

Caractérisation d'un sol viticole : réactivités acide-base et structurales des fractions granulométriques du sol



Mémoire de recherche, version du 11 mai 2010

réalisé par :

Valentin Wendling

de janvier à mai 2010 sous la direction de :

Lorenzo Spadini

et

Aline Navel

LTHE Grenoble, équipe TransPore

Module TUE 414 « Mémoire de recherche ou stage professionnel » - année 2009-2010

Master 1^{ère} année, Sciences de la Terre de l'Univers et de l'Environnement

Université J. Fourier, Grenoble, France

Résumé

Les propriétés fongicides du cuivre sont connues depuis plus d'un siècle, à ce titre le cuivre est utilisé pour lutter contre les maladies fongiques de la vigne. Son utilisation répétée, et sa tendance à l'accumulation dans les sols, conduisent à des contaminations problématiques atteignant 1500 µg/g. La rétention du cuivre dépend des propriétés acide-base des phases minérales et organiques du sol. Celles-ci sont distribuées différemment dans les fractions granulométriques du sol. Cinq fractions granulométriques (> 250 µm, 250 à 63 µm, 63 à 20 µm, 20 à 2 µm et < 2 µm) du sol viticole de Mâcon, amendé ou non en matière organique, ont été étudiées en détail par titrimétrie acide-base. Les fractions limoneuses sont très peu réactives, alors que les fractions plus fines (< 20 µm) et plus grossières (> 63 µm) ont des réactivités beaucoup plus importantes. On a comparé cette réactivité avec la composition de chaque fraction. On montre ainsi que ces fractions granulométriques ont une réactivité très différenciée qui semble liée à la fois à la teneur en carbone et en argile. Toutefois l'apport de matière organique dans le sol amendé influe peu sur la capacité du sol à échanger des protons.

Abstract

Copper is used since more than hundred years as an efficient fungicide, its repetitive use associated to its tendency to accumulate on site in soils leads to problematic contamination levels. In some soils copper concentrations as high as 1500 µg/g were observed. Copper retention depends on the acid-base properties of the soil mineral and organic phases. These reactive phases are differently distributed in the soil granulometric fractions. Five fractions (> 250 µm, 250 à 63 µm, 63 à 20 µm, 20 à 2 µm et < 2 µm) of the Mâcon vineyard soil in Bourgogne, France, amended or not with organic matter were investigated in detail with titrimétrie in terms of acid-base reactivity. It turns out that the fractions vary strongly in terms of reactivity; the silty fractions are the least reactive ones, whereas the finest and the highest fractions have highest reactivities. We show that the strongly differentiated reactivities relate simultaneously to both, the carbon and the clay contents. The organic matter input in the amended soil in form of conifer compost increases only insignificantly the soil reactivity.

Table des matières

Résumé.....	2
Abstract.....	2
Introduction.....	4
Matériel et méthodes.....	5
Échantillons analysés.....	5
Fractionnement physique non destructurant.....	5
Granulométrie laser.....	6
Titrages protométriques.....	7
Protocole standard.....	7
Titrages particuliers.....	8
Mesures de l'humidité.....	9
Analyses diffractométriques des phases minérales.....	9
Préparation des échantillons.....	9
Préparation des lames pour l'analyse.....	10
Microscope optique.....	10
Séparation sur gradient de densité.....	10
Traitements des données.....	11
Détermination des quantités de protons échangés lors du titrage.....	11
Calibration de l'électrode pH.....	11
Calcul des courbes de libération de protons (Hs).....	11
Modélisation des équilibres chimiques avec GRFit.....	12
Traitement numérique des courbes de titrage.....	13
Estimation des incertitudes de mesure.....	13
Résultats et discussion.....	14
Distribution des fractions granulométriques.....	14
Séparation sur gradient de densité.....	15
Titrages potentiométriques.....	16
Traitements des courbes.....	19
Minéralogie.....	21
Réactivité comparée des fractions.....	22
Conclusion.....	24
Remerciements.....	25
Références.....	25

Introduction

Le cuivre est l'agent actif de la bouillie bordelaise, fongicide utilisé contre le mildiou de façon intensive en viticulture depuis plus de cent ans (Bensonard, 2001). Le cuivre est peu soluble à forte concentration et s'accumule dans les sols viticoles. Il atteint aujourd'hui des concentrations pouvant aller jusqu'à des valeurs de $1\ 500\ \text{mg.kg}^{-1}$ (Marcelpoix, 2007, Bensonard, 2001) alors que les normes d'épandage de boues sont de $100\ \text{mg.kg}^{-1}$ (NF U 44-041, Afnor, 1999) et que le fond géochimique se situe globalement entre 20 et $60\ \text{mg.kg}^{-1}$ (Brun, 1998).

Dans ce contexte, le LTHE participe à l'étude de l'effet du cuivre sur les matières organiques d'un sol viticole dans le cadre d'un projet du CNRS (EC2CO-CNRS MOBiPo-Cu). Les principaux objectifs de ce projet sont d'étudier d'une part l'influence de l'apport d'amendement organique sur l'impact du cuivre et d'autre part les interdépendances qui se développent entre le cuivre, la matière organique, les phases minérales et fluides du sol, ainsi que la microflore (populations bactériennes et fongiques). On a étudié à cet effet le sol d'une parcelle expérimentale (située à Mâcon, France) qui a reçu durant vingt ans différents types d'amendements de matières organiques sur des zones bien définies (Navel, 2008).

Dans le cadre de ce projet, il faut déterminer l'affinité du cuivre pour la phase solide. Cette affinité dépend de la nature des sites d'adsorption et de leur l'état de protonation. Le titrage acide-base permet de quantifier la densité des sites et d'en distinguer différentes familles à l'aide de leurs pK (Guiné, 2006). La réactivité totale acide-base du sol de cette parcelle a été étudiée par Jingjing (2008). Le projet actuel est d'affiner cette étude par l'analyse de la réactivité issue de chacune des fractions granulométriques. On sait en effet que ces fractions sont différentes quant à la structure et qu'elles sont spécifiques au niveau des habitats microbiens et de la composition minéralogique et chimique (Lejon , 2007, Bensonard , 2001, Navel, 2008, Navel, 2009).

Dans cette étude, un sol ayant reçu un amendement organique est comparé au même sol non amendé. Les échantillons de sol ont été fractionnés afin de le diviser en 5 fractions granulométriques : $> 250\ \mu\text{m}$, $250\ \text{à}\ 63\ \mu\text{m}$, $63\ \text{à}\ 20\ \mu\text{m}$, $20\ \text{à}\ 2\ \mu\text{m}$ et $< 2\ \mu\text{m}$. Pour comprendre le rôle de ces fractions, elles ont toutes été titrées. Les réactivités acide-base de toutes ces fractions ont été comparées et mises en relation avec des informations sur les constituants des fractions, tels que le carbone organique, la minéralogie ou le type de particules.

Dans une première partie, on présente ici les méthodes utilisées pour la séparation, la titration et la caractérisation des propriétés des fractions granulométrique. On aborde ensuite le

traitement des données. Puis on compare ces résultats avec les connaissances actuelles. On conclut finalement que les différentes fractions granulométriques ont des réactivités très différenciées alors que l'apport de matière organique sous forme de compost de conifère n'influe que très peu sur la capacité du sol à échanger des protons.

Matériel et méthodes

Échantillons analysés

Pour réaliser cette étude, nous avons accès à des échantillons de sol limono-argileux provenant du site viticole de Clessé près de Mâcon en Bourgogne (Lejon, 2008, Navel, 2008, Marcelpoix, 2007). Cette parcelle expérimentale a été divisée en sous-parcelles dont chacune a reçu un type d'amendement organique différent durant plus de dix ans (de 1991 à 2003), pendant lesquels on a suivi les caractéristiques biogéochimiques. Dans un premier temps, il s'agissait d'étudier l'effet sur le goût du vin des amendements organiques qui étaient cultivés (fétuque, trèfle, enherbement naturel) ou apportés (compost de conifères, paille, écorces de conifère). Les parcelles amendées ont été comparées à une parcelle non amendée (maïs désherbée). Ce site est donc idéal pour étudier les changements chimiques et biologiques du sol dus à ces apports (Sébastien, 2007).

Deux de ces sols ont été comparés pour une étude approfondie : le sol **Non Amendé** en matière organique (noté NA) qui sert de témoin et un sol régulièrement amendé en **Compost de Conifère** (noté CC). On étudie ici ces deux sols qui ont été prélevés en 2008 (Navel, 2008).

Les sols prélevés ont été séchés à l'air, homogénéisés, puis tamisés à 4 mm. Ces sols ont ensuite été stockés dans des lysimètres et entreposés dans une chambre d'incubation à l'obscurité, à 20 °C et à une humidité contrôlée variant entre 50 et 80 % de la capacité au champ (au deuxième étage du bâtiment CERMO, LTHE de Grenoble). Les échantillons analysés ont été prélevés de ces lysimètres.

Fractionnement physique non destructurant

L'objectif du fractionnement physique non destructurant est de séparer les grains du sol de façon non-destructive afin de préserver au mieux les agrégats existants dans le milieu naturel. Il

s'agit donc d'un fractionnement doux, réalisé sans dessiccation des échantillons. Nous souhaitons séparer le sol en 5 fractions granulométriques : > 250 , 250 à 63 , 63 à 20 , 20 à 2 , et < 2 μm . A cet effet, on commence par séparer les fractions fines ($< 20\mu\text{m}$). Après une heure d'agitation à 250 rotations par minute, on sépare les particules par sédimentation en utilisant la loi de Stokes. Cette loi permet de calculer le temps que mettra une particule d'un diamètre défini à sédimenter dans la colonne d'eau, en supposant que les particules sont sphériques et qu'elles ont une masse volumique constante. On calcule le temps de sédimentation des particules de taille supérieure à 20 μm et de densité $2,5$ situées au sommet de la colonne de liquide. Une fois ce temps écoulé, on prélève à l'aide d'une pompe à vide le surnageant qui contient uniquement des particules de diamètre < 20 μm . Cette étape est réalisée à trois reprises, afin d'éliminer un maximum de particules fines du sédiment. Celui-ci est ensuite tamisé (à l'aide de tamis normalisés) afin d'obtenir les fractions granulométriques les plus grossières : > 250 μm , et $250-63$ μm .

La fraction 63 à 20 μm est isolée par la combinaison du tamisage des particules < 63 μm et d'une étape de sédimentation des particules > 20 μm . Le surnageant est joint à celui qui a été séparé avant l'étape de tamisage. Cette suspension (contenant des particules de taille < 20 μm) est sédimentée une dernière fois afin d'isoler la fraction 20 à 2 de la fraction $< 2\mu\text{m}$. Ces deux dernières sédimentations n'ont pas été répétées pour qu'on puisse réaliser le fractionnement sur deux jours. Il en résulte que les limites entre les trois fractions fines sont moins nettes.

Les fractions isolées sont finalement concentrées par centrifugation à $7\ 690$ g pendant 30 minutes dans des tubes Falcon 50 ml et conservées sous cette forme au réfrigérateur.

Granulométrie laser

La qualité des fractionnements granulométriques a été vérifiée par granulométrie laser. L'appareil utilisé est un Mastersizer Hydro 2000 g (Malvern). L'échantillon mis en suspension est introduit en continu dans l'appareil jusqu'à ce qu'on atteigne le coefficient d'obstruction optimal du rayon laser. Les mesures sont obtenues par une diffraction du faisceau laser par les particules. Des capteurs situés tout autour du banc optique recueillent le signal modifié. Les théories de Fraunhofer et de Mie permettent de remonter du signal de diffusion de la lumière à la taille des particules et donc à la distribution granulométrique de l'échantillon.

Titrages protométriques

Protocole standard

Les titrages ont été réalisés à l'aide d'un titreur automatique Metrohm Titrino 716 piloté par ordinateur par le logiciel Tiamo (Metrohm). Le pH du réacteur est suivi à l'aide d'une électrode pH combinée (Metrohm, Aquatrode 6 02531 100). L'échantillon est maintenu en suspension dans le réacteur par agitation magnétique (voir Figure 1).

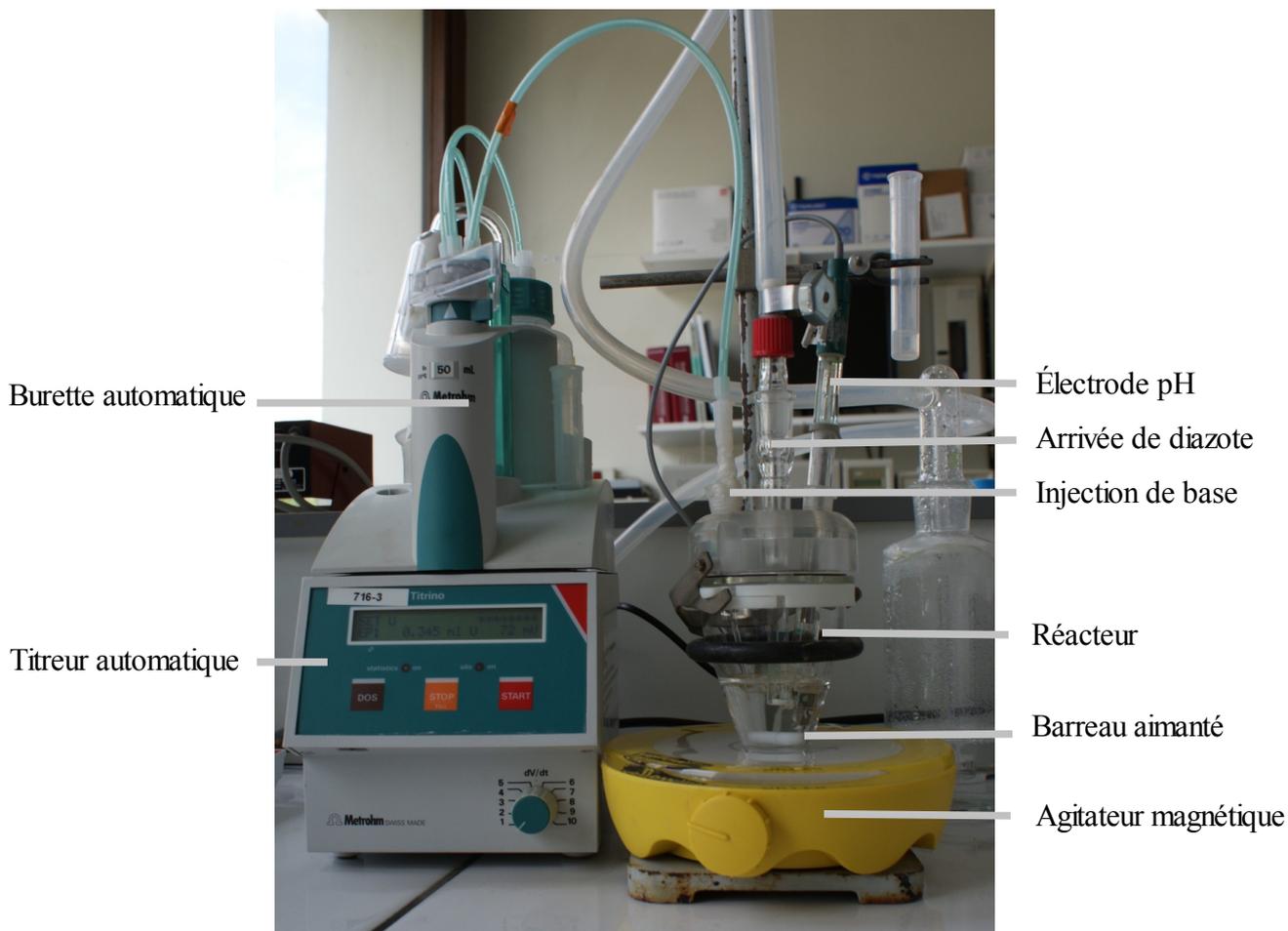


Figure 1 : Appareil de titrage avec la burette et le pH-mètre Metrhom Titrino intégré, connecté au PC ainsi que le réacteur, avec les tuyaux d'arrivée de base, de diazote, et l'électrode pH placée sur un agitateur magnétique.

Environ 1 g d'échantillon humide pesé précisément est introduit dans 30 ml d'une solution d'acide nitrique à 5 mM. Durant le titrage, une solution basique de NaOH à 10 mM est ajoutée dans le réacteur par pas de 0,250 ml. Entre chaque ajout de base, on attend que la variation du potentiel de l'électrode soit inférieure à 0,5 mV/min. On considère avoir atteint un état d'équilibre chimique avec cette faible dérive du signal. Dans ces conditions, on a réalisé 28 titrages d'environ 8 h chacun.

Pour éviter les effets de variation de la force ionique lors des titrages, la force ionique (I) de toutes les solutions utilisées est fixée à 0,1 M en ajoutant du nitrate de sodium (NaNO₃). Les variations de la force ionique due à l'apparition de H⁺ et OH⁻ sont alors négligeables par rapport à la force ionique de la solution. Les variations maximales des ions qui constituent le fond ionique sont de [Na⁺] = 0,1 ± 0,01, [NO₃⁻] = 0,100.

On réalise avant chaque titrage une calibration de l'électrode pH. Cette calibration est faite avec les solutions utilisées pour le titrage, sur au moins 6 points de mesure. Elle dure 20 minutes (préparation non comprise) et met en jeu des solutions de pH connu, ce qui permet d'accéder aux paramètres de Nernst k et au potentiel standard E°.

Lors du titrage, un bullage de gaz inerte (diazote) permet d'éviter la dissolution du CO₂ de l'air et sa déprotonation consécutive sous forme de carbonate. Le système de dégazage n'était pas disponible lorsqu'on a réalisé les premières mesures.

La température de la pièce, stabilisée par climatisation, était de 22±3 °C. La variation était de ± 1°C sur la durée d'un titrage, calibration comprise. La calibration préalable de l'électrode permettait d'éviter l'effet de température au-delà de ± 1°C.

Titrages particuliers

Pour tester la réversibilité de la méthode, ou la réactivité spécifique à des phases du sol, on a réalisé des titrages ponctuels dans des conditions différentes.

1) *Titrage aller-retour* - Après avoir atteint le pH 10 par le protocole décrit précédemment, on réalise un titrage retour en titrant avec de l'acide HNO₃ à 10 mM (essai sur sol CC, fraction 63 à 20µm).

2) *Titrage au départ du pH d'équilibre du sol* - On a réalisé un titrage partiel commençant à pH 7,5 et se terminant à pH 11 (essai sur sol CC, fraction > 250 µm uniquement).

3) *Titration de sous-fraction*

a) La centrifugation effectuée après le fractionnement des sols provoque la formation d'un dépôt gris sombre surnageant au dessus d'une matrice ocre plus clair. Cet effet est très prononcé pour les fractions 63 à 20 µm. Cette fraction foncée a été prélevée sur le sol NA, fraction 63 à 20 µm, et titrée selon le protocole standard.

b) Deux échantillons (sols NA, fractions 63 à 20µm et > 250 µm) ont été titrés après

élimination de la matière organique par attaque au peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), selon le protocole décrit plus bas.

Mesures de l'humidité

Avant chaque titrage, le tube qui contient l'échantillon est soigneusement homogénéisé avant de prélever trois échantillons. Un échantillon de ~1 g est pesé pour être titré. Deux échantillons d'environ 0,5 g sont prélevés et séchés à l'étuve à 105 °C durant 24 heures au moins, afin de déterminer l'humidité de l'échantillon. Ainsi on peut calculer la masse de sol sec introduit dans le réacteur.

Analyses diffractométriques des phases minérales

Les analyses ont été effectuées en collaboration avec Bruno Lanson, LGIT, OSUG.

Préparation des échantillons

On a ajouté 15 ml d'eau oxygénée (H₂O₂) à 30% (Fluka 30% H₂O₂, p.a.) à un échantillon d'environ 1,5 g mis en suspension dans 15 ml d'eau. La température est maintenue à 55°C, et du H₂O₂ est ajouté périodiquement (tous les 3 heures environ) pour maintenir le volume total de liquide entre 15 et 30 ml, malgré l'évaporation et la consommation des liquides. Les échantillons sont ainsi attaqués durant 24 heures. L'ébullition est alors beaucoup moins intense qu'au départ mais n'est pas totalement terminée, ce qui montre qu'il reste encore des débris de MO. On laisse alors s'évaporer le liquide jusqu'à ce qu'il n'en reste plus qu'environ 10 ml. Le cas échéant, on élimine manuellement à l'aide d'une spatule les Matières Organiques Particulaires (MOP) visibles à l'œil nu (MOP > 100 µm) résiduelles. Chaque échantillon est alors dilué à l'eau et divisé en deux échantillons. Ceux-ci sont centrifugés dans des tubes Falcons, à 7 690 g pendant 30 min. Le premier échantillon sert à déterminer la minéralogie globale. Il est broyé à 2 µm avec un broyeur à cylindre d'agate. Il est ensuite concentré par centrifugation (7 690 g pendant 30 min), puis remis en suspension dans un petit volume d'eau (environ 2 ml), congelé et enfin lyophilisé. Le second échantillon sert à l'analyse détaillée des argiles. Il est sédimenté dans des éprouvettes de 50 ml afin d'isoler les argiles (particules < 2 µm, dans nos échantillons, les argiles granulométriques sont très concentrées en argiles minéralogiques), le temps de sédimentation est calculé à l'aide de la loi de Stokes. Le surnageant qui ne contient plus que des argiles est aspiré à l'aide d'une seringue et concentré par centrifugation durant 30 min à 7 690 g.

Préparation des lames pour l'analyse

Les échantillons lyophilisés qui servent à déterminer la minéralogie globale sont analysés tels quels. Les échantillons d'argile sont remis en suspension dans environ 4 ml d'eau. Cette suspension est ensuite déposée sur une lame de verre placée sur une plaque chauffante pour sédimenter et sécher les argiles. Cette préparation sert à orienter préférentiellement les argiles à l'horizontale, afin de renforcer le signal diffracté pour les plans basaux. Les lames sont ensuite analysées aux rayons X.

Microscope optique

On a observé des lames minces de sol en transmission au microscope optique (AxioScop 2 MOT, Carl Zeiss Vision GmbH, Allemagne). Ces lames ont été préparées en déposant des gouttelettes d'échantillon de sols mis en suspension sur une lame de verre, ensuite recouverte d'une lamelle. L'observation portait sur l'arrangement, la transparence et la couleur des phases minérales et organiques qui constituent les grains de chaque fraction.

Séparation sur gradient de densité

Les analyses préalables au microRaman réalisées dans le cadre d'un stage parallèle (Tymen, 2010) ont conclu à la présence de particules de charbon de bois dans ce sol (E. Quirico, UJF Grenoble, communication personnelle). On a réalisé un essai de séparation par centrifugation sur gradient de densité dans l'espoir d'isoler cette fraction organique particulière. La densité du charbon de bois est très variable (entre 0,5 et 1,8), ce qui nous a incité à préparer des solutions de densité variables. On a préparé des solutions de densité 1,1, 1,3 et 1,5 par mise en solution de poudre de « Nycodenz » (gel organique, produit par Abcys SA, Paris) avec des quantités d'eau variables (Maron, 2006).

Traitements des données

Détermination des quantités de protons échangés lors du titrage

Calibration de l'électrode pH

Le potentiel E de l'électrode combinée suit la loi de Nernst $E = E^\circ + k \cdot \text{pH}$. Il est donc lié linéairement au pH. Les titrages de calibration produisent des jeux de données E et pH, les paramètres E° et k sont calculés par régression linéaire de ces données.

Lors des titrages, on détermine le pH du réacteur en appliquant ces mêmes paramètres aux valeurs du potentiel E mesurées par l'électrode.

Calcul des courbes de libération de protons (Hs)

[Hs] désigne les protons libérés en solution par l'échantillon. Cette quantité s'ajoute à celle introduite par les acides et les bases $[A_{introduit}]$. La quantité d'acide dans le réacteur $[A_{libre}]$ correspond à la somme des deux termes précédents. Hs est donc calculé par différence entre $[A_{libre}]$ et $[A_{introduit}]$. La valeur de $[A_{libre}]$ est déterminée à partir de l'électrode pH.

$$Hs = A_{libre} - A_{introduit}$$

Chaque quantité d'acide A est égale à des quantités d'ions H^+ et OH^- puisque chaque OH^- détruit un H^+ et représente donc un « H^+ négatif ». Ainsi $A_{libre} = H_{libre}^+ + OH_{libre}^-$, de même $A_{introduit} = H_{introduit}^+ + OH_{introduit}^-$, OH_{libre}^- est calculé à partir de l'équation d'autoprotolyse de l'eau. L'équation précédente devient donc (A. Mathynia 2009) :

$$[Hs] = [H_{libre}^+] - \frac{K_w^*}{[H_{libre}^+]} - [H_{introduit}^+] + [OH_{introduit}^-]$$

- $[Hs]$ est la concentration de protons libérés par l'échantillon,
- K_{eau}^* la constante d'autoprotolyse de l'eau à I=0.1M ($K_{eau}^* = 10^{-13,7}$),
- $[H_{introduit}^+]$ la concentration d'acide fort introduit dans le réacteur,
- $[OH_{introduit}^-]$ la concentration de base forte introduit dans le réacteur.

Chaque valeur doit être corrigée des facteurs de dilution.

On obtient expérimentalement des courbes $Hs = f(\text{pH})$ qui augmentent entre les pH faibles

de départ et les pH élevés en fin de titrage. Cette différence de H_s correspond aux protons libérés par le solide lorsque la concentration en protons du milieu diminue. Une courbe H_s horizontale correspond à l'absence de déprotonation, c'est-à-dire à une réactivité nulle. Inversement, une pente H_s élevée correspond à un fort échange de protons, c'est-à-dire à une réactivité élevée. On obtient une première estimation de la réactivité en soustrayant les deux valeurs H_s enregistrées entre pH 4 et 10. Cette quantité correspond ainsi à la différence de la quantité de protons libérée par l'échantillon entre pH 10 et pH 4.

$$R_{4-10} = H_s(pH = 10) - H_s(pH = 4)$$

Modélisation des équilibres chimiques avec GRFit

Le programme GRFit permet de calculer la distribution des espèces chimiques (la spéciation) pour un modèle chimique et un certain jeu de données expérimentales. On entre les différentes composantes de notre système chimique et la concentration libre de H^+ ainsi que la matrice des coefficients stochiométriques qui définissent les réactions et les constantes d'équilibres associées. Le code permet de déterminer par calcul itératif la spéciation du système. Il permet également d'ajuster les concentrations et les pK de chaque composante de sorte à ajuster le modèle au jeu de valeurs expérimentales H_s .

Nous avons utilisé un modèle à quatre composantes : les acides libres ainsi que trois sites réactifs qui représentent les sites réactifs de nos échantillons de sol.

- Les acides libres peuvent prendre deux formes : l'espèce H^+ et l'espèce OH^- .

- Chaque site peut prendre deux formes : $R-H$ et R^- qui correspondent à ces formes protonées et déprotonées. Nous avons défini les pK des trois sites vers 5, 7, et 9 ; Les pK proches de 5 sont censés représenter majoritairement des groupements carboxyles, ceux proches de 9 des phénols. Les pK autour de 7 sont introduits pour traduire la linéarité de nos courbes, qui peut être due à la réactivité des phases minérales, ou à une très grande variabilité des pK des groupements organiques. Cette linéarité doit être accentuée par des effets électrostatiques. On a réalisé de nombreux essais d'ajustement. Les courbes présentées dans ce rapport sont obtenues en laissant le logiciel ajuster les concentrations totales des différents sites ainsi que leurs pK afin d'ajuster le modèle aux courbes expérimentales.

Traitement numérique des courbes de titrage

Ces traitements ont été réalisés à l'aide des codes Matlab et Octave

Les courbes Hs de toutes les fractions ont été déterminées au moins deux fois. Des courbes moyennes ont été calculées, d'une part pour connaître une réactivité R_{4-10} représentative de l'échantillon et d'autre part afin d'être modélisées dans GRFit. Cela pose le problème de la discrétisation différente des courbes de titrage. Nous avons donc rééchantillonné numériquement les courbes pour moyenner les valeurs de Hs.

On a appliqué divers traitements pour comparer facilement les courbes. Dans un premier temps des traitements très simples, comme diviser chaque courbe par la R_{4-10} , ce qui permet d'avoir la même pente moyenne pour toutes les courbes, et de visualiser des variations de courbure. Comme ces variations sont très petites sur les titrages réalisés, ces courbes étaient peu lisibles. Nous avons calculé l'écart à une tendance linéaire de la courbe, afin de faire ressortir les non-linéarités. Dans un premier temps, cette tendance a été définie comme la droite passant par les points images des pH 4 et pH 10 de la courbe de titrage. Pour mieux tenir compte des incertitudes aux pH extrêmes, on a ensuite calculé la droite de tendance par une régression linéaire des valeurs expérimentales associée à une fonction de poids. Le poids modélise la vraisemblance de nos résultats, c'est-à-dire l'inverse de l'incertitude associée à nos mesures. La fonction d'incertitude choisie a la forme $A + 10^{B|7-pH|}$ (voir le paragraphe « Estimation des incertitudes »). Les coefficients A et B ont été ajustés afin d'avoir une courbe de poids vraisemblable. Ils ont été fixés à $A = 0,01$ et $B = 0,0017241$.

Estimation des incertitudes de mesure

Aucune mesure ne représente exactement la « vraie » valeur d'un paramètre, chaque résultat numérique est entaché d'une incertitude. Il existe deux méthodes pour estimer l'incertitude associée à un résultat numérique : soit on mesure les incertitudes de chaque paramètre lié au calcul de ce résultat et on propage mathématiquement l'incertitude, soit on réalise plusieurs expériences et on compare les valeurs obtenues.

Dans le cas des valeurs de Hs, il est très difficile d'estimer l'incertitude liée à chaque paramètre, on a donc choisi la deuxième méthode et toutes les courbes de titrage ont été au moins dupliquées.

Il nous faut toutefois comprendre théoriquement les incertitudes pour comprendre les

tendances observées. $[Hs]$ est calculé par la formule,

$$Hs = A_{libre} - A_{introduit}$$

Pour des pH proches de 7, A_{libre} est négligeable par rapport aux autres termes. L'ordre de grandeur de Hs est donc le même que celui de $A_{introduit}$. Si l'incertitude sur les paramètres est de l'ordre de 1 %, celle sur Hs sera aussi de l'ordre de 1 %. Lorsqu'on s'éloigne de ce pH, les quantités d'ions H^+_{libre} ou OH^-_{libre} augmentent d'un ordre de grandeur par unité de pH. Pour des pH extrêmes, A_{libre} devient grand et égale $A_{introduit}$, Hs est alors petit par rapport à ces termes. Une faible erreur de A_{libre} ou $A_{introduit}$ entraîne donc une erreur beaucoup plus importante de Hs . Par exemple pour un pH de 3, $H^+_{libre} \approx 10^{-3} M$, si $Hs \approx 10^{-5} M$, alors $A_{introduit} \approx 10^{-3}$, une erreur de 1 % de $A_{introduit}$ ou A_{libre} se répercute sur Hs par une erreur de 100 %.

En conclusion, l'incertitude sur nos mesures est faible quand le pH est proche de 7 et elle augmente exponentiellement lorsqu'on se rapproche des pH extrêmes. Ainsi on a choisi de modéliser l'incertitude par une fonction de la forme suivante : $A + 10^{(B*(7-pH))}$. Le paramètre B modélise l'incertitude discutée liée au pH. Le paramètre A modélise les incertitudes non liées au pH (et non détaillées ici) qui sont liées à l'hétérogénéité de l'échantillon, au décalage sur le pH, etc.

Résultats et discussion

Distribution des fractions granulométriques

Environ 130 g de sol NA et de sol CC ont été fractionnés. Le tableau 1 présente les quantités de matériel obtenu pour chaque fraction granulométrique.

Fraction granulométrique	> 250 μm	250 à 63 μm	63 à 20 μm	20 à 2 μm	< 2 μm
masse d'échantillon	9 g	15 g	47 g	43 g	16 g
Proportion	7%	12%	36%	33%	12%

Tableau 1, masse obtenue pour chaque fraction granulométrique par fractionnement de 130 g de sol. Les quantités sont semblables pour les sols NA et CC

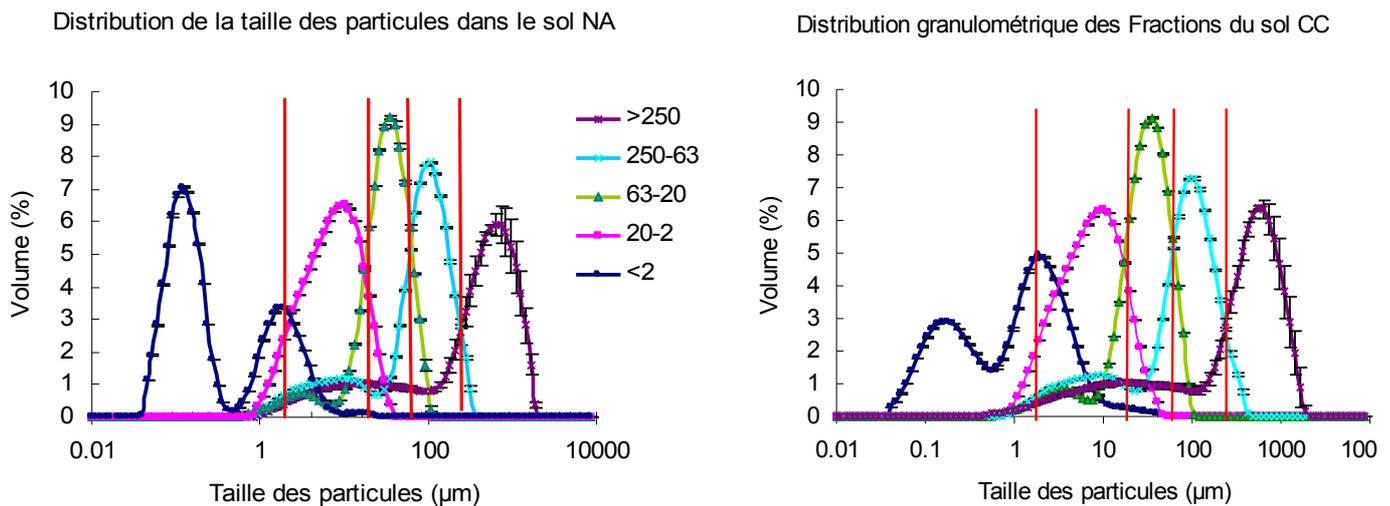


Figure 2 Courbes de granulométrie laser des fractions des sols NA et CC. Les droites verticales matérialisent les limites théoriques du fractionnement.

Les courbes granulométriques des sols Na et CC (Figure 2) correspondent à celle que Navel (2009) a observées pour le même sol ; on en conclut que le travail de fractionnement physique effectué durant ce stage est pertinent. La séparation entre les classes granulométriques est suffisamment discriminante pour avoir des fractions bien distinctes. Seules les courbes granulométriques des fractions les plus grossières (> 250 et 250-63 µm) s'étalent légèrement vers les classes plus fines. Ceci peut s'expliquer par l'éclatement de certains agrégats après le fractionnement. On constate que la fraction la plus fine est composée de deux modes granulométriques, de 0,2 et 2 µm respectivement.

Séparation sur gradient de densité

Les séparations sur gradient de densité au gel de Nycodenz n'ont pas été concluantes. La séparation était très mauvaise et non exploitable. Les fractions isolées par le gradient de densité ont été observées au microscope. Dans les phases isolées, les particules noires qu'on identifie à des charbons n'étaient au mieux que légèrement concentrées au sein d'une matrice minérale toujours dominante. Nous avons par contre séparé une phase bactérienne (densité d'environ 1,2) (Maron, 2006) à l'interface entre les gels de densité 1,5 et 1,3 et l'eau. Les charbons étaient légèrement concentrés à la surface du sédiment de fond, sous le gel. Ces particules ont donc une densité supérieure à 1,5 et une vitesse de sédimentation inférieure à celle des quartz et feldspaths (phases minérales dominantes). Il est peut-être possible de séparer ces particules par différence de densité en utilisant une solution plus dense, comme le permet le sel de polythunstate (Munsterman, 1996, Krukowski, 1988).

Titrages potentiométriques

La figure 3 présente les courbes Hs des fractions des deux sols titrés en fonction du pH.

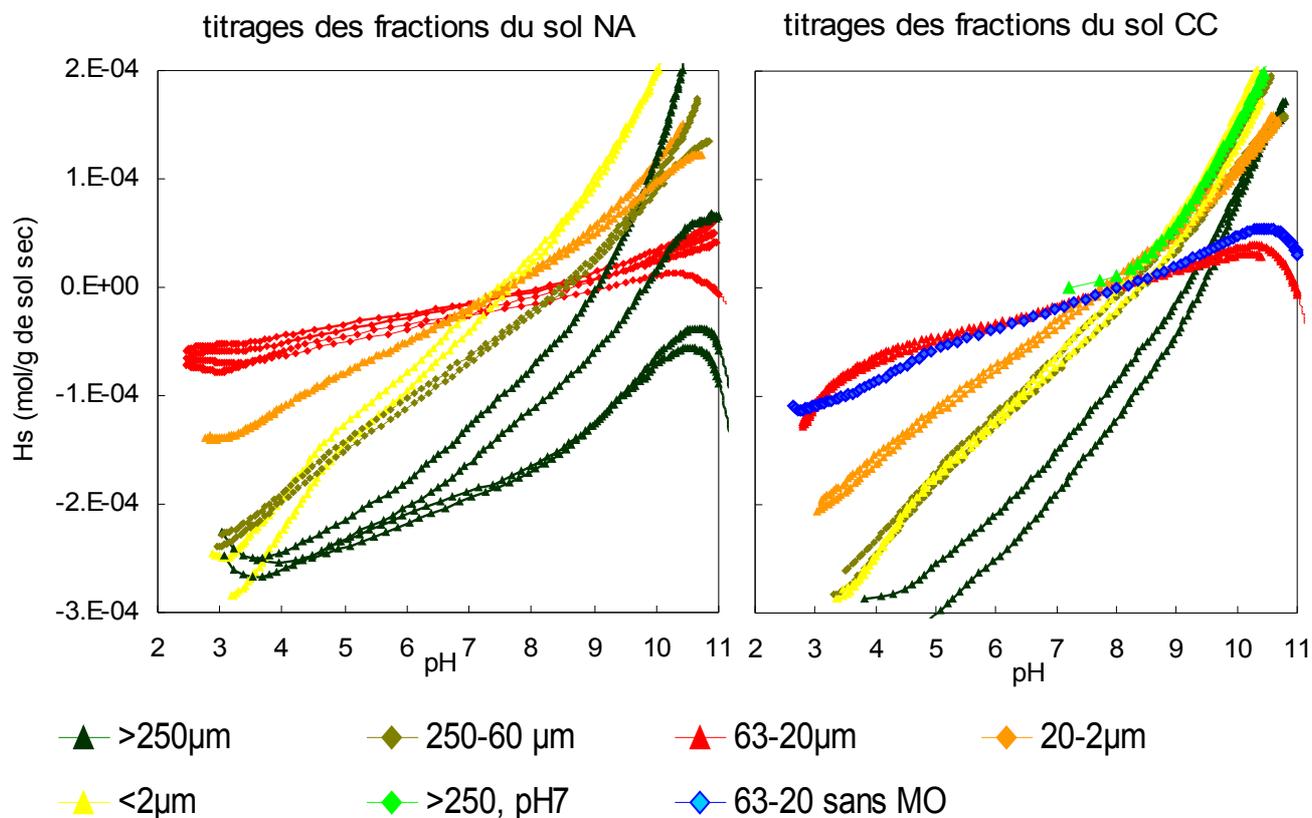


Figure 3 - Courbes de titrages des fractions des sols NA (à droite) et CC (à gauche). Les fractions NA 63 à 20µm et NA > 250 µm ont été répliquées quatre fois, les autres courbes sont dupliées. La courbe bleue (fraction 63 à 20 µm sol CC) correspond au titrage de la fraction après élimination de la matière organique. La courbe verte correspond au titrage partant de pH 7,5 (fraction CC > 250 µm).

Les courbes de titrage montrent une différence de réactivité entre chacune des fractions. On observe une bonne reproductivité des titrages entre les répliqués des fractions granulométriques. Comme on s'y attendait, la reproductibilité est moindre aux pH extrêmes (cf. paragraphe « Estimation des incertitudes de mesure »). Globalement, l'incertitude augmente avec la granulométrie des fractions. La reproductibilité est particulièrement dégradée pour la fraction > 250 µm. Ceci s'explique par la représentativité des échantillons : les masses titrées sont les mêmes que pour les autres fractions mais les particules sont plus grosses. L'échantillon est donc hétérogène à l'échelle de la masse titrée.

Quand le pH est compris entre 4 et 10, domaine de confiance, les courbes semblent relativement linéaires ; la pente est à peu près la même à chaque valeur pH. Ainsi plus la pente est importante, plus la fraction est réactive. On voit que pour les deux sols la réactivité est minimale

pour les fractions 63 à 20 μm et que la réactivité augmente pour les fractions plus fines et plus grossières. Pour chaque fraction granulométrique, la réactivité est légèrement supérieure pour le sol amendé que pour le sol non amendé. Ceci confirme les résultats de Jingjing (2008), obtenus pour le sol non fractionné. Toutefois, les différences de réactivité sont beaucoup plus marquées entre les fractions granulométriques qu'entre les deux types d'amendements.

Un seul titrage de fraction sans matière organique est terminé, celui-ci a été réalisé sur la fraction 63 à 20 μm du sol CC. La courbe de titrage obtenue est très proche de celle de la fraction avec matière organique (voir figure 3). Ceci indiquerait que la destruction de la matière organique ne modifie que très faiblement la réactivité de cette fraction. Ce sont donc les phases minérales qui seraient majoritairement réactives dans cette fraction. Il semble tout de même que la réactivité en dessous de pH 5 est diminuée en absence de matière organique, ceci indiquera que la matière organique contribuerait à la réactivité à ces pH. Ces faibles pH correspondent aux pK des sites carboxyles, ceci renforce l'hypothèse que cet effet est liée à la matière organique. Par ailleurs, lors de l'attaque à l'eau oxygénée, l'agitateur magnétique a induit un broyage supplémentaire. Ceci pourrait avoir augmenté artificiellement la réactivité de cette fraction.

On observe que presque toutes nos courbes de titrage coupent l'axe $H_s=0$ à un pH proche de 7,5. Seules les fractions $> 250\mu\text{m}$ (NA et CC) ne vérifient pas cette tendance ($H_s \sim 1,5 \cdot 10^{-4} \text{mol/gms}$ à pH 7,5), et dans une moindre mesure, les fractions 250 à 63 μm (NA et CC) ainsi que $CC < 2$ ($H_s \sim 3 \cdot 10^{-5} \text{mol/gms}$ à pH 7,5). Par contre toutes les autres courbes vérifient bien cette tendance ($0 < H_s < 1,5 \cdot 10^{-6} \text{mol/gms}$ à pH 7,5).

Lorsque $H_s = 0$, l'échantillon a libéré en solution exactement tous les protons qu'il a capté lors de sa mise en suspension dans l'acide. Si la fixation de protons est réversible, $H_s=0$ correspond donc au pH d'origine du sol. Toutes les courbes devraient donc se couper vers pH 7. Le fait que la majorité des courbes (toutes sauf les fractions grossières) se recoupent en $H_s=0$, pH $\sim 7,5$ (voir figure 3) laisse penser qu'elles vérifient cette hypothèse. En outre comme toutes les fractions proviennent du même sol et qu'elles ont subi le même traitement, leur état de protonation doit être semblable. Ainsi le fait que les courbes de la fraction granulométrique $> 250 \mu\text{m}$ ne vérifient pas cette tendance signifierait que ces échantillons ont fixé des protons lors de leur introduction dans l'acide (en début du titrage) et que ceux-ci n'ont pas été libérés lors du retour au pH d'origine durant le titrage. Pour vérifier cette hypothèse, on a réalisé un titrage de la fraction NA > 250 sans ajouter d'acide en début de titrage (titrage de pH ~ 7 à pH ~ 11 , courbe verte dans la figure 3). H_s est alors égal à 0 au début du titrage quand pH est 7,5.

Ceci indique que les courbes grossières ont fixé des protons de façon non réversible au début de titrage. On peut donc envisager deux hypothèses. Soit l'échange de protons par les fractions grossières n'est pas totalement ni rapidement réversible, soit des molécules sont détruites quand le pH est faible, et leur destruction consomme des protons de façon irréversible. Matynia (2009) a observé des phénomènes d'hystérésis lors de titrage acide-base de tourbe, les courbes aller et retour ne se recoupaient pas entre pH 5 et 10, mais se rejoignaient quand le pH avait ces valeurs. Il n'est pas exclu que nous observions le même type de phénomène. Toutefois nous ne pouvons exclure aucune hypothèse. Ces résultats montrent que ces premiers tests de réversibilité doivent être poursuivis à l'avenir. Le seul titrage aller-retour établi dans le cadre de ce stage n'a pas donné de résultat probant suite à un problème d'introduction de CO₂ gazeux durant le titrage. Le bullage de diazote n'était pas encore disponible, et sur cette expérience de longue durée avec atteinte d'un pH de 11, critique au niveau de réactivité acide-base du CO₂, celui-ci a induit des biais importants.

Par contre, des tests ont montré que pour le protocole standard de titrage, l'absence de bullage ne pose pas de problème. Deux des quatre répliquats des titrages directs du sol NA, fraction 63 à 20 µm ont été réalisés avec le gaz, les deux autres en absence de gaz. Ces courbes se recourent bien, ce qui montre que sur les titrages standard l'absence de gaz inerte n'entraîne pas de biais.

Traitements des courbes

La figure 4 illustre les traitements des courbes de titrage d'un échantillon (sol NA fraction 63 à 20 μm) choisi en exemple pour sa courbe relativement peu linéaire.

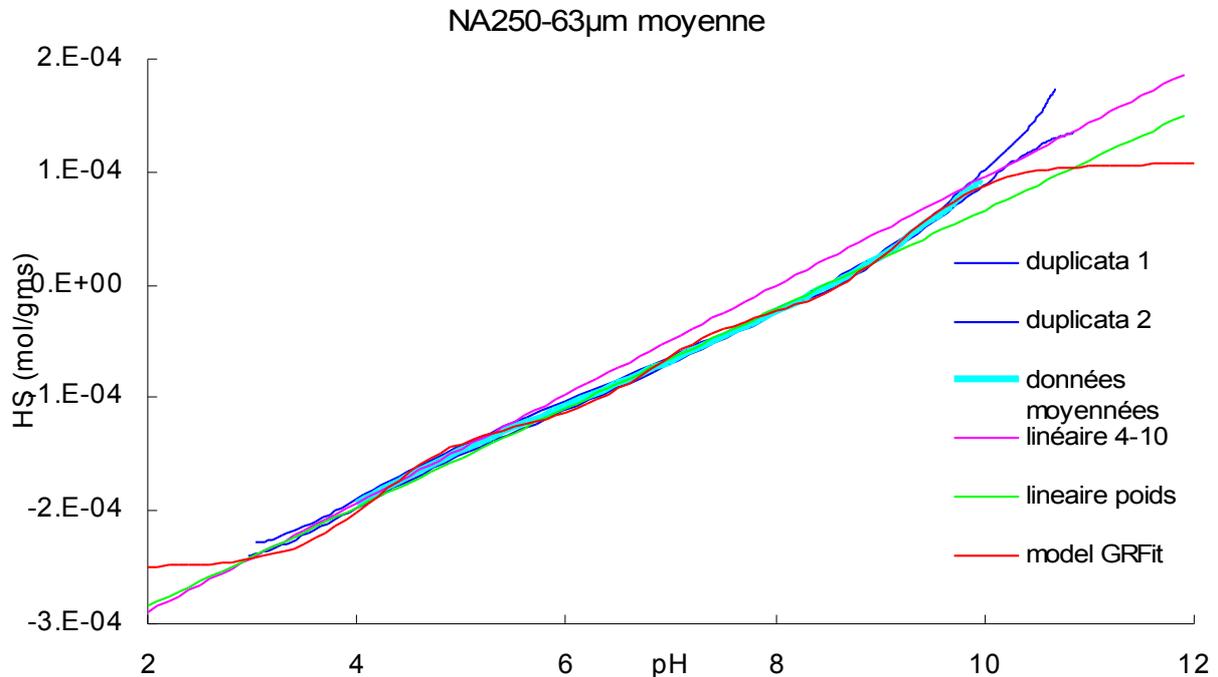


Figure 4 : Traitement des courbes de la fraction NA 250 à 63 μm . Courbes bleu foncé : duplicata de données expérimentales. Bleu clair gras : moyenne des duplicata entre pH 4 et pH 10 utilisés pour les modélisations. Courbe rouge : modélisation GRFit pour un modèle à 3 sites. Rose : droite de tendance linéaire passant par la courbe de titrage aux pH 4 et 10. Vert : droite de tendance calculée à partir de la fonction d'incertitude.

Les deux courbes expérimentales (bleu foncé) sont très proches, la courbe superposée, discrétisée obtenue par moyenne est donc bien représentative. Cette courbe moyenne peut être comparée à celles de l'évaluation de la pente par tendance linéaire, soit par un simple ajustement aux moindres carrés sur les valeurs expérimentales à pH 4 et 10 (courbe rose), soit plus élaborée en associant un poids en fonction de l'incertitude dont le modèle est présenté plus haut, (courbe verte). On voit que la courbe verte donne une meilleure approximation de la pente expérimentale.

La figure 5 présente l'écart entre les courbes expérimentales et la droite de tendance pondérée (courbe verte sur la figure 4). Ceci permet d'étudier plus en détail la variation de la pente. Sur ces courbes (figure 5), un site d'échange potentiel de proton apparaît comme un point d'inflexion positif (maximum local de la dérivée).

Écart par rapport à la tendance linéaire des fractions sol NA Écart par rapport à la tendance linéaire des fractions sol CC

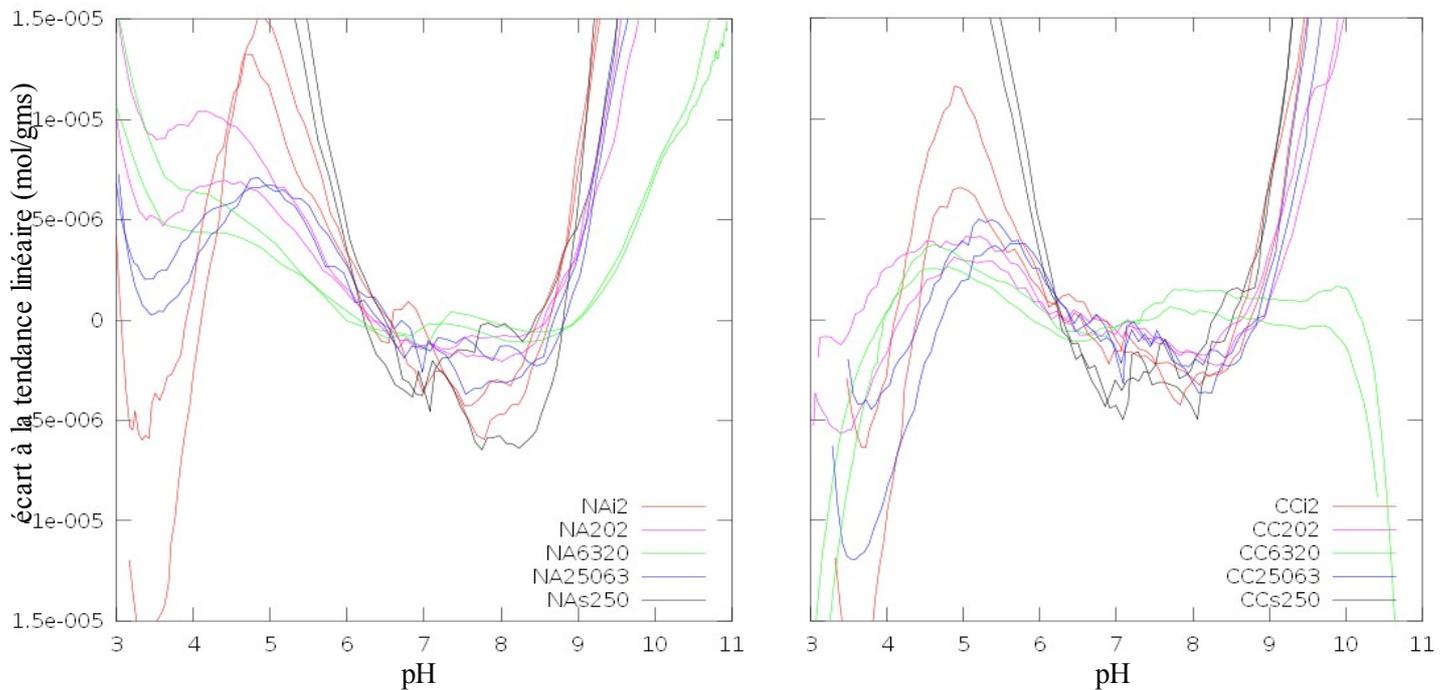


Figure 5 - Écart entre les courbes expérimentales de titrages bruts et les courbes de tendances linéaires pondérées, exprimé en mol par gramme de matière sèche.

On observe pour toutes les fractions sauf les fractions $>250 \mu\text{m}$ un site important avec un pK proche de 4 à 4,5. Celui-ci semble plus marqué sur le sol amendé. Ceci signifierait que ce pK est plutôt lié aux groupes carboxyl de la matière organique car on sait que leurs valeurs pK se situent typiquement entre pH 3 et 5 (Guiné et al., 2007, Fein et al., 2005). Ces groupements seraient en effet plus abondants sur le sol amendé en matière organique. On observe pour toutes les fractions un léger changement de pente vers pH $\sim 7,0$ (plus net sur le sol amendé) et vers pH $\sim 8,0$ (sauf pour les fractions 62-20 μm). Ces variations sont peu marquées mais le fait qu'elles soient observées sur de nombreux titrages laisse penser qu'il ne s'agit pas de bruit, mais bien de concentration en site réactif. Ces sites ont tout de même des tendances peu marquées, la distribution de leurs pK reste donc très homogène, et ce quel que soit l'amendement en matière organique.

Le code GRFit a été utilisé pour modéliser les courbes expérimentales en terme d'équilibre chimique. Les courbes expérimentales ont été approchées par un modèle non électrostatique à trois

sites (courbe rouge dans la figure 4, pour le sol NA, fraction 250 à 63). Les quatre fractions NA > 250, NA 250-63, NA < 2 et CC 63-20 ont été modélisées à titre d'exemple sur les courbes de titrages moyennes rééchantillonnées, les résultats sont reportés dans le tableau 2. De nombreuses autres modélisations ont été réalisées sur diverses courbes expérimentales brutes. Le problème que présente ce système est que la grande linéarité des courbes implique qu'il est difficile d'adapter les ondulations de la courbe modèle, en effet un modèle à trois sites implique des ondulations marquées. Comme la courbe est très linéaire, la qualité de l'ajustement dépend très peu de la quantité (notée T) et du pK des sites modélisés, mais presque uniquement du nombre de sites modélisés. Dans l'état actuel, ces modélisations fournissent uniquement des concentrations totales de sites d'échangeur de protons. Les valeurs de pK des sites et la distribution relative de leurs concentrations ne sont pas des données exploitables. La comparaison avec les mesures de la réactivité entre pH 4 et pH 10 a montré que la concentration totale modélisée est globalement supérieure d'un facteur $\alpha \sim 1,3$ à celle déterminée entre pH 4 et 10 (valeur moyenne sur tous les ajustements réalisés, y compris des ajustements manuels sur des courbes de titrages brutes). Les valeurs de R_{4-10} étant un indicateur plus fiable de la réactivité, elles ont été multipliées par α pour obtenir la meilleure estimation possible de la concentration totale des sites réactifs. On trouve dans la tableau 2 les concentrations totales en sites d'échanges qu'on a obtenues

Minéralogie

Les résultats des analyses minéralogiques ne sont pas encore disponibles. Ces résultats permettront d'apporter des précisions sur la nature et les quantités (avec une moindre précision) des argiles dans chacune des fractions analysées.

Réactivité comparée des fractions

Le tableau 2 synthétise les données critiques par rapport à la détermination de la réactivité des fractions sur les séries d'échantillons NA et CC. Les valeurs de carbone organique total sont reprises de Navel et al. (2009).

Amendement et fraction	T(GRFit)	R ₄₋₁₀	α	T(R ₄₋₁₀ , $\alpha = 1,3$)	COT	COT/R ₄₋₁₀
	mol/gms	mol/gms		mol/gms	mgC/gms	mgC/molHs
NA >250	3.505E-04	3.191E-04	1.10	4,148E-04	27.05	85
NA 250-63	3,562E-04	2.886E-04	1,23	3.751E-04	15.3	53
NA 63-20		8.810E-05		1.145E-04	2.9	33
NA20-2		2.149E-04		2.794E-04	19.3	90
NA <2	4.640E-04	4.102E-04	1.13	5.332E-04	12.85	31
CC >250		3.955E-04		5.141E-04	113.75	29
CC250-63		3.681E-04		4.785E-04	64.8	18
CC 63-20		9.917E-05		1.289E-04	4.45	45
CC20-2	3.595E-04	2.692E-04	1.34	3.499E-04	23.4	87
CC <2		3.940E-04		5.122E-04	20.4	56

Tableau 2 – Mesures et résultats du traitement numérique sur les fractions des sols NA et CC. T (GRFit) : quantités de sites modélisées par GRFit ; R₄₋₁₀ : Protons échangés entre pH4 et 10 ; α : rapport entre R₄₋₁₀ et T(GRFit) ; T(R₄₋₁₀, α) : concentration en sites estimée à partir de $\alpha = 1,3$ et R₄₋₁₀ ; COT : carbone organique total, exprimé en mg de carbone par gramme de matière sèche (Navel 2009).

En commentant la figure 3, on a déjà évoqué qu'il existe une réactivité variable entre les fractions. La réactivité de chaque fraction est mise en évidence dans la figure 6 où elle est comparée avec le carbone organique total contenu dans ces fractions. On note une évolution à peu près corrélée entre réactivités et COT. Les deux valeurs sont maximales pour les fractions grossières, minimales pour la fraction 63 à 20 μm et elles remontent dans les fractions fines. On observe ceci sur les deux sols NA et CC. Plus en détail, on observe pour les deux fractions < 20 μm une anti-corrélation : la fraction < 2 est bien plus réactive que la fraction 20 à 2 μm alors qu'elle contient moins de carbone. Ce constat reste valable pour les deux sols. Il y a ici une évidente contribution des minéraux argileux à la réactivité observée, ces minéraux sont en effet plus abondants dans la fraction la plus fine. Il est connu que les argiles sont une des phases les plus réactives des sols et qu'elles peuvent aisément concurrencer la matière organique en terme de réactivité acide-base. La très faible contribution de la matière organique à la réactivité de la fraction 63 à 20 μm observée suite à l'attaque à l'eau oxygénée confirme que les phases minérales sont réactives. Cette faible contribution s'explique par la très faible teneur en carbone de cette fraction. Le titrage d'autres

fractions après destruction de la matière organique permettra de mieux comprendre les réactivités propres des phases minérales et organiques. A cet effet, la fraction NA >250 est en cours d'analyse.

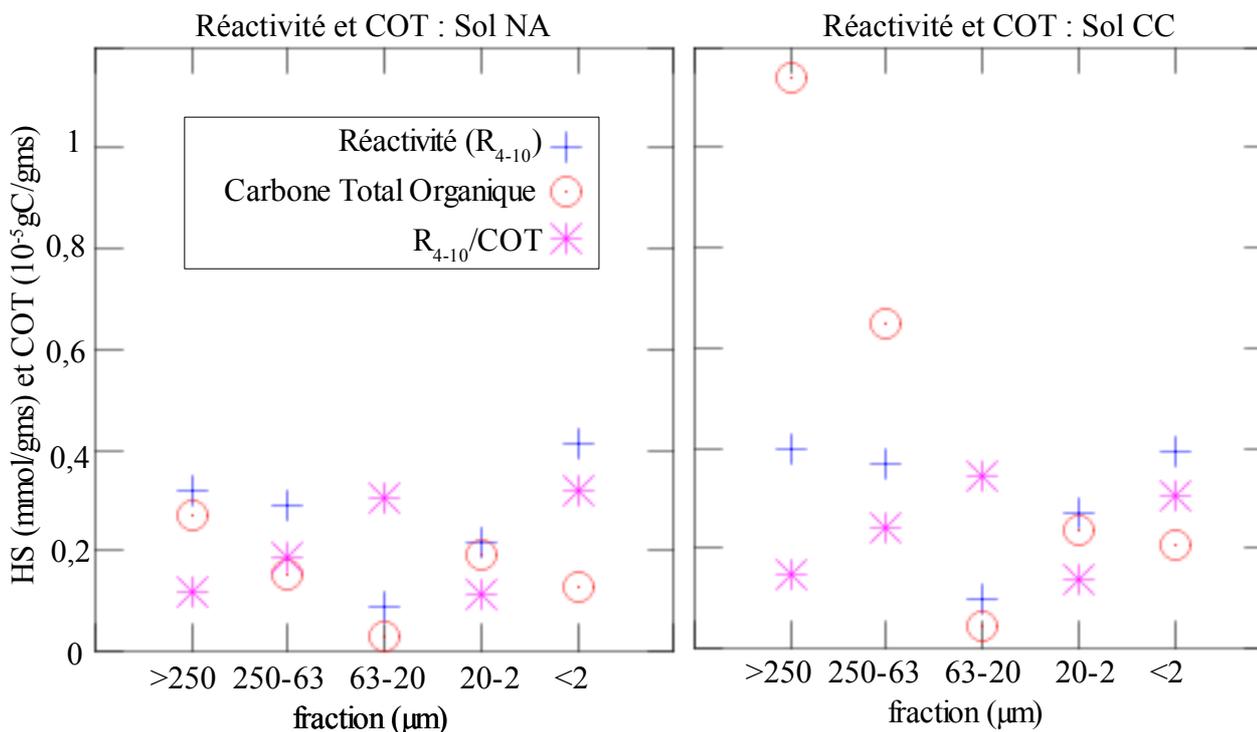


Figure 6 – Réactivité (croix bleue), carbone organique total (rond rouge) et rapport réactivité sur carbone organique total (étoile rose), pour les différentes fractions granulométriques des sol NA (à gauche) et CC (à droite).

Nous avons montré que les corrélations entre COT et réactivités sont respectées. Toutefois les rapports réactivité / COT (voir figure 6) sont très différents entre les sols CC et NA. La quantité de carbone dans le sol CC est plus de 4 fois supérieure a celle du sol NA, mais sa réactivité est à peine 1,3 fois supérieure. En considérant que le carbone organique est le réactif principal, celui-ci doit avoir une réactivité bien diminuée dans le sol CC. Ceci voudrait dire que la matière organique apportée par le compost de conifère est moins réactive que la matière organique autochtone. Il se pourrait que la matière organique apportée serait moins dégradée.

Conclusion

Ces travaux mènent à plusieurs conclusions et permettent une première compréhension du système réactif dans ce sol viticole.

- Les deux sols CC et NA ont des réactivités acide-base assez similaires bien que la teneur en carbone organique résultant de l'amendement varie fortement, et cela quelle que soit la fraction. Il est probable que la matière organique locale ait une réactivité plus élevée que celle apportée sous forme de compost de conifère.

- La réactivité des fractions granulométriques est fortement variable. Ceci permet donc de soutenir l'hypothèse que ces fractions peuvent constituer des micro-habitats bactériens discriminatifs. Cette conclusion s'inscrit plus globalement dans le contexte du projet MOBiPo-Cu. Dans les fractions grossières riches en MO, on observe une corrélation entre réactivité et MO alors que dans les fractions fines riches en argiles la réactivité est liée à la teneur en argiles. Ceci met clairement en évidence que la réactivité observée est liée conjointement à la matière organique et aux argiles.

Comme déjà indiqué, la réactivité de la matière organique n'est pas la même entre les sols CC et NA. Ainsi il serait intéressant de caractériser plus en détail ces matières organiques dans les différents amendements et les différentes fractions. On envisage par exemple des études par spectroscopie infrarouge et spectroscopie de masse. Par ailleurs, des titrages en absence de matière organique sur les fractions manquantes sont à mener pour déterminer les contribution relatives des phases organique et minérale à la réactivité.

Remerciements

Je remercie Bruno Lanson pour le soutien qu'il a fourni pour les analyses minéralogiques. Je souhaite également remercier Lorenzo Spadini, pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de cette étude. Je remercie également Aline Navel ainsi que Jean Martins, Erwan Vince, Sylvie Masquelier et Cédric Legout pour leur aide, leurs explications et leur disponibilité.

Références

Bensonard E. et al. (2001) : *Influence of organic amendements on copper distribution among particule-size and density fractions in Champagne vineyards soils*. Environmental Pollution, 112 p. 329-337

Brun L. A. et al. (1998) : *Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils*, Environmental Pollution, 102, p. 151-161

Fein J. B. et al., (2005) *Potentiometric titrations of Bacillus subtilis cells to low pH and comparison of modelling approaches*. Geochim. Cosmochim, 69 p.1123–1132.

Guiné V. et al (2007) : *Effect of cultivation and experimental conditions on the surface reactivity of the metal-resistant bacteria Cupriavidus metallidurans CH34 to protons, cadmium and zinc* , Chemical Geology 236, p. 266 – 280

Guiné V. et al. (2006) : *Zinc sorption to three gram-negative bacteria : Combined titration, modeling and exafs study*, Environmental Science and Technology 40, p. 1806-1813

Jingjing (2008) : mémoire de master 1 sous la direction de Lorenzo Spadini, OSUG, UJF Grenoble, France

Krukowski S.T. (1988) : *Sodium metatungstate : a new heavy-mineral separation medium for the extraction of conodont from insoluble residues*, Journal of Paleontology, 62 pp. 314-316

Lejon et al. (2008) : *Copper Dynamics and Impact on Microbiotal Communities in Soils of Variable Organic Status*, Environmental Science and Technology 42, p. 2819-2825

Lejon (2007) : *Influence du statut organique du sol sur la réponse des communautés microbiennes telluriques à un apport de cuivre*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France

Marcelpoix R. (2007) : *Impact de la bouillie bordelaise sur les sols viticoles : action de la matière organique sur le cuivre échangeable*. Mémoire de master 2 sous la direction de Lorenzo Spadini, OSUG, UJF Grenoble, France

Maron P.-A. et al. (2006) : *Evaluation of quantitative and qualitative recovery of bacterial communities for different soil types by density gradient centrifugation*. European Journal of Soil Biology 42, p.65-73

Matynia A.(2009) : *Mécanisme de rétention du cuivre sur de la tourbe végétalisée*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France

Munsterman D. et Kerstholt S.(1996) : *Sodium polytungstate, a new non-toxic alternative to bromoform in heavy liquid separation* , Review of Palaeobotany and Palynology 91, p 417-422

Navel A. et al. (2009) : *Rôle du statut organique des sols pollués sur la dynamique du cuivre et son impact sur les communautés microbiennes. Effet de la distribution et de la biodisponibilité du Cu*. 2ème Rencontres Nationales de la Recherche sur les Sites et Sols Pollués, Paris,France

Navel A. (2008) : *Effet de la distribution du cuivre dans un sol de vigne à l'échelle microscopique sur son transfert hydrique : rôle de la matière organique et des microorganismes*. Mémoire de Master 2 sous la direction de Jean Martins, OSUG, UJF Grenoble, France

Sébastien J. (2007) : *Prise en compte de la réactivité de différentes fractions des matières organiques du sol dans la prévision de la spéciation des métaux : cas du Cuivre*. Thèse de Doctorat, Institut National d'Agronomie Paris- Grignon, France

Tymen S. (2010) : *Analyse du cuivre dans un sol viticole : étude titrimétrique et microscopique comparée*. Mémoire de master 1, sous la direction de Lorenzo Spadini, OSUG, UJF Grenoble, France