

Comparaison de quelques méthodes d'extraction du bore des sols. Etude des mécanismes de la solubilisation

H. CIESIELSKI*

G. SOIGNET*

Collaboration technique :

B. SENECHAL

P. VANCAYZEELE

J.-P. WILLERY

RESUME

Nous avons comparé différentes méthodes d'extraction du bore des sols dans le but de proposer un protocole s'adaptant aux grandes séries d'échantillons. Le tableau 1 donne les caractéristiques essentielles des sols étudiés.

La première partie de ce travail est cependant consacrée à l'étude des phénomènes d'adsorption et de désorption. Nous montrons que la fraction de bore fixée (ou libre) est fonction du pH et du taux de carbone organique des échantillons (figure 1 et tableau 2). L'annexe 1 présente des aspects plus théoriques et nous permet de proposer une réaction du type :



où $\text{SH}_{1/2}$ représente la matière organique (figure 9). Des essais de fixation réalisés sur des échantillons avant et après destruction de la matière organique (figure 2) nous permettent de discuter des influences respectives de cette dernière et des argiles. Nous aboutissons à l'existence d'une interaction entre ces 2 constituants, l'action de la matière organique perturbant fortement celle des argiles. Un mécanisme de fixation unique portant sur une coupure acide des groupements hydroxyles pourrait être envisagé.

En ce qui concerne la désorption, nous avons été amenés à distinguer 2 phénomènes : une désorption produite par une élévation de la température (figure 3) suivie d'une fixation partielle du bore libéré lors du refroidissement (figure 4). Les problèmes de cinétique sont abordés en annexe 2 (figures 10 et 11). La répartition entre phase solide et liquide après désorption à chaud et refroidissement peut être rapprochée de la répartition du bore fraîchement ajouté au sol (tableau III). Cette remarque implique l'existence de composés boratés dont la cinétique de passage en solution est lente à température ambiante ; à l'inverse, la possibilité d'une phase d'immobilisation du bore fraîchement adsorbé nous semble probable. Dans ces conditions, on peut prévoir l'existence d'une fraction de bore libre en relation avec l'état hydrique et la température du sol, cette fraction se répartissant entre la solution et le sol dont le pouvoir adsorbant est lui-même en relation avec le pH et le taux de matière organique.

* Institut National de la Recherche Agronomique - Laboratoire d'analyses des sols, 273, rue de Cambrai, 62000 Arras.

Compte tenu de ces observations, nous accordons aux méthodes d'extraction procédant par élévation de la température un a priori favorable pour juger de la biodisponibilité du bore. L'extraction par ébullition (BEPE) étant la plus utilisée de par le monde, nous l'avons choisie comme méthode de référence. Avant toute chose, il nous a paru cependant nécessaire de préciser certains points à respecter dans les protocoles : temps d'ébullition, utilisation d'un agent de floculation (figure 5) et surtout mode de refroidissement. Faute de cette dernière précaution, les résultats peuvent varier du simple au triple. L'utilisation de tubes en quartz (figure 12) et d'un bloc chauffant nous a permis de mieux adapter la méthode (BEPE) aux analyses de grandes séries (BEPE/GS). Une comparaison entre les 2 méthodes d'extraction est donnée dans la figure 6 et le tableau 4, nous l'avons jugée satisfaisante.

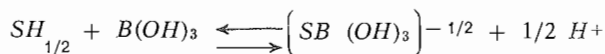
Entre la température ambiante et l'ébullition, il existe théoriquement une infinité de solutions pour extraire le bore des sols. Nous avons testé un protocole utilisant des tubes en polypropylène bouchés et une température de 75°C (BEPC). La difficulté à maîtriser tous les facteurs d'influence, notamment le pH et le comportement de la matière organique, a rendu l'exploitation des relations avec le bore extrait par ébullition (BEPE) délicate sur le plan analytique (figure 8 et tableau 4). La même remarque s'impose lorsqu'on extrait le bore par une solution de mannitol (BEPM) (tableau 4). Dans ce dernier cas, l'influence du pH s'avère déterminante (figure 7).

MOTS CLES : bore - analyse de sol - adsorption - désorption.

COMPARISON OF DIFFERENT METHODS FOR BORON EXTRACTION FROM SOILS. ADSORPTION - DESORPTION PROCESSES

Different methods for boron extraction from soils were compared to propose a suitable procedure for large numbers of samples. The main characteristics of the soils studied are given in Table 1.

The first part of this study was however devoted to the investigation of adsorption-desorption processes. The fixed (or free) boron fraction was shown to vary with pH and organic carbon content in the samples (Figure 1 and Table 2). Appendix 1 cover more theoretical aspects leading to propose the following reaction :



where $SH_{1/2}$ is organic matter (Figure 9). Contribution of organic matter and clay are discussed from results of fixation tests on samples before and after organic matter decomposition (Figure 2). The existence of an interaction between the two constituents is inferred with action of the organic matter heaviness affecting that of clays. A single fixation process might occur that would involve acid breaking of the hydroxyl groups.

As far as desorption is concerned, two phenomena were distinguished : desorption caused by a rise in temperature (Figure 3) and followed by partial fixation of boron released during the cooling period (Figure 4). Kinetic issues are dealt with in Appendix 2 (Figures 10 and 11). The distribution between solid and liquid phases after hot desorption and cooling is fairly similar to that of boron newly added to soil (Table 3). This implies the existence of boron compounds which dissolve slowly at room temperature. Conversely, the existence of an immobilization stage of the newly adsorbed boron is very likely. If this is so, a free boron fraction might occur depending on soil water status and temperature ; it would be distributed in both solution and soil, whose adsorptive capacity is related with pH and organic matter content.

On account of these observations, extraction methods based on an increase in temperature appear to be best suited to assess boron bioavailability. Hotwater extraction (BEPE) was considered as a reference since it is the most widely used worldwide. However, we think that it is first necessary to specify some element of the procedures, such as boiling period, use of a flocculating agent (Figure 5) and particularly cooling method. Indeed, results may vary by a factor of 1 to 3 depending on the cooling method. We used quartz tubes (Figure 12) and a heating block to make the BEPE method more suitable for analysis of large series (BEPE/GS). Comparison between the two extraction methods is given in Figure 6 and Table 4 ; it is considered to be satisfactory.

Theoretically, there is an infinite choice between room and boiling temperatures of extract boron from soil. We tested a procedure using plugged polypropylene tubes and a temperature of 75°C (BEPC). Because it is difficult to control all the contributing factors, especially pH and organic matter behaviour, analysis of the relationships with hot water-extracted boron (Figure 8 and Table 4) is uneasy. The same observation holds for mannitol extraction of boron (BEPM) (Table 4). In this case pH is a major factor (Figure 7).

KEY WORDS : boron - soil test - adsorption - desorption.

INTRODUCTION

L'objet de ce travail est de comparer différentes méthodes d'extraction du bore des sols dans le but de proposer un protocole pratique s'adaptant aux dosages de grandes séries d'échantillons.

Nous avons recherché des relations aussi simples que possible entre les quantités de bore extraites par ébullition (BERGER et TRUOG, 1939) et les quantités extraites par chacune des méthodes envisagées.

La méthode par ébullition a été prise pour référence, d'abord parce qu'elle est de loin la plus utilisée de par le monde, ensuite comme nous le verrons, parce que les mécanismes qu'elle met en jeu reflètent assez bien, à notre sens, ceux qui déterminent la mobilité du bore dans le milieu naturel.

Pour tenter de se dégager de l'emprise qui entoure généralement l'analyse de sol, nous avons essayé de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption et de désorption du bore au niveau des échantillons examinés. Cela nous a permis de mieux cerner les mécanismes mis en jeu au cours des phases d'extraction. Nous pensons que certaines de nos observations ont un caractère suffisamment général pour constituer des pistes de réflexion pour mieux appréhender le comportement du bore dans le sol. Nous avons jugé utile d'y consacrer un chapitre particulier avant d'aborder les problèmes analytiques proprement dits. Toutefois, pour faciliter la lecture du mémoire, nous nous sommes attachés dans la mesure du possible, à ne décrire que le fait expérimental en reportant en annexes 1 et 2, un certain nombre de considérations théoriques.

SOLS EXAMINES

1) Population A

Elle est constituée de 45 échantillons de sols très différents collectés dans diverses régions françaises. On y rencontre notamment :

- des sols à textures limoneuses du nord de la France, des sols sur granites de Bretagne, des alluvions rhénanes, des sols volcaniques du Massif Central, etc.
- des sols portant des cultures variées : céréalière, vignes, etc. ou des sols de prairies.

Cet ensemble d'échantillons a été utilisé dans la totalité de nos essais.

2) Population B

Dans quelques cas, notamment lorsque nous étions confrontés à des fonctions non linéaires ou des coefficients de corrélation faibles, nous avons complété la population A pour obtenir la population B constituée de 100 échantillons.

3) Population C

L'exploitation pratique de certaines relations obtenues à l'aide de la population B a été éprouvée au moyen d'une nouvelle population C constituée de 100 sols. Les caractéristiques essentielles des échantillons constituant les populations A, B, C figurent au tableau I.

Tableau I : Caractéristiques des sols étudiés (populations A-B-C)

- Répartition des valeurs de pH eau (par la suite nous utiliserons les valeurs de pH en milieu CaCl_2 0,01 M pour lesquelles il existe un décalage de l'ordre de — 0,5 unités pH)
- répartition des taux de carbone (oxydation sulfochromique)
- répartition des taux d'argile
- répartition des teneurs en bore soluble par ébullition (BEPE) (méthode décrite en annexe 3).

Some characteristics of the soil studied (populations A - B - C)

- *Distribution of pH values (in water)*
- *Distribution of organic carbon contents (sulfochromic oxidation) in g/kg*
- *Distribution of clay contents in g/kg*
- *Distribution of hot water boron soluble values (BEPE) (this method is described in annexe 3).*

pH (eau)			Carbone (a)			Argile (a)			Bore extrait par ébullition (b)						
Classes (c)	A	B	C	Classes (c)	A	B	C	Classes (c)	A	B	C	Classes (c)	A	B	C
4-5	6	10	5	0-10	15	27	18	0-100	6	14	8	0-0,15	14	20	25
5-6	8	15	19	10-20	15	40	42	100-200	18	39	33	0,15-0,30	21	49	40
6-7	8	20	25	20-30	9	22	37	200-300	10	23	41	0,30-0,50	10	18	23
7-8	15	40	39	30-200	6	11	3	300-400	5	13	13	0,50-0,75	0	7	9
8-8.3	8	15	12					400-500	6	11	5	0,75-1,00	0	6	3

(a) en g pour 1 000 g de terre fine

(b) en mg pour 1 000 g de terre fine

(c) borne inférieure exclue, borne supérieure incluse.

I. OBSERVATIONS CONCERNANT LES MECANISMES DE FIXATION DU BORE

1) Introduction

La fixation du bore par les différents constituants du sol a fait l'objet de nombreux travaux. Le lecteur pourra se reporter utilement à la mise au point de KEREN et BINGHAM (1985).

Il s'en dégage que, quel que soit le constituant envisagé (argiles, hydroxydes d'aluminium, de fer, de magnésium, matière organique), le pH est déterminant quant à l'intensité de la fixation. Il n'en demeure pas moins que le rôle de la matière organique n'a pas été clairement établi, bien que son influence ait déjà été mise en évidence par OLSON et BERGER (1946) et que certains auteurs lui accordent un rôle prépondérant (PARKS et WHITE, 1952 ; GUPTA, 1968 ; CORNILLON, 1971 ; MAURICE, 1977).

2) Description de la procédure expérimentale utilisée

Afin d'apprécier le pouvoir fixateur des échantillons de sols examinés, nous avons effectué deux essais :

- extraction du bore à température ambiante à l'aide d'une solution de CaCl_2 0,01 M. Le rapport d'extraction est fixé à 20 g de sol pour 50 ml de solution, le temps d'agitation à 2 heures. Nous appellerons (B_0) la concentration du bore extrait dans ces conditions ; B_0 excède rarement 0,04 mg/litre.
- agitation des mêmes échantillons dans les mêmes conditions avec une solution contenant 0,5 mg/l de bore (B_0) en milieu CaCl_2 0,01 M. Nous appellerons (B_1) la concentration du bore restant en solution.

Précisons que le temps de contact choisi est largement suffisant pour obtenir l'équilibre ; celui-ci est réalisé en moins de 5 minutes lorsque la suspension atteint son degré de dispersion maximum. On remarque également qu'en remplaçant les sols par du carbonate de calcium pur, la quantité de bore fixée est nulle. De plus, l'utilisation d'acide orthoborique $\text{B}(\text{OH})_3$ ou de tétra-borate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ conduit exactement aux mêmes résultats.

3) Résultats

Les essais ont été réalisés sur les échantillons constituant la population B précédemment décrite. Lorsque l'on considère la fraction de bore restée libre, l'influence du pH apparaît clairement ; la prise en compte de ce seul paramètre ne conduit cependant pas à des relations très étroites. En revanche, nous obtenons une série de relations linéaires du type :

$$\frac{B_1}{B_0 + B_1} = K_0 + K_1 \left[\text{pH} + x \log 1 \text{ Carb } 1 \right]$$

où K_0 et K_1 sont des constantes.

pH représente le pH des suspensions et $1 \text{ Carb } 1$ la teneur en carbone organique des échantillons exprimée en g/kg.

Le tableau 2 donne les coefficients de corrélation calculés pour différentes valeurs de x. La relation obtenue pour $x = 2$ est représentée dans la figure 1. ($K_0 = 2,53$, $K_1 = -0,227$).

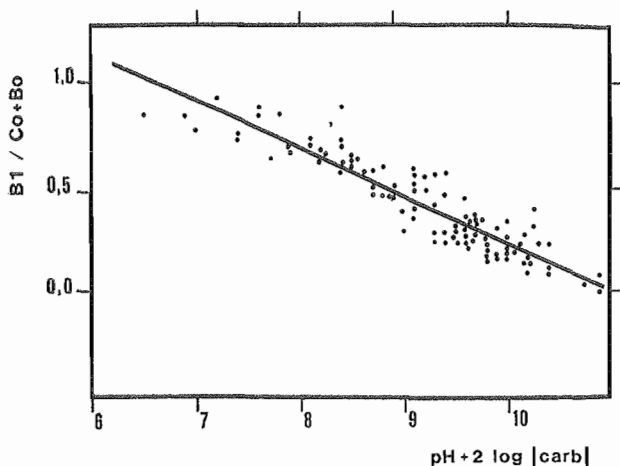


Figure 1 : Fraction de bore non fixée en fonction de la somme pH + 2 log |Carb|.

(pH = pH en milieu CaCl₂ 0,01 M).

(|Carb| = teneur en carbone organique des échantillons exprimée en g/kg).

Fraction of free boron as a function of the sum: pH + 2 log |Carb|.

(pH = pH of the suspension in CaCl₂ 0,01 M).

(|Carb| = organic carbon content of samples in g/kg).

Tableau II :

× = coefficient utilisé dans pH + × log |Carb|

ρ = coefficient de corrélation pour $\frac{B1}{Co + Bo} = Ko + K1 [pH + \times \log |Carb|]$

× = coefficient used in the sum pH + × log |Carb|

ρ = coefficient of correlation obtained

×	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
ρ	0.787	0.848	0.891	0.913	0.915	0.903	0.885	0.821

Nous donnons en annexe 1 une explication possible quant à l'existence de telles relations.

Le niveau élevé de corrélation entre le rapport B₁/(Co + Bo) et le taux de matière organique met en doute l'intervention d'autres paramètres tels que le taux d'argile dont le pouvoir fixateur a pourtant été maintes fois mis en évidence (HATCHER et BOWER, 1958 ; HINGSTON, 1964 ; KENEN et MEZUMAN, 1981).

Notre première démarche a donc été de contrôler l'absence de corrélation significative entre les taux d'argiles et de matière organique ; nous avons trouvé pour la population B examinée un coefficient de corrélation = 0,06. Dans un deuxième temps, nous avons nous-mêmes vérifié l'intervention possible des argiles en procédant à des essais de fixation, dans les conditions décrites précédemment, sur des sols et après destructuration de la matière organique par l'eau oxygénée. Précisons qu'un tel essai provoque également une variation du pH des suspensions et du degré de dispersion des phases solides. Quoi qu'il en soit, nous avons constaté :

- qu'après destruction de la matière organique, une quantité importante de bore se trouve libérée et devient extractible par lavages successifs (tableau 3) ;
- que sur l'échantillon débarrassé de sa matière organique et du bore libéré, une fraction de cet élément continue d'être fixée et cela d'autant plus que les valeurs de pH sont plus élevées. La figure 2 montre les isothermes de Langmuir obtenues pour le même sol avant et après attaque à l'eau oxygénée. (Nous avons choisi un échantillon dont le pH a peu varié entre les traitements : 0,1 unité).

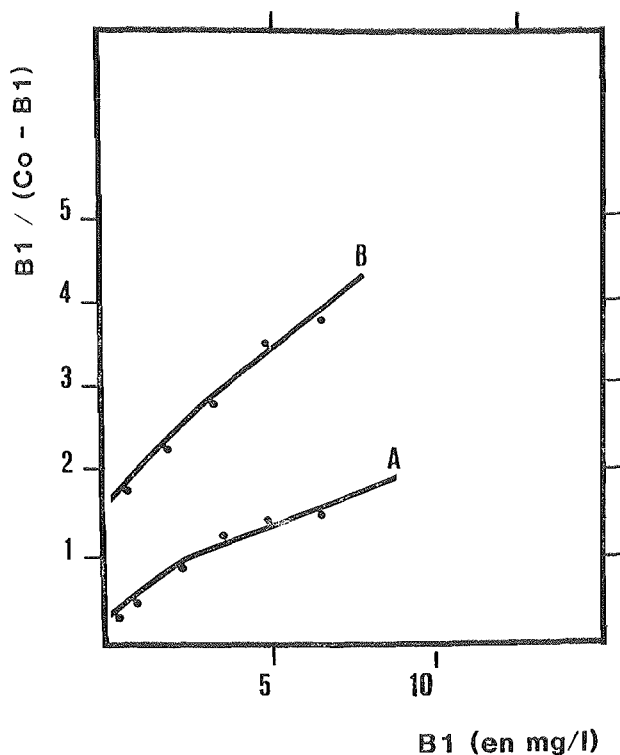


Figure 2 : Fixation du bore, isothermes selon Langmuir avant (A) et après (B) élimination de la matière organique du sol.

(Sol 20 g - Solution 50 ml - Co concentration initiale - B1 concentration finale).

Use of the Langmuir equation for boron adsorption, before (A) and after (B) destruction of the organic matter.

(Soil 20 g - Solution 50 ml - Co initial concentration - B1 final concentration).

4) Discussion

Nous aboutissons à deux observations contradictoires :

- la confirmation du pouvoir fixateur des argiles influencé par le pH ;
- la mise en évidence au moyen de relations statistiques, du rôle prédominant joué par le pH et la matière organique ; ce qui est confirmé par une libération importante du bore après destruction de cette dernière.

Il est remarquable de constater qu'à quelques détails près, les mêmes observations ont été réalisées par OLSON et BERGER dès 1946. Malgré certains résultats qui nous semblent contredire une telle hypothèse, ces deux auteurs concluent à l'influence prépondérante des colloïdes argileux.

En ce qui nous concerne, nous pensons que la présence de matière organique est susceptible de perturber fortement l'action des argiles et qu'il n'y a pas lieu de considérer les fixations sur ces deux constituants comme additives. Nous expliquons l'influence du pH par la libération de protons (annexe 1) par suite d'une coupure acide des groupements hydroxyles de la matière organique lors de la fixation du bore. Le même mécanisme est suggéré par KEREN et BINGHAM (1985) en ce qui concerne les argiles.

ELRASHIDI et O'CONNOR (1982) ont observé un effet d'hystérésis dans les cycles de fixation et de désorption du bore à température ambiante. Dans le cadre de nos essais, nous n'avons pas pu mettre ce phénomène en évidence. Le bore « fraîchement » adsorbé sur le sol se répartit entre les phases aqueuse et solide selon les mêmes lois que celles observées lors de la fixation.

II. OBSERVATIONS SUR LES MECANISMES DE DESORPTION DU BORE

1) Introduction

Les problèmes de cinétique de désorption du bore ont été traités au moyen d'extractions dans des solutions de mannitol (GRIFFIN et BURAU, 1974). Les auteurs observent l'existence de plusieurs mécanismes mais les hypothèses avancées sont par ailleurs controversées (KEREN et BINGHAM, 1985).

ODOM (1989) a pour sa part étudié la désorption du bore au cours d'une extraction par ébullition.

En ce qui nous concerne, un certain nombre d'observations expérimentales nous ont amené à considérer la succession de deux phénomènes distincts :

- une désorption, provoquée par une élévation de la température du milieu,
- la fixation partielle du bore précédemment libéré lorsque le milieu considéré est ramené à la température ambiante.

2) Description de la procédure expérimentale utilisée

Nous utilisons des sachets en polyéthylène semi rigide (8 cm × 20 cm) dans lesquels on introduit 20 g de sol et 50 ml d'une solution de CaCl_2 0,01 M. Après soudage, les sachets sont placés couchés et agités par intermittence dans une étuve régulée à 75°C pendant des temps variables.

Les sachets sont ensuite placés verticalement quelques minutes, ce qui permet la sédimentation de la suspension ; en les pliant, on sépare sans risque de mélange une partie de la phase liquide de la phase solide. Dans ces conditions, nous avons pu mesurer la quantité de bore désorbée (A) en fonction du temps de séjour à l'étuve après séparation des phases à la température d'extraction.

Le même essai a été réalisé sans séparation des phases à la température d'extraction, mais après refroidissement et agitation de la suspension à température ambiante. La quantité de bore mesurée sur la phase liquide correspond alors à la superposition des 2 phénomènes : désorption à chaud et fixation à température ambiante. Nous appellerons cette quantité « bore extrait » (A').

3) Résultats

Les données expérimentales ainsi que les caractéristiques des sols observés figurent au tableau III.

Tableau III : Caractéristiques des échantillons observés pour les études de cinétique de désorption.

Valeurs expérimentales obtenues pour :

- quantité de bore libéré après destruction de la matière organique
- quantité de bore désorbé au bout de 64 heures à 75°C (A)
- fraction de bore libre après 3 heures de désorption à 75°C et refroidissement
- fraction de bore libre après ajout d'une concentration C_0 de bore ($C_0 = 0,5 \text{ mg/l}$ soit $1,25 \text{ mg/kg}$)

Some characteristics of the samples used in the study of the kinetic of desorption.

Experimental values obtained for :

- quantity of free boron after destruction of organic matter (mg/kg)
- quantity of desorbed boron at 75°C after 64 hours (A)
- rate of extracted boron (A') on desorbed boron (A) at 75°C after 3 hours
- after an addition of a concentration C_0 of boron ($C_0 = 0,5 \text{ mg/l} = 1,25 \text{ mg/kg}$), values obtained for the fraction of free boron ($B_1/(C_0 + B_0)$)

REFERENCES	201	202	203	204	205
Valeurs de pH (CaCl ₂ 0,01 M)	7,5	5,8	7,6	7,4	5,4
Teneurs en carbone (g/kg)	22,0	17,6	9,6	9,3	8,3
Teneurs en argile (g/kg)	228	280	110	244	195
Bore libéré après attaque H ₂ O ₂ (*)	3,50	0,65	1,20	1,50	0,72
Bore désorbé au bout de 64 h (*)	3,07	0,67	1,40	1,77	0,86
A'/A	0,25	0,51	0,32	0,48	0,60
B ₁ /(C ₀ + B ₀)	0,24	0,61	0,36	0,44	0,73

(*) exprimés en mg/kg de terre fine.

Les figures 3 et 4 représentent respectivement les quantités de bore désorbé (A) et de bore extrait (A') pour 5 de nos échantillons.

4) Discussion

Les courbes des figures 3 et 4 présentent manifestement la même allure. L'existence de parties linéaire et non linéaire laisse supposer l'intervention de plusieurs mécanismes dans la désorption du bore. Le lecteur voudra bien se reporter à l'annexe 2 où figurent quelques considérations sur la cinétique de désorption du bore pour les conditions de nos expériences.

Dans l'immédiat, considérons le tableau III où nous avons rapproché les rapports A'/A (+ = 3 heures) des rapports B₁/(C₀ + B₀) trouvés dans le chapitre précédent. Nous observons une analogie certaine entre les valeurs, ce

qui nous laisse à penser que le bore désorbé a tendance à se comporter de manière identique au bore fraîchement ajouté sous forme de $B(OH)_3$. En revanche, une élévation de la température a modifié le comportement du bore initialement fixé.

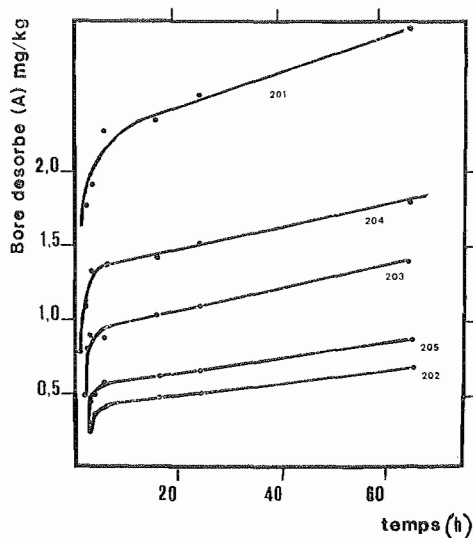


Figure 3 : Quantité de bore désorbée (A) à 75°C en fonction du temps.
Effect of the time on the quantity of boron desorbed (A) at 75°C.

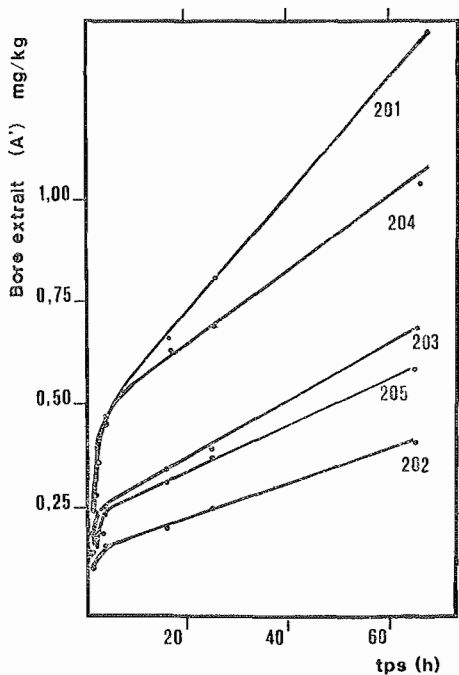
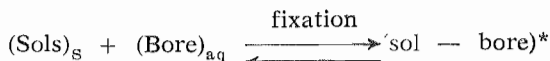


Figure 4 : Quantité de bore extraite (A') à 75°C en fonction du temps.
Effect of the time on the quantity of boron extracted (A') at 75° C.

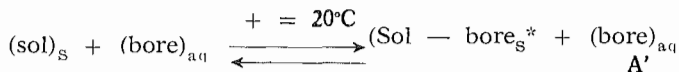
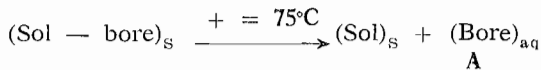
On remarquera également dans le tableau III les valeurs de bore désorbé (A) au bout de 64 H sont très voisines des quantités de bore libéré après attaque de la matière organique.

L'ensemble de ces essais consolide l'hypothèse du rôle prépondérant de la matière organique dans la mesure où la totalité des paramètres considérés est en rapport avec cette dernière ; il en sera de même pour les données fournies en annexe 2.

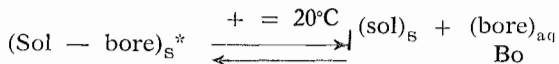
Dans le chapitre précédent, nous avons observé la réversibilité des phénomènes d'adsorption du bore dans le cadre d'essais réalisés au laboratoire. Comme par ailleurs, nous observons une différence de comportement entre le bore initialement fixé sur nos échantillons et le bore désorbé après élévation de la température, une conclusion s'impose : le bore initialement fixé se trouve être sous une forme différente du bore « fraîchement adsorbé ». L'explication qui nous semble la plus plausible consiste à admettre l'existence d'un phénomène d'immobilisation du bore au cours de son évolution. Dans ces conditions, nous aurions les réactions suivantes (S = solide, aq = solution) :



Les phénomènes observés au cours de nos essais pourraient alors se formuler de la façon suivante (à titre indicatif, nous avons fait figurer les notations A, A', Bo utilisées précédemment) :



Dans le cas où la totalité du bore n'est pas immobilisée, une fraction du bore reste soluble à l'eau froide selon :



Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas entrepris l'étude spécifique de cette étape d'immobilisation. On peut cependant prévoir l'existence d'une fraction de bore libre en relation avec l'état hydrique et la température du sol, cette fraction se répartissant entre la solution et le sol dont le pouvoir adsorbant est lui-même en relation avec le pH et le taux de matière organique.

ASPECTS ANALYTIQUES

I. INTRODUCTION

L'ensemble des essais suivants vont nous amener à comparer la mobilité du bore lorsque les échantillons sont soumis à des contraintes expérimentales différentes. Suite aux observations des chapitres précédents, nous accorderons à la méthode d'extraction à l'eau bouillante proposée par BERGER et TRUOG en 1939 un a priori favorable, elle constituera notre référence pour les comparaisons. Dans un premier temps, nous nous sommes cependant attachés à mettre en évidence les facteurs d'influence à maîtriser dans sa mise en œuvre. Faute de cette précaution, la comparaison des résultats entre différents laboratoires nous apparaît comme peu significative.

Malgré ces aménagements indispensables, la méthode d'extraction à l'eau bouillante reste difficile à adapter aux analyses de grandes séries d'échantillons. Les autres méthodes testées ont pour point commun d'améliorer cet aspect des choses.

II. METHODES

1) Méthodes d'extraction testées

- Méthode d'extraction par ébullition de BERGER et TRUOG (1939) ; rigoureusement codifiée au niveau de ses paramètres essentiels.
- Méthode précédente adaptée aux analyses de grandes séries par l'utilisation d'un bloc chauffant et de tubes en quartz ; initialement proposée par JOHN en 1973.
- Extraction du bore par une solution de mannitol 0,05 M, proposée par CARTWRIGHT *et al.* en 1983.
- Extraction du bore en présence d'une solution de CaCl_2 0,01 M en tubes scellés portés à 75°C. Cette méthode a fait l'objet d'une mise au point dans notre laboratoire.

Pour l'ensemble de ces méthodes, un protocole détaillé est décrit en annexe 3.

2) Dosage du bore dans les extraits

Dans tous les cas, le dosage du bore en solution a été réalisé au moyen d'un spectromètre d'émission plasma à couplage inductif (ICP). Cette technique ne présente pas de difficulté particulière compte tenu de la simplicité des milieux envisagés. L'absence de fortes teneurs de fer dans les solutions rend possible l'emploi de la raie d'émission la plus sensible (249,77 nm).

Pour l'ensemble de nos déterminations, nous avons estimé la reproductibilité (extraction + mesure), exprimée en terme d'écart type, à 0,01 mg/kg ; soit des incertitudes de mesure de 0,0196 mg/kg ($P = 0,05$). En considérant l'additivité des variances (MILLER J.-C. et MILLER J.-N., 1988), les décalages probables entre deux déterminations se situeront dans l'intervalle

$$\pm (0,01 \times \sqrt{2} \times 1,91) = \pm 0,0277 \quad (P = 0,05)$$

Dans la suite de ce travail, tant que les écarts resteront inférieurs à 0,03 mg/kg, nous les imputerons aux seules incertitudes de mesure.

Cette démarche comporte une part de convention, elle suppose notamment :

- une dispersion constante quelle que soit la concentration ;
- une dispersion rigoureusement indépendante de la nature de l'échantillon et de la méthode d'extraction utilisée.

Pour compenser cette difficulté à apprécier le risque d'une mauvaise interprétation des résultats expérimentaux, nous avons effectué nos comparaisons sur une même population d'échantillons, différente de celles utilisées pour établir les relations entre méthodes d'extraction.

A) BORE EXTRAIT PAR EBULLITION : (BEPE)

1) Généralités

A la lumière des résultats obtenus lors des études de désorption, nous pouvons décrire le comportement du bore lors des différentes phases de l'extraction de la façon suivante.

Pendant la phase de chauffage de la suspension et son maintien à l'ébullition, se produit un phénomène de désorption. Lorsque l'agitation thermique cesse se produit au contraire une fixation. Après refroidissement, la fraction de bore en solution reste néanmoins supérieure à la quantité solubilisée par simple agitation de la suspension à température ambiante, elle constitue le bore extrait par ébullition.

Ces phénomènes sont également mis en évidence en mesurant, après refroidissement, les concentrations en bore de la solution d'extraction décantée, avec ou sans agitation préalable de la suspension. Les teneurs mesurées peuvent alors varier du simple au triple, la présence d'un agent de floculation tel que CaCl_2 ne faisant qu'accentuer les différences.

2) Etude de quelques paramètres importants

a) Influence de la durée « d'agitation-refroidissement »

Pendant le refroidissement, la vitesse de fixation du bore préalablement libéré par ébullition dépend de l'accessibilité des sites adsorbants en contact avec la phase liquide. Dans un mode opératoire où les conditions de refroidissement et d'agitation sont mal précisées, on observe inévitablement une forte dispersion des résultats. Nous avons observé des quantités de bore extraites variant du simple au triple dans certains cas.

Pour disposer d'un protocole bien défini dans ses modalités d'application, nous procédons de la manière suivante :

— après ébullition, les suspensions sont placées à température ambiante pendant 5 minutes, réfrigérant maintenu sur le ballon (rappelons que l'extraction s'effectue sous réfrigérant à reflux) ;

— passé ce temps, le ballon est bouché et plongé dans un bain réfrigérant maintenu à 20°C. La suspension dans laquelle on a introduit un barreau aimanté est alors agitée en permanence au moyen d'un agitateur magnétique immergé.

Dans ces conditions, nous avons constaté que 15 mn étaient suffisantes pour amener la suspension à 20°C. L'évolution des teneurs en bore restant en solution est variable selon les sols. Dans tous les cas, après 15 minutes on atteint un plateau, mais lorsque ce temps est raccourci à 10 minutes, les valeurs mesurées peuvent être de 25 % supérieures aux valeurs à l'équilibre.

b) Influence de la durée d'ébullition

Les conditions de refroidissement de la suspension étant bien définies, nous avons examiné l'évolution des quantités de bore solubilisées en fonction de la durée de l'ébullition. Entre 5 et 15 minutes pour des extractions à l'eau déminéralisée, les teneurs augmentent. L'importance des variations est fonction de la nature de l'échantillon, elle peut atteindre 20 %.

Il faut constater cependant, que l'influence de petites modifications dans le temps d'ébullition est minime, comparé aux variations que peut engendrer une mauvaise maîtrise des conditions de refroidissement et d'agitation de la suspension. Par souci d'homogénéité avec les méthodes existantes, nous avons choisi conventionnellement une durée d'ébullition de 5 mn.

c) Influence de la nature de la solution d'extraction

Le protocole étant défini quant au temps d'ébullition et quant aux conditions d'agitation et de refroidissement, nous avons mesuré l'influence d'une addition de CaCl_2 (0,01 M) à l'eau déminéralisée dans le but d'améliorer les conditions de filtration. La figure 5 représente les valeurs obtenues pour la population d'échantillons. On constate une légère diminution des quantités de bore extraites suite à l'addition de CaCl_2 . Dans les conditions de l'expérience

$$\text{BEPE (H}_2\text{O)} = 0,93 \times \text{BEPE (CaCl}_2) + 0,04.$$

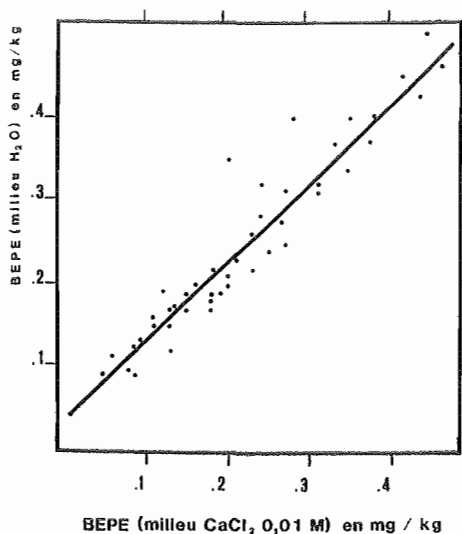


Figure 5 : Influence d'un ajout de CaCl_2 (0,01 M) sur les quantités de bore extraites par ébullition (BEPE).

Effect of the addition of CaCl_2 (0,01 M) on the hot « water » soluble boron (BEPE).

Nous expliquerons ces différences par une floculation des combinaisons colloïdales : bore — matière organique ; ce qui se vérifie facilement par addition de CaCl_2 dans des filtrats d'extraits réalisés préalablement à l'eau déminéralisée.

Nous utiliserons systématiquement le chlorure de calcium dans toutes les méthodes envisagées.

B) BORE EXTRAIT PAR EBULLITION - METHODE EN GRANDE SERIE

1) Généralités

En respectant les règles énoncées précédemment, nous avons, en utilisant du matériel disponible sur le marché, miniaturisé la méthode d'extraction. Sa description figure en annexe 3. L'idée n'est pas nouvelle dans la mesure où JOHN (1973) avait fait une proposition identique. Parce qu'ils ne sont pas signalés par cet auteur, il convient cependant d'insister sur les deux points suivants :

- le temps d'agitation après refroidissement doit être suffisant pour atteindre le point d'équilibre de la fixation du bore préalablement libéré ;
- les sols n'ayant pas un comportement identique vis-à-vis d'un apport accidentel de bore, il faut utiliser impérativement une vaisselle de laboratoire n'en cédant pas au cours de l'extraction. Nous recommandons le quartz.

2) Comparaison avec le bore extrait par ébullition

a) Procédure expérimentale

Au moyen de la population A, nous avons établi la relation existant entre les quantités de bore extraites par chacune des deux méthodes.

La validité de cette relation a été testée au moyen de la population C.

b) Résultats et discussion

La figure 6 représente la relation obtenue, il s'agit d'une droite de pente 1,05.

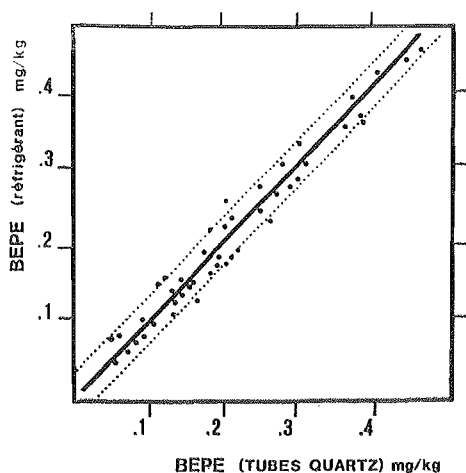


Figure 6 : Comparaison des quantités de bore extraites après ébullition sous réfrigérant à reflux (BEPE) et dans des tubes quartz (BEPE/GS).

Hot « water » soluble boron soil tests : Comparison of the values obtained with the reflux method (BEPE) and the quartz tube method (BEPE/GS)

Au moyen des échantillons de la population C, nous avons recalculé le bore BEPE à partir du bore BEPE/GS et comparé ces valeurs au bore BEPE déterminé par ailleurs expérimentalement.

Les écarts obtenus figurent au tableau IV ; pour 93 échantillons, ils n'excèdent pas les incertitudes de mesure. Dans les autres cas, les décalages ne dépassent pas 0,06 mg/g. Il s'agit de sept échantillons pour lesquels le bore BEPE est supérieur à 0,5 mg/kg ou pour lesquels la teneur en carbone organique est supérieure à 35 g/kg.

Tableau IV : Classification des écarts entre BEPE expérimental et BEPE calculé à partir des autres méthodes examinées : BEPE/GS, BEPM et BEPC (Population C, n = 100).

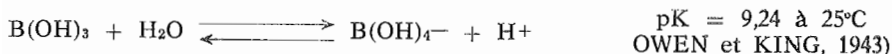
Classification of the differences observed between experimental values of BEPE and calculated values with : BEPE/GS, BEPM and BEPC (population of samples C, n = 100).

Méthode \ Ecarts Δ	Ecarts Δ			
	$0,00 < \Delta \leq 0,03$	$0,03 < \Delta \leq 0,06$	$0,06 < \Delta \leq 0,09$	$0,09 < \Delta$
BEPE/GS	93	7	0	0
BEPM	50	21	9	20
BEPC	70	22	3	5

C) BORE EXTRAIT PAR LE MANNITOL (BEPM)

1) Généralités

On peut écrire les réactions suivantes :



Si LH_2 représente le mannitol :



Cette dernière réaction est bien connue, en présence de mannitol, l'acide orthoborique voit sa constante de dissociation apparente augmenter, ce qui permet dans certains cas de le doser comme un acide fort.

En posant :

$$R = \frac{1 \text{BL}_2 - 1}{1 \text{B(OH)}_3 1} = K \frac{1 \text{LH}_2 1^2}{1 \text{H}^+ 1}$$

$$\log R = \log K + 2 \log 1 \text{LH}_2 1 + \text{pH}$$

La fraction de bore complexée (donc extraite) augmente avec la concentration de mannitol et le pH, c'est ce que nous avons vérifié.

a) Influence de la concentration en mannitol

Ce paramètre a déjà été étudié par CARTWRIGHT *et al.*, (1983). Précisons que pour des concentrations en mannitol de 0,1 M, les teneurs de bore extrait augmentent par rapport à une concentration de 0,05 M ; cela dans des rapports variables (1,2 à 2) selon le pH des échantillons.

b) Influence du pH

Il existe différentes façons de mettre ce paramètre en évidence. L'une d'elles consiste à réaliser des extractions en présence de mannitol et de CaCl_2 0,01 M d'une part, de mannitol et d'acétate d'ammonium normal d'autre part. Le pouvoir tampon de ce dernier provoque :

- une augmentation de la fraction de bore extraite pour les sols acides (alcalinisation),
- une diminution pour les sols basiques (acidification).

Nous avons pensé réaliser les extractions en milieu franchement alcalin, mais de telles conditions provoquent une dissolution trop importante de la matière organique dans le cadre d'une application analytique.

2) Comparaison avec le bore extrait par ébullition

a) Modèle expérimental

Au moyen de la population B, nous avons établi une série de relations entre les quantités de bore extraites par chacune des deux méthodes.

Nous avons testé la validité de ces relations à l'aide de la population d'échantillons C.

b) Résultats et discussion

La figure 7 représente les variations du rapport $R_1 = \text{BEPM}/\text{BEPE}$ en fonction du pH eau des échantillons : $R_1 = \varphi_1(\text{pH})$.

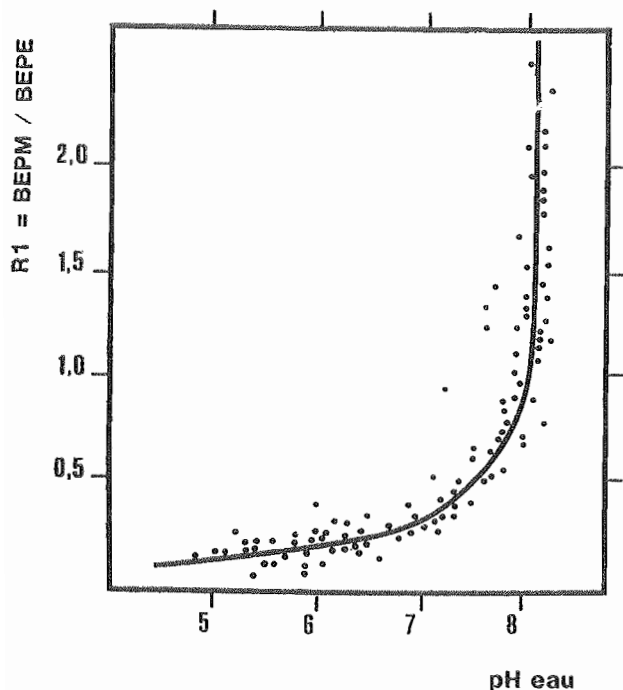


Figure 7 : Influence du pH eau des échantillons sur le rapport :

$R_1 = \text{BEPM}/\text{BEPE}$ (BEPM bore extrait par une solution de mannitol) (BEPE bore extrait par ébullition).

Effect of soil sample pH (in water) on the rate : $R_1 = \text{BEPM}/\text{BEPE}$ (BEPM boron extracted with a mannitol solution) (BEPE hot « water » soluble boron).

L'influence du pH est prédominante, à tel point que pour des valeurs supérieures à 7,9 on se trouve pratiquement sur une verticale. Apprécier le bore BEPE à partir du bore BEPM ne peut être qu'une approximation, la meilleure que nous ayons trouvée consiste à considérer :

— pour des pH inférieurs à 7,9 la relation $\log R_1 = \varphi_1(\text{pH})$ qui est linéaire. Nous avons :

$(\text{BEPE}) = (\text{BEPM}) \times \exp. (5,34 - 0,646 \text{ pH})$
avec un coefficient de corrélation de 0,75.

— pour des pH supérieurs à 7,9, nous avons choisi conventionnellement

$$(\text{BEPE}) = \frac{(\text{BEPM})}{1,5}$$

Dans ces conditions, nous avons comparé sur la population C le bore BEPE expérimental au bore BEPE calculé à partir du bore BEPM. Les écarts obtenus figurent au tableau IV.

Comme on peut le constater, ils sont importants et déterminer la mobilité du bore dans l'une des méthodes à partir de l'autre dépasse de loin les incertitudes analytiques que nous avons estimées par ailleurs.

D) BORE EXTRAIT PAR CHAUFFAGE A 75° C (BEPC)

1) Généralités

Dans le cas d'une suspension de sol, la quantité de bore passant en solution dépend à la fois du temps d'agitation et de la température. Ce phénomène se vérifie pour la température ambiante même si après plusieurs jours d'agitation les concentrations restent trop faibles pour être facilement exploitables sur le plan analytique.

On pourrait donc envisager une infinité de situations pour apprécier la mobilité du bore. La méthode que nous avons utilisée est décrite en annexe 3, les extractions sont réalisées dans une étuve réglée à 75°C, les suspensions étant placées dans des tubes en polypropylène bouchés. L'inconvénient majeur de ce protocole est d'avoir une homogénéisation des suspensions moins efficace qu'au cours d'un brassage par ébullition dans la mesure où une agitation continue en enceinte chauffée est techniquement difficile à réaliser.

2) Comparaison avec le bore extrait par ébullition

a) Procédure expérimentale

La population d'échantillons B nous a permis d'établir une relation entre le bore BEPC et le bore BEPE.

La validité de cette relation a été testée à l'aide de la population C.

b) Résultats et discussion

La figure 8 représente les variations du rapport $R_2 = \text{BEPC}/\text{BEPE}$ en fonction du pH eau des échantillons : $R_2 = \varphi_2(\text{pH})$.

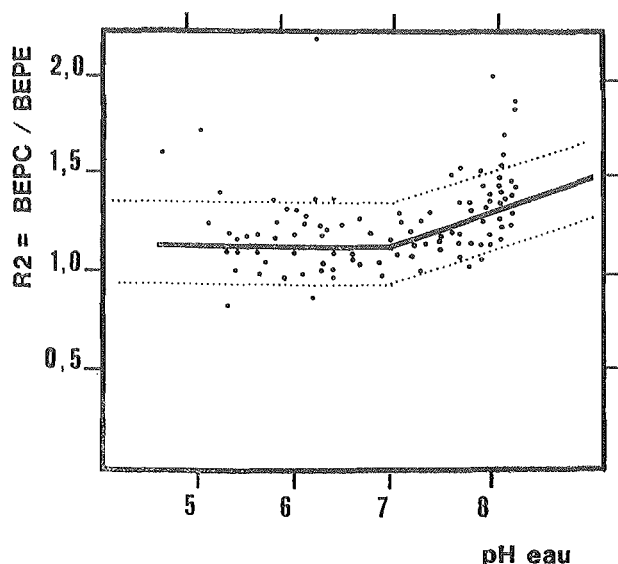


Figure 8 : Influence du pH eau des échantillons sur le rapport : $R_2 = \text{BEPC}/\text{BEPE}$ (BEPC bore extrait par chauffage à 75° C). (BEPE bore extrait par ébullition).

Effect of soil sample pH (in water) on the rate : $R_2 = \text{BEPC}/\text{BEPE}$ (BEPC boron extracted at 75° C). (BEPE hot « water » soluble boron).

Comme pour le bore BEPM, apprécier le bore BEPE à partir du bore BEPC ne peut être qu'une approximation. Nous avons utilisé :

$$R_2 = 1,15 \quad \text{pour pH} < 7$$

$$\text{et } R_2 = 1,15 + 0,17 \times (\text{pH} - 7) \quad \text{pour pH} > 7$$

Lorsqu'on prend en compte ces relations pour apprécier le bore BEPE à partir du bore BEPC, les écarts enregistrés avec le bore BEPE expérimental figurent au tableau IV. Bien qu'ils soient moins importants que dans le paragraphe précédent pour certains échantillons, ils dépassent de loin les incertitudes analytiques.

On peut s'étonner a priori de l'influence du pH sur le protocole d'extraction mais il convient de considérer les deux phénomènes suivants :

- le pH des suspensions de sols calcaires diminue lorsqu'elles sont chauffées en milieu fermé ;
- un temps de chauffage long provoque une solubilisation de la matière organique.

Comme il a été vu précédemment, chacun de ces deux paramètres influence la fixation du bore désorbé .

III. CONCLUSIONS CONCERNANT L'UTILISATION DES DIFFERENTES METHODES EXAMINEES

Nous avons considéré le bore BEPE comme étant la meilleure méthode pour apprécier la biodisponibilité de cet élément dans le milieu naturel. Il conviendra de vérifier cependant que les protocoles utilisés jusqu'à présent étaient suffisamment bien définis pour ne pas introduire de biais dans cette appréciation.

Lorsqu'on tente de relier les mobilités du bore dans différentes situations expérimentales, on se heurte à des problèmes révélant notre difficulté à maîtriser tous les facteurs d'influence (pH, stabilité du comportement de la matière organique, etc.). L'ensemble de nos observations et en particulier le tableau 4 nous permettent de hiérarchiser la justesse de l'appréciation du bore BEPE à partir des autres méthodes considérées. Nous obtenons le classement suivant :

- bore BEPE méthode en grande série
- bore BEPC
- bore BEPM

Malheureusement, cet ordre s'inverse quand on prend comme critère l'adaptation des protocoles aux analyses de grandes séries.

D'après nos observations, les méthodes procédant par élévation de la température accélèrent et accentuent des phénomènes intervenant dans le milieu naturel, nous leur accordons un a priori favorable pour juger de la biodisponibilité du bore. Pour ne pas multiplier à l'excès les méthodes d'extraction, nous préconisons une extraction à l'ébullition, l'adaptation aux analyses de grandes séries pouvant être réalisée selon le protocole décrit en annexe 3.

Une extraction du bore à température ambiante pourrait s'avérer un complément d'information utile pour l'agronome notamment pour apprécier les risques de toxicité éventuels.

BIBLIOGRAPHIE

- ANTIKAINEN P.J. & ROSSI V.M.K., 1959. — Equilibrium Constants. *Suomen Kem.* 32, p. 182.
- BERGER K.C. et TRUOG E., 1939. — Boron determination in soils and plants using the quinalizarin reaction. *Ind. Eng. Chem.* 11, 540-545.
- CARTWRIGHT B., TILLER K.G., ZARCINAS B.A. & SPOUNCER L.R., 1983. — The chemical assessment of the boron status of soils. *Aust. J. Soil Res.*, 21, 321-332.
- CORNILLON P., 1971. — Mobilisation de certaines formes de bore du sol par le D. glucose. *C.R. Acad. Agric.*, 4, 270-277.
- ELRASHIDI M.A. & O'CONNOR G.A., 1982. — Boron sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 27-31.
- GRIFFIN R.A. & BURAU R.G., 1974. — Kinetic and equilibrium studies of boron desorption from soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38, 892-897.
- GUPTA U.C., 1968. — Relation ship of total and hot water soluble boron and fixation of added boron. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32, 45-47.
- HATCHER J.T. & BOWER C.A., 1958. — Equilibria and dynamics of boron adsorption by soils. *Soil Sci.*, 85, 319-328.
- HINGSTON F.J., 1964. — Reaction between boron and clays. *Aust. J. Soil Res.*, 2, 83-95.
- JOHN M.K., 1973. — A bath handling technique for hot water extraction of boron from soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37, 332-333.
- KEREN R., BINGHAM F.T., 1985. — Boron in water, soils and plants. *Advances in soil Sci.*, 1, 229-276.
- KEREN R. & MEZUMAN U., 1981. — Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation. *Clays and Clay Min.*, 29, 198-204.
- MAURICE J., 1977. — Relation entre le bore extractible à l'eau et le pH. *C.R. Acad. Agric.* 16, 1135-1140.
- MILLER J.C. & MILLER J.N., 1988. — Basic statistical Methods for analytical chemistry. Part. 1. *The Analyst.* 113, 1351-1456.
- ODOM J.W., 1980. — Kinetics of the hot water soluble boron soil test. *Commun. Soil Sci. plant Anal.*, 11, 759-765.
- OLSON R.V. & BERGER K.C., 1946. — Boron fixation as influenced by pH. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 11, 216-220.
- OWEN B.B. & KING E.G., 1943. — The effect of sodium chloride upon the ionization of boric acid at various temperatures. *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1612-1620.
- PARKS W.L. & WHITE J.L., 1952. — Boron retention by clay and humus systems saturated with various cations. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 16, 298-300.

ANNEXE 1

Au chapitre traitant de l'adsorption du bore, nous avons mis en évidence l'existence de relations telles que :

$$\frac{B_1}{Co + Bo} = Ko + K_1 [pH + x \log |Carb|]$$

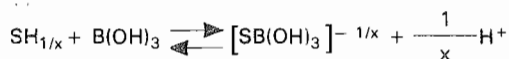
Pour donner une justification théorique à ces relations, il convient de considérer que dans le domaine des concentrations observé :

– Ces modèles linéaires ne sont que des approximations de courbes en S tendant asymptotiquement vers 1 et 0 respectivement pour $[pH + x \log |Carb|]$ faible et $[pH + x \log |Carb|]$ élevé.

– Il existe une relation linéaire entre $\frac{B_1}{Co + Bo}$ et $F = \log \frac{B_1 - Bo}{Co + Bo - B_1}$

(pour la population B, nous avons trouvé un coefficient de corrélation $\rho = 0,98$).

Or, comme nous allons le montrer, F est lié linéairement à $[pH + x \log |Carb|]$ dans le cas d'une réaction telle que :



avec : $SH_{1/x}$ représentant la matière organique

$[SB(OH)_3]^{-1/x}$ le complexe bore - matière organique.

La figure 9 représente la relation

$$F = K'_0 + K'_1 [pH + 2 \log |Carb|]$$

pour laquelle nous trouvons un coefficient de corrélation $\rho = 0,92$ avec $K'_0 = 4,486$ et $K'_1 = -0,508$ (population observée = population B).

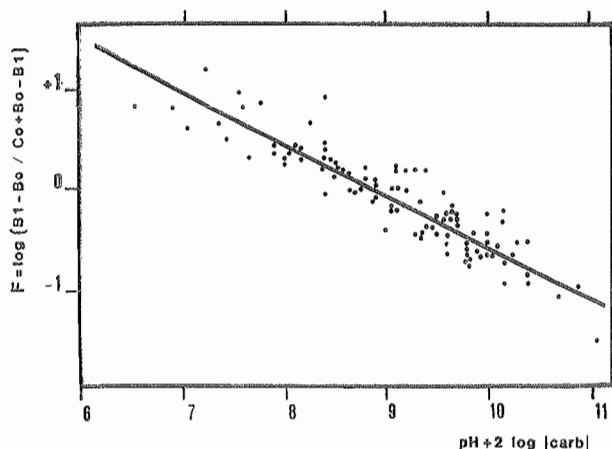
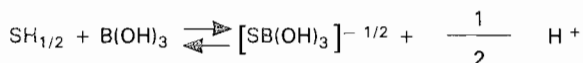


Figure 9 : Répartition du bore entre la phase solide et la phase liquide en fonction de la somme $pH + 2 \log |Carb|$ ($pH = pH$ en milieu $CaCl_2$ 0,01 M) ($|Carb| =$ teneur en carbone organique des échantillons exprimée en g/kg).

Partition of boron between the solution and the solid phase as a function of the sum : $pH + 2 \log |Carb|$ ($pH = pH$ of the suspension in $CaCl_2$ 0,01 M) ($|Carb| =$ carbon content of samples in g/kg).

Dans ce qui suit, nous développons l'exemple où $x = 2$ seule valeur où K'_1 sera en accord avec les considérations théoriques. La réaction prise en compte est donc :



Nous définissons la pseudo-constante

$$K = \frac{|SB(OH)_3^{-1/2}| |H^+|^{1/2}}{|SH_{1/2}| |B(OH)_3|}$$

$|SB(OH)_3^{-1/2}|$, $|H^+|^{1/2}$, $|SH_{1/2}|$, $|B(OH)_3|$ représentant respectivement les concentrations par

rapport à la suspension : en complexe bore - matière organique, en ions H^+ , en matière organique, en acide orthoborique.

Nous utilisons le terme « pseudo-constante » car une telle formulation, bien que confortée par l'expérience, nécessite une série d'approximations, en particulier :

- un faible niveau d'interactions pour assimiler les activités aux concentrations ;
- l'idéalité des solutions solides.

Par ailleurs, nous avons négligé la présence de $B(OH)_4$ compte tenu d'un pH de nos suspensions (en milieu $CaCl_2$ 0,01 M) toujours inférieur à 7,7. (Pour un $pK = 9,3$ ($B(OH)_4 / B(OH)_3$) 0,03).

Dans ces conditions, si m est la masse de sol, m_o la masse de solution, la masse de suspension est donnée par $m + m_o$ (nous négligeons l'humidité résiduelle du sol et considérons une masse volumique de 1 g/ml pour la solution. Pour passer d'une concentration en solution à une concentration en suspension, il suffit donc de la multiplier par $k = \frac{m_o}{m + m_o}$

La concentration totale en bore actif (non immobilisé) est donnée par :

$$C_T = |B(OH)_3| + |SB(OH)_3^{-1/2}|$$

La concentration totale en matière organique étant donnée par :

$$S_T = |SH_{1/2}| + |SB(OH)_3^{-1/2}|$$

nous considérons $S_T = (1 - k) |Carb|$

avec k comme constante de proportionnalité et $|Carb|$ la teneur en carbone organique de l'échantillon considéré.

Lorsque le sol est agité avec une solution de $CaCl_2$ 0,01 M

$$K = \frac{|SB(OH)_3^{-1/2}|_o |H^+|_o^{1/2}}{|SH_{1/2}|_o |B(OH)_3|_o}$$

On mesure une concentration de bore en solution B_o et :

$$|B(OH)_3|_o = k B_o$$

$$C^o_T = |SB(OH)_3^{-1/2}|_o + k B_o$$

$$S^o_T = |SH_{1/2}|_o + |SB(OH)_3^{-1/2}|_o \text{ si } |SH(OH)_3^{-1/2}|_o \ll |SH_{1/2}|_o$$

$$\text{alors } |SH_{1/2}|_o \approx S^o_T = \alpha(1 - k) |Carb|$$

Lorsque le même sol est agité avec une solution de $CaCl_2$ 0,01 M contenant de l'acide borique à la concentration C_o

$$K = \frac{|SB(OH)_3^{-1/2}|_1 |H^+|_1^{1/2}}{|SH_{1/2}|_1 |B(OH)_3|_1}$$

on mesure une concentration de bore en solution B_1 et :

$$|B(OH)_3|_1 = k B_1$$

$$C^1_T = |SB(OH)_3^{-1/2}|_1 + k B_1 = C^o_T + k C_o$$

$$S^1_T = |SH_{1/2}|_1 + |SB(OH)_3^{-1/2}|_1 \text{ si } |SB(OH)_3^{-1/2}|_1 \ll |SH_{1/2}|_1$$

$$|SH_{1/2}|_1 \approx S^1_T = S^o_T = \alpha(1 - k) |Carb|$$

La résolution de ce système d'équations conduit à :

$$k C_o = C^1_T - C^o_T = k (B_1 - B_o) + |SB(OH)_3^{-1/2}|_1 - |SB(OH)_3^{-1/2}|_o$$

En supposant les variations de pH négligeables entre les deux essais

$$|H^+|_1 = |H^+|_o = |H^+| \text{ et comme}$$

$$|SB(OH)_3^{1/2}|_i = K \alpha (1 - k) |Carb| \times k |B|_i / |H^+|^{1/2} \quad (i = 0 \text{ ou } 1)$$

$$k (C_o + B_o - B_1) = k (B_1 - B_o) \times (1 - k) \times \alpha \times |Carb|$$

$$\text{et } F = \log \frac{(B_1 - B_o)}{(C_o + B_o + B_1)} = \text{Constante} - \frac{1}{2} (\text{pH} + 2 \log |Carb|)$$

ce que confirme la valeur K^1_1 trouvée précédemment.

ANNEXE 2

L'existence d'une partie linéaire dans la figure 3 laisse supposer l'intervention de plusieurs mécanismes dans la désorption du bore. Si nous considérons ces parties linéaires, les pentes des droites sont à la fois liées au pH et au taux de matière organique. Cette phase de la désorption s'effectuant à une vitesse d'ordre nul peut s'expliquer :

- par un phénomène purement physique de diffusion lié aux conditions de l'expérience
- par une solubilisation de la matière organique et du bore lié à ce constituant, (ce passage en solution modifiant le processus de désorption mais également la fixation après refroidissement).

L'intervention de plusieurs mécanismes de désorption peut également être mise en évidence lorsqu'on représente les quantités de bore désorbé en fonction de l'inverse du temps (figure 10). Nous obtenons une série de fonctions linéaires, les pentes des droites observées (valeurs absolues) sont proportionnelles aux valeurs de concentration (A_0) correspondant à l'intersection de ces droites et de l'axe des ordonnées, ce que représente la figure 11.

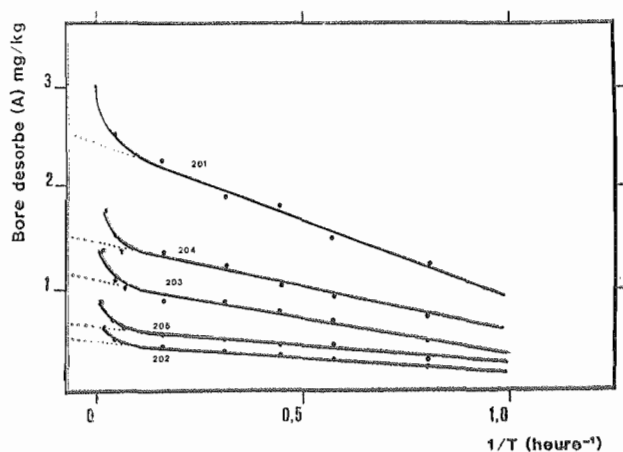


Figure 10 : Quantité de bore désorbée (A) en fonction de l'inverse du temps.

Quantity of boron desorbed (A) at 75° C vs time⁻¹.

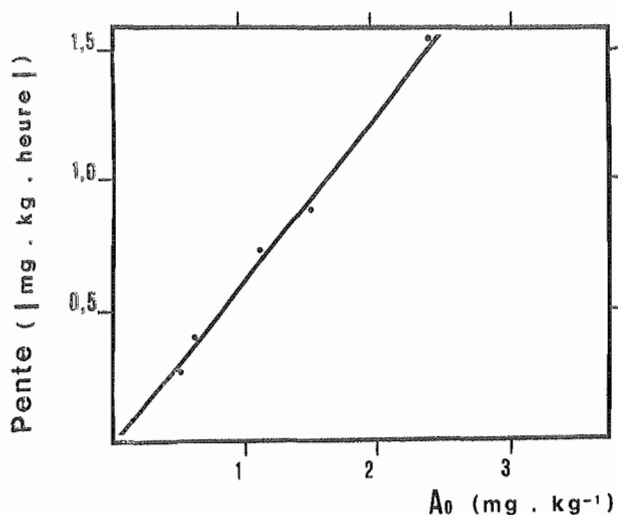


Figure 11 : Pente des droites de la figure 10 (en valeur absolue) en fonction de leur intersection avec l'axe des ordonnées (A_0).

Slopes of the straight lines of figure 10 (absolute values) vs their intersections with y axis (A_0).

Dans les conditions de l'expérience, nous avons obtenu une relation relativement simple entre la quantité de bore désorbé (A) et le temps t.

En effet $(A_0 - A) = \frac{k'A_0}{t}$ pour 1 heure < t < 20 heures.

En dérivant, nous obtenons $-\frac{dA}{dt} = \frac{(A_0 - A)^2}{k'A_0}$

A noter que A_0 est également lié au pH et au taux de matière organique du sol et par conséquent au rapport $B_1/Co + B_0$ précédemment cité.

ANNEXE 3 : PROTOCOLES DES METHODES D'EXTRACTION

A) EXTRACTION DU BORE PAR EBULLITION

1. Matériel spécifique

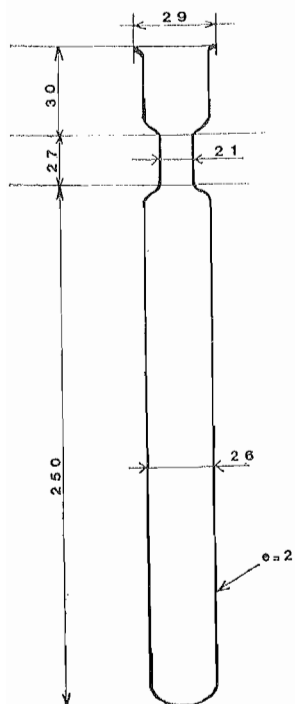
- ballons en quartz de 250 ml munis d'un rodage et surmontés d'un réfrigérant droit en quartz de 30 cm avec rodage ;
- chauffe-ballons adaptés ;
- bain thermostaté à $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$;
- Agitateur magnétique étanche fonctionnant sous immersion.

2. Réactif d'extraction : CaCl_2 0,01 M

3. Mode opératoire

- Peser 25 g d'échantillon (terre fine broyée et tamisée à 2 mm) ;
- Ajouter 50 ml de la solution d'extraction ;
- Porter à ébullition sous réfrigérant à reflux ;
- A partir de la première goutte de condensation, maintenir l'ébullition 5 mn ;
- Sortir les ballons des blocs chauffants, laisser refroidir 5 mn au réfrigérant maintenu sur le ballon ;
- Introduire un barreau aimanté dans le ballon, placer ce dernier dans le bain thermostaté, refroidir en agitant la suspension pendant 15 mn ;
- Filtrer la suspension (filtres plissés SCHLEICHER et SCHULL, réf. 512 1/2) ;
- Les dosages sont réalisés sur les filtrats ainsi obtenus.

B) EXTRACTION DU BORE PAR EBULLITION EN TUBES DE QUARTZ (BEPE/GS)



1. Matériel spécifique

- Bloc chauffant muni d'alvéoles de profondeur 5 cm. Ce matériel est utilisé entre autres pour la détermination du carbone organique dans la norme française $\times 31109$. Sa température est régulée à 135°C .
- Tubes en quartz de dimensions appropriées aux alvéoles du bloc de chauffage. La hauteur des tubes doit être telle que la condensation des vapeurs soit assurée. La figure 12 donne un exemple de modèle possible.
- Système d'agitation adapté aux tubes.

2. Réactif d'extraction : CaCl_2 0,01 M

3. Mode opératoire

- Peser 10 g d'échantillon (terre fine broyée et tamisée à 2 mm) ;
- Ajouter 20 ml de la solution d'extraction ;
- Assurer une bonne homogénéisation de la suspension au moyen d'un agitateur vibreur par exemple ;
- Placer les tubes dans le bloc chauffant à 135°C pendant 15 mn ;
- Au bout de ce temps, refroidir les tubes à température ambiante (5 mn suffisent lorsqu'on utilise un bain d'eau) ;
- Boucher les tubes, les agiter pendant 15 mn ;
- Filtrer la suspension. Les dosages sont réalisés sur le filtrat ainsi obtenu. (filtres SCHLEICHER et SCHULL, réf. 512 1/2).

Figure 12 : Tube quartz utilisé pour l'extraction du bore par ébullition (BEPE/GS).

Quartz tube used for hot « water » soluble boron soil test.

C) EXTRACTION DU BORE PAR UNE SOLUTION DE MANNITOL (BEPM)

1. Matériel spécifique

— Sachets en polyéthylène semi-rigide de dimension 200 mm × 80 mm.

2. Solution d'extraction : Solution de mannitol 0,05 M en présence de CaCl_2 0,01 M

3. Mode opératoire

— Peser 25 g de sol, (terre fine broyée et tamisée à 2 mm) faire passer dans le sachet de polyéthylène ;

— Ajouter 50 ml de solution d'extraction, souder le sachet ;

— Agiter pendant 2 heures ;

— Filtrer la suspension, les dosages sont réalisés sur le filtrat ainsi obtenu (filtres plissés SCHLEICHER et SCHULL, réf. 512 1/2).

D) EXTRACTION DU BORE PAR CHAUFFAGE A L'ETUVE (BEPC)

1. Matériel spécifique

— Tubes en polypropylène de 15 ml fermant hermétiquement (des bouchons à visser sont souhaitables) ;

— Portoirs adaptés permettant la manipulation de grandes quantités de tubes ;

— Etuve ventilée réglée à 75°C.

2. Réactif d'extraction : CaCl_2 0,01 M

3. Mode opératoire

— Peser 5 g de sol (terre fine broyée et tamisée à 2mm) faire passer la prise d'essai dans un tube ;

— Ajouter 10 ml de solution d'extraction, homogénéiser ;

— Les tubes bouchés sont placés dans l'étuve pendant 6 heures. Dans les conditions des essais, ils ont été agités une fois toutes les heures ;

— Au bout de 6 h, les tubes sont refroidis à la température ambiante puis agités pendant 30 mn ;

— Après centrifugation le surnageant est utilisé pour les dosages. Dans certains cas, il s'avère nécessaire de filtrer (filtres plissés SCHLEICHER et SCHULL, réf. 512 1/2).