avec différents ligands (MO, ligands inorganiques) permet d'estimer les fractions les plus mobiles d'Al et par conséquent celles qui sont le plus dangereuses pour la faune et la flore. Le fractionnement est différent des analyses de spéciation car il permet de distinguer des groupes d'espèces en utilisant une procédure de séparation définie (TEMPLETON *et al.*, 2000).

L'Al contenu dans les solutions de sol a été fractionné selon deux méthodes utilisant deux résines différentes : Amberlite IR 120 et XAD 2.

Les complexes monomères Al-MO et les espèces cationiques monomères d'Al (supposés représenter l'Al libre, les complexes monomères d'Al avec les ions sulfate, fluorure et les hydroxydes) ont été séparés en réacteurs discontinus en utilisant deux types de résines (IR 120 ou XAD 2). Malheureusement, les textes rapportant les méthodes de fractionnement de l'Al ne sont pas suffisamment précis dans leur description des différentes étapes de fractionnement. C'est pourquoi l'utilisation de réacteurs discontinus à nécessité différents tests afin d'optimiser

les méthodes de séparation des différentes fraction d'Al avant application sur des solutions de sol.

B. Utilisation de la résine Amberlite IR 120 :

Les différentes fractions d'Al ont été estimées selon la méthode d'échange cationique développée par DRISCOLL (1984), cependant, les expériences ont été réalisés en réacteurs continus en utilisant la méthode de dosage colorimétrique au CAS (PALKANS, 1965). La quantité des formes cationiques d'Al est estimée par différence entre l'Al total monomère et la quantité d'Al restant en solution après contact avec la résine IR 120 (mesurée avec le CAS).

Le fractionnement de solutions mis au point par DRISCOLL (1984) permet de mettre en évidence la labilité des complexes d'Al par contact avec la résine cationique IR 120 (Figure 24).

	Aluminium total, par "digestion acide"		
	<i>Al(1)</i>		
Fraction	Aluminium monomère total, sans "digestion acide"		Aluminium soluble en conditions acides <i>Al(3) = Al(1) - Al(2)</i>
	<i>Al(2)</i>		
	Aluminium monomère non labile (non retenu sur IR 120) <i>Al(2.1)</i>	Aluminium monomère labile (retenu sur IR 120) <i>Al(2.2)</i>	
Composition de la fraction	Complexes aluino-organique monomères	Aluminium libre et complexes inorganiques	Polymères d'aluminium et complexes organiques forts

Figure 24 : Représentation schématique de la procédure de fractionnement de l'aluminium selon DRISCOLL (1984).

Trois mesures d'aluminium sont ainsi réalisées :

→ **Aluminium total *Al(1)*** : Les solutions de sols sont analysées directement par SAAF après acidification à pH = 2 avec du HNO₃ concentré (68 %).

→ **Aluminium total monomère *Al(2)*** : Les solutions ont été analysées par la méthodes colorimétrique au CAS.

→ **Formes réactives d'aluminium *Al(2.2)*** : fractionnement par contact avec une résine cationique (IR 120).

1) Caractéristiques et conditionnement

L'Amberlite IR 120 est une résine d'échange cationique (fonction acide fort sulfonique) forte qui est supposée permettre la séparation entre les espèces réactives cationiques d'Al (fixées sur la résine IR 120) et les complexes d'Al anioniques ou neutres. La résine a été conditionnée en déplaçant les ions H⁺ échangeables par des ion Na⁺ selon DRISCOLL (1984) afin de ne pas modifier le pH (et donc la spéciation de Al) lors du contact de la solution avec la résine.

2) Capacité d'échange

La capacité d'échange annoncée dans la notice d'utilisation de la résine est de $1,95 \text{ méq.mL}^{-1}$. Cette valeur a été vérifiée afin d'estimer le volume de résine nécessaire à la fixation des espèces cationiques réactives d'Al. Ainsi, 1 mL de IR 120 est agité en présence de 100 mL de nitrate d'aluminium nonahydraté à des concentration variant entre 150 et 200 mg.L^{-1} pendant 19 heure (temps supérieur à l'obtention de l'équilibre). La capacité d'échange calculée de l'IR 120 pour Al^{3+} est de $1,67 \text{ méq}$ pour 1 mL de IR 120 conditionnée sous sa forme Na (pH = 3,5) (la capacité d'échange de l'IR 120 conditionnée sous forme H^+ est de $1,71 \text{ méq}$ pour 1 mL de résine).

En mesurant les différents cations libérés dans une solution de sol à 50 g.L^{-1} de Douglas horizon A (représentant l'horizon de sol libérant les plus grandes quantités des différents ions), une concentration de $0,081 \text{ méq.100 mL}^{-1}$ a été évaluée (100 mL représente le volume de solution utilisée durant l'étape de fractionnement sur résine). Par conséquent, pour les expériences suivantes, l'utilisation d'un volume de résine variant entre 1 et 5 mL pour 100 mL de solution doit être suffisant.

3) Cinétiques d'échange

Dans un premier temps, afin de mesurer le temps de contact nécessaire pour obtenir une fixation complète de l'Al libre sur la résine, une étude cinétique a été réalisée : 2 mL de résine sont agités en présence de 100 mL d'une solution de nitrate d'Al nonahydraté à 10 mg.L^{-1} (Fluka Chemika, pureté > 99 %), les résultats sont présentés dans la Figure 25. Dans les conditions expérimentales choisies, un temps de contact de 45 minutes est nécessaire pour obtenir la fixation complète de Al^{3+} sur la résine IR 120.

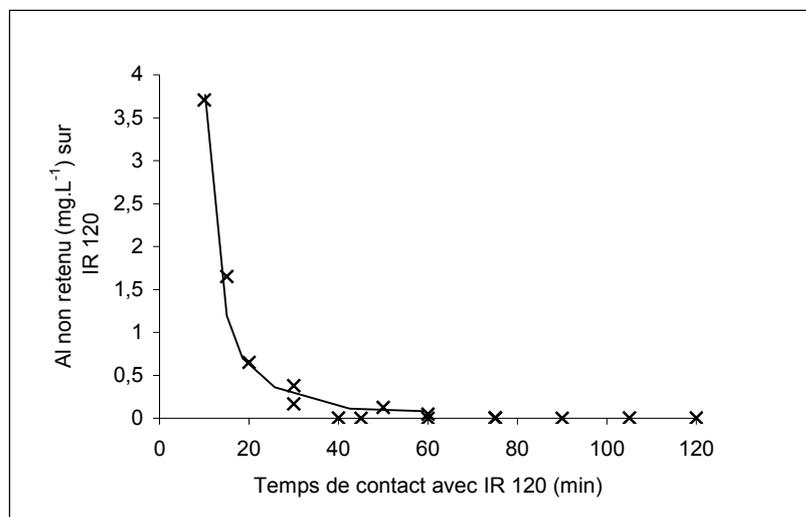


Figure 25: Cinétique de fixation d'une solution d'Al (10 mg.L^{-1}) sur IR 120 (2 mL)

Dans un second temps, le fractionnement d'une solution de sol de (50 g.L^{-1}) d'un horizon de Douglas A (Plantation âgée de 60 ans présentant des caractéristiques intermédiaires entre les sols de Douglas jeunes et le châtaignier) a également été réalisé afin d'estimer l'évolution de la rétention d'Al en fonction du temps de contact dans une solution de sol présentant de fortes teneurs en MO dissoute ($\text{COD} \# 67 \text{ mg.L}^{-1}$) (Figure 26). La solution de sol (100 mL) a été agitée en présence de 1, 2 ou 5 mL de IR 120 afin d'observer l'influence du volume de résine sur la rétention d'Al. Après contact avec la résine IR 120, l'absorbance UV à 254 nm a été mesurée et aucune variation significative n'a été observée. La résine IR 120 ne retient pas la matière

organique en solution ce qui est en accord avec les résultats de DRISCOLL (1984). L'Al en solution est dosé au CAS (Al (2.1)), Al(2.2) retenu sur IR 120 est déduit par différence.

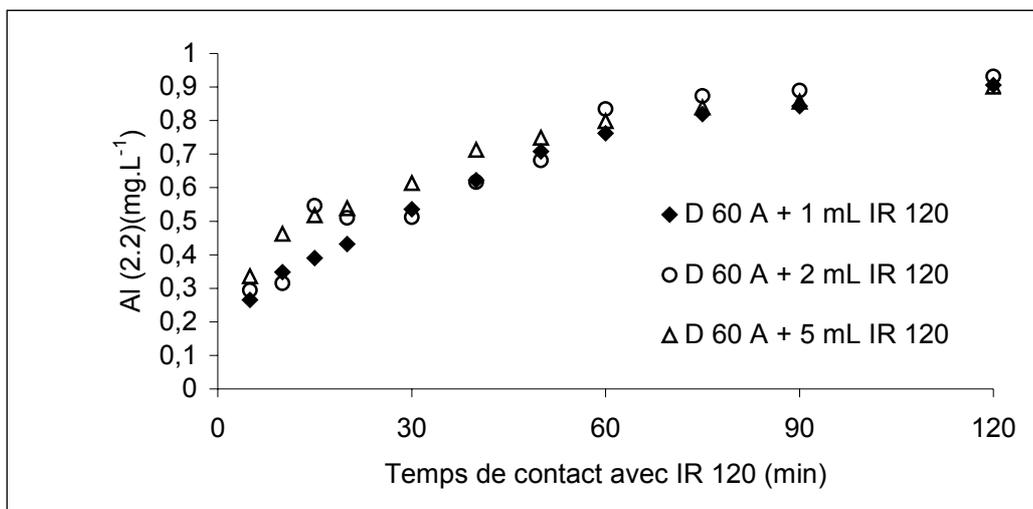


Figure 26 : Evolution de la concentration en Al(2.2) en fonction du temps de contact avec différentes quantités de résine IR 120 pour une solution de sol de Douglas âgés, horizon A (D 60 A).

En comparant les deux expériences, il apparaît que pour une solution ne contenant que de l'Al libre, tous les ions sont fixés après un temps de contact de 45 minutes. De plus, le fractionnement d'une solution de sol montre que les trois volumes de résine testés donnent des résultats similaires. Après 60 minutes de contact, un équilibre est atteint en dépit d'une légère diminution due à la décomplexation de différents complexes Al-MO. Il est possible que l'utilisation de réacteurs discontinus permette de minimiser la décomplexation Al-MO grâce à la mise en place d'un état d'équilibre.

Dans les expériences suivantes, un temps de contact de 60 minutes de 100 mL de solution de sol en présence de 2 mL de IR 120 sera utilisé.

C. Utilisation de la résine Amberlite XAD 2

Une résine non-ionique, l'Amberlite XAD 2 a été testée pour séparer les complexes stables hydrophobes d'aluminium (c'est à dire les complexes Al-MO retenus sur la résine XAD 2) avec la MO des complexes cationiques d'Al.

Sur cette résine, les formes cationiques d'Al (Al libre, complexes monomères inorganiques d'Al -sulfate, fluorure et hydroxyde) ne sont pas retenus et sont mesurés par la méthode colorimétrique au CAS après contact de la solution de sol avec la résine. La quantité de Al (2.1') (Complexes monomères Al-MO) a été évaluée par différence entre l'Al monomère total (Al(2)) et Al(2.2') (Tableau XVI). La résine XAD 2 a été choisie car elle permet une bonne séparation des substances humiques et sa régénération se fait bien.

Durant toutes les expériences, 2 blancs ont été réalisés : un dans l'EUP afin de vérifier si le COD et de l'Al étaient relargués après régénération de la résine et un autres contenant une solution d'Al libre (Nitrate d'Al nonahydraté) afin de vérifier que de l'Al n'était pas adsorbé sur la résine.

Les différentes fractions obtenues permettant de mettre en évidence la labilité des complexes d'Al par contact avec la résine adsorbante XAD 2 (Figure 27).

	Aluminium total, par "digestion acide"		
	<i>Al(1)</i>		
Fraction	Aluminium monomère total, sans "digestion acide"		Aluminium soluble en conditions acides <i>Al(3) = Al(1) - Al(2)</i>
	<i>Al(2)</i>		
	Aluminium monomère non labile (retenu sur XAD 2) <i>Al(2.1')</i>	Aluminium monomère labile (non retenu sur XAD 2) <i>Al(2.2')</i>	
Composition de la fraction	Complexes hydrophobes alumino-organique monomères	Aluminium libre, complexes inorganiques, complexes organiques hydrophiles	Polymères d'aluminium et complexes organiques forts

Figure 27 : Représentation schématique de la procédure de fractionnement de l'aluminium sur XAD 2.

Trois mesures d'aluminium sont ainsi réalisées :

→ **Aluminium total *Al(1)*** : Les solutions de sols sont analysées directement par SAAF après acidification à pH = 2 avec du HNO₃ concentré (68 %).

→ **Aluminium total monomère *Al(2)*** : Les solutions ont été analysées par la méthodes colorimétrique au CAS.

→ **Formes réactives d'aluminium *Al(2.2')*** : fractionnement par contact avec une résine adsorbante XAD 2.

1) Caractéristiques et conditionnement

Les résines macroporeuses Amberlite XAD (Rohm et Haas) permettent de fractionner des composés organiques en fonction de leur caractère hydrophobe et de leur taille. Ce type de résine est très employé puisqu'elle permet d'extraire des composés définis comme étant des acides humiques et acides fulviques. Ces composés font l'objet de très nombreuses recherches et ont été extraits de différents milieux (eaux de surface, eaux souterraines, lixiviats...). Le fractionnement est basé sur la différence de solubilité des composés dans l'eau (elle-même fonction de la polarité et de la masse molaire).

Ces résines correspondent à une gamme assez importante de polymères qui présentent des degrés de porosité et de polarité importante. La structure (porosité, surface spécifique) et les propriétés superficielles (fonctions chimiques) dépendent du monomère utilisé. Ces paramètres ont un rôle non négligeable sur les paramètres d'adsorption. L'emploi des résines du type XAD amène l'utilisateur à les purifier préalablement.

L'Amberlite XAD 2 (20-60 de taille de pore) est un polymère synthétique poreux adsorbant présenté sous forme de billes dures et insolubles. La résine polystyrène divinylbenzène XAD 2 possède des propriétés adsorbantes issues de sa structure macroréticulaire, de son importante surface, et de la structure aromatique apolaire de sa surface (ROHM et HAAS, 1999). Elle est largement utilisée pour l'adsorption de composés organiques en solution dans les eaux de surface et dans les solvants organiques. Avant utilisation, la résine a été nettoyée par contact

successif avec NaOH (0,1 M), HCl (0,1 M) et du méthanol (PROLABO, CHROMANORM, pureté 99,8%). Avant et après chaque étape, un rinçage est réalisé avec de l'EUP.

2) Capacité de rétention

Afin de définir le volume de résine XAD 2 nécessaire pour fixer la MO, une expérience a été réalisée en utilisant différents volumes de résines pour une solution riche en MOD. 100 mL d'une solution de sol de Douglas 60 ans, horizon A (50 g.L^{-1}) sont agités pendant 19 heures avec 10, 20, 30, 40 et 50 mL de résine non ionique Amberlite XAD 2. En dépit d'une meilleure adsorption des composés organiques dans des échantillons pré-acidifiés (SLAUENWHITE et WANGERSKY, 1996), nous avons choisi de ne pas acidifier les solutions de sol afin de ne pas modifier la spéciation de Al.

La Figure 28 présente l'évolution du Carbone Organique Dissous (COD) dans les solutions de Douglas A après mise en contact avec différents volumes de XAD 2.

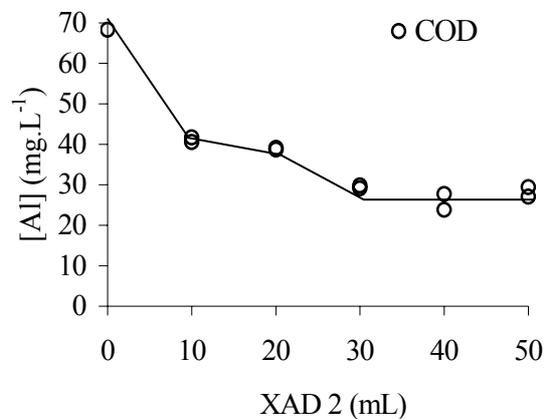


Figure 28 : Evolution du COD (mg.L^{-1}) en présence de quantités croissantes de XAD 2 dans 50 mL de solution de Douglas A.

L'évolution du COD dans les solutions de sols après contact avec différents volumes de XAD 2 montre que pour des volumes supérieurs à 30 mL de résine XAD 2, l'adsorption n'évolue plus.

Un volume de 50 mL de XAD 2 a été retenu pour être mis en contact avec 100 mL de solution de sol afin d'adsorber la matière organique soluble hydrophobe en solution.

3) Cinétiques de rétention

Afin de mesurer le temps de contact nécessaire à obtenir l'adsorption des complexes organiques d'Al sur la résine XAD 2, une étude cinétique a été réalisée : 50 mL de XAD 2 sont agités avec 100 mL d'une solution de Douglas 60 ans, horizon A. La Figure 29 présente l'évolution de Al(2.2') avec le fractionnement sur XAD 2 (mg.L^{-1}) et l'évolution du COD (mg.L^{-1}) en fonction du temps pour 100 mL d'une solution de sol de Douglas 60 A (50 g.L^{-1}) en présence de 50 mL de résine non ionique XAD 2.

L'équilibre est atteint après 10 heures. Pour les expériences suivantes, un temps de contact de 16 heures sera utilisé.

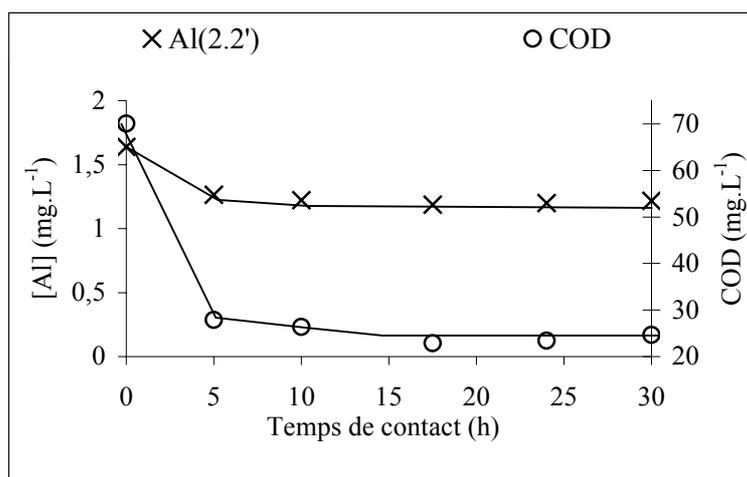


Figure 29 : Evolution de Al(2.2') (mg.L⁻¹) et du COD (mg.L⁻¹) en fonction du temps de contact entre la solution de sol de Douglas âgé de 60 ans, horizon A (50 g.L⁻¹) et 50 mL de XAD 2.

D. Conclusion sur les méthodes de fractionnement de l'Al sur résine en batch

1) Conditions opératoires de fractionnement des solutions de sol

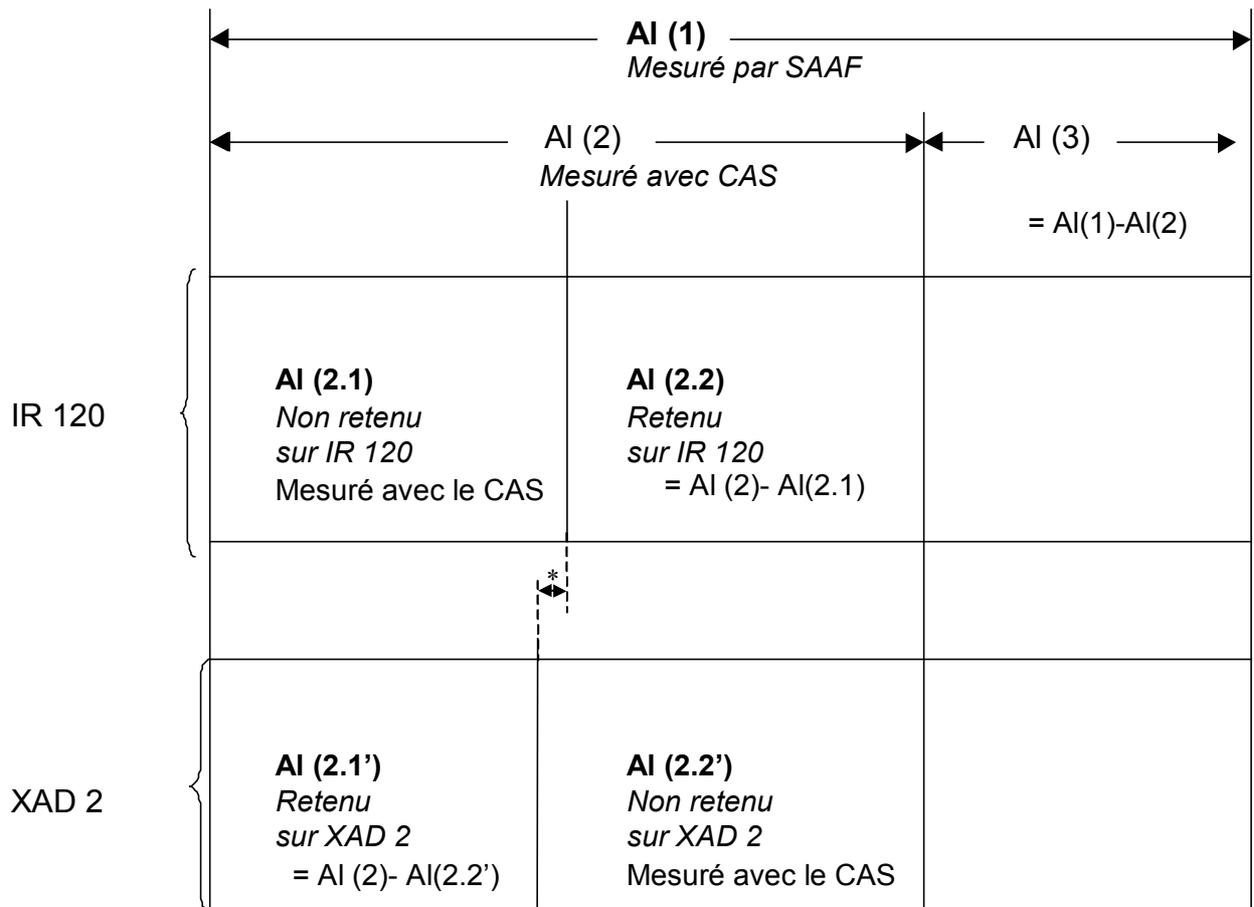
Les méthodes de fractionnement de l'Al en batch sont résumées dans le Tableau XI.

Tableau XI : Conditions opératoires de fractionnement proposées pour le fractionnement de Al dans des solutions de sol sur résines XAD 2 et IR120.

Résine	IR 120	XAD 2
Volume de solution (mL)	100	100
Volume de résine (mL)	2	50
Durée d'agitation (h)	1	16
Filtration (1,2 µm)	oui	non

2) Bilan sur l'utilisation des deux résines

Le principe de ce fractionnement de l'Al a été repris et adapté. Les deux méthodes mises en place permettent la séparation de l'Al total dissous contenu dans des solutions de sol en différentes fractions opérationnellement définies qui sont résumées dans la Figure 30.



* les fractions Al(2.1) (IR 120) et Al(2.1') (XAD 2) ne sont pas forcément égales.

Figure 30 : Représentation schématique du fractionnement de l'aluminium dans des solutions de sol par contact avec la résine cationique IR 120 et adaptation au fractionnement sur une résine non ionique XAD 2 (Fractionnement en réacteurs discontinus).

Résultats et Discussions

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. ETUDES PRELIMINAIRES

A. Présentation des trois sols étudiés

1) Caractérisation pédologique

La caractérisation pédologique des sols a été réalisée avec l'aide de M. VERGER, pédologue, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Limoges.

Un maximum d'horizons a été prélevé pour chacun des sols (châtaignier, Douglas âgés de 30 et 60 ans) en fonction des possibilités de prélèvement (différentiation des horizons en fonction de leur couleur et structure).

Pour chacun des sols l'*horizon A* est noirâtre avec une structure micro agrégée et très friable.

Au niveau de l'*horizon B* il a été possible de différencier deux sous horizons pour les sols de châtaignier et Douglas (30 ans) :

→ Bph (brun chocolat et particulaire) et Bps (ocre foncé) pour le sol de Douglas (30 ans).

→ Bph (brun chocolat et particulaire) et Bt (grisâtre) pour le sol de châtaignier.

Un *horizon S* de couleur ocre a été prélevé pour les trois sols.

L'*horizon C* (ocre pour le Douglas (30 ans) et gris-blanc pour le châtaignier) n'a pas été prélevé pour le sol de Douglas (60 ans) car la roche mère se trouvait directement en contact de l'horizon S.

Ce sont tous les trois des **sols bruns acides** typiques de la région.

2) Caractérisation physico-chimique

Différentes analyses physico-chimiques ont été réalisées afin de mettre en évidence les principales caractéristiques des différents horizons des sols prélevés.

Le Tableau XII reprend la concentration totale en cations échangeables (CtBE), le pourcentage de saturation du sol ($V\% = (S/T) \times 100$), ces résultats étant exprimés en milliéquivalents pour 100 g de sol. De plus, le pH_{eau} , et le pH_{KCl} , les teneurs en MO, aluminium et fer ($g.kg^{-1}$) sont présentées pour l'ensemble des horizons des trois sols. Un tableau (Tableau VI) plus complet présentant les principales caractéristiques des sols a été présenté dans la partie Matériels et Méthodes (page 43).

Tableau XII : Concentration totale en cations échangeables (CtBe), pourcentage de saturation du sol ($V\% = (S/T) \times 100$), ces résultats étant exprimés en milliequivalents pour 100 g de sol. Le pH_{eau} et le pH_{KCl} , les teneurs en MO, aluminium et fer ($g \cdot kg^{-1}$) sont présentées pour l'ensemble des horizons des trois sols.

Le sol		Horizon	Profondeur (cm)	pH_{eau}	pH_{KCl}	MO ($g \cdot kg^{-1}$)	Al ($g \cdot kg^{-1}$)	Fe ($g \cdot kg^{-1}$)	CtBe (S)	CEC (T)	% Saturation
essence											
Châtaigniers	A	0 à -6	3,8	2,9	315	48,8	12,2	2,60	37,9	6,8	
	Bph	-6 à -35	4,5	3,9	90	76,2	20,1	0,56	23,3	2,3	
	Bt	-35 à -55	4,8	4,3	47	86,8	22,4	0,44	12,9	3,2	
	S	-55 à -80	4,7	4,3	11	127,8	16,6	0,37	7,6	4,1	
	C	>-80	4,7	4,2	6	96,7	25,1	0,25	6,4	5,9	
Jeunes Douglas (30 ans)	A	0 à -20	4,2	3,3	227	73,3	21,8	1,03	24,6	4,2	
	Bph	-20 à -35	4,6	4,0	103	81,6	25,5	0,53	25,0	2,1	
	Bps	-35 à -50	4,9	4,3	60	57,8	17,9	0,40	12,9	3,4	
	S	-50 à -80	4,8	4,4	19	90,1	23,0	0,36	8,2	4,3	
	C	>-80	4,7	4,4	22	91,2	26,8	0,27	8,1	4,2	
Vieux Douglas (60 ans)	A	0 à -15	4,4	3,4	202	59,2	20,4	1,38	35,3	3,9	
	B	-15 à -40	4,5	4,0	123	73,1	21,3	0,51	24,7	1,3	
	S	-40 à -70	4,8	4,3	20	89,6	23,2	0,23	8,0	5,7	

Un sol est dit saturé lorsque $S = T$, donc $S/T = 100 \%$, il n'y a dans ces conditions aucun ion acide. Dans la pratique, un sol se comporte en sol saturé lorsque $S/T > 85 \%$ (DUCHAUFOR, 2001). Dans le cas des 3 sols étudiés, un complexe désaturé est noté, les ions acides H^+ et Al^{3+} prennent une importance notable. Ces trois sols forestiers sont pauvres, le pourcentage de saturation est faible puisqu'il ne dépasse pas 7% quel que soit l'horizon. Si l'ensemble des 2 ions H^+ et Al^{3+} augmente l'acidité et provoque une baisse de l'activité biologique globale (des horizons humifères notamment), l'ion Al^{3+} exerce, en plus, une action directe, toxique, à l'égard du développement racinaire de certaines plantes (espèces dites neutrophiles). C'est pour cette raison que cet élément devra être mesuré dans les solutions de sol. Le sol de châtaignier est cependant plus riche que les sols de Douglas et notamment le sol de jeune Douglas qui est le plus pauvre des trois. Ce résultat est confirmé par la valeur de la CtBE, elle n'est en effet que de 1,03 pour l'horizon A du sol de jeune Douglas alors qu'elle est de 2,6 pour le châtaignier. Quel que soit le sol étudié, les valeurs de la CtBE les plus fortes sont relevées pour les horizons A, ceci est dû principalement à la décomposition de la MO et aux retombées des arbres, mais aussi aux apports des pluies (pluiolessiviats). Plus l'horizon est profond, plus sa CtBE est faible, ce qui est en corrélation avec la teneur en MO puisque plus l'horizon est profond, plus il est pauvre en matière organique.

Dans la CtBE, les concentrations en ions divalents extractibles sont plus importantes que celles des monovalents. Les ions Ca^{2+} représentent la composante majeure de la CtBE.

La quantité de matière organique contenue dans les horizons A est plus importante pour le sol de châtaignier. De plus, le pourcentage de MO dans l'horizon A de Douglas (60 ans) est plus faible que celui du Douglas (30 ans), ceci peut s'expliquer par la densité d'arbres sur les lieux de prélèvements. La plantation de jeunes Douglas était dense, alors que celle de vieux Douglas était très lâche avec une importante végétation herbacée au sol.

La CEC est plus forte pour l'horizon A du sol de châtaignier alors que l'horizon A du sol de Douglas (30 ans) a la plus faible CEC des trois horizons A.

Les teneurs en aluminium total (Al_2O_3) pour un même sol augmentent avec la profondeur de l'horizon. Les horizons supérieurs perdent une partie de leur aluminium soit par des phénomènes de chéluviation (départ vers des cours d'eau ou précipitation dans des horizons plus profonds) soit par absorption racinaire des plantes au niveau de l'horizon B.

Le rapport C/N est pour tous les horizons supérieur à 10, limitant ainsi la vie microbienne ; un bon sol agricole possède un rapport C/N de 10. Ce rapport est confirmé par les pH_{eau} des solutions de sol puisqu'ils sont inférieurs à 5, limitant donc le développement des bactéries cellulolytiques et nitrifiantes, et par conséquent l'évolution de la matière organique, se traduisant par un rapport C/N élevé. La différence entre le pH_{eau} et le pH_{KCl} étant de 1, elle traduit pour chacun des horizons A, une forte acidité potentielle pour les trois sols, qui, diminue lorsque l'on descend en profondeur dans ces sols. Le pH acide de chacun des sols est en accord avec leur classification de sols bruns acides.

Ces valeurs de pH ne mettent pas en évidence une acidification des sols de conifères, contrairement à certains résultats de la littérature (NYS, 1988 ; REYNOLDS et HUGHES, 1989).

Ces caractéristiques physico-chimiques ne permettent pas de prédire de différence entre ces trois sols sur d'éventuelles fortes libérations en aluminium monomère (forme toxique).

B. Extraction de l'aluminium dans les sols

Les réactifs employés pour extraire l'aluminium permettent l'extraction des différentes formes considérées comme mobiles et pouvant facilement participer au cycle biogéochimique de l'aluminium. La partie de l'aluminium non extraite représente plus de 90 % de l'aluminium total du sol et elle est considérée comme faisant partie de la structure cristalline du sol.

1) Résultats

Le Tableau XIII présente la spéciation réalisée sur l'ensemble des horizons de chacun des sols selon la méthode de RANGER *et al.* (1990). Pour pouvoir comparer les horizons entre eux, le pourcentage de la fraction extraite est calculé par rapport à l'aluminium total contenu dans l'horizon étudié.

Tableau XIII : Fraction extraite d'aluminium contenu dans le sol (mg.kg^{-1}) par les différents réactifs et (% / Al total) pour l'ensemble des horizons des trois sols.

Essence	horizon	Extraction KCl	Extraction pyrophosphate	Extraction oxalate	Extraction CBD	Minéralisation Totale
		Al facilement échangeable	Al lié à la MO	Al dans Fractions Amorphes Non Cristallines (FAMC)	Al dans FAMC et une partie de la fraction cristalline	Al total
		Ale	Alo	Ala	Alc	Altm
Châtaigniers	A	640 (1,31)	1800 (3,60)	1953 (4,00)	2669 (5,46)	48800
	Bph	560 (0,73)	2567 (3,36)	2667 (3,50)	3894 (5,11)	76210
	Bt	320 (0,37)	2691 (3,10)	2834 (3,26)	3912 (4,50)	86800
	S	295 (0,30)	2890 (2,99)	3255 (3,37)	3870 (4,00)	96650
	C	210 (0,16)	2930 (2,29)	3400 (2,66)	4650 (3,63)	127800
Jeunes Douglas (30 ans)	A	1043 (1,80)	2525 (4,37)	2542 (4,39)	3382 (5,85)	57780
	Bph	700 (0,96)	2442 (3,33)	2778 (3,80)	4065 (5,55)	73246
	Bps	365 (0,45)	2611 (3,20)	3083 (3,77)	4080 (4,99)	81610
	S	246 (0,27)	2857 (3,13)	2916 (3,19)	4273 (4,68)	91147
Vieux Douglas (60 ans)	C	243 (0,26)	2840 (3,15)	2855 (3,16)	3858 (4,28)	90140
	A	886 (1,49)	2350 (3,96)	2532 (4,27)	3416 (5,77)	59210
	B	720 (1,01)	2418 (3,40)	2646 (3,71)	3840 (5,39)	71130
	S	221 (0,24)	2300 (2,56)	2489 (2,78)	3582 (4,00)	89560

2) Interprétation

Les résultats de la minéralisation totale (Altm) montrent une teneur plus importante en Al dans les horizons S que dans les couches A. L'extraction d'Al avec le pyrophosphate (Al lié à la MO), l'oxalate (Al amorphe) et le mélange tricitrate-bicarbonate-dithionite (Al faiblement cristallisé) donne des valeurs plus importantes pour les horizons S que pour les horizons

supérieurs A. Au contraire, l'extraction avec KCl (Al facilement échangeable) est plus importante dans les horizons supérieurs. Il apparaît cependant que le pourcentage extrait par rapport à Al_{tm} (%/Al_{tm}) est plus élevé dans l'horizon supérieur. Ainsi, l'Al semble plus mobile dans l'horizon A et notamment la fraction facilement échangeable.

L'extraction avec KCl montre des valeurs plus importantes dans l'horizon A, ces valeurs plus élevées peuvent être reliées aux valeurs de pH qui sont plus faibles à ce niveau (DRISCOLL et KIMBERLEY, 1996). Il est également possible que la fraction d'Al facilement échangeable soit plus faible dans l'horizon S à cause de l'intégration de l'Al dans la structure cristalline de la roche (la roche mère est proche de cet horizon). Plus l'horizon est situé profond dans la coupe de sol moins il souffre des conditions extérieures (décomposition de la MO). PROMODOU (1998) explique que l'Al extrait avec KCl présente des corrélations importantes avec le pH du sol et sa teneur en MO.

Pour les deux horizons (A et S) les fractions de Ala et Alo présentent des valeurs très proches. Dans les deux couches de sol, la fraction de Alo représente une partie majeure de la fraction non cristalline (Ala). Ces teneurs voisines en Alo et Ala indiquent la prédominance des formes d'Al liées à la MO. FERNANDEZ-SANJURJO *et al.* (1998) ont trouvé des pourcentages du même ordre de grandeur dans des sols de Galice (Espagne). De plus, ces auteurs ont mesuré une augmentation de complexes stables Al-MO en fonction de la profondeur du sol, accompagnée par une diminution des complexes Al-MO les plus labiles. Dans l'horizon A issu de la plantation de Douglas âgés de 30 ans, Ala représente environ 40 % de Alo, ainsi les complexes avec la MO semblent labiles. Dans l'horizon S issu de la même coupe de sol, Ala représente seulement près de 9 % de Alo, il semble alors que les complexes Al-MO sont plus stables. Les valeurs d'Ala dans les horizons profonds des sols sont cependant à noter avec précaution. En effet, KAISER et ZECH (1996) ont montré que les extractions d'Al (et de Fe) avec le pyrophosphate (0,1 M Na₄P₂O₇, pH 9,5 - 10,5) sont indépendantes de la teneur du sol en carbone. L'aluminium extrait avec le pyrophosphate n'est donc pas seulement lié à la matière organique mais également à la dissolution en milieu alcalin des hydroxydes d'aluminium.

La fraction de Alc (Al faiblement cristallisé) est plus importante que l'extraction avec l'oxalate ou le pyrophosphate, ceci est particulièrement visible pour l'horizon A (en %) et peut être dû à la profondeur de l'horizon dans le profil de sol : l'horizon A se situe en surface et reçoit la matière organique peu âgée, les horizons plus profonds et notamment le S sont plus proches de la roche mère et contiennent plus de composés cristallisés.

Les réactifs d'extraction des différents composés du sol (Matériels et méthodes, Extraction de l'aluminium contenu dans les sols) permettent l'extraction des formes mobiles complexant l'Al qui participent au cycle biogéochimique. La majeure partie de l'Al reste dans la structure cristalline du sol, et il apparaît par conséquent que ces teneurs importantes non mobilisées peuvent se transformer, suivant les conditions du milieu en réserves d'Al potentiellement mobilisable. De plus, l'immobilisation des complexes d'Al peut être due à la décomposition des acides organiques par les microorganismes du sol, la saturation et la précipitation ou la combinaison des deux (LUNDSTROM *et al.*, 1995). MERINO *et al.* (1998) ont mis en évidence le fait que dans les horizons minéraux l'Al mobilisé est issu des matériaux inorganiques non cristallins tandis que dans les horizons organiques, la MO représente le ligand prépondérant de l'Al.

3) Conséquences

Quel que soit le sol étudié, la fraction de l'aluminium lié à la matière organique (en % / Al total) extraite au pyrophosphate de sodium molaire, diminue avec la profondeur de l'horizon car la teneur en MO diminue.

Les formes de l'aluminium libre (en %/Al total) extraites au CBD diminuent avec la profondeur de l'horizon ainsi que l'aluminium échangeable extrait au KCl. Plus un horizon est profond, moins il subit les modifications engendrées par le milieu extérieur et qui ont tendance à générer des formes plus mobiles d'aluminium (nutrition de l'arbre, décomposition de la matière organique...).

L'aluminium a tendance à précipiter au fur et à mesure qu'il s'infiltre à travers les horizons, ce qui le rend beaucoup moins mobile. Les conditions physico-chimiques changent et la matière organique avec laquelle il migre est dégradée par les micro-organismes du sol.

4) Bilan

Pour pouvoir comparer les horizons entre eux, le pourcentage de la fraction extraite est calculé par rapport à l'aluminium total contenu dans l'horizon étudié. La Figure 31 montre les résultats obtenus sur les horizons A et S, en les présentant par ordre de force d'extraction croissante (selon le réactif utilisé).

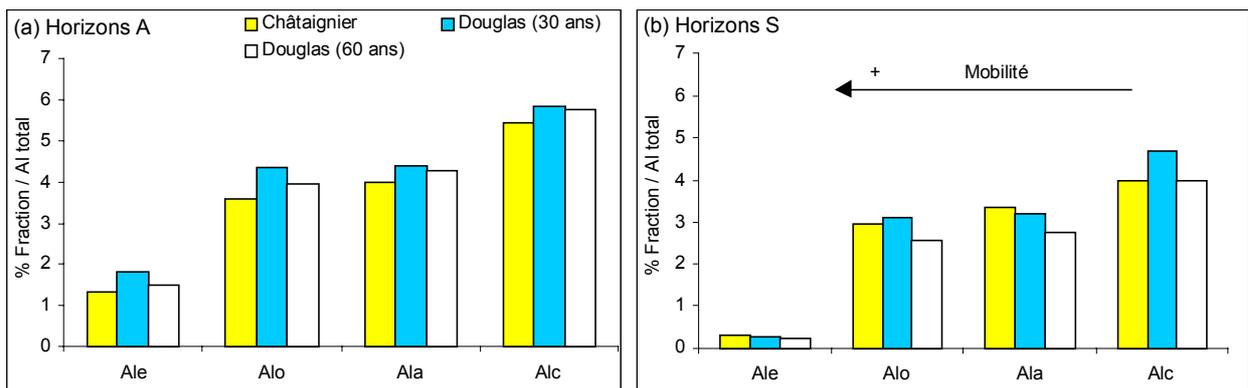


Figure 31 : Répartition de l'aluminium dans les horizons A (a) et S (b) calculée par rapport à la teneur en Al total, en fonction des différentes fractions extraites.

Seuls ces horizons sont présentés car la suite des études ne portera que sur ces couches de sol. Les horizons A sont intéressants puisqu'ils sont en contact direct avec les eaux de ruissellement et peuvent par conséquent représenter une source de contamination des eaux de surfaces.

De plus, l'étude des horizons S permet d'étudier la réponse d'un horizon présentant une structure différente tout en étant issu du même sol. Enfin, la nature de la MO des deux sols, bien qu'ayant la même origine ne présente pas les mêmes caractéristiques. Ainsi, la MO des horizons supérieurs est plus jeune que celle des horizons S.

D'une façon générale, les formes libres sont systématiquement plus importantes pour les sols de Douglas que pour le sol de châtaignier : que ce soit avec le réactif KCl, Pyrophosphate, Oxalate ou CBD, la fraction extraite d'aluminium y est toujours plus forte. Ces deux sols et essentiellement le sol de jeune Douglas favoriseraient donc le passage de l'aluminium libre (extrait au CBD) vers des formes plus mobiles (amorphes, puis liées à la matière organique

etc...). L'horizon A du sol de Douglas âgés de 60 ans, semble avoir un comportement intermédiaire entre ses homologues du sol de châtaignier et du sol de Douglas âgés de 30 ans.

C. Libération des différents éléments en batch à l'équilibre

Ces essais de libération à l'équilibre vont permettre de porter notre attention sur des horizons et des couvertures végétales plus particulières. En effet, l'étude du fractionnement et l'influence de certains paramètres sur les fractions d'aluminium en solution ne peut pas, dans le temps imparti être réalisé sur tous les horizons des trois sols prélevés.

Des expériences cinétiques, permettant d'être à l'équilibre de libération, non répertoriées dans ce travail ont permis de déterminer un temps de contact. Les différents horizons ont donc été testés à l'équilibre (temps d'agitation de 50 heures supérieur à l'obtention de l'équilibre). La libération des différents ions et du COD a été suivie en batch dans l'EUP.

1) Libération ionique

(a) Evolution du pH

La Figure 32 présente l'évolution du pH dans les solutions de sol en fonction de la profondeur où chaque horizon a été prélevé dans les profils de sol.

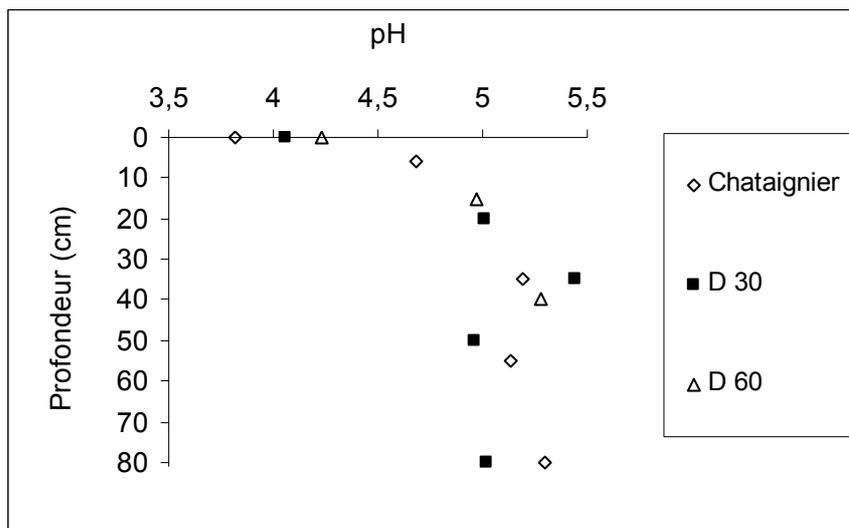
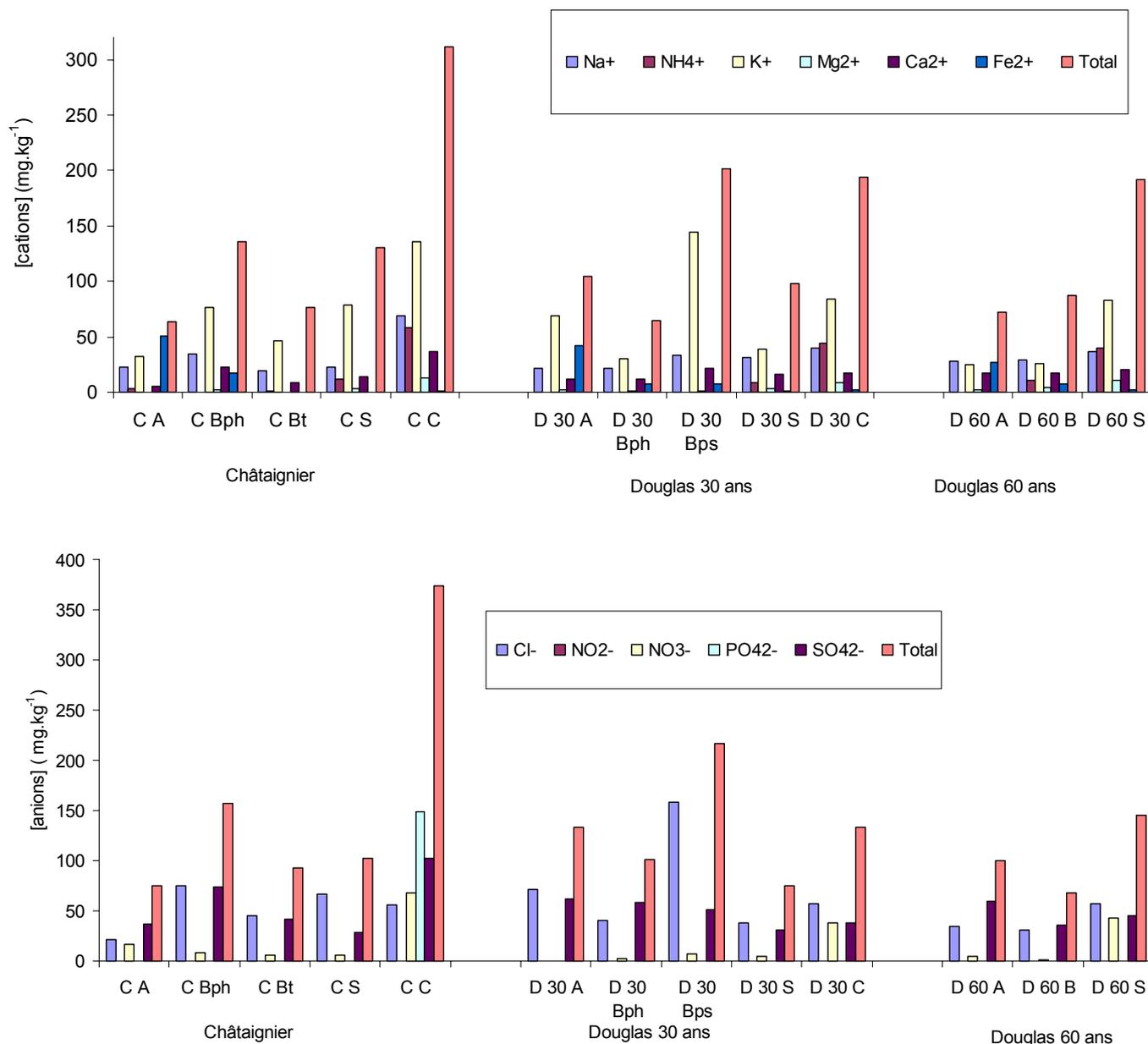


Figure 32 : Evolution du pH des solutions de sol par les différents horizons des sols en fonction de leur profondeur.

Il apparaît que la profondeur où se situe chaque horizon est un facteur déterminant. Le pH évolue dans les premiers centimètres du sol pour atteindre rapidement des valeurs proches pour les trois sols. Cette constatation sera reprise dans la partie réacteurs discontinus.

(b) Evolution de la libération des principaux cations et anions

Le suivi de la libération des principaux cations et anions est présenté Figures 33.



Figures 33 : Libération des principaux cations et anions par les différents horizons des sols (mg.kg⁻¹).

La libération en anions est légèrement plus faible par rapport aux cations. Ce phénomène permet de mettre en évidence le rôle de la MO dans la libération des cations et notamment l'aluminium. De plus la MO libérée est susceptible de comporter des charges négatives contrebalançant les charges positives libérées.

2) Libération de la matière organique

La Figure 34 présente l'évolution du COD (en mg.kg⁻¹) dans les solutions de sol en fonction de la profondeur où chaque horizon a été prélevé dans les profils de sol.

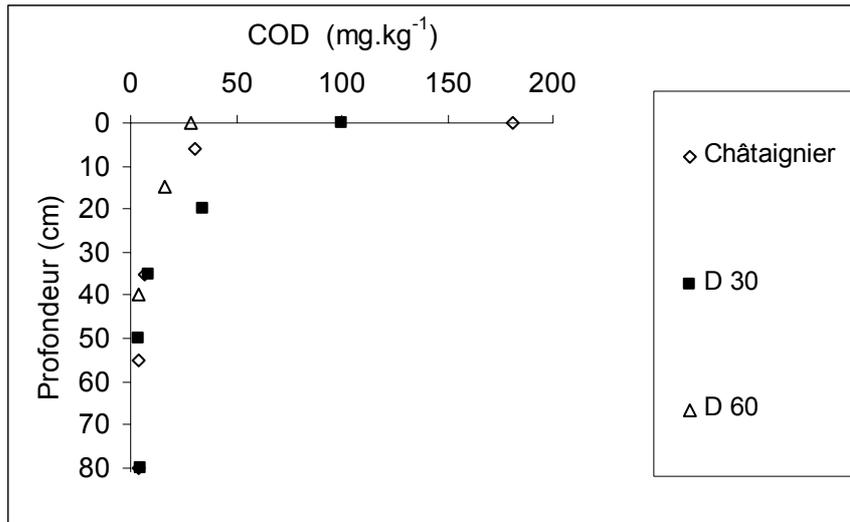
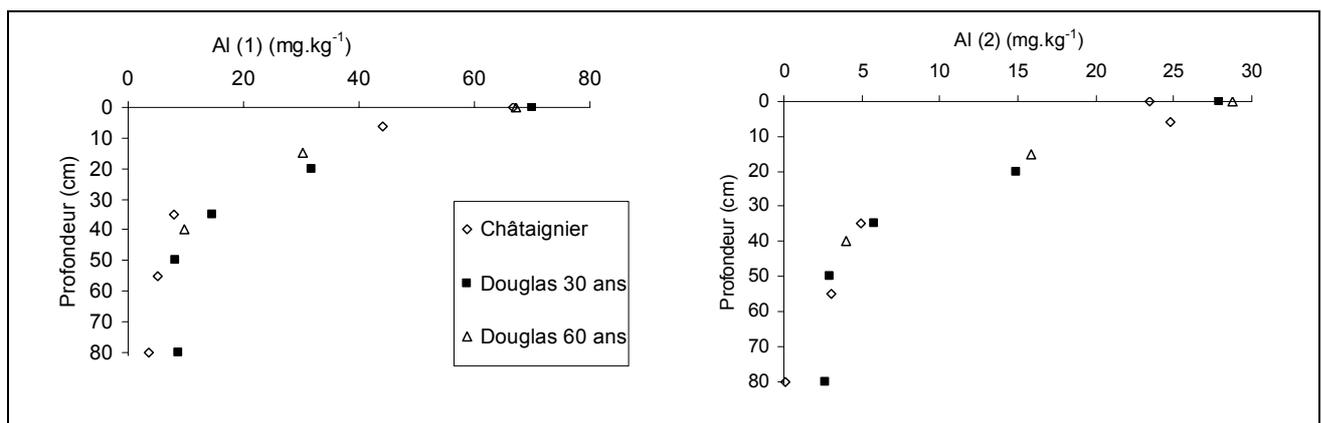


Figure 34 : Evolution du COD (en mg/kg⁻¹) des solutions de sol par les différents horizons des sols en fonction de leur profondeur.

La quantité de COD libérée est également fonction de la profondeur avec des valeurs décroissantes lorsque l'on s'éloigne de la surface. Cependant, la quantité de MO libérée dans les premiers cm du sol est très variable selon la nature de la couverture végétale. Le sol recouvert de châtaignier présente les quantités de COD libérées les plus fortes avec 180 mg.kg⁻¹, les horizons supérieurs du sol issu de la forêt de Douglas 30 ans libèrent quant à eux 100 mg.kg⁻¹, enfin, l'horizon A de Douglas âgés d'une soixantaine d'années libèrent environ 30 mg.kg⁻¹.

3) Libération de l'aluminium

Les Figures 35 présentent l'évolution de l'aluminium total (noté Al(1)) et de l'aluminium monomère total (noté Al(2)), en mg.kg⁻¹, dans les solutions de sol en fonction de la profondeur où chaque horizon a été prélevé dans les profils de sol.



Figures 35 : Libération d'Al(1), d'Al(2) (en mg.kg⁻¹) par les différents horizons des sols en fonction de leur profondeur.

Il apparaît que la profondeur où se situe chaque horizon est un facteur prépondérant dans la libération de l'aluminium : elle est d'autant plus importante que la couche de sol se situe proche de la surface.

4) Conclusion : Choix des horizons étudiés

Les comparaisons de libération des différents éléments en fonction de la couverture végétale montrent que ce sont les sols recouverts de châtaigniers et de Douglas âgés de 30 ans qui présentent les comportements les plus différenciés. Le sol recouvert de Douglas âgés d'une soixantaine d'années présente un comportement intermédiaire. Par conséquent, la suite de l'étude sera focalisée sur les sols recouverts de châtaigniers et de Douglas (plantation de 30 ans).

De plus, les horizons issus d'un même sol présentent de grandes variations. Les horizons extrêmes seront étudiés plus précisément. Ainsi, les horizons A, riches en MO peu dégradée et en contact direct avec les eaux de ruissellement sont choisis. A l'opposé, les horizons profonds, présentant une teneur très faible en une MO plus âgée seront également étudiés.

D. Comparaison des techniques de fractionnement de l'aluminium : Résultats avec différents types de molécules complexantes

1) Complexation de l'aluminium avec l'acide salicylique

La Figure 36 présente l'évolution de la concentration en Al, mesurée au CAS, en présence de différentes quantités d'acide salicylique avant et après contact avec la résine (Al(2.2) pour IR 120 et Al(2.2') pour XAD 2). Un blanc permet de vérifier l'absence d'aluminium en présence d'acide salicylique ou dans l'EUP.

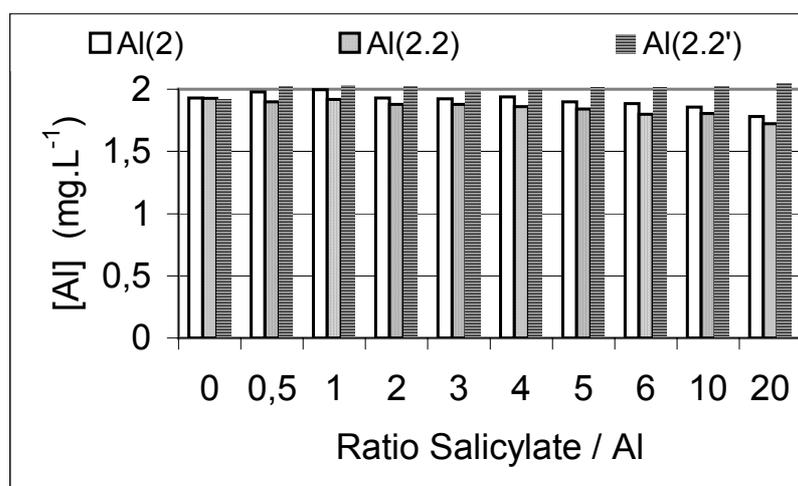


Figure 36 : Al(2), Al(2.2) et Al(2.2') (mg.L⁻¹) dans les échantillons avec différents rapports salicylate/Aluminium.

L'acide salicylique a été choisi comme molécule modèle de la M.O.N.. En effet les deux fonctions principales qui affectent le transport de l'Al sont les carboxylates et les phénolates. Ces groupes apparaissent à des ratios de 3:1 à 1:1 dans les acides fulviques. Ces fonctions lient probablement l'aluminium en complexe bidentate à la manière du salicylate qui est alors utilisé comme modèle pour comprendre le comportement des acides fulviques (SULLIVAN *et al.*, 1999).

CATHALIFAUD *et al.* (1997) ont étudié la complexation de l'Al à pH = 4,6, en présence de différentes molécules organiques, et particulièrement l'acide salicylique et ont montré que les

complexes Al-acide salicylique sont formés dans une stœchiométrie 1-1 avec une constante de stabilité de $10^{4,00}$.

Concernant le fractionnement sur les deux résines, les résultats montrent que les complexes formés entre les deux molécules sont instables en présence des deux résines : sur IR 120, tout l'Al est retenu sur la résine tandis que sur XAD 2, l'acide salicylique est retenu (Vérification du COD) et l'Al libre est mesuré après le temps de contact.

Le pH de la manipulation a été fixé à 3,5, et a ensuite été vérifié après contact avec la résine. Il apparaît que le pH augmente légèrement après contact avec la XAD 2 ($\Delta\text{pH} = 0,3$). La mesure de l'Al sur différents échantillons avant le fractionnement montre qu'il existe une légère diminution de la concentration en Al(2). Comme la proportion d'acide salicylique augmente, les concentrations mesurées en Al(2) diminuent (variation d'environ 8 % pour un ratio de 20). Les résultats vont dans le même sens pour le fractionnement sur IR 120 (12 % de variation pour un ratio de 20). Concernant les échantillons agités en présence de XAD 2, le phénomène inverse est remarqué : les valeurs obtenues augmentent lentement d'environ 7 % pour un ratio de 20. Ces phénomènes peuvent être dus à l'interférence dépressive de l'acide salicylique lors de la mesure de l'aluminium. Ces interférences peuvent être supprimées dans l'échantillon traité par la résine XAD 2 puisque l'acide salicylique est retenu sur la résine XAD 2 (vérification du COD et de l'absorbance UV).

2) Complexation de l'aluminium avec des acides humiques commerciaux

Afin de vérifier la présence de complexes fort entre Al et MO vis à vis des résines étudiées, des expériences ont été réalisées à l'aide d'acides humiques commerciaux purifiés.

La Figure 37 présente l'évolution des concentrations en aluminium en présence de quantités variables d'acides humiques (HA) (exprimés en COD (mg.L^{-1}) avant et après contact avec les résines (Al mesuré avec le CAS).

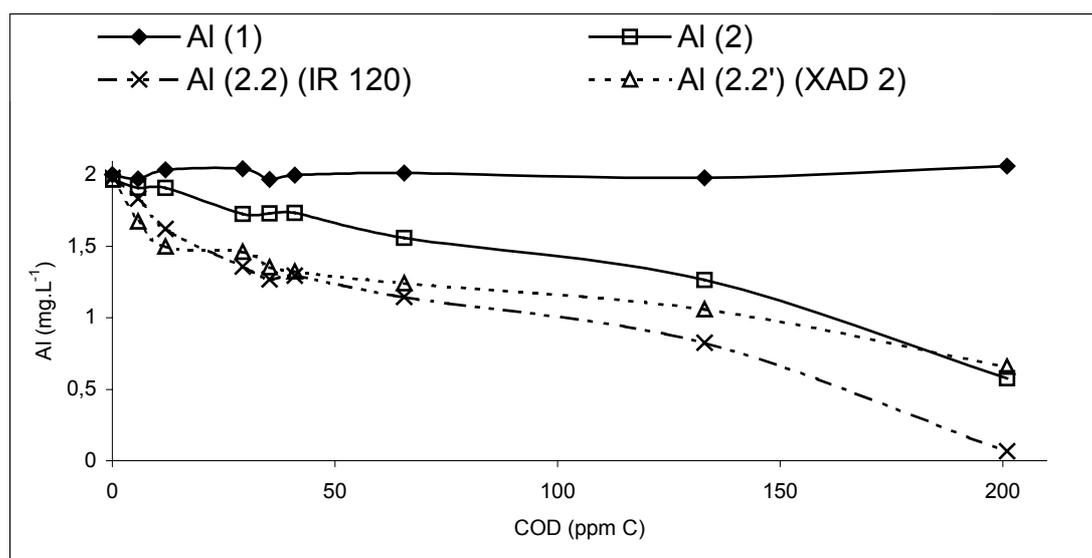


Figure 37 : Fractions d'Al (mg.L^{-1}) en présence d'AH (COD en mg.L^{-1}), mesure avant et près contact avec les deux résines utilisées.

Le fractionnement de ces solutions permet de vérifier que certains complexes Al-MO présentent un caractère labile pour la résine étudiée.

Jusqu'à 100 mg.L^{-1} de COD, les résines IR 120 et XAD 2 donnent des résultats similaires avec une variation d'environ 8 %. Ce pourcentage peut être relié aux résultats du fractionnement en présence d'acide salicylique qui présentent une variation d'environ 12 %. Les deux dernières mesures (présentant les valeurs les plus élevées en COD) présentent des résultats erronés, ceci peut être dû aux interactions dues à la présence des AH.

Dans les solutions de sols utilisées ultérieurement, le COD devra être en dessous de ces valeurs afin d'obtenir un fractionnement exploitable des différentes formes d'aluminium en solution.

3) Conclusion

Concernant les différents types de molécules complexant l'aluminium, il apparaît que les complexes Al-Acide salicylique sont labiles lorsqu'ils sont en contact avec les deux résines utilisées.

Les autres molécules choisies, représentant la M.O.N. (Acides Humiques) montrent, qu'en solution, il existe des complexes de différentes forces liant l'Al à la MO. Un résultat similaire a été retrouvé avec les molécules d'acide tannique (BUZIER, 2002).

L'utilisation de complexants forts avec l'aluminium permettrait de retenir tout les complexes formés, cependant, ces molécules ne semblent pas représentatives de la M.O.N. Ainsi, YUAN et SHUTTLER (1995) ont fixé des complexes Al-8-quinolinol sur résine XAD 2 en expériences sur colonne. Cependant leur démarche était inverse à celle effectuée ici puisque dans ce cas il complexent les formes libres d'Al avec le 8-quinolinol afin de concentrer les espèces (désorption du complexe par passage de méthanol sur la colonne après adsorption du complexe).

Toutes les fractions mesurées, qui sont opérationnellement définies sont résumées dans le Tableau XVI.

Selon PRIETZEL et FEGER (1992), les formes neutres ou négativement chargées des complexes d'Al inorganiques monomères peuvent être négligés dans les conditions chimiques (et notamment le pH) prévalant dans les sols forestiers des régions sous climat tempéré. Par conséquent, les formes Al (2.1) et Al (2.1') peuvent être considérées comme étant entièrement sous forme de complexes Al-MO.

Tableau XVI : Fractions opérationnellement définies des différentes formes d'Al en solution par utilisation de résines XAD 2 et IR120 sur des solutions de sols.

Fraction	Mesure	Espèces présumées d'Al
Echantillon brut (Filtré sur une membrane en nitrate de cellulose à 0,45 µm)		
Al(1)	Acidification (HNO ₃ 68 %) SAAF	◆ Aluminium total
Al(2)	Méthode colorimétrique au CAS	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Al inorganique monomère ◆ Al organique monomère
		} Al total monomère
Al(3)	(1) – (2)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Al Colloïdal polymérique ◆ Complexes Al – MO très forts (non mesurés avec le CAS)
Fractionnement sur IR 120		
Al(2.1)	Non retenu sur IR 120 Et mesuré avec le CAS	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Complexes Al-MO assez forts (non dissociés sur la résine) ◆ Complexes monomères inorganiques d'Al neutres ou chargés négativement : [AlF₃]⁰, [AlF₄]⁻, [Al(SO₄)₂]⁻, [Al(OH)₄]⁻
Al(2.2)	(2) – (2 ₁) Retenu sur IR120	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Complexes monomères inorganiques d'Al positifs : Al³⁺, [Al(OH)]²⁺, [Al(OH)₂]⁺, [AlF]²⁺, [AlF₂]⁺, [AlSO₄]⁺ ◆ Complexes faibles Al-MO (Complexes labiles vis à vis de la matière organique en présence de IR 120)
Fractionnement sur XAD 2		
Al(2.1')	Retenu sur XAD 2	◆ Al lié à la MO complexes assez forts (Substances Humiques hydrophobes retenues sur XAD 2)
	(2) – (2' ₁)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Complexes inorganiques d'Al positivement chargés: Al³⁺, [Al(OH)]²⁺, [Al(OH)₂]⁺, [AlF]²⁺, [AlF₂]⁺, [AlSO₄]⁺
Al(2.2')	Non retenu sur XAD 2 Et mesuré avec le CAS	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Complexes monomères inorganiques neutres et négatifs d'Al : [AlF₃]⁰, [AlF₄]⁻, [Al(SO₄)₂]⁻, [Al(OH)₄]⁻ ◆ Al lié à la MO (Substances Humiques hydrophiles non retenues sur XAD 2)

II. ETUDE EN REACTEURS DISCONTINUS

Des essais de libération d'aluminium ont été réalisés en réacteurs discontinus contenant différents horizons de Châtaigniers et Douglas (plantation âgée de 30 ans).

Deux horizons ont été étudiés pour chaque sol : les horizons A très riches en matière organique et les horizons inférieurs S proches de la roche mère présentant une faible teneur d'une matière organique plus âgée.

L'étude des cinétiques de libération des différents éléments par les horizons seuls, puis, celle du comportement des mélanges des deux horizons permettent d'observer l'influence de la matière organique sur la libération d'aluminium, et d'évaluer les interactions pouvant intervenir entre les différents horizons. Ainsi, les résultats obtenus avec les 2 horizons en mélange sont comparés avec l'estimation de la quantité libérée par calcul à partir des résultats des horizons seuls pondérés par le pourcentage de chaque sol mis dans le mélange.

Les cinétiques de libération des ions aluminium ont été réalisées pour deux pH initiaux ($\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ et $5,5$) en solution aqueuse. La détermination des constantes cinétiques à partir d'un modèle d'ordre 2 de surface permettra de comparer les différents horizons entre eux quant à leur libération d'Al(1) et Al(2).

A. Horizons seuls

1) Libération ionique

(a) Evolution du pH et de la conductivité des solutions de sols.

Une masse m connue de sol est mise en contact avec de l'Eau Ultra Pure (EUP) avec ou sans modification du pH ($\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ ou $5,5$), mais lors des manipulations, le pH évolue librement afin d'observer la capacité tampon des différents horizons du sol.

La Figure 38 présente l'évolution du pH en fonction de la durée d'agitation dans les solutions de sol pour les horizons A et S des sols de Châtaignier à $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$ (résultats présentés afin d'appréhender l'évolution caractéristique des courbes $\text{pH} = f(t)$).

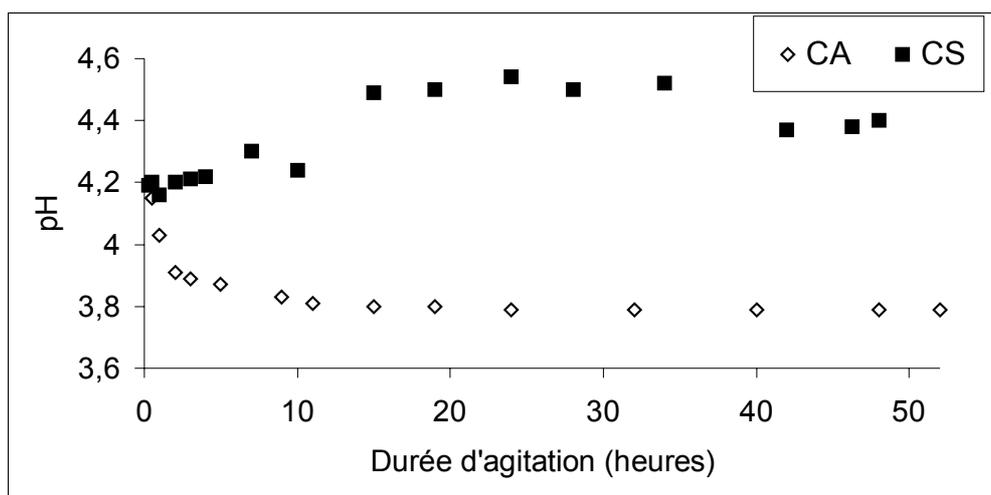


Figure 38: Evolution du pH en fonction de la durée d'agitation dans les solutions de sol pour les horizons A et S du sol de Châtaignier à $pH_{initial} = 5,5$

La Figure 38 montre que deux formes de courbes sont observables. De plus, pour un $pH_{initial}$ de 5,5 (pH de la solution avant mise en contact avec le sol), cette valeur n'est plus jamais obtenue. Les premières mesures réalisées lors de la cinétique sont de l'ordre de $4,2 \pm 0,1$. L'étude du Tableau XVI permet de mettre en évidence certaines caractéristiques d'évolution du pH et de la conductivité.

Tableau XVI : Evolution du pH ($\pm 0,1$) et de la conductivité (χ en $\mu S.cm^{-1}$ (± 1)) dans les solutions de sol et temps nécessaire pour arriver à l'équilibre (T_{eq} en heures (± 1)).

Horizon	$pH_{initial}$ de la solution	$\chi_{initial}$ de la solution	Douglas				Châtaignier			
			pH_{final} (T_{eq} en heures)	ΔpH	χ (T_{eq} en heures)	$\Delta \chi$	pH_{final} (T_{eq} en heures)	ΔpH	χ (T_{eq} en heures)	$\Delta \chi$
A	3,5	116	3,6 (5)	+0,1	150 (15)	+34	3,5 (-)	0	200 (10)	+84
S	3,5	116	4,4 (15)	+0,9	50 (-)	-66	4,4 (15)	+0,9	50 (-)	-66
A	5,5	0	3,8 (7)	-1,7	87 (10)	+87	3,8 (15)	-1,7	108 (12)	+108
S	5,5	0	4,8 (4)	-0,7	20 (1)	+20	4,4 (15)	-1,1	19 (-)	+19

→ Les **pH finaux sont voisins** quel que soit le pH de départ et la couverture végétale comme ce qui a été vu dans les Résultats préliminaires à l'équilibre sur l'ensemble des sols. Les valeurs finales obtenues sont de l'ordre de :

$$pH_{horizons A} = 3,7 \pm 0,2$$

et

$$pH_{horizons S} = 4,6 \pm 0,2$$

Ces valeurs sont proches des valeurs mesurées dans les analyses de sol. Celui ci s'oppose aux variations brutales de pH lorsqu'on lui incorpore des solutions acides grâce à son pouvoir tampon.

→ Horizons A

◆ A $pH_{initial} = 3,5$: le pH reste constant pour les horizons A ($T_{equilibre}$ court inférieur à 5 heures) et la conductivité augmente progressivement par rapport à la conductivité initiale due aux ions H^+ et NO_3^- ($T_{equilibre}$ supérieur à 10 heures). La concentration en H^+ est donc constante

au cours de la manipulation et on observe une solubilisation progressive des cations du sol. Cette mise en solution des ions est plus importante pour l'horizon A de châtaignier.

◆ A $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$: le pH diminue pour les horizons A et la conductivité croît ($T_{\text{équilibre}}$ d'une dizaine d'heures). Cette augmentation de la conductivité est plus importante à $\text{pH}_{\text{initial}}$ de 5,5 ($\Delta\chi = + 84$ pour le châtaignier) qu'à $\text{pH}_{\text{initial}}$ de 3,5 ($\Delta\chi = + 108$ pour le châtaignier). La concentration en H^+ est donc croissante ($T_{\text{équilibre}}$ supérieur à 7 heures). Différents cations (et notamment de H^+) sont libérés par la solution de sol.

→ Horizons S

◆ A $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$: le pH_{final} de 4,4 montre un $\Delta\text{pH} = + 0,9$ (qui nécessite un contact de 15 heures pour arriver à l'équilibre). De plus, la conductivité de la solution de départ diminue très rapidement ($\Delta\chi = - 66 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). La concentration en H^+ diminue par fixation à la surface du solide.

◆ A $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$: le pH diminue ($\Delta\text{pH} = - 0,9$). La concentration en H^+ augmente, la conductivité de la solution finale reste faible ($\chi = 20 \pm 1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et se stabilise en moins d'une heure. Des ions H^+ sont libérés par le sol, la solubilisation des autres cations restant faible.

Il semble donc que la nature de la couverture végétale agit peu sur le pH final. La position de l'horizon dans la coupe de sol est le facteur prépondérant. En effet, on obtient des pH similaires quelle que soit l'essence d'arbre pour les horizons de même nature c'est à dire présentant une MO sous des formes similaires. A $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ pour les horizons S, le pH augmente au cours de la manipulation, l'acidité n'est plus majoritairement une acidité « organique » avec les H^+ dominants mais une acidité minérale (ions Al^{3+} dominant provenant de l'altération des argiles en milieu acide).

Des réactions à la surface d'oxydes sont susceptibles de se réaliser (SIGG *et al.*, 2000) :



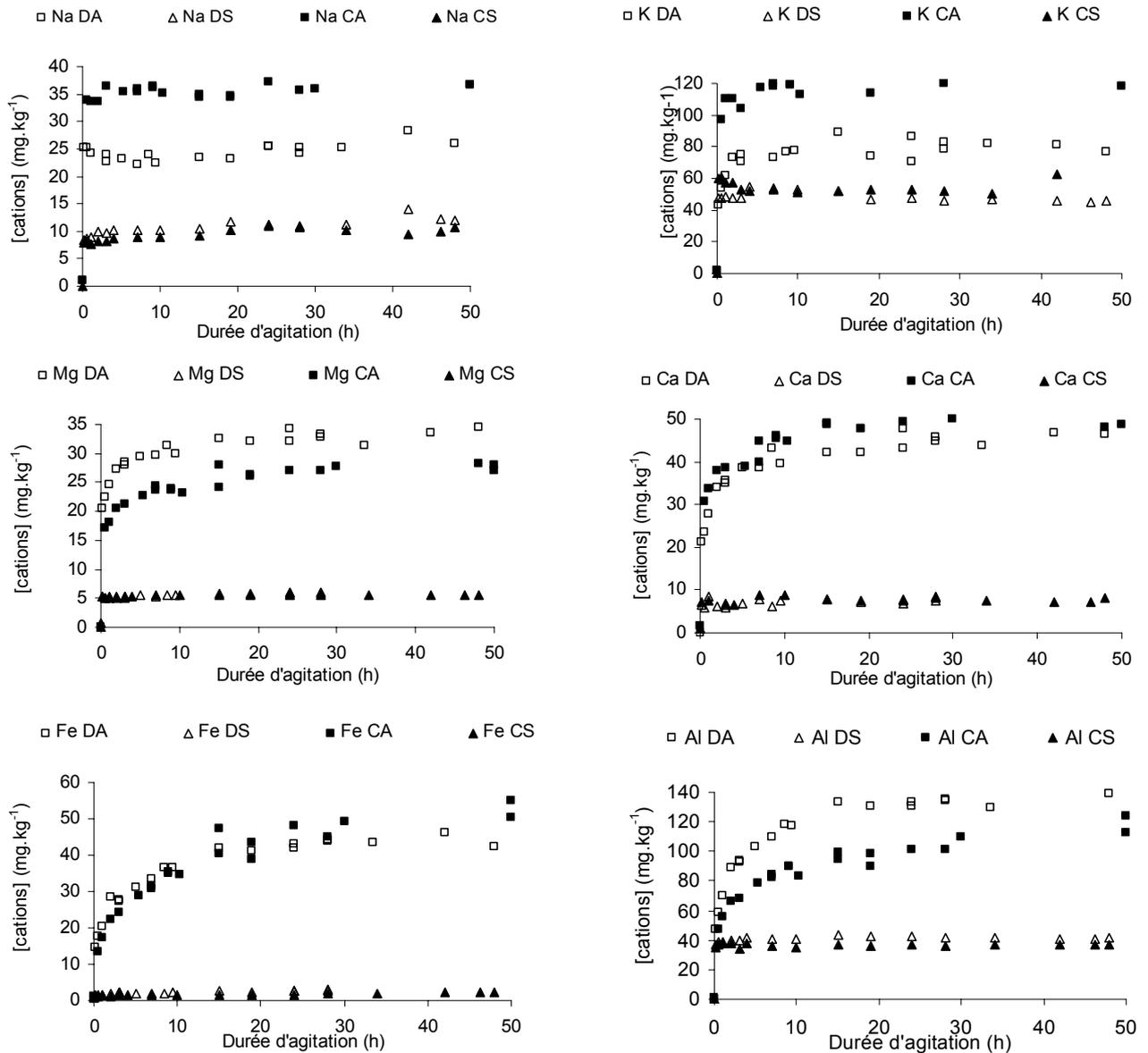
Où $\Xi\text{S-OH}$ représente les sites de surface réagissant comme des acides ou des bases faibles (amphotères).

Il reste à étudier quels éléments vont être libérés et surtout dans quelles proportions. En effet, selon la composition des sols (due notamment à la couverture végétale et à la position de l'horizon dans le profil du sol), il est possible que les éléments ne soient pas mis en solution dans les mêmes proportions ni avec la même cinétique.

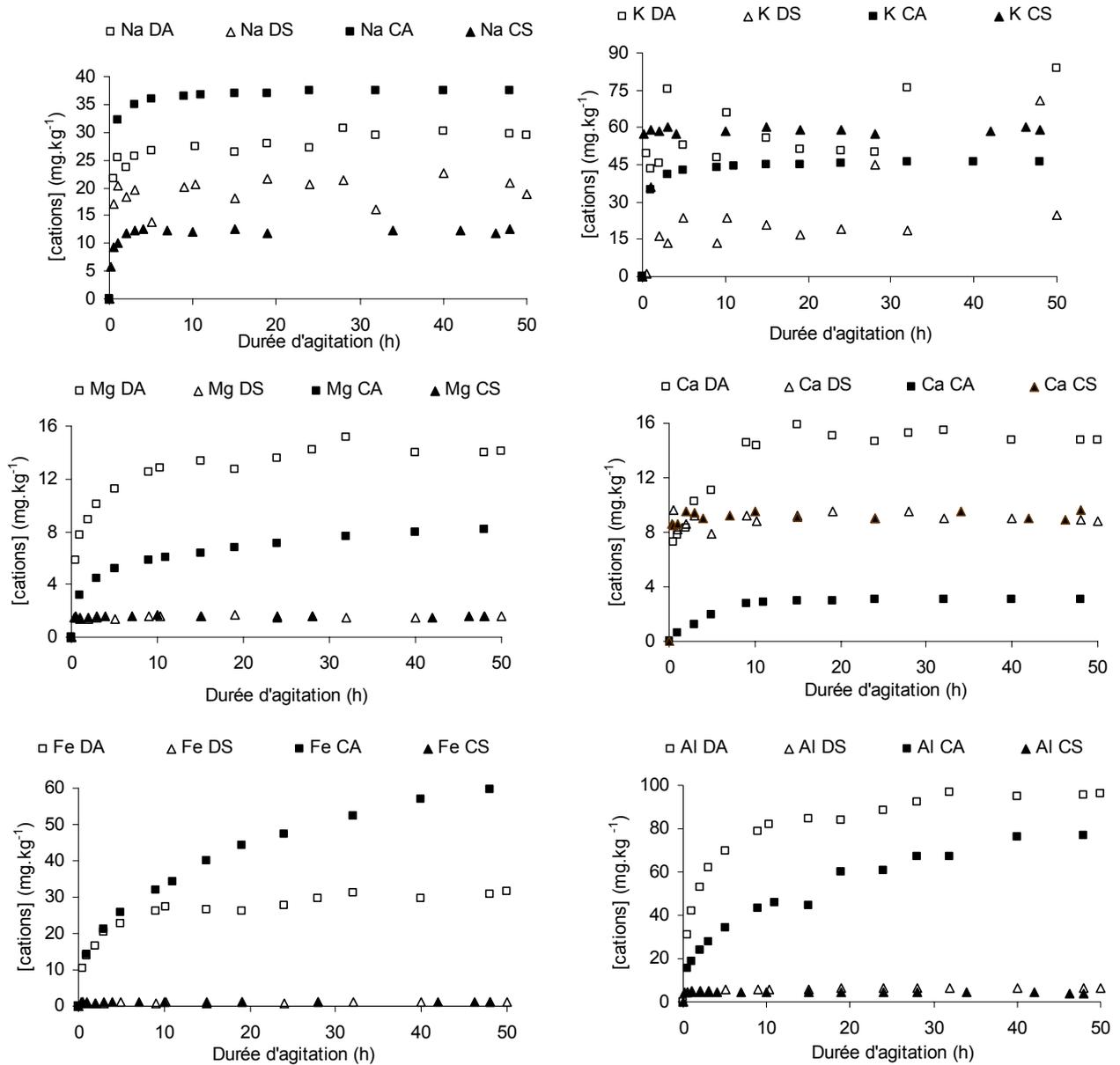
(b) Libération des cations

Les Figures 39 et 40 présentent l'évolution de la concentration des différents cations (alcalins, alcalino-terreux, fer et aluminium) dans les solutions de sols de Douglas et de châtaignier (horizons A ou S) aux $\text{pH}_{\text{initiaux}}$ de 3,5 et 5,5.

Afin de comparer plus aisément les résultats, le Tableau XVII regroupe les quantités de cations libérés (présentés sans leur charge) et les protons en solution à l'équilibre (en méq par kg de sol, notés Ce_q) lors des cinétiques de libération dans les solutions de sol et les durées d'agitations nécessaires à l'obtention de ces équilibres (T_{eq} en heures).



Figures 39 : Evolution de la concentration (mg.kg⁻¹) des différents cations (Na, K, Mg, Ca, Fe et Al) pour un horizon A et S de châtaignier et de Douglas à $pH_{initial} = 3,5$.



Figures 40 : Evolution de la concentration (mg.kg⁻¹) des différents cations (Na, K, Mg, Ca, Fe et Al) pour un horizon A et S de châtaignier et de Douglas à $pH_{initial} = 5,5$.

Tableau XVII : Quantités de cations libérés (Na, K, Mg, Ca, Fe et Al ; Ceq en $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q} \cdot \text{kg}^{-1}$ de sol ; $\pm 3 \%$) à l'équilibre dans les solutions de sol et temps nécessaire à l'obtention des équilibres (Teq en heures (± 1)) à $\text{pH}_{\text{initial}} 3,5$ et $5,5$ pour les horizons recouverts de Douglas et de châtaignier.

Horizon	H		K		Na		Mg		Ca		Fe		Al	
	Douglas	Châtaignier												
Ceq en $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q} \cdot \text{kg}^{-1}$ de sol (Teq en heures)														
A	5,02	6,32	2,05	3,08	1,09	1,59	2,83	2,30	2,33	2,45	2,34	2,80	15,87	14,43
	(5)	(-)	(1)	(5)	(1)	(2)	(15)	(5)	(20)	(15)	(15)	(50)	(15)	(30)
S	0,80	0,80	1,15	1,79	0,47	0,46	0,46	1,79	0,38	0,36	0,12	0,12	4,50	4,14
	(15)	(15)	(1)	(1)	(42)	(24)	(1)	(1)	(5)	(1)	(-)	(-)	(5)	(1)
A	3,17	3,17	1,28	1,18	1,30	2,13	1,17	4,07	0,78	0,15	1,66	3,20	10,69	8,48
	(7)	(15)	(1)	(5)	(10)	(5)	(24)	(5)	(15)	(11)	(28)	(48)	(24)	(40)
S	0,32	0,80	0,51	1,52	0,54	0,61	0,13	1,52	0,48	1,43	0,07	0,07	0,72	0,50
	(4)	(15)	(1)	(-)	(-)	(3)	(-)	(-)	(3)	(1)	(-)	(-)	(20)	(-)

→ La comparaison des valeurs suivant les deux $pH_{initial}$ permet d'observer que :

◆ les concentrations en cations libérés sont plus importantes pour les solutions à $pH_{initial} = 3,5$ que pour les essais à 5,5. Seul le sodium présente systématiquement des valeurs inférieures ou voisines à $pH_{initial} = 3,5$.

◆ l'aluminium est le cation le plus libéré quel que soit l'horizon et le pH d'étude.

◆ les temps d'obtention de l'équilibre sont plus rapides pour les horizons S que pour les horizons A. Pour les horizons A, les temps d'équilibre augmentent avec la valence du cation. Plus le cation a une valence élevée et plus sa fixation sur les sites de surface sera forte.

L'augmentation de la libération des cations et notamment l'aluminium à pH acide peut être expliquée par le nombre de sites disponibles à la fixation des cations sur les sites de surface du sol. A pH supérieur au pK_a de la MOD (pK_a MOD # 4,5), les sites acides de la MOD sont sous forme ionisée, les cations sont donc susceptibles d'être fixés. Lorsque le pH diminue, les sites acides de la MOD sont protonés, le nombre de sites disponibles à la fixation des autres cations diminue et donc les concentrations des cations en solution augmentent.

Les sites de surface, noté sous la forme $\Xi S(OH)_n$ peuvent jouer un rôle de ligand vis à vis d'un cation métallique M^{m+} . Le mécanisme de sorption est alors analogue à une réaction de complexation, avec échange de protons (SIGG *et al.*, 2000).



Cet équilibre montre que si le pH diminue ($[H^+]$ augmente), la réaction est déplacée vers la gauche c'est à dire la libération des cations fixés. Ceci explique les concentrations en cations plus fortes pour les essais à $pH_{initial} = 3,5$. Le sodium est un petit cation avec un faible rayon ionique qui sera moins gêné que les autres cations par l'encombrement dû à la présence des ions H^+ . Par conséquent, lorsque le pH diminue les cations sont libérés, le sodium peut alors se fixer sur un plus grand nombre de sites ; les concentration en sodium lorsque le pH augmente vont donc être inférieures.

→ Pour les horizons A les cations libérés sont par ordre décroissant :

Al > H > K # Fe # Ca # Mg > Na à $pH_{initial} = 3,5$

Al > H > Fe # Mg # K # Na > Ca à $pH_{initial} = 5,5$

→ Pour les horizons S les cations libérés sont par ordre décroissant :

Al > H > K > Mg > Na > Ca > Fe à $pH_{initial} = 3,5$

Al > K # Na # Mg # Ca # H > Fe à $pH_{initial} = 5,5$

Les horizons situés à la même profondeur libèrent les cations dans le même ordre. De plus, les horizons issus de Douglas et de châtaignier présentent globalement des concentrations en cations voisines pour un même horizon et un même $pH_{initial}$.

Dans les cinétiques réalisées ici pour les deux horizons de châtaignier, il apparaît que ce sont les ions potassium qui sont libérés majoritairement après l'aluminium et les protons et non le sodium (ion libéré en premier lieu en général). En effet, les concentrations en cations échangeables présentées dans les analyses de sol (Tableau VI page 12) montrent les plus faibles teneurs pour le sodium quelle que soit la couverture végétale. L'acidité naturelle des sols a entraîné un appauvrissement de cette espèce. Par ailleurs, les phénomènes de dilution (en période

humide) ou de concentration (en période sèche) des solutions du sol ont une grande influence sur les phénomènes d'échange. S'il y a dilution, les cations monovalents adsorbés (par exemple Na^+) sont échangés contre des bivalents (par exemple Ca^{2+}) et passent en solution : ils sont facilement entraînés par les eaux de drainage. Ces considérations expliquent qu'en climat tempéré, à saisons humides, les ions monovalents, même s'ils sont abondants dans le matériau d'origine, sont toujours très minoritaires dans le complexe (DUCHAUFOR, 2001).

Les cinétiques en présence des horizons A ou S de châtaignier montrent que c'est le potassium qui est libéré majoritairement. Pour les horizons de Douglas, les résultats obtenus sont inversés par rapports à ceux du châtaignier. En effet, bien que le potassium soit un des éléments présentant les plus fortes concentrations dans les solutions de sols, il n'est pas majoritaire dans la plupart des cas (excepté D S $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$). Les faibles valeurs libérées par les horizons A de Douglas peuvent être dues à un appauvrissement de cet horizon en cet élément. Les sols de Douglas sont à un stade plus avancé d'acidification que les sols de châtaignier.

La libération de magnésium est majoritaire pour le sol de Douglas à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$. Compte tenu de l'appauvrissement de cet horizon en potassium et sodium, le magnésium est sans doute libéré à leur place sous conditions acides ($\text{pH}_{\text{initial}}$ de la solution de départ = 3,5). La libération en Mg est plus faible pour les horizons de châtaignier (potassium prépondérant). Le sol est moins appauvri en cation et son évolution semble moins rapide que celle du sol de Douglas.

Le calcium semble d'autant moins libéré que les autres cations sont en concentrations importantes dans les solutions de sol. Concernant les horizons A de Douglas et de châtaignier, il apparaît que les concentrations libérées sont beaucoup plus fortes à $\text{pH}_{\text{initial}} 3,5$. Ce phénomène peut être expliqué par la nécessité de neutraliser l'acidité de la solution de départ et la libération de cet élément après mise en solution de K, Na et Mg.

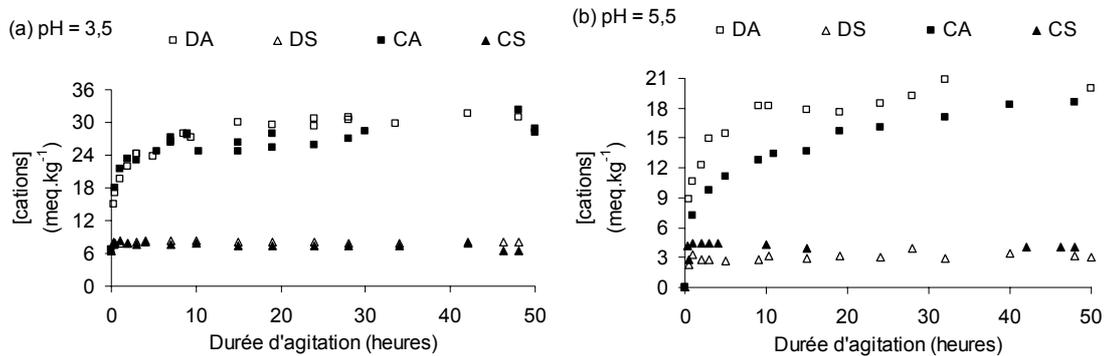
Enfin, la libération du fer et de l'aluminium permet de mettre en évidence des concentrations libérées d'autant plus fortes que le teneur en MO de l'horizon étudié augmente. En effet, la solution de sol issue de l'horizon A de châtaignier présente les plus fortes teneurs en fer et cet horizon est le plus riche en MO dans les analyses de sol (31,5 % de MO). Les horizons S présentent des valeurs beaucoup plus faibles. De plus, il apparaît que lorsque le pH diminue la quantité de fer en solution croît. Cet élément, bien qu'il apparaisse de façon non négligeable dans les solutions de sol issues des horizons A, reste néanmoins peu abondant dans les autres cas de figure. Le fer semble donc moins sensible aux variations de pH que l'aluminium. Ceci est dû à la nature de cet élément. En effet, le diagramme de répartition du fer en fonction du pH montre un décalage entre ses formes solubles et celles de l'aluminium d'environ une unité pH. C'est pour cela que l'Al est majoritairement solubilisé par rapport au fer.

Ces résultats confirment donc l'appauvrissement des sols de Douglas, qui avait été mis en évidence à partir des caractéristiques physico-chimiques (Tableau VI, page 12). Le dosage des ions libérés et la somme des cations en solution va permettre de préciser l'évolution du comportement des sols.

(c) Somme des cations et anions libérés.

La somme des différents cations en solution ($\Sigma_{\text{cations}} : \text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$) a été réalisée afin de mettre en évidence quel type d'horizon libère les quantités les plus importantes de cations (Figures 41). Avec ou sans les ions H^+ (mesure de la concentration en

solution) la courbe représentant la somme des cations présente la même allure, notamment pour $pH_{initial} = 3,5$.



Figures 41 : Somme des cations en solution en $meq.kg^{-1}$ ($\Sigma_{cations} : H^+, K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$) par les solutions de sols à $pH_{initial} = 3,5$ (a) et $5,5$ (b).

Comme nous l'avons vu précédemment, les concentrations en cations en solution sont plus fortes à pH acide. Par contre, il apparaît que bien que les concentrations en cations ne soient pas forcément identiques selon la couverture végétale (le même phénomène est constaté pour l'ensemble des différents horizons dans les résultats préliminaires), la somme des différents cations présente des valeurs très proches pour les horizons de même nature (A ou S) et ceci quelle que soit la couverture végétale et le $pH_{initial}$.

La libération des différents anions, a été suivie à $pH_{initial} = 5,5$ pour les horizons A de Douglas et de châtaignier. La Figure 42 présente l'évolution de la somme des cations et anions libérés dans les solutions de sol à $pH_{initial} = 5,5$ ($\Sigma_{cations} : Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Al^{3+}, Fe^{3+}$ et Fe^{2+}, H^+ ; et $\Sigma_{anions} : Cl^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}$) ramenée en méq par kg de sol.

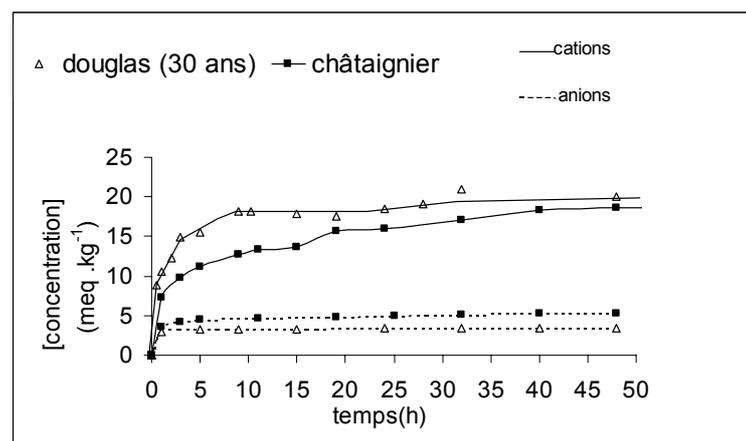


Figure 42 : Evolution des sommes de cations et d'anions libérées par les horizons A des différents sols ($pH_{initial} = 5,5$).

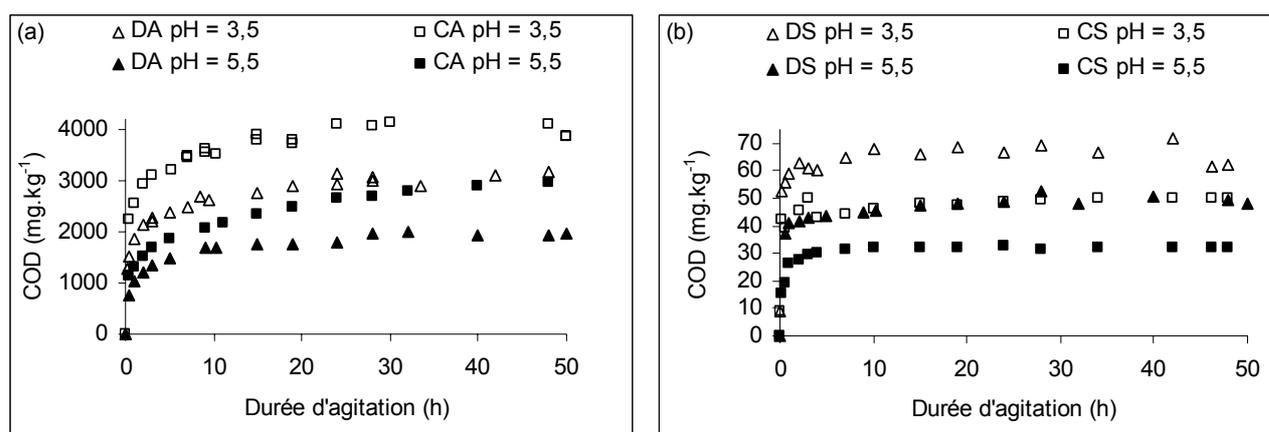
Les courbes de libération des anions et cations ne se superposent pas, la libération en anions est faible par rapport aux cations. Ceci signifie que toutes les espèces n'ont pas été dosées. Les solutions de sol, notamment les horizons A, contiennent une proportion importante de molécules organiques chargées négativement. Ceci met en évidence le rôle de la MO dans la

libération des cations et notamment l'aluminium ; les charges des substances humiques étant majoritairement négatives (à pH ≈ 4).

2) Libération de la matière organique

(a) Cinétiques de libération du COD

Le suivi de la libération du COD peut permettre d'expliquer la libération de certaines espèces. Les Figures 43 (a) et (b) présentent l'évolution du COD en fonction de la durée d'agitation des solutions de sol (horizons A ou S) recouvert de Douglas ou de châtaignier à pH_{initial} 3,5 et 5,5.



Figures 43 : Evolution du COD (mg.kg⁻¹) dans les solutions contenant les horizons A (a) et S (b) de Douglas et de châtaignier à pH_{initial} 3,5 et 5,5.

Les courbes présentent toutes la même évolution avec des temps d'obtention de l'équilibre variables. Le Tableau XVIII résume les temps d'agitations nécessaires à l'obtention des équilibres pour la libération du COD ainsi que les concentrations obtenues à l'équilibre.

Tableau XVIII : Evolution du COD (C_{eq} en mg.kg⁻¹ de sol, ± 2 %) lors des cinétiques de libération des éléments dans les solutions de sol, % de COD libéré par rapport au CO contenu dans le sol et temps nécessaire à l'obtention des équilibres (T_{eq} en heures(± 1)).

Horizon	pH _{initial}	Douglas			Châtaignier		
		C _{eq} (mg.kg ⁻¹)	% COD / CO du sol	T _{eq} (h)	C _{eq} (mg.kg ⁻¹)	% COD / CO du sol	T _{eq} (h)
A	3,5	2900	2,2	(20)	3900	2,1	(15)
S		68	0,6	(10)	50	0,8	(1)
A	5,5	1950	1,5	(28)	2964	1,6	(48)
S		48	0,4	(19)	32	0,5	(9)

→ Les horizons A libèrent logiquement des quantités plus importantes de COD que les horizons S (voir résultats préliminaires avec la répartition globale du COD pour l'ensemble des horizons en fonction de leur profondeur dans le sol). L'horizon A de châtaignier libère plus de

COD quel que soit le $\text{pH}_{\text{initial}}$ de la manipulation. Concernant les horizons S, c'est l'inverse. Ces résultats sont à mettre en relation avec les teneurs en matières organiques mesurées dans les analyses de sol (Tableau VI page 12). Ainsi, l'horizon A de châtaignier présente un pourcentage de CO de 18,27 % contre 13,17 % pour le sol recouvert de Douglas. Par contre, les % de COD par rapport à la teneur en CO mesuré dans le sol sont voisins pour les horizons de même nature (A ou S) quelle que soit le $\text{pH}_{\text{initial}}$ et la couverture végétale.

→ Les analyses réalisées à deux $\text{pH}_{\text{initiaux}}$ différents montrent une teneur plus importante en COD dans les échantillons au $\text{pH}_{\text{initial}}$ de 3,5. Si le pH est acide, la matière organique se trouve protonée. Nous avons précédemment vu que les cations fixés sur les sites de surface du complexe argilo-humiques sont libérés soit par solubilisation soit par fixation des H^+ à la surface des solides. Le complexe est déstabilisé par libération des cations pontants remplacés par des H^+ , la matière organique fixée au complexe argilo humique est alors solubilisée. Elle peut également complexer en solution certains ions avec lesquels elle a une forte affinité tels que l'aluminium ou le fer. On remarque également que les temps d'obtention de l'équilibre sont supérieurs à $\text{pH}_{\text{initial}}$ 5,5 ; ceci peu être dû à des valeurs en cations libérés plus faibles ne favorisant pas la libération de COD. Cette remarque est également valable pour les temps d'équilibre plus longs pour les horizons A que pour les horizons S (Libération de la somme des cations par les horizons S inférieure à celle des horizons A).

(b) Corrélations COD - cations en solution

Afin d'observer les relations existant entre la libération des différents cations et l'évolution du COD les graphiques cations libérés ($\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{kg}^{-1}$) = $f(\text{COD en mg}.\text{kg}^{-1})$ ont été tracés (tous les horizons et les essais aux 2 pH ont été traités indifféremment). Nous ne présenteront que les coefficients de corrélation obtenus (Tableau XX).

Tableau XX : Coefficients de corrélation (r^2) obtenus entre la concentration en cations en solution ($\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{kg}^{-1}$) et le COD ($\text{mg}.\text{kg}^{-1}$) (courbe [cations] = $f(\text{COD})$).

Elément	H	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Σ cations
r^2	0,924	0,762	0,398	0,325	0,510	0,944	0,810	0,926

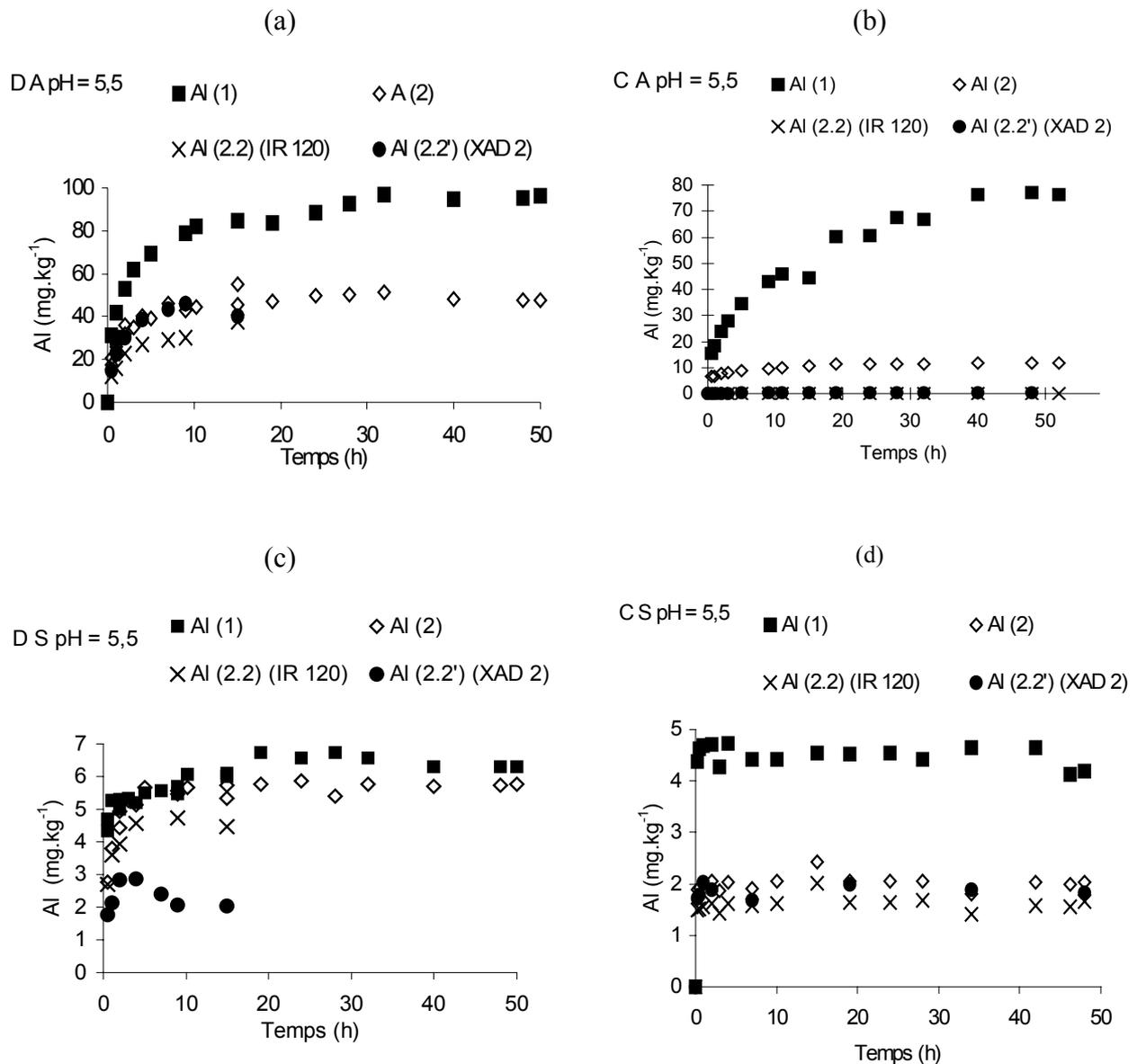
Les meilleures corrélations sont obtenues pour la somme des cations globale. Les ions semblant présenter une affinité plus importante pour le COD sont les protons, le fer et l'aluminium. Le sodium, le potassium, le calcium et le magnésium présentent des r^2 faibles, ce qui est normal puisque ce sont les ions appelés "bases échangeables" (DUCHAUFOR, 2001).

L'étude du fractionnement des différentes espèces d'aluminium libérées permettra de montrer l'évolution des différentes formes en fonction de la proportion de MO.

3) Fractionnement de l'aluminium

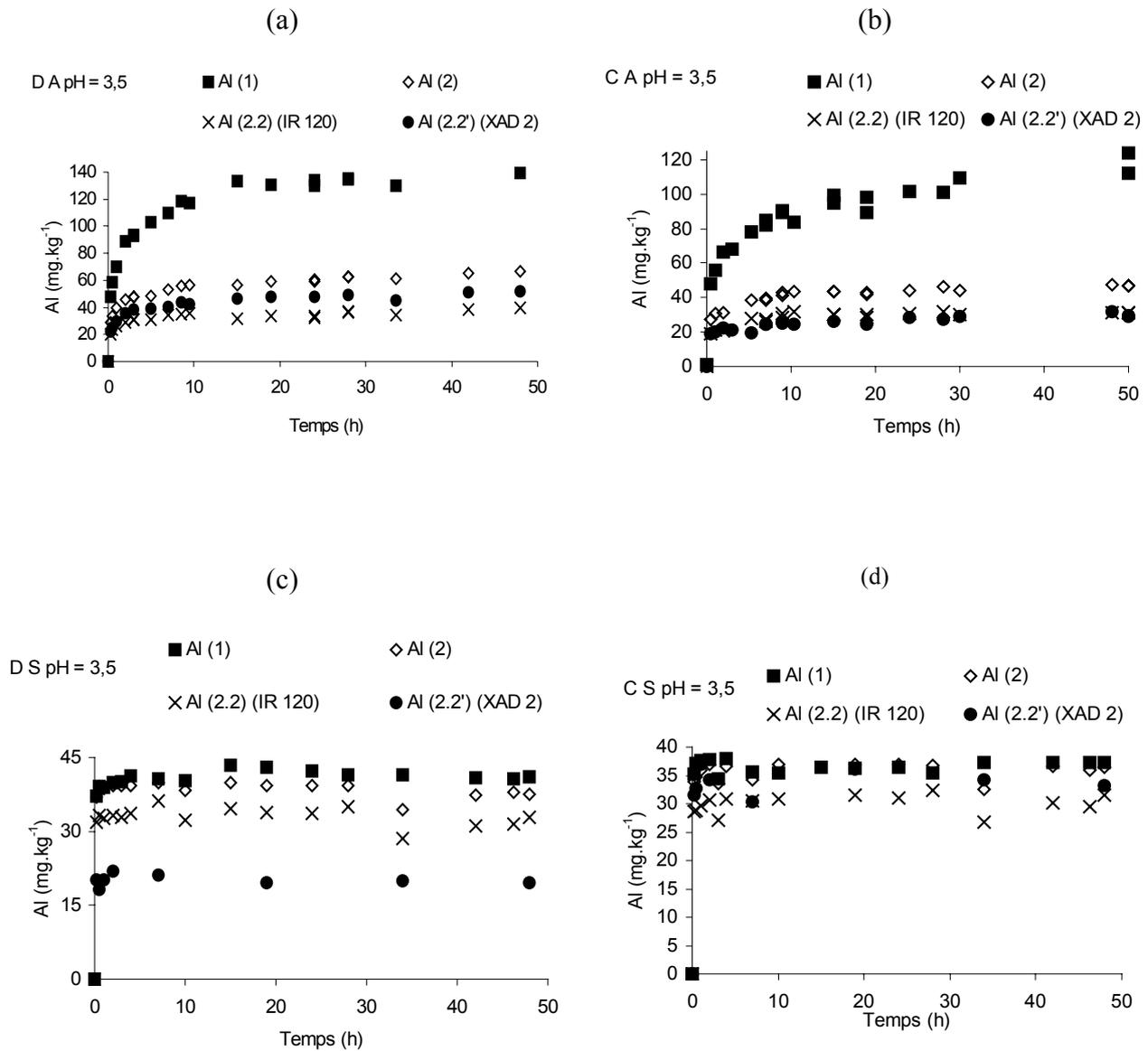
(a) Présentation des cinétiques

Dans ce paragraphe toutes les formes d'aluminium mesurées sont présentées. Les résultats obtenus pour la libération de l'aluminium par les horizons seuls sont présentés Figures 44 (à $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$) et Figures 45 (à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$).



Figures 44 : Cinétiques de libération de l'aluminium sous différentes formes à $pH_{initial} = 5,5$ par les horizons A et S du sol de Douglas (a et c) et de châtaignier (b et d) ($50 g.L^{-1}$).

Les différentes formes d'aluminium présentées sont : l'aluminium total (Al(1)), l'aluminium monomère total (Al(2)) et les formes plus réactives fractionnées sur résines IR 120 et XAD 2 (respectivement Al(2.2) (IR 120) et Al(2.2') (XAD 2)).



Figures 45 : Cinétiques de libération de l'aluminium sous différentes formes en solution aqueuse à $pH_{initial} = 3,5$ par les horizons A et S du sol de Douglas (a et c) et de châtaignier (b et d) ($50 g.L^{-1}$).

Les différentes formes d'aluminium présentées sont : l'aluminium total (Al(1)), l'aluminium monomère total (Al(2)) et les formes plus réactives fractionnées sur résines IR 120 et XAD 2 (respectivement Al(2.2) (IR 120) et Al(2.2') (XAD 2)).

→ Comme précédemment, les concentration en aluminium sont plus importantes pour les horizons A que pour les horizons S et augmentent lorsque le pH diminue.

→ Les phénomènes de libération d'aluminium sont plus lents pour les horizons A que pour les horizons S. La couche A de châtaignier qui présente la teneur en matière organique la plus forte présente également le temps le plus long avant d'arriver à un équilibre (40 heures). Les évolutions des libérations en Al(2) ont sensiblement les mêmes allures, cependant le temps d'obtention de l'équilibre est plus court, 20 h, pour les horizons A des sols de châtaignier, alors qu'il est de 40 heures pour l'horizon A de Douglas (30 ans).

(b) Libération de l'aluminium monomère total Al(2)

Le Tableau XXI résume les concentration en Al(1) et Al(2) (en $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{kg}^{-1}$; $\pm 3\%$) libérées à l'équilibre par les différents horizons en solution aux $\text{pH}_{\text{initial}}$ de 3,5 et 5,5.

Tableau XXI : Libération d'Al(1) et d'Al(2) ($\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{kg}^{-1}$) à l'équilibre par les solution de sol de Douglas et de châtaignier à $\text{pH}_{\text{initial}}$ 3,5 et 5,5.

Horizon	$\text{pH}_{\text{initial}}$	Douglas			Châtaignier		
		Al(1) $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{kg}^{-1}$	Al(2) $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{kg}^{-1}$	%Al(2)/Al(1)	Al(1) $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{kg}^{-1}$	Al(2) $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{kg}^{-1}$	%Al(2)/Al(1)
A	3,5	15,87	7,00	44	14,43	5,28	37
S		4,50	4,19	93	4,14	4,05	98
A	5,5	10,69	5,27	49	8,48	1,32	16
S		0,72	0,64	89	0,50	0,23	46

→ Les quantités libérées varient d'un sol à l'autre puisque l'horizon A de Douglas (30 ans) libère plus de 40 % supplémentaire d'aluminium monomère par rapport à l'horizon de châtaignier à $\text{pH}_{\text{initial}}$ 3,5 et 4 fois plus à $\text{pH}_{\text{initial}}$ 5,5. Les cinétiques de libération en Al(1) évoluent dans le même sens que l'Al(2) mais dans des proportions inférieures : la différence n'est au maximum que de 26 % entre les deux horizons. Un horizon peut donc très bien libérer beaucoup d'Al(1) sans pour autant libérer de grandes quantités d'Al(2). Cette observation a déjà été faite par HAAPALA *et al.* (1996). Le pourcentage d'aluminium monomère (formes toxiques) libéré est donc beaucoup plus important pour les horizons A de Douglas quel que soit le $\text{pH}_{\text{initial}}$ (49 % contre 16 % pour l'horizon A de châtaignier à $\text{pH}_{\text{initial}}$ 5,5).

Les horizons S libèrent quant à eux essentiellement de l'aluminium sous forme d'Al(2). Ceci peut être corrélé à la faible libération de COD par ces horizons. Le pourcentage de 46 % noté pour CS peut être dû aux faibles valeurs mesurées.

Lorsque le pH diminue, le COD augmente et la libération en formes libres d'aluminium augmente. La MO qui présente des pK_a voisins de 4,5 est sous forme protonée à pH acide. Les ions Al^{3+} qui ont été libérés par le sol ont alors peu d'affinité avec les sites complexants de la MOD et une gêne stérique est introduite avec la présence du proton. Les ions Al^{3+} se retrouvent alors en solution sous forme plus réactive et donc plus toxique. Lorsque le pH augmente, l'ionisation de la MOD augmente, les sites sont alors chargés négativement et présentent un nombre plus important de sites complexants, ils peuvent alors fixer les ions Al^{3+} .

Le rôle du pH sur la libération d'aluminium apparaît très important notamment sur les horizons S qui voient la libération d'aluminium dans les solutions de sols multipliée par 10.

Lorsque le pH diminue, l'aluminium libéré provient des fractions les moins mobiles du sol ainsi que du réseau cristallin. De plus, les libérations d'aluminium à pH acides sont directement à mettre en relation avec la quantité de bases échangeables contenues dans chaque horizon. La valeur de la Concentration Totale en Cations Echangeables (CtBE présentée dans la partie résultats préliminaires page 68, en méq pour 100 g de sol) n'est que de 1,03 pour l'horizon A du sol de jeune Douglas alors qu'elle est de 2,6 pour le châtaignier.

Quel que soit le sol étudié, les valeurs de la CtBE les plus fortes sont relevées pour les horizons A, les valeurs notées pour les 2 horizons S étudiés sont proches et s'élèvent respectivement à 0,37 pour le C S et 0,36 pour le D S, ceci est dû principalement à la décomposition de la MO et aux retombées des arbres, mais aussi aux apports des pluies (pluiolessiviats).

Pour les horizons S, le taux de bases échangeables est très faible, le sol est très rapidement incapable de libérer des cations (calcium, magnésium, sodium potassium) contre les protons de la solution à $pH_{initial}$ 3,5. Il y a alors libération d'ions aluminium pour compenser la présence des protons du milieu extérieur.

Les horizons A présentent des teneurs en bases échangeables plus importantes, ils réussissent donc à neutraliser les protons par libérations de cations échangeables, ceci entraîne une plus faible augmentation de la libération en aluminium.

GUIBAUD et AYELE (2000) ont montré que plus un horizon est profond, plus l'aluminium est libéré facilement sous l'action d'une diminution du pH.

(c) Essai de modélisation

Afin de comparer les résultats obtenus pour Al(1) et Al(2), un modèle cinétique d'ordre 2 a été appliqué aux différentes cinétiques (HU, 1993). Les constantes de vitesse (k) et les quantités maximales de métal libérable par le sol (X'm) pour les formes Al(1) et Al(2) sont présentées dans le Tableau XXII.

Tableau XXII : Détermination de la constante de vitesse (k en $kg.mg^{-1}.h^{-1}$) et de la quantité maximale d'aluminium libéré (X'm en $mg.kg^{-1}$), à l'aide d'un modèle cinétique d'ordre 2 de surface, pour les expériences de libération d'aluminium à $pH_{initial} = 3,5$ et $5,5$; sol ($50 g.L^{-1}$).

$pH_{initial}$	Essence	Horizon	Al(1)			Al(2)		
			k (± 10%)	X'm (± 5%)	r^2	k (± 10%)	X'm (± 5%)	r^2
3,5	Douglas	A	0,001	142,86	0,997	0,003	65,79	0,997
		S	0,254	40,49	1	0,223	40,00	1
	Châtaignier	A	0,001	129,87	0,940	0,004	47,85	0,998
		S	0,918	36,90	0,994	0,487	35,84	0,995
5,5	Douglas	A	0,010	99,01	0,999	0,007	49,50	0,997
		S	0,074	6,45	0,998	0,096	5,79	0,999
	Châtaignier	A	-	84,75	0,974	0,013	12,12	0,999
		S	2,544	4,52	1	3,495	2,09	0,995

Les constantes de vitesse sont toujours supérieures pour les horizons S et ce quelle que soit la forme d'aluminium libéré, le pH de l'étude ou la couverture végétale. Les valeurs plus

fortes de k pour les horizons profonds montrent que l'on atteint plus rapidement un équilibre, ceci est sans doute dû à une teneur moins importante en cations échangeables avec une de COD inférieure.

A $pH_{initial}$ 5,5 l'Al(2) est plus rapidement libéré que l'Al(1). A $pH_{initial}$ 3,5, cette différence est moins visible à cause de la plus grande solubilité des différentes formes d'aluminium.

Il apparaît que les $X'm$ calculés sont très proches des valeurs expérimentales mesurées. Le modèle semble représentatifs des phénomènes qui se déroulent lors de la libération d'aluminium par les sols. Les valeurs de $X'm$ calculées pour le Douglas sont supérieurs à celles pour le châtaignier quel que soit le $pH_{initial}$ et la forme d'aluminium mesurée. Concernant les horizons, les couches inférieures présentent des valeurs très proches quelle que soit l'essence.

(d) Fractionnement sur résines

Le Tableau XXIII présente, pour la couverture végétale de Douglas, les valeurs d'Al(1), Al(2), Al(2.2) (IR 120 et Al(2.2') (XAD 2) (még.kg⁻¹) libérés à l'équilibre par les sols de Douglas et de châtaignier à $pH_{initial}$ 3,5 et 5,5. Le Tableau XXV présente les mêmes paramètres pour la couverture végétale de châtaignier.

Le même modèle cinétique que précédemment a été appliqué aux cinétiques de libération des formes mobiles d'aluminium mesurées par fractionnement sur les résines. Cependant, bien que les $X'm$ présentent des valeurs voisines de celles mesurées directement sur les cinétiques, le calcul des constantes de vitesse présente des incohérences. Ceci peut être dû au faible nombre de points pendant l'obtention de la cinétique (cinétique rapide) et à une hétérogénéité des résultats. Aussi, nous ne discuterons dans cette partie que des concentrations mesurées à l'équilibre sans comparer les vitesses d'obtention de ces valeurs.

Tableau XXIII : Libération des différentes formes d'aluminium Al(1), Al(2) (en még.kg⁻¹ ; ± 3 %) et Al(2.2) (IR 120), Al(2.2') (XAD 2) (en még.kg⁻¹ ; ± 5 %) à l'équilibre par les solution de sol de Douglas à $pH_{initial}$ 3,5 et 5,5.

Horizon	$pH_{initial}$	Douglas							
		Al(1)	Al(2)	Al(2.2) (IR 120)	Al(2.2') (XAD 2)	%Al(2.2) (IR 120) / Al(1)	%Al(2.2') (XAD 2) / Al(1)	%Al(2.2) (IR 120) / Al(2)	%Al(2.2') (XAD 2) / Al(2)
		még.kg ⁻¹							
A	3,5	15,87	7,00	4,41	5,74	28	36	63	82
S		4,50	4,19	3,50	2,33	78	52	84	56
A	5,5	10,69	5,27	3,50	4,47	33	42	66	85
S		0,72	0,64	0,51	0,31	71	43	80	48

Tableau XXV : Libération des différentes formes d'aluminium Al(1), Al(2) (en $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{kg}^{-1}$; $\pm 3\%$) et Al(2.2) (IR 120), Al(2.2') (XAD 2) (en $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{kg}^{-1}$; $\pm 5\%$) à l'équilibre par les solution de sol de châtaignier à $\text{pH}_{\text{initial}}$ 3,5 et 5,5.

Horizon	$\text{pH}_{\text{initial}}$	châtaignier							
		Al(1)	Al(2)	Al(2.2) (IR 120)	Al(2.2') (XAD 2)	%Al(2.2) (IR 120) / Al(1)	%Al(2.2') (XAD 2) / Al(1)	%Al(2.2) (IR 120) / Al(2)	%Al(2.2') (XAD 2) / Al(2)
		$\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{kg}^{-1}$							
A	3,5	14,43	5,28	3,39	3,33	23	23	64	63
S		4,14	4,05	3,51	3,70	85	89	87	91
A	5,5	8,48	1,32	0,01	0,03	-	-	1	2
S		0,50	0,23	0,18	0,20	36	40	78	87

→ Les résultats du fractionnement sur les deux résines donnent des valeurs du même ordre de grandeur notamment pour le fractionnement des horizons issus de la couverture de châtaigniers. Pour le Douglas, les résultats sont plus dispersés. Ceci est notamment visible pour les rapports réalisés entre les fractions mesurées à l'aide des résines et Al(1) ou Al(2) puisque des variations d'environ 20 % sont notées entre les différents rapports. Ceci est sans doute dû à la nature de la MO et à la labilité de ces complexes par rapport aux deux résines utilisées pour le fractionnement.

→ Il apparaît que les valeurs d'Al(2.2') (XAD 2) pour les horizons S sont inférieures aux mesures d'Al(2.2) (IR 120). Le pourcentage de COD libéré par les horizons inférieurs par rapport à la teneur en CO du sol est inférieur à celui calculé pour les horizons A (différence de 1 % pour une même couverture végétale et un même $\text{pH}_{\text{initial}}$; voir Tableau XVIII). Ceci signifie que la MO de ces sols est moins soluble. Il est possible qu'elle soit alors plus hydrophobe, il s'ensuit une meilleure adsorption sur la résine XAD 2. Les complexes Al – MO sont adsorbés sur la résine et la fraction Al(2.2') (XAD 2) est donc minorée.

→ L'acidification du milieu déplace la libération d'aluminium vers les formes les plus mobiles (MAKAROV *et al.*, 1994). A $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$, les % d'Al(2.2) (IR 120) et Al(2.2') (XAD 2) par rapport à Al(1) sont plus élevés qu'à $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$. La libération est réalisée par échange des protons apportés par la solution avec les bases échangeables (calcium, sodium, potassium, magnésium) pour les sols suffisamment riches, lorsque le sol est trop pauvre (ceci est plus marqué pour le sol de Douglas) des ions aluminium sont libérés avec notamment des formes libres. L'aluminium mis en circulation dans les sols peut migrer vers les cours d'eaux avoisinants lors d'épisodes pluvieux et les contaminer entraînant un déclin de la faune et de la flore locale (ORMEROD *et al.*, 1989).

→ Il apparaît que bien que les deux sols présentent de nombreux points communs malgré une couverture végétale différente, l'horizon A de châtaignier libère beaucoup moins d'Al mobile que celui de Douglas. En effet, à $\text{pH}_{\text{initial}} 5,5$, les concentrations mesurées par fractionnement sur résines pour l'horizon A sont très faibles et ne représentent qu'1 à 2 % de l'Al(2). L'horizon A de Douglas est lui à 66 % d'Al(2.2) (IR 120) par rapport à Al(2).

4) Conclusion

La culture de certaines espèces végétales, notamment celles des résineux entraîne des modifications au niveau des sols : la teneur en matière organique augmente, un processus d'acidification et d'appauvrissement en éléments nutritifs se met en place, enfin il peut y avoir mise en circulation d'aluminium (DRISCOLL *et al.*, 1985).

Toutes les formes d'aluminium ne présentent pas la même toxicité. Les formes monomères sont les plus toxiques, il est donc important de bien les quantifier afin de mettre en évidence les formes les plus dangereuses.

La mise en évidence des différentes formes d'aluminium, notamment des espèces les plus mobiles, dans des solutions de sol recouverts d'espèces végétales différentes (Douglas ou châtaignier) montre l'influence de la nature de l'horizon sur la libération de cet élément.

Les horizons profonds, pour lesquels la matière organique est âgée et a évolué, libèrent des quantités importantes d'aluminium mobile et sont sensibles à une diminution de pH.

Les couches supérieures A, riches en matière organique peu âgée, libèrent de l'aluminium lié à la matière organique dissoute, qui est moins disponible et donc moins toxique pour le milieu naturel.

Dans les sols à tendance acide, l'une des réaction essentielle s'effectue avec les cations, alcalins et alcalino-terreux, qui saturent les argiles ou la MO. A mesure que le pH s'abaisse de 7,5 à 5,5, les cations qui saturent la capacité d'échange vont s'échanger et diminuer au dépend des protons; l'argile se désature. Au dessous de $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$, l'aluminium des silicates est extrait, passe en solution et réagit avec l'eau en libérant des protons (DUCHAUFOR, 2001).

La détermination des constantes cinétiques (quantité maximale d'Al libéré et constante de vitesse cinétique), obtenues en appliquant un modèle cinétique d'ordre 2 de surface sur des expériences en réacteurs discontinus, permet de mettre en évidence le rôle de la Matière Organique du sol dans les phénomènes de mobilité de l'aluminium. Les pH acides favorisant la libération des formes les plus réactives.

L'étude de la libération des différents éléments par les horizons seuls permet de montrer l'importance des cations dans la libération de la matière organique dissoute qui influe elle-même sur les espèces d'aluminium en solution. L'étude de la libération des différents éléments par une solution contenant un mélange des deux horizons issus d'une même coupe de sol permettra de mettre en évidence les différents facteurs et les interactions pouvant advenir.

B. Horizons en mélange

Dans cette partie, 2 horizons issus d'une même coupe de sol (A et S) sont agités ensemble avec les mêmes solutions aqueuses que précédemment ($\text{pH}_{\text{initial}}$ 3,5 et 5,5). Les quantités de chaque horizons sont proportionnelles à celles rencontrées lors du prélèvement. Ce mélange permet d'évaluer les interactions pouvant advenir entre deux horizons (aussi bien l'influence de A sur S que l'inverse).

La comparaison des valeurs calculées à partir des moyennes pondérées des deux horizons agités seuls dans les mêmes conditions, aux résultats expérimentaux permettra d'évaluer l'importance des interactions qui se déroulent.

1) Libération ionique

(a) Evolution du pH et de la conductivité des solutions de sol.

Le Tableau XXVI présente le pH et la conductivité à l'équilibre, obtenus expérimentalement et par le calcul, dans les solutions de sol contenant un mélange de deux horizons.

Tableau XXVI : Evolution du pH ($\pm 0,1$) et de la conductivité (χ en $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (± 1)) dans les solutions de sol et temps nécessaire pour arriver à l'équilibre (T_{eq} en heures (± 1)). Valeurs expérimentales et calculées.

Horizons	pH _{initial}	χ_{initial} de la solution ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Douglas				Châtaignier			
			pH _{final} (T_{eq} en heures)	ΔpH	χ (T_{eq} en heures)	$\Delta\chi$	pH _{final} (T_{eq} en heures)	ΔpH	χ (T_{eq} en heures)	$\Delta\chi$
					$(\mu\text{S.cm}^{-1})$				$(\mu\text{S.cm}^{-1})$	
A+S			4,4 (42)	+0,9	75 (1)	-41	4,1 (4)	+0,6	75 (-)	-41
A+S calcul	3,5	116	4,2 (12)	+0,7	76 (4)	-40	4,3 (13)	+0,8	69 (3)	-47
A+S			4,7 (49)	-0,8	40 (2)	+40	4,5 (1)	-1,0	32 (7)	+32
A+S calcul	5,5	0	4,3 (5)	-1,2	37 (3)	+37	4,2 (15)	-1,3	30 (-)	+30

De même que pour les cinétiques des horizons seuls, deux tendances de courbes $\text{pH} = f(\text{temps})$ sont observables (du type CA et CS à $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$ - horizons seuls Figure 38). Le Tableau XXVI permet de mettre en évidence certaines caractéristiques d'évolution du pH et de la conductivité :

→ Les valeurs obtenues expérimentalement sont proches ou légèrement supérieures aux résultats prévus par le calcul aussi bien pour le pH ($\Delta\text{pH}_{\text{max}} = 0,4$) que pour la conductivité ($\Delta\chi_{\text{max}} = 6 \mu\text{S.cm}^{-1}$).

→ Les pH finaux sont voisins quel que soit le pH de départ et la couverture végétale. Les valeurs finales obtenues sont de l'ordre de : $\text{pH}_{\text{horizons A+S}} = 4,4 \pm 0,3$.

Les valeurs de pH à l'équilibre pour un $\text{pH}_{\text{initial}}$ de 5,5 sont supérieures à celles obtenues pour une solution de départ acidifiée à 3,5.

→ L'évolution de la conductivité est la même pour un même $\text{pH}_{\text{initial}}$ quel que soit la couverture végétale. Les valeurs finales obtenues sont de l'ordre de :

$$\chi = 75 \mu\text{S.cm}^{-1} \text{ à } \text{pH}_{\text{initial}} = 3,5 \quad \text{et} \quad \chi = 36 \pm 4 \mu\text{S.cm}^{-1} \text{ à } \text{pH}_{\text{initial}} = 5,5.$$

→ L'estimation de l'obtention des temps d'équilibre est correcte pour l'évolution de la conductivité ($T_{\text{équilibre}}$ courts inférieurs à 7 heures).

Concernant le pH, le temps d'équilibre pour le sol issu de la couverture végétale de Douglas est sous estimé. Les temps d'équilibre expérimentaux (≥ 42 heures) sont très supérieurs au temps d'équilibres calculés (5 à 12 heures). Pour le sol recouvert de châtaigniers, c'est le phénomène contraire qui est observé : $T_{\text{équilibre expérimental}} (\leq 4 \text{ heures}) < T_{\text{équilibre calculé}} (13 \text{ à } 15 \text{ heures})$.

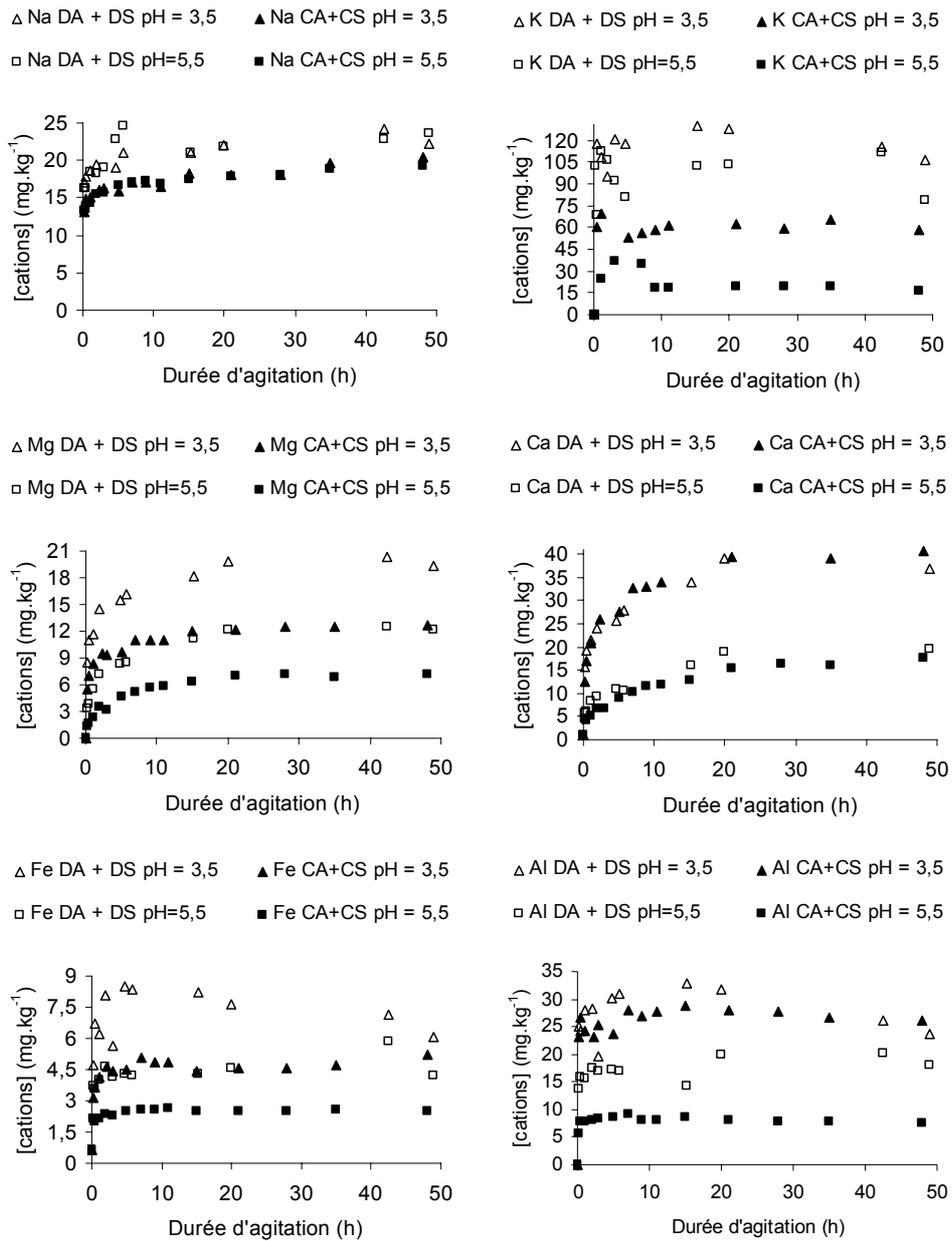
Ces variations dans les temps d'équilibres peuvent être dues à des interactions entre les différents horizons quant à la libération des différents cations et sans doute au « pouvoir tampon moyen » du sol recouvert de châtaigniers supérieur à celui planté de Douglas.

Il faut cependant remarquer que bien que l'équilibre soit parfois plus long à être atteint, les cinétiques présentent fréquemment deux phases. Dans un premiers temps, l'évolution est très rapide (quelques dizaines de minutes à 5 heures) et permet d'arriver à des valeurs proches de l'équilibre final (90 %). Dans un second temps, l'évolution est plus lente et l'équilibre est progressivement atteint.

(b) Libération des cations

Les Figures 46 présentent l'évolution de la concentration des différents cations (alcalins, alcalino-terreux, fer et aluminium) dans les solutions de sols de Douglas et de châtaignier (horizons A et S) à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ et $5,5$.

Afin de comparer plus aisément les quantités libérées, le Tableau XXVIII présente les valeurs expérimentales et calculées des quantités de cations libérés (présentés sans leur charge) à l'équilibre en méq par kg de sol (C_{eq}) et les durées d'agitation nécessaires à l'obtention des équilibres (T_{eq} en heures).



Figures 46 : Evolution de la concentration des différents cations (mg.kg^{-1}) pour un mélange d'horizons A et S de châtaignier et de Douglas à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ et $5,5$.

Tableau XXVIII : Comparaison des quantités de cations libérés à l'équilibre expérimentalement et valeurs estimées par les calcul (Ceq en $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{kg}^{-1}$ de sol ; $\pm 3\%$) lors des cinétiques de libération des éléments dans les solutions de sol et temps nécessaire à l'obtention des équilibres (Teq en heures (± 1)).

Horizon	H		K		Na		Mg		Ca		Fe		Al	
	Ceq en $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{kg}^{-1}$ de sol (Teq en heures)													
A + S	0,80 (42)	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier
		1,59 (4)	3,08 (-)	1,79 (1)	0,96 (3)	0,85 (35)	1,63 (20)	1,05 (48)	1,84 (20)	1,97 (20)	0,35 (1)	0,26 (3)	3,56 (15)	2,99 (0,5)
A + S calcul	1,26 (12)	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier
		1,00 (13)	1,38 (1)	1,96 (1,5)	0,63 (31)	0,60 (21)	1,09 (5)	1,86 (2)	0,88 (9)	0,63 (3)	0,69 (4)	0,46 (6)	7,43 (8)	5,42 (5)
A + S	0,40 (49)	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier
		0,63 (1)	2,50 (-)	0,77 (-)	1,04 (6)	0,82 (30)	1,01 (20)	0,60 (20)	0,95 (20)	0,83 (20)	0,25 (2)	0,14 (7)	2,11 (20)	0,91 (1)
A + S calcul	1,06 (5)	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier	Douglas	Châtaignier
		1,26 (15)	0,72 (1)	1,48 (1)	0,74 (3)	0,80 (3)	0,40 (6)	1,85 (1)	0,56 (6)	1,27 (2)	0,48 (7)	0,47 (6)	3,37 (21)	1,64 (5)

→ La comparaison des valeurs suivant les deux $\text{pH}_{\text{initiaux}}$ permet d'observer que les concentrations en cations libérés sont plus importantes pour les solutions à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ que pour les essais à 5,5 mis à part pour le sodium.

L'aluminium reste le cation le plus libéré par le mélange aux 2 $\text{pH}_{\text{initiaux}}$ d'étude excepté pour les horizons de Douglas à $\text{pH}_{\text{initial}} 5,5$ (K majoritaire). Le fer est quant à lui l'élément le moins retrouvé en solution. Les temps d'obtention de l'équilibre sont du même ordre de grandeur aux 2 $\text{pH}_{\text{initiaux}}$.

→ De même que pour les horizons seuls, le sodium, contrairement aux autres cations, présente des valeurs inférieures ou voisines à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$. Pour les temps d'équilibre par contre, les valeurs mesurées et calculées sont beaucoup plus variables. Il apparaît donc que cet élément présentant des valeurs voisines pour le mélange expérimental et par le calcul n'intervient pas dans les phénomènes d'échange entre les deux horizons.

Le potassium présente des $T_{\text{équilibre}}$ voisins entre les mesures expérimentales et le calcul. Par contre, les horizons recouverts de Douglas présentent des valeurs expérimentales supérieures à celles attendues par le calcul. Pour ceux recouverts de châtaignier, c'est le phénomène inverse qui est noté. Le magnésium présente les mêmes caractéristiques de libération à l'équilibre que le potassium. Concernant le calcium, les variations ne sont pas notées selon la couverture végétale mais selon le pH d'étude : à $\text{pH}_{\text{initial}}$ de 3,5 la valeur expérimentale est supérieure au calcul ; à $\text{pH}_{\text{initial}} 5,5$ c'est l'inverse. Les durées d'agitation nécessaires à l'obtention des équilibres sont supérieures à celles calculées pour le Mg et le Ca. La libération de ces éléments est donc plus lente, des interactions entre les composants des différents horizons peuvent se réaliser.

→ Pour les autres cations (H, Fe, Al), les valeurs expérimentales sont inférieures aux valeurs calculées (sauf pour le mélange CA + CS à $\text{pH}_{\text{initial}} 3,5$ pour les protons) et les temps d'équilibre sont généralement plus courts. Ces cations vont donc être plus retenus à la surface des solides dans le processus de libération des différents éléments. Le fer et l'aluminium sont généralement complexés à la MOD. Les horizons A riches en MO libèrent des quantités importantes de COD, cette matière organique est susceptible d'être fixée aux horizons S qui ne contiennent que peu de MO. De plus, l'augmentation du pH peut induire une précipitation des différents éléments solubilisés par les horizons A qui se tamponnent seuls à $\text{pH}_{\text{horizons A}} = 3,7 \pm 0,2$.

(c) Somme des cations libérés

La cinétique de la somme des différents cations en solution ($\Sigma_{\text{cations}} : \text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$) est représentée Figure 48.

La Figure 49 présente les valeurs à l'équilibre de la somme des cations mesurée et calculée. Les valeurs pour les protons sont les mesures des H^+ présents en solution.

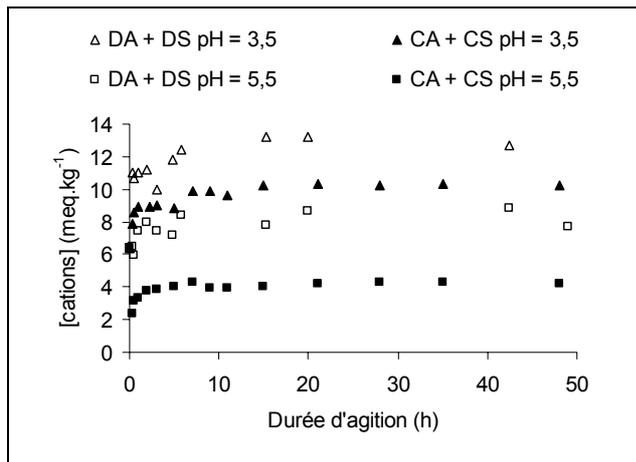


Figure 48 : Somme des cations en solution dans les solutions de sols à $pH_{initial} = 3,5$ et $5,5$ (valeurs expérimentales).

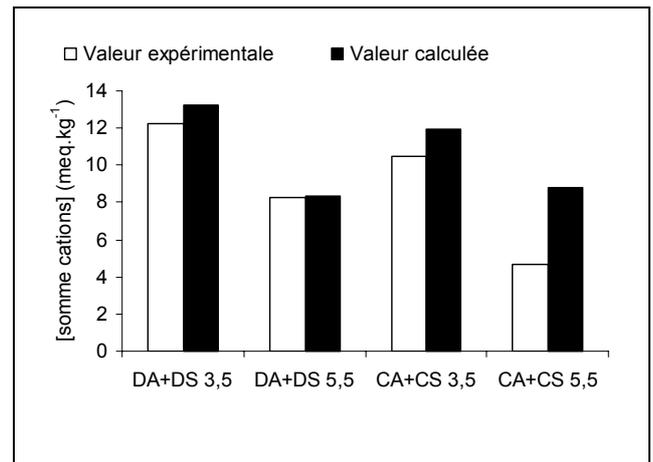


Figure 49 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées à l'équilibre de la somme des cations en solution dans les solutions de sols à $pH_{initial} = 3,5$ et $5,5$.

Comme nous l'avons vu précédemment, les concentrations en cations en solution sont plus fortes à pH acide. Elles varient selon la couverture végétale et le $pH_{initial}$. Le sol de Douglas libère plus d'éléments que le sol de châtaignier. Cette différence est essentiellement due à une plus forte solubilisation d'aluminium (plus de 2 fois plus à $pH_{initial} 5,5$), de potassium et de magnésium.

La Figure 49 montre que si la globalité des cations est considérée, la somme calculée, bien que supérieure aux concentrations mesurées reste de même ordre de grandeur.

Les valeurs calculées pour les horizons de Douglas sont très proches ($> 8\%$). Les résultats pour les horizons sous châtaigniers présentent des valeurs plus éloignées : $+14\%$ à $pH_{initial} = 3,5$ pour la valeur calculée et $+87\%$ à $pH_{initial} = 5,5$. La matière organique dissoute libérée par les différents horizons peut induire des variations. L'horizon A de châtaignier présente la teneur la plus forte en MO des 4 horizons étudiés ($31,5\%$) tandis que l'horizon S contient le pourcentage de MO le plus faible ($1,1\%$).

La mise en contact de ces 2 horizons peut induire des variations importantes quand à la libération des différents éléments en solution. L'étude du COD peut permettre d'expliquer cette évolution.

2) Libération de la matière organique

Le suivi de la libération du COD est présenté Figure 50. La Figure 51 met en parallèle les valeurs de COD à l'équilibre obtenues expérimentalement et par calcul pour le mélange.

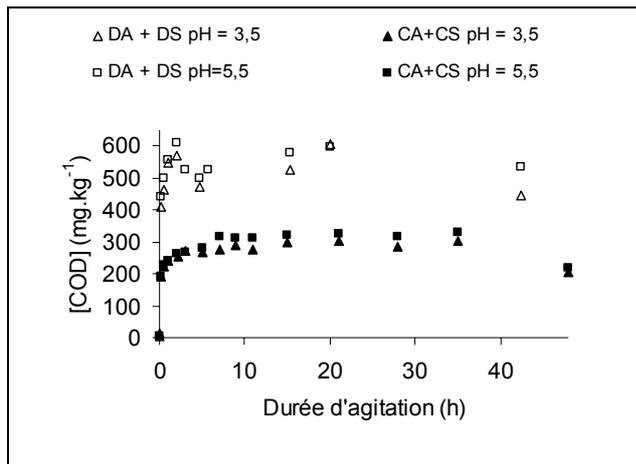


Figure 50 : Evolution expérimentale du COD (mg.kg^{-1}) dans les solutions de sol en fonction du temps.

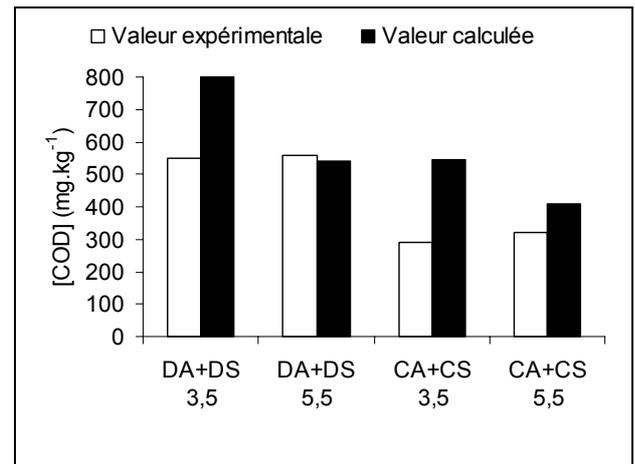


Figure 51 : Comparaison du COD expérimental et calculé (mg.kg^{-1}) dans les solutions de sol à l'équilibre.

La Figure 50 montre que, pour une même couverture végétale, les mélanges libèrent des quantités voisines de COD quel que soit le $\text{pH}_{\text{initial}}$. Ce résultat est différent des valeurs attendues puisque les horizons seuls présentaient une libération de MOD croissante lorsque le pH diminuait.

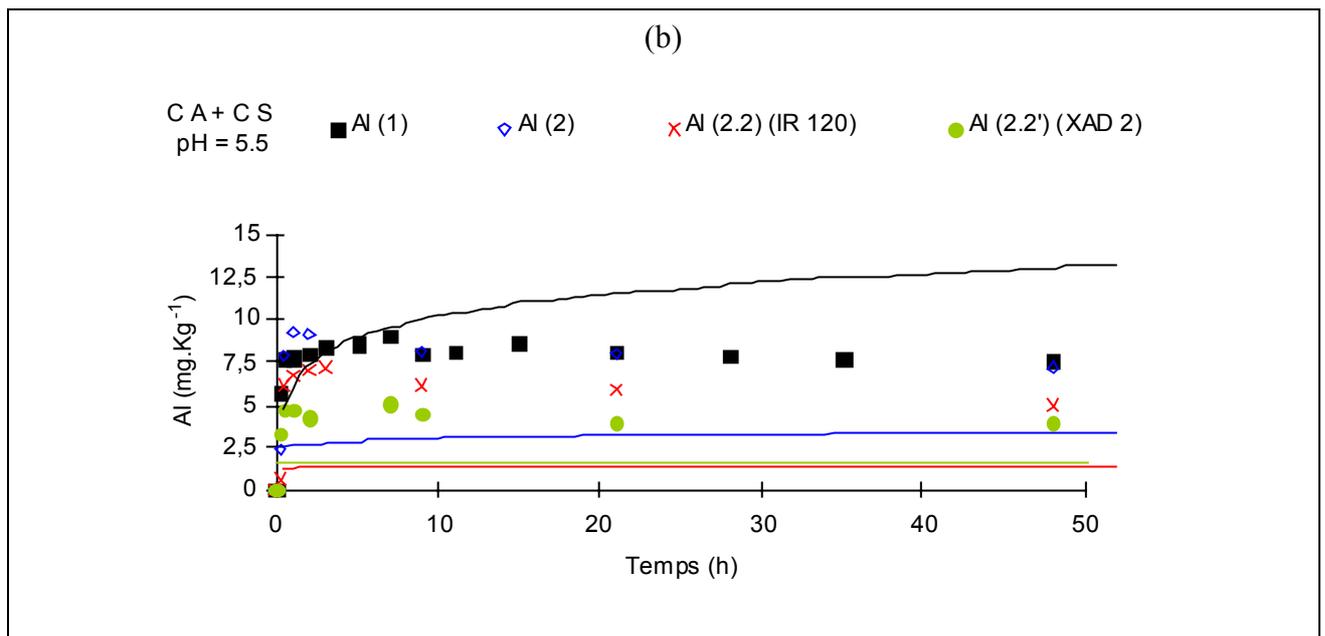
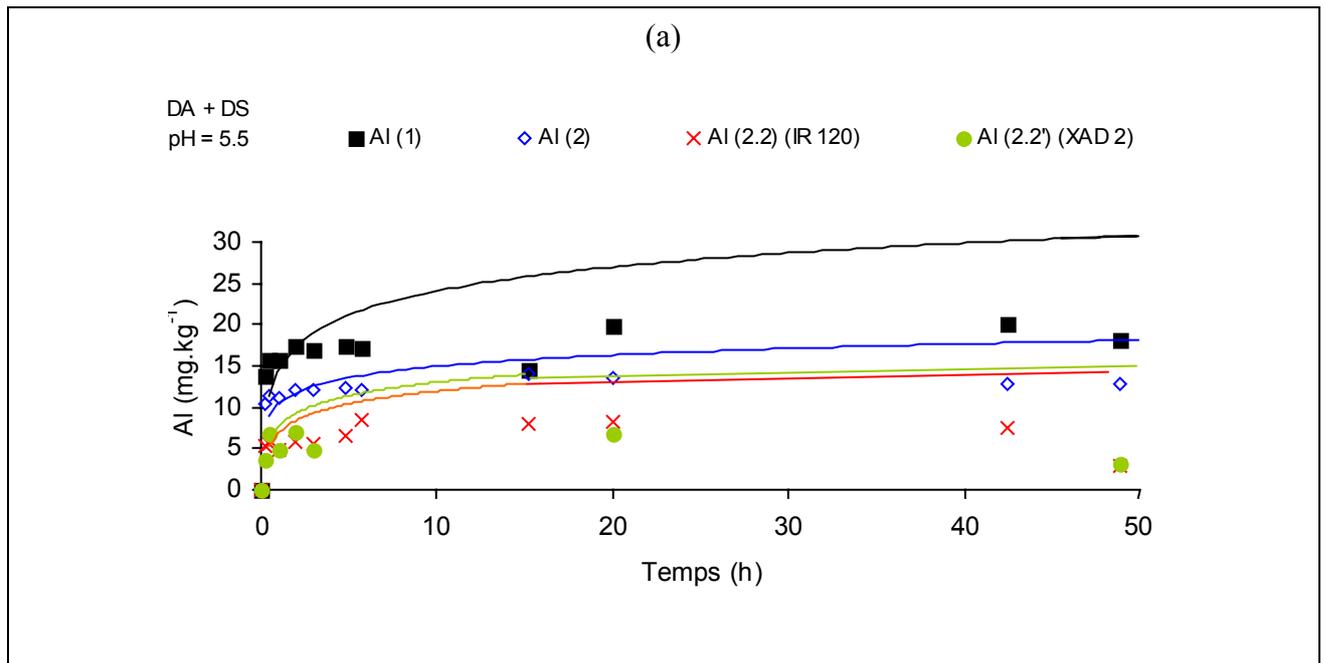
La comparaison des valeurs de COD expérimentales et calculées (Figure 51) montre que la moyenne pondérée pour les échantillons seuls est supérieure au COD expérimental mis à part pour le mélange de Douglas à $\text{pH}_{\text{initial}}$ 5,5 qui présente une valeur très proche. Cette diminution du COD peut être due à une adsorption du COD libéré par les horizons A à la surface des horizons S. Ce résultat explique les évolutions de libération des cations qui, s'ils sont liés à la MOD vont être libérés en plus faibles concentrations que par chaque horizon séparément (Fe et Al). Par contre, afin d'atteindre un état d'équilibre les autres cations, moins influencés par la libération de MO, vont voir leur libération augmenter (K, Ca, Mg). Ceci était prévisible vu que les mesures de conductivité expérimentales sont proches des valeurs calculées.

L'étude du fractionnement des différentes espèces d'aluminium libérées permettra de montrer l'évolution des différentes formes en fonction de la proportion de MO. Ainsi, la présence d'un horizon A libérant un COD important risque de modifier le comportement de l'horizon S.

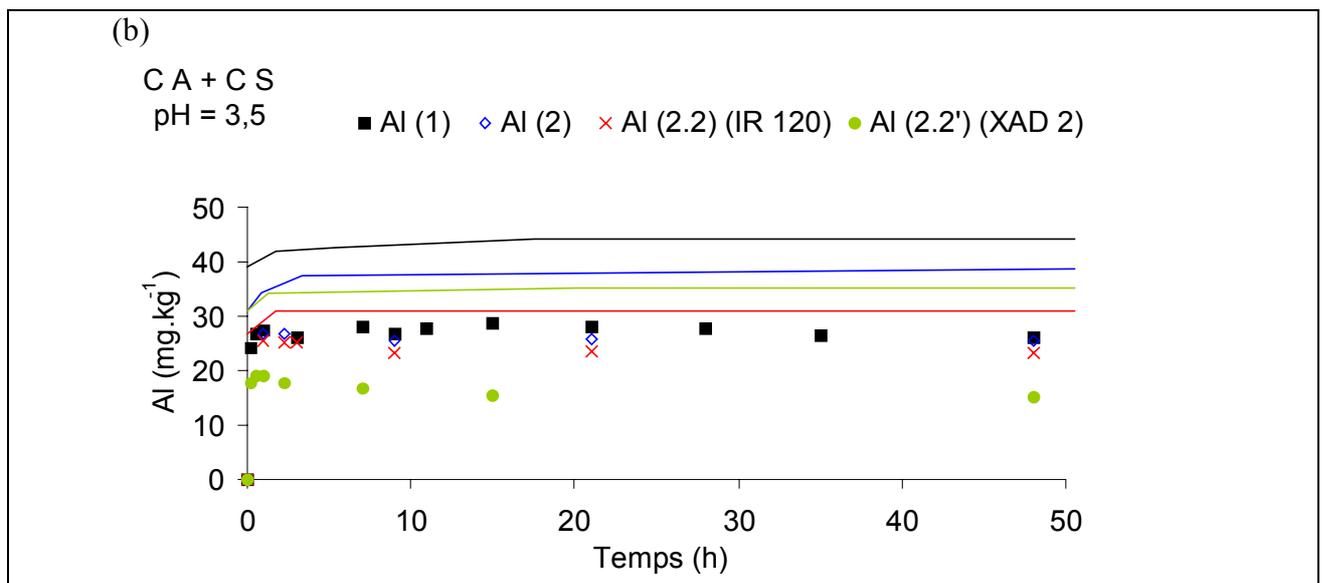
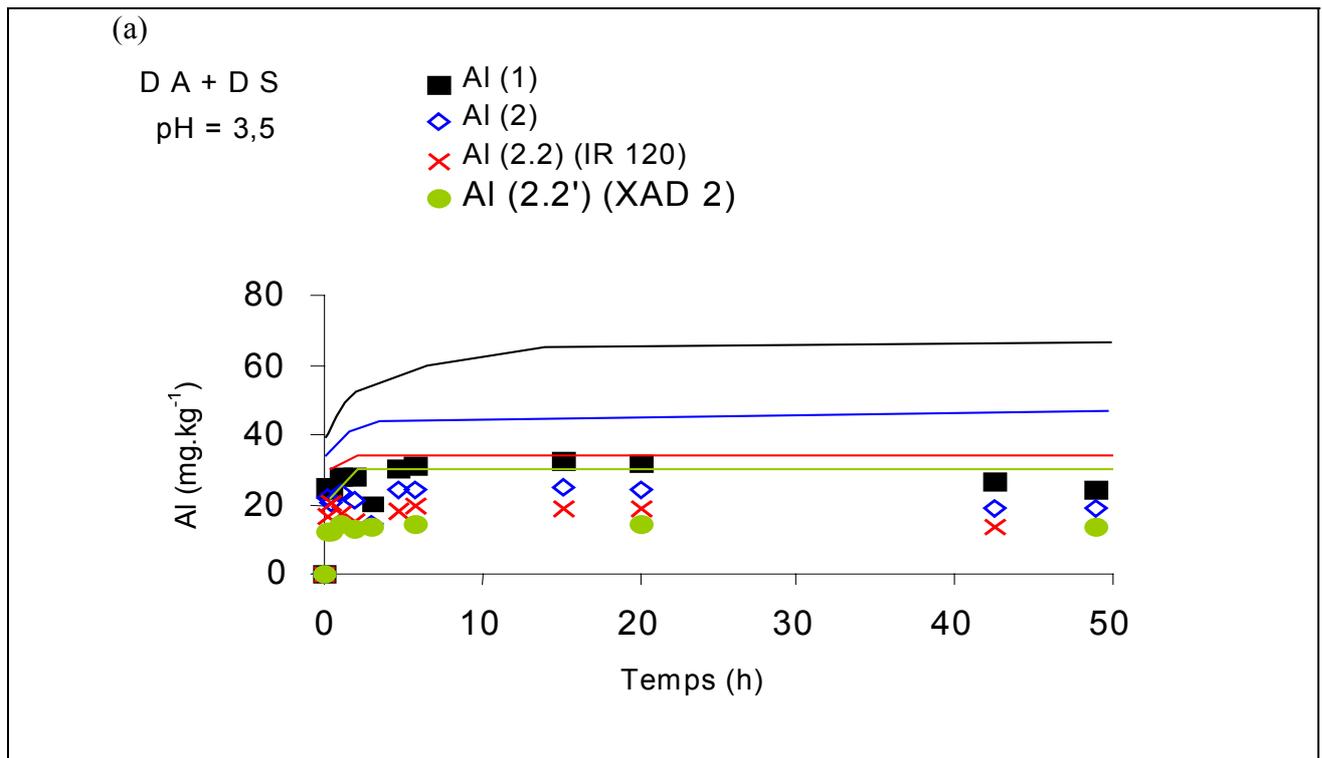
3) Fractionnement de l'aluminium

(a) Présentation des cinétiques

Les résultats obtenus pour la libération de l'aluminium par les horizons en mélange sont présentés Figures 52 (à $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$) et Figures 53 (à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$).



Figures 52 : Cinétiques de libération de l'aluminium sous différentes formes sans modification du pH de l'EUP ($pH_{initial} = 5,5$) sur sol (50 g.L^{-1}) sur les mélanges des horizons A + S du sol de Douglas (a) de châtaignier (b). Les allures des cinétiques calculées des mélanges des horizons A + S sont présentés en lignes pleines.



Figures 53 : Cinétiques de libération de l'aluminium sous différentes formes à $pH_{initial}$ 3,5 de l'EUP sur sol (50 g.L^{-1}) sur les mélanges des horizons A + S du sol de Douglas (a) de châtaignier (b). Les allures des cinétiques calculées des mélanges des horizons A + S sont présentés en lignes pleines

Mis à part les mélanges de CA + CS à $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$; les valeurs calculées à partir des résultats des horizons seuls surestiment systématiquement les concentration libérées par les mélanges. Ceci montre bien que l'Al qui est un élément qui se complexe à la MOD va suivre la même évolution que celle ci.

(b) Libération d'aluminium monomère total Al(2)

Le Tableau XXX résume les concentrations en Al(1) et Al(2) (en $\text{m}\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) libérées à l'équilibre par les différents horizons en solution à $\text{pH}_{\text{initial}}$ 3,5 et 5,5.

Tableau XXX : Libération d'Al(1) et d'Al(2) ($\text{m}\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\pm 3\%$) à l'équilibre par les solutions de sol contenant les horizons A et S de Douglas et de châtaignier à $\text{pH}_{\text{initial}}$ 3,5 et 5,5.

Horizon	$\text{pH}_{\text{initial}}$	Douglas			Châtaignier		
		Al(1)	Al(2)	%Al(2)/Al(1)	Al(1)	Al(2)	%Al(2)/Al(1)
		$\text{m}\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$			$\text{m}\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		
A + S		3,36	2,59	77	2,99	2,89	97
A + S (calcul)	3,5	7,43	5,18	70	5,42	4,15	77
A + S		2,11	1,46	69	0,95	0,90	95
A + S (calcul)	5,5	3,37	1,90	56	1,64	0,37	23

→ Le mélange des horizons de Douglas libère globalement des quantités supérieures à ceux de châtaignier. Les % Al(2) / Al(1) sont plus importants que les pourcentages attendus, notamment pour les horizons issus de la couverture de feuillus. Il apparaît que le mélange des deux couches de châtaignier induit une plus forte libération des formes monomères totales d'Al (Al(2)) (GAUTHIER et AYELE, 2001).

La libération accrue des formes mobiles d'Al peut être due à l'adsorption de COD libéré par les horizons supérieurs à la surface des horizons S induisant une adsorption des formes d'Al complexées au COD libéré.

→ Le rôle du pH sur la libération d'aluminium est toujours visible avec augmentation des formes mobiles à pH acide, notamment pour les horizons de châtaignier.

(c) Essai de modélisation

Afin de comparer les résultats obtenus entre les horizons seuls et les mélanges, un modèle cinétique d'ordre 2 a été appliqué aux différentes cinétiques. Les constantes de vitesse (k) et les quantités maximales de métal libérables par le sol (X'm) pour les formes Al(1) et Al(2) sont présentées dans le Tableau XXXI.

Tableau XXXI : Détermination de la constante de vitesse (k en $\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) et de la quantité maximale d'aluminium libéré ($X'm$ en $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), à l'aide d'un modèle cinétique d'ordre 2 de surface, pour les expériences de libération d'aluminium dans l'EUP, $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ et $5,5$; sol ($50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

$\text{pH}_{\text{initial}}$	Essence	Horizon	Al(1)			Al(2)		
			k ($\pm 10\%$)	$X'm$ ($\pm 5\%$)	r^2	k ($\pm 10\%$)	$X'm$ ($\pm 5\%$)	r^2
3,5	Douglas	A + S	0,003	30,21	0,926	0,038	23,31	0,892
		(calculé)	0,189	66,90	0,999	0,166	46,65	0,998
	Châtaignier	A + S	0,058	26,88	0,985	-	-	-
		(calculé)	0,801	48,80	0,995	0,425	37,38	1
5,5	Douglas	A + S	0,024	19,01	0,989	0,455	13,11	0,999
		(calculé)	0,058	30,33	0,999	0,073	17,07	0,997
	Châtaignier	A + S	0,362	8,53	0,997	0,632	8,12	0,999
		(calculé)	2,218	14,79	0,990	3,049	3,37	0,998

Ce modèle d'ordre 2 a été retenu car il permet d'obtenir, également dans ce cas, les meilleurs coefficients de détermination (HU, 1993). L'application du modèle cinétique confirme les résultats concernant les formes d'aluminium total (Al(1)). L'aluminium monomère total libéré (Al(2)) est lui aussi surestimé par le calcul, sa libération est donc également liée au comportement de la MOD.

Ces résultats confirment ce qui a été noté sur les mesures directes des cinétiques. Seul le mélange d'horizons recouverts de châtaignier à $\text{pH}_{\text{initial}} 5,5$ présente un teneur en Al(2) supérieure à celle attendue par le calcul.

Le fractionnement de l'aluminium monomère total sur résine devrait permettre de préciser l'influence d'un mélange de deux horizons présentant des teneurs en MO très différentes sur la libération de formes mobiles et réactives d'aluminium.

(d) Fractionnement sur résines

Le Tableau XXXII présente les valeurs d'Al(1), Al(2), Al(2.2) (IR 120 et Al(2.2')) (XAD 2) ($\text{méq} \cdot \text{kg}^{-1}$) libérés à l'équilibre par les sols de Douglas à $\text{pH}_{\text{initial}} 3,5$ et $5,5$. Le Tableau XXXIII établit la même comparaison pour le couverture végétale de châtaignier.

De même que précédemment l'application d'un modèle cinétique s'avère délicate et seules les valeurs à l'équilibre seront commentées.

Tableau XXXII : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées de libération d'Al(1), Al(2) (méq.kg⁻¹ ; ± 3 %) ; Al(2.2) (IR 120), Al(2.2') (XAD 2) (méq.kg⁻¹ ; ± 5 %) à l'équilibre par les solutions de sol de Douglas contenant les deux horizons (A et S) en mélange à pH_{initial} 3,5 et 5,5.

		Douglas							
Horizon	pH _{initial}	Al(1)	Al(2)	Al(2.2) (IR 120)	Al(2.2') (XAD 2)	%Al(2.2) (IR 120) / Al(1)	%Al(2.2') (XAD 2) / Al(1)	%Al(2.2) (IR 120) / Al(2)	%Al(2.2') (XAD 2) / Al(2)
		méq.kg ⁻¹							
A + S		3,36	2,59	2,17	1,63	65	49	84	63
A + S (calcul)	3,5	7,43	5,18	3,85	3,21	52	43	74	62
A + S		2,11	1,46	0,85	0,76	40	36	58	52
A + S (calcul)	5,5	3,37	1,90	1,51	1,53	45	45	79	80

Tableau XXXIII : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées de libération d'Al(1), Al(2) (méq.kg⁻¹ ; ± 3 %) ; Al(2.2) (IR 120), Al(2.2') (XAD 2) (méq.kg⁻¹ ; ± 5 %) à l'équilibre par les solutions de sol de châtaignier contenant les deux horizons (A et S) en mélange à pH_{initial} 3,5 et 5,5.

		châtaignier							
Horizon	pH _{initial}	Al(1)	Al(2)	Al(2.2) (IR 120)	Al(2.2') (XAD 2)	%Al(2.2) (IR 120) / Al(1)	%Al(2.2') (XAD 2) / Al(1)	%Al(2.2) (IR 120) / Al(2)	%Al(2.2') (XAD 2) / Al(2)
		méq.kg ⁻¹							
A + S		2,99	2,89	2,55	2,15	85	72	88	74
A + S (calcul)	3,5	5,42	4,15	3,40	3,80	63	70	82	92
A + S		0,95	0,90	0,68	0,52	72	55	76	58
A + S (calcul)	5,5	1,64	0,37	0,17	0,19	10	12	46	51

→ Les résultats de fractionnement sur les deux résines donnent des valeurs du même ordre de grandeur. Le fractionnement sur IR 120 présente des résultats systématiquement supérieurs à celui sur XAD 2.

→ Les pourcentages expérimentaux et calculés d'Al(2.2) (IR 120) et Al(2.2') (XAD 2) par rapport à Al(1) ont une évolution différente suivant le pH_{initial}. Ainsi, ces pourcentages sont sous estimés à pH_{initial} 3,5 tandis qu'ils sont surestimés pour pH_{initial} 5,5. Le pH le plus acide favorise donc la libération des formes libres d'aluminium. A pH 3,5, la MOD est sous forme protonée elle présente alors plus d'affinité pour un adsorption sur un horizon pauvre en MO. Les complexes Al-MO libérés par l'horizon A vont donc pouvoir s'adsorber à la surface de l'horizon S. A pH_{initial} 5,5, le pH à l'équilibre est plus élevé (pH = 4,6 ± 0,1), la matière organique est alors

partiellement chargée, bien qu'elle puisse toujours s'adsorber, elle présente moins d'affinité pour ce phénomène. Par contre, ses charges peuvent favoriser sa complexation avec les cations et notamment l'aluminium. Ce résultat confirme les résultats obtenus pour Al(2) c'est à dire une fixation possible des différentes formes Al - MO à la surface des horizon S favorisant les formes libres en solution.

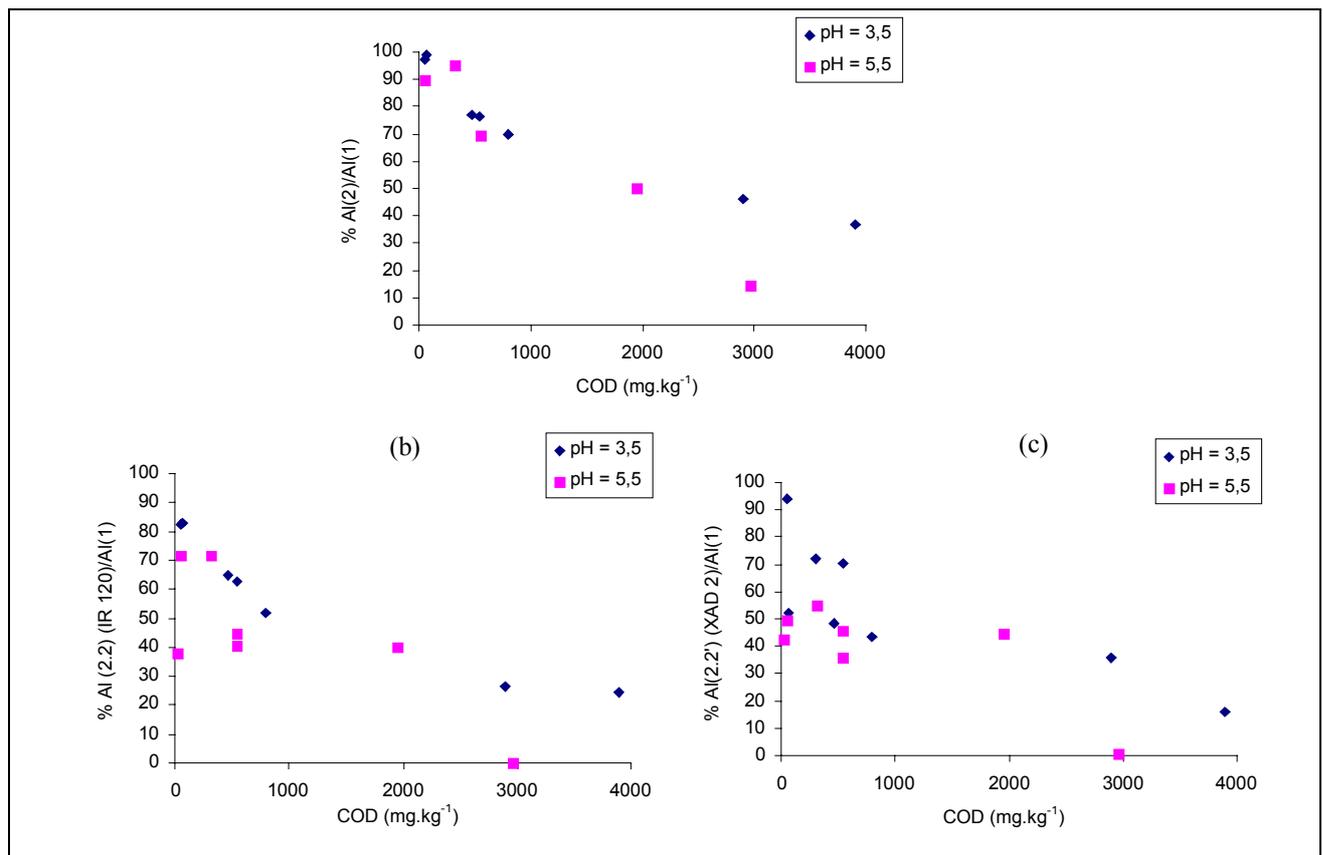
L'Al(2) libéré se présente essentiellement sous ses formes les plus mobiles quel que soit le $pH_{initial}$.

→ Il se confirme que bien que les deux sols présentent de nombreux points communs malgré une couverture végétale différente. Contrairement aux résultats pour les horizons seuls, le mélange des deux horizons de couverture végétale de châtaignier présente une libération proche de celle du Douglas.

4) Conclusion

(a) Différentes formes d'aluminium libérées et COD

Nous avons vu que la libération d'aluminium est liée au COD. Des corrélations peuvent être réalisées quant à la libération des différentes formes d'aluminium par les différents horizons en fonction du COD libéré aux deux $pH_{initial}$ testés (Figures 54).



Figures 54 : Evolution du % de Al(2) (a), Al(2.2) (IR 120) (b) et Al(2.2') (XAD 2) (c) par rapport à Al(1) en fonction de la quantité de COD libéré ($pH_{initial} = 3,5$ et $5,5$; les points sont les résultats obtenus à l'équilibre pour les horizons CA, CS, DA, DS, CA + CS, DA + DS).

L'étude de ces courbes montre une évolution de la nature de l'aluminium libéré par rapport à la quantité de COD.

Plus la quantité de matière organique libérée augmente et plus la teneur en Al réactif diminue. Les pentes varient légèrement en fonction du pH de départ. Le pourcentage d'Al mobile est systématiquement plus important à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ ce qui est logique puisque les pH acides favorisent la libération des formes libres d'Al.

De plus, l'évolution des rapports d'Al mobile sur IR 120 et XAD 2 est similaire avec des pentes voisines en fonction de l'évolution du pH. Il apparaît que les deux fractionnement donnent des résultats voisins quel que soit l'horizon étudié et sa teneur en MO.

(b) Différentes formes d'aluminium libérées et aluminium des sols

Le fractionnement des différentes formes d'aluminium est voisin pour les deux types de résines. Afin d'étudier les formes d'aluminium libéré par les fractions d'aluminium contenues dans les sols, nous avons essayé de corréliser les valeurs libérées en fonction des fractions Ale, Alo, Ala, et Alc du sol. Les meilleurs résultats sont obtenus pour l'Al facilement échangeable (Ale) et sont présentés Figures 55.

Le résultats du fractionnement de l'Al des sols (Ale) est calculé par rapport aux proportions des deux horizons introduits dans le mélange. Par contre, les résultats du fractionnement de l'Al dans les solutions de sol est le résultat obtenu expérimentalement.

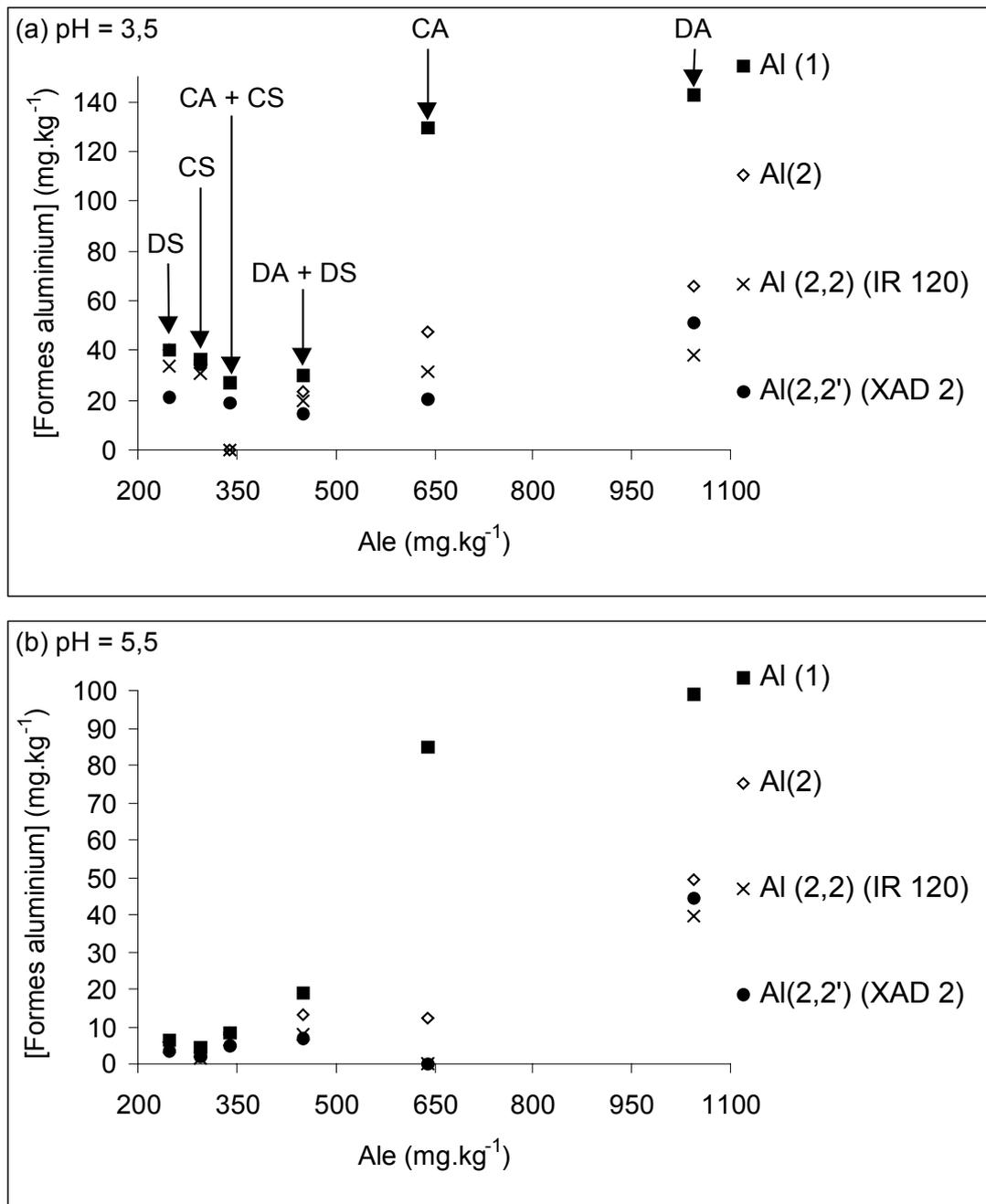
A $\text{pH}_{\text{initial}} 3,5$, les horizons S présentent des résultats très différents des horizons A. Malgré une faible teneur en Al facilement échangeable, ces horizons libèrent des quantités non négligeables d'aluminium. Ceci peut être dû à la libération des formes d'Al contenus dans la structure cristalline et non dans l'Al échangeable (solubilisation). A $\text{pH}_{\text{initial}} 5,5$, on obtient des résultats croissants des horizons S vers les horizons A.

C. Conclusion

La comparaison des résultats obtenus entre les horizons seuls et en mélange montre une tendance à la diminution de la libération des formes les plus mobiles d'aluminium lorsque les horizons sont associés.

De nombreuses interactions doivent intervenir, notamment avec la matière organique libérée par l'horizon supérieur. Si celle-ci n'est pas dégradée avant d'atteindre les horizons les plus profonds, les eaux d'infiltration acides chargées en aluminium arrivent en contact avec les horizons profonds du sol, peuvent engendrer une augmentation de la libération d'aluminium avec contamination des ruisseaux avoisinants.

L'étude en réacteurs discontinus ne permet pas de connaître les quantités d'aluminium que peuvent réellement libérer ces sols, c'est pourquoi une étude en régime dynamique est nécessaire. Les agitations en batch obligent à une agitation et un mélange intime entre les deux horizons. L'utilisation des colonnes va permettre de mettre en évidence l'influence de la matière organique et des éléments dissous sur le comportement de l'horizon inférieur S.



Figures 55 : Evolution des différentes formes d'aluminium libérés (Al(1), Al(2), Al(2,2) (IR 120), et Al(2,2') (XAD 2)) en fonction de Ale à pH_{initial} 3,5 (a) et 5,5 (b).

III. ETUDE EN REACTEURS CONTINUS A pH_{initial} 3,5

Dans cette partie, des essais de percolation sur colonnes de sol sont réalisés à débit constant (40 mL.h⁻¹).

Le pH_{initial} des solutions en entrée est fixé à 3,5. Cette valeur permet de comparer les résultats obtenus entre réacteurs continus et discontinus à partir d'un même pH_{initial}. De plus, après avoir lessivé le sol avec une solution aqueuse, une solution contenant de l'aluminium est percolée sur la colonne. Le pH_{initial} choisi permet la présence d'une seule forme d'aluminium i.e. de l'Al³⁺ (diagramme de spéciation Figure 15 : Répartition des différentes espèces d'Al (10 mg.L⁻¹) en fonction du pH., p 49). La percolation de cet élément permet d'apprécier la capacité du sol à fixer cette forme d'Al en conditions défavorables c'est à dire après avoir été lessivé et subissant un pH acide en continu. MULDER *et al.* (1987), ainsi que POREBSKA et MULDER (1996) travaillent en batch à pH 3 car cette valeur est proche du pH habituel d'infiltration d'eau dans des sols forestiers d'Europe centrale.

De même que pour les expériences en réacteurs discontinus, les horizons ont été étudiés seuls et en mélange. Par contre la colonne ne présente pas un mélange homogène des deux horizons mais une superposition. La couche A supérieure est percolée la première sans subir l'influence de S qui, par contre, reçoit la solution ayant lessivé A. Ceci permet de se rapprocher des conditions naturelles en conservant la proportion des hauteurs de chaque horizon dans la coupe de sol et met en évidence l'influence des différents éléments mis en solution par l'horizon A sur le comportement de l'horizon S.

A. Horizons seuls

1) Percolation d'une solution aqueuse

(a) Evolution ionique globale du percolat

(i) Evolution du pH et de la conductivité

Les figures 51 et 52 présentent l'évolution du pH et de la conductivité dans les solutions de sol pour les essais en régime dynamique de percolation d'une solution aqueuse à pH_{initial} 3,5 et avec une conductivité_{initiale} de 116 μS.cm⁻¹.

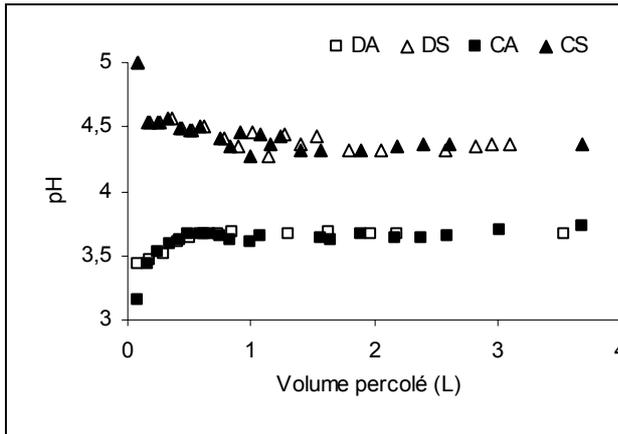


Figure 56 : Evolution du pH dans les solutions de sol ($pH_{initial} = 3,5$) lors de la percolation sur colonne..

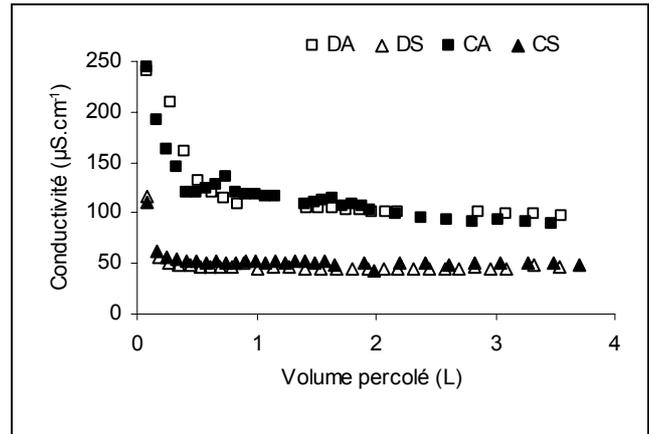


Figure 57 : Evolution de la conductivité ($\mu S.cm^{-1}$) dans les solutions de sol lors de la percolation sur colonne ($\chi_{initial} = 116 \mu S.cm^{-1}$).

Il apparaît que le pH et la conductivité se stabilisent assez rapidement pour les deux horizons (moins de 1 L de percolation).

L'évolution de la conductivité présente la même évolution qu'en réacteurs discontinus, à savoir des valeurs plus élevées pour les horizons A ($\# 100 \mu S.cm^{-1}$) que pour les couches S ($\# 49 \mu S.cm^{-1}$).

La conductivité de la solution initiale diminue, notamment pour les horizons S, lors de la percolation sur les colonnes.

Pour les horizons A, le pH va augmenter rapidement alors que le phénomène inverse est observé pour les couches inférieures. Le sol joue le rôle de régulateur du pH par échange de différents ions. Pour un même horizon, les résultats sont voisins quelle que soit la couverture végétale. Ainsi, à l'équilibre les valeurs sont de l'ordre de :

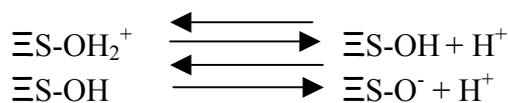
$$pH_{horizons A} = 3,7 \pm 0,1 \text{ et } \chi_{horizons A} = 100 \pm 3 \mu S.cm^{-1}$$

$$pH_{horizons S} = 4,3 \pm 0,1 \text{ et } \chi_{horizons S} = 49 \pm 3 \mu S.cm^{-1}$$

Les horizons S qui présentent une faible conductivité et une augmentation du pH par rapport au $pH_{initial}$ vont avoir tendance à fixer les protons amenés par la solution.

Les horizons A quant à eux voient le $pH_{initial}$ augmenter légèrement (+ 0,2), les cations sont libérés progressivement.

Les réactions d'équilibre, susceptibles de se passer à la surface des oxydes, présentées précédemment (Partie réacteurs discontinus) vont être d'autant plus déplacées vers la gauche que la manipulation s'effectue en régime dynamique avec arrivée en continue de protons dans la solution aqueuse:



avec $\equiv S-OH$ = sites de surface réagissant comme des acides ou des bases faibles (amphotères)

Le suivi de l'évolution de la libération des cations devrait permettre de préciser les données apportées par le suivi de la conductivité des solutions de sol ainsi que les ions libérés en prépondérance.

(ii) Libération des cations

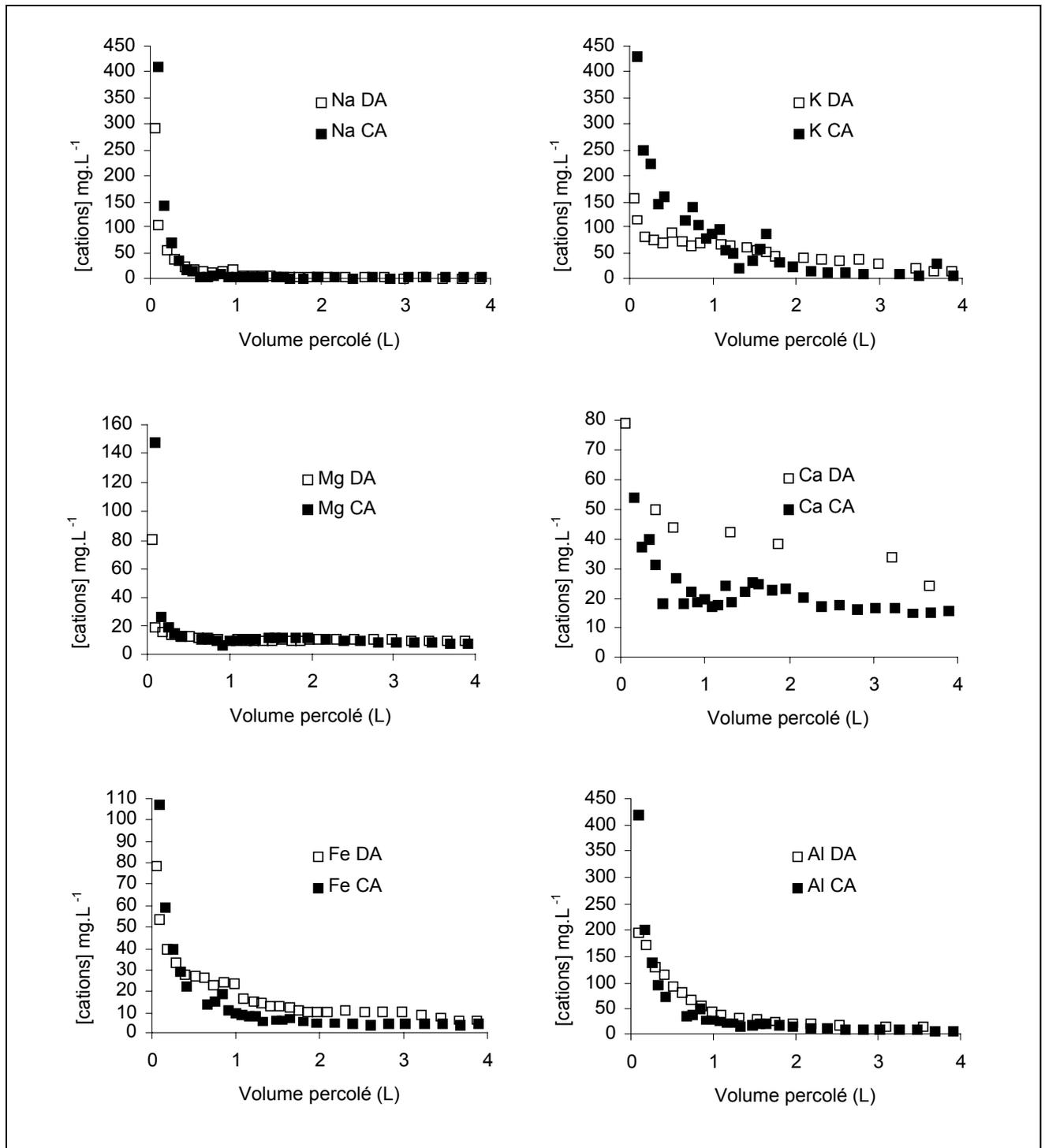
La libération des cations (Na, K, Mg, Ca, Fe et Al) dans les colonnes remplies d'horizons A ou S est présentée respectivement Figures 58 et Figures 59.

Les résultats obtenus pour les colonnes seront présentés avec les concentrations en solution ramenées à l'unité de masse du sol (1 kg) afin de comparer plus facilement les sols entre eux.

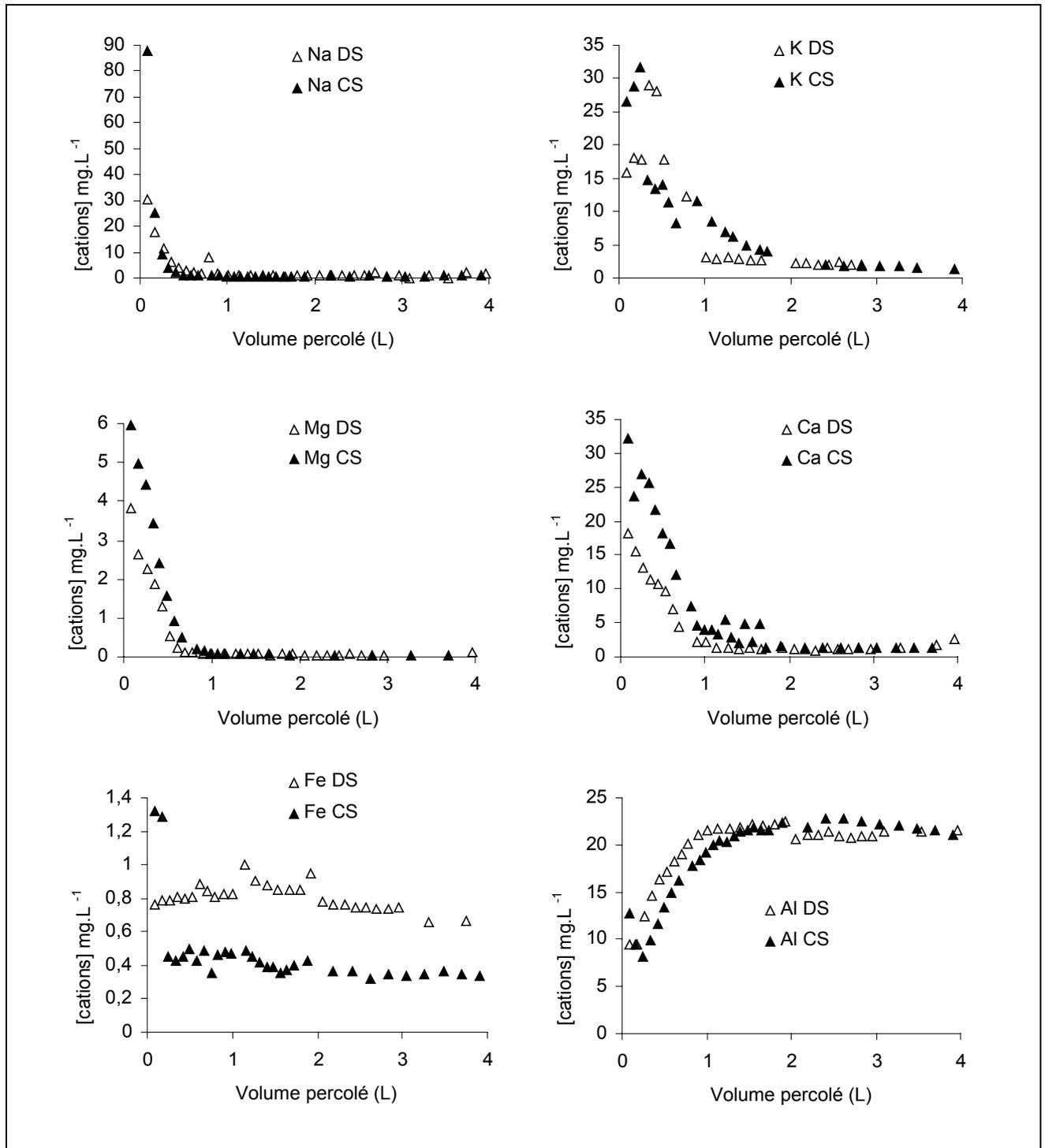
→ Globalement, on remarque que l'évolution de toutes les concentrations des cations étudiés présente la même tendance : une diminution très rapide avant d'atteindre soit un équilibre, soit des valeurs inférieures à la limite de détection de l'appareil d'Absorption Atomique flamme.

→ Les courbes présentent une diminution plus rapide et des valeurs plus faibles pour l'horizon S ce qui était déjà prévisible avec la mesure de la conductivité ($\chi_{\text{horizonsA}} > \chi_{\text{horizonsS}}$). On peut penser que dans un premier temps, une libération de cations s'effectue à cause de la différence de pH solution – sol (pH_{initial} de la solution = 3,5), une fois que l'effet tampon du sol grâce à ces "bases échangeables" est épuisé, on note un important relargage d'Al pour l'horizon S (volume percolé supérieur à 1 L).

Pour la couche supérieure A, le pH_{initial} de la solution qui percole est plus proche de la valeur de pH du sol, d'où une libération des différents éléments moins importante, de plus l'Al libéré dans les premières fractions est essentiellement l'Al solubilisé en même temps que le COD.



Figures 58 : Libération des cations (Na, K, Mg, Ca, Fe, Al) dans le percolat (mg.L⁻¹ libérés ; ramenés à l'unité de masse du sol (1 kg)) de colonne contenant un horizon A de Douglas (DA) ou de châtaignier (CA).



Figures 59 : Libération des cations (Na, K, Mg, Ca, Fe, Al) dans le percolat (mg.L^{-1} libérés ; ramenés à l'unité de masse du sol (1 kg)) de colonne contenant un horizon S de Douglas (DS) ou de châtaignier (CS).

Afin, de comparer non seulement l'allure des courbes mais également les quantités mises en solution, la Figure 60 présente les quantités de cations libérés (még pour 1 kg de sol) après une percolation de 2,5 L de solution aqueuse. Les valeurs sont quantifiées par intégration sous les courbes (voir partie Matériels et méthodes, page 50). Cette valeur a été choisie car les cations libérés ont globalement atteint un équilibre.

La Figure 61 présente la somme des cations en solution (y compris les H⁺) après 2,5 L de percolation.

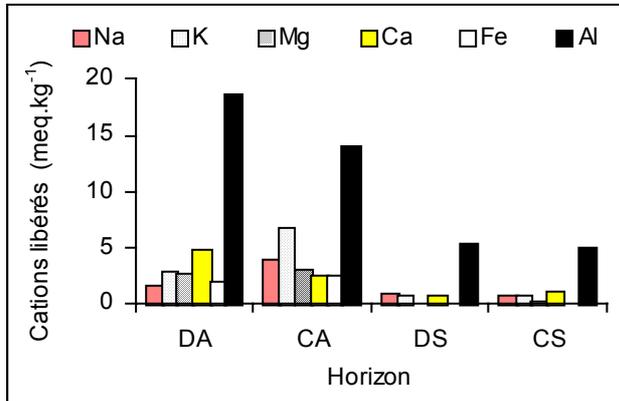


Figure 60 : Quantités de cations libérés (még pour 1 kg de sol) après une percolation de solution aqueuse de 2,5 L.

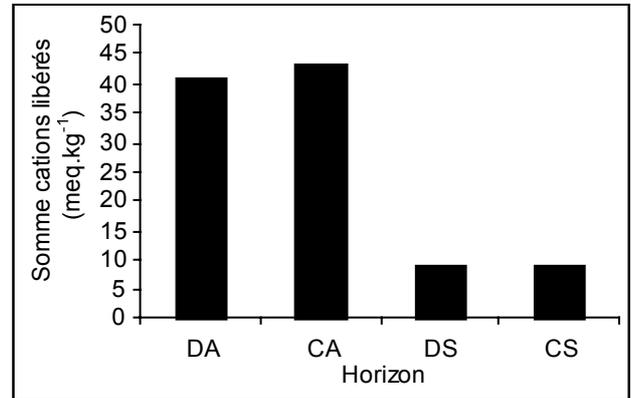


Figure 61 : Somme des quantités de cations en solution (még pour 1 kg de sol) (H, Na, K, Mg, Ca, Fe, Al) après une percolation de solution aqueuse de 2,5 L pour les quatre horizons.

Une fois l'équilibre atteint, une libération en continu des différents éléments est mesurable (Tableau XXXIV et Tableau XXXV). Il est alors possible de mesurer la quantité de cation libérée après 2,5 L de percolation de solution aqueuse (valeur moyenne lorsqu'un état d'équilibre est atteint).

La quantité totale libérable par la colonne est alors : $Q_{\text{Totale}} = Q_{\text{libérée } 2,5L} + Q_{\text{libérée équilibre}}$.

Tableau XXXIV. Quantités libérées des différents éléments pour les horizons A et S de Douglas après 2,5 L de percolation de solution aqueuse ($Q_{\text{libérée } 2,5L}$). Les concentrations libérées à l'équilibre pour A et S sont notées $Q_{\text{libérée équilibre}} = f(V)$. Les valeurs sont présentées en mg pour 1 kg de sol, V est en litres.

Eléments	Horizon A		Horizon S	
	$Q_{\text{libérée } 2,5L}$ (± 5 %)	$Q_{\text{libérée équilibre}} = f(V)$ (± 3 %)	$Q_{\text{libérée } 2,5L}$ (± 5 %)	$Q_{\text{libérée équilibre}} = f(V)$ (± 3 %)
Na	39	1,19.(V-2,5)	21	0,93.(V-2,5)
K	111	14,80.(V-2,5)	25	2,05.(V-2,5)
Mg	32	9,75.(V-2,5)	2	0
Ca	97	25,23.(V-2,5)		1,12.(V-2,5)
Fe	40	10,40.(V-2,5)	0	0,84.V
Al	167	11,80.(V-2,5)	48	21,50.(V-2,5)

Tableau XXXV. Quantités libérées des différents éléments pour les horizons A et S de châtaignier après 2,5 L de percolation de solution aqueuse ($Q_{libérée\ 2,5L}$). Les concentrations libérées à l'équilibre pour A et S sont notées $Q_{libérée\ équilibre} = f(V)$. Les valeurs sont présentées en mg pour 1 kg de sol, V est en litres.

Eléments	Horizon A		Horizon S	
	$Q_{libérée\ 2,5L}$ (± 5 %)	$Q_{libérée\ équilibre} = f(V)$ (± 3 %)	$Q_{libérée\ 2,5L}$ (± 5 %)	$Q_{libérée\ équilibre} = f(V)$ (± 3 %)
Na	93	3,55.(V-2,5)	18	0,70.(V-2,5)
K	266	11,63.(V-2,5)	26	1,68.(V-2,5)
Mg	37	8,06.(V-2,5)	2	0,37.(V-2,5)
Ca	50	16,28.(V-2,5)	20	1,31.(V-2,5)
Fe	48	3,60.(V-2,5)	1	0,35.V
Al	127	6,77.(V-2,5)	45	21,80.(V-2,5)

→ L'aluminium est l'élément le plus libéré quel que soit l'horizon étudié.

→ Au niveau des horizons A, le second élément le plus libéré pour le DA est le calcium puis vient ensuite le potassium. Alors que pour la colonne remplie de CA le potassium est relargué en quantité près de trois fois supérieures à la celle du calcium.

Il apparaît que les quantités de cations libérées sont voisines pour les horizons issus d'une même profondeur et ce quelle que soit la couverture végétale. Les horizons A libèrent plus de 4 fois plus de cations que les couches inférieures.

L'étude des allures des courbes de libération des différents cations ajoutée à celle des quantités libérées après 2,5 L de percolation permet de mettre en évidence différents points :

→ Le sodium est très rapidement échangé ($V_{équilibre} \# 0,4\ L$) aussi bien pour les horizons A que S.

Les concentration de potassium libérées par les colonnes sont en accord avec les résultats à l'équilibre en réacteur discontinus c'est à dire que l'on obtient en libération décroissante l'ordre suivant : CA > DA >> CS # DS.

La libération du magnésium est très rapide pour les horizons A et reste constante après 0,5 L de percolation. Les concentrations en calcium diminuent plus lentement. Pour l'horizon S, la diminution de concentration dans le percolat a lieu pendant le premier litre tandis que pour les colonnes de sol contenant la couche A et notamment pour le Douglas la diminution est beaucoup plus lente et a lieu pendant 4 L.

→ La libération d'aluminium (aluminium total) présente des allures différentes pour les deux types d'horizons. Les horizons S voient leur libération en aluminium croître au fur et à mesure que les autres cations disparaissent. Cette libération atteint alors un équilibre stable. Comme pour les essais en batch, les horizons inférieurs apparaissent être très sensibles à une acidification du milieu et voient leur libération augmenter considérablement (valeurs voisines pour les deux horizons). L'obtention d'un équilibre concernant la libération d'aluminium peut expliquer les faibles quantités de fer retrouvées dans le percolat. Les concentrations en fer dans le percolat de l'horizon S sont très faibles (proches de la limite de détection), de la même façon qu'elles l'étaient pour les cinétiques en batch. Cet élément n'est libéré qu'après épuisement de l'aluminium échangeable (DUCHAUFOR, 2001 voir partie Synthèse bibliographique, p 10).

En effet, sa libération ne serait visible qu'une fois qu'une grande partie de l'aluminium échangeable n'ait été libéré. Le Tableau XXXVII compare les quantités d'aluminium libéré après percolation de 2,5 L de solution aqueuse à pH_{initial} 3,5 avec les quantités d'aluminium échangeable contenu dans le sol : moins de 20 % de l'aluminium échangeable du sol ont été libérés et une grande partie reste donc potentiellement mobilisable quel que soit l'horizon dans la colonne. Les quantités mises en solution sont, en pourcentage par rapport à Ale, du même ordre de grandeur que pour les horizons A et S.

Tableau XXXVII : Comparaison des valeurs d'aluminium libérées (mesure en Al(1)) après 2,5 L de percolation de solution aqueuse à pH_{initial} 3,5 (noté Al(1)_{2,5L}) et de l'Al échangeable contenu dans les sols (Ale).

Horizon	DA	CA	DS	CS
Al(1) _{2,5L} (mg.kg ⁻¹) (± 5 %)	167	127	48	45
Ale du sol (mg.kg ⁻¹)	1043	640	246	295
% Al(1) _{2,5L} / Ale	16	20	20	15

Le suivi du COD libéré peut expliquer les fortes libérations d'éléments associés à la matière organique dissoute.

(iii) Libération du COD

La Figure 62 présente l'évolution du COD dans le percolat des colonnes. Les concentrations sont ramenées à la libération par 1 kg de sol.

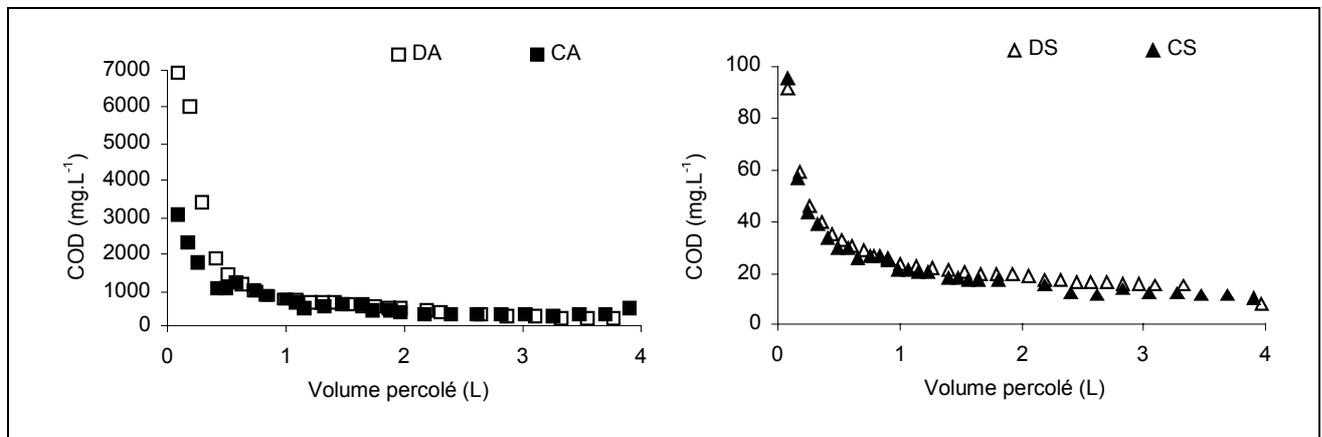


Figure 62 : Evolution du COD (mg.L⁻¹ libérés ; ramenés à l'unité de masse du sol (1 kg)) dans les solutions de sol en sortie de colonne.

Le suivi de la libération de la matière organique dissoute permet de calculer, par intégration sous les courbes, les quantités de COD libérées par les colonnes de sol (mg libérés pour 1 kg de sol en fonction du volume percolé en L).

Quantités de COD libérées (mg par kg de sol)

$Q_{libérée} (\pm 5 \%), Q_{libérée\ equilibrium} (\pm 3 \%)$

Douglas A

$Q_{libérée\ 2,5L} = 3964$ $Q_{libérée\ equilibrium} = 319.(V-2,5)$

Douglas S

$Q_{libérée\ 2,5L} = 77,85$ $Q_{libérée\ equilibrium} = 15,62.(V-2,5)$

Châtaignier A

$Q_{libérée\ 2,5L} = 2618$ $Q_{libérée\ equilibrium} = 319.(V-2,5)$

châtaignier S

$Q_{libérée\ 2,5L} = 73,80$ $Q_{libérée\ equilibrium} = 12,52.(V-2,5)$

→ Les horizons A libèrent des quantités de COD largement supérieures à celles issue des horizons S comme nous avons pu l'observer précédemment. La différence de comportement en fonction de la couverture végétale, n'est pas visible pour les horizons profonds. Par contre, l'horizon supérieur issu de Douglas libère plus de matière organique que celui de châtaignier durant le premier litre de percolation de solution aqueuse, donc, la solubilisation est plus importante pour la matière organique de Douglas. Cependant ces résultats ne sont pas en accord avec ceux obtenus en batch (équilibre statique) où la couche recouverte de châtaignier libérait plus de matière organique que le Douglas. Les essais en régime dynamique permettent d'augmenter la solubilisation de la matière organique de l'horizon A de Douglas par mise en place d'un équilibre constamment déplacé par l'introduction d'une solution aqueuse exempte de matière organique (déplacement de l'équilibre de solubilisation). Dans le cas des essais en batch, c'est un équilibre statique ne permettant pas une telle solubilisation qui est atteint.

→ De plus, cette solubilisation accrue de matière organique explique les fortes quantités d'aluminium libéré par l'horizon A de Douglas. Les valeurs du Tableau XXXVII montrent que la libération d'aluminium augmente lorsque le COD libéré croît (Figure 63). La libération d'aluminium dans cette première partie de lessivage de la colonne par une solution aqueuse semble donc liée à la libération de matière organique par le sol notamment pour les horizons A. Cette droite montre également que même si la quantité de COD libéré est nulle une libération d'aluminium peut être notée. Ceci est notamment dû au pH acide de la solution de percolation qui favorise la libération des espèces inorganiques d'aluminium.

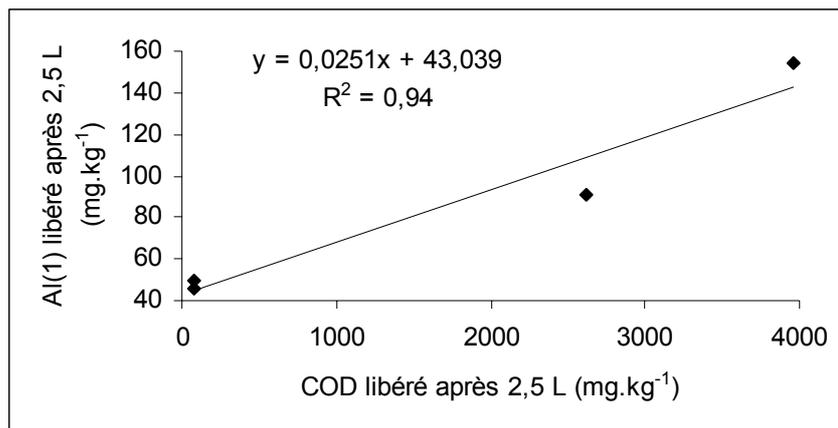
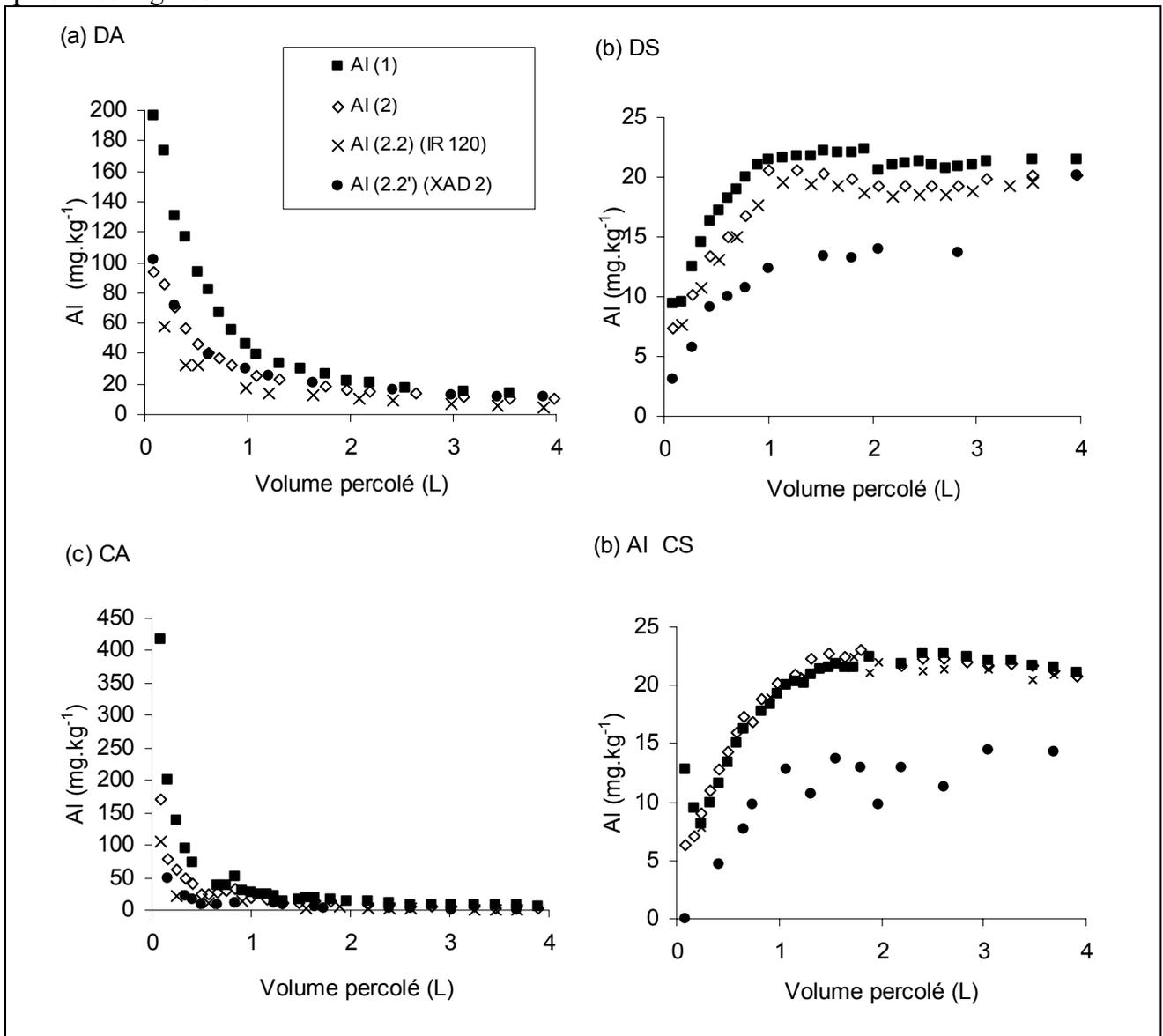


Figure 63 : Evolution du COD libéré en fonction des quantités d'Al(1) mises en solution par les colonnes, après 2,5 l de percolation de solution aqueuse à pHinitial 3,5, et contenant les horizons A ou S de Douglas et de châtaignier.

(b) Différentes formes d'aluminium libérées

(i) Présentation des résultats

Les résultats obtenus pour la libération de l'aluminium par les horizons seuls sont présentés Figures 64.



Figures 64 : Différentes formes d'Al libérées (en mg.kg^{-1}) sur colonne remplie avec un horizon de Douglas ou de châtaignier par percolation d'une solution aqueuse à $\text{pH}_{\text{initial}}$ fixé à $3,5 \pm 0,1$.

Il apparaît que les principales variations de libération d'aluminium ont lieu durant le premier litre de percolation de la solution à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ quels que soient la nature de la forme d'aluminium mesurée et l'horizon étudié. Ceci peut correspondre à la libération des plus grandes quantités de matière organique.

(ii) Libération de l'aluminium monomère total Al(2)

Le Tableau XXXIX résume les quantités d'Al(1) et Al(2) libérées par percolation de solution aqueuse sur les colonnes contenant les différents horizons. Les valeurs représentent les quantités libérées (intégration sous la courbe), après 1L de percolation, de 1 à 2,5 L, de 2,5 à 4 L et enfin la quantité totale libérée après 4 L de lessivage.

Tableau XXXIX : Libération d'Al(1) et d'Al(2) (en mg ramenés pour une colonne de 1 kg de sol, donné avec une précision de ± 5 %) libérés par les horizons lessivés par une solution aqueuse à pH_{initial} 3,5.

Essence	Douglas						châtaignier					
	A			S			A			S		
Horizon	Al(1)	Al(2)	%Al(2)									
	mg.kg ⁻¹)/ Al(1)									
1 L	123	65	53	16	13	81	110	55	50	14	13	93
1 à 2,5 L	44	31	70	32	30	94	16	11	69	32	32	100
2,5 à 4 L	18	15	83	32	30	94	10	6	60	33	32	97
Total libéré après 4L	185	111	60	80	73	91	136	72	53	79	77	97

→ Comme pour les batchs, si les horizons A libèrent plus d'aluminium que les S, le pourcentage d'Al(2) par rapport à Al(1) est plus faible pour les couches supérieures (valeur après 4 L inférieure ou égale à 60 % pour les horizons A et supérieure à 90 % pour les couches S).

→ Ce rapport est croissant au fur et à mesure que le volume percolé augmente. La matière organique dissoute libérée diminue, l'aluminium en solution est alors sous forme de plus en plus mobile. Ce pourcentage évolue de 53 à 83 % pour le Douglas A alors que pour le châtaignier les valeurs vont de 50 à environ 70 %. Les horizons S ont des pourcentages plus proches quelle que soit la couverture végétale. La stabilisation de Al(2) par rapport à Al(1) semble également plus rapide puisqu'un équilibre est atteint après une percolation de 2,5 L.

(iii) Fractionnement sur résines

Le Tableau XLI résume les quantités d'Al(1), Al(2), Al(2.2) (IR 120) et Al(2.2') (XAD 2) libérées par percolation de solution aqueuse sur les colonnes contenant les différents horizons. Les valeurs représentent les quantités libérées (intégration sous la courbe) après 4 L de lessivage.

Tableau XLI : Libération d'Al(1), Al(2), Al(2.2) (IR 120) et Al(2.2') (XAD 2) (en mg ramenés pour une colonne de 1 kg de sol, donné avec une précision de ± 5 %) libérés par les horizons lessivés par une solution aqueuse à pH_{initial} 3,5.

Horizon	Al(1)	Al(2)	Al(2.2)	Al(2.2')	% Al(2.2)	% Al(2.2')	% Al(2.2)	% Al(2.2')
	mg.kg ⁻¹ libérés après 4 L				(IR 120) / Al(1)	(XAD 2) / Al(1)	(IR 120) / Al(2)	(XAD 2) / Al(2)
DA	185	111	85	104	46	56	77	94
CA	136	72	28	27	21	20	39	38
DS	80	73	63	49	79	61	86	67

CS	79	77	69	47	87	59	90	61
----	----	----	----	----	----	----	----	----

→ La mesure des formes mobiles d'aluminium après 4 litres de percolation de solution aqueuse à pH_{initial} = 3,5 montre que l'aluminium libéré par l'horizon A de châtaignier reste essentiellement lié à la matière organique dissoute puisque les formes labiles représentent environ 20 % de l'Al(1). L'horizon A de Douglas présente, quant à lui, une plus forte quantité de formes labiles puisque après 4 litres de percolation de solution, elles représentent environ 50 % de l'Al(1) libéré et la majorité de l'Al(2).

Les horizons S de Douglas et de châtaignier présentent eux aussi des comportements similaires c'est à dire qu'ils présentent une augmentation de la libération des différentes formes d'aluminium pendant le premier litre de percolation puis on arrive à un équilibre avec libération d'une concentration continue non négligeable d'aluminium. Le comportement similaire de ces horizons est logique puisque la matière organique qu'ils contiennent est âgée de plus de 4000 ans (STENGEL et GELIN, 1998) qui correspond à une durée bien antérieure aux couvertures végétales actuelles.

→ Mis à part la colonne de Douglas, les valeurs d'Al(2.2') (XAD 2) sont inférieures aux valeurs de Al(2.2) (IR 120). Le fractionnement donne des valeurs très voisines pour la colonne de châtaignier A. Au niveau des essais sur les horizons S, les valeurs sont du même ordre de grandeur quelle que soit la couverture végétale. Ces résultats vont dans le même sens que le fractionnement en batch. Ils montrent que la nature de la matière organique dissoute n'est pas la même entre les horizons issus d'un couvert végétal de Douglas et de châtaignier. Les complexes Al-matière organique issus des horizons A recouverts de Douglas sont plus solubilisés en réacteur continu. La matière organique en solution est plus hydrophobe, et se présente sous forme protonée. Elle présente moins de sites de complexation pour l'aluminium. Les complexes Al-MO sont donc moins nombreux pour la mesure de fraction par XAD 2 malgré une hausse des quantités de MO mises en solution. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par QUIDEAU *et al.* (2001), et montre bien que la matière organique des horizons supérieurs ne présente pas la même nature et donc le même comportement en fonction de sa couverture végétale. L'utilisation du fractionnement sur la résine hydrophobe XAD 2 permet de mettre en évidence cette nature différente de la matière organique dissoute à la différence du fractionnement sur IR 120.

2) Lessivages successifs

Une solution d'Aluminium a été percolée sur les colonnes, suivie de différentes autres solutions (pH_{initial} = 3,5, solution aqueuse et solution de NaCl à 1 g.L⁻¹) afin d'observer la libération de l'aluminium éventuellement fixé. Après ces expériences utilisant une solution aqueuse à un pH_{initial} fixé, la réaction du sol lessivé face à de nouvelles solutions envoyées au même pH_{initial} apparaît intéressante à étudier. On peut se demander si les différents horizons sont susceptibles de fixer de l'Aluminium qu'ils pourraient recevoir en solution ou si la contamination « passera » à travers le sol et contaminera les réserves d'eau proches.

(a) Présentation des résultats

Les Figures 65 et 66 présentent l'évolution des concentrations en Al(1) (mg.L⁻¹) dans le percolat de la colonne de Douglas en sortie de colonne tout au long de l'expérience, en utilisant successivement différentes solutions en entrée de colonne.

Les différents graphiques peuvent être divisés en **8 parties** :

→ Envoi de solution aqueuse à pH_{initial} 3,5 :

◆ Partie 1 : Mise à l'équilibre des solutions

◆ Partie 2 : Obtention d'un équilibre

→ Envoi de solution aqueuse d'aluminium (10 mg.L^{-1}) à pH_{initial} 3,5 :

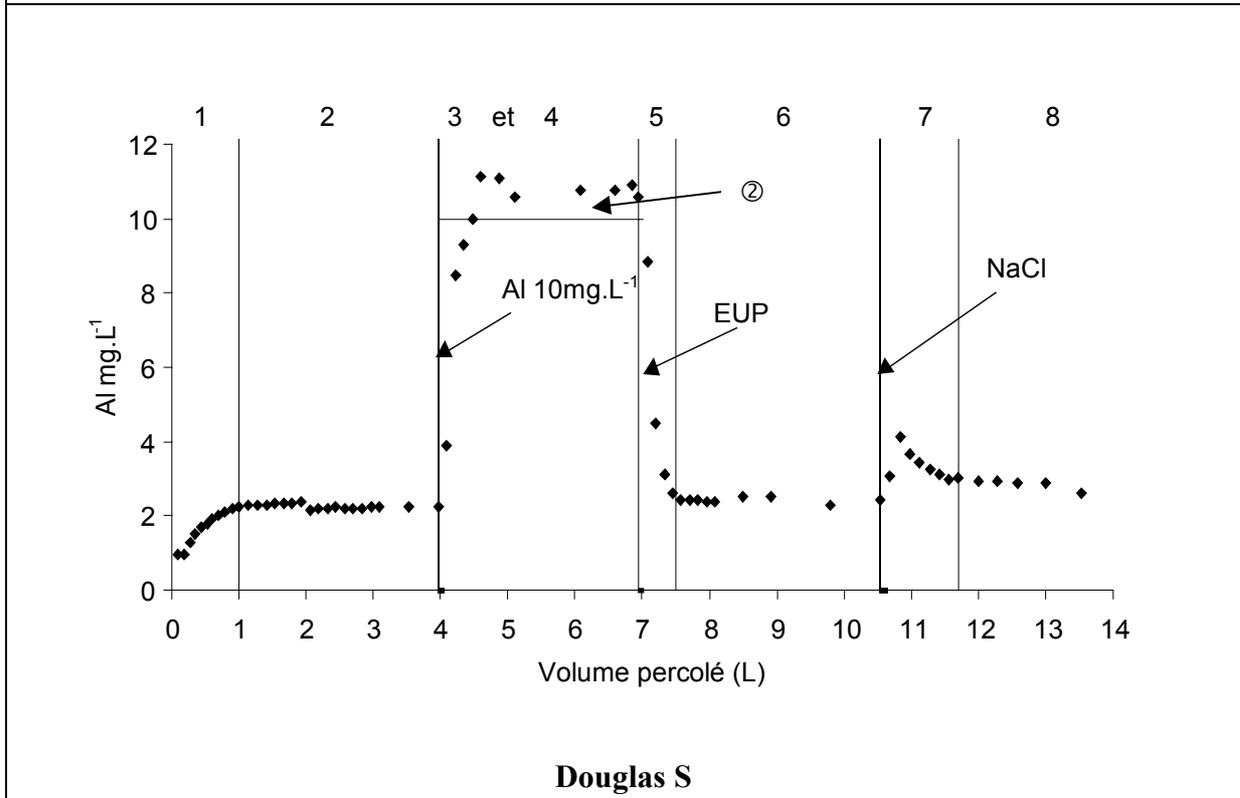
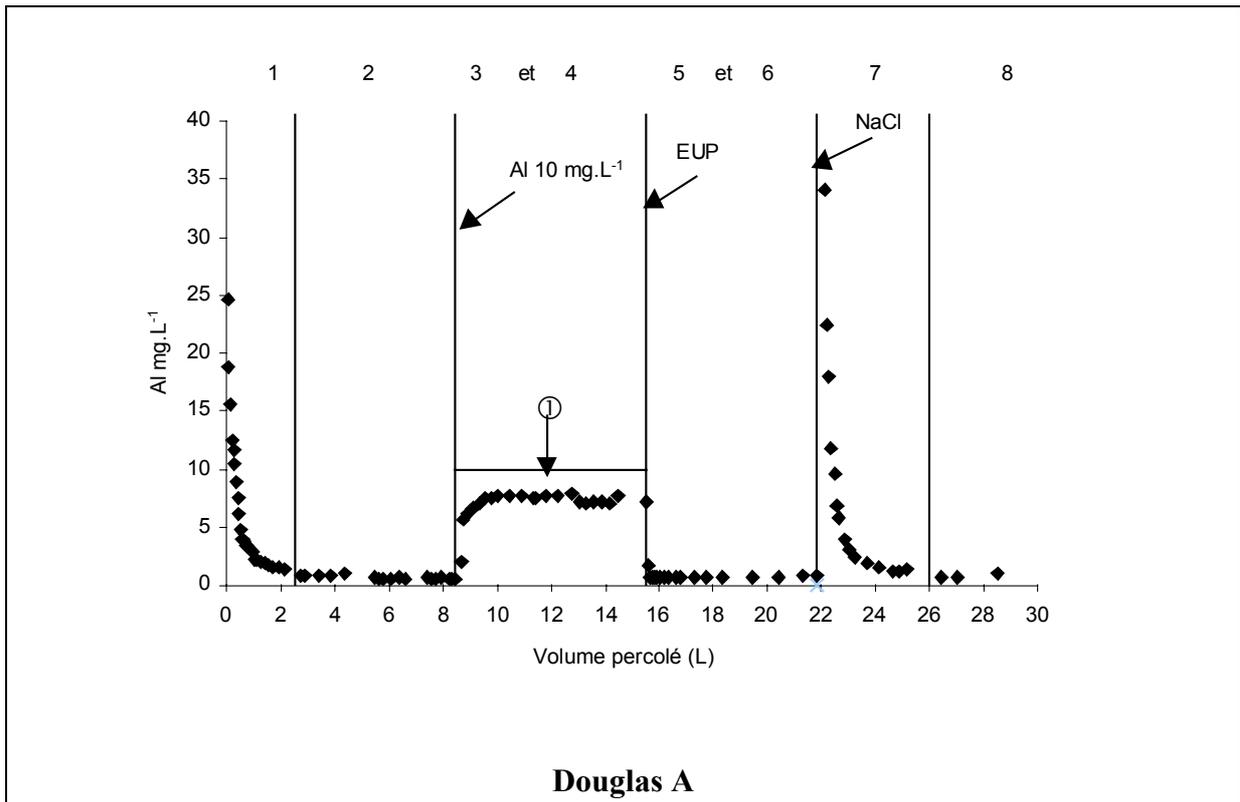
- ◆ Partie 3 : Mise à l'équilibre des solutions
- ◆ Partie 4 : Obtention d'un équilibre

→ Envoi de solution aqueuse à pH_{initial} 3,5 :

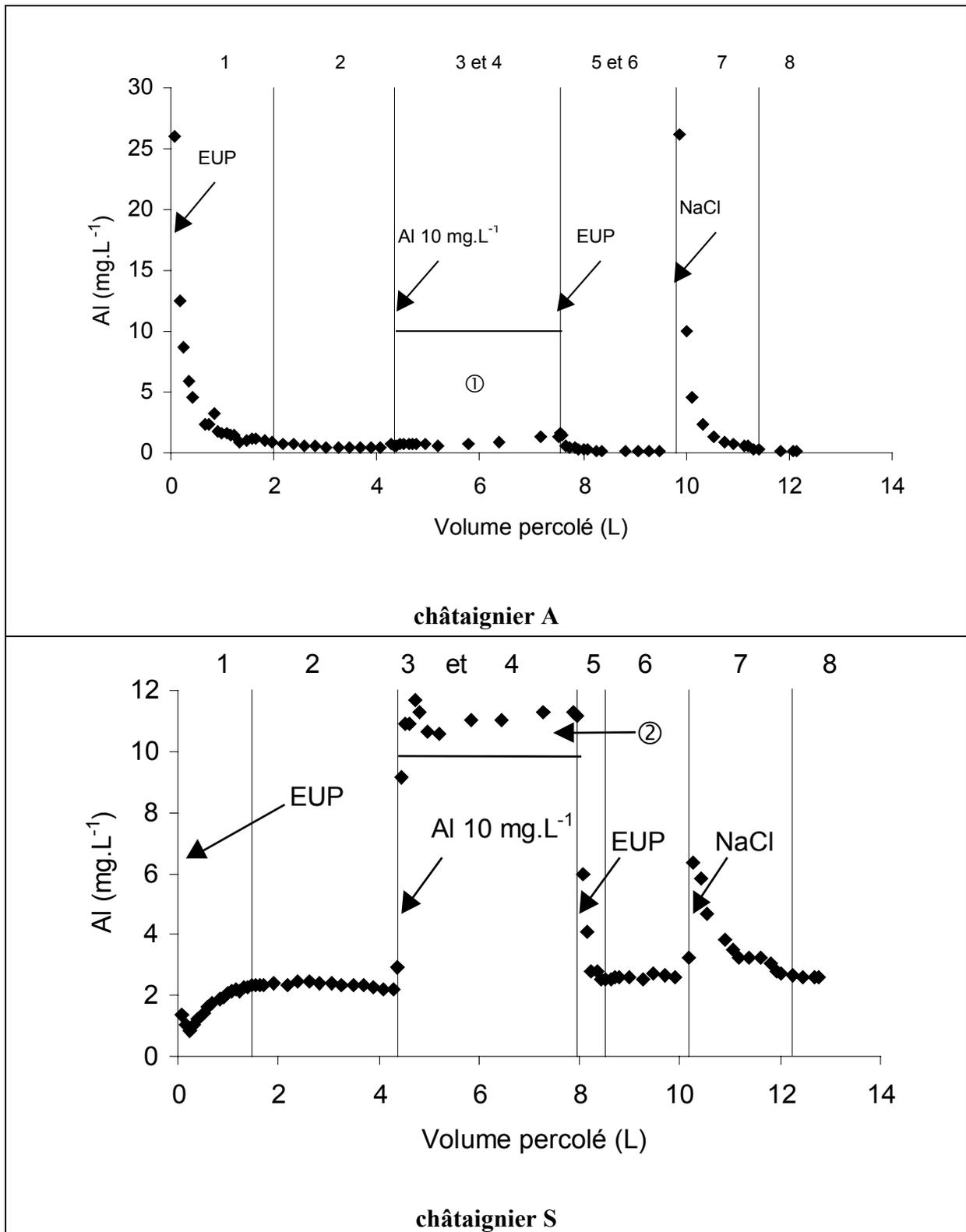
- ◆ Partie 5 : Mise à l'équilibre des solutions
- ◆ Partie 6 : Obtention d'un équilibre

→ Envoi de solution aqueuse de NaCl à pH_{initial} 3,5 :

- ◆ Partie 7 : Mise à l'équilibre des solutions
- ◆ Partie 8 : Obtention d'un équilibre



Figures 65. Evolution de la concentration en $Al(1)$ dans le percolat de la colonne remplie avec l'horizon A ou S de Douglas. Dans les parties 3 et 4, la zone notée ① correspond à de l'aluminium fixé par l'horizon A ($[Al\ 10mg.L^{-1}]_{percolée\ en\ entrée} - [Al(1)]_{mesurée\ dans\ le\ percolat}$) ; tandis que la zone notée ② représente l'aluminium relargué par l'horizon S ($[Al(1)]_{mesurée\ dans\ le\ percolat} - [Al\ 10mg.L^{-1}]_{percolée\ en\ entrée}$)



Figures 66. Evolution de la concentration en Al(1) dans le percolat de la colonne remplie avec l'horizon A ou S de châtaignier. Dans les parties 3 et 4, la zone notée ① correspond à de l'aluminium fixé par l'horizon A ($[Al\ 10\text{mg.L}^{-1}]_{\text{percolée en entrée}} - [Al(1)]_{\text{mesurée dans le percolat}}$) ; tandis que la zone notée ② représente l'aluminium relargué par l'horizon S ($[Al(1)]_{\text{mesurée dans le percolat}} - [Al\ 10\text{mg.L}^{-1}]_{\text{percolée en entrée}}$).

(b) Calcul des quantités d'aluminium dans l'éluat

Les **parties 1 et 2** correspondant au lessivage des colonnes de sol par la solution aqueuse ont été discutées auparavant (voir paragraphe "percolation d'une solution aqueuse", p 122). A partir de la **partie 3**, tout l'aluminium libéré est considéré être uniquement sous sa forme monomère.

→ Les **parties 3 et 4** des graphiques correspondent à la réponse des horizons lors de l'envoi d'une solution d'Al à 10 mg.L^{-1} et à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$. Le point de départ des volumes est pris lors de l'envoi de la nouvelle solution.

Le suivi de Al(1) permet de calculer, par intégration des courbes, les quantités d'aluminium fixées par les horizons A. Les valeurs de $Q_{\text{fixée}}$ et de $Q_{\text{libérée}}$ sont mesurées avec une précision de $\pm 5 \%$, les mesures de $Q_{\text{fixée équilibre}}$ et de $Q_{\text{libérée équilibre}}$ sont quant à elles données $\pm 3 \%$. La quantité totale libérable ou assimilable par l'horizon contenu dans la colonne est donc :

$$\rightarrow \text{pour les horizons A} \quad Q_{\text{Totale fixée}} = Q_{\text{fixée}} + Q_{\text{fixée équilibre}}$$

$$\rightarrow \text{pour les horizons S} \quad Q_{\text{Totale libérée}} = Q_{\text{libérée}} + Q_{\text{libérée équilibre}}$$

Les résultats obtenus en régime dynamique lors de l'envoi de la solution d'aluminium pour les horizons seuls sont résumés ci-dessous :

Envoi de la solution d'aluminium (V en L) $Q_{\text{fixée}} (\pm 5 \%)$, $Q_{\text{fixée équilibre}} (\pm 3 \%)$

Douglas A

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{\text{fixée}} = 4 \quad Q_{\text{fixée équilibre}} = 2,77 (V-1,57)$$

pour 1 kg d'horizon A (mg)

$$Q_{\text{fixée}} = 50 \quad Q_{\text{fixée équilibre}} = 32,94 (V-1,57)$$

Châtaignier A

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{\text{fixée équilibre}} = 9,20.V$$

pour 1 kg d'horizon A (mg)

$$Q_{\text{fixée équilibre}} = 148,36.V$$

Douglas S

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 2 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 0,75.(V-0,64)$$

pour 1 kg d'horizon S (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 17 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 6,99.(V-0,64)$$

Châtaignier S

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 3 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 1,00.(V-0,47)$$

pour 1 kg d'horizon S (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 27 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 9,33.(V-0,47)$$

Lorsque la solution d'Aluminium (10 mg.L^{-1}) est percolée sur les 2 colonnes contenant les horizons A, la concentration en sortie est toujours inférieure à celle en entrée. Ainsi, l'horizon A de châtaignier fixe 90 % de l'aluminium envoyé. Cette valeur est plus faible pour le DA avec une fixation d'environ 30 % une fois le équilibre atteint. Le suivi du pH (résultats non présentés) montre des valeurs à l'équilibre pour les deux types de couverture végétale de l'ordre de $\text{pH}_{\text{horizons A}} = 3,2 \pm 0,1$. Cette valeur est inférieure à l'équilibre atteint en présence de solution aqueuse (**parties 1 et 2**) où la valeur mesurée est de $\text{pH}_{\text{horizons A}} = 3,7 \pm 0,1$. On assiste donc non seulement à un arrêt de la fixation de protons par les horizons A mais également à leur libération. Le suivi de la mise en solution des autres cations (résultats non présentés) montre une augmentation de la libération de fer mais surtout de calcium pour le châtaignier, les valeurs étant moins marquées pour le Douglas. La fixation d'aluminium se fait donc par échange des protons et des autres cations contenus dans l'horizon. Il faut remarquer qu'aucune variation de l'évolution du COD n'a été mesurée après l'envoi de la solution aqueuse des **parties 1 et 2**. GUIBAUD et AYELE (1999) qui ont travaillé en batch à 2 pH (3,5 et 4,6) et en colonne à 1 pH (4,6) ont montré que les horizons A peuvent fixer de l'aluminium par intervention de la matière organique du sol qui peut interagir avec l'aluminium lors de réactions de précipitation, complexation ou floculation. Dans le cadre de cette expérience, il est possible que la matière

organique contenue dans l'horizon A (mais non dissoute) joue un rôle important dans la fixation de l'Aluminium notamment avec l'intervention des protons du complexe adsorbant.

Lorsque la solution d'aluminium (10 mg.L⁻¹) est envoyée sur les colonnes contenant les horizons S, il apparaît qu'ils ne sont pas capables de fixer d'aluminium. Au contraire, la concentration en Al dans le percolat augmente rapidement et atteint une valeur plus élevée que la concentration d'entrée. Dans ce cas, l'aluminium envoyé n'est pas retenu par l'horizon, la quantité supérieure mise en solution (environ 0,9 ± 0,2 mg.L⁻¹) correspond à la concentration libérée par le sol. Cette concentration, inférieure à 1 mg.L⁻¹, ne correspond pas à celle mesurée avant envoi de la solution d'aluminium (# 2,3 ± 0,2 mg.L⁻¹). L'envoi d'Al déplace donc l'équilibre vers une libération en continue plus faible (loi d'action de masse). De plus, le suivi de l'évolution du pH et des autres cations (résultats non présentés) ne montre aucune évolution pour ces derniers, par contre le pH diminue légèrement (4,1 ± 0,1). Les horizons S étudiés ici ont libérés leurs cations échangeables lors du lessivage par la solution aqueuse à pH_{initial} 3,5, de plus, la libération de l'aluminium échangeable est continue dès la **partie 2**. La légère diminution du pH qui est notée peut être due aux protons du complexes d'échange. Le suivi de la conductivité permet de mesurer à l'équilibre une valeur de $\chi = 190 \mu\text{S.cm}^{-1}$ dans le percolat. En entrée on a $\chi = 260 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Il y a donc adsorption des protons introduits dans la solution en entrée. Ces H⁺ sont en compétition avec les ions Al³⁺ pour s'adsorber. Dans ce cas, la fixation des ions Al³⁺ est donc très défavorisée.

→ Dans les **parties 5 et 6**, suite à la percolation d'Aluminium, une solution aqueuse est envoyée sur la colonne afin d'observer si l'aluminium fixé est remis en solution (horizons A) ou si le lessivage avant envoi de la solution d'Al est à nouveau obtenu (horizons A et S). Après le changement de solution de percolation, les concentrations en Aluminium dans le percolat diminuent rapidement (**partie 5**), puis, un nouvel équilibre est atteint (**partie 6**).

La quantité d'Aluminium relarguée par les colonnes contenant les horizon A ou S peut être mesurée :

Envoi de la solution aqueuse (V en L) Q_{libérée} (± 5 %), Q_{libérée équilibre} (± 3 %)

Douglas A

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{\text{libérée équilibre}} = 0,68.V$$

pour 1 kg d'horizon A (mg)

$$Q_{\text{libérée équilibre}} = 8,09.V$$

Douglas S

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 3 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 2,42 (V-0,56)$$

pour 1 kg d'horizon S (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 32 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 22,55 (V-0,56)$$

Châtaignier A

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{\text{libérée équilibre}} = 0,30.V$$

pour 1 kg d'horizon A (mg)

$$Q_{\text{libérée équilibre}} = 4,84.V$$

Châtaignier S

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 4 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 2,67.(V-0,59)$$

pour 1 kg d'horizon S (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 35 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 24,92.(V-0,59)$$

Les horizons A libèrent peu l'aluminium qui vient d'être fixé. Le relargage d'Al est supérieur pour les horizons S et reprend les valeurs avant envoi de la solution d'aluminium : l'équilibre de libération qui était déplacé par la solution d'Al se remet en place et la mise en solution de cet ion reprend comme dans la **partie 2**. De plus, le suivi du pH et de la conductivité dans les percolats montre que les valeurs sont les mêmes que dans la partie 2, l'horizon reprend donc les mêmes équilibres qu'avant l'envoi de la solution d'aluminium.

→ Dans les **parties 7 et 8**, une solution de NaCl (1 g.L⁻¹) est envoyée sur les deux colonnes, comme pour la solution aqueuse la concentration en Aluminium libéré évolue dans un premier temps (**partie 7**), enfin, un nouvel équilibre est atteint (**partie 8**).

De même que précédemment, les quantités libérées peuvent être calculées par intégration sous les courbes :

Envoi de la solution de NaCl (V en L) $Q_{libérée}$ ($\pm 5\%$), $Q_{libérée\ équilibre}$ ($\pm 3\%$)

Douglas A

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{libérée} = 21 \quad Q_{libérée\ équilibre} = 0,90 \text{ (V-4,19)}$$

pour 1 kg d'horizon A (mg)

$$Q_{libérée} = 244 \quad Q_{libérée\ équilibre} = 10,70 \text{ (V-4,19)}$$

Douglas S

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{libérée} = 4 \quad Q_{libérée\ équilibre} = 2,85 \text{ (V-1,16)}$$

pour 1 kg d'horizon S (mg)

$$Q_{libérée} = 39 \quad Q_{libérée\ équilibre} = 26,56 \text{ (V-1,16)}$$

Châtaignier A

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{libérée} = 9 \quad Q_{libérée\ équilibre} = 0,30 \text{ (V-1,53)}$$

pour 1 kg d'horizon A (mg)

$$Q_{libérée} = 148 \quad Q_{libérée\ équilibre} = 4,84 \text{ (V-1,53)}$$

Châtaignier S

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{libérée} = 4 \quad Q_{libérée\ équilibre} = 2,57 \text{ (V-2,05)}$$

pour 1 kg d'horizon S (mg)

$$Q_{libérée} = 36 \quad Q_{libérée\ équilibre} = 23,99 \text{ (V-2,05)}$$

La comparaison de l'action de NaCl et de la solution aqueuse sur la libération d'Aluminium permet de mettre en évidence l'action plus importante du NaCl, sans doute par échange ionique, dans le lessivage des sols par rapport à la solution aqueuse. Cependant, les valeurs libérées se stabilisent très rapidement pour atteindre des valeurs voisines lors de l'équilibre avec la solution aqueuse. Le suivi du pH dans le percolat montre une diminution au moment du pic d'aluminium de 0,5 unité pH pour les horizons A, cette diminution n'est pas significative pour les horizons S (# 0,1).

Afin de déterminer si les quantités libérées en présence de NaCl arrivent à désorber de façon significative l'Al fixé par les horizons A, il suffit de calculer les quantités fixées et libérées d'aluminium lors de la percolation sur colonne d'Al et ensuite de NaCl :

Quantités fixées lors de l'envoi de la solution d'Al (10 mg.L⁻¹) (V en L, Q $\pm 5\%$)

Douglas A V de solution d'Al percolée = 6,85 L

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{fixée\ pendant\ 6,85\ L} = 19$$

Châtaignier A V de solution d'Al percolée = 3,20 L

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{fixée\ pendant\ 3,20\ L} = 29$$

Quantités libérées lors de l'envoi de la solution de NaCl (1 g.L⁻¹) (V en L)

Douglas A

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{libérée} = 21 \text{ (pic NaCl en 4,19 L)}$$

Châtaignier A

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{libérée} = 9 + 0,30 \text{ (V-1,53)}$$

Il apparaît que pour l'horizon de Douglas, la quantité fixée est rapidement libérée, par contre, pour le châtaignier, le pic dû à l'envoi de la solution de NaCl ne permet la libération que de 30 % de la quantité fixée. Le lessivage devrait avoir lieu pendant environ 70 L afin de libérer une quantité équivalente à celle qui a été fixée. Ceci signifie qu'une partie importante de l'aluminium adsorbé par l'intermédiaire d'une réaction d'échange s'est fortement fixé sur le sol. Plusieurs hypothèses (GUIBAUD et AYELE, 1999) peuvent alors être envisagées : soit une précipitation simple au niveau du sol sous la forme Al(OH)₃ (cette précipitation est peu probable aux pH de l'étude), soit une réaction avec certains composés (silice, hydroxyde...) pour donner de nouveaux minéraux. Sous cette forme minérale, l'aluminium est alors beaucoup moins facilement mobilisable (mise en solution par dissolution du solide).

Cette expérience sur colonne de sol contenant un horizon A ou S permet de voir que les horizons situés à une même hauteur dans la coupe de sol présentent des comportements semblables quelle que soit la couverture végétale. Cependant, au niveau des horizons A, les sols

de Douglas sont non seulement susceptibles de fixer des quantités moins importantes d'Al que ceux de châtaignier, mais en plus, la rétention des quantités fixées est beaucoup moins forte.

Après avoir étudié la libération d'aluminium par les horizons seuls, des essais de percolation sur une colonne contenant les horizons A et S superposés permettront de préciser l'influence de la MOD sur la libération ou la rétention d'aluminium.

B. Horizons A et S superposés

De même que pour les essais en régime dynamique des horizons seuls, l'influence de la percolation d'une solution aqueuse sur la solution de sol en sortie de colonne est présenté dans un premier temps. L'alimentation des colonnes est réalisée de haut en bas avec une percolation de l'horizon A en premier (essai de reconstitution des mouvements d'eau par infiltration verticale).

1) Percolation d'une solution d'une solution aqueuse

(a) Evolution ionique globale du percolat

(i) Evolution du pH et de la conductivité

La Figure 67 et la Figure 68 présentent l'évolution du pH et de la conductivité dans les solutions de sol pour les essais en régime dynamique de percolation d'une solution aqueuse à pH_{initial} 3,5 et avec une conductivité_{initiale} de 116 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ sur des colonnes contenant les horizons A et S superposés de Douglas ou de châtaignier.

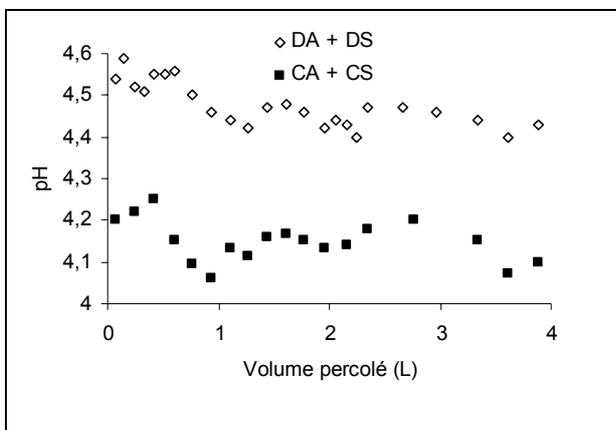


Figure 67 : Evolution du pH dans les solutions de sol.

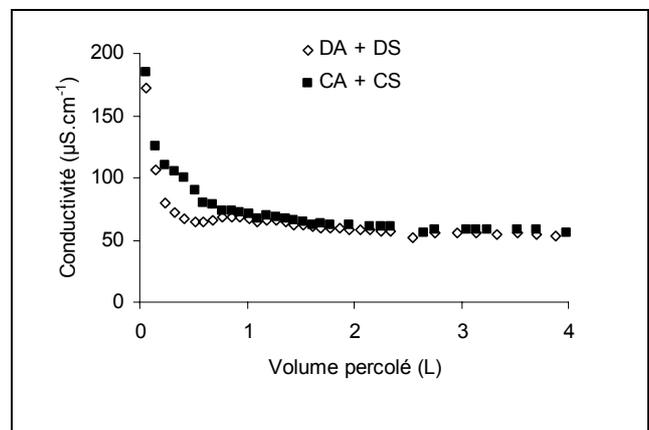


Figure 68 : Evolution de la conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) dans les solutions de sol.

Il apparaît que le pH et la conductivité se stabilisent assez rapidement pour les deux mélanges (moins de 1 L de percolation). Le sol joue son rôle de régulateur de pH par échange de différents ions.

A l'équilibre les valeurs sont de l'ordre de :

$$\text{pH}_{\text{DA+DS}} = 4,4 \pm 0,1 \text{ et } \chi_{\text{DA+DS}} = 58 \pm 3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$\text{pH}_{\text{CA+CS}} = 4,1 \pm 0,1 \text{ et } \chi_{\text{CA+CS}} = 53 \pm 3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$$

Le pH et la conductivité à l'équilibre sont proches des mesures réalisées pour les horizons S seuls puisque les valeurs mesurées étaient de $\text{pH}_S = 4,4 \pm 0,1$ et $\chi_S = 49 \pm 3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Il semble donc que la solution qui percole en sortie de colonne présente les caractéristiques du dernier horizon traversé c'est à dire le S.

Le suivi de l'évolution de la libération des cations devrait permettre de préciser les données apportées par le suivi de la conductivité des solutions de sol ainsi que les ions libérés en prépondérance.

(ii) Libération des cations

Les mélanges de CA et CS donnent des résultats voisins de ceux de DA et DS superposés. Aussi, seul le suivi de la libération des différentes formes d'aluminium en présence de solution aqueuse à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,5$ sera présenté pour les deux couvertures végétales. La suite des expériences (lessivages successifs) et le suivi des autres éléments n'a été réalisé que pour le Douglas.

La Figure 69 présente l'évolution des concentrations en cations (Na, K, Mg, Ca, Fe, Al) dans les solutions de sol pour les essais en régime dynamique de percolation d'une solution aqueuse à $\text{pH}_{\text{initial}} 3,5$ et avec une conductivité_{initiale} de $116 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ sur des colonnes contenant les horizons A et S superposés de Douglas ou de châtaignier.

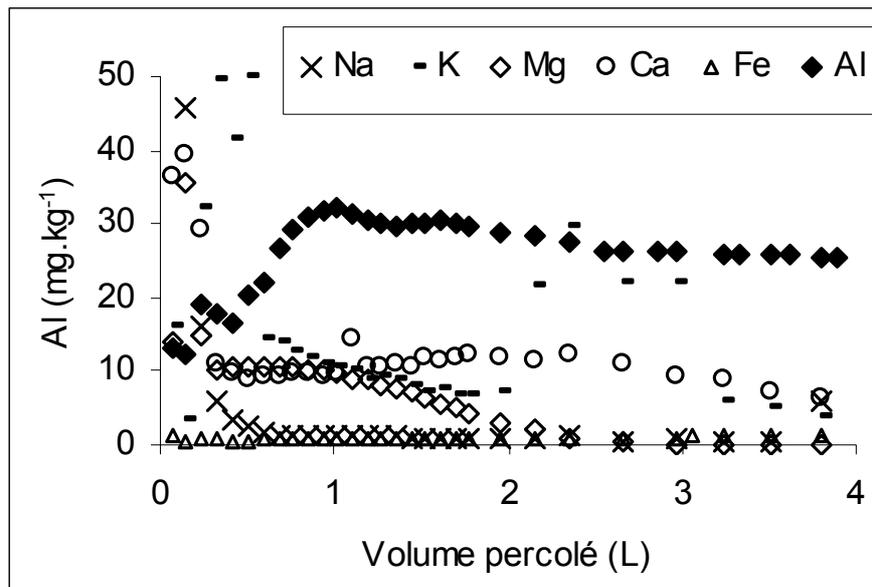


Figure 69 : Evolution des cations (mg.L^{-1} libérés pour 1 kg de sol) dans les solutions de sol (colonne DA + DS).

De même que pour les horizons seuls, un équilibre est atteint rapidement avec une libération majoritaire d'aluminium (même comportement que pour la couche S seule).

(b) Libération du COD

La Figure 70 présente l'évolution du COD dans le percolat de la colonne contenant les horizons A et S sous couvert forestier de Douglas. Les concentrations sont ramenées à la libération pour 1 kg de sol.

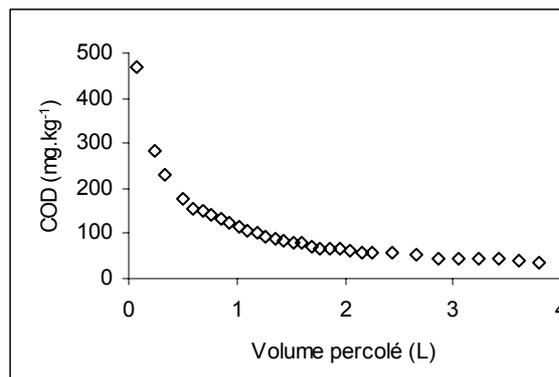


Figure 70 : Evolution du COD (mg.L^{-1} libérés pour 1 kg de sol) dans les solutions de sol (colonne d'horizon DA + DS).

Le suivi de la libération de matière organique dissoute permet de calculer, par intégration, les quantités de COD libérées par les colonnes de sol (mg libérés pour 1 kg de sol en fonction du volume percolé en L). Le résultat expérimental peut être comparé aux valeurs calculées à partir des mesures réalisées sur les horizons seuls (moyenne pondérée).

Quantités de COD libérées (mg pour 1 kg de sol)

$Q_{\text{libérée } 2,5L} (\pm 5 \%), Q_{\text{libérée équilibre}} (\pm 3 \%)$

Douglas A + S (expérimental)

$Q_{\text{libérée } 2,5L} = 333$

$Q_{\text{libérée équilibre}} = 42.(V-2,5)$

Douglas A + S (calcul)

$Q_{\text{libérée } 2,5L} = 1080$

$Q_{\text{libérée équilibre}} = 94.(V-2,5)$

La matière organique dissoute libérée diminue et les valeurs mesurées sont environ 3 fois inférieures aux quantités évaluées avant 2,5 L et inférieures de moitié ensuite. Un phénomène d'adsorption de la matière organique libérée par l'horizon A sur la couche S se réalise.

La matière organique libérée par l'horizon A risque de modifier les quantités et les formes d'aluminium émises par les horizons S.

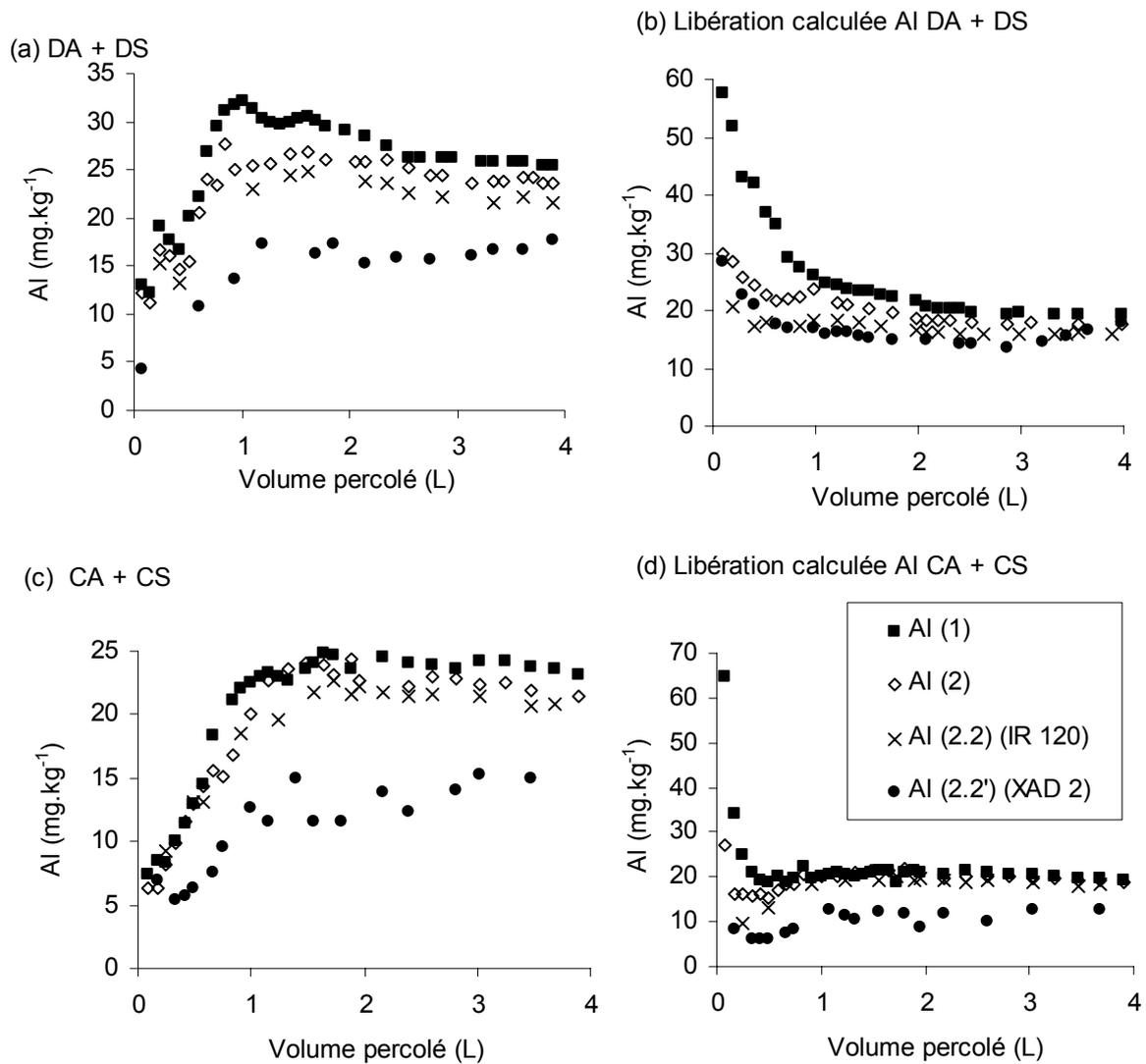
2) Fractionnement de l'aluminium

(a) Présentation des résultats

Les différentes fractions de l'aluminium extraites dans les percolats des colonnes sont présentées Figures 71.

La comparaison entre les valeurs libérées par le mélange dans la colonne et la libération théorique calculée à partir des résultats des horizons seuls permet de confirmer le rôle très important des horizons S. En effet, dans les résultats expérimentaux on s'aperçoit que les courbes présentent les mêmes allures que les colonnes contenant les horizons S seuls et non pas l'allure décroissante attendue par le calcul. Les valeurs libérées sont plus importantes que pour l'horizon S seul.

Contrairement aux résultats des cinétiques en batch, les valeurs des libérations théoriques d'aluminium sont légèrement plus faibles que les résultats des expériences pour les colonnes contenant les deux horizons. La matière organique dissoute de la couche supérieure qui n'est pas fixée sur S doit permettre une solubilisation plus importante de l'aluminium de l'horizon S, entraînant une augmentation des teneurs en élément libéré.



Figures 71 : Différentes formes d'Aluminium libérées sur colonne contenant les horizons A et S de Douglas et de châtaignier (a et c) par percolation d'une solution aqueuse à pH_{initial} fixé à 3,5 ± 0,1. Libération calculée d'aluminium à partir de la moyenne pondérée de la libération de chaque horizon seul (b et d).

(b) Libération de l'aluminium monomère total Al(2)

Le Tableau XLII résume les quantités d'Al(1) et Al(2) libérées par percolation de solution aqueuse sur les colonnes contenant les différents horizons. Les valeurs représentent les quantités libérées (intégration sous la courbe), après 1L de percolation, de 1 à 2,5 L, de 2,5 à 4 L et enfin la quantité totale libérée après 4 L de lessivage.

Tableau XLII : Libération d'Al(1) et d'Al(2) (en mg ramenés pour une colonne de 1 kg de sol, ± 5 %) libérés par les horizons lessivés par une solution aqueuse à pH_{initial} 3,5.

Essence	Douglas						châtaignier					
Horizon	A+S			A+S (calcul)			A+S			A+S (calcul)		
	Al(1)	Al(2)	%Al(2)									
	mg.kg ⁻¹) /									
			Al(1)			Al(1)			Al(1)			Al(1)
1 L	23	19	83	42	27	64	14	13	93	29	20	69
1 à 2,5 L	44	38	86	34	29	85	23	23	100	28	28	100
2,5 à 4 L	39	36	92	31	27	87	33	34	103	28	28	100
Total libéré après 4L	106	93	88	107	83	78	70	70	100	85	76	93

→ Les pourcentages d'Al(2) par rapport à Al(1) mesurés sont supérieurs aux valeurs calculées. De plus, ces pourcentages sont supérieurs pour la superposition des horizons de châtaigniers bien que la libération en valeur absolue reste de 25 % supérieure pour le Douglas.

→ De même que pour les colonnes contenant les horizons seuls, le rapport est croissant au fur et à mesure que le volume percolé augmente. Ce rapport évolue de façon plus rapide que pour les horizons seuls. La matière organique dissoute libérée diminue, l'aluminium en solution est alors sous forme de plus en plus mobile (% Al(2) croissant).

(c) Fractionnement sur résines

Le Tableau XLIII résume les quantités d'Al(1), Al(2), Al(2.2) (IR 120) et Al(2.2') (XAD 2) libérées par percolation de solution aqueuse sur les colonnes contenant les horizons A et S superposés de Douglas et de châtaignier (valeurs expérimentales et calculées). Les valeurs représentent les quantités libérées en mg.kg⁻¹ (intégration sous la courbe, résultats ramenés à l'unité de masse du sol) après 4 L de lessivage.

Tableau XLIII : Libération d'Al(1), Al(2), Al(2.2) (IR 120) et Al(2.2') (XAD 2) (en mg ramenés pour une colonne de 1 kg de sol, donné avec une précision de $\pm 5\%$) libérés par les horizons A et S superposés lessivés par une solution aqueuse à pH_{initial} 3,5.

Horizon	Al(1)	Al(2)	Al(2.2) (IR 120)	Al(2.2') (XAD 2)	% Al(2.2) (IR 120) / Al(1)	% Al(2.2') (XAD 2) / Al(1)	% Al(2.2) (IR 120) / Al(2)	% Al(2.2') (XAD 2) / Al(2)
	mg.kg ⁻¹ libérés après 4 L							
DA + DS	105	93	84	59	80	56	90	63
DA + DS (calcul)	107	83	69	63	64	59	83	76
CA + CS	73	69	67	43	92	59	97	62
CA + CS (calcul)	85	76	64	45	75	53	84	59

→ L'allure des courbes présentées par le mélange expérimental est la même que celle des horizons S seuls.

→ Les valeurs d'Al(2.2') (XAD 2) sont inférieures aux valeurs de Al(2.2) (IR 120). Les mesures réalisées par fractionnement sur la résine XAD 2 sont proches des résultats attendus par le calcul. Il ne semble donc pas qu'il y ait évolution de la quantité de matière organique dissoute hydrophobe libérée en superposant deux horizons.

3) Lessivages successifs

Le lessivage successif des deux horizons superposés n'a été réalisé que sur la colonne de Douglas.

(a) Présentation des résultats

La Figure 72 présente l'évolution des concentrations en Al(1) (mg.L⁻¹) dans le percolat de la colonne de Douglas (horizons A et S superposés) en sortie de colonne tout au long de l'expérience, en utilisant successivement différentes solutions en entrée de colonne.

Comme pour les colonnes avec les horizons seuls, le graphique peut être divisé en **8 parties**.

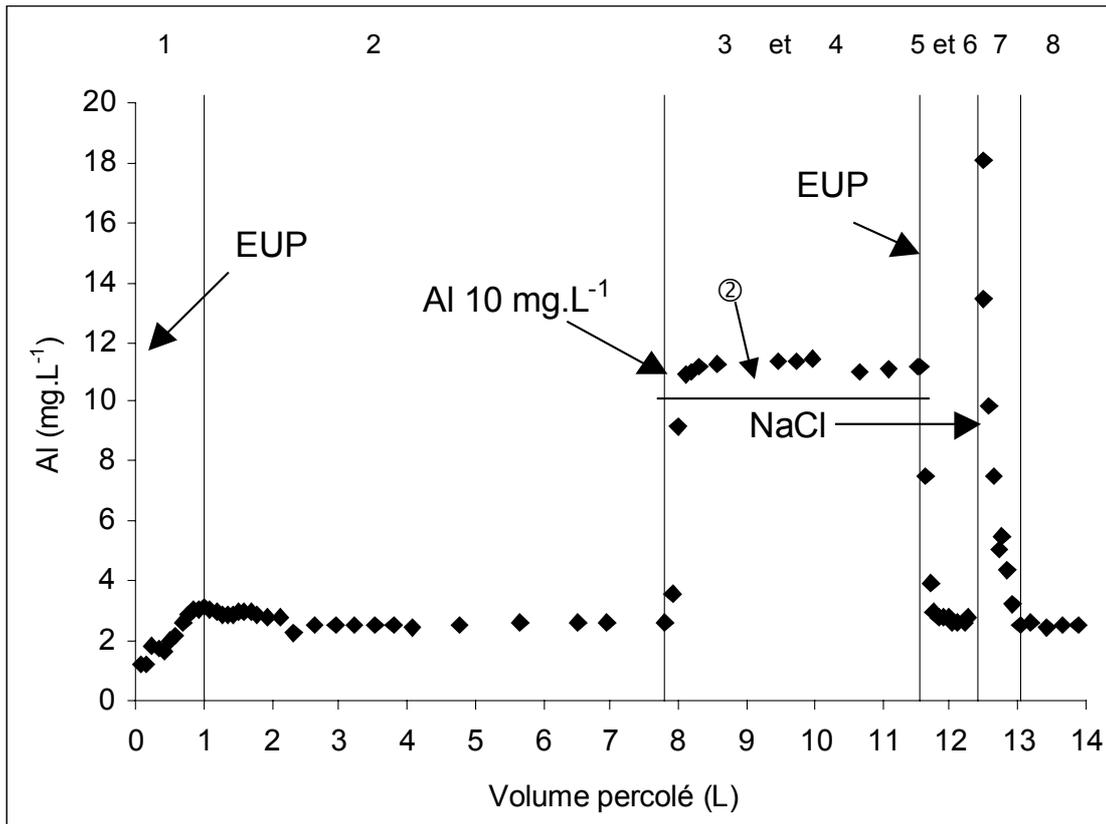


Figure 72. Evolution de la concentration en Al(1) dans le percolat de la colonne remplie avec les horizons A et S de Douglas. Dans les parties 3 et 4, la zone notée ② représente l'aluminium relargué par l'horizon S ($[Al(1)]$ mesurée dans le percolat - $[Al 10mg.L^{-1}]$ percolée en entrée)

Les différents graphiques peuvent être divisés en **8 parties** :

- Envoi de solution aqueuse à pH_{initial} 3,5 : parties 1 et 2
- Envoi de solution aqueuse d'aluminium ($10 mg.L^{-1}$) à pH_{initial} 3,5 : parties 3 et 4
- Envoi de solution aqueuse à pH_{initial} 3,5 : parties 5 et 6
- Envoi de solution aqueuse de NaCl à pH_{initial} 3,5 : parties 7 et 8.

(b) Calcul des quantités d'aluminium dans l'éluat

→ Les **parties 1 et 2** correspondant au lessivage des colonnes de sol par la solution aqueuse ont été discutés auparavant (voir Résultats paragraphe "horizons A et S superposés / Percolation d'une solution aqueuse", p 132).

→ Comme précédemment pour les horizons seuls, tout l'aluminium libéré est considéré être uniquement sous sa forme monomère à partir de la **partie 3**. Les **parties 3 et 4** des graphiques correspondent à la réponse des horizons lors de l'envoi d'une solution d'aluminium à $10 mg.L^{-1}$ et à pH_{initial} = 3,5.

L'intégration des différentes parties de la courbe permettant de définir les quantités libérables par le mélange sont résumées ci dessous.

Envoi de la solution aqueuse (V en L) $Q_{libérée} (\pm 5 \%)$, $Q_{libérée\ equilibrium} (\pm 3 \%)$

Douglas A + S

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$Q_{libérée} = 7$ $Q_{libérée\ equilibrium} = 2,52.(V-2,50)$

pour 1 kg d'horizons (mg)

$Q_{libérée} = 67$ $Q_{libérée\ equilibrium} = 25,82.(V-2,50)$

Douglas A + S (calcul)

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$Q_{libérée} = 8$ $Q_{libérée\ equilibrium} = 1,86.(V-2,50)$

pour 1 kg d'horizons (mg)

$Q_{libérée} = 79$ $Q_{libérée\ equilibrium} = 19,00.(V-2,50)$

Envoi de la solution d'aluminium (V en L)

Douglas A + S

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 4 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 1,37.(V-0,5)$$

pour 1 kg d'horizons (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 43 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 14,03.(V-0,5)$$

Envoi de la solution aqueuse (V en L)

Douglas A + S

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 2 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 2,27.(V-0,46)$$

pour 1 kg d'horizons (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 20 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 23,25.(V-0,46)$$

Envoi de la solution de NaCl (V en L)

Douglas A + S

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 7 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 2,56.(V-0,89)$$

pour 1 kg d'horizons (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 71 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 26,22.(V-0,89)$$

Douglas A + S (calcul)

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 3 \quad Q_{\text{libérée équilibre}}$$

pour 1 kg d'horizons (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 30 \quad Q_{\text{libérée équilibre}}$$

Douglas A + S (calcul)

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 3 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 1,96.(V-0,71)$$

pour 1 kg d'horizons (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 27 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 20,07.(V-0,71)$$

Douglas A + S (calcul)

pour la masse de sol contenue dans la colonne (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 5 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 2,34.(V-1,94)$$

pour 1 kg d'horizons (mg)

$$Q_{\text{libérée}} = 50 \quad Q_{\text{libérée équilibre}} = 24,27.(V-1,94)$$

A l'équilibre, l'échantillon ne fixe pas d'aluminium et même en libère. Ce comportement est similaire à celui de l'horizon S seul. La libération est même majorée. Il semble qu'en fixant l'aluminium, l'horizon A libère des éléments favorisant la mise en solution d'aluminium par l'horizon inférieur. Les résultats expérimentaux sont différents des valeurs estimées par le calcul.

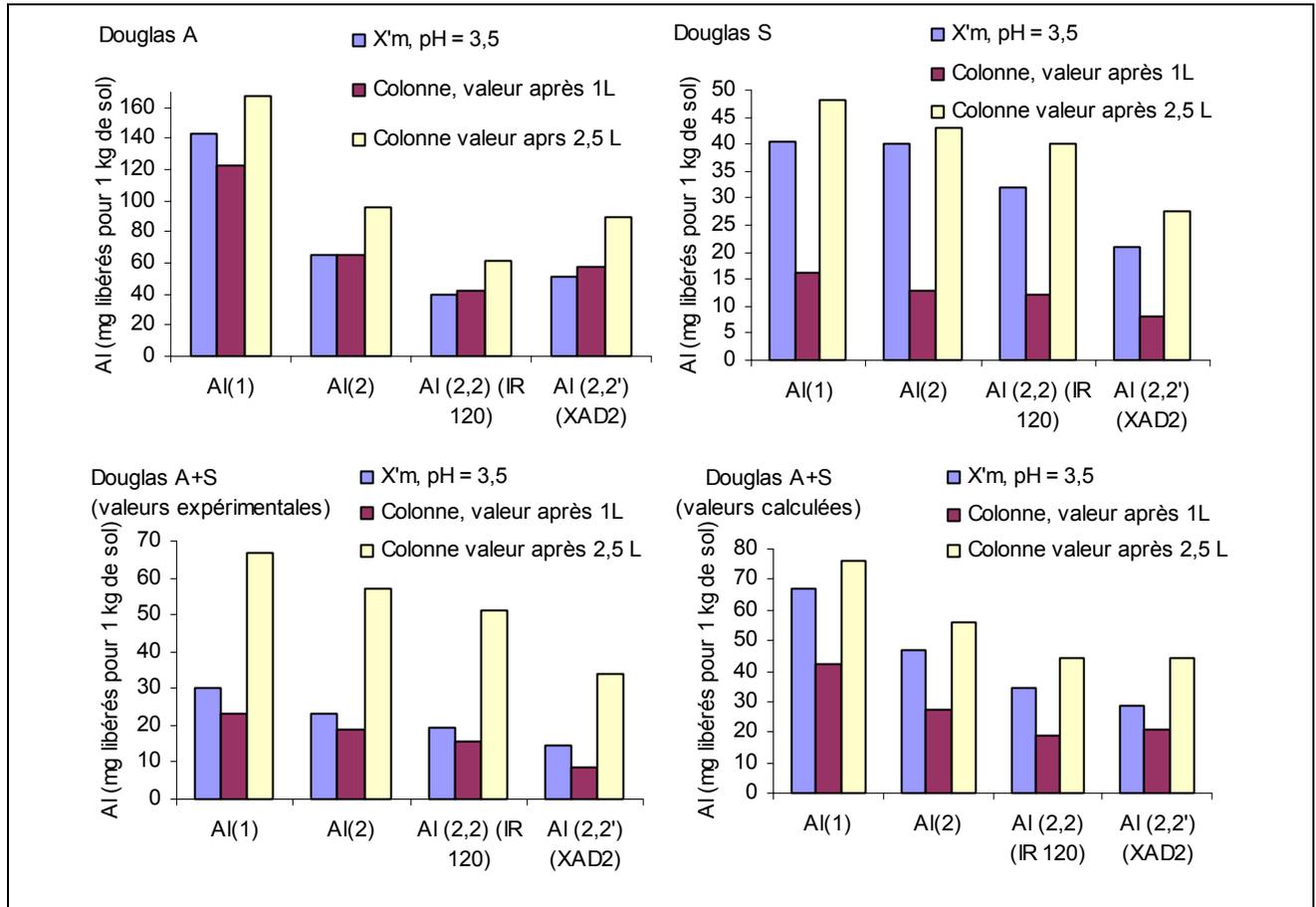
Suite à la percolation d'Aluminium, une solution aqueuse est envoyée sur la colonne afin d'observer si l'Aluminium fixé est facilement remis en solution. Après le changement de solution de percolation, les concentrations en Aluminium dans le percolat diminuent rapidement (**partie 5**), puis, un nouvel équilibre est atteint (**partie 6**). Les valeurs libérées par le mélange sont cette fois légèrement inférieures aux valeurs attendues par le calcul.

Finalement, une solution de NaCl est envoyée sur les deux colonnes, comme pour la solution aqueuse la concentration en Aluminium libéré évolue dans un premier temps (**partie 7**), enfin, un nouvel équilibre est atteint (**partie 8**). La comparaison de l'action de NaCl et de la solution aqueuse sur la libération d'Aluminium permet de mettre en évidence l'action plus importante du NaCl dans le lessivage des sols.

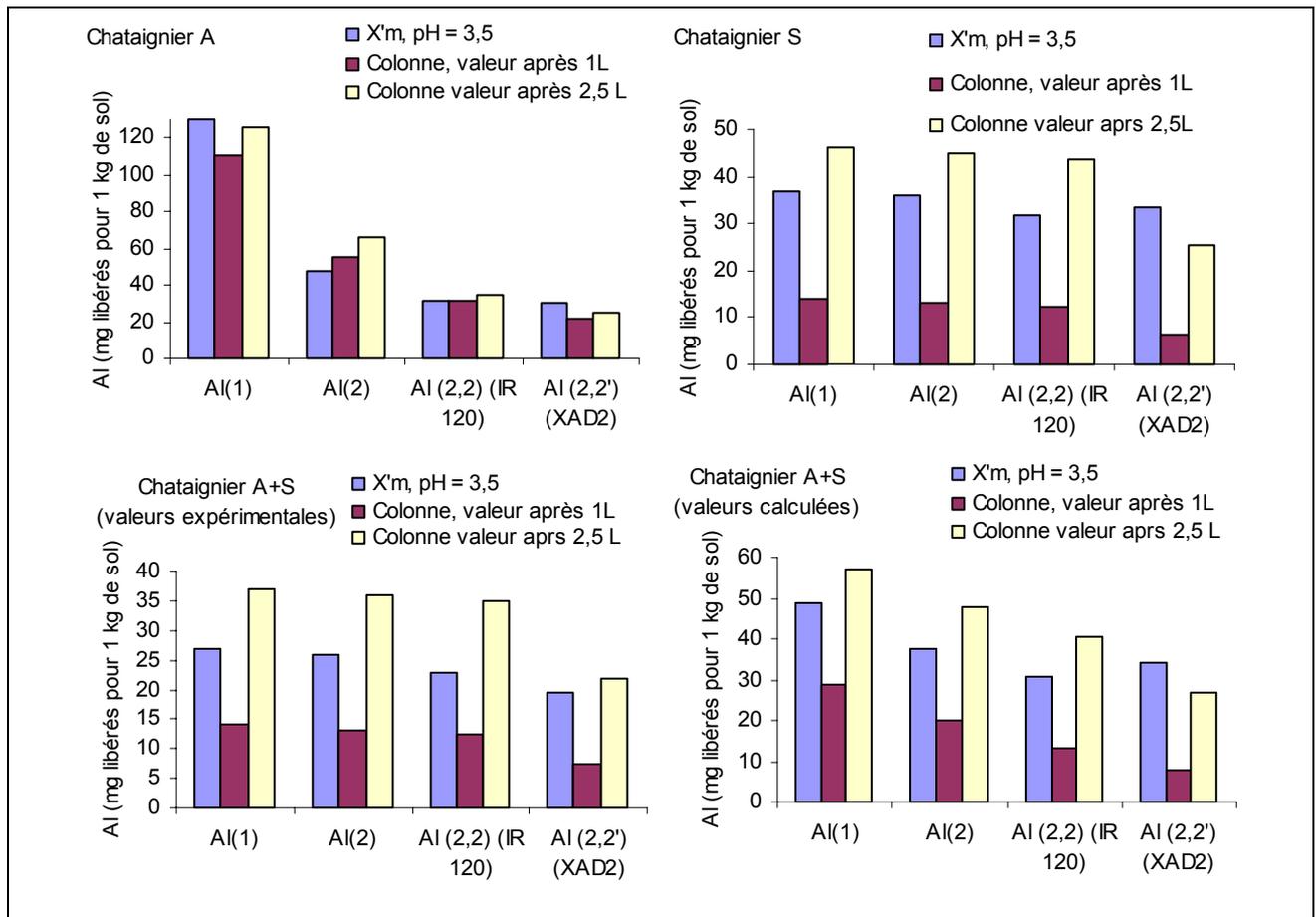
La mise en évidence des différentes formes d'aluminium, notamment des espèces les plus mobiles, dans des solutions de sol recouverts d'espèces végétales différentes (Douglas ou châtaignier) montre l'influence de la nature de l'horizon sur la libération de cet élément. Les horizons profonds, dont la matière organique est âgée et a évolué, libèrent des quantités importantes d'aluminium mobile et sont sensibles à une diminution de pH. Les couches supérieures A, riches en matière organique jeune, libèrent de l'aluminium lié à la matière organique dissoute, qui est moins disponible et donc moins toxique pour le milieu environnant. L'observation du comportement des mélanges des deux horizons montre que de nombreuses interactions doivent intervenir, notamment la matière organique libérée par l'horizon supérieur. Si celle-ci n'est pas dégradée avant d'atteindre les horizons les plus profonds, les eaux d'infiltration acides chargées en aluminium arrivent en contact avec les horizons profonds du sol, peuvent engendrer une augmentation de la libération d'aluminium avec contamination des ruisseaux avoisinants.

C. Comparaison des résultats obtenus en réacteur continu et discontinu

La comparaison des résultats obtenus en réacteurs discontinus et continus est présentée Figures 73 (Douglas, horizons A et S) et 73 (châtaignier, horizons A et S).



Figures 73 : Comparaisons des résultats obtenus en batch et en colonne par lessivage d'un sol de **Douglas**, horizons **A et S**, avec une solution aqueuse à pH_{initial} = 3,5. Les valeurs sont rapportées en mg libérés par kg de sol. Les résultats en batch correspondent aux quantités maximales d'aluminium libérable (X'm) estimée par un modèle cinétique d'ordre 2. Les résultats en colonnes représentent les valeurs libérées après 1 et 2,5 L de percolation (intégration sous les courbes).



Figures 74 : Comparaisons des résultats obtenus en batch et en colonne par lessivage d'un sol de **châtaignier, horizons A et S**, avec une solution aqueuse à $pH_{initial} = 3,5$. Les valeurs sont rapportées en mg libérés par kg de sol. Les résultats en batch correspondent aux quantités maximales d'aluminium libérable ($X'm$) estimée par un modèle cinétique d'ordre 2. Les résultats en colonnes représentent les valeurs libérées après 1 et 2,5 L de percolation (intégration sous les courbes).

Ces résultats montrent que les horizons supérieurs A libèrent des quantités importantes d'aluminium en batch qui sont pratiquement mises en solution après 1 L de percolation de solution aqueuse en réacteur continu. Ceci montre la facilité de libération d'aluminium par ces sols, quelle que soit la couverture végétale, lors d'un lessivage par une solution acide. Les horizons inférieurs S nécessitent une percolation de 2,5 L afin d'atteindre les concentrations mesurées en batch. Les résultats obtenus avec les deux horizons en mélanges présentent les mêmes allures que celles obtenues pour les couches S. Les valeurs calculées par moyenne pondérée des résultats des deux horizons seuls sont supérieures aux résultats expérimentaux notamment en batch. Ceci montre que la reconstitution d'un sol entraîne une diminution des quantités d'aluminium émises.

Conclusion

CONCLUSION

La culture de certaines espèces végétales peut entraîner des modifications au niveau des sols telles qu'une augmentation de la teneur en matière organique, un processus d'acidification et d'appauvrissement en éléments nutritifs, ou la mise en circulation d'aluminium (DRISCOLL *et al.*, 1985). Toutes les formes d'aluminium ne présentent pas la même toxicité. Les formes monomères ioniques sont les plus toxiques et il est donc important de les quantifier.

Dans ce travail, le suivi de la libération de l'aluminium et le fractionnement de l'aluminium monomère total (mesuré au CAS) ont été réalisés en utilisant 2 résines en batch. Bien que les temps de contact solution-résine soient longs par rapport aux durées rencontrées dans la littérature, les essais préliminaires réalisés sur différents types de molécules complexant l'aluminium ont montré qu'ils sont nécessaires. Le fractionnement sur les solutions de sol en batch donne des résultats voisins pour les deux types de fractionnement. En régime dynamique, par contre, les variations sont plus importantes et la fraction mesurée avec XAD 2 (Fraction d'aluminium réactive Al(2.2') (XAD 2)) est inférieure à celle mesurée sur IR 120. Ceci est sans doute dû à une solubilisation plus importante de la matière organique hydrophobe complexée avec l'aluminium.

Ces essais sont destinés à comparer les quantités et les fractions d'aluminium libérées par des sols de même origine pédologique en fonction de la couverture végétale (Douglas ou châtaignier) et de la nature de l'horizon (horizon supérieur riche en matière organique jeune A et horizon proche de la roche mère pauvre en matière organique plus âgée S). Il apparaît que :

→ L'analyse de certaines caractéristiques physico-chimiques des trois sols forestiers n'a pas mis en évidence de grandes influences du type de plantation sur le comportement des sols et notamment sur leur acidification. Ce sont des sols bruns acides, très pauvres, avec un faible pourcentage de saturation. Une différence au niveau du pourcentage de matière organique dans les horizons A est à noter : l'horizon issu du sol de châtaignier présente la teneur la plus importante (31,5 %), les couches A de Douglas contiennent des valeurs voisines avec 22,7 % pour la plantation de 30 ans et 20,2 % pour celle d'une soixantaine d'années

→ La spéciation de l'Al dans les sols en utilisant des extractions avec différentes solutions a montré une plus grande proportion en aluminium sous formes libres pour les sols de Douglas et notamment en aluminium échangeable (fraction extraite au KCl).

→ En réacteurs discontinus, les quantités d'aluminium total libéré par les horizons A sont largement supérieures à celle mises en solution par les horizons S et ce quel que soit le pH d'étude. Cependant, les formes mises en solution par les couches A sont majoritairement liées à la matière organique dissoute, et sont donc moins disponibles et moins toxiques pour le milieu environnant

Les horizons A de Douglas libèrent des quantités plus importantes de formes mobiles d'aluminium que l'horizon issu de la couverture végétale de châtaignier. Les horizons S mettent en solution des quantités équivalentes d'aluminium quelle que soit la couverture végétale. Ce résultat montre que ces horizons n'ont pas été affectés par l'essence cultivée en surface, ceci est accord avec la bibliographie qui (STENGEL et GELIN, 1998) qui annonce un âge de la MO de ces horizons de 4000 ans c'est à dire bien supérieur à l'âge des plantations de Douglas.

La détermination des constantes cinétiques (quantité maximale d'Al libéré et constante de vitesse cinétique), obtenues en appliquant un modèle cinétique d'ordre 2 de surface sur des expériences en réacteurs discontinus, permet de mettre en évidence le rôle de la Matière Organique du sol dans les phénomènes de mobilité de l'aluminium. Les pH acides favorisant la libération des formes les plus réactives.

→ Les mélanges des deux horizons permettent d'obtenir des équilibres de libération plus faibles que les valeurs attendues par le calcul. Ceci montre que la matière organique libérée (et notamment la MOD complexant de l'aluminium) par les horizons A est susceptible de s'adsorber sur les couches S ce qui induit une diminution des quantités libérées.

→ En réacteurs continus, le lessivage par des solutions acidifiées à pH 3,5 induit une libération continue et non négligeable des formes réactives d'aluminium par les horizons S. L'envoi d'une solution d' Al^{3+} sur les horizons seuls en colonne montre que les couches supérieures sont capables de fixer des quantités non négligeables d'aluminium contrairement aux horizons S pour lesquels l'envoi de la solution induit une simple diminution de l'aluminium libéré. Bien que les horizons supérieurs issus de couverture végétale de Douglas soient capables de fixer de l'aluminium, les quantités restent plus faibles que pour le châtaignier et la fixation est moins forte puisque le lessivage par une solution de NaCl permet de remobiliser les quantités fixées.

→ La comparaison des résultats obtenus en réacteurs discontinus et continus montre la facilité et la rapidité de libération d'aluminium par les horizons supérieurs A par rapport aux couches S, quelle que soit la couverture végétale, lors d'un lessivage par une solution acide. Les résultats obtenus avec les deux horizons en mélange présentent les mêmes allures que celles obtenues pour les couches S. Les valeurs calculées par moyenne pondérée des résultats des deux horizons seuls sont supérieures aux résultats expérimentaux notamment en batch. Ceci montre que la reconstitution d'un sol entraîne une diminution des quantités d'aluminium émises.

D'après les résultats obtenus, il apparaît donc que les horizons profonds ne présentent pas de différence de relargage d'aluminium en fonction de la couverture végétale. Les horizons supérieurs présentent des différences notamment en quantités totales émises : le sol recouvert de Douglas libère des quantités plus importantes. Cependant, les pourcentages de formes mobiles libérées par rapport à l'aluminium total restent du même ordre de grandeur pour le sol sous châtaignier et sous Douglas.

La poursuite de ce travail sur les autres horizons permettrait d'étudier le déplacement de l'aluminium dans les sols :

- ◆ une étude plus approfondie concernant la complexation de l'aluminium avec différentes molécules organiques permettrait de déterminer les complexes Al-MO dissociés au contact des deux résines et donc considérés comme des complexes labiles. L'utilisation de l'ultrafiltration pourrait permettre de mettre en évidence la labilité des complexes en fonction de la taille des molécules séparées,

- ◆ l'étude de l'accumulation de l'aluminium dans certains horizons pourrait être envisagée par reconstitution d'une colonne de sol contenant tous les horizons,

- ◆ enfin, les risques de contamination des eaux souterraines par les formes d'aluminium monomère toxiques pourraient être étudiés par collecte d'échantillons de solution de sol sur site (lysimètres).

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- ◆ AFNOR, (1994), Recueil des normes françaises, Qualité des sols, *AFNOR Edition*, 249 p.
- ◆ AIKEN G. R., MACKNIGHT D. M., THORN K. A., THURMAN E. M., (1992), Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins, *Org. Geochem.*, 18, pp 567-573.
- ◆ AHMAD M., NARAYANASWAMY R., (1995-a), A flow-cell optosensor for monitoring aluminium (III) based on immobilised eriochrome cyanine R (ECR) and reflectance spectrophotometry, *Sci. Total Environ.*, 1-3, pp 221-227.
- ◆ AHMAD M., NARAYANASWAMY R., (1995-b), Development of an optical fibre Al (III) sensor based on immobilised chrome azurol S, *Talanta*, 42, (9), pp 1337-1344.
- ◆ AHMAD M., NARAYANASWAMY R., (2002), Optical fibre Al (III) sensor based on solid surface fluorescence measurement, *Sensors and Actuators B: Chemicals*, 81, (2-3), pp 259-266.
- ◆ ALVA A. K., SUMMER M. E., LI Y. C., MILLER W. P., (1989), Evaluation of three aluminum assay techniques for excluding aluminum complexed with fluoride or sulfate, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, (1), pp 38-44.
- ◆ ARP P. A., MEYER W. L., (1985), Formation constants for selected organo-metal (Al^{3+} , Fe^{3+})-phosphate complexes, *Can. J. Chem.*, 63, pp 3357-3366.
- ◆ ARNESEN A. K. M., (1998), Effect of fluoride pollution on pH and solubility of Al, Fe, Ca, Mg, K and organic matter in soil from Ardal (western Norway), *Water Air and Soil Pollut.*, 103, pp 375-388.
- ◆ AUGUSTO L., BONNAUD P., RANGER J., (1998), Impact of tree species on forest soil acidification, *Forest Ecol. Manage.*, 105, pp 67-78.

B

- ◆ BACKES C. A., TIPPING E., (1987-a), Al complexation by an Aquatic Humic fraction under acidic conditions, *Wat. Res.*, 21, (2), pp 211-216.
- ◆ BACKES C. A., TIPPING E., (1987-b), An evaluation of the use of cation exchange resin for the determination of organically complexed Al in natural acid water, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 30, pp 135-143.
- ◆ BARNES R. B., (1975), The determination of specific forms of aluminum in natural water, *Chem. Geol.*, 15, pp 177-191.
- ◆ BELKACEM B., NYS C., (1997), Effects of liming and gypsum regimes on chemical characteristics of an acid forest soil and its leachates, *Ann. Sci. For.*, 54, pp 169-180.

- ◆ BENOIT M., BONNEAU M., DAMBRINE E., (1997), Influence du sol et de sa mise en valeur sur la qualité des eaux infiltrées et superficielles, *L'Eurobiologiste*, 31, pp 279-283.
- ◆ BERMOND A., (2001), Limits of sequential extraction procedures re-examined with emphasis on the role of H⁺ ion reactivity, *Analytica Chimica Acta*, 445, pp 79-88.
- ◆ BERTHON G., (2002), Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity, *Coordination Chemistry reviews*, 00, pp 1-23.
- ◆ BERUBE D., BRULE D.G., (1999), A field aluminium speciation method to study the aluminium hazard in water, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363, pp 566-570.
- ◆ BI S., AN S., TANG W., XUE R., WEN L., LIU F., (2001), Computer simulation of the distribution of aluminium speciation in soil solutions in equilibrium with the mineral phase imogolite, *J. Inorg. Biochem.*, 87, pp 97-104.
- ◆ BILINSKI H., HORVATH L., INGRI N., SJOBERG S., (1990), Aluminosilicate phases during initial clay formation : H⁺-Al³⁺-oxalic acid-silicic acid-Na⁺ system, *J. Soil Sci.*, 41, pp 119-132.
- ◆ BOHAN L., SEIP H.M., LARSEN T., (1996), Response of two Chinese forest Soils to acidic inputs : leaching experiment, *Geoderma*, 75, pp 53-73.
- ◆ BOUDOT JP., BECQUER T., MERLET D., ROUILLER J., (1994-a), Aluminium toxicity in declining forests : a general overview with a seasonal assessment in a silver fir forest in the Vosges mountains (France), *Ann.Sci.For.*, 51, pp 27-51.
- ◆ BOUDOT JP., MERLET D., ROUILLER J., MAITAT O., (1994-b), Validation of an opérational procedure for aluminium speciation in soil solutions and surface waters, *Sci. Total Environ.*, 158, pp 237-252.
- ◆ BOUDOT J.P., MAITAT O., MERLET D., ROUILLET J., (1996), Occurrence of non-monomeric species of aluminium in undersaturated soil and surface waters: consequences for the determination of mineral saturation indices, *Journal of Hydrology*, 177, pp 47-63.
- ◆ BROWNE B. A., DRISCOLL C. T., (1992), Soluble aluminium silicate: stoichiometry, stability, and implications for environmental geochemistry, *Science*, 256, pp 1667-1670.
- ◆ BUCLEZ B., (1998), L'aluminium au contact des aliments et la santé, *Annales des falsifications, de l'expertise chimique et toxicologique.*, 90, (940) pp 207-216.
- ◆ BUZIER R., (2002), Influence de la matière organique naturelle sur le fractionnement de l'aluminium libéré par des sols forestiers limousins, *Rapport de DEA Chimie et Microbiologie de l'eau*, 30 p.

C

- ◆ CATHALIFAUD G., AYELE J., MAZET M., (1997), Etude de la complexation des ions aluminium par des molécules organiques : constantes et stoechiométrie des complexes. Application au traitement de potabilisation des eaux., *Wat. Res.*, 4, pp 689-698.
- ◆ CERNIK M., BARMETTLER K., BORBOVEC M., STICHER H., (1994), Multicomponent transport of major cations in columns, Transport and reactive processes in aquifers, Edited by Dracos T.& Stauffer Zurich, Congrès 11-15 Avril 1994, Zurich (Suisse), pp 119-124.
- ◆ CHASSARD-BOUCHAUD C., GALLE CH., LOPEZ-RABEREAU E., (1992), Bioaccumulation d'aluminium chez la truite *Salmo trutta fario* soumise aux retombées des pluies acides : étude structurale, ultrastructurale et microanalytique, *Rev. Sc. Eau*, 5, pp 37-54.
- ◆ CIRCULAIRE DGS/SD7 A n° 2001-190 du 12 avril 2001 relative aux teneurs en aluminium dans les eaux destinées à la consommation humaine.

-
- ◆ CLARKE N., DANIELSSON L. G., SPAREN A., (1992), The determination of quickly reacting aluminium in natural waters by kinetic discrimination in flow system, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 90, pp 191-202.
- ◆ CLARKE N., DANIELSSON L. G., SPAREN A., (1996), Analytical methodology for the determination of aluminium fractions in natural fresh waters (technical report), *Pure and Appl. Chem.*, 68, pp 1597-1638.
- ◆ COURTINJ E., VANDECASTEELE C., DAMS R., (1990), Speciation of aluminium in surface water, *Sci. Total Environ.*, 90, pp 191-202.
- ◆ CRONAN C. S., WALKER W. J., BLOOM P. R., (1986), Predicting aqueous aluminium concentrations in natural waters, *Nature*, 324, pp 140-143.

D

- ◆ DAHLGREN R. A., DRISCOLL C. T., McAVOY D. C., (1989), Aluminum precipitation and dissolution rates in spodosol Bs horizons in the Northeastern USA, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, pp 1045-1052.
- ◆ DAMBRINE E., PARTY J.P., POLLIER B., NICOLAI M., PROBST A., ROZIN CH, DUC M., (1999), Acidification des eaux de source et saturnisme dans le massif vosgien, *Rev. Fr. LI*, 2, pp 173-183.
- ◆ DECRET n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles.
- ◆ DOUGAN W. K., WILSON A. L., (1974), The absorptiometric determination of aluminium in water - A comparison of some chromogenic reagents and the development of an improved method, *Analyst.*, 99, pp 413-430.
- ◆ DRISCOLL C.T., (1984), A procedure for the fractionation of aqueous aluminium in diluted acid waters, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 16, pp 267-273.
- ◆ DRISCOLL C.T., KIMBERLEY M.P., (1996), The chemistry of aluminium in surface water in : The environmental chemistry of aluminium. 2nd edition. Garrison Sposito, 463 p.
- ◆ DRISCOLL C.T., LEHTINEN M. D., SULLIVAN T. J., (1994), Modelling the acid-base chemistry of organic solutes in Adirondack, New-York, lakes, *Water Resour. Res.*, 30 (2), pp 297-306.
- ◆ DRISCOLL C.T., SCHECHER W. D., (1990), The chemistry of aluminum in the environment, *Environ. Geochem. Health*, 12, pp 28-49.
- ◆ DRISCOLL C. T., Van BREEMEN N., MULDER J., (1985), « Aluminium chemistry in a forested spodosol, New Hampshire », *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, Vol 49, pp 437-444.
- ◆ DUCHAUFOUR P., (2001), Introduction à la science du sol, Sol, Végétation, Environnement, 6^{ème} Edition de l'abrégé de pédologie, *Dunod Editions, Paris*, 330 p.
- ◆ DUFFIELD J. R., EDWARDS K., EVANS D. A., MORRISH D. M., VOBEL R. A., WILLIAMS D. R., (1991), Low molecular mass aluminum complex speciation in biofluids, *J. Coord. Chem.*, 23, pp 277-290

F

- ◆ FAIRMAN B., SANZ-MEDEL A., GALLEGO M., QUINTELA M.J., JONES P., BENSON R., (1994), Method comparison for the determination of labile aluminium species in natural waters, *Anal. Chim. Acta*, 286, pp 401-409.

◆ FAIRMAN B., SANZ-MEDEL A., JONES P., (1995), Field sampling technique for the « fast reactive » aluminium fraction in waters using a flow injection mini-column system with ICP-AES and ICP-MS detection, *J. Anal. At. Spectrom.*, 10, pp 281-285.

◆ FARMER V. C., LUMSDON D. G., (1994), An assessment of complex formation between aluminium and salicylic acid in acidic solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, (16), pp 3331-3334.

◆ FERNANDEZ-SANJURJO M.J., ALVAREZ E., GARCIA-RODEJA E., (1998), Speciation and solubility control of aluminium in soils developed from slates of the river Sor watershed (Galicia, NW Spain), *Water, Air and Soil pollution*, 103, pp 35-53.

◆ FEVRIER C., PARTY J. P., PROBST A., (1999), Acidification des eaux de surface et charges critiques d'acidité : le cas du massif des Ardennes françaises, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 328, pp 29-35.

◆ FLATEN T. P., (2001), Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water, *Brain Research Bulletin*, 55, (2), pp 187-196.

G

◆ GAUTHIER C., AYELE J., (2001), Fractionnement de l'aluminium dans des solutions de sols forestiers limousins, *Posters communs GRUTTEE - IHSS*, 4^{ème} Congrès International GRUTTEE, Mobilité et traitements des polluants dans l'environnement, Limoges, 22-23 novembre 2001.

◆ GERARD F., BOUDOT J. P., RANGER J., (2001), Consideration on the occurrence of the Al₁₃ polycation in natural soil solutions and surface waters, *Applied Geochemistry*, 16, pp 513-529.

◆ GOBE V., LEMEE L., AMBLES A., (2000), Structure elucidation of soil macromolecular lipids by preparative pyrolysis and thermochemolysis, *Organic Geochemistry*, 31, (4), pp 409-419.

◆ GODBOLD DL., JENTSCHKE G., (1998), Aluminium accumulation in root cell walls coincides with inhibition of root growth, *Physiologia Plantarum*, 102, (4), pp 553-560.

◆ GRAUER U. E., (1993), Modelling anion amelioration of aluminium phytotoxicity, *Plant and Soil*, 157, pp 319-331.

◆ GUIBAUD G., AYELE J., (1997), Libération d'ions aluminium par des sols limousins – Influence de la nature, de l'âge de la plantation et de quelques facteurs physico-chimiques – Conséquences sur la pollution des eaux naturelles, *J. Eur. Hydrol.*, 28, pp 235-258.

◆ GUIBAUD G., AYELE J., (1999), Adsorption de l'aluminium par des sols bruns acides – Etudes des corrélations entre les constantes cinétiques de l'adsorption et les caractéristiques pédologiques, *Environmental Technology*, 20, pp 135-146.

◆ GUIBAUD G., AYELE J., (2000), Effet du pH et de la force ionique sur la libération d'ions aluminium par des sols bruns acides limousins – Conséquences sur la pollution des eaux naturelles, *Environmental Technology*, 21, pp 257-269.

◆ GUIBAUD G., AYELE J., MAZET M., (1996), The influence of some parameters upon the aluminium leaching out by Limousin soils through batch reactors, *Water Sci. Technol.*, 33, pp 271-277.

◆ GUIBAUD G., GAUTHIER C., AYELE J., (2000), Role of natural organic matter in the mobility of aluminium ions in rivers in the Limousin region (France), *Agronomie*, 20, pp 577-590.

◆ GUNDERSEN D. T., BUSTAMAN S., SEIM W. K., CURTIS L. R., (1994), pH, Hardness, and humic acid influence aluminium toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)

in weakly alkaline waters, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 51, pp 1345-1355.

H

◆ HAAPALA H., GOLTSOVA N., PITULKO V., LODENIUS M., (1996), The effects of simultaneous large acidic and alkaline airborne pollutants on forest soil, *Environmental Pollution*, 94, (2), pp 159-168.

◆ HAWKE D. J., POWELL K. J., (1994), Flow injection analysis applied to the kinetic determination of reactive (toxic) aluminium; comparison of chromophores, *Anal. Chim. Acta*, 299, pp 257-268.

◆ HALFON Y., COGNET L., LEPRINCE A., (1986), Mesure colorimétrique en continu de l'aluminium dissous dans les eaux, *L'eau l'Industrie les Nuisances*, 101, pp 41-46.

◆ HEJZAR J., SZPAKOWSKA B., WERSHAW R., (1994), Comparison of humic substances isolated from peatbog water by sorption on DEAE-cellulose and Amberlite XAD 2, *Wat. Res.*, 28, pp 257-268.

◆ HU G. S., (1993), Adsorption kinetics of Pb^{2+} and Cu^{2+} on variable charge soils and minerals: II Equations for describing experimental data, *Pedosphere*, 3, pp 161-172.

◆ HUETTERMANN A., ULRICH B., (1984), Solid phase-solution-root interactions in soils subjected to acid deposition, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, B 305, pp 353-368.

I

◆ INRA, (1995), Référentiel pédologique, *INRA Editions*, 332 p.

J

◆ JAGOE C.H., HAINES T.A., (1997), Changes in Gill Morphology of Atlantic Salmon Smolts due to addition of acid and aluminium to Stream Water, *Environmental Pollution*, 97, (1-2), pp.137-146.

◆ JANSEN B., KOTTE M. C., Van WIJK A. J., VERSTRATEN J. M., (2001), Comparison of diffusive gradients in thin films and equilibrium dialysis for the determination of Al, Fe(III) and Zn complexed with dissolved organic matter, *Sci. Total Environ.*, 277, (1-3), pp.45-55.

◆ JAUDON M.C., (1991), L'aluminium, Les Oligo-éléments en médecine et biologie, Chappuis P. coordinateur, *Lavoissier TEC&DOC, PARIS*, pp 625-643.

◆ JEANROY E., (1983), Diagnostic des formes du fer dans les pédogénèses tempérées : Evaluation par des réactifs chimiques d'extraction et apport de la spectroscopie Mössbauer, *Thèse de l'Université de Nancy I*, n°83/115, 170 p.

◆ JUNK G.A., RICHARD J.J., GRIESER M.D., WITIAK D., WITIAK J.L., ARGUELLO M.D., SVECM J., FRITZ J.S., CALDER G.V., (1974), Use of macromolecular resins in the analysis of water for trace organic contaminants, *J. Chromatogr.*, 99, pp 745-762.

K

- ◆ KAISER K., ZECH W., (1996), Defects in estimation of aluminium in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extraction, *Soil Science*, 161, (7), pp 452-458.
- ◆ KERVEN G. L., EDWARDS C. J., ASHER C.J., HALLMAN P. S., KOKOT S., (1989), Aluminium determination in soil solution. I. Evaluation of existing colorimetric and separation methods for the determination of inorganic monomeric aluminium in the presence of organic acid ligands, *Aust. J. Soil Res.*, 27, pp79-90.
- ◆ KLOPPEL H., FLIEDNER A., KORDEL W., (1997), Behaviour and ecotoxicology of aluminium in soil and water – Review of the scientific literature, *Chemosphere*, 35, pp 353-363.
- ◆ KOZUH N., MILACIC R., GORENC B., ABOLLINO O., SARZANINI C., (1997), Speciation of aluminium in environmental water samples employing microcolumns chelating ion-exchange chromatography ETAAS, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 67, pp 27-40.
- ◆ KOGEL-KNABNER I., (2002), The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter, *Soil Biology and Biochemistry.*, 34, pp 139-162.
- ◆ KREUTZER K., (1995), Effects of liming on soil processes, *Plant and Soil.*, 168-169, pp 447-470.

L

- ◆ LANDMANN G., (1991), Les recherches en France sur le dépérissement des forêts - Programme DEFORPA - 2^{ème} rapport, *ENGREF Editions*, 131p.
- ◆ LANDMANN G., BONNEAU M., (1995), Forest decline and atmospheric deposition effects in the french mountains, *Spinger*, 461p.
- ◆ LARSEN T., VOGT R. D., MARTIN SEIP H., FURUBERG G., LIAO B., XIAO J., XIONG J., (1999), Mechanisms for aluminium release in Chinese acid forest soils, *Geoderma*, 91, pp 65-86.
- ◆ LAZERTE B. D., (1984), Forms of aqueous aluminium in acidified catchments of central Ontario : a methodological analysis, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 41, pp 766-776.
- ◆ LOZET J., MATHIEU C., (1997), Dictionnaire de Science du sol, *Lavoisier TEC et DOC*, 488 p.
- ◆ LU Y., CHAKRABARTI C. L., BACK M. H., GREGOIRE D. C., SCHROEDER W. H., (1994), Kinetic studies of aluminium and zinc speciation in river water and snow, *Anal. Chim. Acta*, 293, pp 95-108.
- ◆ LUNDSTROM U. S., GIESLER R., (1995), Use of aluminium species composition in soil solution as an indicator of acidification, *Ecoll. Bull.*, 44, pp 114-122.
- ◆ LUNDSTROM U.S., VAN BREEMEN N., JONGMANS A.G., (1995), Evidence for microbial decomposition of organic acids during podzolisation, *Eur. J. Soil Sci.*, 46, pp 489-496.

M

- ◆ MAITAT O., (1998), Spéciation de l'aluminium dans les sols forestiers acides et les eaux de surface soumis aux dépôts atmosphériques acides : significations pédogénétiques et implications toxicologiques, *Thèse*, Nancy I, 216 p.
- ◆ MAKAROV M.I., NEDBAYEV N.P., OKUNEVA R.M., CHUYENKOVA V.V., (1994), Influence of Acid Rains on the Transformation of Aluminium and Iron Compounds in Forest Soils, *Eurasian Soil Science*, 26, (4), pp 129-136.
- ◆ MARIN J., (2001), Elimination de cations métalliques en solutions aqueuses par de la sciure de bois d'épicéa – Valorisation de la sciure par modification chimique et greffage de molécules aux fonctions échangeuses d'ions, *Thèse de l'Université de Limoges*, n°44/2001, 214 p.
- ◆ MARTELL A. E., MOTEKAITIS R. J., SMITH R. M., (1990), Aluminium complexes of hydroxyaliphatic and hydroxyaromatic ligands in aqueous systems—some problems and solutions, *Polyhedron*, 9, (2-3), pp 171-187.
- ◆ MARTIN-MOUSSET B., CROUE J. P., LEFEBVRE E., LEGUBE B., (1997), Distribution and characterisation of dissolved organic matter of surface waters, *Water Research*, 31, (3), pp 541-543.
- ◆ MAYER R., (1998), Soil acidification and cycling of metal elements: cause-effect relationship with regard to forestry practices and climatic changes, *Agriculture Ecosystems and environment*, 67, pp 145-152.
- ◆ Mc KEAGUE J. A., BRIDON J. E., MILES N. M., (1971), Differentiation of forms of extractable Iron and Aluminium in Soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, pp 33-38.
- ◆ MENZIES N. W., BELL L. C., EDWARDS D. G., (1991), Characteristics of membrane filters in relation to aluminium studies in soil solutions and natural waters, *J. Soil Sci.*, 42, pp 585-597.
- ◆ MEHRA O.P., JACKSON M. L., (1960), Iron oxyde removal from soils and clays by a dithionite-citrate system with sodium bicarbonate, *Clays Clay min.*, 7th Conf Pergamon press, NY, pp 317-327.
- ◆ MERCK INDEX, (1960), 7^{ème} Edition, *Merck and Co. Inc, Rahway, USA*, 1641 p.
- ◆ MERINO A., MACIAS F., GARCIA-RODEJA E., (1998), Aluminium dynamics in experimentally acidified soils from a humid-temperate region of South Europe, *Chemosphere*, 36, (4-5), pp 1137-1142.
- ◆ MICHARD G., (2002), Chimie des eaux naturelles – Principes de Géochimie des Eaux, 2^{ème} Edition, *Publisud*, 461 p.
- ◆ MINEQL+ V. 4.07. Logiciel de calcul de spéciation à l'équilibre à partir de constantes de formation (Log K) des différentes espèces choisies.
- ◆ MOREL R., (1996), Les sols cultivés, 2^{ème} Edition, *Lavoisier TEC et DOC*, 389 p.
- ◆ MULDER J., Van GRINSVEN J.J.M., Van BREEMEN N., (1987), impacts of acid atmosphere deposition on woodland soils in the Netherlands : III. Aluminium chemistry, *Soil Science Society of America Journal*, 51, pp 1640-1646.

N

- ◆ NAKAJIMA H., KOMATSU H., OKABE T., (1997), Aluminum ions in analysis of released fluoride from glass ionomers, *Journal of Dentistry*, 25, (2), pp.137-144.
- ◆ NORDSTROM D. K., MAY H. M., (1989), Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminum species, Dans : G. Sposito (Ed.), *The Environmental Chemistry of aluminium*, CRC press, Boca Raton, Fl, Chapter 2, pp. 29-55.
- ◆ NYS C., (1988), Cycle biogéochimique de l'aluminium. Influence d'une substitution d'espèce : remplacement du chêne (*Quercus Sessiliflora*) par l'épicéa Commun (*Picea abies*), *Ann.Sci.For.*, 45, pp 189-208.

O

- ◆ OKURA T., GOTO K., YOTUYANAGI T., (1962), Forms of aluminum determined by an 8-quinolinolate extraction method, *Anal. Chem.*, 34, pp 581-582.
- ◆ ORMEROD S.J., DONALD A.P., BROWN S.J., (1989), The influence of plantation forestry on the pH and aluminium concentration of upland welsh streams : a re-examination, *Environmental Pollution*, 62, pp 47-62.

P

- ◆ PALKANS P., (1965), Spectrophotométric determination of aluminium with chromazurol S, *Anal.Chim.Acta.*, 32, pp 57-63.
- ◆ PARKER D. R., BERTSCH., (1992-a), Identification and quantification of the « Al₁₃ » tridecameric polycation using ferron, *Environ. Sci. Technol.*, 26, (5), pp 908-914.
- ◆ PARKER D. R., BERTSCH., (1992-b), Formation of the « Al₁₃ » tridecameric polycation under diverse synthesis conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 26, (5), pp 914-920.
- ◆ PARTY J. P., (1999), Acidification des sols et des eaux de surface des écosystèmes forestiers français : facteurs, mécanismes et tendances, *Thèse*, Strasbourg I, 235 p.
- ◆ PESAVENTO M., BIESUZ R., PALET C., (1998), Study of aluminium speciation in freshwaters by sorption on a chelating resin, *Analyst.*, 123, pp 1295-1301.
- ◆ PICCOLO A., (2001), The supramolecular structure of humic substances, *Soil Science*, 106, (11), pp 810-832.
- ◆ PINTA M., (1979), Spectrométrie d'absorption atomique, *Masson Editions*, Paris, New-York, Barcelone, Milan, Tomes 1&2, 696 p.
- ◆ POKROVSKI G. S., SHOTT J., HARRICHOURY J. C., SERGEYEV A. S., (1996), The stability of aluminium silicate complexes in acidic solutions from 25 to 150 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, (14), pp 2495-2501.
- ◆ POLEO A.B.S., (1995), Aluminium polymerization – a mechanism of acute toxicity of aqueous aluminium to fish, *Aquatic Toxicology*, 31, pp 347-356.
- ◆ POREBSKA G., MULDER J., (1996), The chemistry of aluminium in strongly acidified sandy soil in Poland, *European Journal of Soil Science*, 47, pp 81-87.

◆PRIETZEL J., FEGER K.H., (1992), Dynamics of aqueous aluminium species in a podzol affected by experimental $MgSO_4$ and $(NH_4)_2SO_4$ treatments, *Water, Air and Soil pollution*, 65, pp 153-173.

◆PROBST A., (1992), D gradation de la qualité des eaux de surface (NO_3 , Al...), Les recherches en France sur les écosystèmes forestiers, Edition de l'office National des Forêts, Fontainebleau, pp 67-67.

◆PROBST A., PARTY J. P., FEVRIER C., DAMBRINE E., THOMAS A. L., STUSSI J. M., (1999), Evidence of springwater acidification in the Vosges mountains (north-east of France) : influence of bedrock buffering capacity, *Water Air and Soil Pollut.*, 114, pp 395-411.

◆PROMODOU K.P., (1998), Determination of the extractable aluminium in acid soils, short communication, *Z. Pflanzenern hr. Bodenk*, 161, pp 603-604.

◆PYRZYNSKA K., BULSKA E., GUCER S., HULANICKI A., (1999), Aluminium speciation in natural waters, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 44, pp 1-14.

◆PYRZYNSKA K., GUCER S., BULSKA E., (2000), Review paper – Flow injection speciation of aluminium, *Wat. Res.*, 34, pp. 359-365.

Q

◆QUIDEAU S. A., CHADWICK O. A., BENESI A., GRAHAM R. C., ANDERSON M. A., (2001), A direct link between forest vegetation type and soil organic matter composition, *Geoderma*, 104, pp. 41-60.

R

◆RADIC N., BRALIC M., (1995), Aluminium fluoride complexation and its ecological importance in the aquatic environment, *The Science Of The Total Environnement* 172, pp 237-243.

◆RANGER J., ROBERT M., BONNAUD P., NYS C., (1990), Les minéraux test, une approche expérimentale in situ de l'altération biologique et du fonctionnement des écosystèmes forestiers. Effets des types de sols et des essences feuillues et résineuses, *Ann.Sci.For.*, 21, pp 529-550.

◆REIBER S., KUKULL W., STANDISH-LEE P., (1995), Drinker water aluminum ans bioavailability, *Awwa*, pp 86-100.

◆REYNOLDS B., HUGHES S., (1989), An ephemeral forest drainage ditch as a source of aluminium to surface waters, *The Science of Total Environnement*, 80, pp.185-193.

◆RODUSHKIN I., MOISEENKO T., KUDRAVSJEVA L., (1995), Aluminium in the surface waters of the Kola Peninsula, Russia, *Sci. Total Environ.*, 163, pp. 55-59.

◆ROHM et HAAS, (1999), Product Data Sheet 0205 A ,pp1-4.

◆ROSIN C., MORLOT M., LUKASZKA R., TREPAGNE P., HARTEMANN P., (1990), Impact des ultrasons dans le dosage de l'aluminium en absorption atomique sans flamme, *T.S.M.-L'EAU*, 2, pp 81-84.

◆ROUILLET J., GUILLET B., BRUCKERT S., (1980), Cations échangeables acides et acidité de surface, *Sci. Sol*, 2, pp 161-178.

◆ROUT G.R., SAMANTARAY S., DAS P., (2001), Aluminium toxicity in plants: a review, *Agronomie*, 21, pp 3-21.

◆ ROY R., CAMPBELL Peter G.C., (1995), Survival time modeling of exposure of juvenil atlantic salmon to mixtures of aluminium and zinc in soft water at low pH, *Aquatic Toxicologie*, 33, pp 155-176.

◆ ROY R.L., CAMPBELL P.G.C., (1997), Decreased toxicity of Al to juvenile atlantic salmon (*Salmo salar*) in acidic soft water containing natural organic matter : a test to the free-ion model, *Environ. Toxicol. Chem.*, 16, pp 1962-1969.

S

◆ SCHNITZER M., KHAN S. U., (1972), Humic substances in the environment, *Marcel Dekker Inc.*, New-York, 327 p.

◆ SEIP H. M., MULLER L., NAAS A., (1984), Aluminium speciation: comparison of two spectrophotometric analytical methods and observed concentrations in some acidic aquatic systems in southern Norway, *Water, Air and Soil Pollution*, 23, pp 81-95.

◆ SHEN S., PEPPER G.E., HASSETT J.J., STUCKI J.W., (1998), Acidity and aluminium toxicity caused by iron oxydation around anode bars, *Soil Science*, 163, (8), pp 657-664.

◆ SHIBATA H., SATOH F., TANAKA Y., SAKUMA T., (1995), The role of organic horizons and canopy to modify the chemistry of acidic deposition in some forest ecosystems, *Water Air Soil Pollut.*, 85, pp 1119-1124.

◆ SIGG L., BEHRA P., STUMM W., (2000), Chimie des milieux aquatiques, 3^{ème} édition *DUNOD PARIS*, 567 p.

◆ SLAUENWHITE D. E., WANGERSKY P. J., (1996), Extraction of marine organic matter on XAD 2: Effects of sample acidification and development of an in situ pre-acidification technique, *Marine Chemistry*, 54, pp 107-117

◆ SPOSITO G., (1996), The environmental chemistry of aluminum, *Lewis Publishers*, 464 p.

◆ SRINIVASAN P.T., VIRARAGHAVAN T., SUBRAMANIAN K.S., (1999), Aluminium in drinking water : an overview, *Water SA*, 25, (1), pp 47-55.

◆ STENGEL P., GELIN S., (1998), Sol : interface fragile, *INRA Editions, Paris*, 213 p.

◆ STEPAN S.F., SMITH J.F., (1977), Some conditions for use of macromolecular resins in the quantitative analysis of organic pollutants in water, *Wat. Res.*, 11, pp 339-342.

◆ STUMM W., MORGAN J. J., (1970), Aquatic Chemistry – An introduction emphasizing chemical equilibriums in natural waters, *Wiley-Interscience, New York*, 583 p.

◆ SU C., HARSH J. B., (1994), Gibbs free energies of formation at 298 ° K for imogolite and gibbsite from solubility measurements, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, pp 1667-1677.

◆ SU C., HARSH J.B., BOYLE J.S. (1995), Solubility of hydroxy-aluminum interlayers and imogolite in a spodosol, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, (2), pp 373-379.

◆ SULLIVAN D. J., NORDIN J. P., PHILLIPS B. L., CASEY W. H., (1999), The rates of water exchange in Al(III) - salicylate and Al(III) - sulfosalicylate complexes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, (10), pp 1471-1480.

T

◆ TAMM O., (1922), Um best äming ow de oorganiska Komponenterna i markens gelcomplex, *Medd Statens Skogsforskanst*, 19, pp 385-404.

♦ TEMPLETON D. M., ARIESE F., CORNELIS R., DANIELSSON L., MUNTAU H., Van LEEUWEN H. P., LOBINSKI R. (2000), Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements - Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC recommendations 2000), *Pure Appl. Chem.*, 72, (8), pp 1453-1470.

♦ THANN TIN N., WILANDER A., (1995), Chemical conditions in acidic water in the plain of reeds, Viet-Nam, *Wat.Res.*, 29, (5), pp 1401-1408.

♦ THURMAN E.M., MALCOLM R.L., (1981), Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, 15, (4), pp 463-466.

V

♦ Van BENSCHOTEN J. E., EDZWALD J. K., (1990), Measuring aluminium during water treatment: methodology and application, *J. Am. Water Works Assoc*, 82, pp 71-78.

♦ Van BREEMEN N., MULDER J., DRISCOLL C.T., (1983), Acidification and alcalinisation of soils, *Plant and Soil*, 75, pp 867-874.

♦ Van Den HOOP M. A. G. T., CLEVEN R. F. M. J., Van STADEN J. J., NEELE J., (1996), Analysis of fluoride in rain water – Comparison of capillary electrophoresis with ion chromatograph and ion-selective electrode potentiometry, *Journal of Chromatography A.*, 739, pp.241-248.

♦ Van HEES P. A. W., Van HEES A. M. T., LUNDSTROM U.S., (2001-a), Determination of aluminium complexes of low molecular organic acids in soil solution from forest soils using ultrafiltration, *Soil Biology and Biochemistry*, 33, pp 215-229.

♦ Van HEES P. A. W., LUNDSTROM U.S., DANIELSSON R., NYBERG L., (2001-b), Controlling mechanisms of aluminium in soil solution - An evaluation of 180 podzolic forest soils, *Chemosphere*, 45, pp 1091-1101.

♦ Van HEES P. A. W., TIPPING E., LUNDSTROM U.S., (2001-c), Aluminium speciation in forest soil solution – Modelling the contribution of low molecular weight organic acids, *Sci. Total Environ.*, 278, pp 215-229.

♦ VECTEUR ENVIRONNEMENT, (1995) "L'aluminium dans l'eau potable et la maladie d'Alzheimer : un débat qui se poursuit", 28, (6), décembre.

♦ VUORINEN M., UOTILA A., (1997), The effect of acid rain treatments on the susceptibility of *Pinus Sylvestris* to *Gremmeniella abietina*, *Eur.J.For.Path.*, 27, pp 125-135.

W

♦ WANG H., ZHANG Z., SUN A., LIU D., LIU R., (1996), Stopped-flow kinetic determination of aluminum in Chinese tea leaves by fluoride ion-selective electrode potentiometry, *Talanta*, 43, pp.2067-2072.

♦ WATERS D., JENKINS A., (1992), Impacts of afforestation on water quality trends in two catchments in mid- Wales, *Environ.Pollut.*, 77, pp.167-172.

♦ WIGILIUS B.O., BOREN H., CALBERG G.E., GRIMVAL A., LUNDGREN B.O.V., SAVEN R., (1987), Systematic approach to adsorption on XAD 2 resin for the concentration and analysis of trace organics in water below the $\mu\text{g.L}^{-1}$ level, *J. Chromatogr.*, 391, pp. 169-182.

♦ WILKINSON K.J., (1993), Bioaccumulation de l'aluminium inorganique chez le saumon atlantique en relation avec l'acidification du milieu aquatique, Doctorat en Science de L'eau, INRS, Université de Québec.

-
- ◆ WILKINSON K.J., CAMPBELL G. C., COUTURE P., (1990), Effect of fluoride complexation on aluminum toxicity toward juvenile Atlantic Salmon (*Salmo salar*), *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 47, (7) pp. 1446-1452.
 - ◆ WILLIAMS R. J. P., (1999), What is wrong with aluminium? The J. D. Birchall memorial lecture, *J. Inorg. Biochem.*, 76, pp. 81-88.
 - ◆ WILSON A. D., SERGEANT G. A., (1963), The colorimetric determination of aluminium in minerals by Pyrocatechol violet, *Analyst*, 88, pp. 109-112.
 - ◆ WU N., HORVATH W. J., SUN P., HURIE C. W., (1993), Separation of aluminium using capillary zone electrophoresis with indirect UV detection, *J. Chromatogr.*, 635A, pp. 307-312.

y

- ◆ YUAN D., SHUTTLE I. L., (1995), Flow-injection column preconcentration directly coupled with electrothermal atomization atomic absorption spectrometry for the determination of aluminium - Comparison of column packing materials, *Analytica Chimica Acta.*, 316, pp. 313-322.

Résumé

Le présent travail est une contribution à l'étude du fractionnement de l'aluminium en solution complexé à la matière organique (MO) afin de quantifier la fraction d'aluminium monomère toxique prédominant en milieu acide. La MO naturelle est celle libérée dans des solutions de sols forestiers, recouverts de Douglas ou de châtaigniers. Ces sols, à tendance acide, sont caractérisés par analyses physico-chimiques usuelles (AFNOR sol) et extractions sélectives de l'aluminium.

Le pH, la conductivité, les concentrations en cations (Na, K, Mg, Ca, Fe, Al) dosés par absorption ou émission atomique flamme (SAAF ou SEAF) et l'évolution du carbone organique dissous sont mesurés dans les solutions de sol. La concentration de l'aluminium total est dosée par SAAF, l'aluminium monomère total est mesuré par méthode colorimétrique au Chromazurol S. Son fractionnement met en évidence les formes mobiles toxiques d'aluminium. Il est réalisé en utilisant 2 techniques différentes : (i) rétention sur résine cationique IR 120 des formes libres d'aluminium, (ii) adsorption sur résine XAD 2 de la MO hydrophobe (méthode mise au point). Ces deux fractionnement donnent des résultats similaires.

La libération de l'aluminium en réacteurs discontinus est ensuite étudiée pour deux horizons d'un même sol (A supérieur et riche en MO, ainsi que S proche de la roche mère). Les expériences sont menées à 2 pH pour les horizons seuls puis en mélange. Des essais de modélisation cinétique permettent de calculer les capacités des sols à libérer de l'aluminium. Les interactions entre 2 horizons en mélange sont mises en évidence et estimées.

Finalement, l'étude est réalisée en régime dynamique sur les horizons seuls puis superposés. Ceci permet de mettre en évidence l'influence des éléments libérés par l'horizon A sur le comportement de l'horizon S. L'élution des colonnes par différentes solutions aqueuses montre la capacité des horizons à fixer ou libérer l'aluminium libre.

Mots clefs

aluminium total, aluminium monomère, matière organique, fractionnement, XAD 2, IR 120

Cécile GAUTHIER
2002

Contribution à l'étude du fractionnement de l'aluminium libéré dans des solutions de sols forestiers.

Influence de la quantité et de la nature de la matière organique

25 octobre
