

FORMES DE L'ALCALINITE DANS LES EAUX GRAVITAIRES INFLUENCE DES METAUX LOURDS CONTENUS DANS DES COMPOSTS

C. KELLER ⁽¹⁾, G. BOURRIE ⁽²⁾ et J.-C. VEDY ⁽¹⁾

RESUME

La mesure simultanée de l'alcalinité carbonatée et de l'alcalinité non carbonatée en solution permet de distinguer la part de CO₂ et des acides organiques ou des formes hydroxo dans les équilibres acide-base. Ceci assure une meilleure justesse du calcul de la pression partielle de CO₂ équilibrante et permet l'estimation des deux termes de l'oxydation de la matière organique. Cette méthode est appliquée à l'étude de percolats issus de sols reconstitués compost/granite et compost/grès permien des Vosges, enrichis ou non en métaux lourds (Cu, Zn et Cd). L'enrichissement du compost en métaux lourds se traduit par une diminution parallèle des deux formes de l'alcalinité, c'est-à-dire à la fois de la quantité de CO₂ et de la quantité d'acides organiques formés. Mais on n'observe pas de réduction de la pression partielle de CO₂ équilibrante, qui semble donc contrôlée par l'ouverture du sol vers l'atmosphère, comme en témoigne la différence de comportement entre les deux matériaux.

INTRODUCTION

L'ajout de métaux lourds dans les sols perturbe leur fonctionnement biogéochimique. Ceci peut notamment se traduire par des variations de la minéralisation, donc par des quantités variables de CO₂ et d'acides organiques produits. Le but de cet article est de préciser comment, dans les solutions du sol, on peut accéder à des paramètres mesurables qui reflètent cette dynamique et de présenter les premiers résultats expérimentaux obtenus par percolation sur des colonnes de sols reconstitués à partir de compost de boues de stations d'épuration et de supports minéraux.

I. THEORIE

L'alcalinité fut définie pour l'eau de mer dès 1942 par SVERDRUP, JOHNSON et FLEMING comme la somme équivalente des bases titrables par un acide fort. Mais déjà SORENSEN (1909) (cité par BATES, 1964), en définissant le pH, avait distingué le facteur d'intensité (pH) et le facteur de capacité (acidité totale) d'une solution. L'application à la détermination de l'alcalinité de la méthode de GRAN (1952), modifiée

Mots clefs : Alcalinité - Compost - Métaux lourds - Eau du sol.

(1) Laboratoire de Pédologie - IGR - Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne - Ecu-blens - 1015 Lausanne (Suisse).

(2) Laboratoire de Science du Sol - INRA - 65, rue de Saint-Brieuc - 35042 Rennes Cédex.
Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

ensuite par DYRSSEN (1965), DYRSSEN et SILLEN (1965), HANSSON et JAGNER (1973), a permis d'améliorer la précision et la sensibilité de la mesure de l'alcalinité par titration potentiométrique.

L'alcalinité diminue linéairement avec le volume d'acide fort ajouté, si bien qu'une courbe de titration est équivalente à une courbe (pH - Alcalinité) (STUMM et MORGAN, 1970). Les points singuliers de la courbe de titration correspondent donc aux points singuliers de la fonction Alcalinité = f(pH), la dérivée de l'alcalinité au pouvoir tampon de la solution, et sa dérivée seconde s'annule aux points d'inflexion de la courbe de titration.

Ainsi, lors de la titration d'une solution par un acide fort, on recherche la quantité d'équivalents d'acide fort nécessaire à l'annulation de l'alcalinité. Cette valeur est calculée par extrapolation à l'origine de la fonction de GRAN.

Enfin, d'une manière générale, l'alcalinité totale s'obtient en faisant la somme des concentrations des bases faibles multipliées par le nombre de protons que chaque espèce est capable de neutraliser, moins la concentration en protons libres (BOURRIE, 1978).

Pendant, la mesure globale de l'alcalinité ne permet pas d'en identifier les différents types, et en particulier les alcalinités carbonatée et non carbonatée. Or, appliquée aux eaux naturelles et solutions du sol, elle permet de caractériser le comportement d'une solution ainsi que les équilibres acide-base du milieu, et en particulier de connaître le pouvoir tampon et la pression partielle de CO₂. Par conséquent, si l'on n'y prend pas garde, des erreurs liées à l'assimilation de l'alcalinité carbonatée à l'alcalinité totale sont introduites lors des calculs d'équilibre utilisant cette mesure (GRIMALDI, 1981). On obtient alors des valeurs de pression partielle de CO₂ surestimées, parfois supérieures à une atmosphère ! L'opinion couramment répandue (ALLEGRE et MICHARD, 1973) selon laquelle la pCO₂ du sol « varie relativement peu autour d'une moyenne très élevée de l'ordre de 0.1 atm. » est explicable par de telles surestimations.

VOROB'YEVA et ZAMANA (1984) ont proposé de distinguer la part de l'alcalinité due à des bases faibles — autres HCO₃⁻ et CO₃²⁻ — par titration directe suivie d'une titration en retour après dégazage. CO₂ étant volatil, lorsque l'alcalinité carbonatée est dominante, il y a hystérèse lors de la titration en retour et l'alcalinité carbonatée peut être déduite de la différence entre les deux courbes de titration. Dans les extraits de sols de type Solontchak, VOROB'YEVA et ZAMANA (1984) ont ainsi pu distinguer la part de l'alcalinité imputable aux carbonates de celle liée aux borates, sulfures, phosphates ou anions organiques. Notons que dans les eaux neutres ou légèrement acides, en milieu non fortement réducteur, les sulfures sont absents et CO₂ est donc le seul acide volatil.

Cependant, la méthode de VOROB'YEVA et ZAMANA repose sur la détermination des points équivalents par identification avec les points d'inflexion successifs des courbes de titration (utilisation d'indicateurs colorés). Or, le point d'inflexion correspond au minimum de pouvoir tampon, c'est-à-dire à l'annulation de la dérivée seconde de la fonction Alcalinité, alors que le point équivalent correspond à l'annulation de la fonction Alcalinité. Selon la nature du couple acide-base considéré, et selon la concentration du produit titrant, le pH au point équivalent va varier. Il n'y a donc coïncidence entre le point équivalent et le point d'inflexion que si la fonction Alcalinité satisfait à l'équation différentielle : $y'' = ay$, c'est-à-dire si l'alcalinité peut se mettre sous la forme :

$$\text{Alc} = A \cdot 10^{-\text{pH}} + B \cdot 10^{\text{pH}}, \text{ où } A \text{ et } B \text{ sont des constantes,}$$

et donc si seuls des monoacides ou des monobases interviennent (soit OH⁻, H⁺ et HCO₃⁻, mais non CO₃²⁻, ni les polyacides en général). Dans le cas contraire, seule la méthode de GRAN ne présente pas de biais systématique, au contraire des méthodes qui reposent sur l'enregistrement de la courbe dérivée. Il est vrai que lorsque les valeurs de pK des acidités successives sont assez différentes — par exemple 4 unités pH pour le couple CO₃²⁻, HCO₃⁻ — l'erreur faite est négligeable mais ceci doit être vérifié dans chaque cas.

On peut donc écrire d'une façon condensée :

$$\text{Alc}_t = \text{Alc}_h + \text{Alc}_{nc} + \text{Alc}_c - [\text{H}^+] \quad (1)$$

où Alc_t est l'alcalinité totale, Alc_c l'alcalinité carbonatée, Alc_{nc} l'alcalinité non carbonatée et Alc_h l'alcalinité due aux ions hydroxylés.

Principe

On titre *en système fermé* la solution par un acide fort. A chaque pas, on calcule la fonction de GRAN, définie par :

$$F = (v + v_0) 10^{-\text{pH}} \quad (2)$$

avec :

v = volume d'acide ajouté

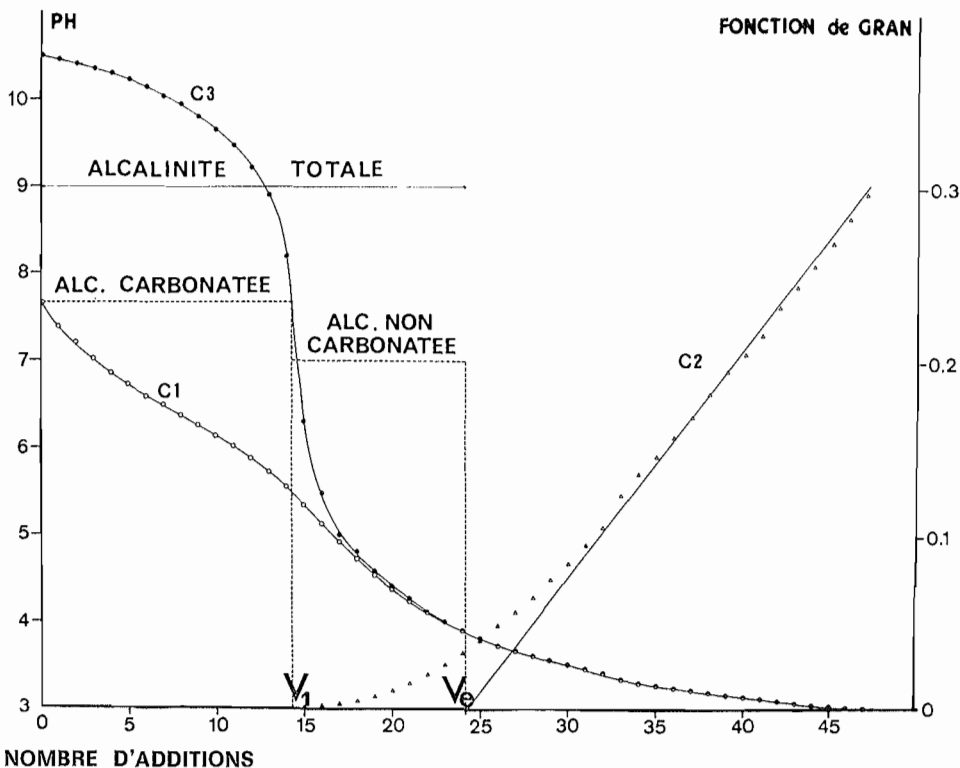
v_0 = volume initial de l'échantillon.

F est donc égal au nombre de protons libres en solution (fig. 1).

Au début de la titration, tous les protons ajoutés sont neutralisés par les bases présentes et F reste très faible. Le point équivalent est atteint lorsque toutes les bases sont neutralisées ; les protons ajoutés en surplus restent libres en solution et il y a alors proportionnalité entre F et le volume d'acide ajouté. La titration est poursuivie jusqu'à un pH assez bas — habituellement de l'ordre de 3,2 à 3,0 — pour que la fonction F devienne linéaire. L'extrapolation à l'origine de la droite permet de déterminer v^e , volume d'acide nécessaire pour neutraliser l'alcalinité totale initiale, et l'on a :

$$\text{Alc} = \frac{v^e}{v_0} C_A \quad (3)$$

où C_A est le titre de l'acide.



NOMBRE D'ADDITIONS

Figure 1 : Exemple de titration directe et en retour.

C1 : courbe directe ; C2 : fonction de Gran ; C3 : courbe de titration en retour.

La solution est alors dégazée afin d'éliminer les composés volatils (CO_2) formés lors de la titration. v_f est le volume d'acide total utilisé.

On referme le système, puis on ajoute un volume v_r de base forte de même normalité que celle de l'acide précédemment utilisé, jusqu'à revenir au pH initial. En ce point, les valeurs de Alc_{nc} et Alc_h ont repris leur valeur initiale puisque les concentrations totales en espèces non carbonatées n'ont pas changé. On a donc :

$$\text{Alc}_c = \frac{v_f - v_r}{v_0} C_A \quad (4)$$

$$\text{Alc}_{nc} + \text{Alc}_h = \frac{v_r + v_e - v_f}{v_0} C_A \quad (5)$$

En l'absence d'espèces hydrolysables (Al^{3+} , Fe^{3+} , etc.), ceci se réduit à :

$$\text{Alc}_{nc} = \frac{v_r + v_e - v_f}{v_0} C_A + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (6)$$

et très souvent $[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$ est très petit devant le premier terme.

Le fait de considérer les espèces hydroxylées comme faisant partie de Alc_{nc} ou de Alc_h est arbitraire. Seule est mesurable la somme des deux grandeurs (eq. 5). Connaissant le pH et les concentrations totales en métaux présents, on peut en déduire les concentrations en espèces hydroxylées moyennant des hypothèses sur la nature et la stabilité des espèces rencontrées. La méthode proposée présente l'avantage de mesurer directement l'alcalinité carbonatée, indépendamment de la validité des hypothèses faites sur la nature et la stabilité des autres espèces acido-basiques présentes.

Protocole

On titre en système fermé (cellule de titration potentiométrique) à une température constante de 25°C , sous agitation, 25 ml d'une solution filtrée à $0,45 \mu\text{m}$, par ajouts successifs de 50 à $100 \mu\text{l}$ de H_2SO_4 0,02 N jusqu'à pH 3,2 à 3,0. A ce pH, le système est alors ouvert et les composés volatils formés lors de la titration sont éliminés par passage dans la solution d'un courant d'azote pendant 10 à 15 mn. Le système est ensuite refermé et la solution titrée en retour par des ajouts successifs de 50 à $100 \mu\text{l}$ de soude NaOH 0,02 N, jusqu'à l'addition d'un nombre de moles de base équivalent à celui de l'acide.

Le pH est mesuré au moyen d'un pH-mètre METROHM HE 603 et d'une chaîne de mesure d'électrodes de verre combinées METROHM EA 121. Les ajouts sont effectués automatiquement par une burette METROHM DOSIMAT E 535.

Remarque

Dans les conditions décrites par EDMOND [1970], c'est-à-dire dans l'eau de mer, la précision des mesures atteint 0,2 % pour l'alcalinité totale et 0,7 % pour la somme des espèces carbonatées. Dans les eaux diluées acides, on ne peut espérer mieux que 2 à 5 %, selon la nature des bases faibles présentes.

II. APPLICATION A LA CARACTERISATION D'EAUX GRAVITAIRES DE SOLS RECONSTITUES

A) Méthodes d'obtention de la solution du sol

La solution du sol prise comme objet d'étude provient de dispositifs lysimétriques (RENAUD-BEZOT et VEDY, 1986).

Des profils reconstitués, de type AC, sont soumis à des flux discontinus d'eau déminéralisée modélisant les phases de drainage et de ressuyage des sols en place.

La colonne de sol a un diamètre de 36 cm et une hauteur de 54 cm. L'horizon A est un mélange de compost sciures-boues d'épuration et de matériau minéral à raison d'un tiers de compost pour deux tiers de matériau minéral (poids de matière sèche); son épaisseur est de 18 cm.

Deux types de compost sont utilisés : un compost à faible teneur en métaux lourds d'une part, un compost à forte teneur en Cd, Cu et Zn d'autre part, ce dernier dérivant du premier par dopage.

On étudie également deux types de matériau minéral : une arénite quartzo-feldspathique provenant de la dépression permienne de Saint-Dié (Vosges), et une arène granito-gneissique provenant du massif de granite fondamental à biotite d'Horodberg près de Munster (Haut-Rhin). Le tableau I donne les principales caractéristiques analytiques de la fraction inférieure à 5mm de ces deux matériaux. On notera en particulier :

- un pH plus élevé pour le grès que pour le granite ;
- un taux d'argiles (fraction <2 µm) supérieur dans le grès ;

Tableau I : Caractéristiques analytiques des deux supports minéraux.

(1) Analyse granulométrique classique. (2) Analyse granulométrique avec traitement Mehra-Jackson (citrate bicarbonate dithionite). Rapport sol/eau pour le pH KCL : 1/2,5. Tamm : méthode Tamm (1922), M-J : méthode Mehra-Jackson (1960). Extraction des éléments majeurs par fusion totale des éléments traces (Cd, Cu, Zn) à l'eau régale.

Table I : Analytical characteristics of the two geological substrates.

	GRANULOMETRIE [%]					pH _{H₂O}	pH _{KCl}	FER [o/oo]	
	sables		limons		argile			Tamm	M-J
	g	f	g	f					
(1) Granite	72	11	4	8	5	5.75	3.70	3.50	6.23
(2)	69	10	4	8	9				
(1) Grès	58	17	4	8	13	6.90	5.60	1.03	7.40
(2)	46	22	4	9	19				

	CATIONS ECHANGEABLES [méq/100g]						MATIERE ORGANIQUE		
	Ca	Mg	K	Na	acid.	T	C [%]	N [%]	C/N
Granite	4.87	1.09	0.17	0.18	0.74	7.05	0.14	0.07	2
Grès	3.54	2.17	0.33	0.17	0	6.21	0.30	0.11	2.7

	Eléments totaux										
	K	Ca	Fe	Si	Mg	Na	Al	Mn	Cd	Cu	Zn
	mg/g							µg/g			
Granite	47.2	6.58	18	334	8.1	16	68	535	0	7	42
Grès	48.3	5.29	13	345	3.9	10	64	646	0	4	33

— une somme de cations échangeables (T) très faible pour les deux matériaux et constituée principalement de calcium ;

— des concentrations très faibles, voire nulles, en métaux lourds Cu, Zn et Cd.

Les principales caractéristiques des horizons A fabriqués sont consignées dans le tableau II.

Quatre types d'essai sont ainsi obtenus : compost sain/grès, compost sain/granite, compost dopé/grès et compost dopé/granite. Chaque situation fait l'objet de 12 répétitions.

La percolation des flux d'eau déminéralisée respecte les règles suivantes :

— hauteur totale d'eau percolée correspondant à 1 200 mm sur une année (valeur moyenne relevée sur le plateau vaudois) ;

— application par alternance d'arrosages et de phases de ressuyage suivant le schéma suivant :

— arrosage deux semaines de suite et récolte des percolats 4 jours par semaine. Chaque arrosage hebdomadaire consiste en un apport de 200 ml toutes les 3 heures pendant 72 heures. L'apport de 200 ml est divisé en deux fractions apportées à une demi-heure d'intervalle.

— période de dessiccation de 15 jours pour assurer au système de bonnes conditions aérobies tout en favorisant l'activité biologique.

Les percolats sont filtrés sur membrane microporeuse de 0,45 micromètre avant analyse.

Tableau II : Caractéristiques analytiques des quatre horizons A.

γ = granite et g = grès. Tamm et M-J : cf. tableau I.

Table II : Analytical characteristics of four A horizons resulting from the mixing of mineral substrate and of compost.

Type	GRANULOMETRIE [%]					pH _{H₂O}	pH _{KCl}	FER [o/oo]	
	sables		limons		argile			Tamm	M-J
	g	f	g	f					
γ /sain	62	13	5	10	10	6.62	6.41	29.8	35.3
γ /dopé	61	13	6	8	12	6.15	5.90	26.4	30.0
g/sain	63	13	5	8	11	6.77	6.60	25.4	33.5
g/dopé	57	18	5	8	12	6.32	6.00	27.0	33.8

Type	CATIONS ECHANGEABLES [még/100g]						MATIERE ORGANIQUE		
	Ca	Mg	K	Na	acid.	T	C [%]	N [%]	C/N
γ /sain	31.8	2.25	0.45	0.40	0.20	35.1	13.0	0.67	19
γ /dopé	15.4	1.12	0.33	0.43	1.50	18.8	11.4	0.54	21
g/sain	18.5	2.64	0.44	0.36	0.10	22.0	11.4	0.59	19
g/dopé	13.0	1.62	0.46	0.45	1.40	16.9	11.5	0.56	21

B) Alcalinite totale et alcalinite carbonatée

L'ensemble des deux titrations — directe et en retour — a été effectué sur 25 échantillons répartis dans le temps et entre les quatre essais. Le tableau III reprend ces résultats qui permettent de dégager les tendances générales suivantes :

— Globalement, les alcalinités totales sont plus faibles sur granite que sur grès. La part de l'alcalinité carbonatée est également moindre sur granite (fig. 2).

Tableau III : Caractéristiques acido-basiques des solutions de sol.

x = type d'essai avec A : granite/compost sain ; B : grès/compost sain ; C : granite/compost dopé ; D : grès/compost dopé ; Alc_t : alcalinité totale ; logpCO₂ (t) calculé d'après Alc_t et le pH ; Alc_c = alcalinité carbonatée mesurée ; logpCO₂ (c) calculé d'après Alc_c et le pH ; Alc_{nc} : alcalinité non carbonatée, calculée d'après Alc_t, Alc_c et le pH selon l'équation 6 (voir texte).

Table III : Acid - base parameters of soil leachates.

A : granite/compost ; B : sandstone/compost ; C : granite/compost enriched. Alc_t Total Alkalinity ; logpCO₂ (t) computed from Total Alkalinity and pH ; Alc_c Carbonate Alkalinity ; logpCO₂ (c) computed from Carbonate Alkalinity ; and pH ; Alc_{nc} Non Carbonate Alkalinity, computed from Alc_t, Alc_c and pH, using eq. 6 (see text).

x	éch.	pH _i	Alc _t mécq/l	log pCO ₂ (t)	Alc _c mécq/l	log pCO ₂ (c)	Alc _{nc} mécq/l	Na+K mécq/l	Ca+Mg mécq/l	C _{org} mg/l
A	254	5.52	0.480	-1.03	0.100	-1.71	0.380	0.452	10.1	168
A	304	7.01	0.880	-2.25	0.520	-2.48	0.360	0.423	9.1	169
A	354	7.28	0.940	-2.50	0.308	-2.97	0.632	0.257	7.2	155
A	256	5.23	0.360	-0.84	0.080	-1.52	0.280	0.370	10.0	124
A	306	5.25	0.548	-0.70	0.014	-2.29	0.534	0.326	8.2	168
A	356	5.20	0.448	-0.74	0.040	-1.79	0.408	0.183	7.5	141
A	352	4.79	0.500	-0.28	0.232	-0.61	0.268	0.232	6.9	138
B	266	7.67	2.000	-2.56	1.140	-2.80	0.860	0.364	11.0	146
B	316	7.72	2.400	-2.53	1.680	-2.68	0.720	0.336	9.0	164
B	366	7.97	1.840	-2.89	1.360	-3.03	0.480	0.151	7.5	112
B	268	7.69	1.440	-2.72	0.724	-3.02	0.716	0.275	8.2	105
B	318	7.89	1.870	-2.81	1.228	-2.99	0.644	0.329	7.8	130
B	368	7.74	1.390	-2.79	1.030	-2.92	0.360	0.062	6.3	89
C	278	4.54	0.032	-1.22	0	-	0.032	0.798	2.5	41
C	328	4.78	0.120	-0.89	0.038	-1.39	0.082	0.738	2.7	40
C	378	4.75	0.118	-0.87	0.032	-1.43	0.086	0.685	2.5	38
C	280	5.42	0.192	-1.33	0.046	-1.95	0.146	0.630	2.4	35
C	330	5.49	0.134	-1.55	0.032	-2.17	0.102	0.517	1.8	35
C	380	5.28	0.106	-1.44	0.032	-1.09	0.062	0.340	1.8	34
D	290	6.79	0.344	-2.44	0.224	-2.63	0.120	0.686	2.2	33
D	340	6.86	0.320	-2.54	0.260	-2.63	0.060	0.641	2.3	33
D	390	6.80	0.320	-2.48	0.220	-2.65	0.100	0.522	2.3	27
D	292	6.94	0.266	-2.70	0.140	-2.98	0.126	-	-	33
D	342	7.13	0.372	-2.45	0.212	-2.99	0.160	0.767	2.0	31
D	392	6.99	0.404	-2.57	0.270	-2.75	0.134	0.585	1.9	23

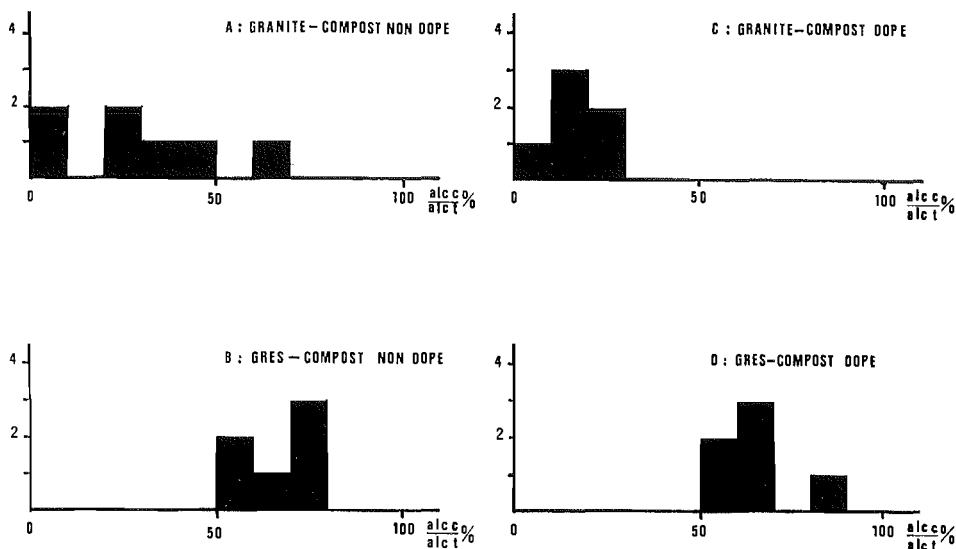


Figure 2 : Histogramme de répartition des échantillons en fonction du pourcentage de l'alcalinité carbonatée dans l'alcalinité totale pour les quatre types d'essai.

— On observe des alcalinités variables selon que le compost a été dopé ou non en métaux lourds : les matériaux dopés possèdent des alcalinités totales plus faibles (en moyenne 0,12 méq/l et 0,34 méq/l respectivement pour le granite et le grès) que ces mêmes matériaux non dopés (en moyenne 0,59 méq/l et 1,82 méq/l respectivement pour le granite et le grès). L'alcalinité carbonatée y est aussi plus faible, mais sa proportion dans l'alcalinité totale reste la même, soit environ 26 % pour les systèmes sur granite et 65 % pour les systèmes sur grès (fig. 2).

— Enfin, si l'on considère les mesures d'alcalinité effectuées depuis le début des cycles de percolation, on note une évolution des deux types d'alcalinité en fonction du temps : dans les systèmes sains, l'alcalinité totale et le pouvoir tampon augmentent. La part de l'alcalinité carbonatée a également tendance à augmenter en valeur et en pourcentage. Dans les systèmes dopés, cette évolution est moins évidente.

De plus, sur la période courte d'une semaine de percolation, on note un accroissement de l'alcalinité totale depuis le premier jour de récolte jusqu'au dernier. Ceci est particulièrement visible lors de la première semaine de percolation (remise en marche du système après un temps de dessiccation ?).

— On remarque finalement une relation entre le pH et le pourcentage de l'alcalinité carbonatée dans l'alcalinité totale : plus le pH augmente, plus ce pourcentage croît. De plus, si l'on dégaze la solution initiale et que l'on mesure la nouvelle valeur du pH, on note que plus le pourcentage de l'alcalinité carbonatée est grand, plus la différence entre le pH initial et le pH de la solution dégazée est importante, sans cependant que cette relation soit systématique. La mesure de l'alcalinité carbonatée par la méthode proposée ici est donc plus précise que le test d'augmentation du pH lors du dégazage proposé par BOURRIE (1976) pour tester la présence d'anions organiques.

A partir des alcalinités totales et carbonatées, il est possible de calculer la pCO_2 des solutions.

Si l'on effectue ce calcul à partir de l'alcalinité totale, on obtient des valeurs de pCO_2 très élevées, en particulier pour les essais sur granite. Tandis que si on

utilise les valeurs de l'alcalinité carbonatée, les résultats obtenus sont plus faibles (fig. 3). Cette méthode permet donc d'éliminer les aberrations rencontrées pour des échantillons à faible alcalinité carbonatée, lorsqu'on assimile l'alcalinité totale à l'alcalinité carbonatée (GRIMALDI, 1981).

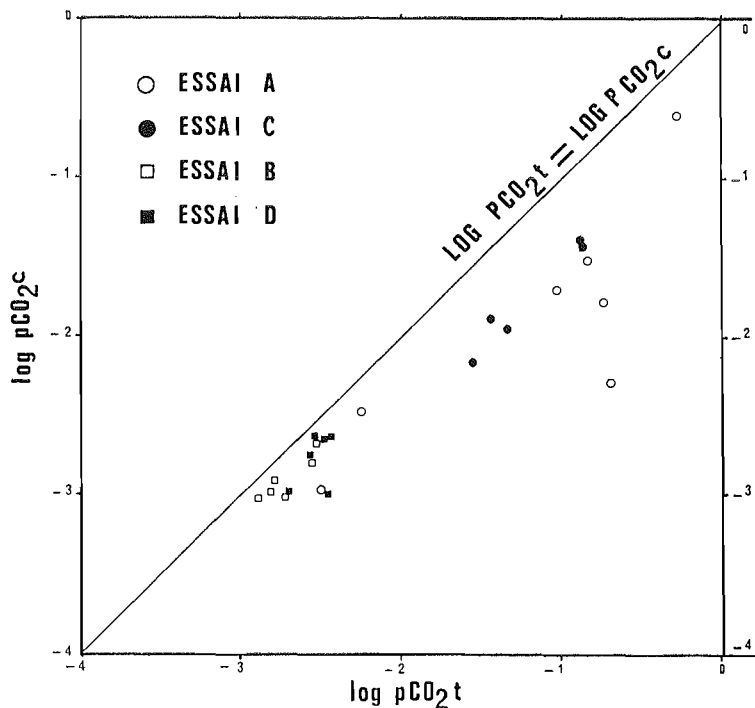


Figure 3 Comparaison de la pression de CO₂ calculée à partir de l'alcalinité totale et de l'alcalinité carbonatée.

CONCLUSION - DISCUSSION

L'alcalinité apparaît comme un facteur discriminant puisque les résultats obtenus montrent que les 4 types de colonnes ont des comportements différents ; en particulier, les deux supports minéraux s'opposent : le pH, l'alcalinité totale et le pourcentage d'alcalinité carbonatée dans l'alcalinité totale sont plus élevés dans les eaux sous grès que dans les eaux sous granite.

L'alcalinité est donc composée en proportions variables d'une alcalinité carbonatée (due principalement aux bicarbonates) et d'une alcalinité non carbonatée (due à des espèces chimiques possédant des propriétés basiques telles que les ions métalliques hydroxylés ou anions d'acides organiques). Cette dernière est dominante dans les percolats à pH acide et alcalinité totale faible.

D'autre part, la proportion de l'alcalinité carbonatée dans l'alcalinité totale augmente avec le pH de l'échantillon. Ceci est en faveur du fait que l'alcalinité non carbonatée est due à des bases faibles conjuguées d'acides organiques dont le pK est inférieur au pK₁ de CO₂, soit 6,35 à 25°C. En outre, les calculs de spéciation effectués à partir des analyses totales d'aluminium, de métaux lourds, etc., selon le modèle EQUIL (T) de FRITZ

(1981), montrent que la contribution des formes hydroxo à l'alcalinité non carbonatée est faible. L'alcalinité non carbonatée peut donc être attribuée, tout du moins pour une bonne partie, à des bases faibles conjuguées d'acides organiques. Selon la figure 4, on observe une bonne corrélation entre Alc_{nc} et le carbone organique dosé dans les percolats, ce qui prouve que Alc_{nc} est essentiellement due à des anions organiques. On observe de plus une réponse différente selon le type de matériau minéral, surtout pour les systèmes sains : les eaux provenant du système granite/compost sain correspondent à des pentes plus faibles, c'est-à-dire à des composés organiques à poids moléculaire plus élevé pour un équivalent d'acide neutralisable, donc qualitativement différents de ceux se rencontrant sous grès/compost sain.

La présence de métaux lourds à doses élevées perturbe donc le fonctionnement biogéochimique global du sol : on observe dans les percolats à la fois une moindre lixiviation de CO_2 , donc une alcalinité carbonatée plus faible, et une moindre lixiviation d'acides organiques, donc une alcalinité non carbonatée plus faible, celle-ci diminuant sensiblement dans les mêmes proportions que celle-là. Les causes peuvent en être

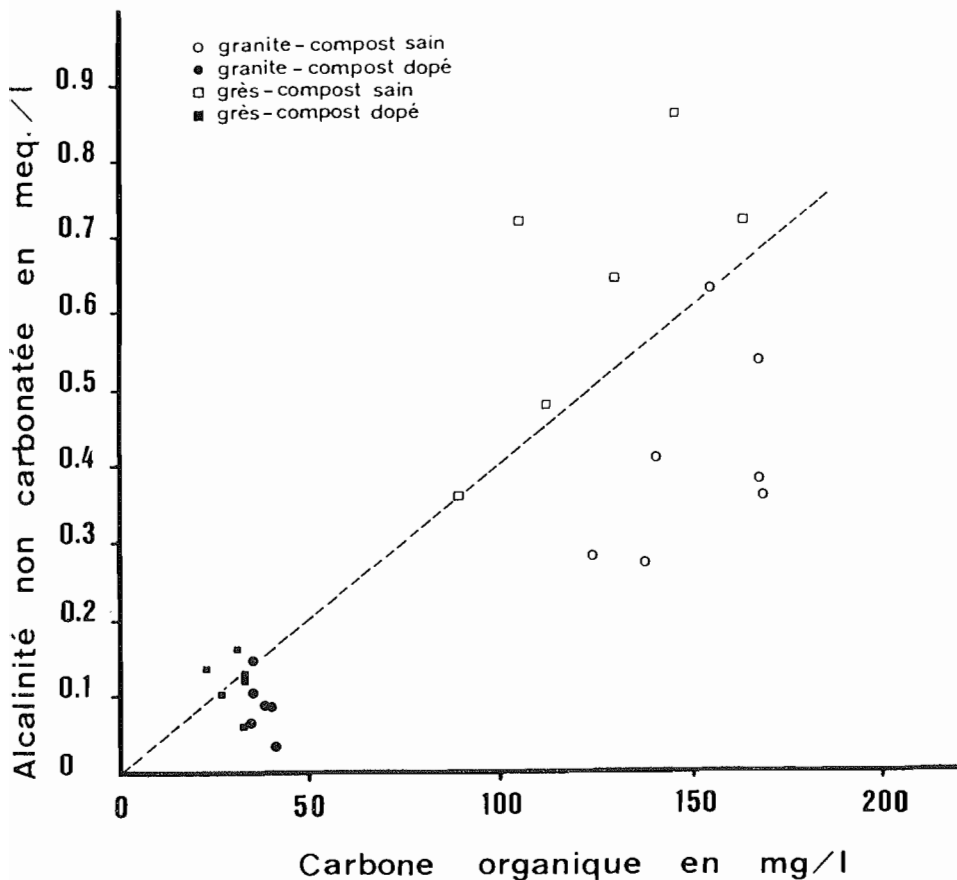


Figure 4 : Relation entre l'alcalinité non carbonatée et le carbone organique dissous. Les eaux sur grès et sur granite se situent de part et d'autre d'une droite correspondant sensiblement à 4 meq/g C org.

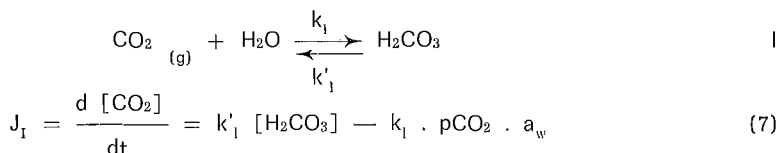
Figure 4 : Relation between Carbonate Alkalinity and dissolved organic carbon. A, B, C, D : same definition as Table III.

soit une moindre *production* de CO_2 et d'anions organiques, c'est-à-dire un effet toxique, soit une moindre *mobilité* des anions organiques par liaison avec les métaux lourds, ces deux mécanismes ne s'excluant pas mutuellement. Cette *diminution des composantes de l'alcalinité ne se traduit pas par une réduction de la pression partielle de CO_2 , qui semble donc réglée par le degré d'ouverture du sol vers l'atmosphère.* En effet, alors que la valeur absolue de l'alcalinité, facteur de capacité qui traduit le flux de bases faibles [bicarbonate et bases organiques], oppose les milieux non dopés à valeurs élevées aux milieux dopés à valeurs faibles, la pression partielle de CO_2 , facteur d'intensité, oppose les milieux sur granite à valeurs élevées (10^{-1} atm.) et variables, aux milieux sur grès à valeurs faibles ($10^{-2.5}$ atm.) et moins dispersées.

Les sols sur grès permien étant plus argileux et le pH y étant plus élevé, on peut se demander si, les deux expériences ayant par ailleurs été conduites de la même façon sur le plan hydrique, l'un de ces facteurs peut expliquer que les eaux sous grès soient plus proches de l'équilibre avec le $p\text{CO}_2$ atmosphérique.

Or, le transfert de CO_2 de la solution vers l'atmosphère peut s'effectuer selon deux voies réactionnelles parallèles (PINSENT et al., 1956 ; LASAGA et KIRKPATRICK, 1981 ; HOUSE et al., 1984). S'agissant de réactions élémentaires, en notant pour chaque réaction k et k' les constantes de vitesse dans le sens direct et le sens opposé, on peut écrire l'équation reliant le flux de CO_2 (compté positivement lorsque le CO_2 s'en va de la solution) aux activités des espèces en solution, pour chaque voie réactionnelle.

Voie I :



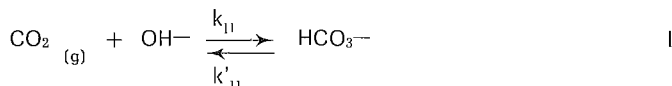
et on peut désigner par CO_2^* la pression partielle de CO_2 équilibrante, telle que :

$$k'_1 [\text{H}_2\text{CO}_3] = k_1 \cdot p\text{CO}_2^* \cdot a_w \quad (8)$$

d'où :

$$J_I = k_1 \cdot a_w (p\text{CO}_2^* - p\text{CO}_2) \quad (9)$$

Voie II :



$$J_{11} = k'_{11} [\text{HCO}_3^-] - k_{11} : p\text{CO}_2 \cdot [\text{OH}^-] \quad (10)$$

et on a de même :

$$k'_{11} [\text{HCO}_3^-] = k_{11} \cdot p\text{CO}_2^* \cdot [\text{OH}^-] \quad (11)$$

où $p\text{CO}_2^*$ a la même valeur que dans l'équation (8) car les réactions en solution entre H_2CO_3 et HCO_3^- peuvent être considérées comme à l'équilibre.

d'où :

$$J_{11} = k_{11} [\text{OH}^-] (p\text{CO}_2^* - p\text{CO}_2) \quad (12)$$

et, finalement, le flux total étant la somme des flux des deux voies, qui sont en parallèle :

$$J = J_I + J_{11} = (k_1 a_w + k_{11} [\text{OH}^-]) (p\text{CO}_2^* - p\text{CO}_2) \quad (13)$$

les valeurs des constantes sont $k_1 = 0,0257$ et $k_{11} = 8\,500$ à 25°C (PINSENT et al., 1956).

A degré égal de sursaturation ou de sous-saturation par rapport à l'atmosphère, la vitesse d'échange à travers l'interface augmente linéairement avec l'activité de OH^- . A pH acide, la réaction I domine (cas des eaux sur granite), alors qu'à pH neutre ou basique, la voie II augmente en importance. D'après les valeurs des constantes

de vitesse k_1 et k_{11} , les deux voies contribuent également au transfert lorsque $[\text{OH}^-] = k_1/k_{11}$, soit à $\text{pH} \approx 8,5$. Dans le cas des eaux sous grès permien, dont le pH est compris entre 7 et 8, la voie II contribue notablement à augmenter la vitesse d'échange à travers l'interface eau-atmosphère, de 3 % à pH 7, à 33 % à pH 8 par rapport à la voie I.

L'alcalinité carbonatée permet de calculer la pression partielle de CO_2 équilibrante et, d'après l'équation (13), le flux de CO_2 vers l'atmosphère connaissant le pH , les valeurs des constantes de vitesse à la température considérée et la pression partielle de CO_2 extérieure. On a donc en principe un moyen de mesure du flux de CO_2 indépendant des mesures de respirométrie. Par conséquent, la confrontation entre les deux méthodes peut permettre d'approcher le rôle de la structure du sol sur le transfert de CO_2 . En effet, les équations cinétiques développées plus haut s'appliquent à une interface libre. Or, la présence d'air piégé va augmenter le nombre d'interfaces à franchir entre les microsites où se fait la respiration et l'atmosphère extérieure. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que la continuité capillaire facilite les échanges entre le sol et l'atmosphère. Dans les eaux sur grès, matériau légèrement plus argileux, ceci irait donc dans le sens d'une meilleure équilibration avec la pression atmosphérique. D'autre part, la liaison de l'eau au sol réduit le transfert de CO_2 à travers les interfaces en diminuant l'activité de l'eau a_w (éq. 13), mais cet effet est probablement mineur devant l'effet de la diminution de la disponibilité de l'eau sur l'activité respiratoire des êtres vivants et devant l'augmentation de la part de la porosité directement en contact avec l'atmosphère.

Reçu pour publication : Mai 1986

Accepté pour publication : Novembre 1986

INFLUENCE OF HEAVY METALS ON DIFFERENT FORMS OF ALKALINITY IN SEEPAGE WATERS

Simultaneous analysis of carbonate and non carbonate alkalinity (Fig. 1) allows to separate the contributions from carbon dioxide and organic acids or hydroxo dissolved species contributions to acid base equilibria to be distinguished. A better accuracy of calculation of equilibrating partial pressure of CO_2 follows (Fig. 3) along with measurements of both types of dissolved products of the oxidation of organic matter. A good correlation is observed between non carbonate Alkalinity and dissolved organic carbon (Fig. 4). This method was applied to the study of leaching of soil columns made of composts and either granite or permian sandstone from Vosges mountains (Tables I and II). Half of the soil columns were enriched with heavy metals (Cu, Zn and Cd) at high levels. Enrichment of composts by heavy metals results in significant decrease of both forms of Alkalinity, i.e. of both quantities of CO_2 and organic acids, in the same proportions (Table III), Fig. 2). However no decrease of $p\text{CO}_2$ is observed, so that soil transfer conditions seem more likely to control $p\text{CO}_2$ rather than the rate of formation, as can be concluded from the comparison between the two types of geological materials. Lower super-saturations with respect to atmospheric $p\text{CO}_2$ are observed in waters from sandstones, when pH is higher. This effect is in agreement with the prediction from kinetic data for CO_2 transfer, as shown by the analysis of the reaction scheme.

REMERCIEMENTS. — Une partie de ce travail a été réalisée dans le cadre d'un mémoire de DEA de l'ENSA et de l'Université de Rennes (C.K.), avec l'aide du ministère français de l'Agriculture (Action incitative « Mobilité des métaux lourds dans le sol ») et de l'INRA (« Micropolluants »), et de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

BIBLIOGRAPHIE

- ALLEGRE C.J. et MICHARD G. (1973). — Introduction à la géochimie. P.U.F., Paris, 220 p.
- BATES R.G. (1964). — Determination of pH. Theory and practice. J. Wiley & Sons, New York, 435 p.
- BOURRIE G. (1976). — Relations entre le pH, l'alcalinité et le pouvoir tampon et les équilibres de CO₂ dans les eaux naturelles. *Science du Sol*, 3, pp. 141-159.
- BOURRIE G. (1978). — Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride. *Sci. Géol. Mém.*, 52, Strasbourg, 174 p.
- DYRSSEN D. (1965). — A Gran titration of sea-water on board Sagitta. *Acta Chemica Scandinavica*, 19, p. 1265.
- DYRSSEN D. et SILLEN L.G. (1965). — Alkalinity and total carbonate in sea-water. A plea for p - T independent data. *Tellus*, 19, pp. 113-120.
- EDMOND J.M. (1970). — High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea-water by potentiometric titration. *Deep Sea-Research*, 17, pp. 737-750.
- FRITZ B. (1981). — Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques, *Sci. Géol. Mém.*, 65, Strasbourg, 197 p.
- GRAN G. (1952). — Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, Part II. *Analyst*, 77, pp. 661-671.
- GRIMALDI (1981). — Acquisition de la composition chimique de la solution du sol en fonction des horizons pédologiques. Percolation en laboratoire d'un sol brun acide forestier sur granite. *Thèse Doct. Ing., Univ. de Rennes, ENSA de Rennes*, 171 p.
- HANSSON I. et JAGNER D. (1973). — Evaluation of the accuracy of Gran plots by means of computer calculations. Application to the potentiometric titration of the total Alkalinity and carbonate content in sea-water. *Anal. Chim. Acta*, 65, pp. 363-373.
- HOUSE W.A., HOWARD J.R. et SKIRROW G. (1984). — Kinetics of carbon dioxide transfer across the air-water interface. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 77, pp. 33-46.
- LASAGA A.C. et KIRKPATRICK R.J. (ed.) (1981). — Kinetics of geochemical processes. *Reviews in mineralogy*, 8, 398 p.
- MEHRA O.P. et JACKSON M.L. (1960). — Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays, clay minerals*, 7, pp. 317-327.
- PINSENT B.R.W., PEARSON L. et ROUGHTON F.J.W. (1956). — The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. *Trans. Faraday Soc.*, 52, pp. 1512-1520.
- RENAUD-BEZOT C. et VEDY J. (1986). — Interactions compost-supports minéraux en systèmes lysimétriques : 1. Variations saisonnières de la composition chimique des eaux gravitaires au cours des cinq premiers mois de drainage. Communication à la réunion annuelle de la Société Suisse de Pédologie, Lullier (Suisse), 7 mars 1986.
- SORENSEN S.P.L. (1909). — Enzymstudien II. Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen. *Biochem. Z*, 21, pp. 131-200.
- STUMM W. et MORGAN J.J. (1970). — Aquatic Chemistry. Wiley & Sons, Inc. New York, 583 p.
- SVERDRUP H.U., JOHNSON M.W. et FLEMING R.H. (1942). — The oceans : their physics, chemistry and general biology. Prentice-Hall, 1087 p.
- TAMM O. (1922). — Eine methode zur Bestimmung der anorganischen Komponenten der Gelkplexes in Boden. *Medd. for Statens Skogsförsökans Falt*, 19, pp. 385-404.
- VOROBYEVA A. et ZAMANA S.P. (1984). — The nature of soil alkalinity and methods of determining it. *Pochvovedeniye*, 3, pp. 134-139.

