

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE AGRONOMIQUE DE MONTPELLIER

THÈSE

Présentée à l'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE AGRONOMIQUE DE MONTPELLIER
pour obtenir le grade de DOCTEUR-INGÉNIEUR EN AGRONOMIE

Option Science du Sol et du Bioclimat



EXCLU DU PRET

**ÉTUDE EXPÉRIMENTALE
DE LA DYNAMIQUE DU POTASSIUM
SUR DEUX SOLS TROPICAUX**

par

Jean-François OUVRY

Ingénieur E.N.S.A.R.

Soutenue le 22 Février 1985 devant la commission d'examen

Mr. E. SERVAT Président
Mr. P. FALLAVIER
Mr. J.C. FARDEAU
Mr. J. OLIVIN
Mme N. PARIS

MINISTERE DE L'AGRICULTURE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE AGRONOMIQUE DE MONTPELLIER

THÈSE

Présentée à l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE AGRONOMIQUE DE MONTPELLIER

pour obtenir le grade de DOCTEUR-INGENIEUR EN AGRONOMIE

Option Science du Sol et du Bioclimat

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DYNAMIQUE DU POTASSIUM SUR DEUX SOLS TROPICAUX

par

Jean-François OUVRY

Ingénieur E.N.S.A.R.

Soutenue le 22 Février 1985 devant la commission d'examen

Mr.	E. SERVAT	Président
Mr.	P. FALLAVIER	
Mr.	J.C. FARDEAU	
Mr.	J. OLIVIN	
Mme	N. PARIS	

AVANT PROPOS

La réalisation de ce travail, effectué au GERDAT et à l'ENSA de Montpellier, n'a été possible que grâce à la collaboration et au soutien de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici.

J'exprime tout d'abord mes plus vifs remerciements à Monsieur E. SERVAT, Professeur de Science du sol à l'ENSAM, qui m'a permis de présenter ce mémoire et qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.

Je remercie chaleureusement Monsieur P. FALLAVIER, Directeur du laboratoire d'analyses des sols du GERDAT, qui a accepté de diriger et de guider ce travail et qui m'a donné un appui constant, sous forme de nombreuses remarques et conseils.

Je remercie sincèrement Messieurs R. OCHS et J. OLIVIN, Ingénieurs agronomes de l'IRHO, qui m'ont donné la possibilité de réaliser cette étude et ont guidé mes premiers pas dans la recherche.

Mes remerciements vont aussi à Madame PARIS, Professeur de Physiologie Végétale à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, qui a accepté de faire partie de mon jury.

Je suis aussi redevable à Monsieur J.C. FARDEAU, Docteur ès-science au service de radioagronomie du centre d'énergie nucléaire de Cadarache, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et qui, grâce à son aide et à son enthousiasme, m'a permis de mener à bien l'étude de dilution isotopique envisagée.

Je remercie aussi vivement Monsieur P. HERRMANN, pour le soin qu'il a bien voulu apporter à la correction de mon manuscrit.

Ma reconnaissance va également à tous les membres du laboratoire d'analyses des sols et des eaux du GERDAT et en particulier, à Messieurs D. BABRE et M. SZWARC et à Mademoiselle M. BREYSSE, pour leur précieux concours dans la réalisation des dosages et pour les conseils qu'ils m'ont donnés.

Mes remerciements vont aussi à Madame A. HUGUET et à Mademoiselle B. ZACARIAS, qui m'ont aidé matériellement à réaliser ce mémoire, en tapant très consciencieusement des centaines de pages et de tableaux.

Enfin, je n'oublie pas ma famille qui m'a toujours soutenu moralement et a de cette façon, largement contribué à la réalisation de cette thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

S O M M A I R E

1ère PARTIE : CARACTERES GENERAUX

CHAPITRE I : LE POTASSIUM DANS LE SOL

- A - Les minéraux potassiques et le potassium en solution
- B - Dynamique du potassium dans le sol
- C - Résumé et conclusion sur la dynamique du potassium dans les sols

CHAPITRE II : LES PROBLEMES POSES PAR LA FERTILISATION POTASSIQUE POUR LA CULTURE DU PALMIER A HUILE

RESUME DES RESULTATS AGRONOMIQUES OBTENUS PAR L'IRHO

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES MATERIAUX D'ETUDE

- A - Choix du matériel pédologique d'étude
- B - Description et caractérisation analytique du sol de LA ME
- C - Description et caractérisation analytique du sol d'AEK LOBA
- D - Conclusion

CHAPITRE IV : PRESENTATION SOMMAIRE DES EXPERIENCES

2ème PARTIE : EXPERIENCES - RESULTATS - INTERPRETATIONS

CHAPITRE I : EXPERIMENTATION EN COLONNE DE SOL

- A - Etudes préliminaires et conduite des percolations
- B - Analyses des percolats et des profils de bases échangeables

C - Discussion et interprétation des résultats

D - Seconde expérience en colonne de sol

E - Conclusion sur l'expérimentation en colonne de sol

CHAPITRE II : RETENTION DU POTASSIUM

A - Test de rétention du potassium

B - Application de la cinétique de dilution isotopique au potassium

C - Analyses complémentaires

CHAPITRE III : THERMODYNAMIQUE DES ECHANGES CATIONIQUES K - Ca, K - Mg ET K - Al SUR LES DEUX SOLS

A - Introduction et rappels thermodynamiques

B - Expériences des isothermes d'échange $K \rightarrow Ca$, $K \rightarrow Mg$ et $K \rightarrow Al$

3ème PARTIE : DISCUSSION GENERALE

CHAPITRE I : SYNTHÈSE ET DISCUSSION SUR LE SOL DE LA ME

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET DISCUSSION SUR LE SOL D'AEK LOBA

INTRODUCTION GENERALE

L'analyse de sol est un outil important pour évaluer les quantités disponibles d'éléments nutritifs dans un sol. Ses résultats sont utilisés pour modifier les différentes teneurs des ions du sol et pour mieux les adapter à l'objectif agricole. Pour les éléments fertilisants majeurs, comme le potassium, ceci se justifie lorsqu'il existe une corrélation étroite entre les résultats des tests et les réponses des cultures aux apports.

Cependant, dans certains cas pour le potassium, il n'est pas possible d'établir cette corrélation. Tout au plus, on peut mettre en évidence une relation entre la production et les concentrations des ions dans la solution du sol.

Dans ce mémoire, notre objectif est d'approfondir notre connaissance des mécanismes qui régissent la dynamique du potassium dans deux sols tropicaux : équilibre entre phases liquide et solide, échange du potassium avec d'autres cations venant du sol (cas de Al^{3+}), ou venant d'apports d'engrais (cas de Ca^{++} , NH_4^+).

Notre travail a été réalisé en trois parties :

- La première partie est consacrée à la description des problèmes de fertilisation potassique sur deux sols et à la caractérisation physico-chimique de ces sols.
- La seconde partie regroupe l'ensemble des études expérimentales de la dynamique du potassium effectuées à l'aide de quatre méthodes: Percolation en colonne de terre , agitation d'un mélange sol-solution et filtration, dilution isotopique et isotherme d'échange.
- La troisième partie fait la synthèse pour chaque sol des connaissances tirées de chacune des techniques expérimentales.

Auparavant, pour faciliter la compréhension des résultats obtenus, nous évoquerons dans un chapitre reposant sur des recherches bibliographiques, les aspects généraux de la dynamique du potassium dans les sols tropicaux à charge variable .

PREMIERE PARTIE :

CARACTERES GENERAUX

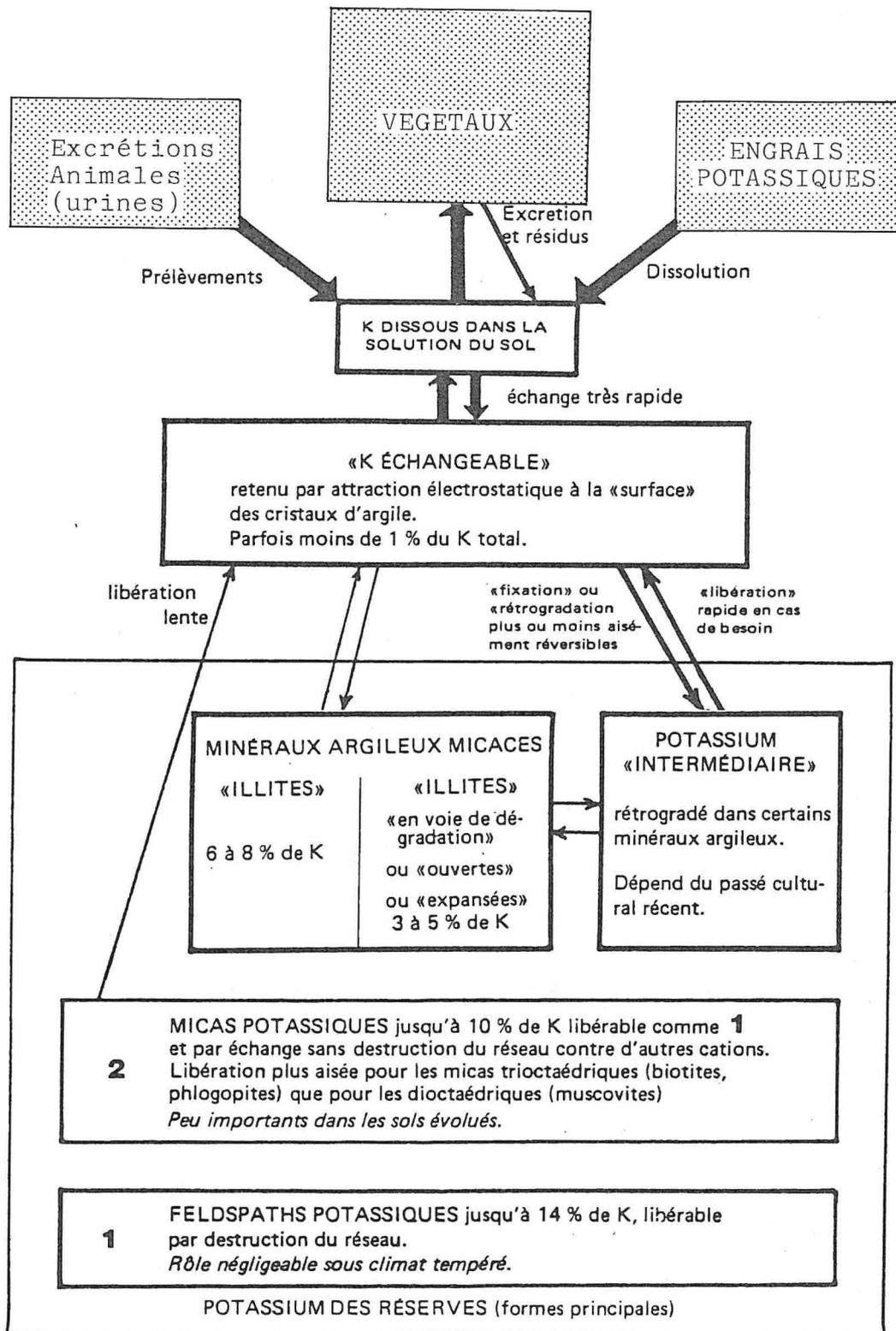


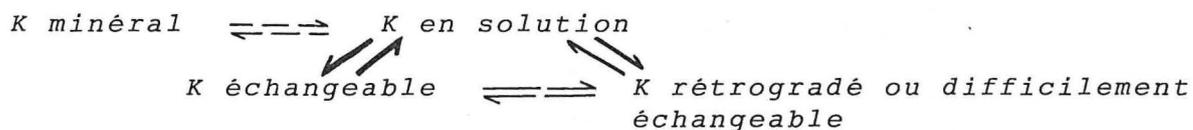
Figure N° 1 : Différents compartiments du potassium dans le sol d'après QUEMENER (1979)

CHAPITRE I

LE POTASSIUM DANS LE SOL

Le rôle du potassium dans la nutrition des plantes n'est pas encore entièrement élucidé. De nombreuses expériences attribuent au potassium des effets sur la photosynthèse, la synthèse des protéines et des hydrates de carbone, ainsi que sur l'économie d'eau (MENGEL et KIRBY - 1978).

Dans les sols, les processus qui intéressent la dynamique de K sont beaucoup étudiés. Mais du fait de l'existence des différents états de K en proportions variables, chaque sol nécessite une recherche particulière et individuelle. La figure N° 1 (d'après QUEMENER 1979) met en relief les 4 principaux compartiments des ions potassiques dans le système sol-solution :



Chacun de ces compartiments participe à la nutrition minérale des végétaux, dans l'ordre croissant suivant :

$\text{K minéral} \simeq \text{K rétrogradé} < \text{K échangeable} \text{ et } \text{K en solution}$

Nous allons essayer de dégager la dynamique du potassium dans les sols en analysant successivement ces différents équilibres. Tout d'abord, nous envisagerons l'altération des minéraux-K, et nous décrirons ensuite plus longuement les 3 autres compartiments et leurs équilibres, compte tenu de leur plus grande importance dans la nutrition potassique.

A - LES MINÉRAUX POTASSIQUES ET LE POTASSIUM EN SOLUTION

La quantité moyenne de potassium dans l'écorce terrestre est égale à 2,3 %. La majorité de ce potassium est fixée dans les minéraux primaires qui, par altération, libèrent le potassium en solution ou l'incorporent dans les minéraux argileux néoformés.

1°) Le potassium dans les minéraux argileux

L'altération des minéraux du sol libère le potassium qu'ils contiennent. D'après SCHEFFER et SCHACHTSCHABEL (1976) les quantités totales de K_2O des principaux minéraux sont les suivantes : Feldspaths alcalins (4-15 %), Plagioclases (0-3 %), Muscovite = K mica (7-11 %), Biotite : Mg mica (6-10 %), Illite (4-7 %), Vermiculite (0-1 %), Chlorite (0-1 %) et Montmorillonite (0-0,5 %).

Dans les feldspaths potassiques, K est localisé dans les interstices entre Si et Al de la charpente du cristal et il est retenu par une liaison covalente. L'altération des feldspaths débute par la mise en solution des ions potassiques et se poursuit plus lentement par celle des ions Si et Al. Ainsi à la surface du minéral persiste une enveloppe constituée de la carcasse du cristal (Si et Al), qui joue alors le rôle de frein à l'altération (MENGEL et AL 1978). Sous climats tempérés, HENIN et PEDRO (1979), notent que cette enveloppe d'altération autour du minéral peut-être une phyllite de type 2/1.

Pour les micas et les minéraux de types 2/1, les ions K sont situés dans l'espace interfoliaire, au niveau des cavités hexagonales des couches octaédriques. La libération des ions K se fait par écartement des feuillettes. D'après SCHROEDER (1976), l'altération d'un mica transforme le phyllite successivement comme d'indique la séquence suivante

mica (K \approx 10 %) \Rightarrow hydromica (K = 6 à 8 %) \Rightarrow illite (K = 4 à 6 %) \Rightarrow minéral de transition (K \approx 3 %) \Rightarrow vermiculite ou montmorillonite (K \leq 2 %).

Cette série met en évidence la diminution progressive des teneurs en K. Cependant, certaines transitions sont réversibles et conduisent à la rétrogradation des ions K. Vermiculites \rightarrow minéral de transition ou illite.

2°) Rôle de l'altération en condition Tropicale

Dans le cas de sols jeunes, l'altération des minéraux primaires est importante, du fait du climat chaud et humide. Cette seule altération peut alors assurer des quantités de potassium en solution assez élevées.

Ainsi CHARREAU (1972) observe en cases lysimétriques des concentrations de K_2O en solution, allant de 11 mg/l pour un sol ferrallitique sur sables argileux de Côte d'Ivoire (Anguededou), à 35 mg/l pour un sol ferrallitique sur schiste de Côte d'Ivoire (Azagu). ROOSE (1981) obtient sur 8 sols ferrallitiques Ivoiriens des concentrations de K_2O comprises entre 0.1 et 23 mg/l.

Dans le cas des sols évolués et lessivés, le rôle de l'altération dans la dynamique de K devient négligeable.

PEDRO (1973-1979) indique que pour ces régions du globe, le mécanisme prépondérant dans l'altération est l'hydrolyse.

L'intensité de l'hydrolyse des minéraux primaires permet de distinguer trois types géochimiques de l'évolution :

D'après PEDRO

<u>ésilicification</u>	Totale	Incomplète	
<u>ésalcalinisation</u>	Totale		Incomplète
<u>rocessus général</u>	Allitisation	Monosial- lisation	Bisialli- tisation
onstituants néoformés	Hydroxyde d'Al	Phyllite 1/1	Phyllite 2/1
-exemples-	-gibbsite-	-kaolinite-	-Montmoril- lonite-
ations interfoliaires	-	-	Na, Ca, K

En condition expérimentale DELMAS (1979) montre que l'augmentation des facteurs de température ou de vitesse d'écoulement des fluides accroît la quantité totale de minéral hydrolysé.

Le tableau précédant laisse supposer l'existence de certaines relations entre les minéraux primaires, la solution du sol et les minéraux secondaires néoformés. H.E. HELGESON (1968) a précisé ces relations après avoir mis au point la théorie des équilibres chimiques et des processus irréversibles à partir de considérations thermodynamiques. HELGESON a établi des diagrammes d'équilibre ou de stabilité entre minéraux primaires et secondaires et les activités des cations en solution (H_4SiO_4 , H, K, Ca, Mg, Al...).

Cette approche des équilibres entre minéraux et solution peut apporter de nombreux renseignements. En ce qui concerne le potassium dans le sol, ces informations sont de 2 ordres :

- + A partir de la connaissance des minéraux primaires et secondaires présents dans le sol, il est possible d'évaluer la plage des concentrations de K dans la solution du sol.

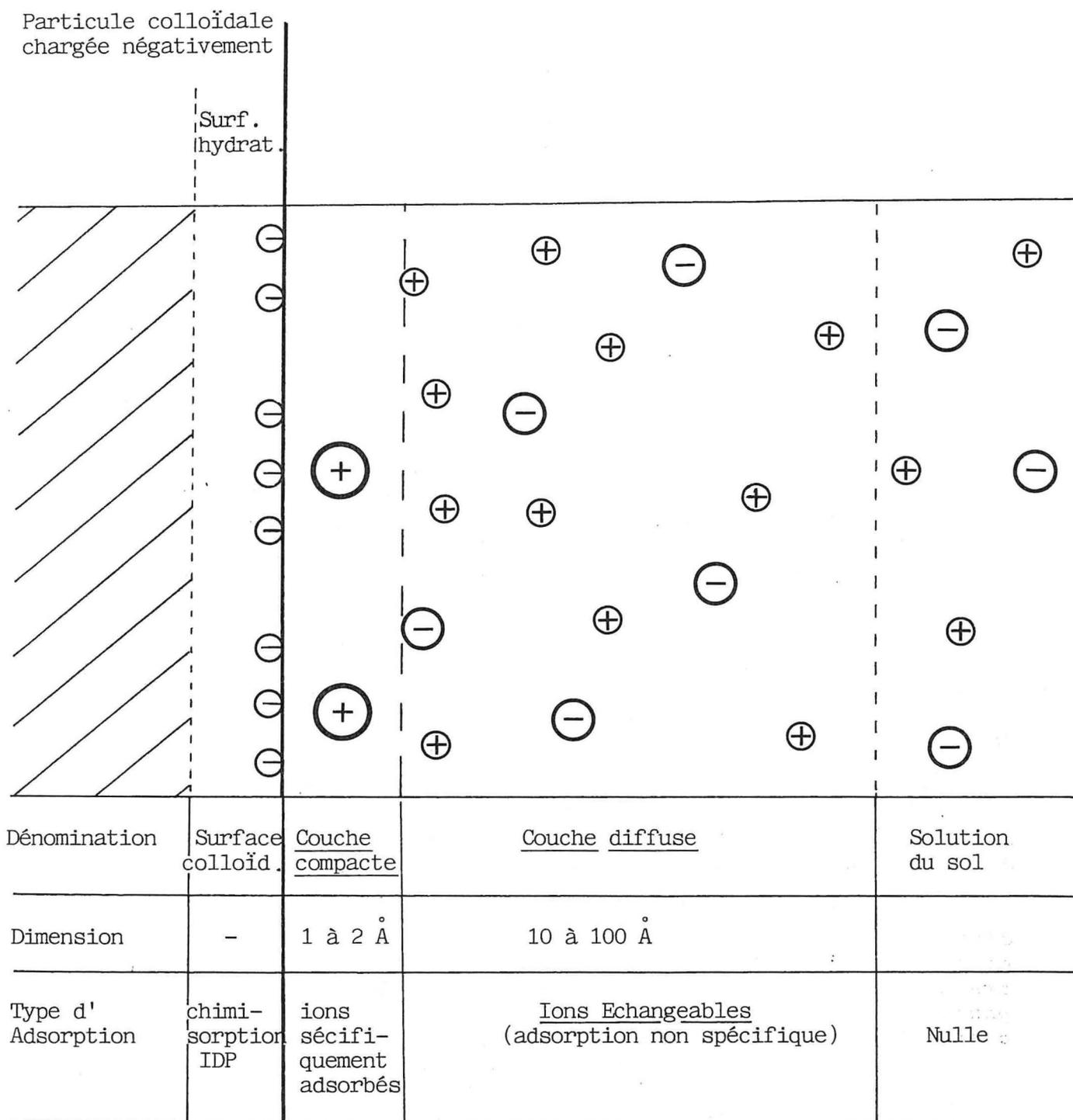


Figure N° 2 : Distribution des charges dans l'interface sol/solution suivant le modèle de STERN et GOUY-CHAPMAN, d'après BREEUWSMA (1973)

+ Inversement, la connaissance des minéraux primaires et des concentrations des éléments en solution permet de déterminer la composition des phyllites néoformés surtout pour le cas des argiles 2/1.

B - DYNAMIQUE DU POTASSIUM DANS LE SOL

La distinction des différents compartiments de K dans les sols repose sur leur disponibilité à l'égard des plantes.

De ce point de vue, le potassium échangeable représente la fraction actuellement disponible. Elle est constituée des ions K en solution et de ceux retenus par attraction électrostatique à la surface des cristaux d'argile. Entre ces 2 phases, K en solution et K retenu sur les argiles, les échanges sont rapides et fréquents.

Dans les sols, le potassium des minéraux décrit précédemment représente le compartiment le moins accessible pour les plantes.

Entre les deux compartiments, K échangeable et K-minéral, il existe une forme intermédiaire parfois qualifiée de difficilement échangeable ou rétrogradée, qui constitue le pool de réserve potassique. Les échanges avec la solution du sol sont lents.

1°) Aspects des éléments échangeables sur les sols Tropicaux

La notion d'ions échangeables correspond à la garniture d'ions retenus par attraction électrostatique autour des colloïdes du sol. Ces ions sont facilement déplacés ou échangés par l'apport d'un sel neutre.

Pour rendre compte de la distribution des ions autour des colloïdes, on utilise très souvent la théorie de la double couche diffuse de GOUY - CHAPMAN et STERN (figure N° 2).

La répartition des ions résulte des effets opposés entre, d'une part l'attraction électrique des ions par les colloïdes du sol et d'autre part, de l'agitation thermique et du gradient de concentration qui tendent à faire diffuser tous les ions dans l'espace disponible (DUTHION - 1968). L'épaisseur de la double couche diffuse est d'environ 100 Å en milieu dilué.

a) Origine des charges électronégatives des sols Tropicaux

La fraction colloïdale des sols tropicaux est principalement constituée de phyllites 1/1 et d'oxydes et d'hydroxydes de Fer, d'Aluminium et aussi de silicium, de manganèse et de titane. Les phyllites 2/1 se rencontrent moins fréquemment.

L'ensemble de ces colloïdes peut se répartir en 2 catégories

- les colloïdes à charges permanentes, exemple : phyllite
2/1
- les colloïdes à charges variables, exemple : kaolinite
et hydroxyde de fer ou d'aluminium.

-1- Colloïdes à charges permanentes -

- Montmorillonite - Vermiculite - Illite et Chlorite -

Les charges résultent des substitutions isomorphiques, soit de Si par Al dans la couche tétradratique, soit de Mg par Al dans la couche octaédrique. L'existence de charges permanentes sur les phyllite 1/1 (kaolinite) n'est pas certaine (BELL et AL 1978).

En plus des charges de substitution, les bordures des cristallites développent des charges permanentes, qui correspondent à des atomes d'oxygène, accepteurs de protons.

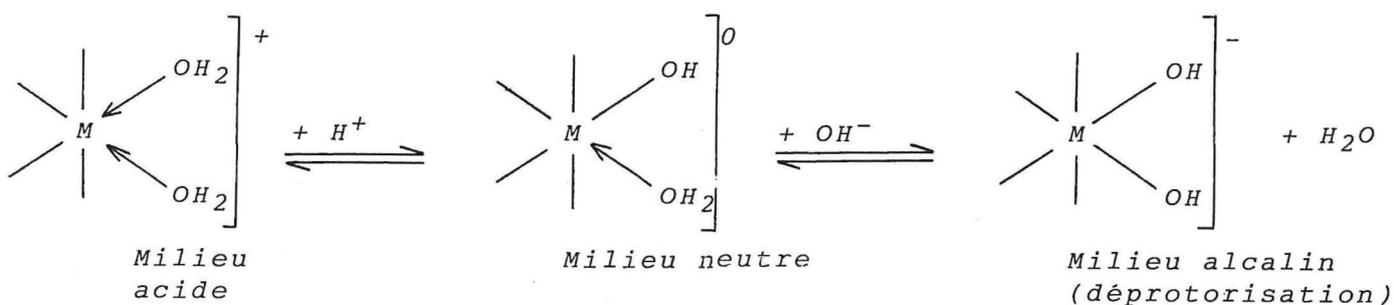
D'après GRIM (1968), les densités de charges négatives de ces minéraux mesurées par $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1N à pH₇ sont de cet ordre (en me/100 g) : kaolinite 3-15, halloysite déshydratée 5-10, halloysite hydratée 40-50 illite 10-40, chlorite 10-40, montmorillonite 80-150 et vermiculite 100-150. GRIM estime que la proportion de charges permanentes atteint 80 % pour le montmorillonite et la vermiculite, mais qu'elle reste inférieure pour les autres minéraux. Dans le cas de la kaolinite, si des charges permanentes existent, elles sont certainement inférieures à 4,0 me/100 g (BOLLAND et AL 1976).

-2- Colloïdes à charges variables -

Dans les sols tropicaux, ce sont principalement les hydroxydes de Fer et d'Al qui possèdent des charges variables. C'est aussi le cas des matières organiques (M.O), des allophanes et des silicates aluminés hydratés, qui peuvent exister dans les sols volcaniques.

En ce qui concerne la M.O, les charges négatives résultent de l'ionisation des fonctions carboxyle, enol, phenol (BELL et AL 1978). Les groupes carboxyle et hydroxyle de la M.O des sols acides sont caractérisés par des valeurs de pK_A comprises entre 4 et 5. Du fait de l'existence dans certains cas de complexes MO - Fer ou Al, les valeurs des pK_A sont alors voisines de 6. Lorsque le pH de la solution du sol est supérieur au pK_A des acides organiques, il y a apparition de charges négatives par déprotonisation des groupes acides.

Dans le cas des oxydes et hydroxydes de Fe et Al, les atomes de Fe ou Al externe complètent leur coordinance soit par OH^- , soit par des molécules d'eau. BREEUWSMA et AL (1973), montrent que suivant les conditions de pH du soluté, il peut y avoir adsorption ou désorption de H^+ et OH^- .



M représente l'un des cations : Al, Fe, Si, Mn ou Ti.

H^+ et OH^- sont dans ce cas responsables des variations de charges, ils sont encore appelés ions déterminant le potentiel ou I.D.P.

Quelque soit le pH, il existe toujours des sites de charges positives, d'autres neutres et d'autres négatives.

b - Les paramètres influençant la valeur de la charge des colloïdes

Pour les colloïdes à charges permanentes et à charges variables, l'équation de GOUY et CHAPMAN rend compte de la distribution des ions à proximité de la surface électronégative.

La densité de charge surfacique (σ_0) est liée au potentiel électrique (ϕ_0) à travers la double couche diffuse par la relation :

$$\sigma_0 = \left[\frac{2n \epsilon k T}{\pi} \right]^{1/2} \sinh \left[\frac{ve \phi_0}{2k T} \right]$$

où n représente la concentration des ions dans la solution à l'équilibre, ϵ la constante diélectrique du milieu, k la constante de BOLTZMANN, T la température absolue, v la valence de l'ion échangeable et e la charge de l'électron.

Pour les colloïdes qui possèdent une forte proportion de charges permanentes, σ_0 est constante. Ceci implique que le potentiel de surface (ϕ_0) décroît lorsque la concentration de l'ion en solution (n) ou la valence de l'ion échangeable (v) augmente. Ces paramètres sont très importants pour la stabilité des phyllites 2/1 dans les sols (BELL et Al - 1978).

Pour les colloïdes à charges variables, d'après l'équation de GOUY et CHAPMAN, la densité de charge surfacique (σ_0), augmente lorsque l'un au moins des 3 paramètres suivants augmente : ϕ_0 , n et v. L'augmentation de charge résulte de l'adsorption de H^+ et OH^- provenant de la solution. La variation de charge est donnée par l'équation : $\sigma = F (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-})$, où F est la constante de FARADAY et Γ_{H^+} , Γ_{OH^-} sont les activités de H^+ et OH^- adsorbés ou disparus de la solution.

Si un excès d'ions H^+ est adsorbé, la charge nette de surface est positive et elle devient négative par l'adsorption de OH^- en excès. Quand une même quantité de H^+ et de OH^- est adsorbée, la charge nette de surface devient nulle. Cette valeur nulle de la densité de charge variable est obtenue pour une valeur unique du pH appelé pH du Point de Charge Nulle (PCN).

D'autre part, pour les oxydes, le potentiel électrique peut être approché en utilisant l'équation de NERNST :

$$\phi_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{(H^+)}{(H^+_{PCN})}$$

$$\phi_0 = 59 (pH_{PCN} - pH) \text{ en mv à } 25^\circ\text{C.}$$

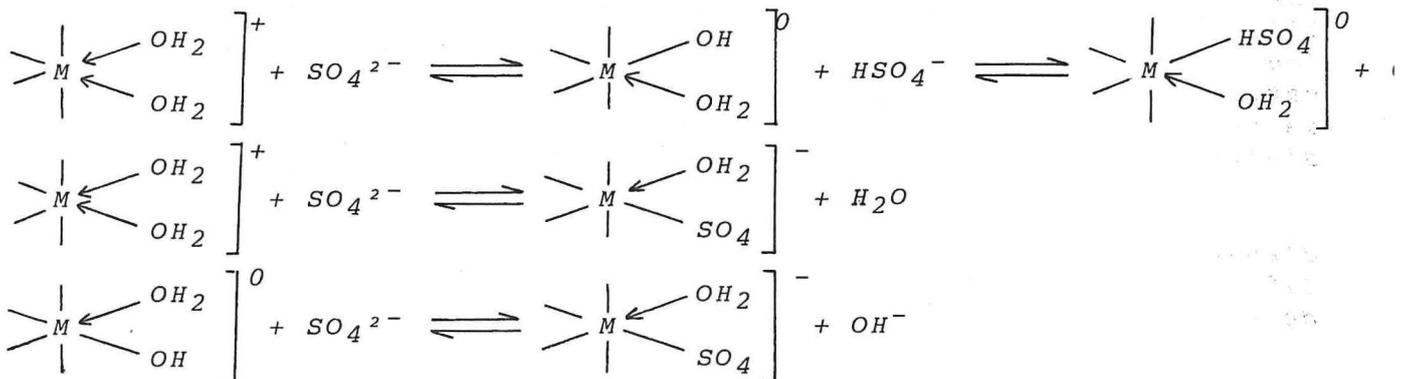
où R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue, et F la constante de FARADAY.

La combinaison de cette équation avec l'équation de GOUY et CHAPMAN montre que la densité de charge surfacique dépend directement du pH de la solution : pour $pH > pH_{PCN}$ la densité de charge est négative et pour $pH < pH_{PCN}$, la densité de charge est positive.

En outre, la valeur du pH au PCN est généralement considérée comme la valeur vers laquelle tend le pH du sol au cours de son évolution de sorte qu'un sol évolué est caractérisé par un pH proche de la valeur du pH au PCN.

Il faut enfin citer l'existence de phénomènes d'adsorption spécifiques sur les surfaces des oxydes et hydroxydes. Il s'établit une liaison covalente entre le cation métallique des surfaces et les anions ou des cations par l'intermédiaire d'oxo-ligands. ces ions adsorbés spécifiquement sont localisés dans la couche compacte, contre les $IDP H^+$ et OH^- (HINGSTON et AL - 1972, BREEUWSMA et AL - 1973, HENDERSHOT et AL - 1983, RAO et SRIDHARAN - 1984).

Dans le cas de l'adsorption spécifique des sulfates, HINGSTON et AL (1972), RAO et AL (1984), montrent qu'elle peut avoir lieu soit par échange entre SO_4^{2-} et OH^- , soit entre SO_4^{2-} et OH_2 :



Cette adsorption spécifique de SO_4^{2-} conduit à une diminution de la densité de charge positive du sol, qui peut s'accompagner d'une augmentation de densité de charge négative. D'après UEHARA et GILLMAN (1981), cette adsorption de sulfates déplace la valeur du pH_{PCN} vers des valeurs de pH plus élevées. Elle permet aussi d'augmenter la rétention non spécifique des cations dans la couche diffuse. Ainsi AYERS et HAGIHARA (1953), observent un retard dans le lessivage de K^+ du fait de l'adsorption spécifique de SO_4^{2-} .

D'une manière générale, maint chercheur ont retrouvé avec des sols tropicaux très évolués (ferrallitiques ou ferrugineux tropicaux), les mêmes caractéristiques de variation de charge, que celles relevées pour les oxydes et hydroxydes de Fer et d'Aluminium.

Ces chercheurs sont : MEKARU et UEHARA (1972) - VAN RAIJ et PEECH (1972) - GALLEZ et Al (1976) - GILLMAN et BELL (1976) - MORAIS et Al (1976).

2°) Echangeabilité et équilibre sol-solution

a) Echange d'ions

Si l'on considère un cation réparti entre les 2 compartiments solution du sol et adsorbé sur un colloïde du sol, il existe entre ces 2 compartiments des échanges fréquents. Si le système n'est pas perturbé, il s'établit un équilibre entre les 2 compartiments.

Les causes de perturbations sont multiples : la composition de la solution (modification des proportions de chaque ion), la concentration totale de la solution ou sa dilution, la nature des ions en solution. De ce fait, la répartition des ions entre la fraction échangeable et la solution change de façon à tendre vers un nouvel équilibre chimique. Cet équilibre peut être schématisé entre les cations K et Ca par l'équation suivante :



Ces échanges se réalisent plus ou moins facilement en fonction des caractéristiques physicochimiques propres à chaque cation et à l'échangeur. Pour les cations les paramètres importants sont : rayon ionique, valence, degré d'hydratation, rayon ionique hydraté et polarisation. Pour l'échangeur, les principaux paramètres sont : densité de charge surfacique, espace interfoliaire, taille des cristaux, degré d'altération des cristaux.

L'interaction de ces facteurs fait apparaître des différences d'adsorption entre cations sur les minéraux du sol. Ainsi, SCHACHTSCHABEL (1940), montre que le déplacement de l'ion NH_4^+ par divers chlorures de cation se fait dans l'ordre des séquences suivantes :

Kaolinite	Na < H < K < Mg < Ca
Montmorillonite	Na < K < H < Mg < Ca
Micas	Na < Mg < Ca < K < H
Acide humique	Na < K < Mg < Ca < H


 Augmentation dans la facilité de remplacement
 de l'ion NH_4^+

Ces résultats sont relatifs, parce qu'ils ne tiennent pas compte de l'activité propre de chaque ion en solution. Avec ce type de séquence de préférence d'adsorption, il est nécessaire de préciser les conditions de milieu.

GAINES et THOMAS (1953) - DEIST et TALIBUDEEN (1967) - SPOSITO (1981) - BOLT et AL (1982), décrivent avec précision les équilibres chimiques entre les ions échangeables et ceux en solution. Ils s'appuient sur les données de la thermodynamique des équilibres d'échange.

b) Introduction à la méthode thermodynamique

Dans le cas simple d'un système sol-solution avec la présence de 2 cations, il s'établit un état d'équilibre qui est défini par des quantités constantes dans le temps de chacun des cations sur l'échange. Ceci peut s'écrire simplement à l'aide de l'équation :



où Z = l'échangeur
 A^{a+} = cation de valence a
 B^{b+} = cation de valence b
 Cl^{-} = chlorure

la constante de l'équilibre d'échange (K_{ex}) est égale à :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{BZ}]^a [\text{ACl}]^b}{[\text{AZ}]^b [\text{BCl}]^a}$$

où les crochets [] représentent les activités des composants.

Après transformations la constante d'équilibre peut s'écrire sous la forme :

$$K_{\text{ex}} = \frac{(\text{NB})^a (\text{fB})^a [\text{A}]^b}{(\text{NA})^b (\text{fA})^b [\text{B}]^a} = \frac{(\text{fB})^a}{(\text{fA})^b} \times K_{\text{VA}}^{\text{B}}$$

où N_i représente la fraction molaire du cation i , f_i le coefficient d'activité surfacique du cation i échangeable, $[i]$ l'activité du cation i et K_{V} la constante de sélectivité de VANSELOW.

L'activité des ions en solution est calculée à partir de la relation suivante :

$$[i] = \gamma_i c_i$$

où c_i = la concentration molaire de l'ion i

γ_i = le coefficient d'activité de l'ion i , calculé par la loi de DEBYE - HUCKEL.

A partir des résultats des isothermes d'échanges, SPOSITO (1981) montre qu'un traitement thermodynamique de ces données permet de calculer toutes les composantes de la constante d'équilibre (K_{ex}).

Cet aspect mathématique sera détaillé dans le dernier chapitre de la seconde partie.

A partir de la constante d'équilibre K_{ex} , il est possible de connaître la variation d'énergie libre de la réaction (ΔG°) : $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{ex}$. Le signe de ΔG° indique avec exactitude le sens de la réaction spontanée et donc la préférence d'adsorption de l'échangeur. Pour un échangeur donné, le signe et la valeur de G° permettent aussi de classer plusieurs cations par ordre de préférence d'adsorption sur l'échangeur.

De plus, si on opère à 2 températures différentes T_1 et T_2 , la connaissance de $K_{ex}(T_1)$ et $K_{ex}(T_2)$ nous permet de calculer la variation d'enthalpie libre (ΔH°) de la réaction d'échange par l'équation VAN T'HOFF. La valeur de ΔH° est en rapport avec l'énergie de liaison entre l'échangeur et le cation. L'étude plus précise de ΔH° est faite par des méthodes calorimétriques (GOULDING et AL 1984).

Enfin, connaissant ΔG° et ΔH° , il est possible de calculer la variation d'entropie (ΔS°) de la réaction : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ (équation de GIBBS). La valeur de ΔS° met l'accent sur le rôle de la distribution des sites d'échange dans l'adsorption des cations.

Ces trois données thermodynamiques caractérisent l'échange d'une façon plus générale que ne le font les équations empiriques mises au point par KERR, GAPON, VANSELOW ou SCHOFIELD.

La caractérisation de l'échange est encore améliorée lorsque l'on détermine les variations de ΔG , ΔH , et ΔS en fonction du taux de saturation de la CEC par l'un des deux cations. Soit X_B ce taux de saturation pour le cation B, on étudie les courbes différentielles : $d(\Delta G)/d_{X_B}$, $d(\Delta H)/d_{X_B}$, $d(\Delta S)/d_{X_B}$ en fonction des valeurs de X_B . On peut aussi démontrer que la différentielle de ΔG par rapport à X_B , est égale à K_V et donc l'étude de la variation de $d(\Delta G)/d_{X_B}$ en fonction de X_B se résume à celle de K_V en fonction de X_B .

Quelque soit le cation étudié, la valeur de la "constante" de sélectivité de Vanslow (K_V) décroît avec le taux de saturation de la CEC (X_B) par le cation B, ce qui traduit la diminution de sélectivité du sol vis à vis du cation B lorsque X_B croît.

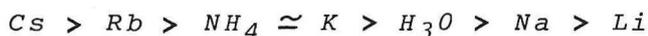
c) Principaux intérêts de la méthode thermodynamique

- 1- Les résultats obtenus sont basés sur les activités réelles des éléments en solution et des éléments échangeables. Les effets de la concentration totale de la solution sont minimisés.
- 2- L'ordre de sélectivité ou préférence établie à partir des valeurs de ΔG° ou K_{ex} est précis et ne dépend que de la nature des cations et de celle du minéral argileux.
- 3- L'étude de $d(\Delta G)/dx$ montre les modifications de préférence qui peuvent intervenir au cours de la saturation d'une argile par un cation.
- 4- La valeur de ΔH° indique la variation du niveau de l'énergie de la liaison Cation-échangeur lorsque l'on remplace un cation par un autre sur cet échangeur. Dans le cas d'un sol, il existe plusieurs types d'échangeurs capables de développer des énergies différentes. L'étude des variations de $d(\Delta H)/dx$ permet de distinguer différents sites d'échange sur le sol.
- 5- Dans le cas des minéraux argileux qui développent une faible énergie de liaison, la préférence d'adsorption déduite de la valeur de ΔG° , résulte de la valeur de ΔS° . Dans ces circonstances, on admet que le facteur de répartition des charges négatives dans l'échangeur est la cause de la préférence d'adsorption observée.

3° Potassium et équilibres d'échange

a) Echanges homovalents avec K

A partir des valeurs de ΔG° , GOULDING (1983) rapporte pour une montmorillonite, l'ordre de sélectivité :



Cette séquence suit la série lyotropique. Quand il s'agit de sols, DEIST et AL (1967), obtiennent l'ordre : $Rb > K > Na$. Les valeurs trouvées pour ΔG° sont les suivantes : $\Delta G^\circ (Na \rightarrow K) = -4,08 \pm 0,29 \text{ kJ eq}^{-1}$, $\Delta G^\circ (Rb \rightarrow K) = + 2,11 \pm 0,36 \text{ kJ eq}^{-1}$. D'après ces auteurs, les échanges entre K et d'autres monovalents ne dépendent que de leur polarisation respective. Pour des ions monovalents, la polarisation se résume au seul paramètre de la taille de l'ion.

b) Echanges entre K et un cation divalent

En étudiant les échanges $Ca \rightarrow K$, GOULDING et TALIBUDEEN (1983) obtiennent à partir de 14 sols, des valeurs de ΔG° comprises entre $+ 2,2$ et $- 10,0 \text{ kJ}^{-1}$. En outre, ils démontrent que la préférence des sols, généralement pour les ions potassiques, est influencée par la minéralogie des argiles, le pH eau du sol, la teneur en M.O., la fertilisation et le passé cultural du sol.

Pour des sols Tropicaux UDO (1978), PLEYSIER et Al (1979), prouvent que les sols adsorbent préférentiellement K à Ca. JARDINE et Al (1984) confirment ce résultat pour une kaolinite pure.

Pour l'échange $\text{Ca} \rightarrow \text{K}$, les études de ΔH° entreprises par DEIST et Al (1967), UDO (1978), GOULDING et Al (1979, 1984), SPARKS et Al (1981), JARDINE et Al (1984) indiquent que la liaison sol-ion est plus énergétique avec le potassium qu'avec le calcium. Toutefois GOULDING et Al (1984) prouvent qu'une longue période de fertilisation potassique diminue la valeur moyenne de l'énergie de liaison entre le sol et K^+ . Ce phénomène résulte de la disparition des sites d'échanges à haut niveau d'énergie par la rétrogradation d'ions K sur de tels sites.

La variation de l'énergie de liaison lors d'échange $\text{D}^{2+} \rightarrow \text{K}^+$ paraît augmenter si la polarisation du divalent (D) diminue, car il déplace moins facilement K^+ . Ainsi, la variation d'énergie de liaison pour l'échange $\text{Mg} \rightarrow \text{K}$, est supérieure à celle de l'échange $\text{Ca} \rightarrow \text{K}$.

c) Echange entre K et le cation trivalent Al^{3+}

Dans le cas des sols tropicaux acides fortement lessivés, l'aluminium est l'un des cations prépondérants du complexe d'échange. Les échanges faisant intervenir Al sont complexes du fait de l'existence de plusieurs polymères d'aluminium en solution pour les pH voisins de 4. Les changements de valeurs du pH au cours d'échange cationique avec Al peuvent aussi modifier les échanges. Ainsi, une augmentation de pH en présence de phyllites 2/1 peut conduire à la précipitation d'ilot d'hydroxyde d'Al dans l'espace interfoliaire et éviter le rapprochement des feuillettes et la rétrogradation d'ions potassiques. Par contre, les autres cations interfoliaires voient leur facilité d'échange diminuer.

Pour l'échange K-Al, SIVASUBRAMANIAN et Al (1972) montrent que l'ion K est préférentiellement adsorbé s'il représente moins de 30 % de la valeur de la CEC. Mais la préférence d'adsorption pour les ions potassiques est fonction du type d'argile et de la teneur en M.O.

Les phyllites 2/1 montrent une forte préférence pour K, par contre, la M.O. montre une grande préférence pour Al. GOULDING (1983) montre que ce phénomène repose d'un côté sur l'adsorption spécifique des ions K et d'un autre côté sur l'adsorption non spécifique des ions Al.

4°) Nature de l'argile et échange cationique

GOULDING et Al (1980) montrent que la sélectivité d'adsorption dépend de la nature minéralogique des argiles. Dans le cas de l'échange $\text{Ca} \rightarrow \text{K}$, la préférence d'adsorption pour les ions potassiques déduite des valeurs de ΔG° , suit l'ordre décroissant suivant : mica > vermiculite = illite > kaolinite > montmorillonite. La place anormale de la kaolinite dans cette séquence vient de la présence d'impuretés de vermiculite observées par TALIBUDEEN (1980).

Du point de vue des énergies de liaison entre le minéral et les ions K, les travaux de GOULDING (1980), permettent de définir plusieurs sites d'échanges appartenant aux phyllites 2/1 suivantes :

Vermiculite	$-d(\Delta H)/dx$	15 à 16	kJ eq^{-1}
Mica	"	10 à 11	"
Illite et mica hydraté	"	8 à 9	"
Montmorillonite	"	5 à 7,5	"

Le groupe de sites dont la valeur de $-d(\Delta H)/dx$, se situe entre 5 et 7,5 kJ eq^{-1} , appartient à tous les minéraux et correspond aux sites d'échange des surfaces externes et très accessibles. C'est par exemple le cas de la montmorillonite et de la kaolinite.

GOULDING (1980) démontre aussi qu'il existe plusieurs types de sites d'échange pour chaque minéral argileux. Ainsi il note la présence de 4 types de sites d'échange pour une illite, 3 pour une vermiculite, 2 pour une montmorillonite et 1 pour un mica ou une kaolinite.

Ces résultats obtenus à partir de la méthode thermodynamique prouvent l'existence de plusieurs sites d'échange, mais ne démontrent pas qu'il s'agit de sites de bordure ou de surface externe ou interfoliaires, comme le suggèrent les théories moins récentes.

Enfin, l'origine de la sélectivité des alumino-silicates pour K a été approché par GOULDING (1980) à partir des valeurs de ΔG , ΔH° et ΔS° . Il note que pour l'illite et la vermiculite, la valeur élevée de ΔH° laisse suggérer que la densité de charge surfacique est le facteur dominant pour la sélectivité. Pour les micas (et la kaolinite) l'importance de la valeur de ΔS° , comparée à celle de ΔH° , semble prouver que les sites spécifiques d'adsorption sont la cause de la sélectivité pour K^+ .

En résumé, la nature des minéraux argileux est un paramètre prépondérant pour la sélectivité du potassium et pour les échanges en la solution et la phase échangeable.

Ce facteur n'est pas le seul comme l'ont démontré GOULDING et AL (1984).

5°) Effets du pH, de la teneur en matière organique et des pratiques culturales sur les échanges K-Ca

Sur 13 sols de région tempérée, GOULDING et TALIBUDEEN (1980) ont mis en évidence pour l'échange K-Ca, les 4 points suivants :

a) Dans les sols contenant des phyllites 2/1, de longues périodes de fertilisation potassique entraînent la diminution de sélectivité des sols pour les ions K.

b) L'augmentation des teneurs en M.O. consécutivement aux apports affaiblit la sélectivité des sols pour K et augmente celle de Ca.

c) La baisse du pH eau du sol s'accompagne d'une baisse de sélectivité pour K.

d) L'augmentation de la densité de charge surfacique négative conduit à une moindre sélectivité pour les ions K.

6°) Résumé des échanges d'ions

La répartition des cations entre la solution du sol et la fraction échangeable résulte des équilibres d'échange entre tous les cations. Dans le cas du potassium, l'ensemble des éléments minéraux montre une préférence d'adsorption pour K par rapport à Na, Ca, Mg et Al dans une moindre mesure. Cette préférence est très marquée en présence de phyllite 2/1, ou en l'absence de M.O. ou pour un pH eau neutre ou sur des sols non fertilisés. La sélectivité des sols pour K baisse en présence de phyllite 1/1, ou avec une forte teneur en M.O., ou un pH eau acide, ou après une longue période de fertilisation potassique.

L'ensemble de ces différents paramètres constitue l'individualité de chaque sol, qui de ce fait, a une sélectivité vis à vis des ions K unique et propre.

Pour terminer l'étude du potassium dans le sol, il faut enfin analyser le quatrième et dernier compartiment constitué des ions difficilement échangeables ou rétrogradés.

7°) Potassium difficilement échangeable ou de "réserve"

La rétrogradation est définie comme la sorption d'un cation. La distinction entre rétrogradation et sélectivité est mal délimitée. On peut les séparer par le critère de vitesse d'échange : les ions K échangeables sont rapidement remplacés par un cation échangeur et les ions K rétrogradés sont très lentement remplacés.

Cette rétrogradation est souvent attribuée à la fixation irréversible de K sur des sites d'échanges interfoliaires des minéraux gonflants. D'après MENGEL et KIRBY (1978), le remplacement des cations Ca ou Mg situés dans l'espace interfoliaire d'une vermiculite par des ions K, conduit à une contraction du minéral qui s'accompagne d'une baisse de la valeur de la CEC. Cette contraction est possible puisque l'ion K de rayon ionique non hydraté égal à 2,66 Å se place dans les cavités hexagonales de rayon 2,8 Å entre deux couches octaédriques face à face.

TALIBUDEEN (1981) montre que la rétrogradation est un processus plus complexe qui dépend de plusieurs facteurs :

a) L'énergie d'hydratation du cation :

Les cations comme K, NH_4 , Rb et Cs ont une faible énergie d'hydratation, ce qui facilite leur deshydratation et donc le rapprochement des feuillets argileux. Ceci n'est pas le cas des cations Na, Ca et Mg.

b) La taille des cavités hexagonales :

En liaison avec le premier facteur (a), le rapprochement des feuillets est encore facilité par la correspondance entre les rayons ioniques du cation et celui de la cavité

c) La charge totale du feuillet argileux :

L'énergie du rapprochement des feuillets augmente avec le déficit de charge de ces feuillets.

d) L'importance de sites spécifiques d'adsorption :

Les ions potassiques peuvent être rétrogradés sur des sites spécifiques d'adsorption. L'importance de la rétrogradation croît avec le nombre de tels sites. On trouve ces sites sur les bords éraillés de cristaux ou sur les bords de feuillets empilés en voie d'écartement, ou encore sur d'autres défauts en surface des cristaux.

e) les anions substitués :

Dans le cas des micas, la substitution de l'anion OH^- appartenant à la couche octaédrique par l'anion F^- augmente l'énergie de liaison entre le feuillet et l'ion potassique

f) La succession de cycles de dessiccation-humectation facilite le réarrangement des cations interfoliaires et le rapprochement des feuillets.

g) Il faudrait enfin faire intervenir les défauts structuraux ou la présence d'impuretés dans la maille cristalline, l'orientation des groupes hydroxydes dans les cavités hexagonales et la position exacte des substitutions intrafoliaires.

Cet ensemble de facteurs rend compte de la complexité du phénomène de rétrogradation.

TALIBUDEEN et Al (1967) obtiennent une autre image du phénomène en employant la méthode de dilution isotopique avec le ^{42}K . En procédant de la sorte, ils démontrent que la réaction d'échange entre la solution et la phase rétrogradée est sous le contrôle des phénomènes de Diffusion des ions. Cette technique est certainement l'une des plus performantes pour apprécier le rôle joué par ce pool d'ions difficilement échangeables dans le maintien de la concentration de la solution

C - RESUME ET CONCLUSION SUR LA DYNAMIQUE DU POTASSIUM DANS LES SOLS

L'existence de plusieurs formes de K dans le sol rend particulièrement délicate l'étude de sa dynamique. FARDEAU et JAPPE (1979) ont démontré que la nutrition potassique des plantes s'effectue à partir du pool de K isotopiquement diluable. C'est-à-dire à partir de K en solution et de K échangeable. Il est donc important de connaître les quantités de K dans ces deux compartiments, mais aussi les facilités de passage de l'un vers l'autre.

L'ensemble des études démontrent que ces deux paramètres de la dynamique du potassium sont principalement influencés par la nature des minéraux argileux, la teneur en Matières Organiques et le pH de la solution du sol.

La nature minéralogique des argiles agit à la fois sur les quantités d'ions échangeables par l'intermédiaire de la valeur de la CEC et à la fois sur les équilibres d'échanges du fait des énergies de liaison entre les feuillets et les cations échangeables et à cause de la répartition des déficits de charges dans ces feuillets.

La teneur en matières humiques intervient par sa capacité d'échange propre et par la préférence d'adsorption pour les cations divalents.

Le pH joue un rôle indirect très important. Les variations de pH modifient la valeur de CEC nette des sols contenant des minéraux à charges variables et des matières organiques. De plus, lorsque le pH devient acide ($\text{pH} \leq 5,5$), l'ion Al^{3+} entre en jeu, de sorte qu'il peut saturer une partie du complexe d'échange, au détriment des cations alcalins et alcalino-terreux.

Pour le cas particulier des sols tropicaux cultivés, généralement acides et évolués, les minéraux argileux sont des phyllites 1/1 et des oxydes et hydroxydes d'Al et de Fe ; la teneur en matières organiques est assez faible et le pH eau du sol est souvent inférieur à la valeur 5,5. Dans ces conditions, les teneurs échangeables des cations K, Ca et Mg ne peuvent être très élevées et la préférence d'adsorption des ions potassiques par rapport aux ions Ca, Mg et Al est réduite. De ce fait, la nutrition potassique des plantes peut poser des problèmes aux agriculteurs et aux agronomes, qui opèrent dans les régions tropicales.

Les applications d'une part de la théorie électrostatique pour étudier le pool de cation échangeable et d'autre part, de la théorie thermodynamique pour analyser les échanges d'ions, peuvent paraître éloignés des considérations et des préoccupations pratiques. Cependant, de façon indirecte, les résultats obtenus permettent d'envisager les réactions du sol face aux apports de fertilisants. Ils servent aussi de bases à la modélisation des processus, qui interviennent entre le sol et la solution, ou entre le sol, la solution et le végétal.

CHAPITRE II

LES PROBLEMES POSES PAR LA FERTILISATION POTASSIQUE
POUR LA CULTURE DU PALMIER A HUILE

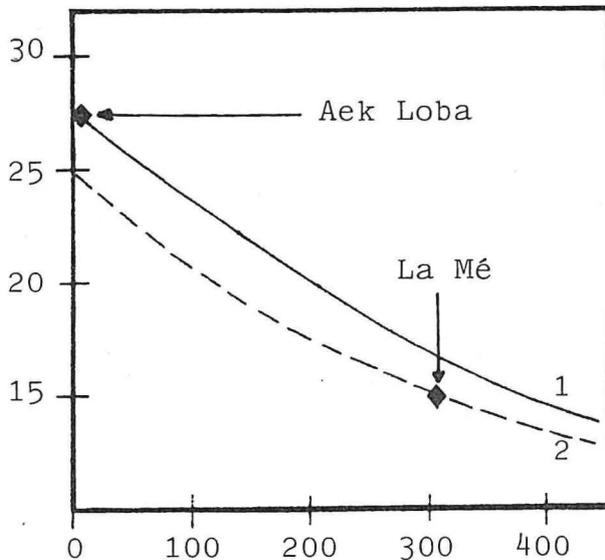
RESUME DES RESULTATS AGRONOMIQUES OBTENUS PAR L'I.R.H.O.

1°) Climat - Sol et Nutrition Minérale

L'aire de développement du Palmier à Huile : *Elaeis Guineen* se situe dans la zone intertropicale humide, du fait des besoins élevés de la plante en eau et température. Les sols de ces régions ont subi généralement les processus d'évolutions ferrallitique et fersiallitique dont le degré d'évolution reste lié à la nature de la roche mère.

La culture du palmier à huile fournit des rendements très variables, principalement en fonction de la pluviométrie et de la nature du sol. Ainsi, en Afrique de l'Ouest, où le climat se caractérise par une saison sèche de 2 à 5 mois, la production moyenne à l'âge adulte varie de 8 à 20 T de régimes/ha/an, en fonction du déficit hydrique -voir figure N° 3- par contre il existe des zones beaucoup plus favorables sans déficit hydrique, où la production atteint et dépasse 25 T de régimes/ha/an (Extrême Orient - Amérique de Sud).

Production
(T.R/ha)



Déficit hydrique (mm)

Types de sols

- 1 - sols exceptionnels
- 2 - sols moyens à médiocres

Figure N° 3 : Relation, déficit hydrique - Production sur 2 type sols d'après A. LAUZERAL 1980 (I)

Le potassium est l'un des éléments nutritifs fondamentaux pour la croissance végétale et la production de régime. Une production annuelle moyenne de 15 Tonnes de régimes/ha mobilise par ses Exportations-Immobilisations, environ 100 kg de potassium/ha, qui souvent ne peuvent être couverts que par des apports d'engrais potassiques. Ceci ajouté à la pauvreté fréquente des sols ferrallitiques explique que la fertilisation potassique joue un rôle important sur la production : 70 % des expériences aux champs connues, répondent à la fertilisation potassique. Mais les réponses à la fertilisation sur l'ensemble du réseau expérimental sont très variables. Ainsi, les doses optimales apportées varient de 1.5 à 3.5 kg de KCl/arbre/an (220 à 500 kg de KCl/ha/an) et les augmentations de rendements s'étagent de 6 à 14 Tonnes de régimes/ha, par Tonne de KCl appliquée .

L'IRHO, grâce à son réseau expérimental multilocal très diversifié, a pu étudier les besoins nutritifs du palmier avec beaucoup de précisions dans une grande variété de sols et de climats. Les observations montrent que les teneurs foliaires en K sont très sensibles à la déficience. Il apparaît qu'en dessous du seuil de 0.9 % du poids sec (P.S), pour la feuille de Rang 17, le rendement est limité par la déficience potassique, qui est normalement facile à corriger par des fumures appropriées. Un excès d'apport potassique conduit presque toujours à l'enrichissement des tissus foliaires, jusqu'à des teneurs de 1.2 à 1.3 % du P.S sans bénéfice supplémentaire au niveau du rendement (consommation de luxe).

L'utilisation du diagnostic foliaire (DF), permet donc d'effectuer une véritable gestion de la nutrition minérale au plus près. Mais sur certains sols, la règle n'est pas vérifiée, les teneurs foliaires en K^+ restent voisines de 0.8 % sans qu'il soit possible de les faire augmenter avec de fortes fumures potassiques : 5 kg/arbre/an (750 kg/ha par an). C'est le cas par exemple dans les plantations du Nord-Sumatra en INDONESIE.

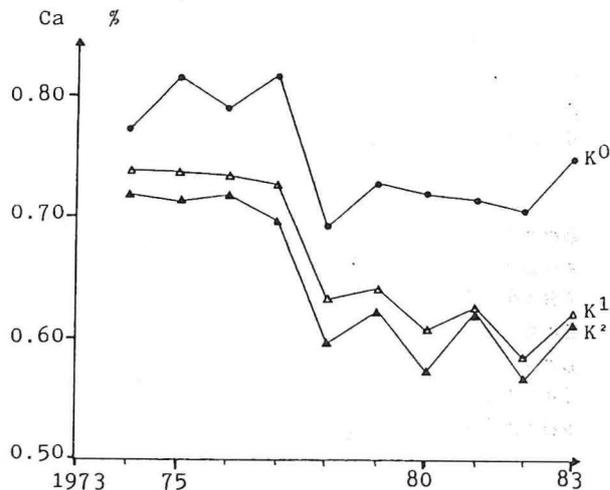
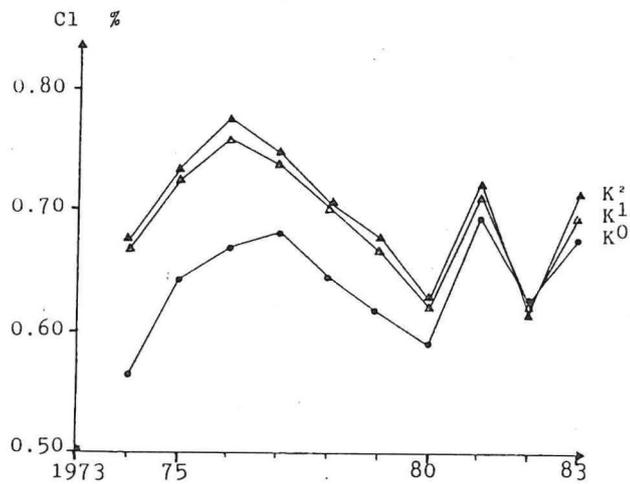
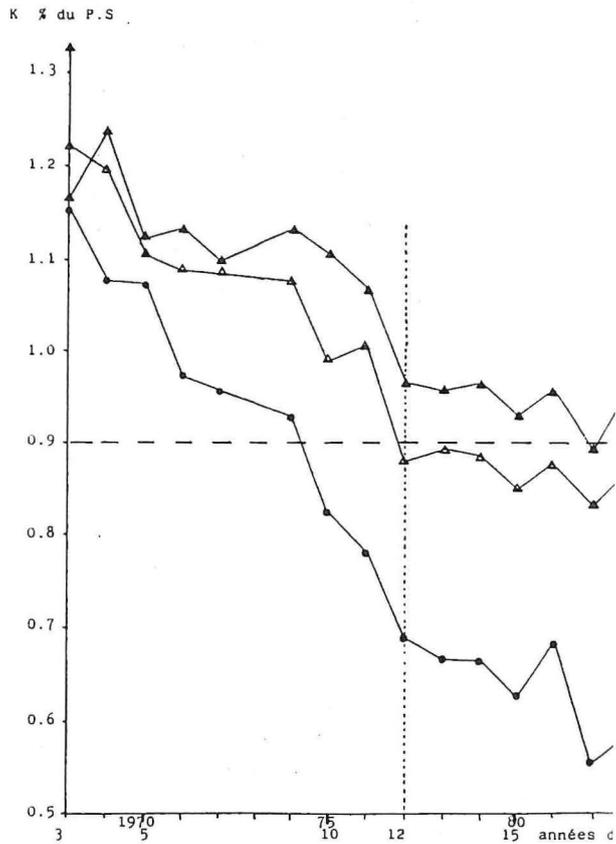
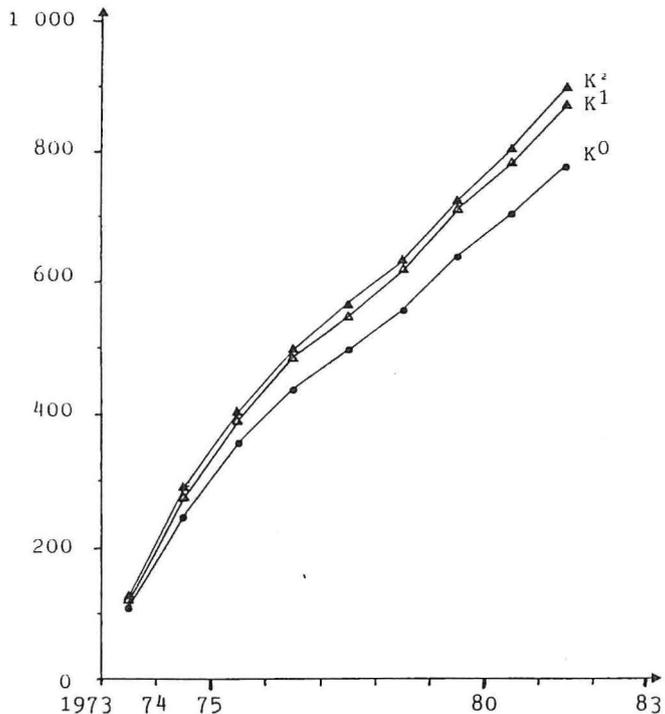
La culture du palmier en Afrique de l'Ouest répond normalement à la fumure potassique et les sols de cette zone peuvent donc servir de "référence" en matière de réponse des cultures à K^+ , par exemple comme les sols ferrallitiques sur sables sédimentaires du Sud-Est Ivoirien. Mais cette fertilisation nécessaire par ailleurs entraîne dans certains cas une dégradation de la structure des sols.

Nous allons décrire plus en détail les effets des apports de K^+ dans deux zones tirées du réseau expérimental de l'IRHO.

2°) Description des résultats expérimentaux obtenus en Côte d'Ivoire et en Indonésie

Les réponses à la fertilisation potassique sont très différentes.

PRODUCTION TOTALE CUMULEE
EN KG/REGIME



Figuré N° 4 - Plantation de LA ME (1965) parcelle : LM CP 23

Evolution de la production et des teneurs foliaires en K, Ca et Cl de la culture de palmier à huile âgée de 8 à 18 ans.

* Niveau de fertilisation potassique par arbre et par an :

- - K⁰ = 0 Kg de KCl
- ▲ - K¹ = 1 kg de KCl
- ▲ - K² = 2 Kg de KCl

a) Station de LAME Sud-Est Côte d'Ivoire

Sur un sol ferrallitique formé sur sédiments sableux tertiaires dont les caractéristiques seront détaillées dans le chapitre suivant, la production du Palmier à huile est améliorée par la fertilisation potassique.

L'IRHO montre avec l'ensemble des expériences mises en place sur cette ancienne zone forestière, que l'évolution des teneurs foliaires en K^+ s'effectuent en 2 phases successives.

-1- La nutrition potassique d'après le diagnostic foliaire est excellente jusqu'à l'âge de 5 ou 10 ans sans fumure, grâce aux réserves initiales et surtout à la masse végétale abattue lors de la mise en culture (J. OLIVIN 1980). Au cours de cette période, la teneur foliaire en K diminue progressivement de 1.2 à 0.9 % du P.S. Dans les parcelles qui reçoivent un apport de KCl égal à 1 ou 2 kg de KCl/arbre/an (150 à 300 kg/ha/an), les teneurs foliaires restent supérieures à celles des parcelles Témoins ; comme le montre l'exemple de l'expérience LM CP 23 (plantation 1965) à la figure N° 4.

-2- Après cette période, dans les parcelles Témoins, la teneur foliaire en K continue de baisser jusqu'à atteindre 0.6 % du P.S à 15 ans. Cette évolution entraîne alors une baisse de production significative.

Dans le cas où l'on veut corriger une déficience déjà établie, il faut alors appliquer des doses supérieures à 1 kg/arbre/an. Ces fumures de correction s'étalent pour le Sud-Est Ivoirien entre 1.5 et 3.0 kg/arbre/an (225 à 450 kg/ha/an), selon le degré de déficience potassique du sol considéré. La rentabilité de cette fumure est bonne puisqu'elle permet d'obtenir une plus value de récolte égale à 3 ou 4 fois la dépense d'engrais.

Cependant, la fertilisation potassique pourrait à longue échéance, entraîner une évolution défavorable de la structure des sols, comme cela a été constaté dans l'ancienne savane à DABOU (Sud-Est de la Côte d'Ivoire), convertie en plantation de palmier. Les rendements obtenus en replantations sont inférieurs à ceux des premières plantations effectuées directement après le défrichement de la savane, bien que la fertilisation minérale soit maintenue au voisinage de l'optimum de production.

b) Plantation d'Aek loba : Nord-Sumatra

Par son climat et ses sols jeunes, cette région offre une potentialité élevée pour la production du palmier à huile.

D'après les expériences de l'IRHO, la fumure potassique serait peut-être nécessaire pour atteindre l'optimum de production lorsque les déficiences naturelles en N et P sont au préalable corrigées.

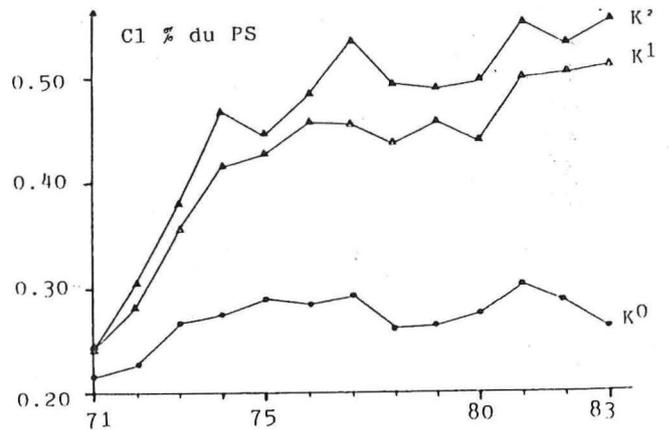
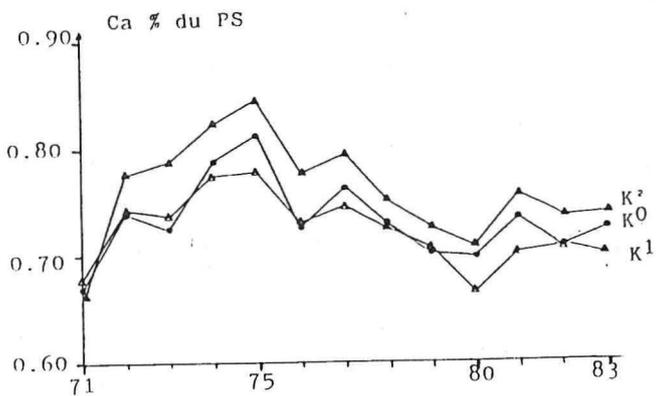
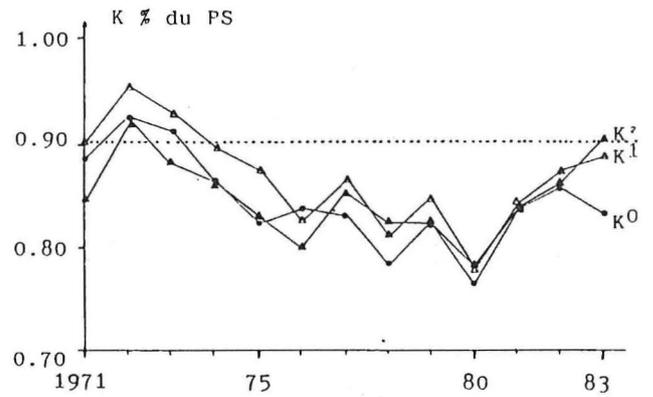
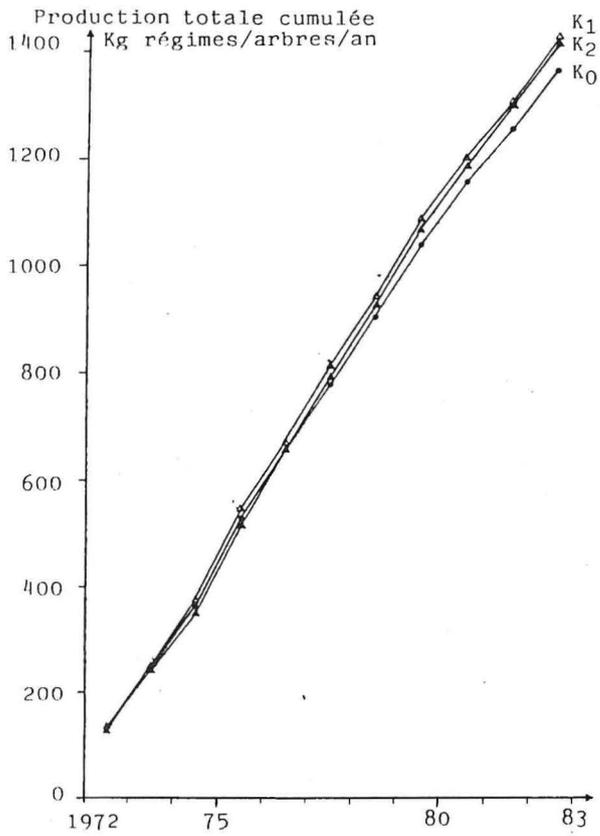


Figure N° : 5

Plantation d'AEK LOBA.AL CP 1
Evolution depuis 1971, de la production et des teneurs foliaires en K, Ca et Cl, en fonction de la fertilisation potassique.

* Niveau de fertilisation potassique par arbre et par an :

- K⁰ = 0 Kg KCl
- △ K¹ = 1 Kg KCl
- ▲ K² = 2 Kg KCl

Ainsi sur la plantation d'Aek Loba de 1959, pour l'expérience AL CP 1, la correction en N et P procure une augmentation de rendement de 80 %, égale à 70 kg de régimes/arbre/an et l'application supplémentaire de fumure potassique entraîne une nouvelle augmentation de 15 % non significative au seuil de $P = 0,05$ (Figure N° 5).

L'effet de KCl sur les teneurs foliaires en potassium est différent en l'absence ou en présence des apports de phosphate Tricalcique. En absence de phosphate, les teneurs en K sont voisines de 0.9 % du P.S et contrairement à ce qui a été observé en Côte d'Ivoire, elles n'augmentent pas avec l'apport de KCl. Par contre, l'apport de phosphate tricalcique déprime les teneurs foliaires en K^+ (antagonisme d'absorption K-Ca) et cette dépression est compensée en partie par les apports de KCl, mais les teneurs foliaires ne dépassent pas 0.85 % en moyenne quelle que soit la dose de KCl apportée (jusqu'à 2 kg/arbre/an).

D'après ce qui précède, la réponse à la fumure potassique n'existerait sur le sol qu'en présence de phosphate. Le potassium devient indispensable pour corriger l'effet dépressif sur la nutrition potassique des apports calciques avec les phosphates. D'autre part, les teneurs en K sont moins sensibles aux apports de KCl que sur les sols ferrallitiques désaturés habituels de l'Afrique de l'Ouest.

3°) Objectifs de l'étude

Les différences de comportement du Palmier à Huile en ce qui concerne la nutrition potassique, en fonction de la nature des sols résultent bien entendu de la dynamique d'absorption racinaire au champ face au complexe sol-solution qui l'alimente. L'expérimentation au champ présente l'avantage de donner des résultats indiscutables, en matière de réponse aux apports fertilisants, mais elle ne permet pas toujours d'en comprendre les raisons. Il a donc paru utile d'asseoir les connaissances acquises, grâce au réseau expérimental très diversifié de l'IRHO, sur l'étude comparée de la dynamique des ions minéraux sous l'effet d'apports de potassium dans les 2 sols précédemment cités.

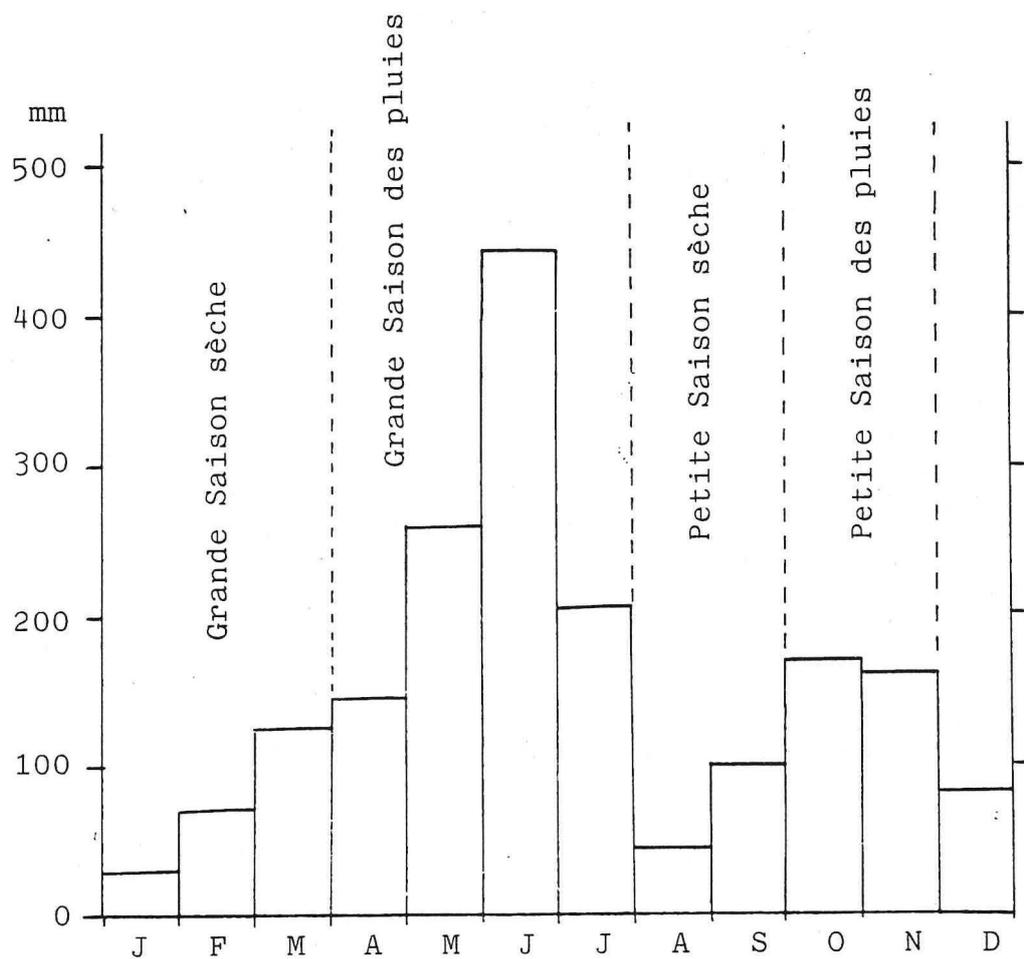


Fig. N° 6 : Diagramme de Répartition mensuelle des pluies sur la Station de La Mé
Moyenne de 1923-1982 - d'après CALIMAN 1983

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES MATERIAUX D'ETUDE

A - CHOIX DU MATERIEL PEDOLOGIQUE D'ETUDE

L'étude expérimentale présentée dans ce travail concerne 2 sols formés sous climat chaud, l'un tropical d'Afrique de l'Ouest et l'autre équatorial d'Indonésie :

* Un sol de Basse Côte d'Ivoire, situé sur la station expérimentale IRHO de LAME Bingerville (3° 50 de longitude Ouest et 5° 27 de latitude Nord), sur les bas plateaux bordant la lagune à 40 kms à l'Est d'Abidjan (carte de localisation en Annexe N° 1 a).

* Un sol de Sumatra provenant de la plantation d'AEK LOBA (99° 45 de longitude Est et 2° 20 de latitude Nord), situé à environ 90 kms au Sud de la ville de Médan (carte de localisation en Annexe N° 1 b).

B - DESCRIPTION ET CARACTERISATION ANALYTIQUE DU SOL DE LA ME1°) Présentation du cadre climatique et géologique de Basse côte d'Ivoirea) Caractères climatiques

Sur la Station de LA ME, les relevés pluviométriques existent depuis 1923. La répartition des pluies (figure N° 6), fait apparaître 2 saisons humides et 2 saisons sèches.

Les principales caractéristiques climatiques sont rassemblées dans le Tableau N° 1.

Tableau N° 1 : Principales données climatiques sur la Station de LA ME

- Pluviosité moyenne annuelle		1839 mm
- Pluviosité moyenne annuelle comprise 6 années sur 10 entre 1500-2200 mm		
- Température moyenne annuelle		26,5°C
- Déficit hydrique moyen annuel		264 mm
* année la moins déficitaire	1935-36	0 mm
* année la plus déficitaire	1978-79	722 mm
- Déficit hydrique moyen de la grande saison sèche		227 mm

b) Géologie (Annexe N° 1 a)

La zone d'étude se situe sur la couverture détritique sablo-argileuse et argilo-sableuse tertiaire du continental Terminal (ROUGERIE G. 1964, AVENARD JM 1971). Elle résulte d'une sédimentation fluviolagunaire ou deltaïque de matériel d'altération continental du socle précambrien plus au Nord. Les déplacements couvrent de faibles distances comme le montre la prédominance de sables grossiers peu émoussés. Mais les dépôts ayant été repris plusieurs fois, aucun niveau stratigraphique n'apparaît et on observe de fortes variations granulométriques verticales et latérales (E. ROOSE, M. CHEROUX 1966).

Depuis leur mise en place, aucun mouvement différencié n'a été mis en évidence au Nord de l'axe d'effondrement Est-Ouest des lagunes. Le climat chaud et humide sur de longues périodes a provoqué une altération profonde de ce manteau, pour donner naissance à un matériau très monotone sur la plan minéralogique : il est essentiellement constitué de quartz résiduel, de kaolinite et de quelques oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium.

2°) Description du profil de sol

L'ensemble des sols de la Station a fait l'objet d'une cartographie pédologique par M. QUENCEZ 1968 (reportée en Annexe N° 2). La description du profil pédologique et l'analyse d'ensemble de la parcelle LM CP 23 est placée sur l'annexe N° 3. Les points essentiels à retenir sont les suivants :

- Ce profil décrit la partie superficielle d'un sol ferrallitique jaune fortement désaturé.

- Texture sablo-argileuse sur l'ensemble du profil (Fig. N° 7)

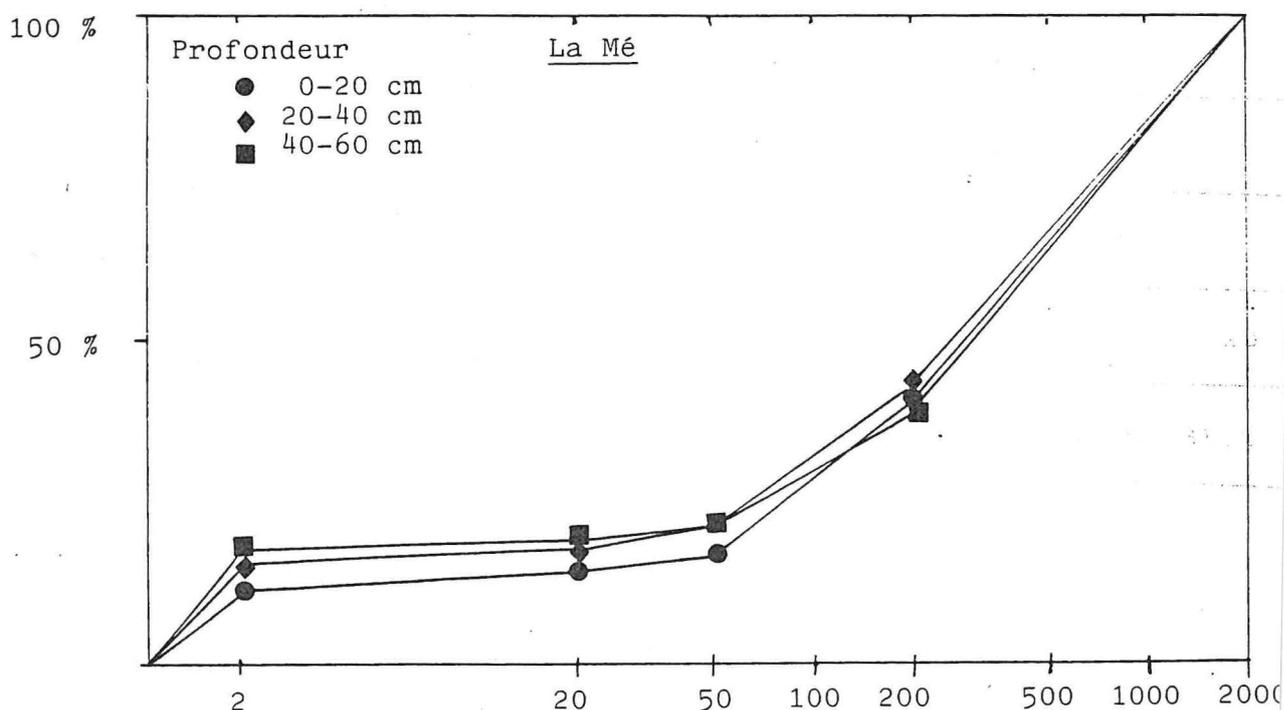


Fig. N° 7a : Courbes granulométriques cumulatives

- Bonne porosité et homogénéité jusqu'à 2,5 m de profondeur.

- Le taux d'argile granulométrique augmente progressivement de 12 à 20-22 % à 1 mètre de profondeur. Cet enrichissement en profondeur se traduit par un rapport des teneurs en argile surface/profondeur supérieur à 1/1.4 défini par A. PERRAUD, comme étant le seuil à partir duquel les sols ferrallitiques sont dits appauvris.

- Le pH est acide sur l'ensemble du profil : $4.7 < \text{pH} < 5.1$

- La CEC à pH7 ($\text{CH}_3 \text{COO NH}_4$) varie entre 3,5 et 4,5 me/100 g et le taux de saturation très faible chute avec la profondeur de 8 à 4 %.

- Complexe d'échange très faible ; la somme des cations échangeables diminue de 0.4 me/100 g dans la couche 0-20 cm à moins de 0.1 me/100 g à partir de 40 cm de profondeur.

- La teneur en matière organique atteint 1.6 % en surface et baisse jusqu'à 0.6 % à 1 mètre de profondeur

* Ce profil a été classé par QUENCEZ (1968) parmi les sols ferrallitiques très désaturés appauvris modaux sur sédiments tertiaires sablo-argileux.

3°) Caractérisation de l'horizon de surface

L'ensemble des expériences décrites en 2ème partie, porte sur la couche de sol 0-20 cm, pour laquelle des analyses plus fines sont effectuées.

a) Eléments totaux (Tableau N° 2 a)

Tableau N° 2 a - Sol de LA ME, teneurs en éléments totaux et amorphes pour l'horizon superficiel 0-20 cm

<u>Eléments totaux à LAME</u>				<u>Eléments amorphes</u> (oxalate NH_4 à pH 3,5)					
me/100 g				%					
Ca	Mg	K	Na	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
2.38	2.42	0.99	0.33	85.2	7.4	2.9	0.1	1.25	4.9

L'altération des minéraux primaires très poussée, aboutit à la quasi-disparition des réserves en bases totales. Les teneurs en Al_2O_3 et Fe_2O_3 restent proches de celles observées par A. PERRAUX 1971 et E. ROOSE 1981, sur les mêmes sols.

b) Minéralogie des argiles granulométriques

On observe sur les diagrammes de diffraction aux R.X, sur une lame orientée (Annexe N° 4), la présence de Quartz-Kaolinite et de Goethite.

Quartz : les raies caractéristiques sont visibles à 4.26 \AA et 3.36 \AA

Kaolinite : le diagramme de lame orientée saturée au magnésium, montre la réflexion (001) à 7.18 \AA qui persiste après chauffage 400° C .

Goethite : la lame orientée saturée avec Mg présente un pic à 4.16 \AA .

Au test de gonflement à l'éthylène-glycol et après traitement au magnésium, on ne détecte pas de smectite.

Le chauffage à 350° C ne met pas en évidence de pic à 10 \AA .

Le diagramme de poudre et l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) (en Annexe N° 4) confirment la présence de Quartz, de kaolinite dioctaédrique -pic à 1.49 \AA - et de Goethite.

c) Le complexe adsorbant

L'analyse du complexe adsorbant par $CH_3COO NH_4$ 1N (voir colonne N° 1 du Tableau N° 3), est caractéristique des sols ferrallitiques fortement désaturés : la somme des cations alcalins et alcalino-terreux est inférieure à $0.5 \text{ me}/100 \text{ g}$, le taux de saturation est très faible 8 % et en quantité d'aluminium échangeable extraite par KCl 1N est de $1.2 \text{ me}/100 \text{ g}$, soit 2.5 fois supérieure à la somme des bases.

Les mesures de la CEC et des bases échangeables dépendent des valeurs des paramètres physico-chimiques de l'échange et notamment du pH, de la force ionique de la solution et de la nature du cation d'échange.

Dans le cas des sols acides contenant des minéraux à charge variables, la CEC déterminée par l'analyse à l'acétate d'ammonium 1N à pH7, surestime la valeur de la CEC au pH eau du sol ($4 < \text{pH} < 5$). Ce point est repris au paragraphe suivant : d. De plus, l'extraction des éléments échangeables par cette méthode ne permet pas de doser l'Aluminium échangeable.

D'autres méthodes n'imposent pas de pH de la solution d'extraction, qui se situe autour des valeurs du pH eau du sol. C'est le cas de la méthode au Cobaltihexammine (L. ORSINI et JC REMY 1976), ou celle au chlorure de Baryum (méthode GILLMAN). Les résultats comparatifs des 3 méthodes sont exposés dans le Tableau N° 3.

Sols	La Mé			Aek Loba		
	1	2	3	1	2	3
Méthode d'extraction						
Complexe adsorbant						
Ca meq/100 g	0.17	0.30	0.25	0.97	1.10	0.72
Mg "	0.13	0.13	0.10	0.13	0.14	0.13
K "	0.05	0.04	0.04	0.14	0.10	0.13
Na "	0.02	0.02	0.04	0.02	0.03	0.07
Somme "	0.37	0.49	0.43	1.26	1.37	1.05
Al "	1.21*	0.45	0.69	0.43*	0.16	0.21
H "	-	0.13	0.05	-	0.04	0.01
$\sqrt{H_4^+}$ "	-	0.13	-	-	0.12	-
pH de l'extrait	7.0	4.2	4.3	7.0	4.7	5.1
CEC meq/100 g	4.47	1.11	1.73	5.91	3.11	2.41
(S/CEC) %	8.3	44.1	24.9	21.3	44.1	43.6
($\sqrt{NH_4^+}$ + Al + H)/CEC	35.3	100	67.6	28.6	54.3	52.7
K ⁺ (HNO ₃ bouillant)	0.16			0.71		

- 1 : extraction à l'acétate d'ammonium N en milieu tamponné à pH 7.
 2 : extraction au Cobaltihexammine (ORSINI-REMY) adaptée par BABRE.
 3 : extraction au chlorure de Baryum (Méthode Gillman).
 * : extraction de Al par KCl 1N.

Tableau N° 3 : Comparaison des méthodes d'analyse du complexe adsorbant pour les horizons superficiels de La Mé et Aek Loba.

On note en effet que :

- Les pH des extraits avec ces 2 dernières méthodes sont inférieurs de 2,8 unités pH, au pH fixé par $\text{CH}_3\text{COO NH}_4$, ce qui entraine une importante diminution de la CEC (60 à 75 %), sans que les dosages des cations basiques diffèrent beaucoup. La CEC est comprise entre 1.1 et 1. me/100 g.

- Les valeurs de Al^{3+} échangeable avec les extractions au Cobaltihexammine et au chlorure de Baryum par rapport à KCl sont plus faibles, ce qui s'explique par la faible proportion de réactions secondaires entre H^+ échangés avec K^+ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ (AMEDEE et PEECH 1976). L'aluminium en solution ne provient donc pas ou peu de la solubilisation d'hydroxy alumineux.

L'analyse du potassium extrait par l'attaque à l'acide nitrique 1N pendant 10 mn à ébullition, fournit une mesure du potassium "difficilement échangeable" par différence avec K^+ échangeable. Dans ce cas la valeur obtenue est très faible : 0.12 me/100 g, à l'image du complexe d'échange.

d) Variation de la densité de charge nette en fonction du pH

La méthode de titration potentiométrique pour les sols riches en colloïdes à charges variables, permet de caractériser d'une part les variations de charges en fonction du pH et de la concentration ionique de la solution, et d'autre part, le Point de Charge Nulle (P.C.N.), défini comme étant le point où la concentration est sans effet sur la densité de charge. La méthode utilisée est décrite en Annexe N° 5 et les courbes sont placées sur la figure N° 8.

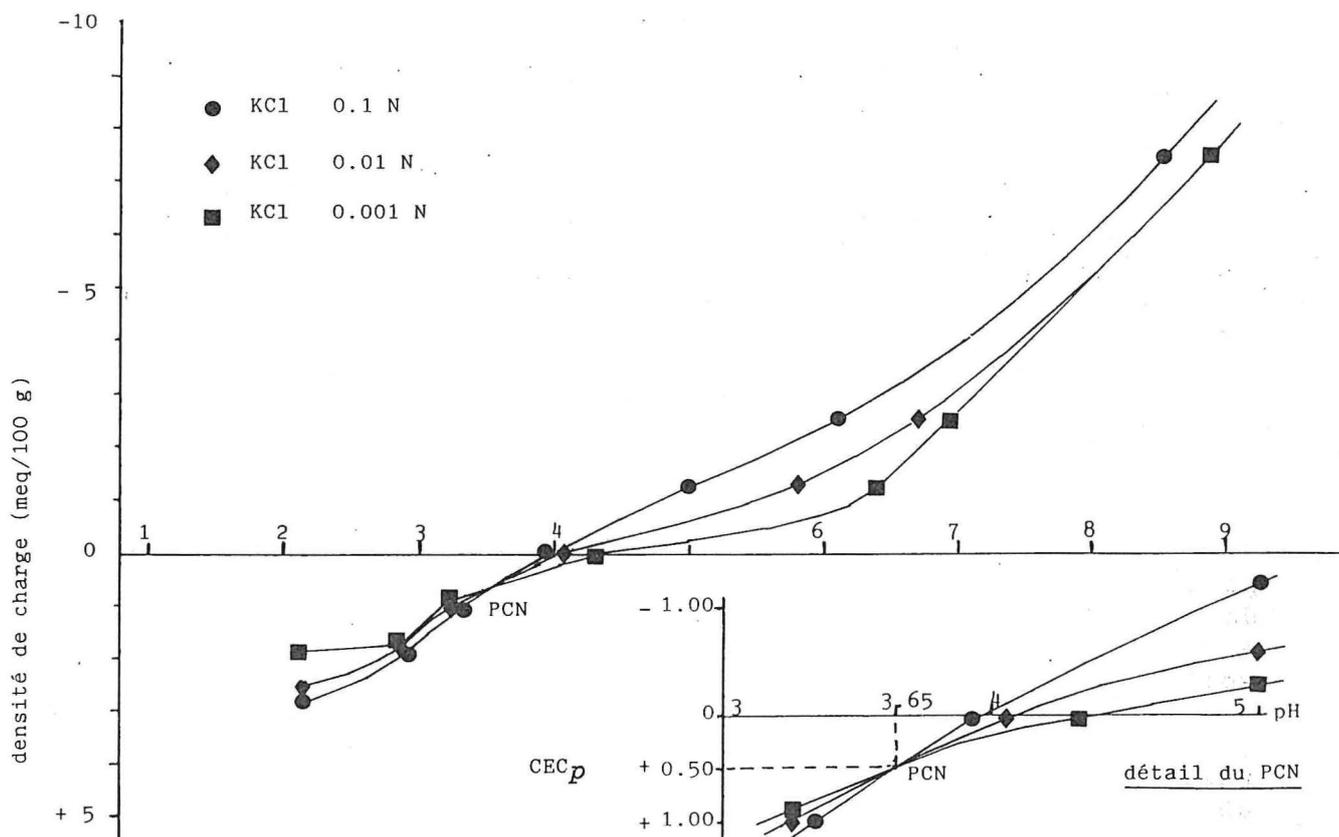


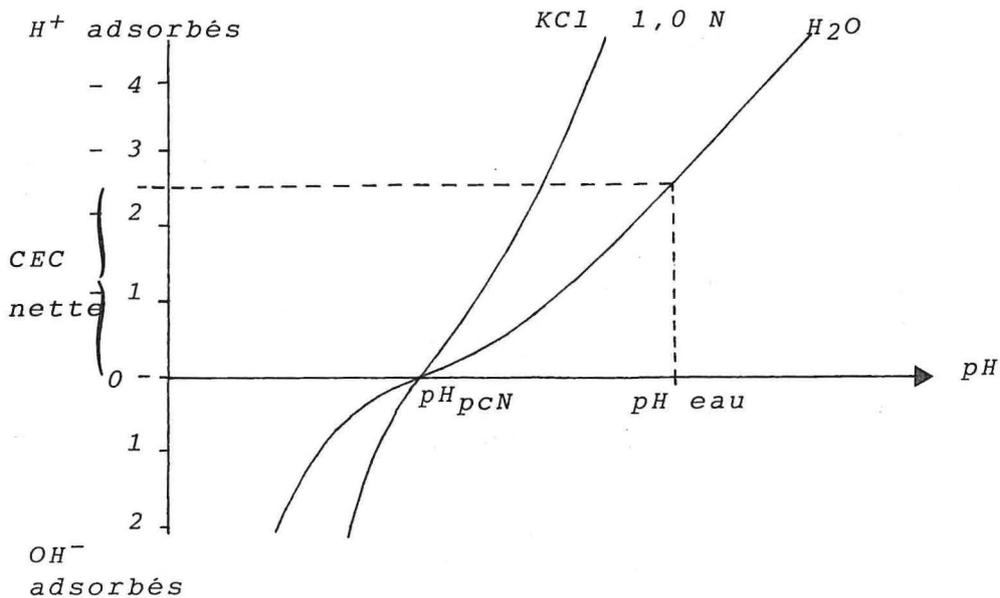
Fig. N° 8 : Courbes de titration potentiométrique : La Mé, horizon 0-20 (LM CP 23)
- Détermination du PCN et de la $\text{CEC}_{\text{permanente}}$

Pour le sol de LA ME, le PCN se situe à pH 3,65. A ce point particulier, seules les charges permanentes du sol constituent la CEC. La valeur de cette CEC déduite des courbes est égale à 0.5 me/100 g, ce qui correspond à la somme des cations alcalins et alcalinoterreux. Si l'on admet que ces charges appartiennent à la kaolinite (BELL et AL 1978 - GREENLAND 1978), cela représente une densité de charges négatives de 4 me/100 g d'argile, quantité identique à celle obtenue par BOLLAND et AL (1976).

L'augmentation de pH accroît faiblement la densité de charge et GALLEZ et al 1976 obtiennent les mêmes résultats avec une kaolinite pure de pH PCN = 2.8. HENDERSHOT 1983, montre que l'association kaolinite et hydroxydes de fer ou d'aluminium, augmente le pH PCN du sol et la capacité d'échange anionique. Les courbes de titration potentiométriques permettent de définir la CEC Nette (CECN), par la formule :

$$\text{CECN} = \begin{array}{l} \text{Ions adsorbés au pH PCN} \\ \text{(me/100 g)} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Ions adsorbés au pH eau de la plus} \\ \text{faible concentration (me/100 g)} \end{array}$$

Cette définition suppose que tous les ions adsorbés contribuent à créer des charges, mais cette situation est très optimiste d'après PARKER (1979), pour qui seulement 30 à 80 % des ions adsorbés participent à la création de charges. En effet, une partie des ions H^+ apportés est consommée pour la solubilisation de $Al(OH)_3$.



Pour LAME, à la concentration KCl $10^{-3}N$ et à la valeur du pH eau de 4.7 la CECN calculée est de 0.65 me/100 g. Si la concentration de la solution augmente (KCl 0.1 N), la CECN atteint 1.40 me/100 g et à pH = 7 pour la concentration KCl 0.1 N, la CECN est de 4.5 me/100 g soit la valeur obtenue pour la CEC par le dosage à l'acétate d'ammonium.

Rem. : Si le pH eau diminue, la CECN diminue et tend vers la valeur des charges permanentes, sans oublier que dans cette gamme de pH, la teneur en Al^{3+} échangeable s'élève.

D'après PARKS et al 1962, ATKINSON et Al 1967, BREEUWSMA Al 1971 et HINGSTON 1972, la variation de densité de charges résulte de la minéralogie de ce sol ferrallitique.

- * Oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium à charges variables.
- * Charges permanentes et variables des feuillets de la kaolinite.
- * Et au pH neutre, charges variables sur les matières organiques.

En résumé :

Le sol observé sur les sables tertiaires de LAME est la partie supérieure d'un sol ferrallitique très désaturé typique par la minéralogie, par son complexe adsorbant pauvre, son pH acide et par sa très faible teneur en minéraux primaires. Il est donc représentatif des sols des plantations arborées de Côte d'Ivoire. Il est à ce titre très comparable à ceux observés sur le même substrat par E. ROOSE et M. CHEROUX 1966, A. PERRAUD 1971, E. ROOSE et J. GODEFROY 1977 et E. ROOSE 1981.

C - DESCRIPTION ET CARACTERISATION ANALYTIQUE DU SOL D'AEK LOBA

1°) Présentation du cadre climatique et géologique du Nord Sumatra

Nous ne disposons que de peu d'informations concernant le milieu naturel de Sumatra. La plantation d'AEK LOBA (SOCFINDO), se situe sur la Côte Est de l'île à 50 m d'altitude (voir Annexe N° 1 b

La zone de plantation couvre 10 300 ha sur la plaine cotière faiblement découpée par le réseau hydrographique. Elle repose sur des alluvions volcaniques remaniées qui ont subi sous le climat chaud et humide, une altération ferrallitique.

Le climat est de type Equatorial à une seule saison des pluies, avec une pluviosité annuelle moyenne (1965-74) de 2300 mm et un déficit hydrique moyen de 140 mm.

Le profil de sol étudié provient de la parcelle témoin de AL CP 1, situé sur un interfluve horizontal.

2°) Description du profil de sol d'AEK LOBA

L'analyse complète du profil se trouve à l'Annexe N° 3. Les principales caractéristiques sont les suivantes :

- Texture sablo-argileuse en surface devenant argilo-sable à partir de 40 cm de profondeur par diminution des sables grossiers augmentation de l'argile (voir figure N° 7b).

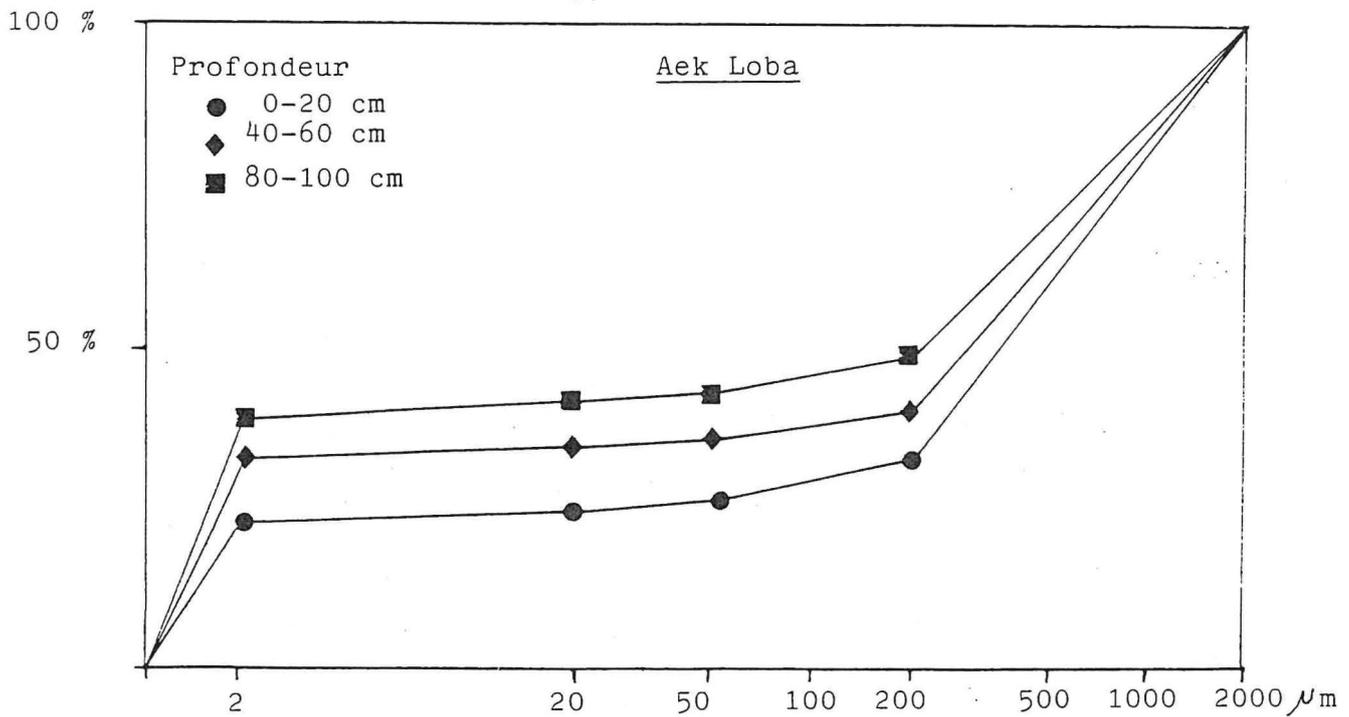


Fig. N° 7b : Courbes granulométriques cumulatives

- Bonne porosité et perméabilité sur l'ensemble du profil.
- Le taux d'argile granulométrique augmente progressivement de 22,7 % en surface à 38,5 % à 80 cm de profondeur.
- Le pH eau est acide (5.2) sur l'ensemble du profil.
- La CEC à pH7 ($\text{CH}_3\text{COO NH}_4$) varie entre 5.9 et 7.8 me/100 g.
- Teneur moyenne en bases échangeables dont la somme décroît de 1.3 à 0.8 me/100 g et le taux de saturation de 21 à 11 % (d'après l'analyse à l'acétate d'ammonium). Sol pauvre en phosphore.
- Teneur en matières organiques de 2.1 % en surface et décroissant jusqu'à 0.9 % à 80 cm de profondeur.

3°) Caractérisation de l'horizon de surface

La caractérisation complète de cet horizon est faite en vue de son utilisation dans la seconde partie de ce travail.

a) Eléments totaux et amorphes (tableau N° 2 b)

Tableau N° 2 b : Sol d'AEK LOBA, teneur en éléments totaux et amorphes pour l'horizon superficiel 0-20 cm

Eléments totaux à AEK LOBA				Eléments amorphes (oxalate NH_4 à pH 3,5)		
me/100 g				%		
Ca	Mg	K	Na	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
4.0	4.5	57.	25.	63.0	19.6	3.5
				0.7	2.6	0.7

Ce sol possède des réserves en éléments totaux, qui indiquent la présence de minéraux. On note une très forte teneur en potassium 2,69 % de K_2O par rapport aux autres éléments, teneur plus faible que celle trouvée par MIDDELBURG sur des roches volcaniques de type ryolitique (liparite) de Sumatra (5.1 % de K_2O).

Le sol d'AEK LOBA contient aussi une certaine quantité de magnétite, qui est retenue sur la barre aimantée, lors de la mise en suspension des argiles et qui n'apparaît donc pas à l'étude aux R.X. Sa détermination qualitative a été faite dans une seconde étape par ATD.

La teneur en Al_2O_3 est de 19,6 % et celle de Fe_2O_3 de 3,5 %. De plus, il existe de l'aluminium amorphe, en quantité plus abondante que dans le sol de Côte d'Ivoire qui contient lui, plus de fer amorphe.

b) Minéralogie du sol d'AEK LOBA

Dans la fraction inférieure à $2 \mu m$, les diagrammes de diffraction aux R.X. sur lame orientée (placé en Annexe N° 4 b), indiquent la présence de Gibbsite prépondérante, de kaolinite, de traces de mica de goethite et de plagioclases.

- Gibbsite : les raies caractéristiques sont visibles à 4.85 \AA et 2.45 \AA .

- Kaolinite : pour les lames saturées au Mg^{++} on observe les pics à 7.18 \AA et 3.58 \AA . La raie à 7.18 \AA persiste après chauffage à $400 \text{ }^\circ C$.

- Goethite : très léger pic à 4.16 \AA .

- Plagioclases : ils se manifestent par un pic peu important sur la lame saturée au Magnésium à 3.20 \AA .

- Micas : Pic à peine décelable à 10.04 \AA .

- Minéraux à 14 \AA et intermédiaires : Pics à 16.49 \AA , 14.01 \AA , 11.01 \AA et 10.04 \AA .

Le test de saturation à l'éthylène glycol ne met pas en évidence de pic à 18 \AA et confirme donc l'absence de smectite. Toutefois, 2 petits pics subsistent à $15.35-14.29 \text{ \AA}$ et 11.01 \AA .

Le chauffage à $400^\circ C$ de la lame saturée au Magnésium n'indivualise pas le pic caractéristique des vermiculites à 10 \AA , mais il existe à $400^\circ C$ et à $500^\circ C$ une fermeture partielle vers les écartements à 10 \AA . On observe aussi le pic de micas à 9.95 \AA , sur la lame chauffée à $400^\circ C$.

Le diagramme d'ATD, montre les pics endothermiques de la gibbsite à $307^\circ C$ et de la kaolinite à $537^\circ C$.

Enfin, on constate que la fraction argileuse contient des minéraux secondaires du type gibbsite et kaolinite, mais très peu de minéraux primaires décelés dans l'analyse des éléments totaux. Pour pallier cet inconvénient, on a entrepris une analyse minéralogique des fractions sableuses, pour lesquelles un examen à la loupe binoculaire révèle la présence de nombreux grains altérés.

Les principaux résultats des analyses minéralogiques effectuées sur les poudres de terres fines, de sables grossiers et de sables fins sont placés sur le tableau N° 4.

Tableau N° 4 : Résultats des diagrammes de poudre du sol d'AEK LOBA

Terre fine	Sables grossiers	Sables fins
<u>Quartz</u>	<u>Quartz</u>	<u>Quartz</u>
<u>Orthose</u>	<u>Orthose</u>	<u>Feldspaths</u>
Gibbsite (tr)	Olivine (tr)	Gibbsite (tr)
Magnétite (tr)		Magnétite (tr)
Augite (tr)		Augite (tr)
		Hornblende (tr)
		Goethite (tr)

tr = traces

Le quartz est le constituant essentiel de ce sol et en particulier des fractions grossières ; la majorité des cristaux d'orthose observés appartiennent aux sables grossiers, alors que les plagioclases et la magnétite sont plus abondants dans les sables fins.

c) Le complexe adsorbant (Tableau N° 3)

L'analyse du complexe adsorbant par l'acétate d'ammonium à pH 7, indique que la somme des bases atteint 1.3 me/100 g, pour une capacité d'échange cationique de 5.9 me/100 g. Le taux de saturation reste faible : 21 %. La teneur en calcium échangeable varie de 0.72 à 1.10 me/100 g suivant la méthode d'analyse utilisée, alors que les teneurs en magnésium échangeable (0.13 me/100 g) et en potassium échangeable (0.10 à 0.14 me/100 g), sont invariantes. L'extraction de l'Aluminium échangeable par KCl 1.0 N conduit à une teneur élevée : 0.43 me/100 g ; on ne retrouve pas cette valeur avec les 2 autres méthodes (0.16 à 0.21 me/100 g), par suite de la solubilisation de $Al(OH)_3$ en milieu très concentré comme nous l'avons déjà signalé pour le sol de Côte d'Ivoire. La CEC mesurée par les 2 méthodes au cobalti-

hexamine et au chlorure de Baryum, est 2 fois plus faible (3.1 à 2.4 me/100 g), que par la méthode à l'acétate ; ceci est en liaison avec le pH de la solution d'extraction inférieure de 2 unités. Cette diminution de la CEC tient aux charges variables importantes sur les oxyd et hydroxydes du sol. Avec les 2 dernières méthodes, le taux de saturation du complexe d'échange, oscille entre 40 et 50 %.

La mesure du potassium "difficilement échangeable" par HNO_3 bouillant, 0.7/me/100 g, est 6 fois supérieure à celle du K^+ échangeable (0.12 me/1 ce qui indique une certaine disponibilité en potassium.

d) Variation de la densité de charge nette en fonction du pH

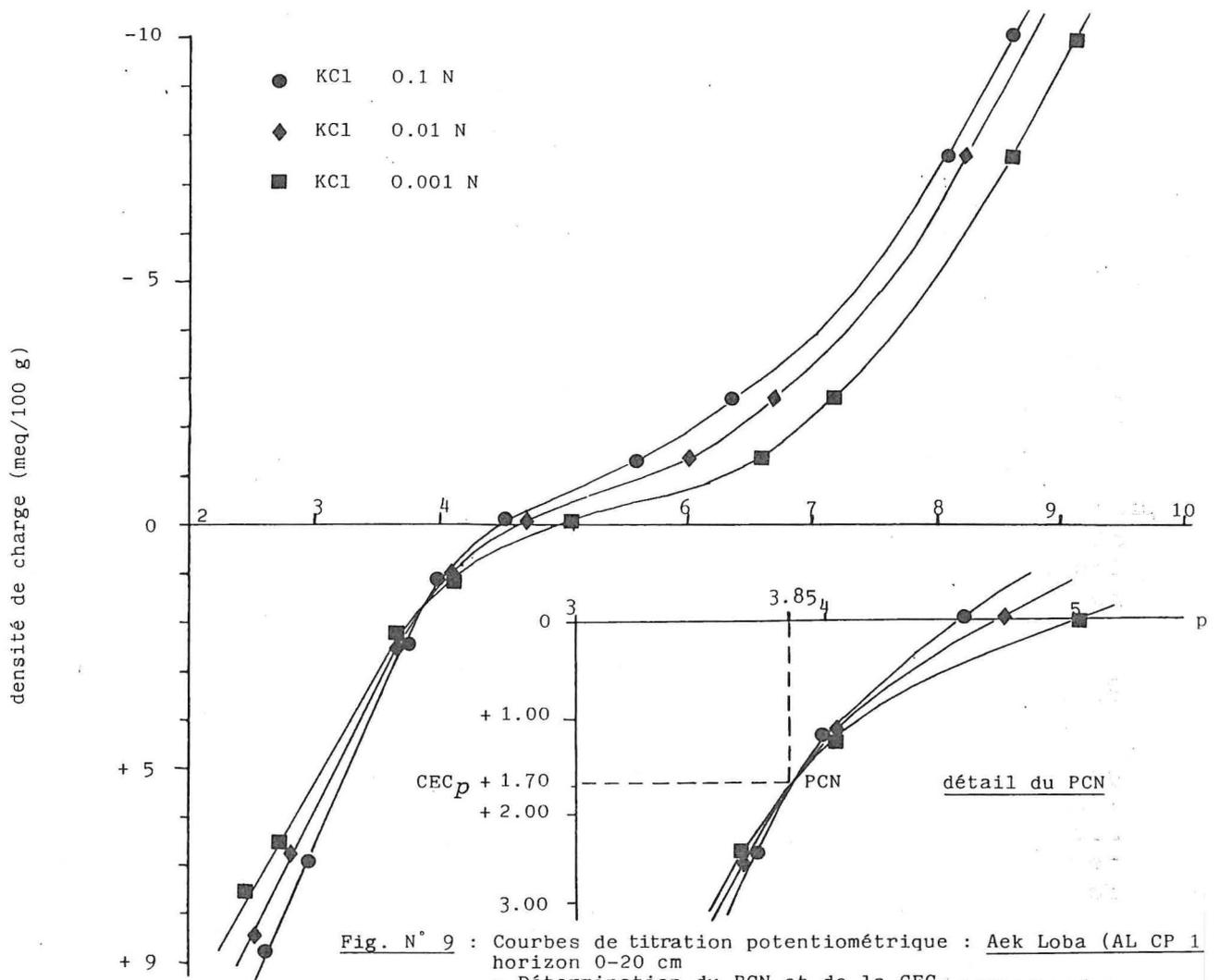


Fig. N° 9 : Courbes de titration potentiométrique : Aek Loba (AL CP 1 horizon 0-20 cm - Détermination du PCN et de la CEC_{permanente}

La variation de la densité de charge avec le pH représentée sur la figure N° 9, est plus importante pour ce sol que pour celui de LAME. Trois raisons l'expliquent :

* la kaolinite, la gibbsite et les oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium décelés dans la fraction argileuse présentent des variations de charges avec le pH (HINGSTON 1972, W.H. HENDERSHOT 1983, GREENLAND 1978).

* Les teneurs en argile et en $Al^{2}O_3 - Fe^{2}O_3$ du sol d'AEK LOBA sont deux fois plus élevées qu'à LA ME et les sesquioxydes qui ont des surfaces spécifiques plus élevées que la kaolinite, sont plus abondants sur le sol d'AEK LOBA que sur celui de LA ME.

* La teneur en matière organique elle aussi plus élevée, affecte la densité de charge lorsque le pH tend vers la neutralité (FALLAVIER à paraître).

A AEK LOBA, le pH PCN se situe à la valeur 3.85, pour laquelle la densité de charges permanentes atteint 1.70 me/100 g. La CEC Nette calculée pour le pH eau de 5.2 et à la concentration totale de la solution de 10^{-3} N, est de 1.90 me/100 g. Lorsque le pH de la solution augmente, la CECN augmente pour aboutir à pH 7 dans une concentration 0.1 N à la valeur 5.50 me/100 g qui correspond à celle de la CEC obtenue par l'extraction avec $CH_3COO NH_4$ 1.0 N.

Malgré une bonne teneur en argile, ce sol, possède une très faible capacité d'absorption largement dominée par les charges variables. La densité de charges permanentes, voisine de la CECN, représente 75 à 100 % du total des éléments échangeables et le rapport S/CECN est égal à 70 %.

En résumé, ce sol sableux sur matériau volcanique remanié est proches des sols bruns tropicaux avec une capacité d'échange assez faible, où le calcium est le cation majoritaire sur le complexe d'échange. Les réserves en cations sont bonnes, tout particulièrement pour le potassium.

D - CONCLUSION

L'horizon de surface d'AEK LOBA possède une capacité d'échange environ 2.5 à 3 fois supérieure à celle du sol de LAME, d'après l'analyse faite au cobaltihexammine et le sol de Côte d'Ivoire est plus acide et plus dépourvu en éléments totaux. Ils sont tous deux caractérisés par d'importantes charges variables gouvernés par le pH et la force ionique de la solution.

CHAPITRE IV

PRESENTATION SOMMAIRE DES EXPERIENCES

Les études expérimentales envisagées dans ce travail visent à mesurer la dynamique des cations après un apport de KCl. Ces recherches couvrent trois grandes étapes :

- 1 - Première Etape

Tout d'abord, nous avons utilisé une technique précédemment testée par l'IRHO : les colonnes de Terre. Le choix de ce dispositif expérimental par l'IRHO était fondé sur les résultats antérieurs et sur la possibilité d'utiliser cette technique dans certaines stations expérimentales sur les lieux de production du palmier à huile.

Le principe est le suivant : Dans les colonnes contenant un poids de sol défini, on apporte en surface à une périodicité donnée, un volume précis de solution à percoler ; la première solution contient un engrais (KCl dans le cas présent) et les solutions suivantes sont constituées par de l'eau distillée. On récupère les percolats qui sont analysés et en fin d'expérience, on peut analyser aussi le sol contenu dans les colonnes. A partir de ces analyses, on effectue des bilans de percolation ou lixiviation pour chaque élément dosé.

Les résultats nous permettent d'observer les effets d'un apport d'engrais (par exemple : KCl) sur la rétention du cation (K) et sur sa répartition dans l'épaisseur de sol de la colonne. De plus, on note les effets supplémentaires sur les autres cations et les échanges avec K.

Dans le même temps et concernant le dispositif expérimental l'IRHO a souhaité que soient étudiés les effets sur les teneurs des éléments percolés de trois facteurs de variation du protocole, afin de choisir un dispositif répétitif et performant. Ces facteurs sont : la taille des colonnes, la périodicité et le mode d'apport du volume à percoler.

Le protocole expérimental amélioré a été réutilisé dans un second temps sur 9 autres sols, dont 2 sont présentés dans ce travail.

En nous basant sur ces résultats, nous avons cherché à approfondir les connaissances sur la dynamique des échanges avec le potassium dans les 2 sols tropicaux. Ceci fait l'objet de la seconde et de la troisième étape.

- 2 - Deuxième Etape

En nous limitant à quelques grammes de sol, nous nous sommes attachés à connaître les aspects quantitatifs des échanges entre le potassium et les cations échangeables du sol, en fonction d'apports croissants de KCl en solution.

De plus, avec l'aide du Département Agronomie de CEA de Cadarache, l'utilisation des isotopes ^{42}K et ^{45}Ca dans des expériences de dilution isotopique, apporte des renseignements sur les répartitions de K et Ca au sein des trois compartiments généraux que sont la solution, les éléments échangeables et les éléments non échangeables.

Principe des expériences

On utilise un rapport sol/solution défini, la solution contient différentes doses de KCl et après un temps d'agitation et de contact précis, les éléments en solution sont dosés. A partir des résultats, nous calculons les teneurs fixées ou libérées pour chaque cation et nous observons les échanges qui ont eu lieu.

Pour l'expérience de dilution isotopique dont le protocole est un peu plus complexe, nous avons aussi dosé les éléments échangeables sur le sol avant et après traitement par KCl.

Les résultats confirment ceux obtenus avec les colonnes de sol mais surtout nous donnent l'évolution de la rétention de K et des échanges entre K et les autres cations en fonction des doses d'apport de KCl. D'autre part, nous observons les équilibres quantitatifs entre les trois compartiments précédemment cités dans le cas des ions potassiques et calciques.

- 3 - Troisième Etape

Nous avons enfin complété nos investigations sur la dynamique des échanges avec K, par une approche thermodynamique des échanges $\text{K} \rightarrow \text{Ca}$, $\text{K} \rightarrow \text{Mg}$ sur les 2 sols, plus $\text{K} \rightarrow \text{Al}$ sur le sol de LA ME. Ces expériences ont pour but d'analyser l'aspect "énergétique" des échanges, c'est-à-dire d'une part de déterminer pour chaque sol l'ordre de préférence d'adsorption des cations K, Ca, Mg et Al et d'autre part de définir l'activité des cations adsorbés.

On observe aussi les modifications de la sélectivité d'échange en fonction des proportions respectives des cations sur la CEC.

Principe de l'expérience

Nous utilisons un rapport sol/solution de 1/10, avec des sols préalablement saturés par K. La solution de concentration totale fixe contient deux cations, K et l'un des trois autres (Ca ou Mg ou Al) à différents ratios. Après une période d'agitation de 48 h, nous analysons la solution et les éléments échangeables. Les résultats servent à bâtir les courbes d'Isotherme d'échange à partir desquelles sont calculées les constantes et variables thermodynamiques de l'échange considéré.

Les expériences et leurs résultats qui font l'objet de la partie suivante sont donc très diversifiés, tant au point de vue de l'expérimentation, qu'à celui de la méthode d'exploitation des résultats.

Cette grande hétérogénéité des expériences nuit à la clarté de l'exposé présenté ici. Cependant, nous nous sommes efforcés de le présenter le plus simplement possible.

De ce fait, il nous a paru utile de récapituler pour chacun des 2 sols dans un chapitre tous les résultats obtenus lors des diverses expériences. Ceci constitue le but de la troisième partie de notre travail.

DEUXIEME PARTIE :

EXPERIENCES RESULTATS

INTERPRETATIONS

CHAPITRE I

EXPERIMENTATION EN COLONNE DE SOL

A - ETUDES PRELIMINAIRES ET CONDUITE DES PERCOLATIONS

L'expérimentation en colonnes de sol, dans les conditions accélérées et contrôlées du laboratoire, a une double finalité : permettre l'étude des échanges et des transferts d'ions sur une épaisseur de sol définie et connaître les paramètres physiques de l'écoulement en milieu saturé. Sur ce sujet, on peut citer les travaux de :

CALVET R. et GRAFFIN PH. (1974) - FAURIE (1977) - PLEYSIER J.L. et JUO A.S.R. (1981) - GRIMALDI C. (1981) - SCHWEICH D. et Al (1983).

Dans notre cas, l'utilisation des colonnes de sol a été choisie par l'IRHO pour étudier la dynamique des cations et en particulier celle du potassium. Maint auteurs tels que J.P. ANDRE - 1970 ; J. OLIVIN et R. OCHS - 1974 ; C. GRIMALDI - 1981 ; A. HAILE - 1982 ; et P. FALLAVIER - 1983, emploient des colonnes de terre dans le but de connaître les modifications chimiques de la solution percolante et celles des paramètres physico-chimiques du sol de la colonne.

Les expériences en colonne réalisées par l'IRHO depuis 1974, nécessitent 2,5 kg de terre et les percolations sont faites quotidiennement. Le premier volume à percoler est constitué par une solution de fertilisant (exemple KCl dissous) et les volumes à percoler suivants sont constitués d'eau distillée et correspondent en quelque sorte à des "lessivages". Les résultats obtenus à partir des analyses des percolats ont permis à l'IRHO de déterminer soit le pourcentage de rétention du cation apporté, ou soit son complément, le pourcentage de lixiviation, et de connaître les autres éléments en solution dans les percolats.

L'ensemble des résultats obtenus par l'IRHO, nous ont orientés dans un premier temps vers la nécessité de tester le fonctionnement de colonnes plus petites, la répétabilité entre les colonnes et d'approfondir les connaissances sur les échanges cationiques qui surviennent après un apport en surface de KCl.

Facteurs

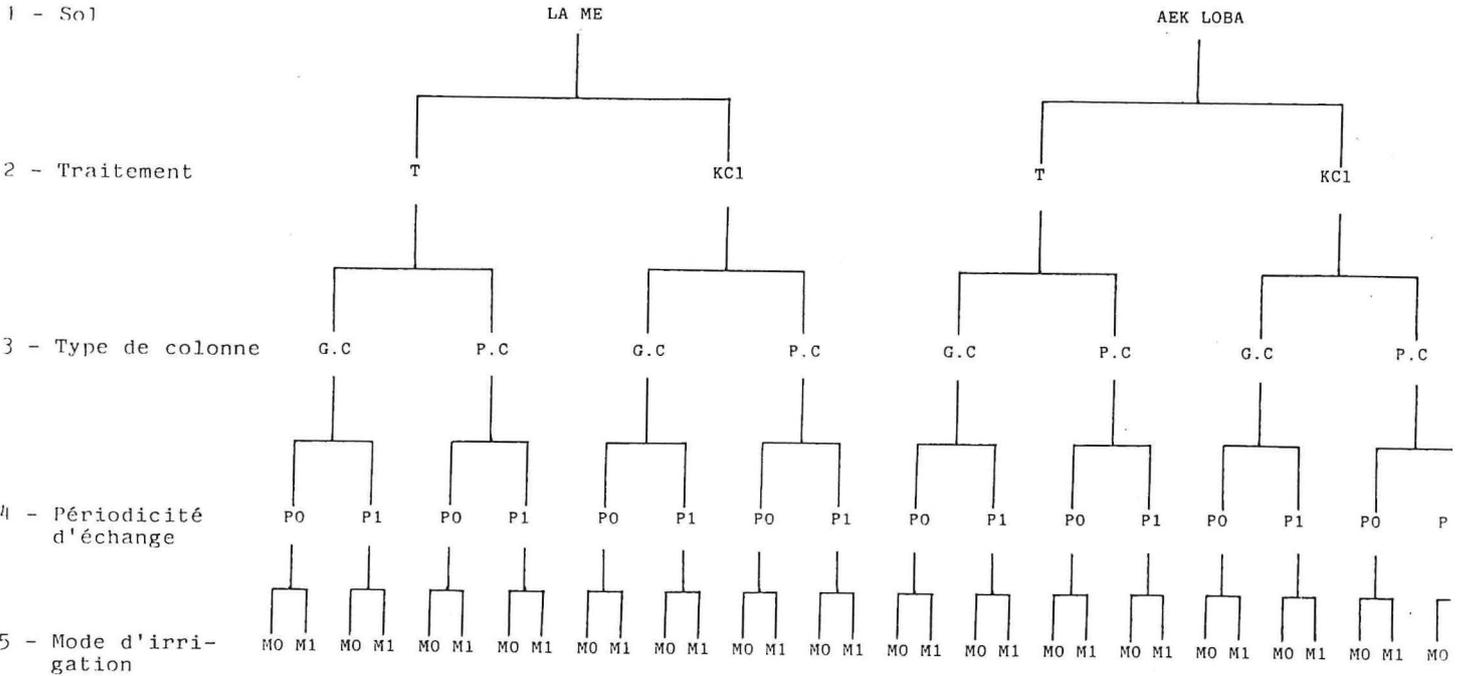
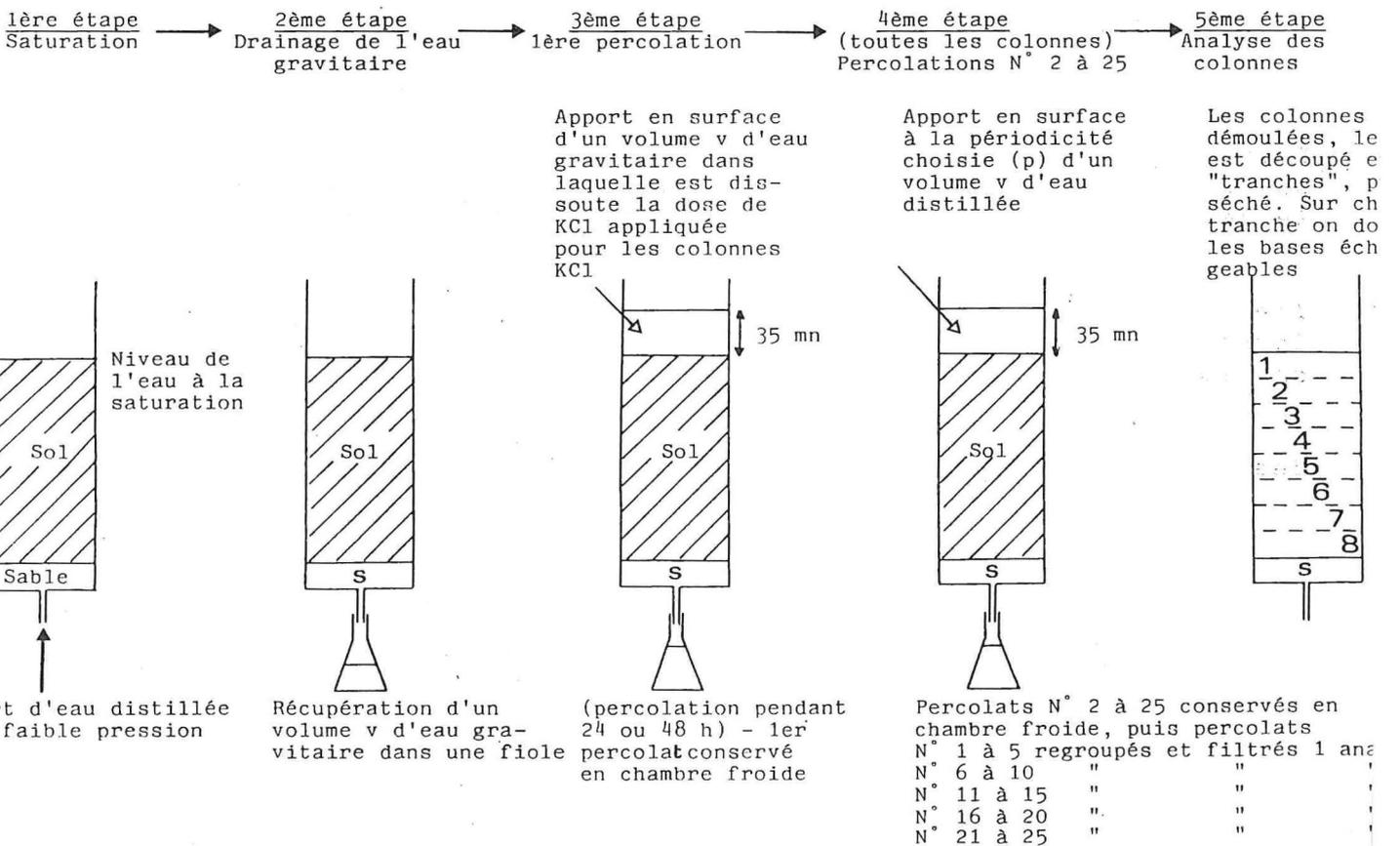


Schéma N° 1 : Organigramme des 5 facteurs de variations

Figure N° 10 : Protocole expérimental de la conduite des percolations



1°) Protocole expérimentala) Les colonnes de sol ; préparation

Les colonnes de percolation sont constituées d'un cylindre de P.V.C. opaque d'une hauteur de 25 cm, dont une extrémité est obstruée par une plaque de P.V.C. perforée en son centre. Deux tailles de colonnes sont utilisées :

- * Grande colonne : G.C de diamètre interne 120 mm et d'une capacité de 2500 g de sol.
- * Petite colonne : P.C de diamètre interne 43 mm et d'une capacité de 300 g de sol.

On procède en 3 temps pour le remplissage des colonnes.

- * On place un préfiltre millipore au fond de la colonne pour limiter l'entraînement de particules dans les percolats.
- * Ce préfiltre est recouvert de 1 cm de sable de Fontainebleau qui a pour but d'assurer le drainage au fond de la colonne et la percolation homogène sur toute l'épaisseur de sol.
- * Puis on verse dans les colonnes par petite quantité (2 à 3 cm d'épaisseur) le sol tamisé à 2 mm auquel on donne une certaine cohésion, en laissant tomber 4 à 5 fois la colonne sur la paillasse d'une hauteur de 10 cm. La hauteur totale de chaque sol dans les 2 types de colonne est la même. En dernier lieu, le sol est recouvert d'un nouveau préfiltre,

L'expérience a lieu dans une pièce sombre, à la température ambiante. Ces colonnes sont chimiquement inertes et l'opacité du P.V.C. empêche le développement d'algues dans le sol.

Avant les percolations, chaque colonne est saturée avec de l'eau distillée amenée par le fond de la colonne. On arrête la saturation lorsque l'eau apparaît en surface et on laisse ensuite le sol se ressuyer en recueillant l'eau gravitaire dans un flacon (figure N° 10).

Le dispositif expérimental mis en place permet ainsi d'étudier les 5 facteurs de variation suivants (et Schéma N° 1) :

-1- Sols (2)

- S0 = LA ME (LM CP 23) horizon 0-20 cm ; densité moyenne 1.3
- S1 = AEK LOBA (AL CP 1) horizon 0-20 cm ; densité moyenne 1.1

-2- Traitements (2)

- Colonnes Témoins :(T)uniquement percolée par de l'eau distillée
- Colonnes "KCl" :(K)le premier apport est constitué d'une solution de KCl, qui correspond à un apport de 300 g de KCl/m² ou 2,30 me K⁺/100 g de sol. Les percolations suivantes sont effectuées avec de l'eau distillée.

-3- Types de colonnes (2)

- Grandes colonnes : G.C avec 2000 g de sol
- Petites colonnes : P.C avec 250 g de sol.

-4- Périodicité d'apport d'eau en surface des colonnes pendant le lessivage (2)

- P0 = apport quotidien = 24 h
- P1 = apport tous les 3,5 jours = 84 h

-5- Modes d'apports de l'eau distillée (2)

- M0 = apport manuel et instantané d'une hauteur de 35 mm d'eau distillée.
- M1 = apport au goutte à goutte des mêmes quantités avec un débit de 3.70 ml/mm.

- La quantité KCl apportée correspond aux doses importantes utilisées sur les plantations de palmier, qui présentent des déficits potassiques ; cette dose comparée à la C.E.C. des sols, donne les résultats suivants (tableau N° 5).

Tableau N° 5 : Rapports entre les doses de KCl expérimentées et la C.E.C. des 2 sols

Sol	LA ME	AEK LOBA
K ⁺ apporté	mg K ⁺ /100 g	89.7
	me/100 g	2.300
K ⁺ apporté / CEC acétate (%)	51	39
K ⁺ apporté / CEC cobalti.(%)	207	74

b) Conduite des percolations - voir figure N° 10 -

* LA PREMIERE PERCOLATION

+ Pour les colonnes Témoins, on effectue la percolation numéro 1 avec un volume v constant de l'eau du ressuyage du sol après la saturation et complété par de l'eau distillée. Le volume total à percoler correspond pour toutes les colonnes, à une hauteur d'eau apportée en surface égale à 35 mm ; soit un apport de 420 cm³ dans les G.C et de 50 cm³ dans les P.C.

+ Pour les colonnes KCl, on procède exactement de la même manière et de plus la quantité de KCl apportée est entièrement dissoute dans le volume v à percoler.

* PERCOLATIONS SUIVANTES N° 2 A 25

* Pour toutes les colonnes, on apporte à la surface du sol le même volume v constant d'eau distillée. Cette opération est répétée 24 fois avec les 2 périodicités d'arrosage choisies : P0 et P1. Avant chaque nouvel apport, on récupère le percolat correspondant à la percolation du volume d'eau apporté précédemment.

A la fin de l'expérience, on arrive ainsi à un drainage total de 875 mm, ce qui correspond à 50 % de la pluviosité à LA ME et à 40 % de celle d'AEK LOBA.

Le grand nombre de percolats recueillis 32 x 25 (800), nous a contraints pour les analyses chimiques à les regrouper de 5 en 5, pour chaque colonne, tout en conservant une aliquote de chacun en chambre froide.

c) Analyses chimiques des solutions

Tous les percolats sont préalablement filtrés sur Filtre SARTORIUS 0.045 μ m à cause des colorations brunes et des troubles observés sur les solutions issues du sol de LA ME. A l'issue de la filtration, les percolats sont limpides, mais toujours très légèrement colorés. Ensuite, on mesure le pH de ces percolats et on dose un certain nombre d'éléments en solution :

- K⁺ et Na⁺ sont dosés par émission de flamme.
- Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ et Fe⁺⁺⁺ sont dosés par absorption atomique.
- Al³⁺ et Cl⁻ sont dosés par spectrocromimétrie.

Ces analyses ont été effectuées au laboratoire d'Analyse des Eaux et du Sol du GERDAT à Montpellier.

d) Analyse des Bases Echangeables

En fin de percolation, les colonnes de sol sont démoulées, puis après élimination du sable, le sol est découpé en 8 "tranches" dans lesquelles les cations K-Ca-Mg échangeables sont extraits à l'acétate d'ammonium. On mesure aussi la densité apparente du sol dans les colonnes et les teneurs en eau de chaque tranche de sol (humidité résiduelle).

2°) Vitesse d'écoulement dans les colonnes de sol

Au cours de l'expérience, l'écoulement en milieu non saturé, présente des variations de vitesse au cours du temps : les premières percolations sur le sol de LA ME sont plus rapides que sur celui d'AEK LOBA, mais dans les 2 cas, elles se ralentissent progressivement. M. DUFOUR a observé sur les sols de LA ME le colmatage complet de colonne après des apports élevés de KCl. D'autre part, J.P ANDRE - 1970, a remarqué sur 3 sols alluviaux sablo-limoneux rhénans le même phénomène qu'il attribue à la peptisation des argiles. D'une façon générale, les vitesses de percolations dans les Petites Colonnes sont plus rapides que celles dans les grandes colonnes.

3°) Teneurs en eau et densités des colonnes de sol

Après la saturation des colonnes, on estime par pesée le volume d'eau dans l'espace poral total, puis le volume d'eau restant après le ressuyage (cf. Tableau N° 6).

Tableau N° 6 : Humidité et volume poral initialement dans les colonnes de sol

Sol		LA ME		AEK LOBA	
		Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
Volume d'eau dans la porosité totale. g/100 g de sol	G.C	27.0	0.7	32.7	1.0
	P.C	31.5	2.0	38.6	2.0
Volume d'eau retenue après ressuyage. g/100 g de sol	G.C	26.3	0.8	25.7	1.2
	P.C	30.4	0.9	37.7	2.5

On note en début d'expérience une teneur en eau légèrement plus élevée dans les Petites Colonnes, par suite du système de compactage moins efficace, lequel a favorisé une structure plus lâche des agrégats.

En fin d'expérience, les mêmes mesures réalisées sur les 8 tranches de sol ne montrent pas de discontinuité du profil hydrique sur les colonnes ; et on ne retrouve pas de différences de teneur en eau entre les G.C et les P.C (Tableau N° 7).

Tableau N° 7 : Humidité et densité apparente des colonnes de sol en fin d'expérience

Sol		LA ME		AEK LOBA	
Traitement		T	KCl	T	KCl
Humidité g/100 g de sol	G.C	28.0	27.5	35.0	35.0
	P.C	27.0	26.0	33.0	33.0
Densité appa- rente - g/cm ³	G.C	1.40	1.45	1.20	1.20
	P.C	1.45	1.50	1.25	1.25

Les densités apparentes des colonnes KCl, par rapport aux colonnes témoins pour le sol de LA ME, ont tendance à augmenter ce qui rejoint les observations aux champs où se manifeste une compaction anormale.

CONCLUSION

Les 2 sols se différencient par la coloration des percolats (ceux de LA ME sont colorés et ceux d'AEK LOBA ne le sont pas) et par une diminution des vitesses de percolation dans les colonnes KCl plus importante pour le sol de LA ME que pour celui d'AEK LOBA.

Les différences d'humidité constatées initialement entre les G.C et les P.C disparaissent au cours de l'expérience par suite du réarrangement des agrégats vers une organisation uniforme.

B - ANALYSES DES PERCOLATS ET DES PROFILS DE BASES ECHANGEABLES

1°) Caractérisation chimique générale des percolats

Pour diverses raisons il n'a pas été possible de doser les cations et les anions dans les 25 percolats de chacune des 32 colonne de sol. L'IRHO a choisi de faire les dosages des éléments en solution pour chaque colonne sur des percolats 5 par 5 -voir figure 10- Dans tous les cas, nous avons conservé un aliquote de chacun des 25 percolats pour chaque colonne.

Nous ne présenterons pas l'évolution des percolats pour les 32 colonnes -l'ensemble des résultats est regroupé par ailleurs en Annexes N° 6 et 7- mais seulement les valeurs moyennes des percolats des colonnes où les facteurs étudiés sont statistiquement différents. Pour permettre les comparaisons entre les analyses de solution et de sol, les quantités percolées sont exprimées en μe et rapportées au poids de sol : $\mu\text{e}/100 \text{ g de sol}$.

Dans une première étape, nous avons analysé les 2 principaux facteurs : sol (LAME - AEK LOBA) et traitement (témoin et KCl), tous les autres facteurs étant confondus. Dans cette optique, nous avons reporté sur les figures N° 11 à 16, les courbes moyennes (tailles de colonnes, et mode d'arrosage), montrant l'évolution des quantités cumulées et des quantités individuelles percolées. De cette façon, on remarque mieux les comportements parallèles ou divergents des cations et on peut hiérarchiser l'intensité de leur libération.

a) Evolution des percolats des colonnes Témoins
(Annexe N° 6 et 7)

Les courbes d'élutions pour les percolats individuels (fig N° 13 et 14), montrent pour les 2 sols que au-delà du 15ème percolat les quantités de cations lixiviés diminuent progressivement, le chlore disparaît des percolats, K et Mg sont en concentrations égales et représentent chacune 1/3 de celle du calcium. Les principales différences entre les sols portent sur les plus grandes quantités de cations lixiviés à AEK LOBA (fig. 11 et 12) et la présence de Fe dans les percolats de LAME. Le pH des solutions percolées augmente au cours des 10 premières percolations et se stabilise ensuite à un pH voisin de la neutralité (Annexe N° 7).

Le régime régulier de lixiviation en relation avec le pH constant est atteint lorsque la fraction des éléments rapidement solubles est éliminée, ce qui permet aux solutions percolantes suivantes de s'équilibrer avec le complexe d'échange et les minéraux du sol sur toute l'épaisseur de la colonne.

Figure N° 11-a : Evolution des pH des percolats regroupés par série de 5 pour chaque sol, chaque traitement et chaque type de colonne

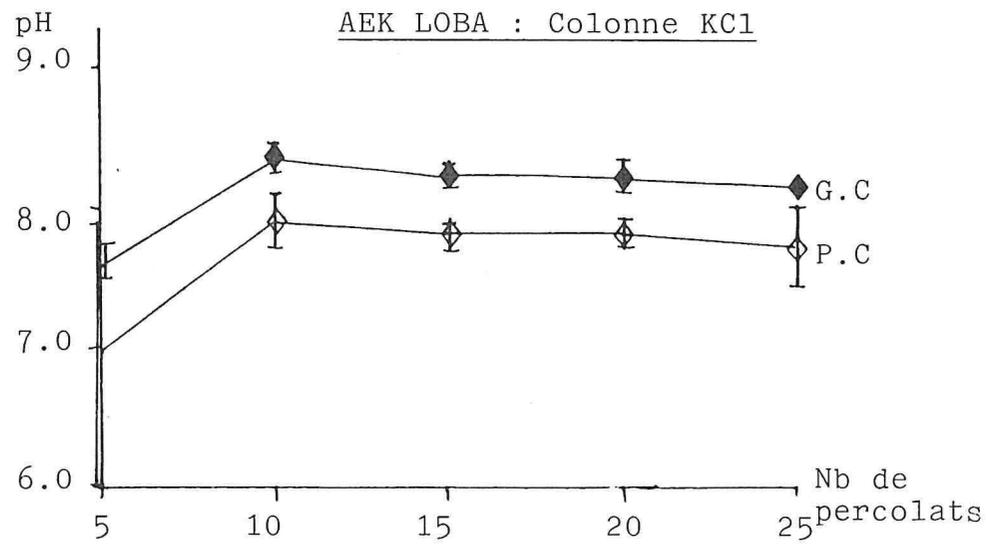
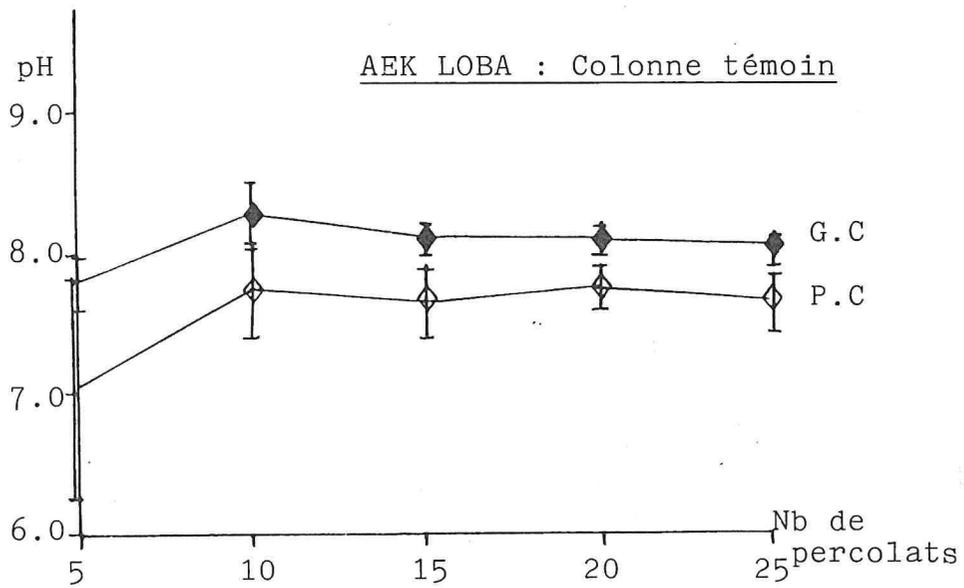
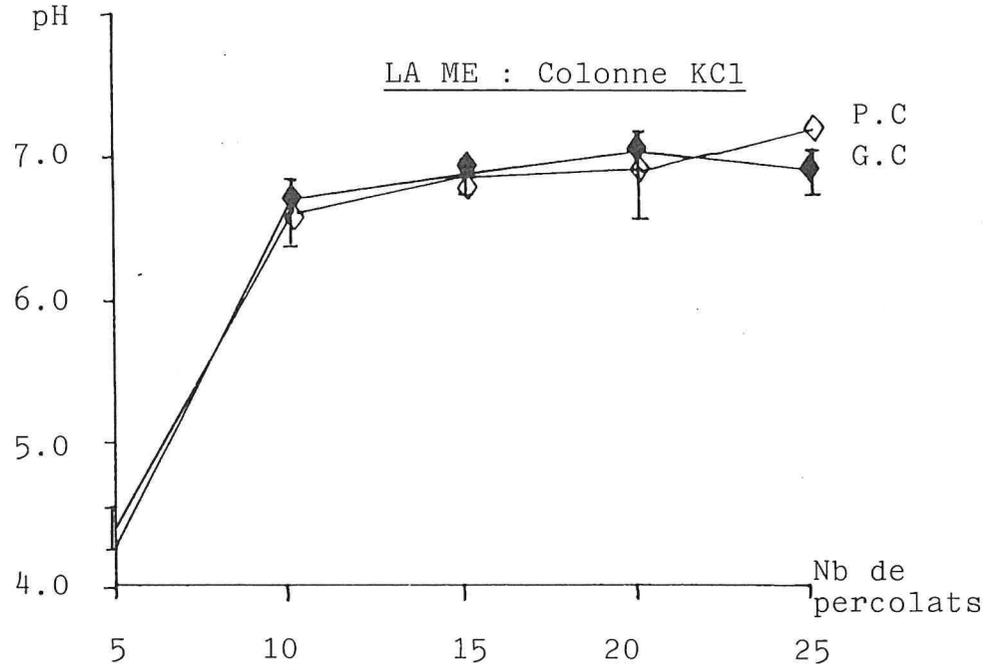
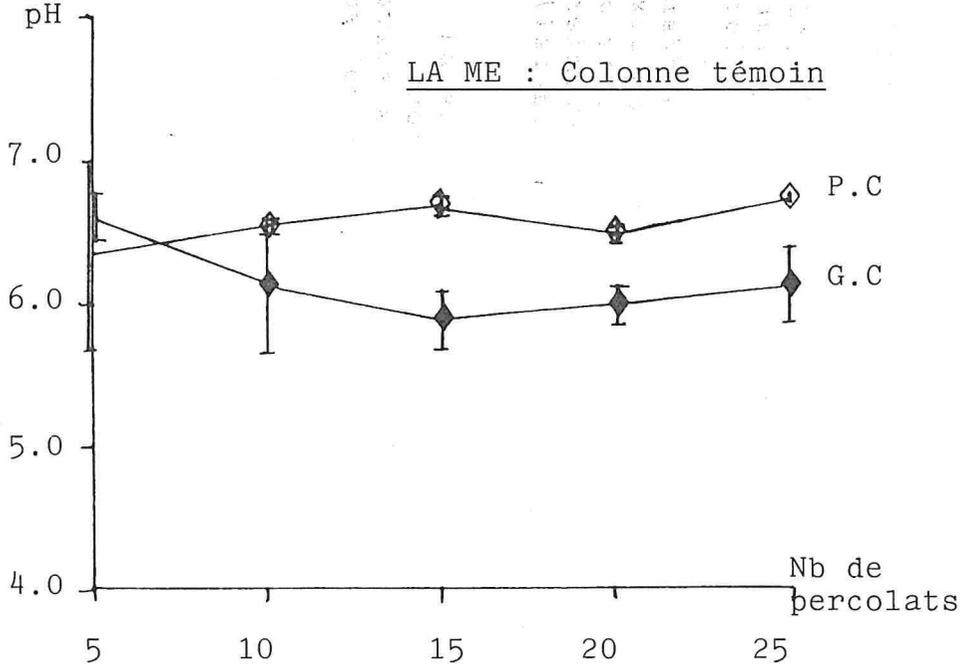


Fig. N° 11 : Evolution des percolats cumulés moyens pour les colonnes Témoins de sol de La Mé

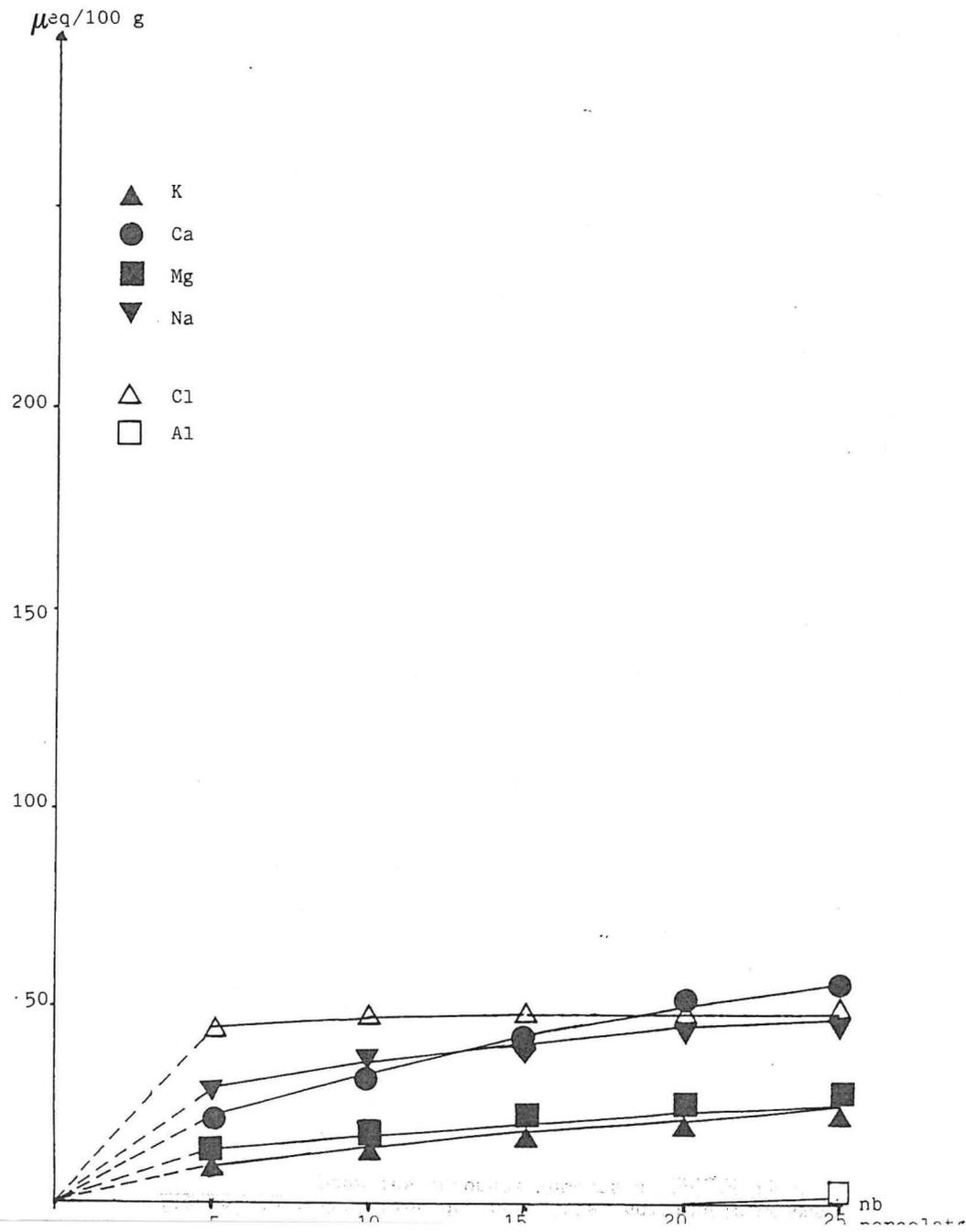
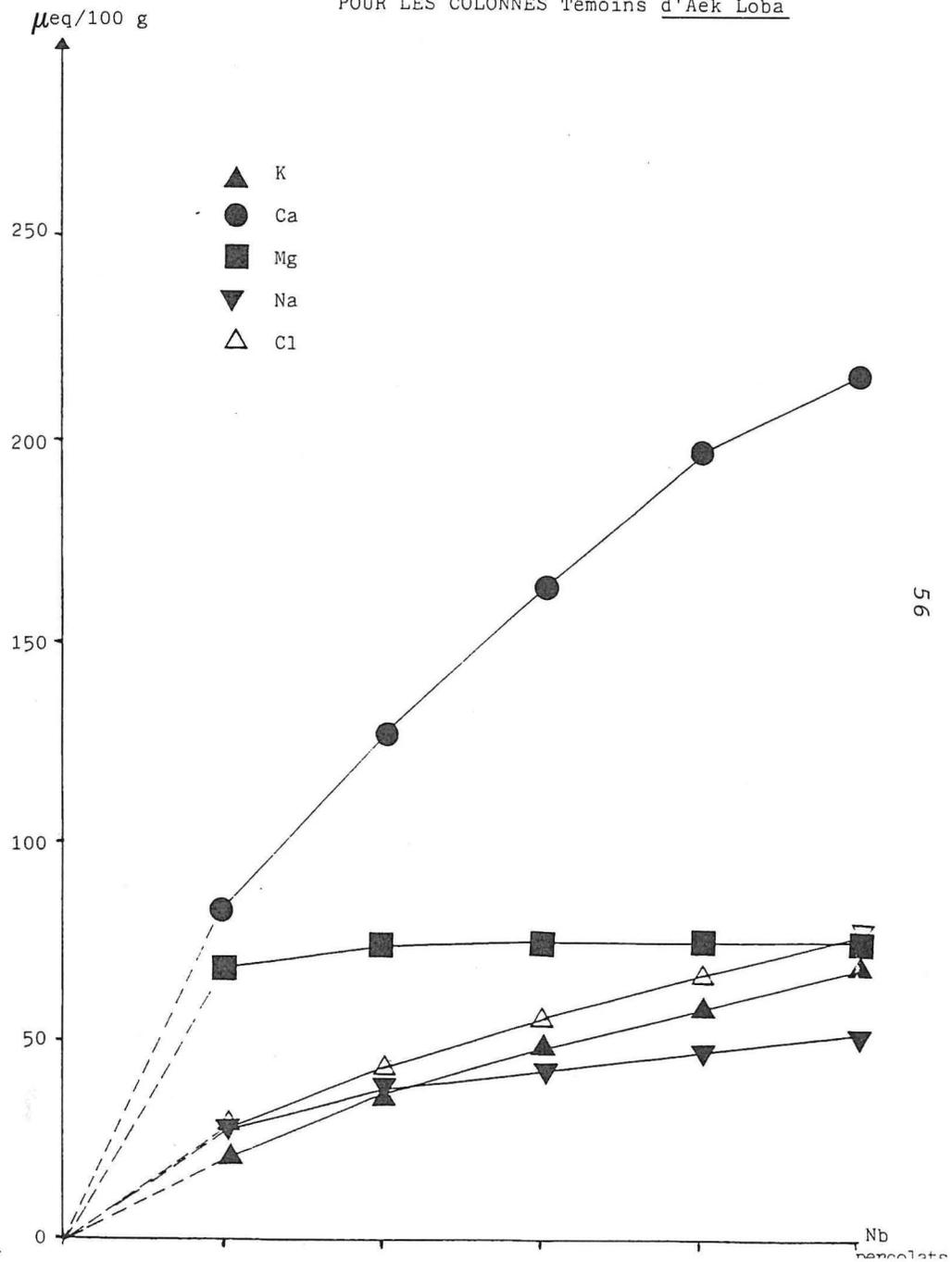
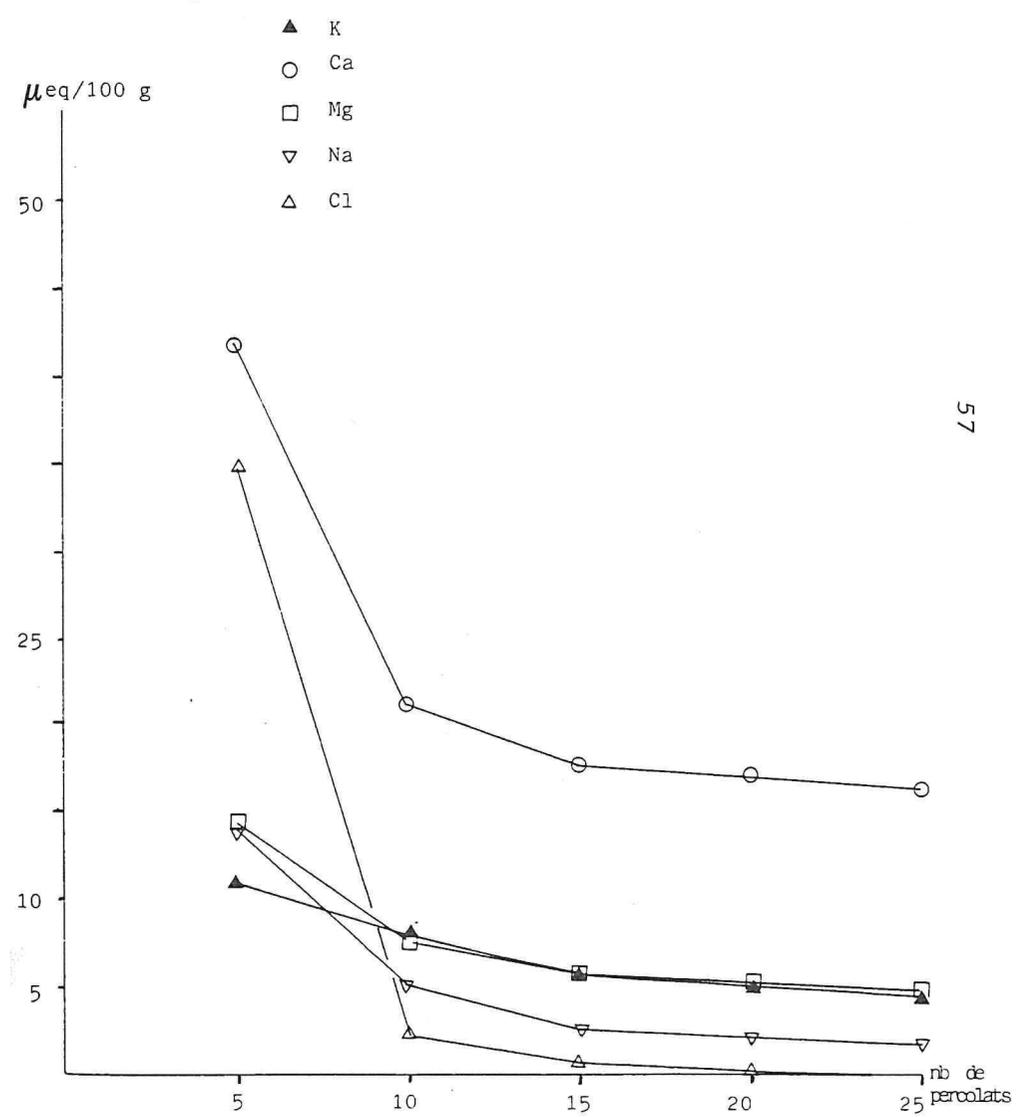
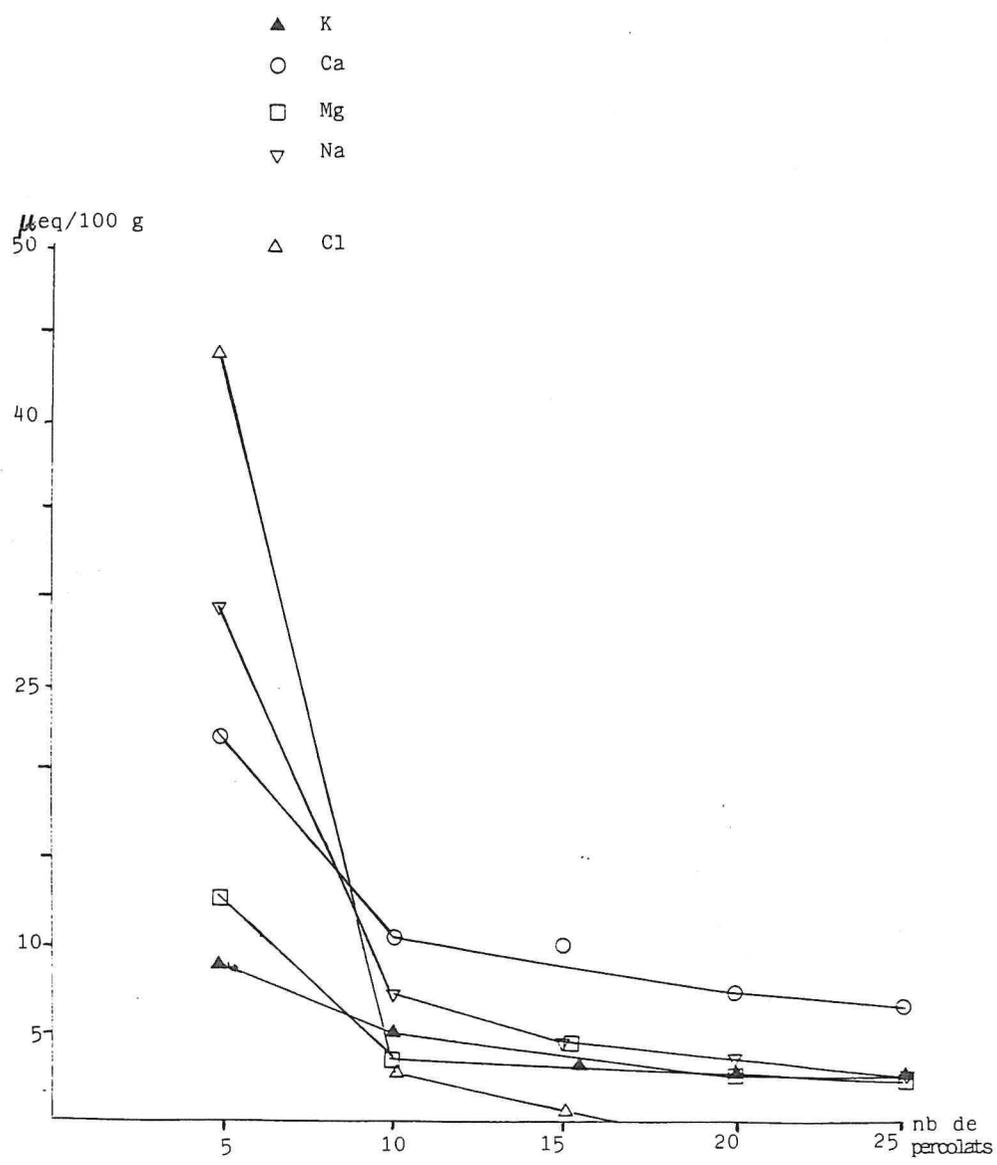


Fig. N° 12 : Evolution des percolats cumulés moyens POUR LES COLONNES Témoins d'Aek Loba





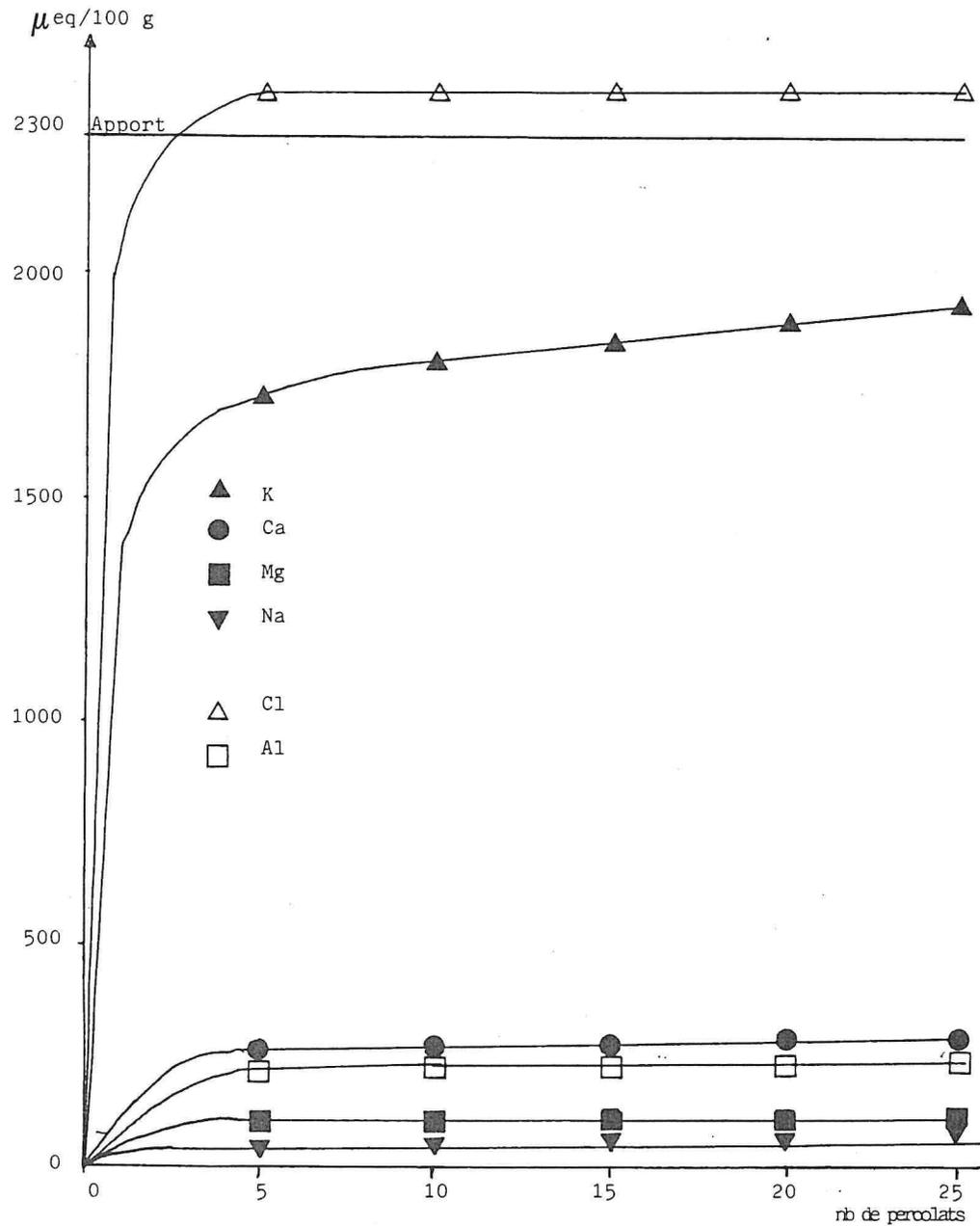


Fig. N° 15 : Evolution des percolats cumulés moyens bruts pour les colonnes KCl du sol de La Mé

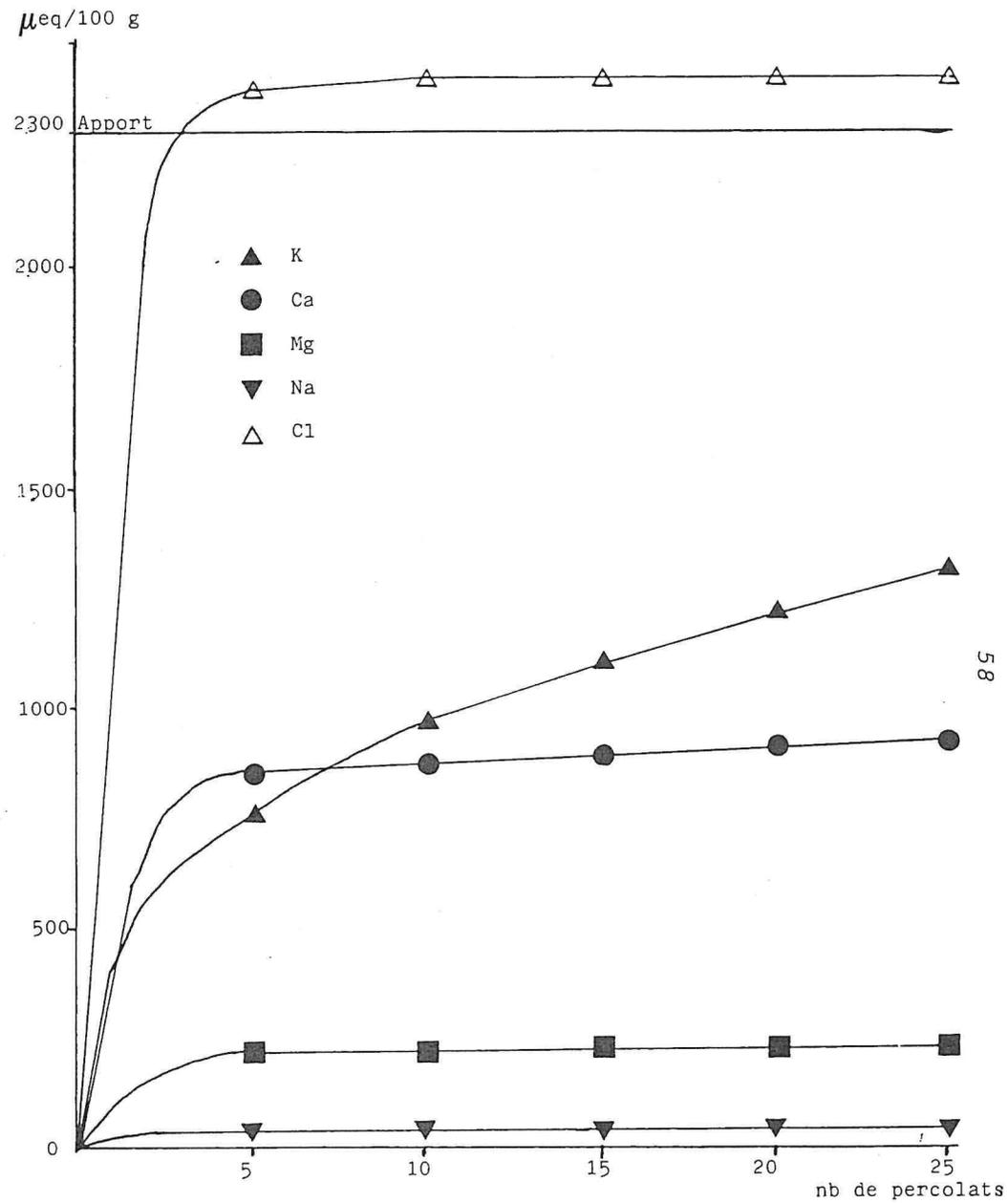


Fig. N° 16 : Evolution des percolats cumulés moyens bruts pour les colonnes KCl d'Aek Loba

b) Elution des percolats des colonnes KCl
 (Annexes n° 6 et 7)

On a placé sur les figures 15 et 16, les courbes cumulées moyennes de lixiviation des cations. Ces moyennes portent sur les 8 colonnes correspondant aux 3 facteurs de variation suivants : taille des colonnes, périodicité d'arrosage et mode d'irrigation. Ces courbes permettent la comparaison entre les 2 sols pour les colonnes Témoins et les colonnes KCl.

On note au cours des 5 premiers percolats la lixiviation de plus de 98 % du total du chlore percolé pendant les 25 percolations. De même, pour Ca, Mg, Na et Al, plus de 90 % des lixiviations totales (percolats 1 à 25), ont lieu au cours des percolats 1 à 5. Dans le cas du potassium, la lixiviation pendant les percolats 1 à 5, représente 75.2 % de l'apport à LAME et 31.1 % à AEK LOBA. Les lessivages suivants (N° 6 à 25) avec de l'eau distillée provoquent par déplacement d'équilibre entre le sol et la solution, la lixiviation d'une partie du potassium retenu : Tableau N° 8.

Tableau N° 8 : Evolution des lixiviations cumulées
 dans les colonnes KCl des 2 sols

Moyenne de 8 colonnes pour chaque sol

Sol		LAME		AEK LOBA	
N° Percolats Hauteur d'eau percolée		1-5 175 mm	1-25 875 mm	1-5 175 mm	1-25 875 mm
Pertes cumulées µeq/100 g	K ⁺ % de l'apport*	1730 75.2	1927 83.8	762 31.1	1315 57.2
	Ca ⁺⁺	274	290	857	934
	Mg ⁺⁺	106	108	219	236
	Al ³⁺	218	235	0	0
K ⁺ retenu (µeq/100 g) (% de l'apport)*		570 24.8	372 <u>16.2</u>	1538 66.9	985 <u>42.8</u>

* % de l'apport = Pourcentage calculé par rapport à la dose de KCl appliquée

* K⁺ retenu (KCl) = Apport - K⁺ lixivié

Les courbes cumulées des lixiviations du K suivent parfaitement les équations de FREUNDLICH : $Y = a x^{1/b}$ où a et b sont des constantes et x le nombre de percolats. Pour le potassium, on obtient sur les percolats cumulés moyens des colonnes KCl (figures 15 et 16).

$$* \text{ LA ME } : y = 1551.5 x^{1/15.04} , r^2 = 0.9980$$

$$* \text{ AEK LOBA } : y = 443.9 x^{1/2.97} , r^2 = 0.9998$$

(y en $\mu\text{eq}/100 \text{ g}$ de sol sec)

En ce qui concerne le pH des percolats, il faut faire 2 observations :

. Le pH des percolats du sol d'AEK LOBA est toujours supérieur à celui des percolats de LA ME, il est assez voisin dans toutes les colonnes tout au long des percolations.

. Le pH des percolats de LA ME est toujours acide pour les premiers percolats des colonnes KCl et devient neutre ensuite.

c) Analyse statistique des percolats cumulés
Annexe N° 9

L'analyse de variance est effectuée sur les quantités total lixiviées, donc pour les percolats 1 à 25, de chaque élément dosé en solution. Elle cherche à différencier les 5 facteurs de variations étudiés. Elle permet d'une part, de mettre en relief les différences significatives prévisibles des facteurs sol et traitement et d'autre part, met en évidence le peu d'influence des autres facteurs (voir tableau N° 9).

- le mode d'arrosage, soit au goutte à goutte, soit instant n'a aucune action sur les concentrations en cations des percolats.

- la taille des colonnes ne modifie significativement que 1 teneurs en fer percolé .

- la périodicité d'arrosage ($P_0 = 24 \text{ h}$ ou $P_1 = 84 \text{ h}$), seule apporte de faibles modifications au niveau des teneurs lixiviées en K - Ca - Al et surtout en Fe pour le sol de LA ME.

Pour le lessivage du fer, la figure N° 17 (et Annexe N° 8) montre l'action du traitement et de la périodicité d'arrosage. Il semble qu' au cours des premiers percolats, l'apport de KCl augmente la lixiviation du fer, mais que par la suite, les colonnes Témoins perdent plus de fer. Cette lixiviation peut expliquer en partie la coloration des percolats.

Une analyse de variance particulière sur les percolats cumulés 1 à 5 (Annexe N° 10), montre que les seules différences significatives proviennent des facteurs sol et traitements. A ce stade, l'effet de la périodicité d'arrosage n'existe pas, il n'apparaît qu'au cours des lessivages suivants.

eau N° 9 : Effet des facteurs : Sol - Traitement - Périodicité d'arrosage sur les quantités cumulées en K - Ca - Al et Fe

Moyenne de 4 colonnes

S : Sol			LA ME		AEK LOBA	
T : Traitement			T	KCl	T	KCl
µg/100 g	K	P0	23	1875	61	1251
		P1	26	1979	76	1379
	Ca	P0	53	300	167	1010
		P1	60	280	291	856
	Al	P0	0	305	0	0
		P1	3	163	0	0
Fer (mg/100g)	P0	GC	1,965	1,009	0	0
		PC	0,730	0,639	0	0
	P1	GC	5,498	3,190	0	0
		PC	1,336	1,230	0	0

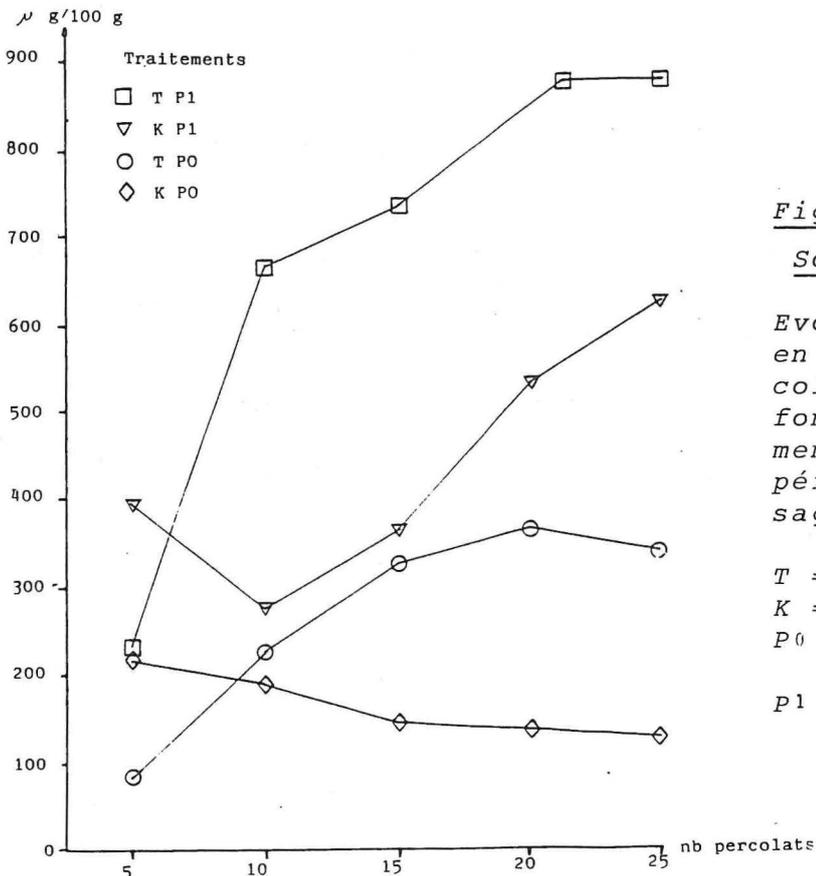


Figure n° 17 :

Sol de LA ME

Evolution des teneurs en fer pour les percolats individuels en fonction des traitements KCl et de la périodicité d'arrosage.

T = Colonne Témoin ;
K = Colonne "KCl" ;
P0 = Périodicité = 24 heures ;
P1 = Périodicité = 84 heures.

2°) Présentation des analyses de sol

L'analyse des bases échangeables à l'acétate d'ammonium sur chaque tranche de colonne (Annexe N° 11) nous permet de visualiser en fin d'expérience le profil des cations. Ces analyses nous renseignent d'une part sur l'intensité des échanges en fonction de la profondeur, et d'autre part sur le taux de rétention du potassium échangeable. Toutefois, les résultats des colonnes KCl doivent être comparés à ceux des colonnes Témoins, du fait des modifications survenues au niveau du calcium et du magnésium échangeable par rapport aux analyses initiales : Tableau N° 10 (voir chapitre 3 de la première partie).

Colonne Témoin	LA ME			AEK LOBA		
	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺
Avant expérience	0.17	0.13	0.05	0.97	0.13	0.14
Après expérience	<u>0.32</u>	0.10	0.04	<u>1.44</u>	<u>0.25</u>	0.13

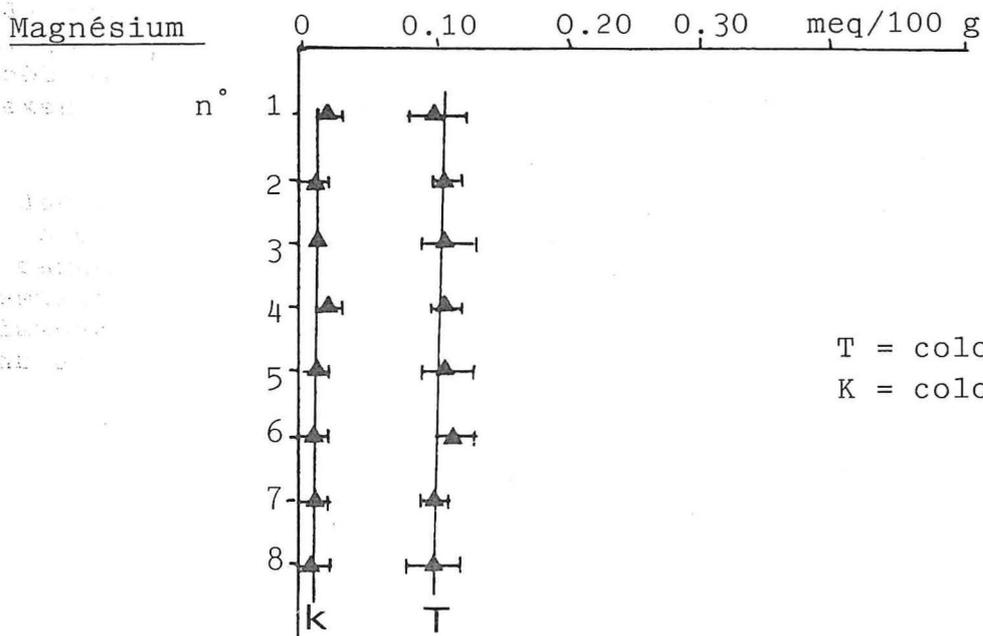
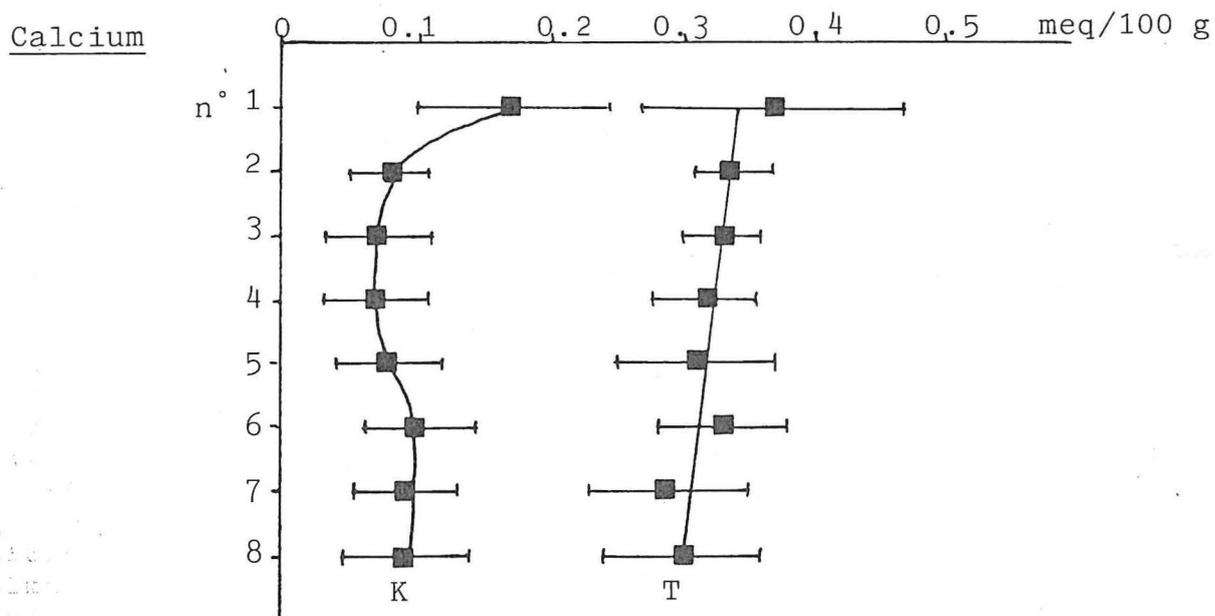
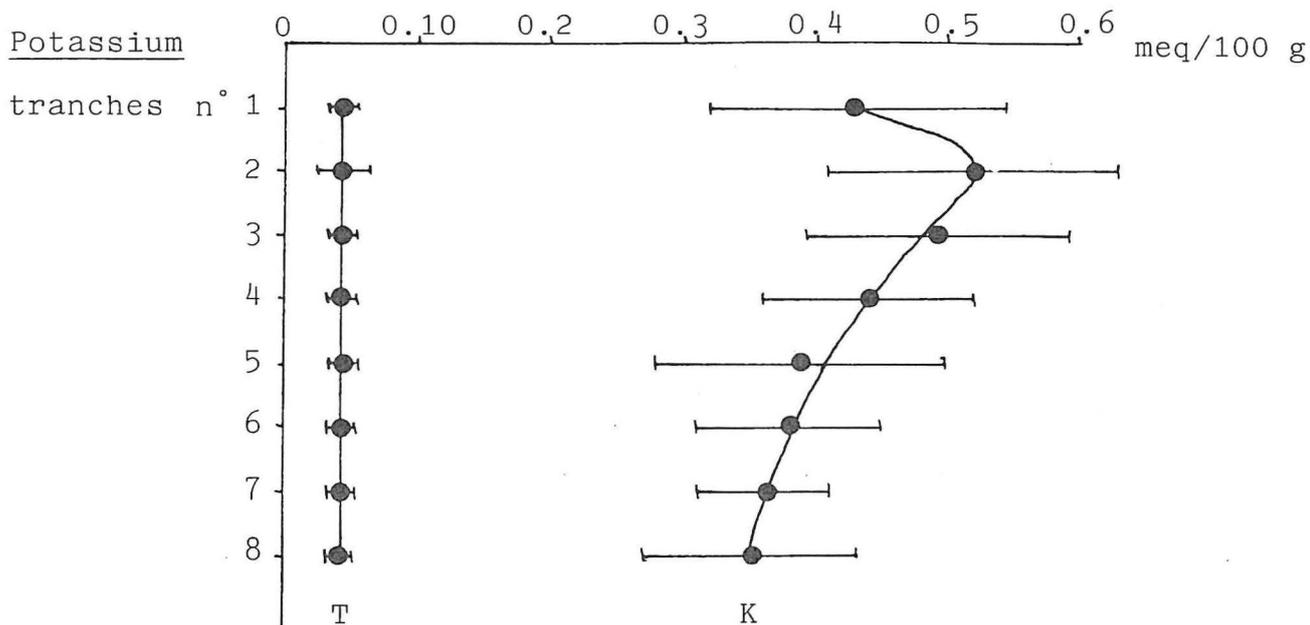
Tableau N° 10 : Comparaison entre les analyses de bases échangeables des colonnes Témoin, avant et après l'expérience (acétate d'ammonium) en me/100 g.

Ces variations apparues au cours d'expérience sont dues à l'influence de plusieurs facteurs : la durée de l'humidification, l'accroissement du pH qui favorise la solubilisation des cations basiques et l'augmentation de la CEC dépendant du pH (PRATT et al 1966 ; VAN RAIJ and PEECH 1972 ; MORAIS et al 1976 et PAVAN et al 1982).

Pour les 2 sols, le profil moyen des cations échangeables des colonnes KCl (fig. N° 18 et 19 - Annexe 11 bis), montre premièrement une teneur en K échangeable décroissante avec la profondeur et deuxièmement des teneurs en Ca et Mg échangeables constantes (LA ME) ou croissantes (AEK LOBA), avec la profondeur. Sur ces colonnes, les fortes variabilités observées sur les valeurs de K échangeable découlent en partie des 2 périodicités d'arrosage : figures 20 et 21 (Annexe N° 11 ter).

Pour les 2 sols, la fréquence d'arrosage P1 (84 h), met en évidence une rétention de K⁺ sous forme échangeable, plus faible qu'avec P0 (24 h). L'analyse de variance sur les teneurs moyennes par colonnes en K - Ca et Mg échangeables (Annexe N° 12), confirment l'effet des facteurs nature du sol et traitements. Pour le potassium elle souligne l'importance de la périodicité d'arrosage et dans une moindre mesure, de la taille des colonnes (Tableau N° 11).

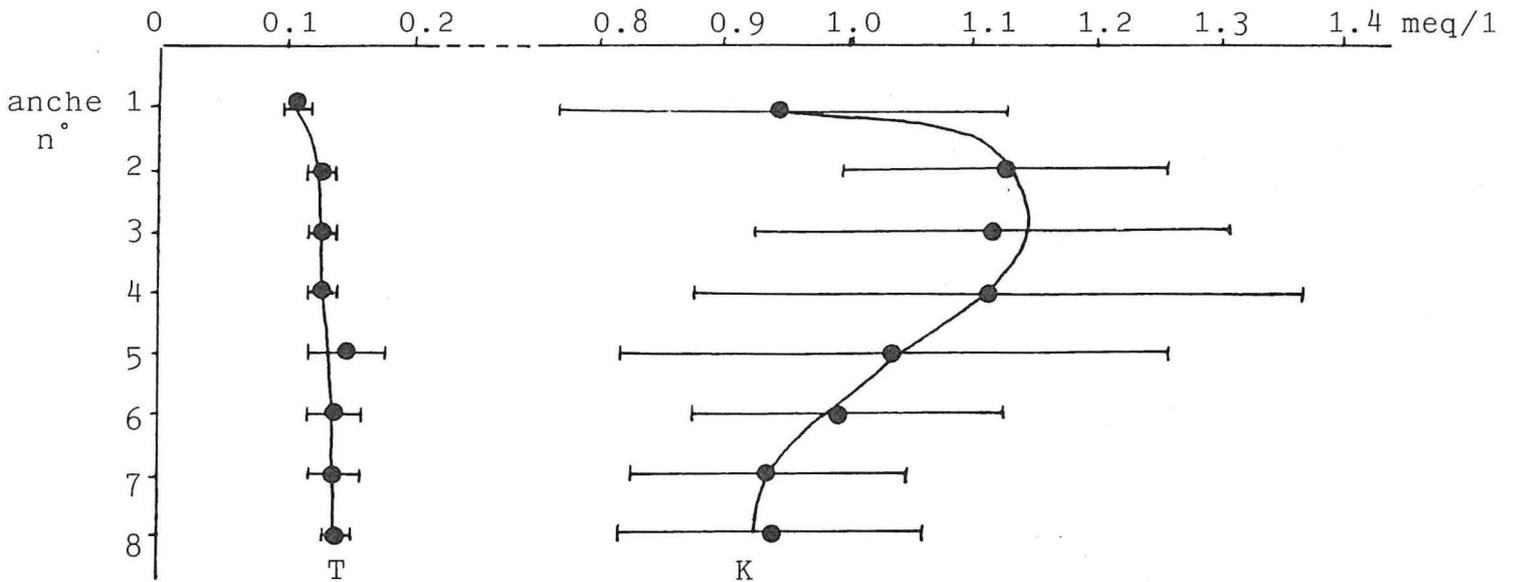
Fig. N° 18 : Profil de répartition des cations échangeables dans les colonnes de sol de La Mé



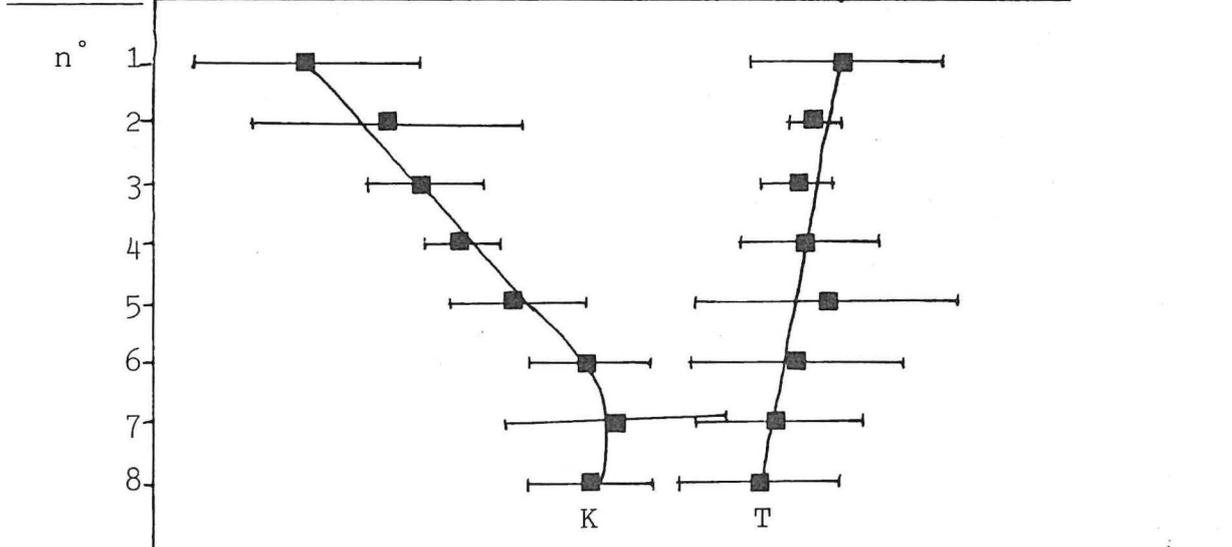
T = colonne Témoin
 K = colonne "KCl"

Fig. N° 19 : Profil de Répartition des Cations échangeable dans les colonnes de Sol d'Aek Loba

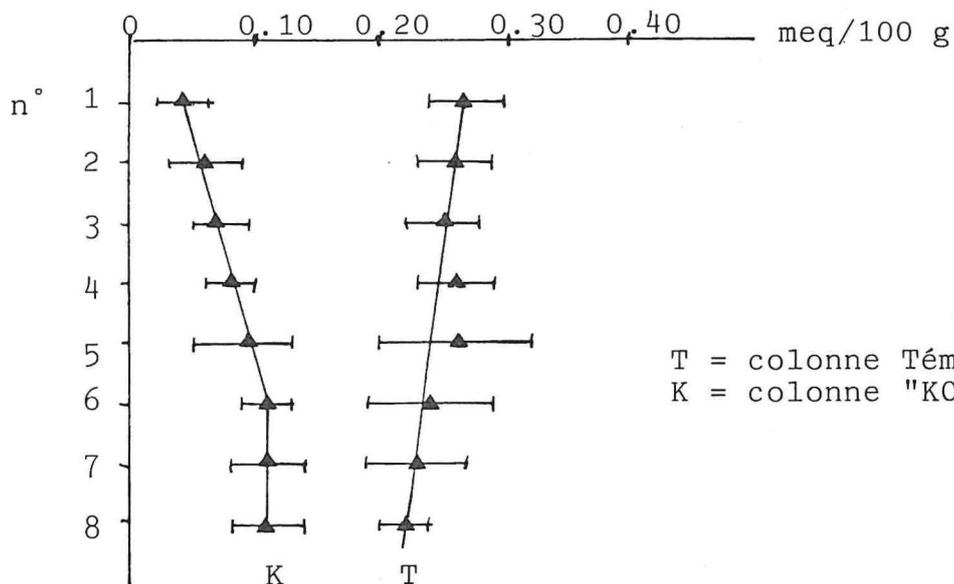
Potassium



Calcium meq/100 g



Magnésium



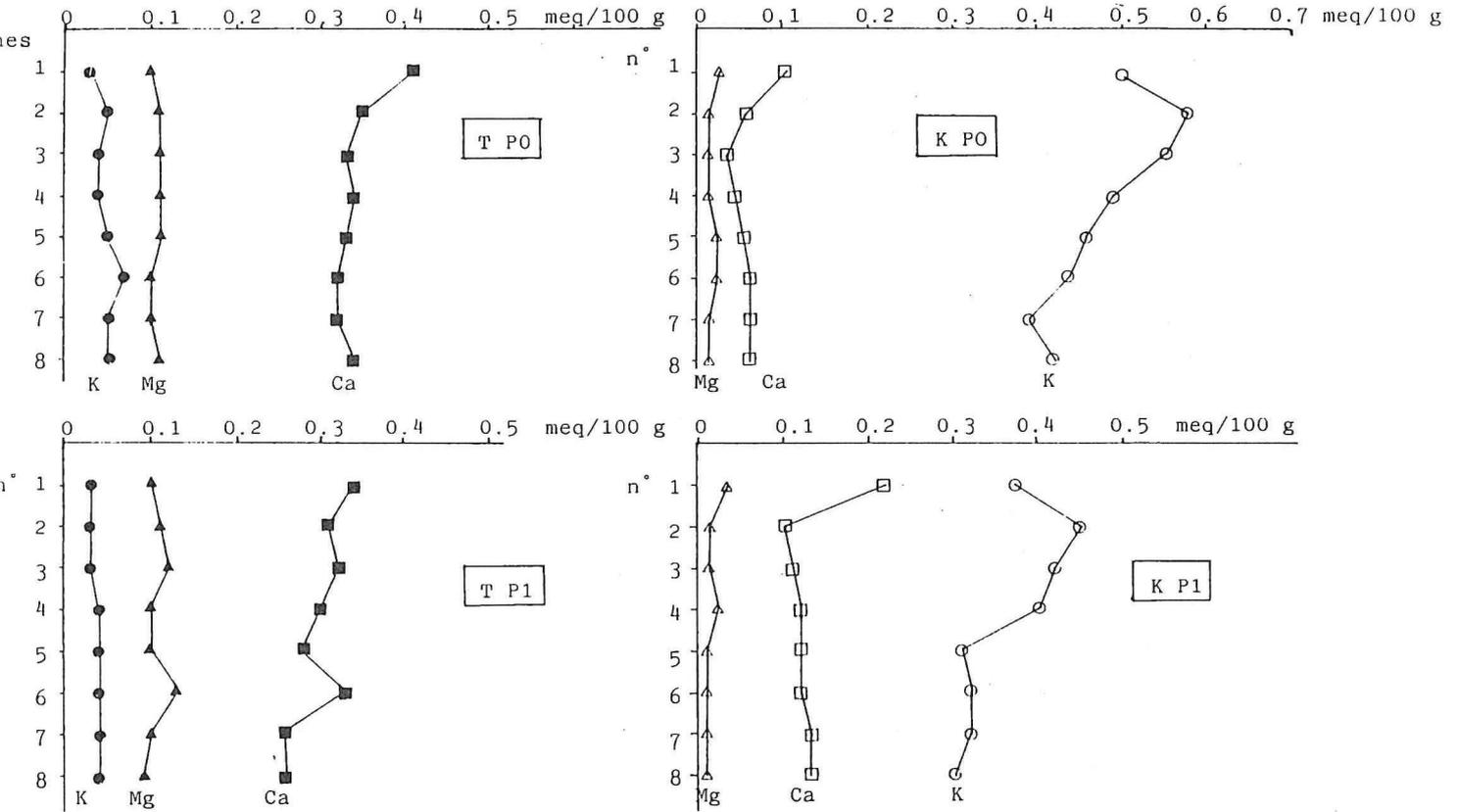


Fig. N° 20 : Comparaison des profils des bases échangeables du sol de La Mé en fonction de la périodicité d'arrosage.

T = colonne Témoin
K = colonne "KCl"

PO = Périodicité d'arrosage de 24 h
P1 = Périodicité d'arrosage de 84 h.

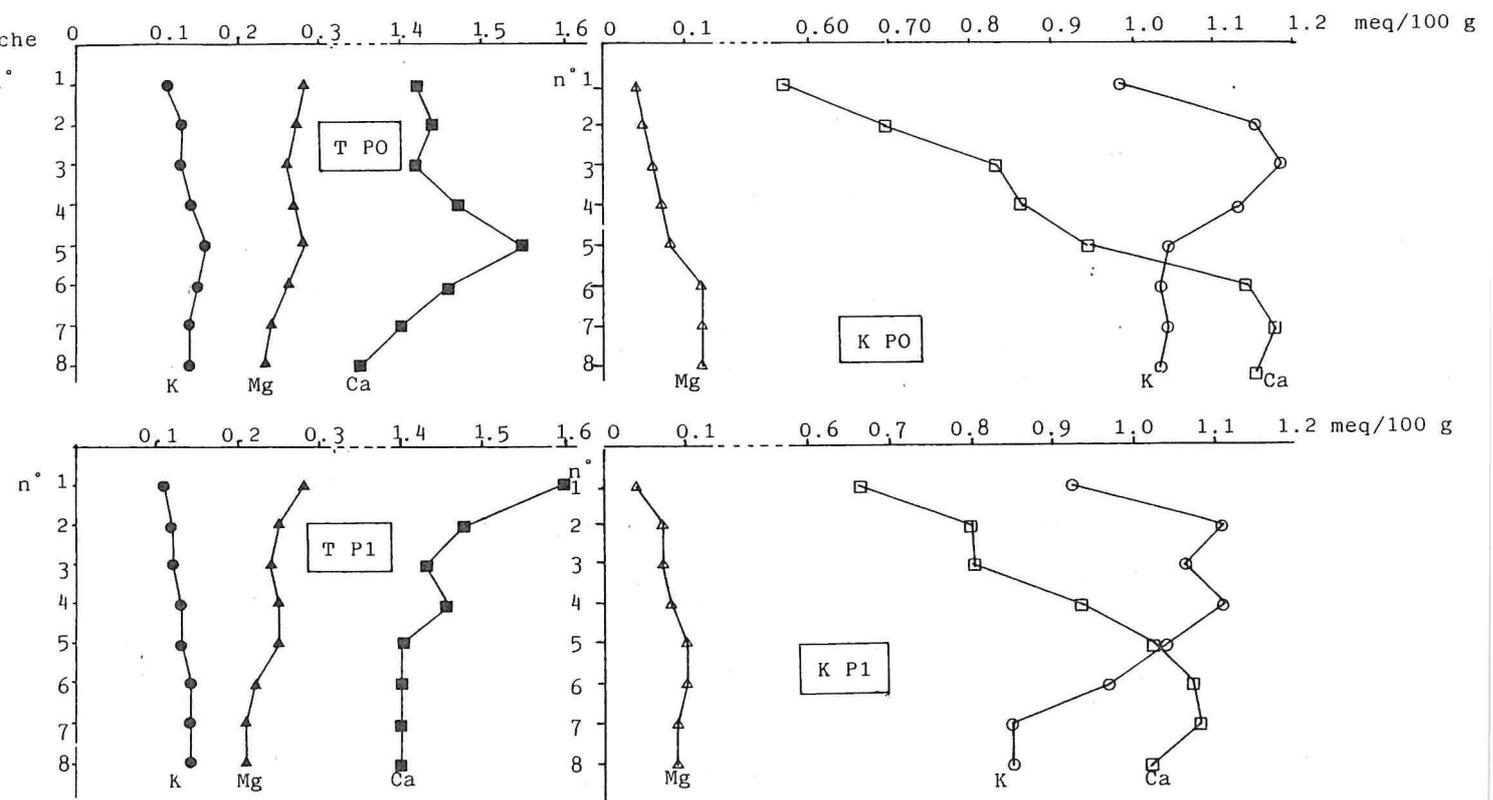


Fig. N° 21 : Comparaison des profils des bases échangeables du sol d'Aek Loba en fonction de la périodicité d'arrosage.

Tableau N° 11 : Teneurs moyennes des bases échangeables
des colonnes en fonction des traitements KCl
et périodicité d'arrosage, tous les autres facteurs étant confondu

En me/100 g

	Colonnes	Cations	P0		P1	
LA ME	T	K	0.05	<u>Somme</u> 0.50	0.04	<u>Somme</u> 0.41
		Ca	0.34		0.30	
		Mg	0.11		0.11	
	K	K	0.48	0.55	0.36	0.50
Ca	0.06	0.13				
Mg	0.01	0.01				
AEK LOBA	T	K	0.14	1.84	0.13	1.81
		Ca	1.44		1.45	
		Mg	0.26		0.24	
	K	K	1.07	2.07	0.99	1.91
Ca	0.92	0.92				
Mg	0.08	0.08				

C - DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

1°) Observations préliminaires

a) Coloration des percolats des colonnes de LA ME

Dans les percolats des colonnes de sol de LA ME, on observe une coloration brune qui peut avoir deux origines :

- soit le fer en solution, ainsi que l'ont prouvé les dosages du fer ferrique, dans les percolats ;
- soit des molécules de nature organique entraînées dans les percolats. Il faudrait vérifier cette hypothèse vraisemblable et peut-être analyser l'influence des apports de KCl sur la migration des composés organiques.

FAUCK 1974, sur des sols ferrallitiques jaunes désaturés du SENEGAL, constate que les acides complexants du type oxalique, tartrique et quinique, participent activement à la déferrification poussée des horizons superficiels. Il est probable que de tels mécanismes interviennent sur le sol de COTE D'IVOIRE.

b) Variation du pH

AVEC LES COLONNES TEMOINS :

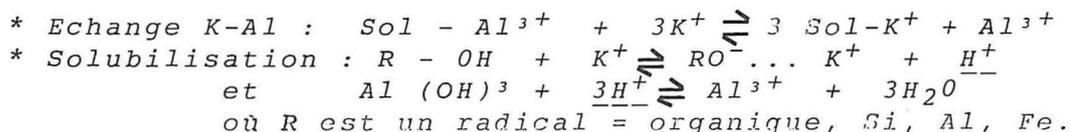
- Pour les colonnes de sol de LA ME, le pH des percolats ne se modifie pas au cours de l'expérience : $6 < \text{pH} < 7$.

- Pour le sol d'AEK LOBA, les pH des premiers percolats varient entre 6 et 8 et se stabilisent ensuite autour de la valeur 8. Cette valeur élevée du pH coïncide avec les percolats les plus riches en calcium.

AVEC LES COLONNES KCl

- Pour les colonnes de sol de LA ME, le pH des premiers percolats (1 à 5) est compris entre les valeurs 4,2 et 4,5. Pour le sol d'AEK LOBA, le pH n'est pas significativement modifié par l'apport de KCl ; percolats 1 à 5 : $6 < \text{pH} < 8$; percolats 5 à 25 : pH voisin de 8.

- Pour le sol de LA ME, dans les conditions de pH des premiers percolats, la solubilisation de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ est possible. De ce fait, après l'apport de KCl, la présence de Al en solution provient de 2 sources distinctes décrites par AMEDEV et PEECH en 1976 :



Donc pour les colonnes de sol de LA ME, la seule analyse des percolats ne permet pas de connaître l'origine de l'aluminium dosé dans les percolats. Pour trancher entre les 2 sources possibles, il est nécessaire d'analyser les variations des teneurs en Al échangeable.

c) Effet de la périodicité d'arrosage

Les deux périodicités d'arrosage différentes utilisées, ne montrent pas de différences au niveau de l'humidité résiduelle des sols, ni au niveau de la dessiccation des colonnes ; Cependant, les équilibres sol-solution ont été modifiés par la durée de contact entre le sol et la solution percolante.

Pour les colonnes KCl, d'après l'analyse de variances du potassium la fréquence d'arrosage n'a pas d'effet significatif sur K lessivé pendant les 5 premières percolations, mais une différence significative entre P0 et P1 apparaît sur le lessivage de K au cours des lessivages suivants (Figure N° 22 et Tableau 12).

Tableau N° 12 : Effet de la périodicité d'arrosage P0 (24 h) et P1 (84 h) sur les teneurs lixiviées cumulées au 5ème et au 25ème percolat dans les colonnes KCl pour K, Ca et Mg en $\mu\text{eq}/100 \text{ g}$.

Sols		LA ME		AEK LOBA	
Percolats cumulés		1-5	1-25	1-5	1-25
K lixivié	P0	1700 ± 71	1875 ± 68	762 ± 110	1251 ±
	P1	1760 ± 18	1979 ± 38	763 ± 60	1379 ±
Ca lixivié	P0	287 ± 34	300 ± 44	965 ± 187	1010 ±
	P1	261 ± 28	280 ± 37	750 ± 61	856 ±
Mg lixivié	P0	111 ± 9	112 ± 9	224 ± 6	232 ±
	P1	101 ± 8	104 ± 9	214 ± 25	239 ±

Le bilan de lixiviation du potassium (tableau N° 12), montre pour les 2 sols, que la périodicité d'arrosage P1 (84 h) augmente de 25 % les pertes en K entre le 5ème et le 25ème percolat, par rapport à P0.

Pour les autres cations, Ca et Mg, c'est la périodicité P0 qui a tendance à accroître les lixiviations pendant les 5 premiers percolats ; puis au cours des percolations suivantes, les lixiviations en Ca et Mg sont identiques pour les 2 périodicités d'arrosages (Figure N° 22 et tableau N° 12).

2°) Bilan cationique et rétention du potassium sur les 2 sols

a) Bilans cationique des percolats

Les bilans cationiques effectués sur les percolats et sur bases échangeables nous renseignent sur le mode de fixation du potassium.

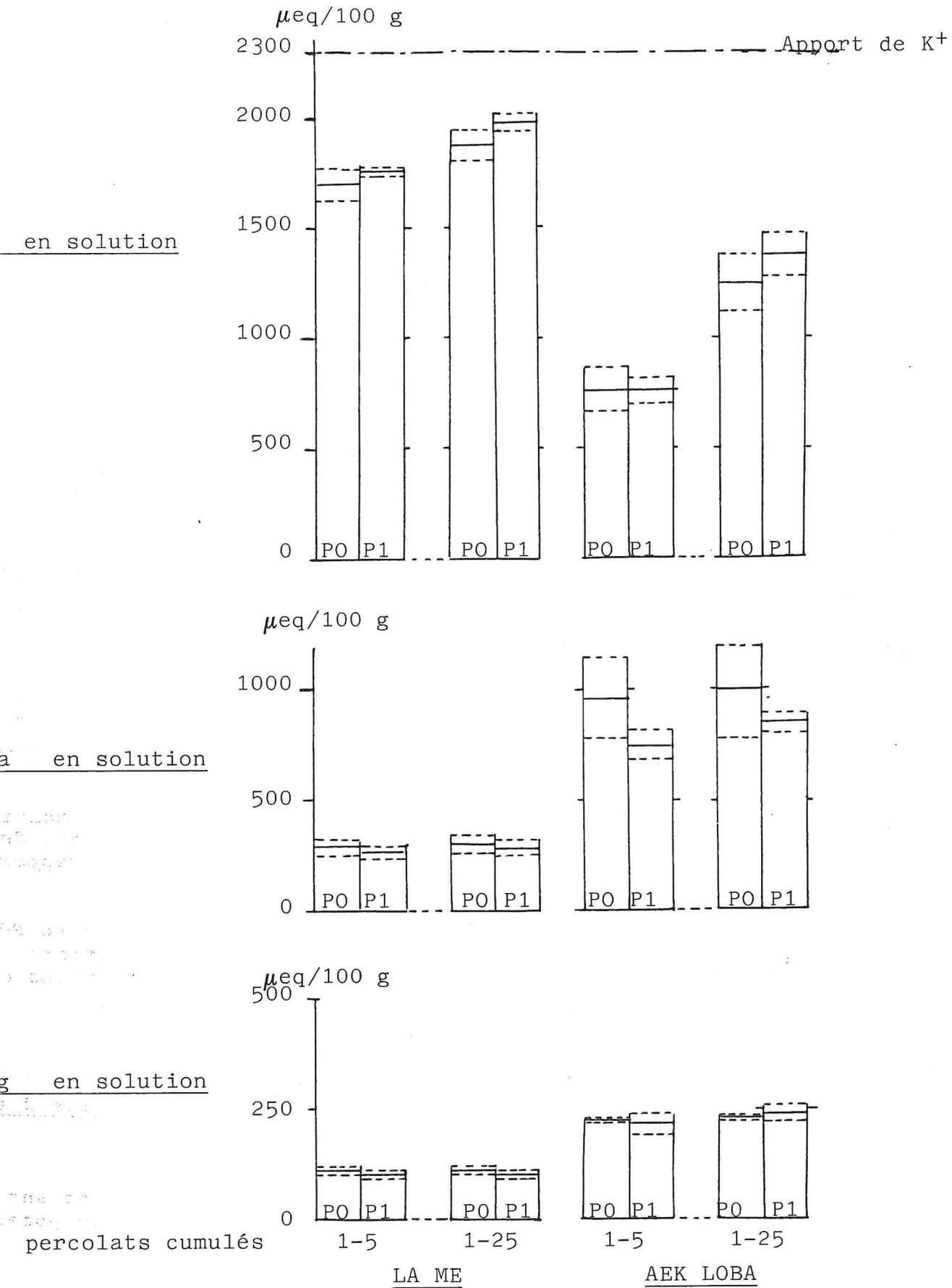


Fig. N° 22 : Effet de la périodicité d'arrosage : Po = 24 h et P1 = 84 h, dans les colonnes "KCl" sur les lixiviations en K-Ca et Mg (valeurs moyennes de tous les autres traitements).

Tableau N° 13 : Teneurs moyennes en éléments percolés
 et bilan cationique sur les percolats cumulés
 K apporté = 2300 $\mu\text{eq}/100\text{ g}$

Percolats	LA ME				AEK LOBA			
	1 à 5		1 à 25		1 à 5		1 à 25	
Hauteur d'eau	175 mm		875 mm		175 mm		875 mm	
Traitement	T	KCl	T	KCl	T	KCl	T	
Lixiviations								
Ca ⁺⁺ $\mu\text{eq}/100\text{ g}$	22	274	57	290	84	857	229	9
Mg ⁺⁺ "	13	106	25	108	29	219	77	2
Na ⁺ "	29	39	47	50	28	38	52	
Al ⁺⁺⁺ "	0	218	2	234	0	0	0	
S = Somme "	64	637	131	682	141	1114	358	12
S _{KCl} - S _T (1)	<u>573</u>		551		<u>973</u>		861	
Lixiviation K ⁺ $\mu\text{eq}/100\text{ g}$	9	1730	24	1927	22	762	68	
K ⁺ retenu " (2) % de l'apport	$\frac{579}{25.2}$		$\frac{397}{17.3}$		$\frac{1560}{67.8}$		$\frac{1053}{45.8}$	
(2) / (1)	1.01		0.72		1.60		1.22	

L'évolution des percolats des colonnes KCl nous a montré l'importance des 5 premiers percolats dans la rétention du K, nous envisageons maintenant l'étude des bilans sur 2 séries de percolats cumulés 1 à 5 et 1 à 25. On définit les pertes par rapport aux colonnes Témoins de la façon suivante :

$$K \text{ retenu} = \text{Apport} - \text{lixiviation (colonne KCl-colonne Témoin)}$$

$$M^+ \text{ lixivié} = M^+ \text{ lixivié colonne KCl} - M^+ \text{ lixivié colonne Témoin (} M^+ \text{ représente un cation du sol autre que } K^+ \text{)}$$

D'après les bilans donnés au Tableau N° 13, on démontre que le sol de LA ME retient jusqu'au 5ème percolat, 25.2 % du potassium apporté, soit 0.58 me/100 g. Cette quantité correspond à la somme des autres cations lixiviés (M⁺ lixiviés) et donc ce sol semble retenir le potassium par échange avec Ca, Mg, Al et H. L'analyse sur les 25 percolats cumulés montre que le taux de rétention n'est plus que de 17.3 % (0.4 me/100 g) et correspond à une perte de 32 % K retenu avant le 5ème percolat. De ce tableau N° 13, il ressort que le sol d'AEK LOBA retient lui jusqu'au 5ème percolat, 67.8 % du potassium apporté, soit 1.56 me/100 g. 62.4 % de cette quantité correspond aux pertes de calcium et magnésium et 37.6 % du K fixé est donc retenu autrement que par échange avec Ca et Mg. Pour ce sol, le bilan sur les 25 percolats cumulés donne un taux de rétention du potassium de 45.8 % (1.05 me/100 g) et prouve la lixiviation de 32 % du K⁺ retenu avant le 5ème percolat.

Si l'on considère que l'analyse du potassium dans les percolats 1 à 5 nous donne pour chaque sol la teneur maximale possible de K retenu (= 100 % de la teneur maximale retenue), le figure n° 22 bis met en évidence le parallélisme du lessivage de K dans les 2 sols entre les percolats 5 et 25.

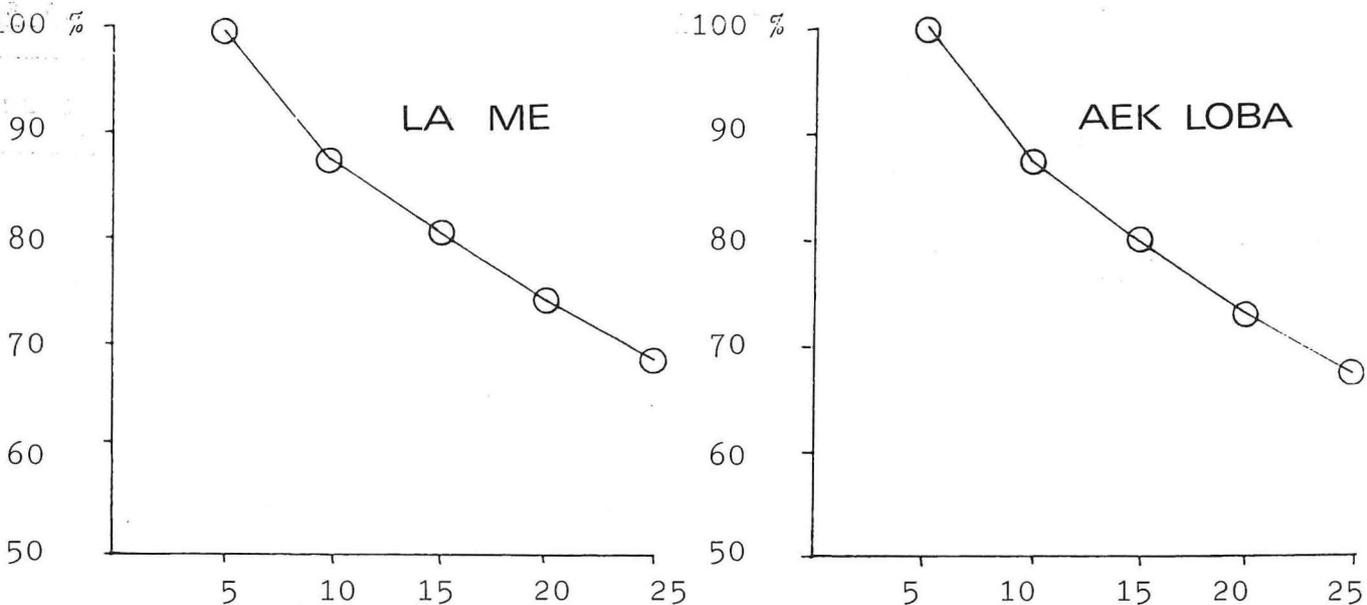


Fig. N° 22 b: Evolution du potassium retenu après l'apport en fonction du nombre de lessivage à l'eau distillée.

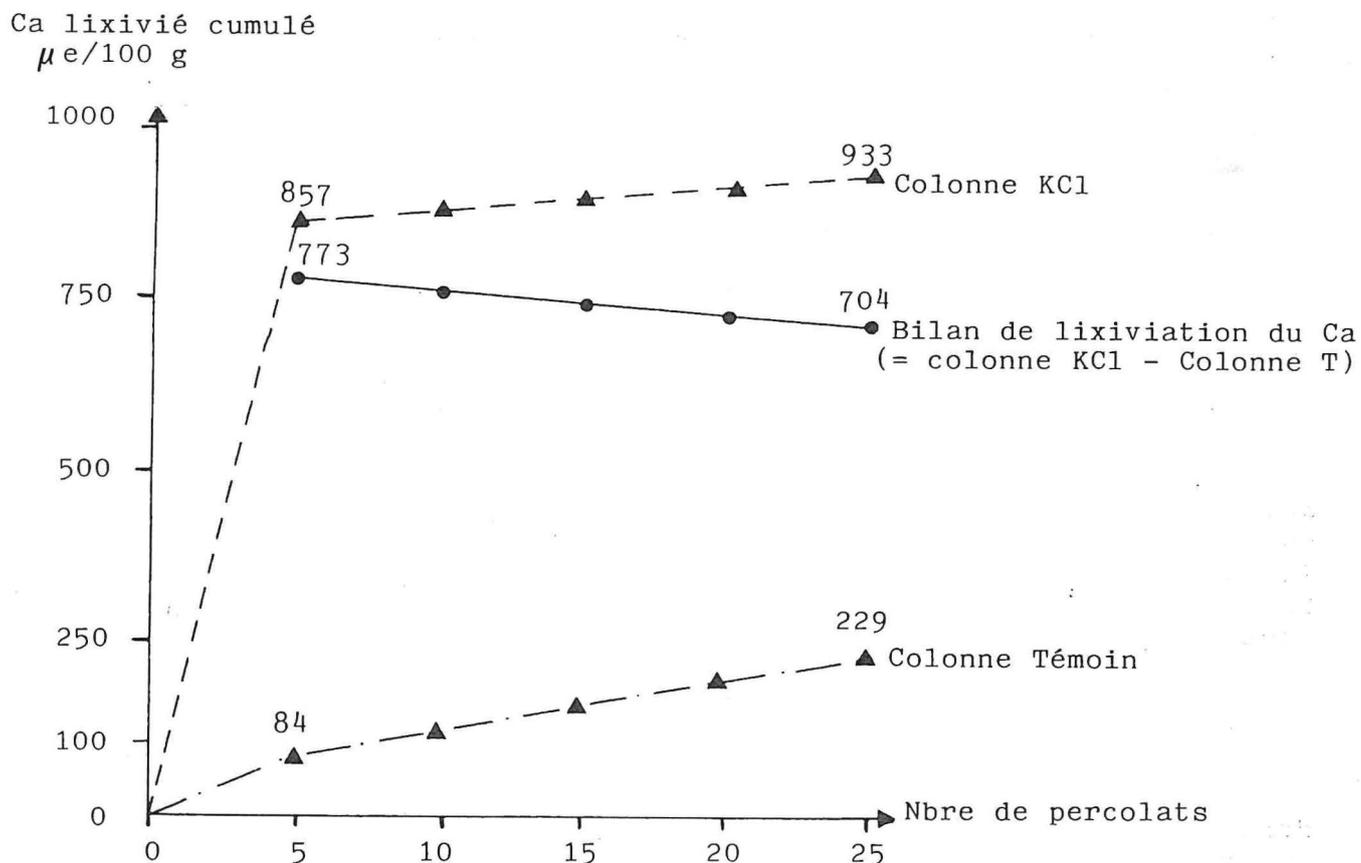
b) Difficultés d'interprétation pour les 2 sols

* LES BILANS D'ECHANGE

Le bilan des lixiviations des cations K, Ca, Mg, Na et Al repose sur la différence entre les quantités lixiviées dans les colonnes KCl et celles des colonnes Témoins. De cette façon on montre que cet différence décroît après le percolat numéro 5 par le simple fait que les teneurs lixiviées dans les colonnes Témoins sont alors plus élevées que celles des colonnes KCl. Effectivement, les lixiviations de cations dans les colonnes KCl sont très élevées après l'apport de KCl et deviennent ensuite très faibles.

- Schéma N° 2

- EXEMPLE DE LIXIVIATION DE Ca SUR LE SOL D'AEK LOBA -



Ce biais inévitable de l'expérience résulte du pH et de la force ionique très différente entre les colonnes KCl et Témoins, principalement lors de l'apport de la solution KCl 0.115 N. Et donc, le calcul des bilans des cations par différence colonne KCl-colonne Témoin, au ième percolat ne porte pas sur les mêmes pools de cations échangeables : le même cation M^+ sera lixivié au ième percolat dans les colonnes KCl et le sera au $i + j$ ème percolat dans les colonnes Témoins. En retranchant percolat à percolat, on fait une erreur de précision assez faible, compte tenu des teneurs lixiviées, mais suffisante pour que le bilan de chaque cation diminue avec les percolats. Plus le nombre de percolat est grand et plus l'erreur diminue, car on se rapproche de la même situation d'épuisement cationique dans les colonnes Témoins et KCl (courbes cumulées parallèles). Au 5ème percolat l'erreur est certainement la plus élevée.

** CAS DE L'ALUMINIUM DANS LES PERCOLATS DU SOL DE LA ME

La fixation de K au 5ème percolat correspond aux pertes en cations Ca, Mg, Na et Al. D'après AMEDEV et PEECH (1976), au pH acide (4,2) obtenu dans les colonnes KCl, l'aluminium en solution provient de 2 sources :
 . échanges K - Al
 . dissolution de $Al(OH)_3$

Cette dissolution masque les échanges entre K et H par consommation de H^+ .

Si l'on fait abstraction de Al^{3+} dans le bilan, le rapport de K retenu sur la somme des cations élués ((2)/(1)) devient très voisin de celui du sol d'AEK LOBA : LM. percolats cumulés 1 à 5 : (2)/(1) = 1.63
 LM. percolats cumulés 1 à 25 : (2)/(1) = 1.24

Ceci nous conduit à envisager l'échange global entre K et les cations acides ($H^+ + Al^{3+}$) sans pouvoir distinguer la part respective des échanges K-H et K-Al.

En conclusion sur le sol de LA ME, K s'échange avec Ca, Mg, H et Al.

*** Il faut noter que l'utilisation des équivalents pour calculer les bilans n'est pas parfaite : SPOSITO et al (1983) ont montré en effet, qu'en milieu chlorure concentré (cas des percolats N° 1 et 5), il existe des ions $CaCl^+$, $MgCl^+$, $AlCl_2^+$ et $AlCl_2^+$ non dissociés. De ce fait, les valeurs des colonnes KCl inscrites dans le Tableau N° 13 sont certainement en partie surestimées.

c) Comparaison des bilans cationiques des percolats et des bases échangeables

Les analyses de sol effectuées en début et en fin d'expérience dans les colonnes témoins, font apparaître des écarts significatifs qui nous ont obligé à établir les bilans des bases échangeables par différences entre les colonnes KCl et les colonnes Témoins. Les bilans sont détaillés dans le Tableau N° 14.

Au terme de l'expérience, il apparaît pour chaque sol :

- LA ME * le potassium est retenu sous forme échangeable

Tableau N° 14 : Comparaison des bilans cationiques des percolats et des bases échangeables pour les 2 sols

Sol	Cations me /100 g	Bases échangeables			Bilans des percolats N° 1 à 25
		Colonne T	Colonne KCl	Différences KCl-T	
LA ME	K^+	0.04	0.42	+0.38	0.40
	Ca^{++}	0.32	0.10	-0.22	0.23
	Mg^{++}	0.10	0.01	-0.09	0.08
	Na^+	0.02	0.01	-0.01	0
	$\Sigma Ca^{++}+Mg^{++}+Na^+$	0.44	0.12	-0.32	0.31
	Al^{3+}	0.89	0.87	-0.02	0.23
	$K^++Ca^{++}+Mg^{++}+Na^+$	0.48	0.54	+0.06	
AEK LOBA	K^+	0.13	1.03	+0.90	1.05
	Ca^{++}	1.44	0.93	-0.51	0.70
	Mg^{++}	0.25	0.08	-0.17	0.16
	Na^{++}	0.02	0.01	-0.01	0
	$\Sigma Ca^{++}+Mg^{++}+Na^+$	1.71	0.99	-0.69	0.86
	$\Sigma K^++Ca^{++}+Mg^{++}+Na^+$	1.84	2.02	+0.21	

* les bilans calciques, magnésiens et sodiques des sols et des solutions sont concordants

* l'éluion de l'aluminium ne traduit pas la diminution de Al^{3+} échangeable très faible. La comparaison des bilans semble montrer que Al percolé n'est pas de Al échangeable ou bien que celui-ci a été renouvelé.

A ce stade de l'expérience, les pertes cumulées en Ca^{++} , Mg^{++} et Na^{++} correspondent au départ des éléments échangeables et à la fixation de potassium. Il reste une fraction de K^+ fixé échangeable, 0.06 me/100 g, qui a été retenue par d'autres échanges peut-être H^+ ou Al^{3+} .

- AEK LOBA * tout le potassium fixé n'appartient pas au pool échangeable : en effet 14.3 % du potassium retenu n'est pas extrait par l'acétate d'ammonium.

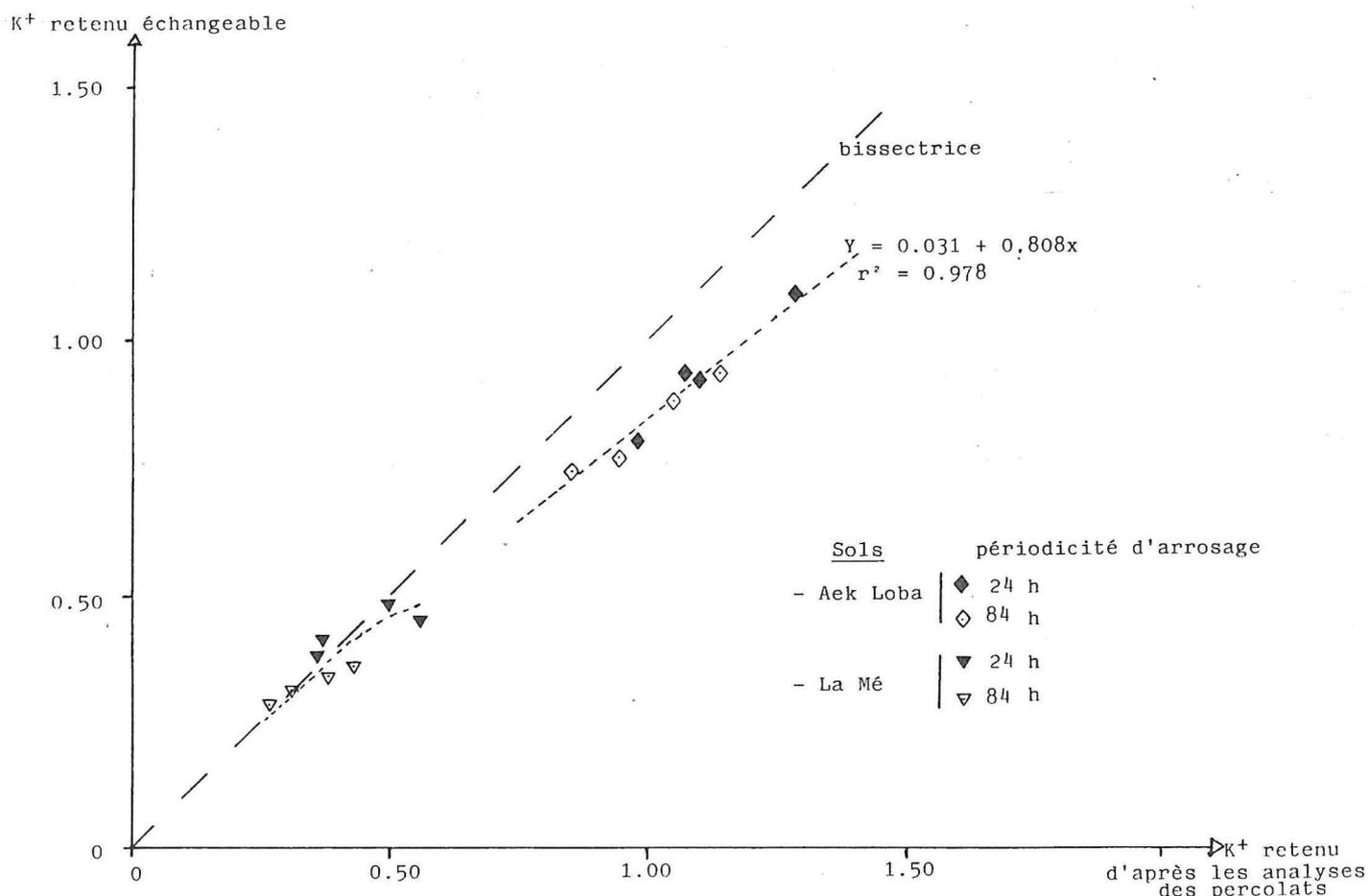
K retenu échangeable = 0.90 me/100 g
K retenu d'après les bilans des percolats = 1.05 me/100 g

Les analyses de solutions donnent aussi :

K échangé avec Ca + Mg = 0.86 me/100 g
K retenu autrement = 0.19 me/100 g

La confrontation des résultats d'analyses de sol et des solutions percolées à la figure N° 23, montre que le pourcentage de K non échangeable par rapport au K retenu est presque constant pour toutes les colonnes et peut s'expliquer par la présence de 1 à 2 % de minéraux intergrades décelés aux rayons X.

Fig. N° 23 : Comparaison des bilans du potassium pour les analyses de sols et les analyses des percolats cumulés



* les bilans magnésiens des 2 analyses correspondent parfaitement

* les bilans calciques par contre, indiquent que 0.19 me/10 de calcium élué, soit ne provient pas de la fraction échangeable, so provient du réenrichissement du complexe adsorbant :

- Colonnes Témoins	: Ca échangeable	= 1.44 me/100 g)	
	Ca élué	= 0.23 ")	1.67 me/100 g
- Colonnes KCl	: Ca échangeable	= 0.93 ")	
	Ca élué	= 0.93 ")	1.86 me/100 g

Nous avons déjà remarqué au chapitre IB2 que la quantité de calcium échangeable a progressé au cours de l'expérience. Sans pouvoir conclure sur les mouvements du calcium dans les colonnes pendant l'expérience, on remarque que la quantité de Ca élué supplémentaire (0.19 me/100 g), correspond à la quantité de K retenu autrement par échange avec Ca et Mg, et reste proche de K retenu non échangeable.

d) Conclusion sur les bilans

A partir de ces bilans, on peut admettre sur le sol de LA ME que dans la 1ère phase, 25.2 % du potassium apporté à la dose de 300 g KCl/m², reste fixé par échange avec Ca (44.0 %), Mg (16.2 % Na (1.7 %) et H+Al³⁺ (38.0 %). Au cours des éluions successives, le magnésium échangeable reste constant et le calcium échangeable moyen augmente de 0.03 me/100 g (non significatif) ; mais en réalité, le Ca échangeable des traitements KP0 reste stable et celui des traitements KP1 augmente de 0.06 me/100 g. Le taux de rétention du potassium tombe à 17.3 % (perte de 0.18 me/100 g), sans que l'on puisse préciser le mécanisme qui déplace le potassium. Au terme de l'expérience, on constate une réelle acidification du sol de LA ME qui devient très pauvre en divalent échangeable, riche en aluminium échangeable et qui perd rapidement le potassium initialement fixé.

Pour le sol d'AEK LOBA, le taux de rétention du potassium est beaucoup plus élevé : 45.8 % (1.05 me/100 g). Une fraction de K est retenue sous forme non échangeable (0.18 me/100 g), d'après le dosage des éléments échangeables. La proportion restante est échangeable et correspond à la rétention sur différents sites d'échanges :

- principalement des sites d'échanges saturés auparavant par Ca et Mg qui sont alors échangés

- dans une moindre mesure sur des sites d'échange pouvant appartenir à des cations non dosés ici.

e) Evolution du rapport K /K + Ca + Mg : Tableau N°15

Tableau N° 15 : Evolution de la Somme $S = K + Ca + Mg$ en $\mu\text{eq}/100\text{ g}$
 et du rapport K/S en % au niveau des percolats moyens
 et au niveau des bases échangeables du sol en fin d'expérience

Percolats	LA ME				AEK LOBA			
	T		"KCl"		T		"KCl"	
	S	$\frac{K}{S} \%$	S	$\frac{K}{S} \%$	S	$\frac{K}{S} \%$	S	$\frac{K}{S} \%$
- 5	44.3	20.5	2210	82.0	134.8	16.2	1839	41.5
- 10	19.1	25.7	81.5	94.2	73.7	21.4	236	88.0
- 15	17.4	25.9	51.5	87.8	58.7	19.4	151.3	85.2
- 20	12.4	19.4	45.1	92.2	55.8	18.8	138.3	85.0
- 25	11.0	21.8	37.4	91.4	51.4	17.1	119.6	82.4
es échan- és me/100 g	0.47	9	0.53	79	1.82	7	2.04	50

- Pour les colonnes KCl du sol de LA ME, on note que K représente dans les percolats ultérieurs au cinquième, 92 % en moyenne de la somme des cations K-Ca et Mg. Dans ces colonnes en fin d'expérience, K échangeable, atteint 79 % de la somme de ces 3 cations échangeables. Pour le sol d'AEK LOBA, de la même façon K assure dans les percolats 6 à 25, en moyenne 85 % de la somme des cations K + Ca + Mg et au niveau échangeable sur le sol des colonnes en fin d'expérience il représente la moitié de la somme des 3 éléments échangeables K, Ca et Mg.

Dans les 2 cas les réserves en potassium échangeable sont élevées et la concentration relative de K en solution est importante, il n'existe pas de différences notables entre les 2 sols.

f) En dernier lieu, on remarquera la grande similitude entre les 2 sols en ce qui concerne le potassium retenu par rapport à la CEC déterminée au pH du sol : Tableau N° 16

Tableau N° 16 : Evolution du taux de rétention de K par rapport à la CEC mesurée au pH imposé par le sol

Percolats cumulés	1 à 5		1 à 25	
	LA ME	AEK LOBA	LA ME	AEK LOBA
K^+ retenu / CEC cobalti.	0.514	0.495	<u>0.335</u>	<u>0.317</u>
K^+ retenu / CEC nette	0.600	0.669	0.392	0.428

Donc certes la rétention de K est supérieure sur le sol de SUMATRA, mais à CEC équivalente, les 2 sols fixent K de la même façon.

3°) Application de la cinétique de désorption au Potassium

Sachant que chaque percolat est lié à une durée d'échange solution fixe (24 h ou 84 h), les courbes de lessivage de K peuvent être rapportées au temps pour déterminer l'ordre de la cinétique de lessivage. La description suit généralement une cinétique du 1er ordre (SIVASUBRAMANIAN S. et Al 1972, SPARKS et Al 1980 (1 et 2), MARTIN et Al 1983, JARDINE et Al 1984), dont la vitesse s'exprime par la relation suivante :

$$d (K_{Rt}/K_0) = -k_d K_{Rt} dt$$

où (K_0 = quantité de K maximale sur les sites d'échange à $t = 0$ ou K extrait au temps infini (me/100 g)
 (K_{Rt} = quantité de K restant sur le sol au temps t (me/100 g)
 (k_d = coefficient de vitesse de désorption (t^{-1})
 avec les conditions limites :

$$t = 0 \quad K_{Rt}/K_0 = 1$$

$$t = \infty \quad K_{Rt}/K_0 = 0$$

On obtient par intégration $\ln \frac{K_R}{K_0} = -kd t$

Dans notre cas, on se place à partir du 5ème percolat, qui représente la valeur maximale de K retenu que l'on connaît. L'adaptation de l'équation à nos données conduit à :

$$d \left(\frac{K_R}{K'_0} \right) = -kd K_R dN$$

où $K'_0 = K$ retenu au 5ème Percolat = K_5
 $N =$ Nombre de percolats = $N \geq 5$
 (assimilable à une durée $t = N \times 24$ ou $N \times 84$)

$$kd = \text{en } N^{-1}$$

avec les conditions limites :

$$\begin{aligned} \text{à } N = 5 & \quad K_R = K'_0 = K_5 \\ \text{à } N = \infty & \quad K_R = 0 \end{aligned}$$

on obtient en intégrant : $\ln \left(\frac{K_R}{K'_0} \right) = -kd (N-5)$

- Les résultats placés sur la figure N° 24 ($\ln K_R = f(N)$) confirment que la cinétique de désorption du potassium est au 1er ordre pour les percolats N° 10 à 25 des colonnes KCl moyennes :

$$\begin{aligned} (\text{LA ME} : \ln K_R &= -0,6132 - 18,86 \cdot 10^{-3} \cdot (N-5) \quad r^2 = -0,999 \\ (\text{AEK LOBA} : \ln K_R &= +0,3843 - 20,07 \cdot 10^{-3} \cdot (N-5) \quad r^2 = -0,999 \end{aligned}$$

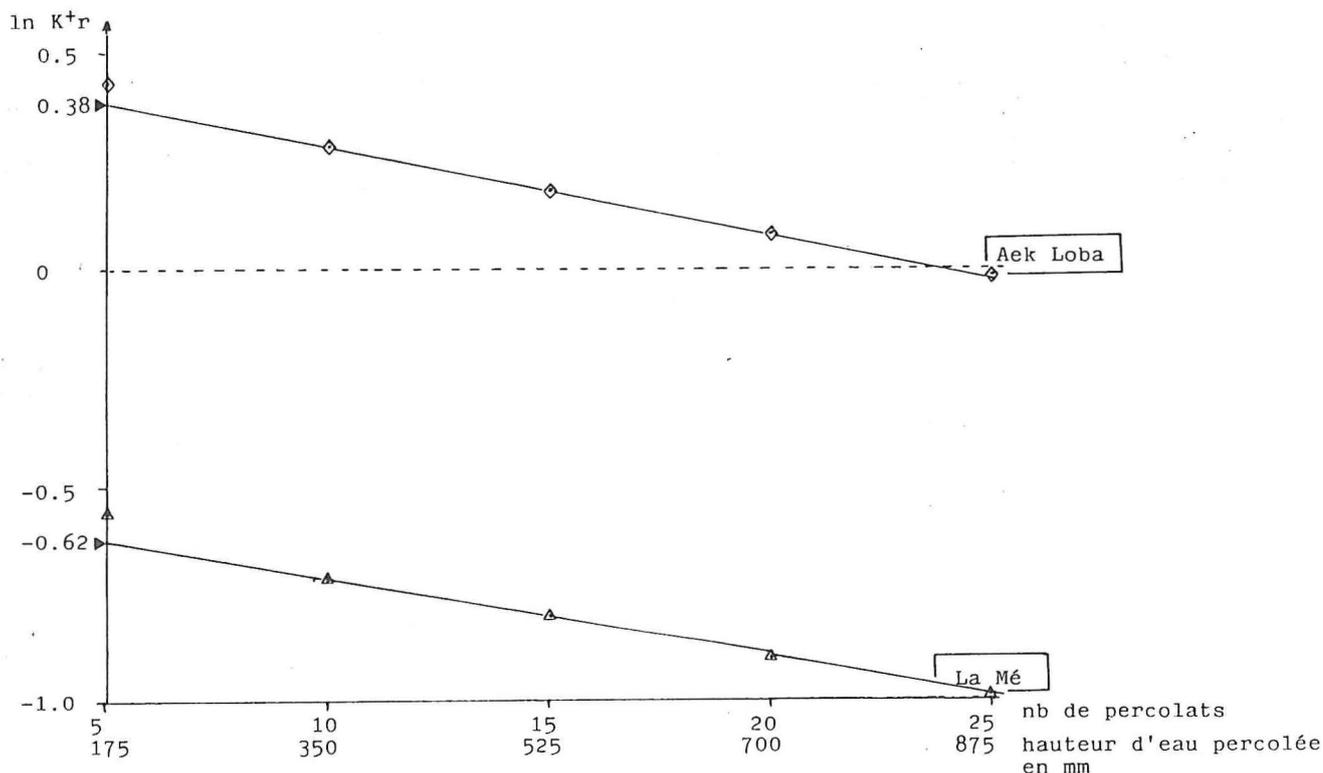


Fig. n° 24 : Cinétique de lessivage du 1er ordre du potassium retenu : K^+_r (= K^+ apporté - K^+ lessivé) après le 5ème percolat sur les 2 sols. Moyenne de toutes les colonnes sur chaque sol

Les coefficients de désorption (k_d) très proches rejoignent les résultats observés à la figure N° 22 bis, montrant la diminution identique du pourcentage de K^+ retenu. Ces 2 résultats nous laissent penser que le potassium libéré au cours de 25 percolats provient de sites d'échanges de même nature sur les 2 sols : kaolinite, oxydes ou hydroxydes. JARDINE et Al 1984 observent en effet, qu'avec des minéralogies argileuses très différentes, les coefficients de désorption et d'adsorption sont bien distincts, suivant l'ordre :

k adsorption : kaolinite > montmorillonite > vermiculite

Ces résultats sont reliés aux sites d'échanges de la kaolin sur les surfaces externes et sur les bordures des feuillets très accessibles aux échanges cationiques, ce qui n'est pas le cas des 2 autres types d'argiles.

Si l'on étudie pour les colonnes KCl l'effet des facteurs périodicité d'arrosage et taille des colonnes, sur le coefficient de désorption k_d , en considérant le mode d'irrigation comme une répétition on relève quelques variations (Tableau N° 17).

Tableau N° 17 : Comparaison des coefficients de désorption k_d de K des colonnes KCl des 2 sols en fonction de la périodicité d'arrosage $P_0 = 24$ h et $P_1 = 84$ h et de la taille des colonnes G.C et P.C

(calcul effectué sur les percolats N° 10 à 25)

Sol		LA ME		AEK LOBA	
Périodicité d'arrosage		P_0	P_1	P_0	P_1
G.C	$k_d \cdot 10^{-3} N^{-1}$	18.18	31.65	20.57	28.50
	r^2	-0.983	-0.931	-0.993	-0.954
P.C	$k_d \cdot 10^{-3} N^{-1}$	12.85	17.46	14.23	18.86
	r^2	-0.786	-0.924	-0.548	-0.888

On note que :

* Avec la même hauteur percolée, la périodicité d'arrosage de 84 h multiplie le coefficient de désorption par un facteur 1.5 par rapport à celle de 24 h et donc, pour une durée de contact sol-solution 3.5 fois plus petite. Ce résultat provient de ce que les réactions d'échange sol-solution en ce qui concerne le passage de K fixé à K soluble, tendent vers un équilibre où la solution du sol est saturée en K ; cet équilibre est certainement atteint pour une durée de contact sol-solution supérieure à 24 h.

* La taille des colonnes modifie sensiblement la valeur du coefficient k_d et le lessivage est moins rapide avec les petites colonnes P.C, ce qui rejoint les résultats des analyses de sol pour K échangeable.

Ceci s'explique ici encore par des vitesses d'écoulement plus rapides dans les petites colonnes et un moins bon remplacement d'un percolat par le suivant, ce qui a pour effet de limiter le lessivage du potassium.

4°) En Conclusion

Pour les 2 sols, le mode d'irrigation n'a aucune influence sur les lixiviations de cations. Les effets des 2 facteurs - taille des colonnes (G.C et P.C) et périodicité d'arrosage (P_0 , P_1) sont faibles et affectent surtout les cations K et Fe. L'absence de maîtrise de l'écoulement dans les colonnes et leur fonctionnement en milieu non saturé, font que les effets observés de ces 2 facteurs restent délicats à interpréter. Ils peuvent faire intervenir à différents niveaux, des variations de diffusion dans la solution du sol, des solubilisations minérales et des écoulements préférentiels.

Des résultats plus simples pourraient être obtenus en s'affranchissant de ces facteurs, ainsi que cela est envisagé dans la 2ème expérience en colonne.

Les deux sols se sont comportés comme des sols à charges variables où la fixation de K découle des échanges avec Ca-Mg (\pm Al) échangeables, sur les charges permanentes et avec H^+ , qui correspond à la perte de protons pour les colloïdes à charges variables en milieu très concentré. Dans le cas du sol de LA ME, l'acidification de la solution favorise la solubilisation de l'aluminium. Les lessivages suivants à l'eau distillée provoquent une diminution des charges variables négatives et l'éluion du potassium, conséquence de la diminution de la force ionique.

D - SECONDE EXPERIENCE EN COLONNE DE SOLS

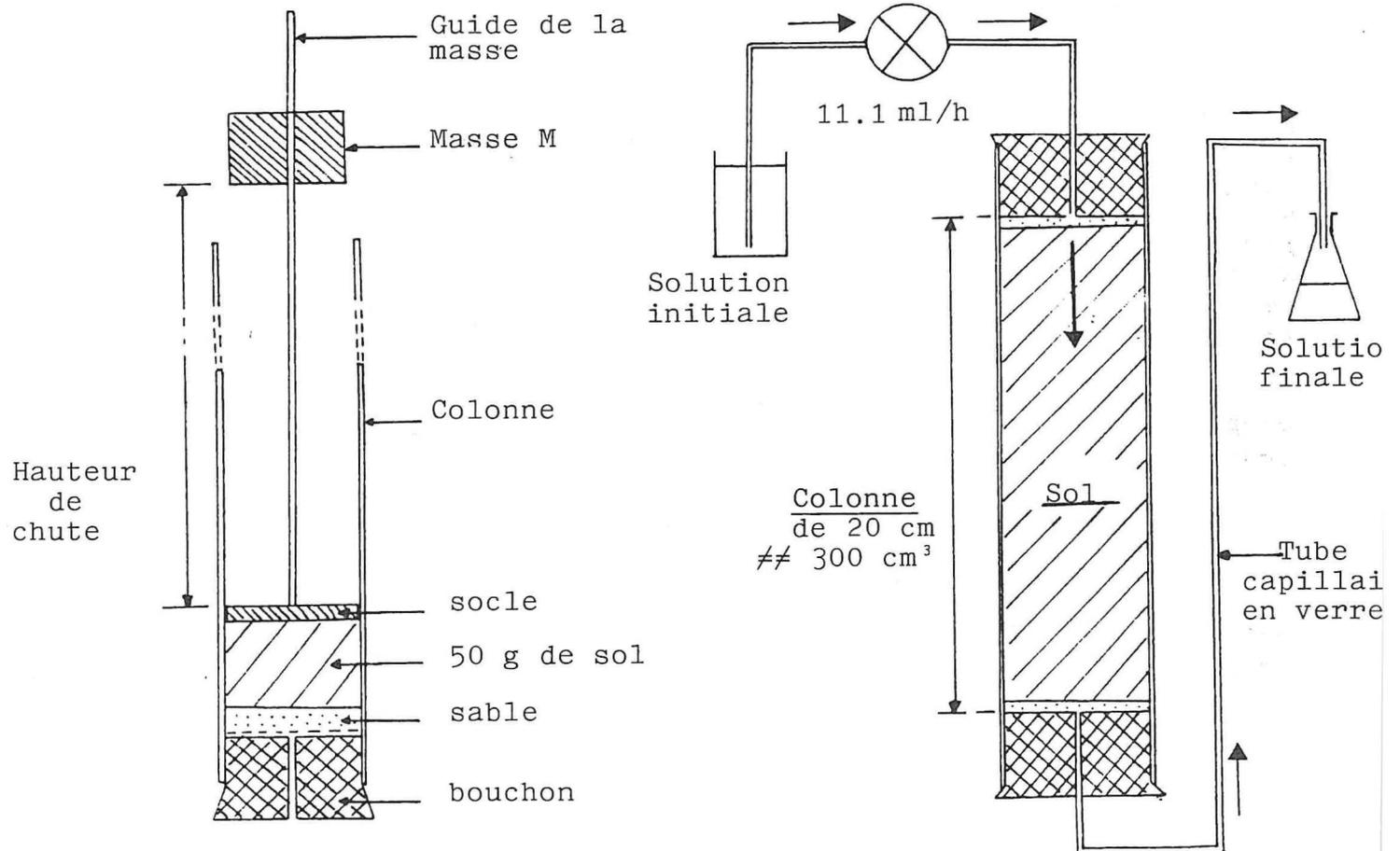
Une deuxième expérience en colonne de terre est réalisée avec un protocole un peu différent dans plusieurs buts. Avant tout, nous voulons obtenir une méthode d'expérimentation en colonne assez simple, qui nécessite une durée de percolation plus brève que la précédente et avec laquelle les résultats soient répétitifs. D'autre part, l'IRHO souhaitait tester 9 sols par cette méthode. Compte tenu des effets mal déterminés de la percolation en milieu non saturé sur les équilibres d'échange et les lixiviations des cations observés au chapitre précédent ; nous avons choisi d'opérer en milieu saturé avec flux continu d'eau distillée dont la vitesse est maîtrisée.

Nous nous limiterons dans ce mémoire aux seuls résultats concernant les sols de LA ME et AEK LOBA. Sur ces sols on apporte une dose plus faible de KCl (1 me/100 g) que dans la première expérience pour vérifier si la quantité de K fixé est proportionnelle à l'apport

1°) Matériel et méthode : schéma N° 3

Compactage

Pompe péristaltique



Nous avons utilisé les petites colonnes de 43 mm de diamètre et de 250 mm de hauteur. Au fond de la colonne on place une toile à maille de 50 μm , qui est recouverte par 0.5 cm d'épaisseur de sable de Fontainebleau. Puis, on verse dans la colonne 50 g de sol tamisé à 2 mm, auxquels on donne la densité choisie en les compactant par un système de poids tombant x fois d'une même hauteur (Test Proctor) On répète ces 2 opérations jusqu'à obtenir une hauteur de sol égale dans toutes les colonnes à 20.0 cm. Les densités des sols dans les colonnes sont de 1.50 g/cm³ pour LA ME et 1.25 g/cm³ pour AEK LOBA ; et les colonnes contiennent respectivement 435.0 g et 362.5 g de sol. Au-dessus du sol, en surface, on dépose 1 cm d'épaisseur de sable de Fontainebleau et on obture la colonne par un bouchon perforé.

Les colonnes ainsi constituées sont amenées à saturation en eau par le fond de la colonne et l'expérience commence à partir de ce stade. Chaque colonne est faite en double et pour chaque sol, nous disposons de 2 colonnes Témoins et de 2 colonnes "KCl". Pour ces colonnes KCl, on apporte en surface une dose de KCl à la concentration 0.05 N, de telle sorte que chaque sol reçoive 1.00 me/100 g de sol. Cet apport correspond aux épandages surfaciques suivants :

LA ME	:	223.7 g KCl/m ²
AEK LOBA	:	186.4 g KCl/m ²

Ensuite, on fait percoler de l'eau distillée sur toutes les colonnes au moyen d'une pompe peristaltique, jusqu'à obtenir 1.0 l de percolats. Dans ces conditions, l'expérience se déroule en milieu saturé et le débit de la percolation est réglé à : 11.1 \pm 0.2 ml/h, débit suffisamment faible pour ne pas être un facteur limitant des phénomènes d'échanges. Avec ce réglage, les percolations durent 5 jours.

Les analyses des solutions se font sur 2 percolats cumulés et filtrés à 0.05 μm : l'un après une percolation d'une hauteur de 186 mm d'eau (24 h 30 mn) et le second, après le passage d'une hauteur supplémentaire de 530 mm, soit une hauteur totale de 714 (\pm 20) mm en 92 h 30 mn. Les dosages des éléments en solution ont tous été effectués par le laboratoire du GERDAT. Ils se font par émission de flamme pour K et Na, par absorption atomique pour Ca, Mg et Fe, par spectrophotométrie, pour Al et Cl, par colorimétrie pour Si, NH₄, NO₃ et SO₄, par titration pour HCO₃ et par la mesure du pH pour H⁺.

En fin d'expérience, les colonnes de sol sont démoulées, coupées en 2 moitiés et pour chaque demi-colonne, les éléments échangeables K - Ca - Mg - Na et Al sont dosés par l'ion cobaltihexammine.

2°) Humidité et écoulements dans les colonnes

- Les pesées des colonnes avant et après la saturation en eau nous fournissent des informations sur le volume d'eau retenu et la porosité totale du sol :

	LA ME	AEK LOBA
Poids du sol (g)	435.0	362.5
Macroporosité totale (cm ³) = volume d'eau retenu	<u>108.0</u>	<u>114.0</u>
Humidité pondérale %		
Au départ	24.8 ± 0.7	31.4 ± 0.8
A la fin	24.7 ± 1.1	32.6 ± 0.8

Ces résultats sont identiques à ceux trouvés à la fin de l'expérience précédente. Il n'y a pas eu de modification de l'humidité du sol grâce au compactage efficace utilisé et au terme de la manipulation les teneurs en eau des 2 demi-colonnes sont identiques.

- Ce protocole a permis d'obtenir une très bonne homogénéité des écoulements, puisque les vitesses d'écoulement sont de 11.08 ± 0.18 ml/h, excepté une seule colonne, à AEK LOBA, dont la vitesse est de 11.84 ml/h. On note que l'apport de KCl modifie très peu l'écoulement de l'eau.

Hauteur d'eau percolée

Colonnes Témoins		7.56 ± 0.05 mm/h
Colonnes KCl	1er percolat	7.66 ± 0.01 "
"	2ème percolat	7.90 ± 0.06 "

- Il faut enfin mentionner pour le sol de LA ME, la coloration et le trouble observés sur les percolats des colonnes KCl. Ce trouble disparaît lors de la filtration à $0.05 \mu\text{m}$ et une estimation portant sur une colonne KCl indique la perte de 66 mg de particules par litre de solution percolée, dont la taille est comprise entre 0.05 et $50 \mu\text{m}$. A. CHAUVEL et C. CHARREAU 1972, observent des lessivages d'éléments fins sur un sol Dior, pour des valeurs comprises entre 6.8 et 132 mg,

3°) Résultats et Discussions

La meilleure maîtrise des paramètres physiques de l'écoulement et le choix du milieu saturé permettent d'obtenir une répétabilité très satisfaisante.

a) Colonnes de Sol de LA ME - Tableau N° 18 -

* En ce qui concerne le premier percolat, l'élution totale du chlore apporté indique que le potassium retenu dans la colonne a été adsorbé. Le bilan des échanges par différence entre les colonnes KCl et les colonnes Témoins, est le suivant :

QUANTITES PERCOLEES DANS CHACUNE DES 4 COLONNES DE SOL EN $\mu\text{eq}/100 \text{ g}$:

2 COLONNES TEMOINS (T), 2 COLONNES KCl RECEVANT 1 $\text{meq}/100 \text{ g}$ DE K

HAUTEUR PERCOLEE mm		K	Ca	Mg	Na	NH_4	Al	FeOH	Cl	SO_4	NO_3	HCO_3	$\frac{\text{H}_4\text{SiO}_4}{100 \text{ g}}$	pH	
185 mm	T	1	6,6	8,8	10,2	7,6	22,9	24,1	14,8	6,2	9,6	1,2	0	9,7	4,20
	T	2	6,3	7,7	10,1	9,1	21,9	23,5	15,9	7,3	9,6	1,4	0	9,6	4,16
	KCl	3	566,6	60,2	80,4	12,2	45,3	61,2	276,6	1031,4	32,2	1,8	0	13,4	3,80
	KCl	4	572,0	59,9	77,6	14,3	42,2	66,0	256,7	1032,2	30,1	1,8	0	12,3	3,81
515 mm	T	1	10,3	7,4	7,2	0,8	30,6	47,1	36,4	4,9	69,8	2,2	17,5	4,7	4,66
	T	2	9,1	7,6	5,6	2,9	28,9	42,0	31,4	4,5	54,7	2,2	33,8	4,5	4,67
	KCl	3	157,9	4,9	0	0	13,3	51,3	22,9	21,3	175,8	3,2	8,7	6,6	5,45
	KCl	4	146,5	4,4	0	0	12,7	47,1	19,8	5,6	149,7	2,9	42,7	5,4	5,35
TOTAL	T	1	16,9	16,2	17,4	8,4	53,5	79,4	51,2	11,1	79,4	3,4	0	14,4	
	T	2	15,4	15,3	15,7	12,0	50,8	64,3	47,3	11,3	64,3	3,6	0	14,1	
	KCl	3	724,5	65,7	80,4	12,2	58,6	112,5	299,5	1052,7	208,0	5,0	26,2	20,0	
	KCl	4	718,5	64,3	77,6	14,3	54,9	113,1	276,5	1037,8	179,8	4,7	76,5	17,7	

Tableau n° 19 :

EVOLUTION DES TENEURS MOYENNES DES BASES ECHANGEABLES APRES L'EXPERIENCE SUR LE SOL DE LA ME EN $\text{meq}/100 \text{ g}$

Colonne		K		Ca		Mg		Na		Al	
		T	KCl	T	KCl	K	KCl	T	KCl	T	KCl
Moitié Supérieure	Ms	0.02	0.29	0.20	0.11	0.09	0.02	0.01	0.03	0.38	0.34
Moitié inférieure	Mi	0.02	0.27	0.22	0.18	0.09	0.02	0.01	0.01	0.30	0.37
Différences des traitements (KCl - T)	Ms	+ 0.27		- 0.09		- 0.07		+ 0.02*		- 0.04*	
	Mi	+ 0.25		- 0.04		- 0.07		0.00*		+ 0.07*	

* Non significatif.

		<u>µe/100 g</u>	<u>en % K retenu</u>
K apporté :		1000	
K retenu :	(431 + 6)	437	100
Ca + Mg + Na + NH ₄ lixiviés :	(196 - 49)	147	
Al + H lixiviés :	(79 - 30)	49	
<u>Somme des lixiviations</u>		<u>196</u>	44.9
K retenu - somme des lixiviations		<u>241</u>	55.1

Le sol de LA ME a fixé 43,7 % de l'apport de potassium avec moins de la moitié par échange avec les cations échangeables. L'élu-tion de Al³⁺ résulte d'une part, des échanges K - Al et d'autre part, des échanges K - H⁺ et puis H⁺ - Al³⁺ compte tenu du pH des solutions pH = 3,8. Les bilans ioniques des percolats des colonnes KCl sont équilibrés, indiquant une analyse assez complète des éléments en solu-tion : cations = 1064 µeq/100 g et anions = 1065 µeq/100 g.

* Après le second percolat et le passage d'eau distillée, on constate une baisse du taux de rétention (: K retenu/K apporté) à la valeur 29,5 %. Ce pourcentage est plus élevé que dans l'expérience précédente et que les résultats antérieurs obtenus par l'I.R.H.O. (J. OLIVIN, taux de rétention de 5 à 10 %), mais il s'explique d'une part, avec un apport de K plus faible qui pour une même CEC sera qua-litativement mieux fixé et d'autre part, la hauteur d'eau de lessiva-ge est plus faible dans notre expérience que celle pratiquée par l'I.R.O.

Ni le sodium, ni l'ammonium ne participent aux réactions d'échange avec K. Dans les colonnes KCl, le lessivage à l'eau entraîne en priorité K accompagné par SO₄²⁻ et Al³⁺ et le fer.

Le bilan en solution obtenu par différence entre colonnes KCl et Témoin en fin d'expérience, est le suivant :

K retenu	en µeq/100 g	295	
Ca lixivié	"	49	} 119
Mg	"	62	
Na	"	3	
NH ₄	"	5	
Al ³⁺	"	44	} 47
H ⁺	"	3	

Différence : K retenu - somme des lixiviations = 129 µeq/100 g

Il résulte d'après l'analyse des percolats que la teneur en K retenu est supérieure à la somme des lixiviations des cations alcalins et alcalino-terreux, principalement Ca, Mg plus Al.

La comparaison des bilans des analyses de sol (Tableau n° 19) permet de calculer les variations de teneurs en éléments échangeables :

<u>K fixé échangeable</u>	0,26	me/100 g	
Ca échangeable lixivié	0,06	"	" = 31 % du Ca initial
Mg échangeable lixivié	0,07	"	" = 77 % du Mg initial

Na et Al échangeables restent constants.

Ces valeurs confirment les lixiviations des cations de Ca et Mg issus des fractions échangeables, et la non participation du sodium aux échanges.

Les deux bilans des solutions et des sols sont cohérents ; ils confirment tout d'abord que K s'échange préférentiellement avec Mg et avec une égale intensité sur toute l'épaisseur de la colonne contrairement au calcium et ensuite, que l'aluminium en solution ne provient pas ou très peu de la fraction échangeable, mais résulte de la dissolution d'oxyde en milieu acide par consommation de protons échangés avec K (AMEDEE et PEECH, 1976). On note une très faible rétrogradation du potassium : 0,035 me/100 g (non significative) comme dans l'expérience précédente.

La CEC finale du sol varie entre 0,58 et 0,70 me/100 g, elle n'a pas été modifiée par l'apport de KCl, mais la somme des bases augmente sous l'effet de KCl de 0,33 à 0,46 me/100 g. Le taux de rétention rapporté à la CEC moyenne de 0,63 me/100 g, atteint 41,0 %.

D'après les bilans d'échange calculés après le premier percolat et après le second, on note que la teneur en K retenu est bien supérieure à la somme des cations Ca, Mg, Al, H, NH₄, et Na lixiviés. La proportion de K retenu en plus des lixiviations cationiques est de 55,1% (241/437) après le premier percolat et de 43,7% (129/295) après le second percolat. Le dosage de K échangeable indique pourtant que tout le K est retenu sous forme échangeable même les quantités de K non échangées avec les cations lixiviés.

L'origine de la rétention du K non échangé avec les autres cations n'a pas pu être déterminée par cette méthode d'analyse en colonne de sol. Mais les trois résultats suivants montrent la complexité du phénomène :

1 - La coloration des percolats de LA ME nous a conduit à doser le fer en solution. Les résultats sont probants : les apports de KCl entraînent un départ très important de Fer. Ainsi au premier percolat, les colonnes KCl perdent 18 fois plus de Fer que les colonnes témoins, et ce fer est le cation lixivié prépondérant dans le percolat.

Ce fer est dosé sous forme féérique : Fe^{3+} mais d'après NALOVIC et PEDRO, 1978, en milieu aqueux, le pouvoir de coordinance très élevé du fer fait que celui-ci est généralement sous forme hydroxylée : $FeOH^{2+}$. Compte tenu du pH du premier percolat des colonnes KCl : pH = 3,8 l'existence du fer de la forme $FeOH^{2+}$ n'est pas aberrante et nous avons choisi de l'exprimer ainsi dans le Tableau n° 18. On remarque que de cette façon le bilan ionique des solutions percolées contenant FeOH est équilibré.

Pour finir, lorsque nous analysons les quantités de fer percolées juste après l'apport de KCl (premier percolat), il s'avère que ces teneurs sont proches de celles en K retenu autrement que par échange avec les autres cations.

Dans le premier percolat :

K retenu - Somme des lixiviations en Ca, Mg, NH_4 , Na, H et Al	241 $\mu e/100$ g
$FeOH^{2+}$ lixiviés (267 - 15)	252 $\mu e/100$ g

Après le second percolat, les lixiviations en K sont telles que cette convergence disparaît.

2 - Le second résultat concerne les sulfates. On note au premier percolat de faibles teneurs en SO_4 lixiviés. Au second percolat qui correspond au lessivage par l'eau distillée, les pertes en K préalablement retenu, sont élevées (32,5 % = $(437-295)/437$) et sont accompagnées par l'anion sulfate en grande quantité.

En fait, tout se passe comme si une partie du potassium avait été préalablement retenu avec des ions sulfatés, dans un milieu très concentré, et que les lessivages par l'eau distillée permettent la lixiviation d'une partie de ce K retenu.

3 - Ce dernier point concerne l'ensemble K - Fe et SO_4 .

Par cette approche en colonne de sol, il apparaît que les teneurs en fer percolées sont bien supérieures à celles des sulfates, mais que l'excès des quantités de fer percolées par rapport aux sulfates est toujours très voisin des teneurs en K retenu en supplément des échanges avec Ca, Mg, Na, NH_4 , H et Al :

	Premier percolat en $\mu e/100$ g	Deuxième percolat en $\mu e/100$ g
K retenu en supplément des échanges avec Ca, Mg, Na, NH_4 , H et Al	241	129
$FeOH^{2+}$ lixivié en excès des sulfates	234	117

Il y a donc une correspondance entre la quantité de FeOH percolée en excès par rapport aux sulfates, et celle en K retenue en supplément des échanges classiques. Il est délicat d'imaginer à partir de ces seuls résultats et sans justifications précises soit l'existence d'échange K - Fe ou soit la destabilisation en milieu KCl d'un complexe contenant Fe et SO_4 qui aboutit à la fixation de K et SO_4 sur les sites à charges positives des sesquioxydes présents dans le sol.

En conclusion, cette expérience prouve que les apports de KCl entraînent un déplacement important du fer. D'autre part, le potassium retenu en supplément des échanges avec les cations alcalins et alcalino-terreux semble n'être retenu que temporairement puisqu'une forte proportion est lixiviée avec la percolation d'une hauteur d'eau de 515 mm. Il n'y a donc sur ce sol que 0,13 me de K/100 g retenu échangeable sur les sites d'échanges initiaux de K - Ca - Mg - Na et NH_4 . Le reste du potassium retenu échangeable est fixé sur des sites d'échange de H (0,05 me/100 g) et d'autres sites pouvaient faire intervenir SO_4 (>0,24 me/100 g).

Enfin, pour ce sol, la richesse en K du premier percolat, laisse espérer un enrichissement en K des horizons inférieurs sur une grande profondeur, d'autant plus que les teneurs retenues échangeables par le sol sont faibles.

b) Remarques concernant l'élution des colonnes
Témoins de LA ME

Les lixiviations dans les colonnes témoins apportent des renseignements sur les solutions en équilibre avec le sol initial. Dans ce cas, le pH des percolats reste acide 4,18 à 4,66 et favorable à la solubilisation de Al et Fe. On note aussi que la somme des cations est supérieure à celle des anions, ce qui indique la présence en solution d'autres anions non dosés. On peut faire l'hypothèse de la présence d'anions organiques, expliquant en partie la lixiviation du fer sous forme de complexes humiques à même de donner la coloration aux percolats.

On constate aussi sur le Tableau n° 20, que malgré les faibles teneurs en K échangeables, les concentrations exprimées en $\mu\text{eq/l}$ de Ca - Mg et K sont identiques.

Tableau n° 20 : LA ME

EVOLUTION DE LA COMPOSITION MOYENNE DES PERCOLATS
DES COLONNES TEMOINS EN $\mu\text{eq/l}$ ET CALCUL DES PERTES EN kg/ha
POUR UN DRAINAGE DE 700 mm

Tableau n° 20 :

LA ME
EVOLUTION DE LA COMPOSITION MOYENNE DES PERCOLATS DES COLONNES TEMOINS EN $\mu\text{eq/l}$
ET CALCUL DES PERTES EN kg/ha POUR UN DRAINAGE DE 700 mm

Percolats	Ca	Mg	K	Na	NH ₄	H	Al ³⁺	FeOH ²⁺	Cl	SO ₄	NO ₃	H ₄ SiO ₄
n° 1 (185 mm)	133	165	105	135	364	65	386	249	109	156	21	-
$\mu\text{eq/l}$												
n° 2 (515 mm)	43	37	56	10	173	22	259	197	26	36	13	-
$\mu\text{eq/l}$												
Drainage 700 mm pertes totales en kg/ha	9,5	5,9	18,9	7,0	28,2	0,2	69,7	177,0	11,9	103,5	6,5	41,5

Les teneurs des cations en solution et les pertes calculées pour un drainage de 700 mm de solution, exceptés les valeurs très élevées en Aluminium et Fer, sont de l'ordre de celles trouvées par E.J. ROOSE et J. GODEFROY 1979, sur les sols de Basse Côte d'Ivoire, du même type, par E. ROOSE 1981, avec une case d'érosion sur sables tertiaires et par U. OMOTI et Al 1983, sur un sol sableux acide du NIGERIA.

c) Colonnes de Sol d'AEK LOBA (Tableau N° 21)

Sur ce sol, l'apport de chlorure de potassium n'a pas d'effet sur le pH des percolats qui reste le même pour toutes les colonnes de sol.

Les faibles écarts observés au niveau des résultats pour les percolats des 2 colonnes KCl résultent des petites différences de vitesses d'écoulement signalées auparavant.

* Après le premier percolat, le bilan des lixiviations établi par différence entre colonnes KCl et Témoins, fournit les résultats suivants :

	$\mu\text{eq}/100 \text{ g}$	en % du K^+ retenu
K apporté	1000	-
K retenu (910 + 5)	<u>915</u>	100
Cl non lixivié (1000 - 943 + 15)	72	7.9
Ca + Mg + Na + NH_4 (709 - 65)	644	} 649 70.9
Al (5 - 0)	5	
K retenu - Cl^- non élué - lixiviation	<u>194</u>	21.2

Le sol d'AEK LOBA retient en moyenne sur une épaisseur de 20 cm, 91.5 % du K provenant d'une dose de 1.0 me/100 g (ou 186.4 g KCl/m²) ; cette très forte rétention traduit une grande affinité du sol vis à vis du potassium. 70.9 % du potassium retenu l'est par échange avec Ca, Mg et NH_4 (respectivement pour 51.5 %, 10.8 % et 7.5 %), et 21.2 % du potassium retenu est fixé par un autre mode. Cette quantité égale à 0.194 me/100 g, correspond aux résultats de la 1ère expérience.

Il faut signaler que sur ce sol, le bilan ionique des percolats des colonnes KCl indique un déficit de cation de 160 $\mu\text{eq}/100 \text{ g}$.

* Au cours du lessivage suivant à l'eau distillée, 61 $\mu\text{eq}/100 \text{ g}$ du potassium percole, soit 6.7 % du potassium fixé. K est accompagné en solution par Ca et NH_4 et l'équilibre ionique est assuré par Cl^- et SO_4^{2-} qui apparaît.

Au terme de l'expérience, on a le bilan suivant :

K retenu (841 + 12)	853	$\mu\text{eq}/100 \text{ g}$
<u>Ca + Mg + NH_4</u> + Na + Al lixiviés	691	"
Différence	162	"

Tableau n° 21 :

SOL D'AEK LOBA

QUANTITES PERCOLEES DANS CHACUNE DES 4 COLONNES DE SOL EN µeq/100 g :
2 COLONNES TEMOINS (T), 2 COLONNES KCl RECEVANT 1 meq/100 g DE K

HAUTEUR PERCILEE mm		K	Ca	Mg	Na	NH ₄	Al	FeOH	Cl	SO ₄	NO ₃	HCO ₃	H ₄ SiO ₄ (µ mole 100 g)	pH	
185 mm	T	1	5,0	35,6	7,8	5,1	16,4	0	0	13,3	< 5	0,7	29,8	11,8	4,83
		2	5,4	35,3	7,7	4,9	17,0	0	0	16,4	< 5	0,8	56,6	12,5	4,99
	KCl	3	27,0	584,6	128,8	13,5	87,9	5,0	0	961,2	< 5	3,7	53,1	14,6	4,90
		4	153,9	427,8	84,7	10,3	82,1	4,1	0	924,3	< 5	2,6	41,9	14,4	4,73
515 mm	T	1	7,1	23,6	4,2	4,3	24,2	0	0	17,5	< 13	< 2	34,9	26,0	6,25
		2	8,0	19,9	4,3	5,8	26,2	0	0	10,9	< 13	< 2	33,5	27,2	6,25
	KCl	3	64,1	35,9	3,4	0	53,7	0	0,7	102,8	32,5	< 2	20,9	26,4	6,28
		4	72,4	56,0	11,1	0	35,3	0	0,6	118,9	33,6	< 2	31,4	25,2	6,20
Total 700 mm	T	1	12,1	59,2	12,0	9,4	40,6	0	0	30,8	< 18	~ 1	64,7	39,8	
		2	13,4	55,2	12,0	10,7	43,2	0	0	27,3	< 18	~ 1	91,1	39,7	
	KCl	3	91,1	620,5	132,2	13,5	141,6	5,0	0,7	1064,0	32,5	3,7	73,0	41,0	
		4	226,3	483,8	95,8	10,3	117,4	4,1	0,6	1043,2	33,6	2,6	73,3	39,6	

92

Tableau n° 22 :

EVOLUTION DES TENEURS MOYENNES DES BASES ECHANGEABLES APRES L'EXPERIENCE SUR LE SOL D'AEK LOBA EN meq/100 g

Colonne		K		Ca		Mg		Na		Al	
		T	KCl	T	KCl	T	KCl	T	KCl	T	KCl
Moitié Supérieure =	MS	0.08	0.94	0.90	0.31	0.17	0.03	0,01	0,02	0.04	0.06
Moitié inférieure =	Mi	0.06	0.56	0.79	0.56	0.13	0.06	0,01	0,01	0.04	0.05
Différences des traitements	Ms	+ 0.86		- 0.59		- 0.14		+ 0,01*		+ 0.02*	
(KCl - T)	Mi	+ 0.50		- 0.23		- 0.07		0*		+ 0.01*	

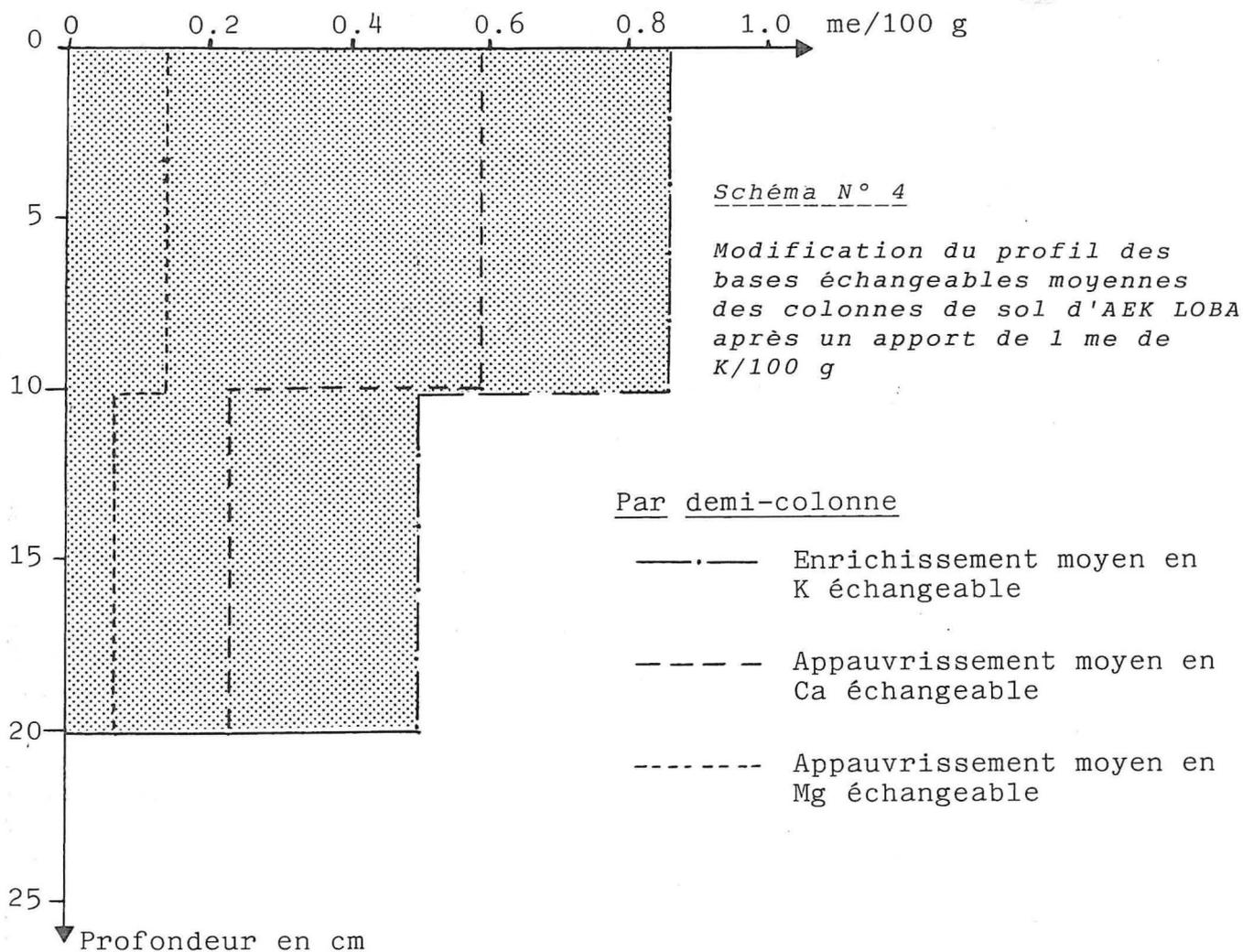
L'apport de KCl est sans effet notable sur les pertes en Na , Fe , H_4SiO_4 et même Al .

Le bilan effectué à partir des bases échangeables au Tableau N° 22 est le suivant :

K retenu échangeable	=	0.67 me/100 g	
Ca échangeable lixivié	=	0.42 me/100 g	(48.5 % du Ca initial)
Mg échangeable lixivié	=	0.10 me/100 g	(70.0 % du Mg initial)

Pour ce sol, les échanges se font préférentiellement avec le magnésium et le bilan de Mg percolé et Mg échangeable lixivié est cohérent. Pour le calcium, le calcul montre que 75 $\mu\text{eq Ca} / 100 \text{ g}$ ne proviennent pas de la fraction échangeable. Quant au potassium, d'après les 2 bilans, on déduit que : 0.18 me/100 g sont "rétrogradés" et : 0.67 me/100 g sont échangeables dont 0.15 me/100g ne résultent pas des échanges avec les cations Ca - Mg - Na et Al, mais certainement en partie de NH_4 , puisqu'il y a lixiviation de 0.09 me/100 g de NH_4 .

L'examen des profils des cations échangeables montre l'affinité du sol d'AEK LOBA pour le potassium : Schéma N° 4



Les 2/3 des échanges avec Ca et Mg ont lieu dans la première moitié de la colonne. La CEC reste voisine de $1.70 + 0.20$ me/100 g dans les 4 colonnes et la somme des bases augmentent avec l'apport de KCl de 1.06 à 1.23 me/100 g, soit $+ 0.17$ me/100 g. Le ta de rétention du K échangeable par rapport à la CEC est de $0.67/1.70 = 39.4\%$.

Pour expliquer la différence entre le calcium élué et les pertes en calcium échangeable, on peut envisager 2 hypothèses :

- * En milieu chlorure concentré, comme nous l'avons décrit au chapitre précédant, l'utilisation de la v ce 2 pour Ca et Mg ne rend pas compte exactement de échanges à cause de la présence en proportion variable de complexe CaCl^+ et MgCl^+ . La valence 2 peut donc conduire à surestimer les quantités de Ca en solution.
- * On constate que la fixation de potassium n'entraîne pas de diminution de pH, ni de solubilisation d'aluminium et qu'une partie du potassium retenu échangeable n'est pas échangé avec les cations échangeables du sol. Cette rétention supplémentaire de K^+ peut se faire sur les charges variables du sol, par déprotonation. Ces protons peuvent être consommés ensuite par une réaction d'hydrolyse des minéraux calciques qui libère en solution du calcium non issu de la forme échangeable ($75 \mu\text{eq}/100 \text{ g}$).

d) Remarque sur les éluations dans les colonnes Témoins d'AEK LOBA

L'examen des quantités de chaque élément dans les percolats des colonnes témoins en $\mu\text{eq}/\text{l}$ au Tableau N° 23, montre que les cations élués au terme de l'expérience, suivent l'ordre : (en % de la somme des cations

Ca (42.4 %) > NH_4 (31.6 %) > K (9.6 %) \approx Mg (9.0 %) > Na (7.5 %)

Tableau N° 23 : AEK LOBA - Evolution de la composition moyenne des percolats des colonnes Témoins en $\mu\text{eq}/\text{l}$ et calcul des pertes en kg/ha pour un drainage de 715 mm

<u>Percolats</u>	Ca	Mg	K	Na	NH_4	Cl	NO_3	H
N° 1 (185 mm) $\mu\text{eq}/\text{l}$	481	104	71	68	227	201	10	
N° 2 (515 mm) $\mu\text{eq}/\text{l}$	105	21	37	24	121	69	7	
Drainage 715 mm Pertes totales en kg/ha	28.1	3.6	12.4	5.6	18.9	25.7	4.8	

Par contre, parmi les anions, les sulfates sont absents et la somme des anions est inférieure à celle des cations, comme pour le sol de Côte d'Ivoire. Là encore, certains anions peut-être organiques sont lixiviés en même temps que les cations.

On note sur ce sol que K et Mg en solution représentent les 2/3 des concentrations du sol de LA ME.

e) Similitude et divergence entre les 2 sols

On peut être tenté de comparer pour les 2 sols, les taux de rétention de K, par rapport à la quantité de potassium apportée initialement : dans le cas de LA ME, ce taux est de 29.5 % et pour le sol d'AEK LOBA, de 85.3 %. Mais ces valeurs cachent 2 différences fondamentales :

* La première c'est que les niveaux d'apport comparés à la CEC sont assez éloignés, à LA ME, le rapport K /CEC est égal à $1.00/0.63 = 1.59$ et à AEK LOBA, cette proportion est égale à $1.00/1.70 = 0.59$.

Cependant, si l'on analyse la proportion de K retenu échangeable par rapport à la CEC mesurée au pH imposé par le sol, dans ce cas, les 2 sols sont beaucoup plus proches : LA ME : 41 % ($0.26/0.63$) et AEK LOBA : 39 % ($0.67/1.70$)

* La seconde différence entre les 2 sols porte sur la répartition du potassium retenu échangeable, en fonction de la profondeur. Ainsi le pourcentage de K échangeable comparé à la CEC est beaucoup plus stable sur l'épaisseur de sol de LA ME, que pour le sol d'AEK LOBA :

Teneur en K échangeable par rapport à la CEC

LA ME AEK LOBA
(0.63me/100g) (1.7me/100g)

+ 1ère moitié de colonne KCl	43 %	50 %
+ 2ème moitié de colonne KCl	40 %	29 %
+ Colonne Témoin	3 %	5 %

Ce résultat est en partie la conséquence de la première remarque : si le sol de LA ME avait reçu un apport de KCl égal à 0.59 fois sa CEC, au lieu de 1.59, on aurait peut être observé sur ce sol un profil de K échangeable identique à celui noté pour le sol de SUMATRA.

4°) Hypothèse sur la dynamique des cations : analogies entre les 2 sols

La rétention de potassium qui suit l'apport d'une solution concentrée de KCl, paraît vérifier la théorie classique des équilibres d'échange thermodynamique adaptée au fait que la densité de charges surfaciques négatives varie au cours de l'expérience, à cause des sesquioxydes typiques des sols tropicaux.

L'équilibre thermodynamique entre le sol et la solution représentée par l'équation $\text{Sol} - M^{n+} + nK^+ \rightleftharpoons \text{Sol} - nK^+ + M^{n+}$ est atteint si le rapport $\frac{(M^{n+})_{\text{Sol}} (nK^+)_{\text{Sol}}}{(K^+)_{\text{Sol}} (M^{n+})_{\text{Sol}}}$ de la loi d'action de masse est égale à la constante d'équilibre d'échange K_{ex} .

Pour ce type de sol, une force ionique donnée influence les équilibres thermodynamiques à 2 niveaux :

1) Initialement l'augmentation de la concentration ionique totale dans la solution, favorise la rétention des monovalents sur le complexe d'échange, tout en diminuant l'épaisseur de la couche diffuse (BOLT et AL 1978). Au cours des lessivages, le phénomène inverse se produit et facilite ainsi la mise en solution du potassium

2) L'élévation de la force ionique provoque l'apparition de charges négatives par perte de protons des colloïdes à charges variables, créant ainsi une capacité de fixation supplémentaire et une diminution du pH (UEHARA et KENG 1975). Par contre, lorsque la force ionique diminue, ces charges "induites" tendent à disparaître, le pH croît et le cation préalablement fixé est lixivié.

L'importance relative de ces 2 phénomènes dépend des possibilités de variation de charges de chaque sol, ce qui a été étudié dans la 1ère partie au Ch III, avec l'évolution de la densité de charge en fonction du pH. Il s'avère que le sol de LA ME dispose autour de son pH eau (4.7), d'une plus faible réserve de charges induites que le sol d'AEK LOBA au pH eau de 5.2 à 5.7.

L'application à la solution percolante de l'équation définissant les équilibres d'échanges dans les colonnes montre qu'avec le déplacements en profondeur, la teneur en solution du potassium diminue et celles des autres cations en solution croissent, limitant par là même les échanges sol-solution, jusqu'à obtenir à la profondeur x une solution en équilibre avec la composition en cations échangeables du sol (SPOSITO 1981 - GH BOLT 1978 - GREENLAND et AL 1978 - JP ANDRE 1970 et il en résulte sur les profils des bases échangeables que la quantité de K retenu, diminue avec la profondeur, ainsi que le pourcentage de cations lixiviés (très caractéristique pour AEK LOBA). D'autre part l'allure des courbes de lixiviations et le taux de lixiviation de chaque cation, indiquent les différences d'affinité dans les échanges entre et les cations basiques :

LM : $Mg > Ca > Al$ (et H^+) : affinité décroissante
 AL : $Mg > Ca > NH_4$

Ce résultat est en accord avec ceux de nombreux auteurs et les observations aux champs ; on l'attribue aux différences de liaisons électrostatiques sol-cation échangeable et aux différences de degré d'hydratation des cations (WILD et KEAY 1964 ; PETERSON et Al 1965).

5°) En conclusion de l'ensemble des analyses de sols et de solutions sur les petites colonnes de terre, il ressort que les phénomènes d'échange avec K diffèrent entre les 2 sols, au niveau qualitatif et dans leur intensité.

	LA ME	AEK LOBA
K+ apporté 1 me/100 g	223.7 g KCl/m ²	186.4 g KCl/m ²
<u>Concentration des percolats</u> : μ me/100 g		
Rétention : K "	0.295	0.853
Lixiviation (Ca "	0.049	0.495
(Mg "	0.062	0.102
(NH ₄ "	0.005	0.088
(Al + H "	0.047	0.005
(FeOH "	0.239	
	} 0.163	} 0.690
<u>Concentration des éléments échangeables</u>		
Rétention K me/100 g	0.26	0.67
Lixiviation (Ca "	0.06	0.42
(Mg "	0.07	0.10

Du point de vue qualitatif, pour les deux sols K s'échange préférentiellement avec Mg puis avec Ca. Du point de vue quantitatif, on observe dans l'ordre à LA ME K non retenu par échange avec les cations Ca, Mg, Na, NH₄ et Al, puis K retenu par échange avec Ca, puis Mg puis H ; et à AEK LOBA K retenu par échange avec Ca, puis avec Mg puis avec NH₄. Les quantités échangées sont près de 3 fois plus élevées pour le sol de Sumatra, mais la proportion de K retenu échangeable par rapport à la CEC atteint pour les deux sols : 40 %.

La lixiviation de Al sur le sol de LA ME, étant donné le pi des solutions percolées et la constance de Al échangeable, provient de la dissolution de Al (OH)₃ en milieu acide. La solubilisation de l'hydroxyde d'aluminium est à l'origine du pouvoir tampon du sol vis-à-vis du pH et permet l'établissement de réactions secondaires entre Al et les cations échangeables du sol, par exemple K.

Enfin, on relève une fraction de potassium retenu sous forme non échangeable par l'analyse avec l'ion cobaltihexammine : 0,18 me/100 g avec le sol d'AEK LOBA et 0,03 me/100 g (non significatif) avec le sol de LA ME. Connaissant la minéralogie du sol de Sumatra (gibbsite + Kaolinite), on est tenté d'attribuer à la Kaolinite la présence de quelques sites spécifiques pour K, comme l'ont observé JENSEN 1973 et UDO, 1978 avec des sols à Kaolinites. Cependant, avec les mêmes sols de JENSEN et UDO, TALIBUDEEN et GOULDING, 1983 préfèrent attribuer la présence de K difficilement échangeable à des impuretés de vermiculites (- de 2 %), non décelables par les seuls rayons X, mais identifiés avec des expériences d'équilibre d'échange thermodynamiques. Dans le cas du sol d'AEK LOBA, les traces de minéraux intergrades observés aux rayons X sont peut-être à l'origine des 0,18 me de K/100 retenus difficilement échangeables.

E - CONCLUSION SUR L'EXPERIMENTATION EN COLONNES DE SOL

Les percolations en milieu non saturé envisagées dans le premier cas mettent en évidence les 2 points suivants :

-1- La périodicité d'arrosage influence de façon pas toujours significative les quantités lixiviées des cations Fe, K, Ca et Al. Pour K, le passage de la périodicité d'arrosage de 24 h à 84 h, augmente le lessivage du potassium entre le 5ème et le 25ème percolat ; le coefficient de vitesse de désorption (kd) est accru d'un facteur 1.3 à 1.7.

-2- Le facteur dimension des colonnes a modifié les quantités de fer lixivié et les quantités de K retenu échangeable. Les pertes en fer sont plus abondantes avec les grandes colonnes et les teneurs en K retenu échangeable, sont légèrement supérieures dans les petites colonnes.

Ces deux constatations laissent supposer l'existence ou la création au cours de l'expérience de chemins d'écoulement préférentiels.

L'incidence des problèmes d'écoulement est largement atténuée lorsque l'on impose une densité au sol des colonnes, que l'on opère en milieu saturé avec une vitesse de percolation fixée. De cette façon, on contrôle mieux les facteurs de variation mal maîtrisés dans la première expérience.

Pour les 2 expériences en colonnes, les analyses conjointes du sol et des percolats permettent d'approcher les différentes phases actives du sol et de préciser les cations qui interviennent réellement.

Pour le potassium en fin d'expérience dans les 2 cas, il y a à LA ME moins de 0.03 me/100 g de K retenu non échangeable et à AEK LOBA entre 0.15 et 0.18 me/100 g. Cette teneur pour le sol de LA ME, n'est pas significative mais par contre, pour le sol d'AEK LOBA, il existe d'après les méthodes d'analyse de K échangeable, une possibilité de fixation du potassium sous forme non ou difficilement échangeable. Ce résultat peut être rapproché des traces de minéraux argileux intergrades observés aux rayons X.

En ce qui concerne le potassium retenu sous forme échangeable, on constate que les valeurs ainsi dosées sont supérieures aux quantités de cations Ca + Mg + Na + NH₄ lixiviés. Ceci nous permet de différencier 2 catégories parmi les ions K échangeables :

-1- K retenu échangeable par échange avec les principaux cations alcalins et alcalino-terreux échangeables et passés en solution.

* Pour le sol de LA ME, la première expérience aboutit aux valeurs de :
 - enrichissement en K échangeable = 0.38 me/100 g
 - pertes en Ca+Mg échangeable = 0.31 me/100 g
 soit 81.6 % de l'enrichissement en K échangeable.

Avec la seconde expérience les pertes en Ca + Mg échangeable (0.13 me/100 g) ne représentent que 50.0 % de l'enrichissement en K échangeable (0.26 me/100 g).

* Pour le sol d'AEK LOBA, on obtient pour la première expérience :
 - enrichissement en K échangeable = 0.90 me/100 g
 - pertes en Ca + Mg échangeable = 0.68 me/100 g
 soit 75.5 % de l'enrichissement en K échangeable.

Pour la seconde expérience, les pertes en Ca + Mg échangeable (0.50 me/100 g) représentent 77.6 % de l'enrichissement en K échangeable (0.62 me/100 g).

-2- K retenu échangeable en supplément des échanges avec Ca et Mg :

** Dans le cas du sol de LA ME et uniquement pour la première expérience, il semble que le K retenu échangeable en supplément des échanges avec Ca et Mg, résulte des échanges avec les cations acides H et Al très abondants en solution après l'apport de KCl. Mais les échanges K-H sont masqués par l'hydrolyse de $Al(OH)_3$ qui consomme des protons et ce qui conduit à de fortes teneurs en Al dans les percolats

la seconde expérience avec un apport de KCl plus faible ne donne pas les mêmes résultats sans pour autant infirmer les échanges entre K et les cations acides H et Al.

** Dans le cas du sol d'AEK LOBA, il n'y a pas d'aluminium en solution en quantité suffisante pour être dosé, ni de diminution de pH après l'apport de KCl. Mais, on a mis en évidence la lixiviation de 0.09 me de NH_4 /100 g au cours de la seconde expérience. Il existe donc des échanges K- NH_4 sur ce sol.

D'après l'ensemble de ces résultats sur le potassium, le sol d'AEK LOBA semble présenter une plus grande affinité pour K par rapport au sol de LA ME. Toutefois, ceci résulte en partie des différences de capacité d'échange entre les deux sols. Si l'on compare la teneur en K fixé à la valeur de la CEC (Cobaltihexammine), on obtiendrait des valeurs assez voisines entre les 2 sols :

		LA ME	AEK LOBA
K fixé (%)	1° expérience	33.5 %	31.7 %
	2° expérience	26.6 %	26.7 %
CEC			

Enfin, avec la première expérience en colonne, la désorption du potassium au cours des lessivages à l'eau distillée suit une cinétique du 1er ordre, dont les vitesses moyennes de désorption sont semblables pour les 2 sols.

De ces expériences en colonnes de sol, il faut aussi souligner les trois points suivants :

- 1- Les apports de KCl entraînent une importante lixiviation du fer sur les colonnes de sol de LA ME. Sur ce sol, on observe aussi le lessivage de particules de taille moyenne comprise entre 0.05 et 50 μm .
- 2- Les percolats des colonnes KCl du sol de LA ME ont des pH très acides après l'apport de K : 3.8 \langle pH \langle 4.2
- 3- Pour les colonnes Témoins, l'examen des percolats différencie les solutions acides et pauvres en cations alcalins et alcalino-terreux de LA ME, des solutions neutres d'AEK LOBA qui contiennent beaucoup de calcium. Sur ce dernier sol, le rapport K/Ca est particulièrement bas.

Toutefois, l'ensemble de ces résultats ne concerne que 2 doses d'apports et notre travail consiste maintenant par d'autres méthodes, à préciser d'une part l'effet des doses croissantes d'engrais potassiques et d'autre part, à analyser les échanges avec le potassium.

CHAPITRE II

RETENTION DU POTASSIUM

Les 2 expériences précédentes en colonnes de sol nous apportent de nombreux renseignements : sur les quantités de potassium retenues, sa répartition dans la colonne de sol et sur les échanges présumés. Mais la mise en oeuvre de ces expériences reste délicate. Elle s'applique à un très petit nombre de doses à tester et la quantification précise des échanges est impossible en raison des mouvements de la solution dans le sol et des variations que cela entraîne sur les équilibres sol-solution.

Pour remédier en partie à ces inconvénients et dans le but de mieux cerner l'influence des apports croissants de Potassium sur sa rétention (encore appelé Pouvoir Tampon du Sol vis à vis de K^+) et sur les échanges sol-solution, nous avons choisi d'utiliser la méthode très simple des Equilibres Sol-Solution (ou Batch-equilibrium) dans un rapport défini. Les principaux avantages d'une telle méthode résident dans les points suivants :

- . mise en place simple et rapide
- . durée d'expérience courte (< 24 h)
- . faible quantité de sol consommée
- . tester rapidement différents niveaux d'apport, ou l'effet d'un autre cation ou anion en solution
- . détermination pratique des valeurs maximales fixées et échangées, ainsi que les échanges entre les ions en solution et ceux échangeables.

Cette approche fait abstraction de la dynamique verticale des cations dans le sol, elle est donc plus simple que l'étude en colonnes de terre et permet une caractérisation précise des échanges et des potentialités de chaque sol.

Dans ce chapitre, nous avons rapporté 2 expériences principales appliquées aux 2 sols :

+++ La première consiste à mesurer le taux de rétention potassique des sols pour divers apports de KCl et à observer les modifications consécutives de la composition chimique de la solution.

Ce test permet de déterminer l'optimum de fixation ainsi que les mesures précises des échanges sol-solution. A cette expérience s'ajoutent 2 essais complémentaires où l'on observe d'une part, l'effet de la nature des anions et d'autre part, la présence de K et Ca en solution.

+++ La seconde faite sur un petit nombre de doses de KCl, à l'aide du Potassium radioactif, après une période d'incubation et une série de cycles de dessiccation-humectation, étudie les différents pools de potassium dans un équilibre sol-solution donné :

- potassium soluble ;
- potassium isotopiquement échangeable ;

et potassium fixé non échangeable. Cette analyse complétée par la recherche des autres éléments en solution et échangeables fournit une caractérisation assez précise des phénomènes d'échange et de fixation sur les sols. Elle permet d'appréhender les quantités réellement disponibles pour les plantes et de bien comparer les 2 sols.

A - TEST DE RETENTION DU POTASSIUM

Introduction : Dans un rapport sol-solution de 1/10, on mesure l'évolution du potassium en solution pour les apports allant de 0 à 2000 mg.kg⁻¹, soit 5.11 me K /100 g. AMU (1969) obtient sur des sols du KENYA des taux de fixation de 50 à 100 % pour des apports de 100 mg.kg⁻¹. R.G BARBER teste 13 sols avec des doses de potassium comprises entre 0 et 1000 mg.kg⁻¹ : Pour chaque sol, la quantité de K retenu augmente avec les doses apportées, mais la proportion de K retenue comparée à la dose d'apport (ou taux de rétention), décroît à mesure que les apports de KCl augmentent : de 30(ou 50)% à 16(ou 19)% dans le cas des sols à kaolinite. Pour l'apport de 1000 ppm le taux de rétention de la kaolinite pure varie dans la gamme de 19 à 32 %.

Dans cet essai nous allons comparer la rétention du potassium apporté sous forme de KCl pour les 2 sols étudiés. A cette expérience viennent s'ajouter les 2 essais complémentaires concernant l'influence des anions et l'influence d'apport de Ca en plus du potassium

1°) Matériel et Méthode

Les 2 sols sont tamisés à 2 mm et séchés à l'air. On met dans des tubes à centrifuger 5 g de sol et 50 ml d'une solution de KCl qui sont ensuite agités pendant 16 h à la température ambiante de 20°C ; chaque échantillon comporte une répétition et les concentrations de KCl apportées varient de 0 à 200 µg/ml, ce qui correspond à des apports de 0 à 5.11 me K/100 g. Les tubes sont centrifugés, la solution est filtrée sur filtre millipore 0.05 µm et le filtrat est utilisé pour mesurer le pH et doser K - Ca - Mg par photométrie de flamme et Al pour le sol de LA ME par colorimétrie ; le potassium retenu est calculé comme suit :

$$\frac{K_R}{\text{-----}} = K_A - K_S$$

ou (K_R = K retenu ;
 (K_A = K apport ;
 (K_S = K en solution à l'équilibre.

- Remarque : compte tenu du rapport sol/solution de 1/10, les résultats peuvent être exprimés indifféremment en µeq/l et µeq/100 g.

2°) Résultats et discussion sur la Rétention du Potassium
(Tableau N° 24)

La répétition des échantillons est bonne et on observe à la figure N° 25 l'évolution du potassium libéré et fixé en fonction de l'apport de KCl en solution. La quantité de K retenu augmente avec la concentration en solution (à LA ME : de -28 à 410 $\mu\text{eq}/100\text{ g}$; à AEK LOBA : de -23 à 1061 $\mu\text{eq}/100\text{ g}$). Des concentrations similaires ont été faites par ATTODE, 1948, Mc LEAN et SIMON 1958, AMU 1969 et BARBER, 1979. A quantité fixée égale, il faut un apport 5 fois plus élevé sur le sol de LA ME.

Les tentatives d'application du modèle de Langmuir au phénomène d'adsorption du potassium échouent par l'impossibilité d'obtenir une valeur maximale de K retenu (K_m) cohérente avec les essais.

$$\text{- isotherme d'adsorption de langmuir : } K_R = \frac{K_m \cdot a \cdot K_S}{1 + a \cdot K_S}$$

où a est une constante et K_S la quantité de potassium en solution à l'équilibre.

Dans cette optique, nous obtenons pour le sol de LA ME $k_m = 0.382\text{ me}/100\text{ g}$ et pour celui d'AEK LOBA $k_m = 0.822\text{ me}/100\text{ g}$; or les valeurs de K_R lorsque l'apport est de 5.11 me/100 g sont de 10 à 25 % plus fortes que les valeurs de "K maximale" calculées.

Cette non concordance avec le modèle classique d'adsorption peut provenir de la baisse du pH des solutions (Figure N° 26), en fonction des apports de KCl, qui modifie la densité de charge du sol et permet la fixation de K par échange avec H. L'intervention de ces charges variables au cours des échanges, empêche l'application de modèles simples.

L'analyse du taux de rétention (Tableau N° 24 et Figure N° 27) montre pour les 2 sols une succession de 2 phases :

- une phase à forte pente positive partant de valeur négative pour atteindre un maximum de rétention
- une phase à faible pente négative qui succède au maximum de rétention.

Il existe donc pour chaque sol, 2 points remarquables pour le taux de rétention :

- l'un où le taux de rétention est nul et qui correspond à la situation d'équilibre entre le potassium disponible et sa concentration en solution
- l'autre, où le taux de rétention est maximal, indiquant l'optimum d'efficacité de l'apport.

Pour ces 2 cas précis, le Tableau N° 25 regroupe les principales caractéristiques des solutions obtenues à partir des courbes.

Tableau n° 24 :

INFLUENCE DES APPORTS DE POTASSIUM SUR LA FIXATION DU K POUR LES 2 SOLS
 ET SUR LE PASSAGE EN SOLUTION DE Ca, Mg ET Al EN $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ OU $\mu\text{eq}/\text{l}$

Sols	N°	Apport K (KCl)	Solution K	fixé K	Taux de rétention %	Ca solution	Mg solution	Al solution	H solution	pH	K fixé en % de la CEC
LA ME	1	0,0	27,6	- 27,6	- 00	63,5	41,7	43	8	4,91	-
	2	12,8	34,5	- 21,7	- 170	58,5	33,7	43	16	4,80	-
	3	25,6	48,2	- 22,6	- 88	56,2	42,1	47	21	4,66	-
	4	63,9	70,6	- 6,6	- 10	64,2	37,9	44	18	4,75	-
	5	127,9	126,6	1,3	1,0	61,5	41,6	41	24	4,62	0,1
	6	255,8	229,8	25,9	10,1	56,5	42,1	42	30	4,54	2,3
	7	383,6	332,2	51,5	13,4	78,7	47,5	44	29	4,55	4,6
	8	639,4	569,0	70,3	11,0	895,0	51,7	40	28	4,53	6,3
	9	1278,8	1171,2	107,5	8,4	108,5	70,0	46	35	4,45	9,7
	10	2557,5	2346,5	211,0	8,3	119,0	72,0	57	42	4,38	19,0
	11	5115,1	4705,8	409,2	8,0	148,7	74,1	x	x	4,30	36,9
AEK LOBA	1	0,	23,2	- 23,2	- 00	26,0	15,8	0	0	5,91	-
	2	11,8	24,3	- 11,5	- 90	24,7	14,5	0	0	5,68	-
	3	25,6	31,9	- 6,4	- 25	31,0	15,0	0	0	5,41	-
	4	63,9	39,3	24,5	+ 38,3	37,7	14,5	0	0	5,40	0,1
	5	127,9	56,9	70,9	55,4	81,5	12,1	0	0	5,40	2,3
	6	255,8	120,8	134,9	52,7	60,5	19,1	0	0	5,38	4,3
	7	383,6	198,2	185,4	48,3	91,0	25,8	0	0	5,27	6,0
	8	639,4	351,6	287,7	45,0	114,5	32,0	0	0	5,24	9,3
	9	1278,8	837,6	441,2	34,5	185,0	43,3	0	0	5,19	14,2
	10	2557,5	1867,0	690,5	27,0	280,0	62,5	0	0	5,08	22,2
	11	5115,1	4053,7	1061,4	20,8	457,5	84,2	0	0	5,02	34,1

101

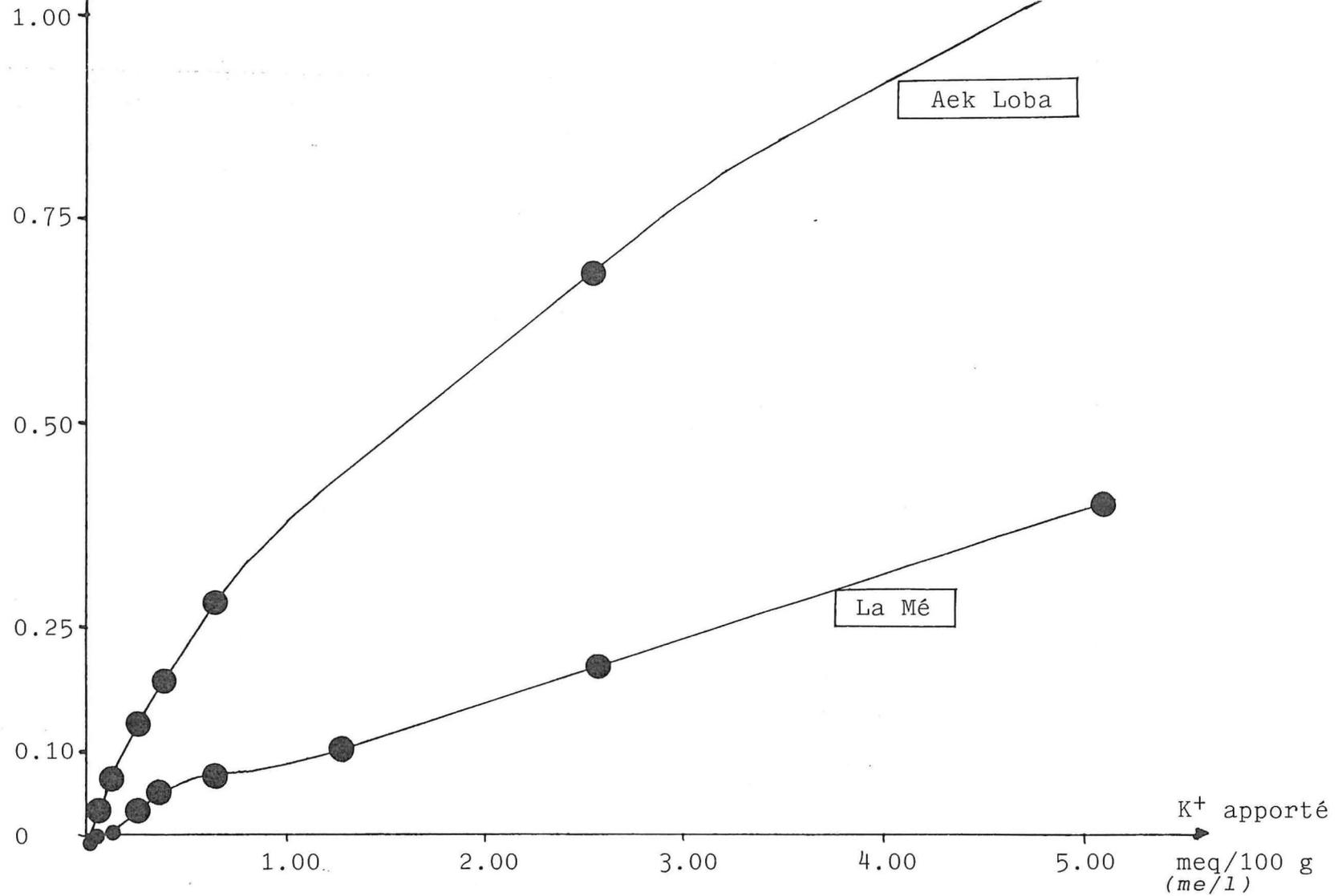


Fig. n° 25 : Quantité de K⁺ fixé par les 2 sols en fonction des apports de KCl dans un rapport sol/solution de 1/10

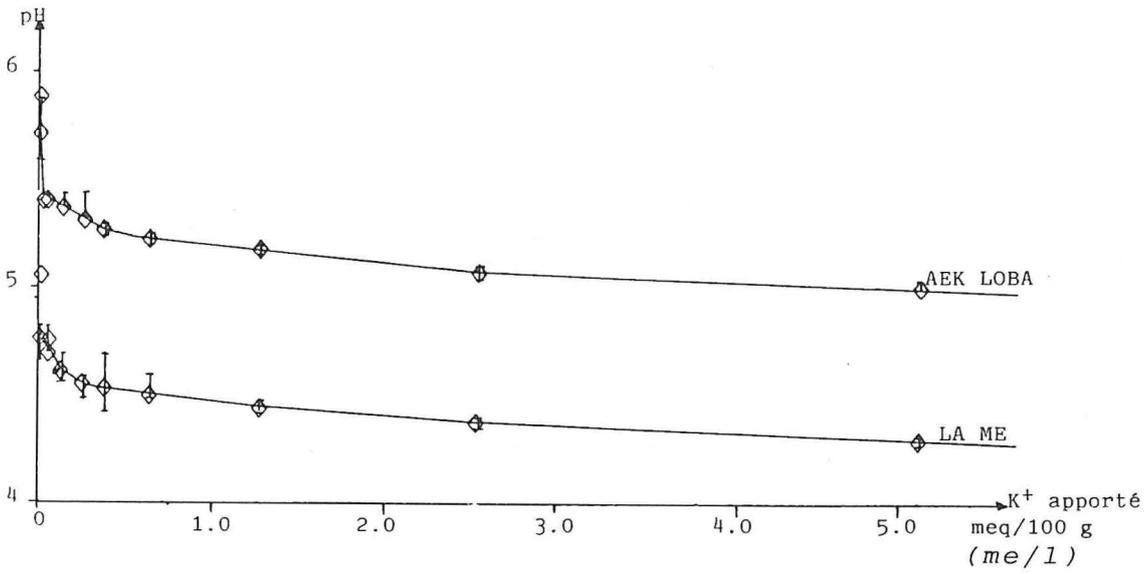


Fig. n° 26 : Evolution des pH des solutions à l'équilibre sol-solution (Rapport 1/10) pour des apports croissants de KCl, sur les 2 sols.

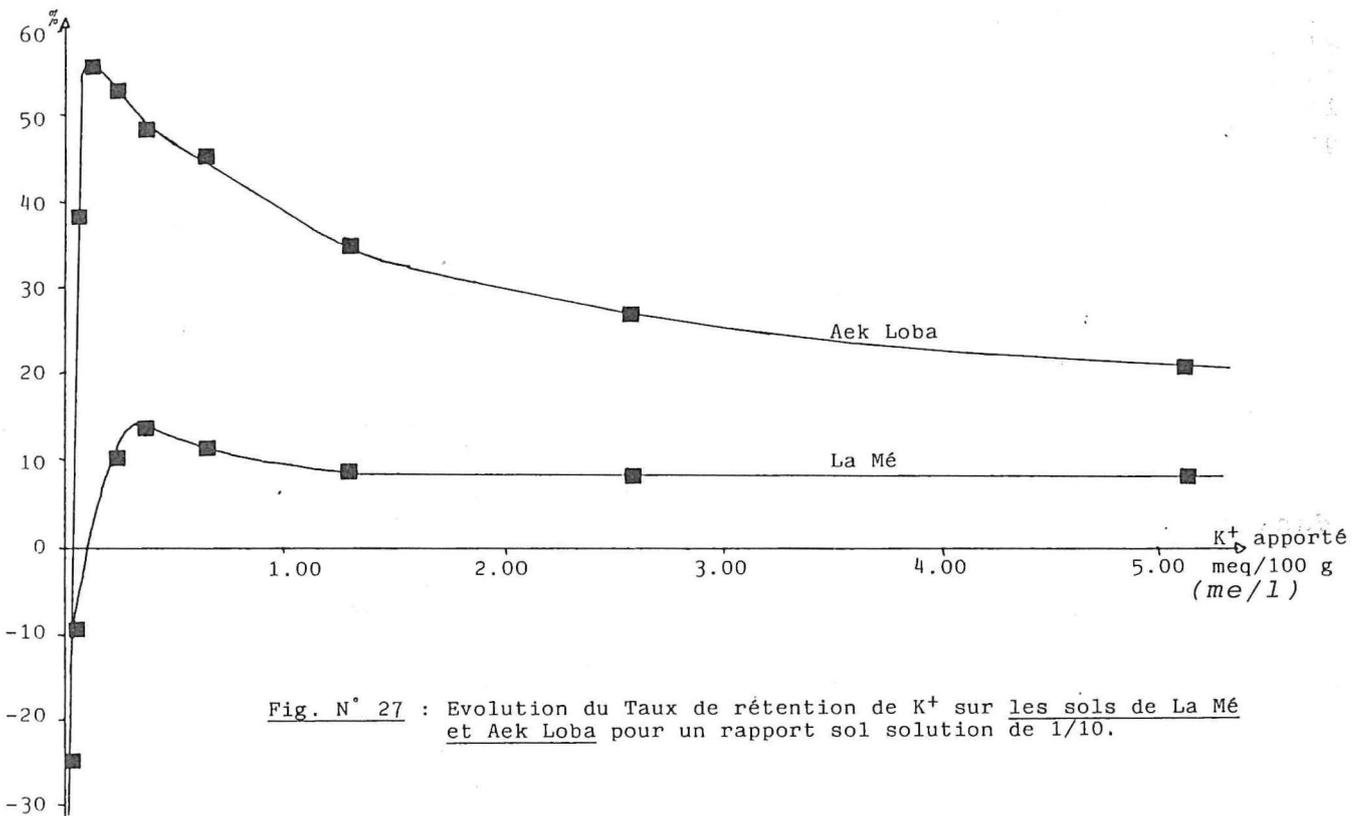


Fig. N° 27 : Evolution du Taux de rétention de K⁺ sur les sols de La Mé et Aek Loba pour un rapport sol solution de 1/10.

Tableau N° 25 : Teneurs des éléments en solution pour les taux de rétention de K nul et maximal

		LA ME	AEK LOBA
Taux de rétention nul	PH	4.6 ± 0.1	5.4 ± 0.1
	K en solution $\mu\text{eq/l}$	<u>117.4</u>	<u>33.5</u>
	Ca en solution "	60 ± 4	31 ± 6
	Mg en solution "	38 ± 4	14 ± 2
	K /Ca+Mg "	1.20	0.74
Taux de rétention maximal	Taux %	<u>14.5</u>	<u>55.4</u>
	pH	4.55	5.40
	K apporté $\mu\text{eq/l}$	360	128
	K solution "	<u>307.8</u>	<u>57.1</u>
	Ca solution "	75 ± 5	31 ± 6
	Mg solution "	45 ± 3	14 ± 2
K /Ca+Mg "	2.56	1.27	

Cette affinité du sol d'AEK LOBA pour K mise en évidence par le calcul des proportions de K retenu sur K apporté, doit être modérée et observée proportionnellement à la valeur de la CEC. La CEC du sol d'AEK LOBA est près de 2,8 fois supérieure à celle du sol de LA ME. Dans ces conditions, les quantités, K retenu comparées à la valeur de la CEC (au cobaltihexammine). Tableau n° 24, dernière colonne - indiquent que :

- pour une même quantité de K apportée, le pourcentage de K fixé/CEC est légèrement supérieure sur le sol d'AEK LOBA ;
- pour une même teneur de K en solution ; ce pourcentage est supérieure sur le sol d'AEK LOBA en comparaison du sol de LA ME, d'une valeur entre 0 à 6 % (soit 0 à 0,19 me/100 g).

3°) Intérêts des dosages de Ca et Mg en solution

Les concentrations des 2 ions bivalents évoluent différemment dans les 2 sols et nous avons donc été amenés à les étudier séparément.

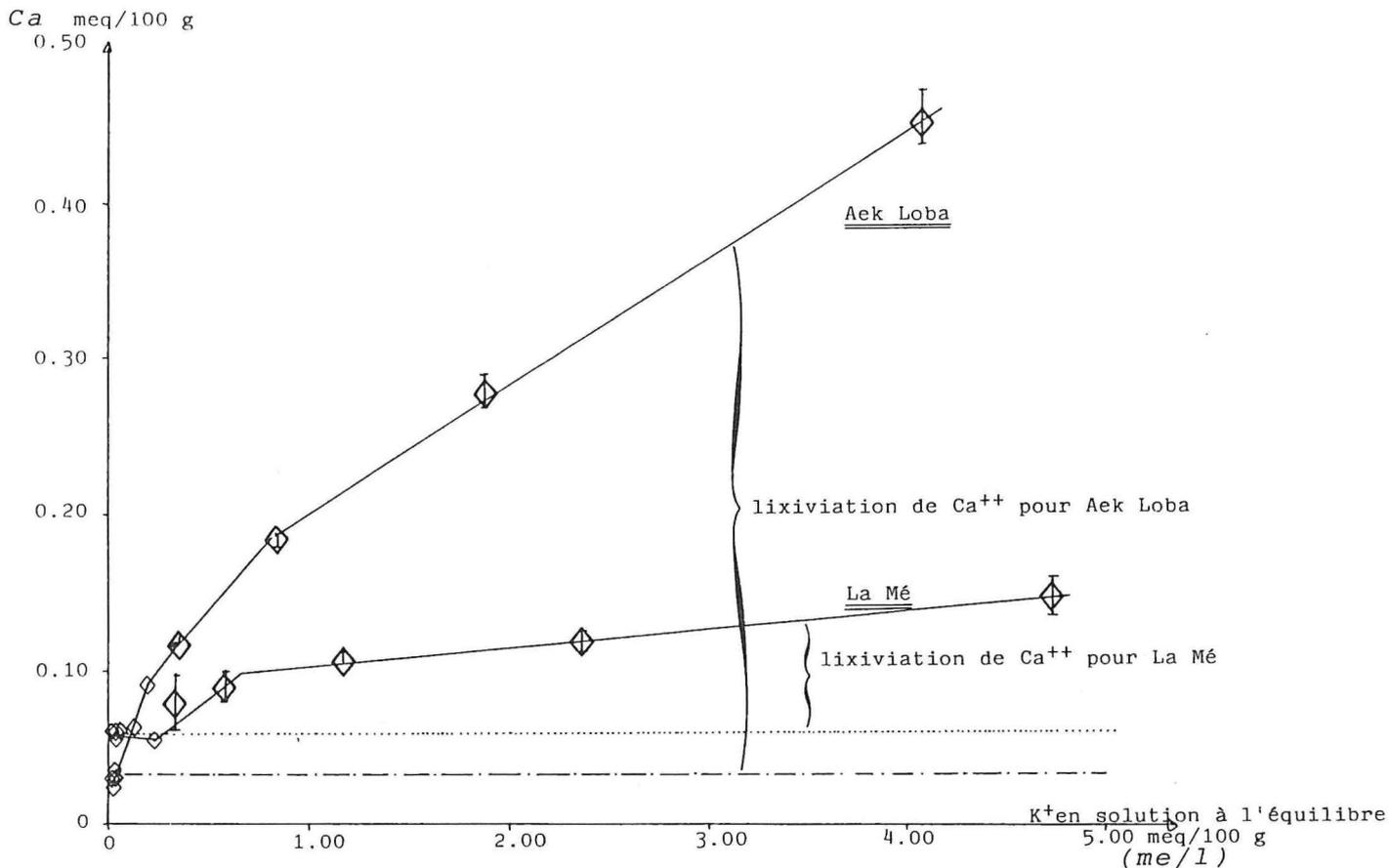


Fig. N° 28 : Teneur de Calcium en solution en fonction de la teneur en K⁺ restant en solution à l'équilibre sol/solution (rapport 1/10) pour les 2 sols.

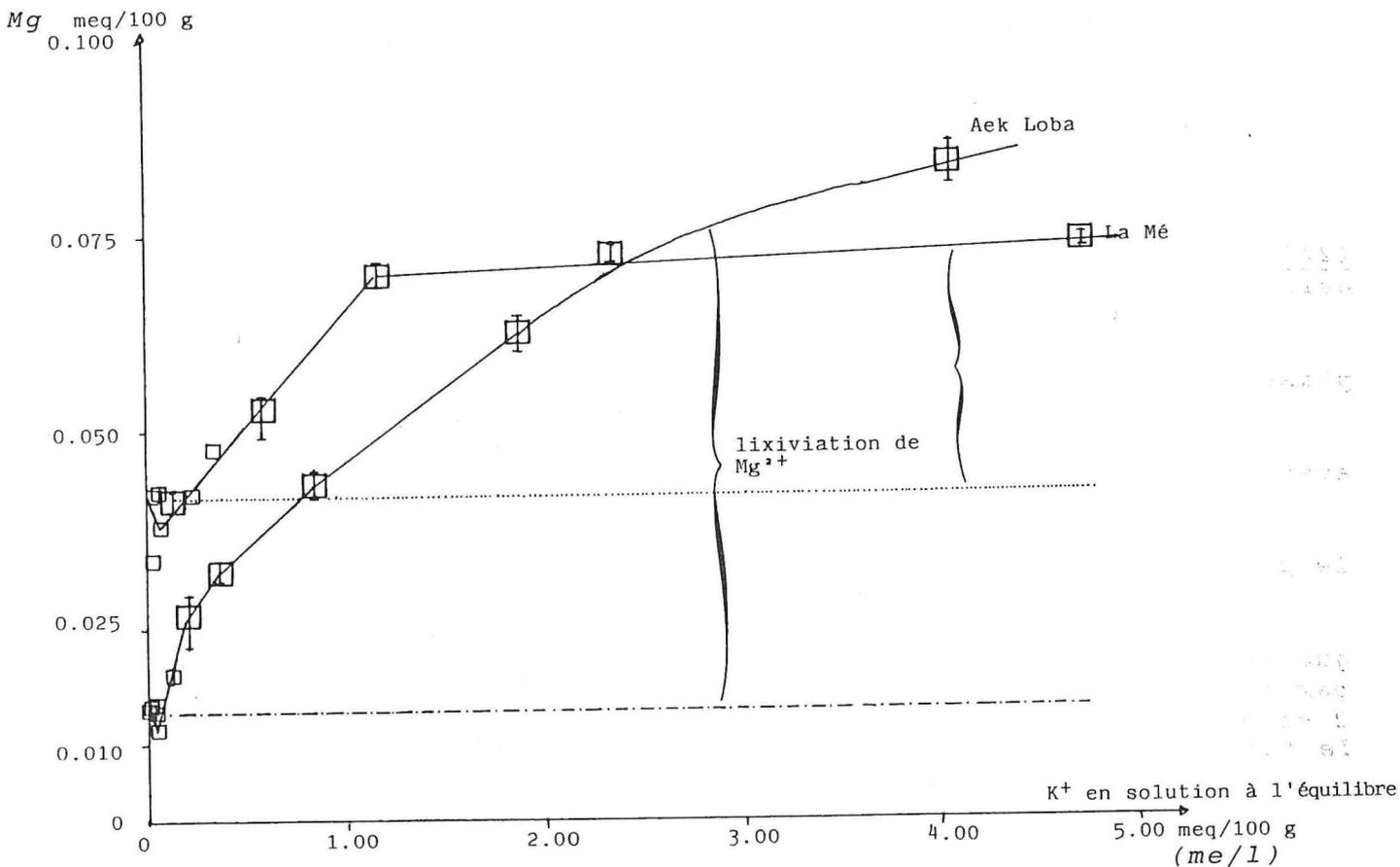


Fig. N° 29 : Teneur du Mg⁺⁺ en solution en fonction de la teneur en K⁺ restant en solution à l'équilibre sol/solution (Rapport 1/10) pour les 2 sols.

a) Cas du Sol de LA ME

En plus des dosages de Ca et Mg, celui de Al a été effectué sur les échantillons de LA ME, à cause de l'importance qu'il occupe dans les solutions des colonnes de sol, après l'apport de KCl. Mais dans cette expérience, en conditions très diluées, on ne met pas en évidence de participation de Al^{3+} sur les mécanismes de rétention de K et les faibles augmentations de concentration décelées, sont liées à la diminution du pH.

Pour Ca et Mg, les courbes des figures N° 28 et 29, présentent 3 phases :

Phase 1 : Les concentrations en Ca et Mg sont constantes et indépendantes de celles de K en solution ; cette phase dure jusqu'au taux de rétention maximal de K^+ , soit pour un apport de $K^+ < 256 \mu eq/l$.

on a (Ca solution = $60 \pm 4 \mu eq/l$
 (Mg " = $38 \pm 4 \mu eq/l$
 ($0 < K$ fixé $< 25 \mu eq/l$ ou $\mu eq/100 g$

Cette relative indépendance entre les teneurs de Ca^{2+} et Mg face aux apports de K a 2 origines possibles et complémentaires :

- * aucun échange K-Ca ni K-Mg, à cause des trop faibles teneurs en K^+ apportées
- * compte tenu des conditions expérimentales, les dosages des faibles doses ne permettent pas de mettre en évidence une relation entre K et les autres cations.

Phase 2 : Pour les apports de K compris entre 256 et 1279 $\mu eq/l$. Les concentrations en solution de Ca et Mg sont proportionnelles à l'augmentation du K fixé (figure N° 30).

Dans le domaine de validité de K apporté pour cette seconde phase, on a :

(Ca + Mg) solution = $74,3 + 0,969 K_R$ $r^2 = 0,999$ en eq/l
 avec $26 \mu eq/100 g < K_R^+ < 107 \mu eq/100 g$

La valeur de la pente de la régression linéaire indique que le potassium retenu (K_R) est échangé avec Ca et Mg.

Phase 3 : Pour les apports de K $>$ à $1300 \mu eq/l$; on constate que les quantités de Ca et Mg en solution augmentent très faiblement par rapport à la phase précédente. Le point de rupture entre les phases 2 et 3 apparaît lorsque près de la moitié de magnésium échangeable et le tiers du calcium échangeable sont lixivifiés.

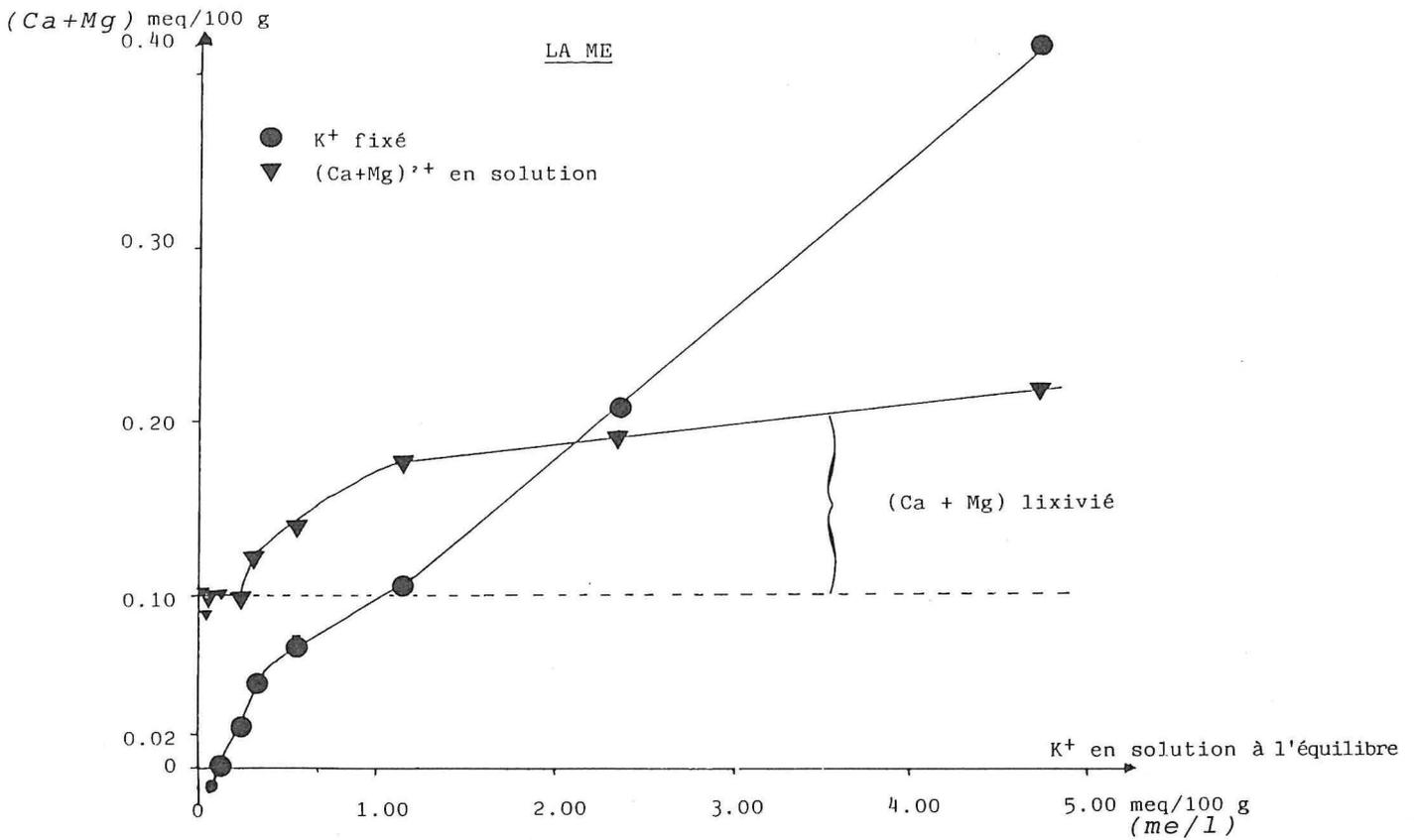


Fig. N° 30 : Evolution comparée des teneurs en K⁺ fixé et en Ca+Mg lixivié en fonction du potassium restant en solution à l'équilibre sol/solution dans un rapport 1/10 sur le sol de La Mé

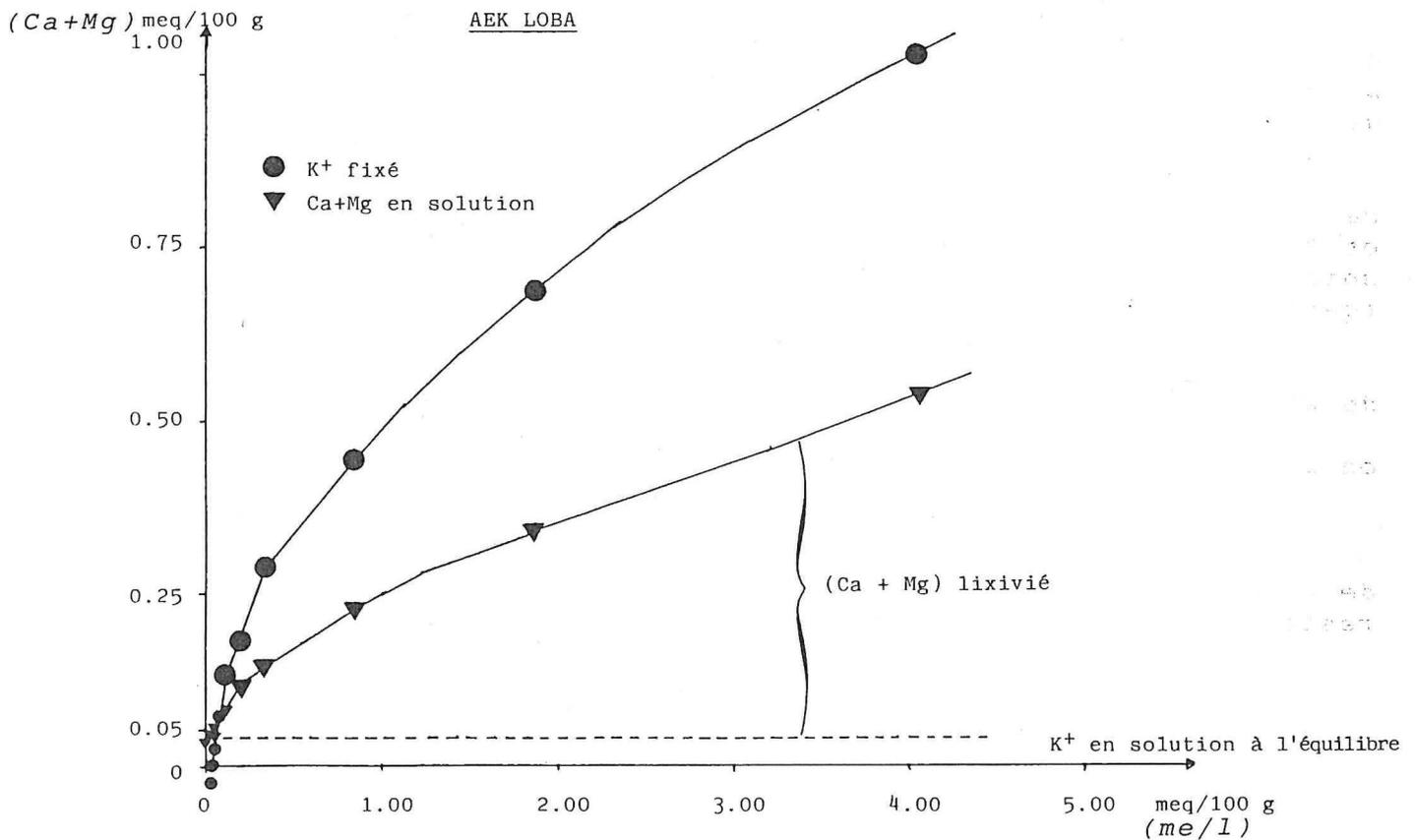


Fig. N° 31 : Evolution comparée des teneurs en K⁺ fixé et en Ca+Mg lixivié en fonction du potassium restant en solution à l'équilibre sol/solution de rapport 1/10 sur le sol d'Aek Loba

Dans cette troisième phase, il n'y a plus de concordance entre le potassium retenu et la teneur en Ca + Mg en solution : l'augmentation des quantités de Ca et Mg en solution ne représentent plus que 15 % de l'augmentation des quantités de K_R . Les analyses faites dans cette expérience ne permettent pas d'explicitier quels échanges sont alors à l'origine du potassium fixé, autrement qu'avec Ca ou Mg.

Donc, sur le sol de LA ME, l'enrichissement en K débute par la saturation de sites peu nombreux, non échangés avec Ca et Mg : environ 25 $\mu\text{eq}/100 \text{ g}$. Ces sites pourraient correspondre des sites spécifiques observés sur les kaolinites par JENSEN 1973, UDO 1978, BARBER 1979 et WIELEMAKER 1979. Toutefois, TALIBUDEEN 1980 en reprenant les sols de JENSEN et en les testant par des méthodes thermodynamiques fines, attribue la présence des sites spécifiques à des impuretés d'argiles de type 2/1, qui sont en quantités trop faibles pour les détecter par l'analyse aux R.X. Compte tenu de ces observations, il nous est impossible d'affirmer l'existence de sites spécifiques sur les argiles kaolinites du sol de LA ME.

Après la saturation de ces premiers sites par K, la rétention du potassium se fait exclusivement par échange avec Ca et Mg, jusqu'à ce que K retenu atteigne 0.1 me/100 g. Puis lorsque les apports de KCl augmentent et dépassent la valeur de 1.3 me/l, la fixation de K croît de façon linéaire. Cependant, le potassium retenu fait alors intervenir d'autres échanges que ceux avec Ca et Mg.

b) Cas du sol d'AEK LOBA

Sur ce sol, l'évolution des teneurs en Calcium et Magnésium est placée sur les figures 28 - 29 et 31, ainsi que sur le Tableau N° 24. D'après les résultats, il apparaît pour ce sol, 2 phases distinctes dans la lixiviation de Ca ou de Mg (voir Tableau N° 24).

Phase 1 : Pour les apports de K < 128 $\mu\text{e}/\text{l}$. Les concentrations de Ca et Mg sont constantes et indépendantes de celles de K en solution et fixé. Cette phase dure jusqu'à ce que le taux de rétention de K soit maximal (55.4 % pour un apport de 128 $\mu\text{e}/\text{l}$) (cette phase est identique à celle observée avec le sol de LA ME).

Cette phase est par contre très brève puisque la fixation de K débute pour de faibles concentrations en solution.

on a (Ca⁺⁺ solution = 31 ± 6 $\mu\text{eq}/\text{l}$
(Mg⁺⁺ solution = 14 ± 2 $\mu\text{eq}/\text{l}$

Phase 2 : Pour les apports de K > 128 $\mu\text{eq}/\text{l}$, la quantité de K retenu progresse de façon exponentielle en fonction du potassium restant en solution (K^+S) : pour $K^+S > 57 \mu\text{e}/\text{l}$

$$K^+_R = 8.762 \times K^+S^{0.58} \quad r^2 = 0.998 \quad \text{en } \mu\text{e}/\text{l} \text{ ou } \mu\text{e}/100 \text{ g}$$

De plus, dans cette phase, les pertes en (Ca+Mg) et la quantité de K fixé sont liées par la relation linéaire suivante :

pour $71 \mu\text{e}/100 \text{ g} < K_R < 1061 \mu\text{e}/100 \text{ g}$

$$(\text{Ca}+\text{Mg})_S = 13.29 + 0.4911 K^+_R \quad r^2 = 0.998 \text{ en } \mu\text{eq}/\text{l} \text{ ou } \mu\text{eq}/100 \text{ g}$$

Ceci prouve que l'accroissement de K retenu correspond au double de la quantité de calcium et magnésium lixivié.

En Résumé : pour ce sol de Sumatra, comme le précédant, dans un premier temps l'enrichissement en K ne modifie pas les quantités de bivalent en solution, le potassium ainsi fixé atteint $75 \mu\text{eq}/100 \text{ g}$, cette adsorption peut correspondre aux échanges avec d'autres cations non dosés, ou bien avoir lieu sur des sites interfoliaires spécifiques au K. Pour des apports supérieurs, K est retenu par échange avec Ca - Mg plus certainement NH_4 et H provenant de sites de charges variables. L'enrichissement en K suit alors une isotherme de FREUNDLICH.

c) Conclusion

Malgré les doses croissantes de KCl en solution, jusqu'à des concentrations plus de 2 fois supérieures à la CEC des 2 sols, dans les conditions de pH considérés, nous ne pouvons obtenir la valeur de la quantité maximale de K retenu. Au cours de cette expérience avec l'apport de KCl le plus élevé de $5 \text{ me}/\text{l}$ (= $\text{me}/100 \text{ g}$) ou 0.005 N , le sol de LA ME retient $0.41 \text{ me K}/100 \text{ g}$ et celui d'AEK LOBA $1.06 \text{ me}/100$. Ces teneurs correspondent aux proportions suivantes de la CEC (cobaltihexammine) de chaque sol :

$$\begin{aligned} \text{LA ME} &: 0.41/1.1 = 37 \% \\ \text{AEK LOBA} &: 1.06/3.1 = 34 \% \end{aligned}$$

Le sol d'AEK LOBA se singularise par les points suivants :

- * un très faible niveau de K^+ en solution au point de rétention nul : $33.5 \mu\text{e}/\text{l}$ (= $1/3$ de celui de LA ME)
- * un optimum de rétention en potassium élevé (55.4 %), plus de 2 fois supérieur à celui de LA ME.

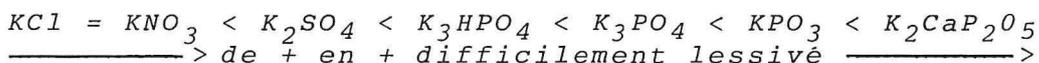
Le sol de LA ME possède lui les particularités suivantes :

- * au-dessus de l'apport de $1000 \mu\text{e K}^+/100 \text{ g}$ (500 ppm), K retenu est une fonction linéaire du K en solution à l'équilibre, sans relation apparente avec les teneurs de Ca et Mg en solution. Cette observation rejoint les résultats des petites colonnes (2ème partie - Ch I D), où le fer et les sulfates semblaient participer à la rétention du potassium. L'intervention de ces 2 ions favorise la rétention du potassium, tant que la force ionique est élevée, sans que l'on sache s'il s'agit d'une fixation réelle sur le sol ou apparente qui disparaîtra avec la diminution de la force ionique.

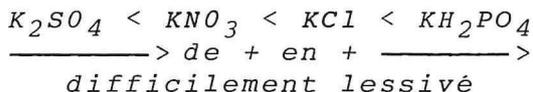
* Les teneurs en solution des 2 cations Ca et Mg sont relativement constantes tant que les apports de KCl ne dépassent pas un seuil de concentration : $C_s = 256 \mu\text{eK/l}$. Des apports de K plus élevés, $256 \mu\text{eK/l} < K < 1280 \mu\text{eK/l}$, entraînent une augmentation des teneurs de Ca et Mg en solution, et cette augmentation correspond aux quantités de K fixées sur le sol. Mais pour les apports de K qui dépassent $1280 \mu\text{e/l}$, il semble que Ca et Mg aient atteint un palier dans les échanges avec K car les teneurs supplémentaires de ces 2 cations en solution augmentent très faiblement. Ceci apparaît après la mise en solution de $108 \mu\text{e}$ de Ca/100 g et de $70 \mu\text{e}$ de Mg/100 g. Cette expérience relativement simple et conçue pour observer le maximum de rétention de K, ne permet pas de connaître l'origine de ce palier dans les échanges avec Ca et Mg. Pour obtenir des informations complémentaires, il nous faudrait observer plus précisément les échanges $K \rightarrow \text{Ca}$ et $K \rightarrow \text{Mg}$ sur ce sol. (2ème partie, chapitre III).

4°) Influence de l'anion sur la rétention du potassium

L'influence des anions Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} sur la rétention potassique a été analysée par de nombreux auteurs : MUNSON et NELSON 1963 - FARINA et GRAVEN 1972 - AHMAD et DAVIS 1970 - AYRES et HAGIHARA 1953. Dans les sols tempérés, MUNSON et NELSON trouvent la séquence de facilité de rétention du potassium suivante :



Pour un oxisol acide de la Trinidad, AHMAD et DAVIS obtiennent en laboratoire l'ordre :



Les anions chlorures et nitrates sont connus pour ne pas avoir l'action favorable des phosphates sur la rétention du potassium. Le cas des sulfates est plus controversé, mais leur position est toujours en deçà des phosphates.

Dans cet essai, l'effet des anions Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} est envisagée pour la seule concentration de 2000 ppm K^+ ou $5115 \mu\text{eq K}^+/\text{l}$. Les résultats (Tableau N° 26) indiquent un comportement identique des 2 sols :

* KNO_3 diminue K retenu et les lixiviations de Ca et Mg, par rapport aux mêmes apports de KCl. Il semble donc que les échanges entre K et les autres cations soient plus faibles en présence de NO_3^- .

* Par contre, K_2SO_4 par rapport à KCl et à KNO_3 augmente la fixation de K sur les 2 sols et diminue les lessivages de Ca^{++} et Mg^{++} . Dans le cas du sol d'AEK LOBA, les différences sont très importantes

COMPARAISON DES FORMES D'ENGRAIS POTASSIQUES SUR LA RETENTION DE K^+ ET L'ELUTION DE BASES ECHANGEABLES
 POUR UN APPORT DE 5115 μeq DE K/100 g OU 1 (2.000 ppm), EN $\mu\text{eq}/100$ g OU $\mu\text{eq}/l$

Les valeurs entre parenthèse comparent pour chaque ion
 les résultats en % obtenus avec KNO_3 et K_2SO_4
 par rapport à KCl pris comme référence

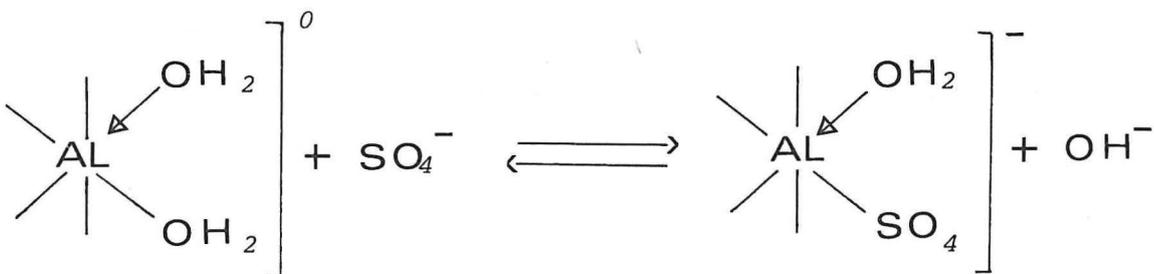
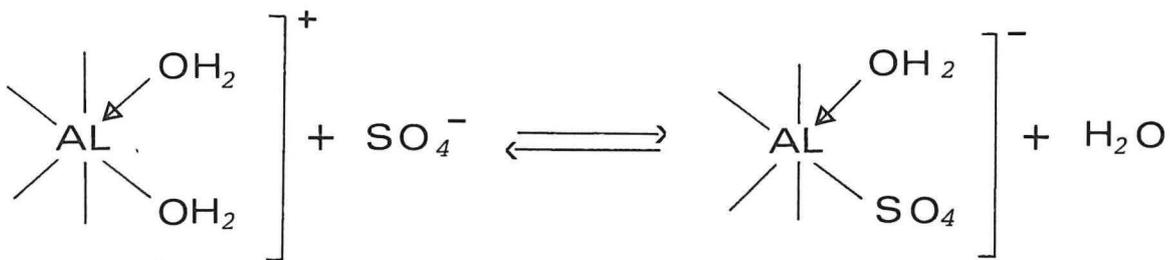
Sol	Apport	pH	K retenu	Ca élué	Mg élué	Na élué	Ca + Mg + Na élués
LA ME	KCl	4,20	409,2	148,7	74,1	55,4	278,2
		à 4,60	(100 %)	(100 %)	(100 %)	(100 %)	(100 %)
	KNO_3	4,57	332,5	115,5	80,0	46,7	242,2
			(81 %)	(77 %)	(108 %)	(84 %)	(87 %)
	K_2SO_4	4,45	447,6	112,0	71,6	50	233,6
			(109 %)	(75 %)	(97 %)	(90 %)	(84 %)
AEK LOBA	KCl	5,04	1061,4	457,5	84,2	18,5	560,2
			(100 %)	(100 %)	(100 %)	(100 %)	(100 %)
	KNO_3	5,18	1010,2	428,7	80,0	15,2	523,9
			(95 %)	(94 %)	(95 %)	(82 %)	(94 %)
	K_2SO_4	5,22	1432,2	275,7	59,6	32,6	367,9
			(135 %)	(60 %)	(71 %)	(176 %)	(66 %)

K^+ retenu avec $K_2SO_4 = \underline{135\%}$ du K^+ retenu avec KCl
 S élué avec $K_2SO_4 = \underline{66\%}$ de S élué avec KCl ($S = Ca + Mg + Na$)

D'après BREEUWSMA et LYKLEMA 1971, KENG et UEHARA 1973, HINGSTON et Al 1972, 3 causes permettent d'expliquer la rétention plus élevée de tous les cations, en présence de l'anion SO_4^{2-} .

1) Le cas le plus important est l'adsorption spécifique des ions sulfates à la surface des oxydes et hydroxydes de charge surfacique positive ; schéma n° 4.

Schéma N° 4 : d'après HINGSTON 1972

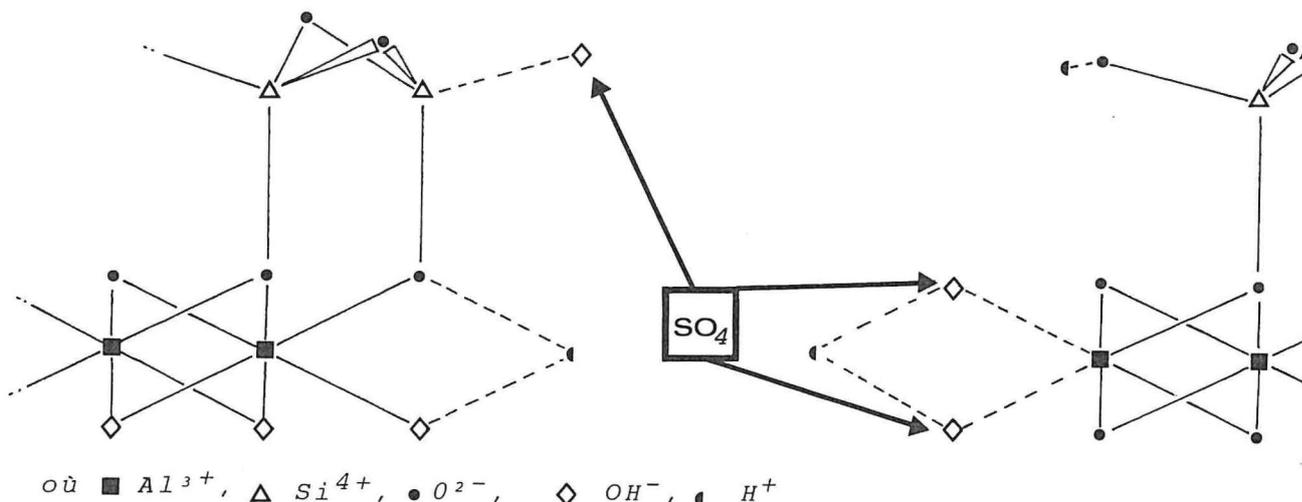


Cette affinité des oxydes pour l'ion SO_4^{2-} (inexistante pour Cl^-), permet la rétention des cations dans la couche diffuse de GOUY et CHAPMAN, pour une concentration totale donnée de la solution. GILLMAN et UEHARA qualifient "d'inversion de charges", cette adsorption spécifique des sulfates à la surface des oxydes et hydroxydes.

2) Il existe aussi des échanges entre les anions SO_4^{2-} et OH^- sur les surfaces de charge nulle comme par exemple sur les oxydes et hydroxydes au pH du PCN. Le résultat est la création de charges négatives supplémentaires capables de fixer des cations.

3) Les surfaces chargées négativement sur les minéraux argileux où la matière organique possède des anions susceptibles d'être échangés par SO_4^{2-} : ceci peut être le cas des liaisons de bordure des feuillettes de kaolinite à l'hydroxyle $-OH$ pourra être remplacé par SO_4^{2-} et augmenter le pouvoir fixateur des argiles. Schéma 5 .

Schéma N° 5 : Création de charges négatives supplémentaires sur les bordures des feuillets de kaolinite par les échanges entre OH^- et SO_4^{2-}



En conclusion : Pour une force ionique donnée, contrairement aux chlorures et aux nitrates, il existe une adsorption spécifique des ions sulfates par formation de complexe de coordination à la surface des oxydes et sur les bordures des feuillets de kaolinite, qui aboutit à l'augmentation des charges négatives du sol et permet d'améliorer la rétention de K et des autres cations. HINGSTON et Al 1972 décrivent précisément ce mécanisme sur la goethite et la gibbsite.

5°) Essai d'apport isoéquivalent en K et Ca en solution

Ce second essai envisage l'apport simultané du potassium et du calcium en solution, afin d'apprécier les effets de la présence d'un autre cation en solution (ici Ca) sur la rétention du potassium.

La composition différente de la solution doit modifier les équilibres d'échange sol-solution pour l'ensemble des cations du sol. Nous cherchons à observer si l'un des sols est plus influencé que l'autre par la présence de Ca en solution.

L'expérience se déroule avec un rapport sol-solution de 1/2 et suit le protocole défini au paragraphe A 1°) de ce chapitre. Le potassium est apporté en solution soit seul, soit accompagné par Ca avec le même nombre d'équivalent par litre aux 3 concentrations totales suivantes : 10^{-1} - 10^{-2} et 10^{-3} N.

Les résultats concernant K - Ca et Mg en solution se trouvent à l'annexe N° 13 et le bilan est le suivant en me/100 g.

		Apports (me/100 g)	K+(10) -	K+(10) Ca++(10)	K+(1,0) -	K+(1,0) Ca++(1,0)	K+(0,1) Ca++(0,1)
E	K fixé	en me/100 g	0.62	0.476	0.18	0.142	0.025
		en % de l'apport	6.2	<u>4.8</u>	18	<u>14.2</u>	25
	Ca fixé en me/100 g		0	0.240	0	0.038	-0.12
BA	K fixé	en me/100 g	1.51	1.14	0.58	0.40	0.057
		en % de l'apport	15.1	<u>11.4</u>	58	<u>40</u>	57
	Ca fixé en me/100 g		0	0.072	0	0.044	-0.17

L'ensemble des résultats montre que le taux de rétention du potassium est largement influencé par la présence du calcium en solution. Les courbes de la figure N° 32, indiquent que l'effet dépressif du Ca en solution sur la quantité de potassium retenue, est plus marquée sur le sol d'AEK LOBA.

L'apport de Ca en solution réduit les quantités de K fixé parce que les échanges Sol-Ca et K en solution n'ont plus lieu. Au contraire, on note une rétention simultanée de calcium, lorsque les teneurs apportées en Ca atteignent 1.0 me/100 g.

Pour le sol de LA ME, on constate que la somme de K + Ca retenu par le sol est supérieure ou égale à la quantité de K retenu dans le cas du seul apport de KCl :

<u>Apports</u>	K retenu (me/100 g) (apport de KCl seul)	K + Ca retenu (me/100 g) (apport KCl + CaCl ₂)
10 me/100 g	0.62	0.72
1 me/100 g	0.18	0.18

Sur ce sol, la diminution de rétention de K en présence de Ca en solution peut s'expliquer simplement par l'absence d'échange K-Ca. L'enrichissement en K sur le sol résulte donc des échanges avec les autres cations. Le fait que la somme K + Ca retenu soit supérieure à la quantité de K retenu avec le seul apport de KCl, peut-être lié au pH de la solution et à la densité de charges variables. En effet, le pH de la solution contenant les apports de K et Ca est plus élevé que celui de la solution ne contenant que K. Cette différence du pH de la solution entraîne obligatoirement une densité de charge négative plus élevée pour le sol en contact avec la solution contenant K et Ca et donc une possibilité de retenir plus de K et de Ca.

Ceci n'est pas le cas du sol d'AEK LOBA : la présence de Ca en solution diminue la quantité de K⁺ fixé, mais la valeur de la diminution est entre 4 et 6 fois plus élevée que la quantité de calcium retenue. Donc, l'ion Ca diminue la rétention du potassium sur le sol par un autre processus que celui de LA ME.

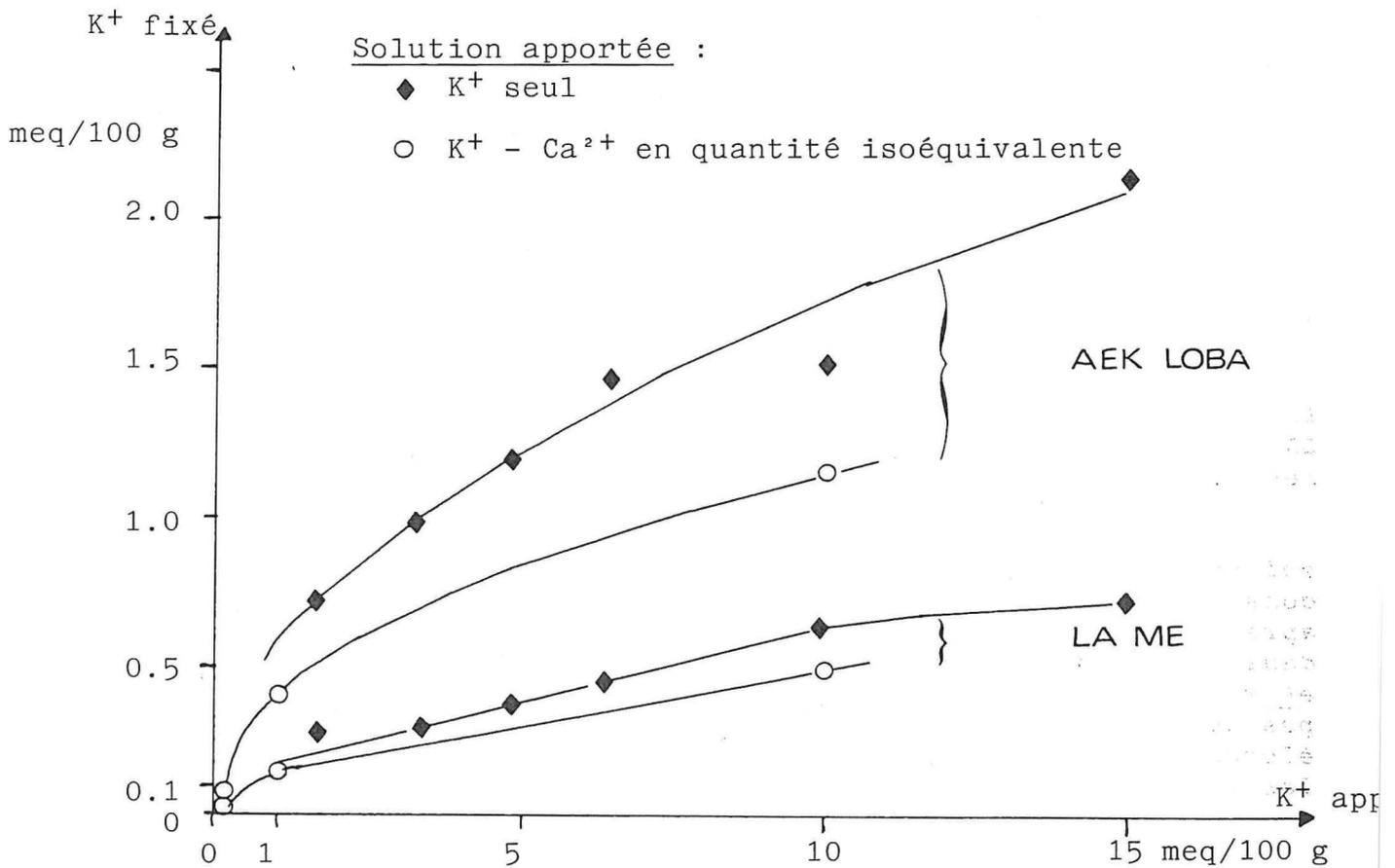


Fig. N° 32 : Comparaison pour les 2 sols, dans un rapport sol-solution de 1/2, du K⁺ retenu en fonction d'apport en solution de KCl seul et de KCl-CaCl₂ en quantité iso-équivalente.

Sur le sol d'AEK LOBA, la présence de Ca en solution non seulement annule les échanges K-Ca comme pour LA ME, mais il intervient au niveau de la surface de l'échangeur, pour diminuer la fixation de K. Ceci pourrait résulter de sites d'échanges rendus difficilement accessibles aux ions potassiques, par la présence d'ions Ca échangeables qui en bloquent l'accès. De tels effets ont été observés par TALIBUDEEN (1967) sur des sols contenant des minéraux argileux de type 2/1.

Ce résultat peut nous conduire à poser la question suivante : Si de tels sites d'échanges existent sur le sol de Sumatra, sont-ils à l'origine de liaisons plus énergiques entre l'échangeur et les ions K, responsables du potassium fixé non échangeable que nous avons observé au cours des expériences précédentes ?

De cet essai, il ressort principalement que, l'apport iso-équivalent d'ion K et Ca diminue de 25 à 30 % le taux de rétention du potassium, sur les 2 sols et évite le lessivage du calcium sur les 2 sols. Sur le sol de LA ME, le déficit de fixation de K correspond au Ca retenu, mais sur le sol d'AEK LOBA, ce déficit n'est couvert qu'à 20 % par le Ca retenu.

6°) Bilan de l'expérience de Rétention du potassium

Cette expérience montre l'affinité plus élevée du sol d'AEK LOBA vis à vis du potassium, en comparaison du sol de LA ME. La rétention de K^+ a lieu pour de faibles concentrations en solution sur le sol de Sumatra et le taux de rétention maximal atteint 55.4 % au lieu de 14.5 pour LA ME.

Ces résultats traduisent, pour un même apport de potassium, la fixation de K sur une moindre épaisseur de sol d'AEK LOBA que de LA ME et une plus faible concentration de potassium en solution dans les situations d'équilibre sol-solution.

De plus, un apport de K supérieur à 1,3 me/100 g pour le sol de LA ME élimine le pool de Ca et Mg facilement échangeable. En conséquence, une telle pratique en colonne de sol ou au champ aboutira après drainage en profondeur de la solution d'apport, à l'apparition dans les couches superficielles d'une solution très appauvrie en Ca et Mg et des carences induites sur le matériel végétal. Ce qui n'est pas le cas du sol d'AEK LOBA, qui d'une part possède une teneur assez élevée en Ca échangeable et d'autre part libère le potassium lorsque les teneurs en solution restent très faibles.

La nature de l'anion affecte la rétention du potassium sur les 2 sols et le taux de rétention est amélioré par les anions dans l'ordre croissant suivant :



L'anion NO_3^- provoque une diminution des échanges entre les cations, alors que SO_4^{2-} favorise la fixation de tous les cations par son adsorption spécifique sur les oxydes et hydroxydes.

B - APPLICATION DE LA CINÉTIQUE DE DILUTION ISOTOPIQUE AU POTASSIUM

Cette étude a été effectuée au Centre de l'Energie Nucléaire (CEN) de Cadarache sous la direction et avec l'aide de Mr. FARDEAU.

1°) Introduction

Ni les expériences en colonnes de sol, ni celles de fixation par agitation du paragraphe A, permettent de connaître la répartition de K fixé au sein des 2 principaux compartiments de sol : échangeables ou rétrogradés. Il est généralement admis que les plantes prélèvent leurs éléments nutritifs dans le pool des ions isotopiquement échangeables et diluables, comme cela a été démontré pour le phosphore par de très nombreux auteurs et aussi pour K par JC FARDEAU et Al 1979. Toutefois, d'après SHIPLEY 1972 et SHEPPARD 1962, le fait qu'il existe une cinétique de dilution isotopique suffirait à démontrer que l'ensemble des ions isotopiquement diluables appartient à des compartiments hétérogènes de mobilités diverses. Les résultats expérimentaux montrent que les courbes de dilution isotopique se rapprochent de celles des fonctions puissances, ce qui va à l'encontre de la vision compartimentale simple des ions échangeables (JC FARDEAU 1981).

L'expérience que nous allons décrire dans ce chapitre doit nous permettre d'appréhender de façon précise pour les 2 sols, la distribution du potassium entre d'une part, la solution et d'autre part les formes échangeables et rétrogradées, en indiquant les relations cinétiques entre ces 2 états.

2°) Matériel et Méthode.

a) Isotopes du potassium

Il existe 5 isotopes du potassium dont 3 sont naturels : le ^{39}K , le ^{40}K et le ^{41}K de teneurs respectives 93.1 %, 0.012 % et 6.9 %. La période du ^{40}K est de $1.3 \cdot 10^9$ ANNEES. Les 2 isotopes artificiels sont : ^{42}K de période 12.3 heures et le ^{43}K de période 23.4 h. Les isotopes ^{40}K , ^{42}K et ^{43}K sont identifiables par scintillation liquide.

b) Méthode de dilution isotopique - JC FARDEAU 19

Après avoir injecté dans la solution d'un mélange sol-soluté de rapport 1/10, une quantité R de radioactivité sous une forme chimique unique et sans action sur les équilibres, la méthode consiste à déterminer au cours du temps dans un compartiment (la solution), les variations de la radioactivité spécifique injectée (R.A.S.) ; la R.A. est le rapport entre la quantité d'atomes radioactifs sur la quantité totale d'atomes de ce même élément.

Sur le système sol/solution, on mesure dans la solution la radioactivité r_t restant au temps t et la quantité de potassium en solution p . Dans les systèmes en état stationnaire, p est constant et ne dépend pas du temps de contact et la radioactivité r_t restant en solution au temps t suit la loi : $r_t = r_1 \cdot t^{-n}$

où r_1 = radioactivité en solution à $t = 1$ mn en impulsion par seconde (ips)

n = un indice caractéristique de chaque sol. Il représente la pente de dilution isotopique en coordonnées logarithmiques. La valeur de n est calculée à partir des mesures des radioactivités en solution à $t = 1$ mn et $t = 10$ m, comme suit :

$$n = \log (r_1/r_{10})$$

La valeur ($E(t)$) du potassium isotopiquement dilué au temps t identifiée à la quantité assimilable, est calculée en supposant que la RAS de l'ensemble isotopiquement diluée est égale à celle des ions en solution, soit :

$$E(t) = \frac{R}{r_t} \cdot p = \frac{1}{r_1/R} \cdot p \cdot t^n$$

c) Mode Opératoire

Les expériences ont été conduites avec les 2 horizons de surface de LA ME et AEK LOBA, préalablement incubés 2 mois, selon le protocole suivant :

. On place 100 g de sol dans des flacons plastiques hermétiques à une humidité de 30 % avec les doses croissantes de KCl suivantes :

	1	0 mg KCl =	0 me K/100 g =	0 K ppm =
Numéro	2	8.39 "	0.112 "	44 "
des	3	20.03 "	0.268 "	105 "
flacons	4	40.26 "	0.540 "	211 "
	5	81.66 "	1.095 "	428 "
	6	184.69 "	2.476 "	968 "

. Pour chaque dose, on effectue 4 répétitions.

. Pour tous les flacons, les 100 g de sol restent en contact avec la solution de KCl apportée pendant une durée de 8 semaines encore appelée : "Période d'Incubation". Toute cette phase préparatoire a lieu dans une étuve ventilée à 25°C et à l'abri de la lumière.

. De plus, pour chaque dose et pour chaque sol, les 4 flacons sont séparés en 2 catégories :

- dans la première (2 flacons par dose et par sol) l'humidité des flacons est maintenue à 30 % pendant les 8 semaines ;
- dans la seconde (2 flacons par dose et par sol) l'humidité est maintenue à 30 % une semaine sur deux et pendant une semaine sur deux, les sols des flacons se dessèchent toujours à 25°C dans l'étuve ventilée. Généralement, l'humidité en fin de semaine après dessiccation atteint 2 % du poids du sol (à 25°C)

Cette deuxième catégorie correspond au groupe des flacons et des sols qui subissent une alternance de cycles d'humectation-dessiccation.

. Au terme des 8 semaines "d'incubation", tous les sols sont séchés à 25°C et ils seront alors utilisés pour toutes les expériences décrites dans ce chapitre : dilution isotopique K et Ca, doses des éléments solubles et des éléments échangeables.

Pour l'expérience de dilution isotopique (au ^{42}K par exemple) on procède de la façon suivante :

On prélève alors 10 g de sol que l'on met dans 99 ml d'eau bidistillée et on agite l'ensemble pendant 17 h. Ces échantillons en solution sont ensuite placés sur un agitateur magnétique et à l'instant $t = 0$ chaque échantillon reçoit 1 ml de solution radioactive. Cette dernière solution contient 0.37 mg K/ml et possède une radioactivité de 90 000 impulsions/seconde/ml ; soit une radioactivité $14.6 \cdot 10^6$ ipm mg^{-1}K ($= 6.57 \cdot 10^{-3}$ mci. mg^{-1}K). Aux temps $t = 45$ s une première fois et $t = 9$ mn 45 s une seconde fois, on prélève à l'aide d'une seringue une fraction du mélange homogène sol-solution. Les 4 à 5 ml prélevés sont immédiatement filtrés sur filtre millipore 0.05 μm , de façon à ce que aux temps $t = 1$ mn et 10 mn très précisément la solution filtrée ne soit plus en contact avec le sol. De cette solution filtrée, on reprend 1 ml que l'on place dans un petit flacon contenant 20 ml de solution scintillante (Unisolve I) et sur ce flacon on mesure la radioactivité r_t (soit r_1 et r_{10}). Sur le reste de la solution filtrée (3 à 4 ml), on dose le potassium en solution correspondant à p .

A partir des valeurs de r_1 et r_{10} , on calcule la pente de dilution isotopique n comme nous l'avons vu et connaissant p , on peut en déduire la quantité (E_t) de potassium isotopiquement diluable. La valeur $r_{1/R}$ est obtenue en mesurant la radioactivité R d'un échantillon témoin sans sol, qui suit exactement ce protocole.

- Inconvénient de l'emploi de l'isotope 42 du potassium

Compte tenu de la durée de demi-vie très brève de cet isotope 12.3 h et du temps de transport entre son lieu de fabrication (réacteur situé en région parisienne) et son lieu d'utilisation, la radioactivité de la solution-mère décroît très vite. D'autre part, la précision des résultats est améliorée si on peut apporter une quantité suffisante de radioactivité avec une faible quantité d'éléments en solution. Dans notre cas, le délai de livraison nous a conduit à utiliser une solution radioactive, qui contenait du ^{42}K , mais aussi du ^{39}K appelé entraîneur, résultat de la brève durée de vie du ^{42}K . Donc, pour maintenir un certain niveau de radioactivité et de précision de mesure, nous avons été obligé d'introduire avec 1 ml de solution radioactive, 0.37 mgK dans les flacons contenant 99 ml d'eau bidistillée et 10 g de sol. Cet apport correspond à 95 μe de K/100 g. De ce fait, pour la dilution isotopique au ^{42}K , l'échantillon témoin sans apport de KCl pendant la période d'incubation disparaît et reçoit 95 μe de potassium, de même que tous les autres échantillons. Ceci nous donne pour le cas particulier de la dilution isotopique du potassium les doses d'apports de KCl supplémentaires suivantes :

N° du flacon	Apport initial + Apport d'entraîneur = K Total apporté			
1'	0 $\mu\text{e}/100$ g	+	95 $\mu\text{e}/100$ g	= 95 $\mu\text{e}/100$ g
2'	112	"	"	207 "
3'	268	"	"	363 "
4'	540	"	"	635 "
5'	1095	"	"	1190 "
6'	2476	"	"	2570 "

- Pour remédier en partie à cet inconvénient, l'expérience a été entièrement reprise au GERDAT, dans les conditions strictement identiques et avec les mêmes sols incubés 8 semaines mais sans apport d'isotope ni de KCl supplémentaire. Nous avons dosé les éléments en solution suivants : K - Ca - Mg - Al - HN_4 et H et sur les sols incubés et séchés à l'air, nous avons aussi mesuré les teneurs des bases échangeables : K - Ca - Mg - Al et NH_4 . Les résultats de cette seconde manipulation sont placés juste après ceux obtenus avec les isotopes.

Il faut signaler que le rapport sol/solution utilisé de 1/10 nous permet d'exprimer les résultats indifféremment en $\text{me}/100$ g ou en me/l .

Les différentes mesures effectuées se complètent et affinent l'image que nous pouvons nous faire des équilibres entre les compariments : K peu échangeable \rightleftharpoons K échangeable \rightleftharpoons K en solution.

Tableau N° 27

RESULTATS MOYENS DU POTASSIUM EN SOLUTION p, DU POTASSIUM ISOTOPIQUEMENT DILUABLE

E (t) A t = 1 ET 10 MN ET ECHANGEABLE Kie POUR t = 1 MN ET DU POTASSIUM FIXE NON ECHANGEABLE Kfne
EN FONCTION DES 6 DOSES DE KCl APPORTEES SUR CHAQUE SOL, SACHANT :

$$E(t) = \frac{1}{r1/R} \times p \times t^n$$

$$Kie = E(1) - p$$

$$Kfne = KA - E(1)$$

N°	p (t = 1 mn) µeq/100 g	r1/R %	n	E (1) calculé µeq/100 g	Kie calculé t = 1 mn µeq/100 g	E (10) calculé µeq/100 g	RAS t = 1 mn 10 ⁻² ipm Mg ⁻¹ K	Kfne t = 1 mn µeq/100 g	
LA ME	1	79	58,4	0,024	136	57	143	1,88	22
	2	159	66,9	0,019	237	78	248	1,08	33
	3	243	69,1	0,013	352	109	362	0,73	74
	4	435	76,6	0,012	567	132	583	0,45	131
	5	831	81,4	0,012	1021	190	1050	0,25	232
	6	1903	89,4	0,009	2128	225	2173	0,12	505
AEK	1	56	22,6	0,068	249	193	291	1,03	0
	2	97	30,4	0,041	320	223	351	0,80	11
	3	156	38,0	0,041	410	254	451	0,62	77
LOBA	4	292	47,5	0,031	614	322	659	0,42	145
	5	650	57,4	0,024	1132	482	1196	0,23	182
	6	1703	73,0	0,016	2333	630	2421	0,11	361

3°) Résultats expérimentaux du ^{42}K et Discussion

Les résultats détaillés pour chaque échantillon se trouvent dans l'annexe N° 14 et nous présentons dans le tableau N° 27, les données moyennes des résultats obtenus sur les sols de LA ME et AEK LOBA, puisque l'alternance de cycle d'humectation et de dessiccation est sans effet significatif.

a) Proportion de potassium en solution

L'étude du rapport r_1/R où r_1 est la radioactivité restant en solution à $t = 1$ mn et R la radioactivité en solution d'un échantillon ne contenant pas de sol, montre l'évolution du pourcentage de K soluble, en fonction des apports de KCl . D'après les figures N° 33 a et b, le rapport r_1/R augmente avec les quantités de K apportées ; résultat identique à celui obtenu par JC FARDEAU et Al 1977, qui en conclut que : Les apports les plus faibles limitent la rétention des apports les plus élevés. Ce résultat recoupe aussi les observations faites avec les taux de rétention au paragraphe A du chapitre II de la seconde partie.

Des données expérimentales (Annexe N° 14), il ressort de cette étude que les cycles de dessiccation-humectation ne modifient pas le pourcentage de K en solution par rapport à l'ensemble du potassium diluable (= 100 %). Quant au dosage de K en solution (p), il n'y a pas non plus de différences significatives entre les 2 traitements pendant la période d'incubation.

La comparaison de r_1/R entre les 2 sols montre pour un même apport que le sol de Côte d'Ivoire conduit à une teneur en solution beaucoup plus riche en potassium et par différence, une fraction facilement échangeable plus restreinte. Ce phénomène s'accroît encore si t augmente.

On note que les valeurs moyennes de r_1/R exprimées en % et celles de K apportées (KA) en $\mu\text{e}/100$ g vérifient les relations suivantes

$$\begin{aligned} \text{LA ME} &: \ln(r_1/R) = \ln(33.270) + 0.13 \ln(KA) & r^2 = 0.994 \\ \text{AEK LOBA} &: \ln(r_1/R) = \ln(4.532) + 0.36 \ln(KA) & r^2 = 0.998 \end{aligned}$$

D'après ces relations, si l'on fait tendre la valeur de K apporté (KA) vers des valeurs très faibles : 1 $\mu\text{e}/100$ g, on peut estimer les valeurs de r_1/R des échantillons témoins. On obtient ainsi r_1/R égal à 33.3 % à LA ME et 4.5 % à AEK LOBA.

b) Le potassium isotopiquement diluable (E_t)

Nous savons que E_t est égal à $\frac{1}{r_1/R} \times p \times t^n$ où p et R sont

indépendants du temps. $E(t)$ croît avec le temps du fait de la participation croissante de potassium de plus en plus difficilement échangeable étant le facteur de vitesse de participation ou la pente de la cinétique de dilution isotopique.

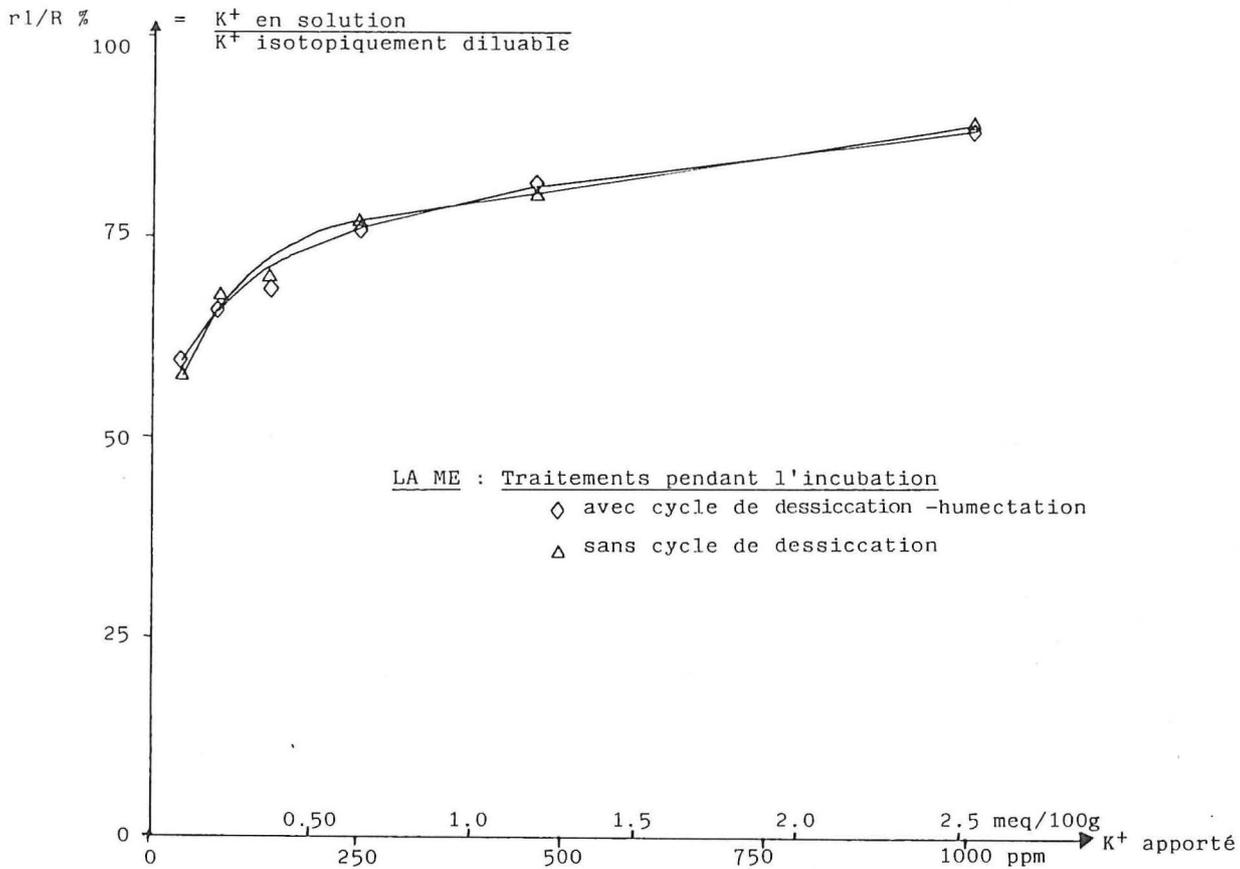


Fig. N° 33 a : Sol de La Mé : Evolution comparée du ^{42}K restant en solution (en %) après 1 mn d'échange ($=r1/R$) en fonction des apports croissants de K Cl et des 2 traitements pendant l'incubation.

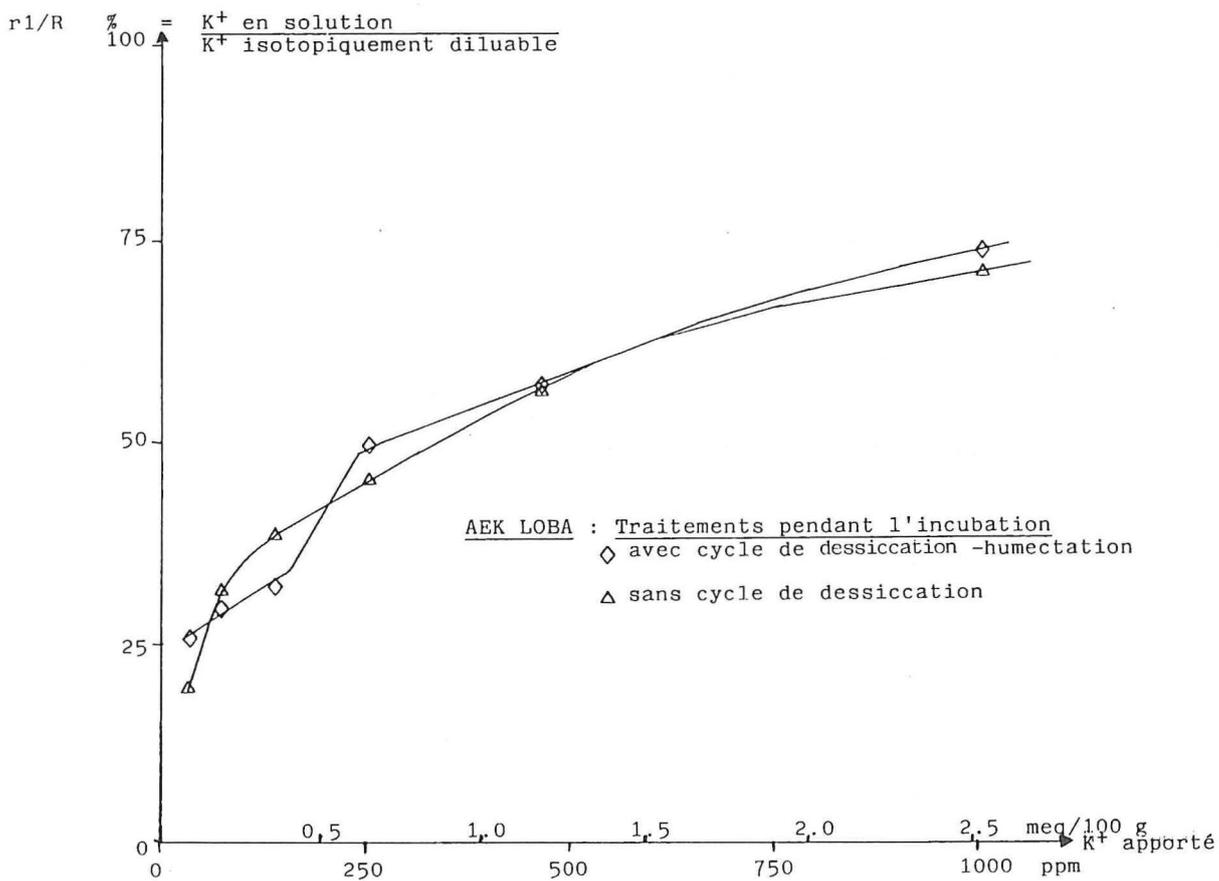


Fig. N° 33 b : Sol d'Aek Loba : Evolution comparée du ^{42}K restant en solution après 1 mn d'échange ($r1/R$) en fonction des apports croissants de K^+ et des 2 traitements pendant l'incubation

Chaque échantillon de chaque sol est caractérisé par les 3 paramètres r_1/R , p et n de l'équation. L'alternance des cycles de dessiccation-humectation est sans effet sur ces paramètres, voir Tableau N° 27. La valeur du potassium isotopiquement diluable est calculée à partir de la formule précédente en utilisant la valeur moyenne de chaque paramètre pour les 4 répétitions.

On observe que les valeurs de n sont très faibles, ce qui traduit la très grande rapidité de dilution isotopique entre K en solution et K facilement échangeable. TENDILLE 1965 considère que r est indépendant du temps pour le potassium, car n tend vers 0 pour des temps compris entre 15 secondes et 100 minutes. TALIBUDEEN et Al 1972 montrent que r ne varie plus au-delà de 15 mn.

Pour le sol d'AEK LOBA, les valeurs de n sont 2 à 3 fois plus élevées que celles de LA ME pour un même apport et peuvent traduire une petite quantité de K moins facilement échangeable. Il faut aussi noter que n diminue avec les apports de KCl vraisemblablement parce que la proportion de K sous forme échangeable par rapport à la CEC est de plus en plus forte et freine la dilution avec les autres compartiments.

La conséquence de ces 3 paramètres fait que la valeur du potassium isotopiquement diluable $E(t)$ est toujours supérieure dans le sol d'AEK LOBA que dans celui de LA ME et avec des quantités de K en solution plus faibles. Les valeurs moyennes de $E(t)$ obtenues à partir de 4 échantillons par dose, sont assez bien corrélées aux apports de potassium.

	LA ME ($\mu\text{eq}/100\text{ g}$)	AEK LOBA ($\mu\text{eq}/100\text{ g}$)
$E(1) = \frac{\quad}{r^2}$	$62.79 + \frac{(0.80 \times KA)}{0.999}$	$123.67 + \frac{(0.85 \times KA)}{0.999}$
$E(10) = \frac{\quad}{r^2}$	$77.19 + \frac{(0.83 \times KA)}{0.999}$	$196.29 + \frac{(0.90 \times KA)}{0.998}$

A partir de ces relations, on peut alors estimer les valeurs de potassium isotopiquement diluables pour les échantillons sans apport de KCl : LA ME de 0.06 à 0.08 me/100 g et AEK LOBA de 0.12 à 0.20 me/100 g. On note que ces valeurs sont très proches de celles trouvées par les 3 méthodes d'extraction (Tableau N° 3 - Première partie chapitre III).

Le potassium isotopiquement diluable à AEK LOBA augmente en fonction du temps de contact sol/solution et pour un apport nul de KCl (flacon témoin). La valeur estimée de n atteint 0.202 :

$$n = \log_{10} \frac{E(10)}{E(1)}$$

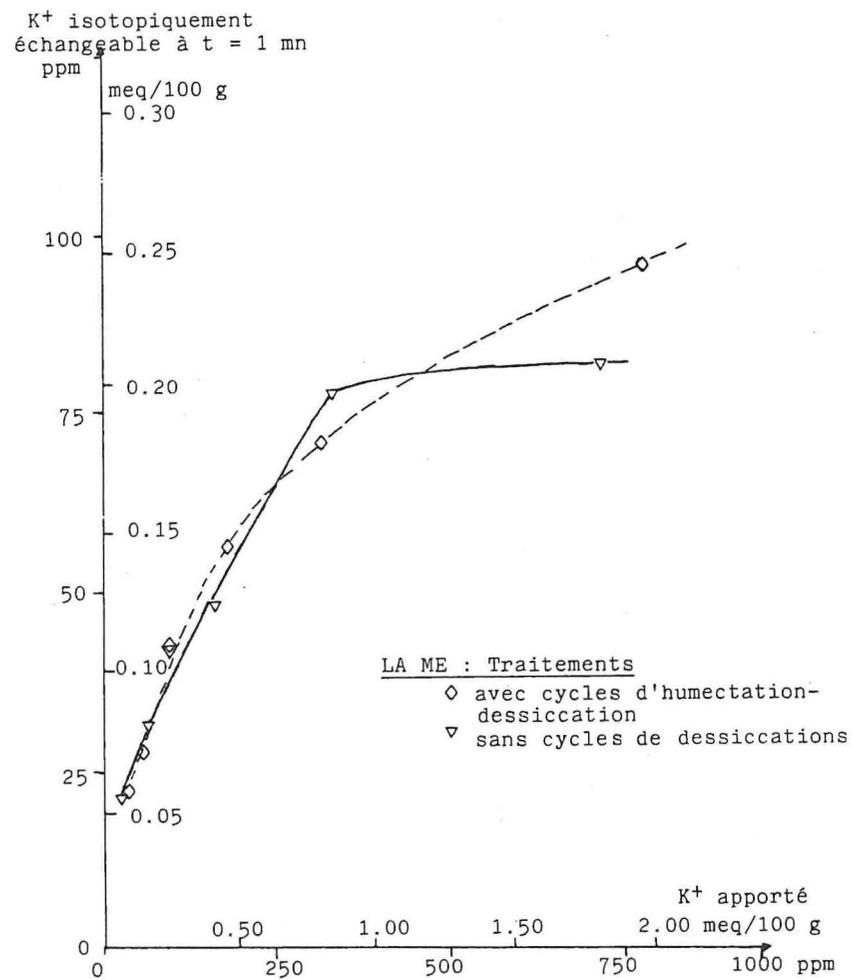


Fig. N° 34 a : Pour le sol de La Mé, évolution du K⁺ isotopiquement échangeable moyen à t = 1 mn en fonction des apports de KCl et des 2 traitements pendant la période d'incubation.

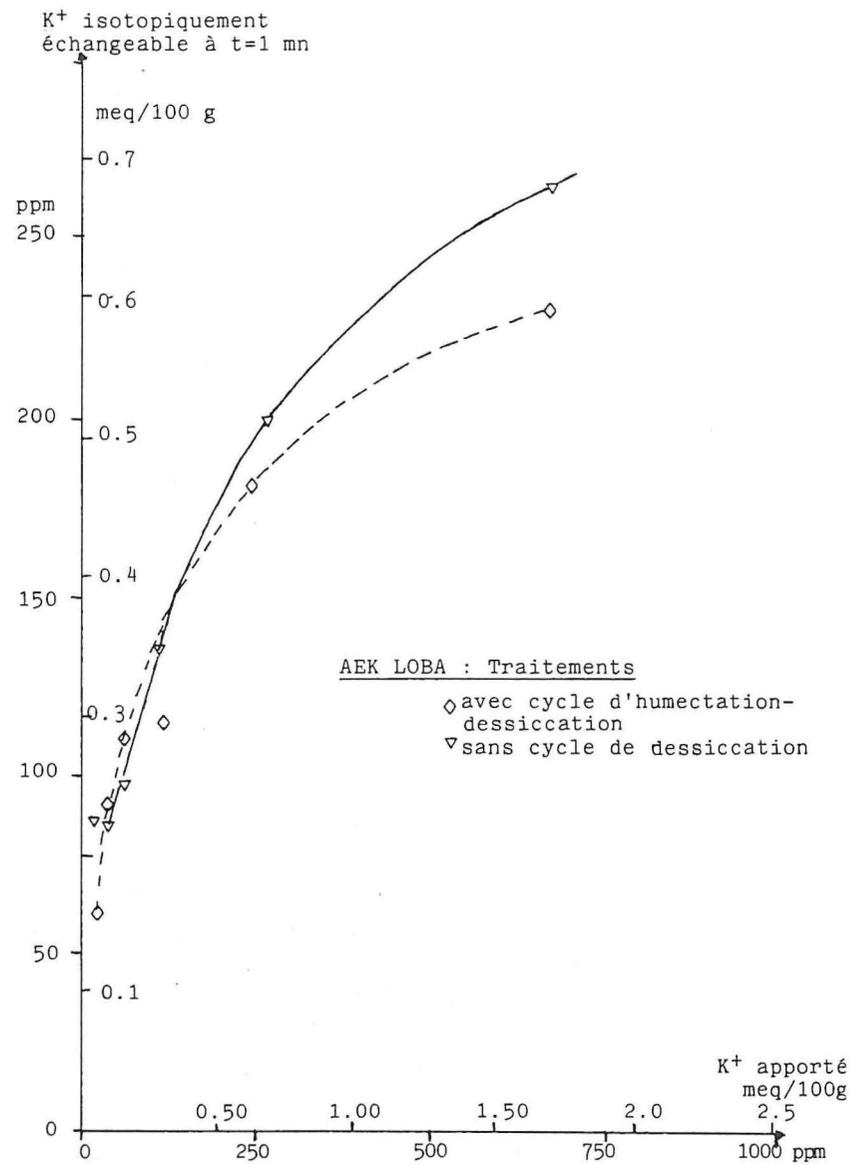


Fig. N° 34 b : Pour le sol d'Aek Loba, évolution du K⁺ isotopiquement échangeable moyen à t = 1 mn en fonction des apports de KCl et des 2 traitements pendant la période d'incubation.

c) Le potassium isotopiquement échangeable

Connaissant les valeurs de $E(t)$ et de p , on en déduit la valeur du potassium isotopiquement échangeable (K_{ie}) par simple différence : $K_{ie} = E(t) - p$. Les résultats sont portés dans l'Annexe N° 14. Au tableau N° 27, on donne la valeur moyenne de K_{ie} des 4 répétitions pour chaque dose, car nous savons que les cycles de dessiccation n'ont aucune influence sur $E(t)$ et p .

Les figures N° 34 a et b montrent à $t = 1$ mn, pour un même apport de KCl, que la teneur en K_{ie} est 3 fois plus élevée sur le sol de Sumatra et que cette teneur s'étale entre 0.192 et 0.629 me/100 g pour des apports compris entre 0.095 et 2.57 me K/100 g. A LA ME, cette teneur varie de 0.056 à 0.225 me/100 g pour les mêmes apports. On note que ces valeurs sont particulièrement faibles comparées aux résultats de K retenu avec les colonnes de sol (2ème partie - Chapitre I) et avec l'expérience précédente (paragraphe A), pour les mêmes apports de KCl. Compte tenu des 3 facteurs de variation au niveau des protocoles expérimentaux, les résultats peuvent être modifiés par un ou plusieurs des facteurs suivants :

- les deux mois d'incubation préalables à la mesure des éléments échangeables
- le rapport sol/solution de 3/1 pendant l'incubation
- la méthode d'étude du potassium échangeable.

Sur le sol d'AEK LOBA puisque $E(t)$ augmente avec t et que K en solution (p) est constant dans le temps, K_{ie} augmente avec le temps. Il y a sur ce sol de 82 à 88 % du potassium échangeable, qui est mesurable dans la première minute par rapport aux 10 premières minutes. cette fraction représente la proportion de K facilement à très facilement échangeable et indique la bonne échangeabilité de ce pool d'ion K. Il reste donc sur ce sol 12 à 18 % de K échangeable, qui présente une échangeabilité décroissante et dont leur dilution isotopique dépend du facteur temps. Cette échangeabilité moindre peut résulter de sites d'échange plus difficilement accessibles, comme dans le cas d'argile de type 2/1 en voie de rétrogradation, ou bien elle peut s'expliquer par l'existence de force de liaison échangeur-ion plus élevée. Ces énergies de liaison dépendent de la nature du minéral argileux et aussi de la distance entre l'ion et la surface de l'argile, donc un ion situé plus près de la surface de l'échangeur, comme les ions K peuvent l'être, sera moins facilement échangeable.

Enfin, d'après les corrélations entre $E(1)$ ou $E(10)$ et les apports de K, on en déduit une valeur approchée de K_{ie} (1) et (10) pour les échantillons témoins où $K_A = 0$.

	LA ME $\mu\text{eq}/100\text{ g}$				AEK LOBA $\mu\text{eq}/100\text{ g}$			
	E(t)	r1/R %	P	Kie	E(t)	r1/R %	p	Kie
1 mn	63	33.3	21	42	124	4.5	6	118

Ces valeurs estimées sont en bon accord avec les résultats obtenus à partir des bases échangeables (cf. première partie - Chapitre III).

On observe enfin une assez bonne corrélation entre le potassi isotopiquement échangeable Kie et la teneur en K en solution p ; tous deux exprimés en $\mu\text{e}/100\text{ g}$:

$$\begin{array}{l} \text{LA ME} \quad \ln(\text{Kie}) = 2.13 + 0.45 \ln p \quad r^2 = 0.988 \\ \text{AEK LOBA} \quad \ln(\text{Kie}) = 3.75 + 0.36 \ln p \quad r^2 = 0.995 \end{array}$$

La pente de la droite de régression logarithmique plus faible pour le sol d'AEK LOBA, met bien en évidence que la proportion de K en solution pour une même quantité de K échangeable est moindre que dans le cas du sol de LA ME.

d) Potassium fixé non échangeable

Pour les 2 sols, après une incubation pendant 2 mois, il existe une fraction du potassium retenu, qui n'appartient pas au compartiment isotopiquement diluable. Ce potassium appelé "K fixé non échangeable" ou K_{fne} est calculé par différence entre l'apport et le potassium isotopiquement diluable (E(t)) par la relation.

$$K_{\text{fne}} = K_A - (E(t) - E_0(t))$$

où $E_0(t)$ est la valeur de E(t) pour l'apport 0 du témoin : $K_A = 0$

On donne dans le tableau N° 27, les valeurs de K_{fne} calculées pour $t = 1\text{ mn}$ et en prenant pour $E_0(1)$ les valeurs calculées

63 $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ à LA ME et 124 $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ à AEK LOBA

Les résultats montrent que K_{fne} augmente avec l'apport de KCl, pour les 2 sols et indépendamment des cycles d'humectation-dessiccation. D'autre part, lorsque les doses de K apportées restent inférieures à 1.0 me/100 g, K_{fne} est identique sur les 2 sols et pour les apports dépassant ce niveau, K_{fne} est le plus élevé pour le sol de LA ME (cf. Tableau N° 27).

Nous savions d'après les bilans des colonnes de sol, que le sol de Sumatra était susceptible de fixer du potassium sous forme non échangeable, ce que confirme ces résultats. Mais pour le sol de LA ME, la rétention de K non échangeable n'était jamais apparue, alors que cette expérience met en évidence une plus forte capacité de fixation, sous forme non échangeable que pour le sol d'AEK LOBA : 40 % en plus avec l'apport N° 6 (=2.48 me K/100 g).

Connaissant la minéralogie du sol de LA ME, il ne peut pas s'agir de K rétrogradé sur une argile de type 2/1. Le potassium fixé non échangeable est certainement précipité avec d'autres cations tels que Fe ou Al et des anions plurivalents, tels que SO_4 et PO_4 au sein d'un produit amorphe ou peut être même cristallisé bien que des diagrammes de poudre effectués sur les sols des flacons N° 6, ne révèlent aucune trace de minéraux cristallisés autres que ceux observés sur le sol témoin. Nous ne disposons actuellement d'aucune hypothèse susceptible de rendre compte de ce point particulier, qui conduit à une augmentation du K total du sol.

Sur le sol d'AEK LOBA, la cause de la fixation de K sous forme non échangeable peut être attribuée aux très faibles quantités de minéraux argileux interstratifiés.

4°) Conclusion

Nous avons reporté sur les figures 35 a et b, les bilans de répartition du K, pour les 2 sols, tels qu'ils apparaissent avec la méthode de dilution isotopique. Cette technique confirme le comportement général des sols :

Lorsque les doses d'apport de KCl croissent, la quantité de K en solution (p) ainsi que la proportion de l'apport resté en solution (r_1/R) augmentent, mais le potassium retenu échangeable appartient à un pool assez homogène puisque n, la valeur de la pente de dilution isotopique tend vers zéro ; c'est-à-dire que tous les ions retenus ont la même facilité d'échange. Ces résultats reflètent la diminution du pouvoir absorbant du sol vis-à-vis de K avec des apports croissants (FARDEAU et Al 1977).

Au travers des résultats de cette méthode, on constate que le sol d'AEK LOBA se singularise du sol de LA ME par les 4 points suivants :

- * l'existence d'un pool plus difficilement échangeable dont la participation aux échanges sol-solution croît avec le temps.
- * une teneur en potassium isotopiquement échangeable 3 fois supérieure à celle du sol de Côte d'Ivoire ;
- * un pourcentage de potassium en solution par rapport au potassium isotopiquement dilué beaucoup plus faible, ce qui traduit un équilibre K échangeable \rightleftharpoons K solution, plus orienté vers la fraction échangeable que ne l'est le sol de LA ME ;
- * la fixation de potassium non échangeable est plus faible pour des apports de KCl élevés.

Tous ces résultats sont la conséquence, pour le sol d'AEK LOBA, d'une meilleure aptitude à retenir K, quelque soient les apports mais principalement lorsqu'ils sont faibles.

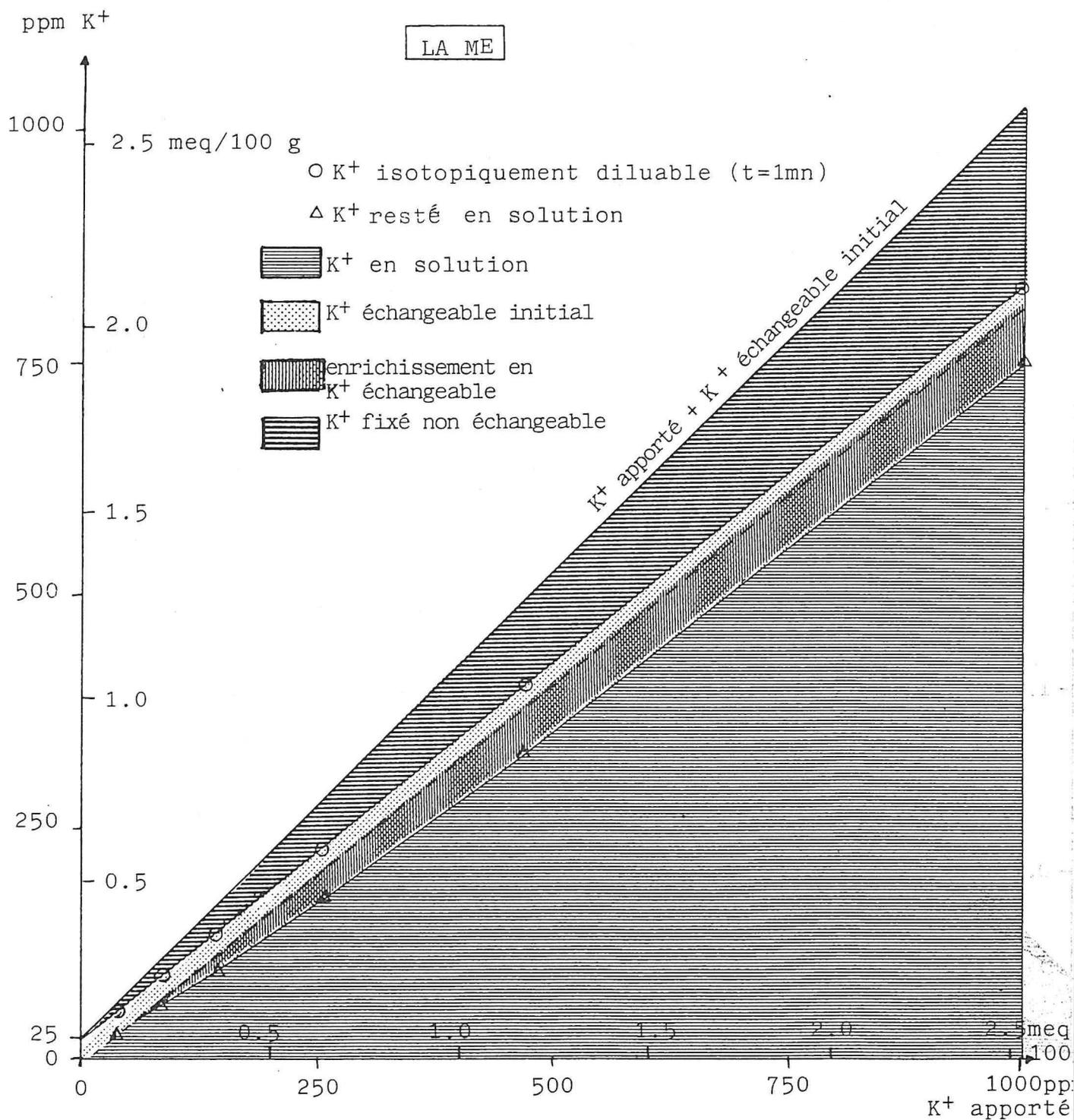


Fig. N° 35 a : Pour La Mé, évolution des différents pools de K^+ sur le sol en fonction des apports de KCl et analysés par dilution isotopique au ^{42}K à $t = 1 mn$.

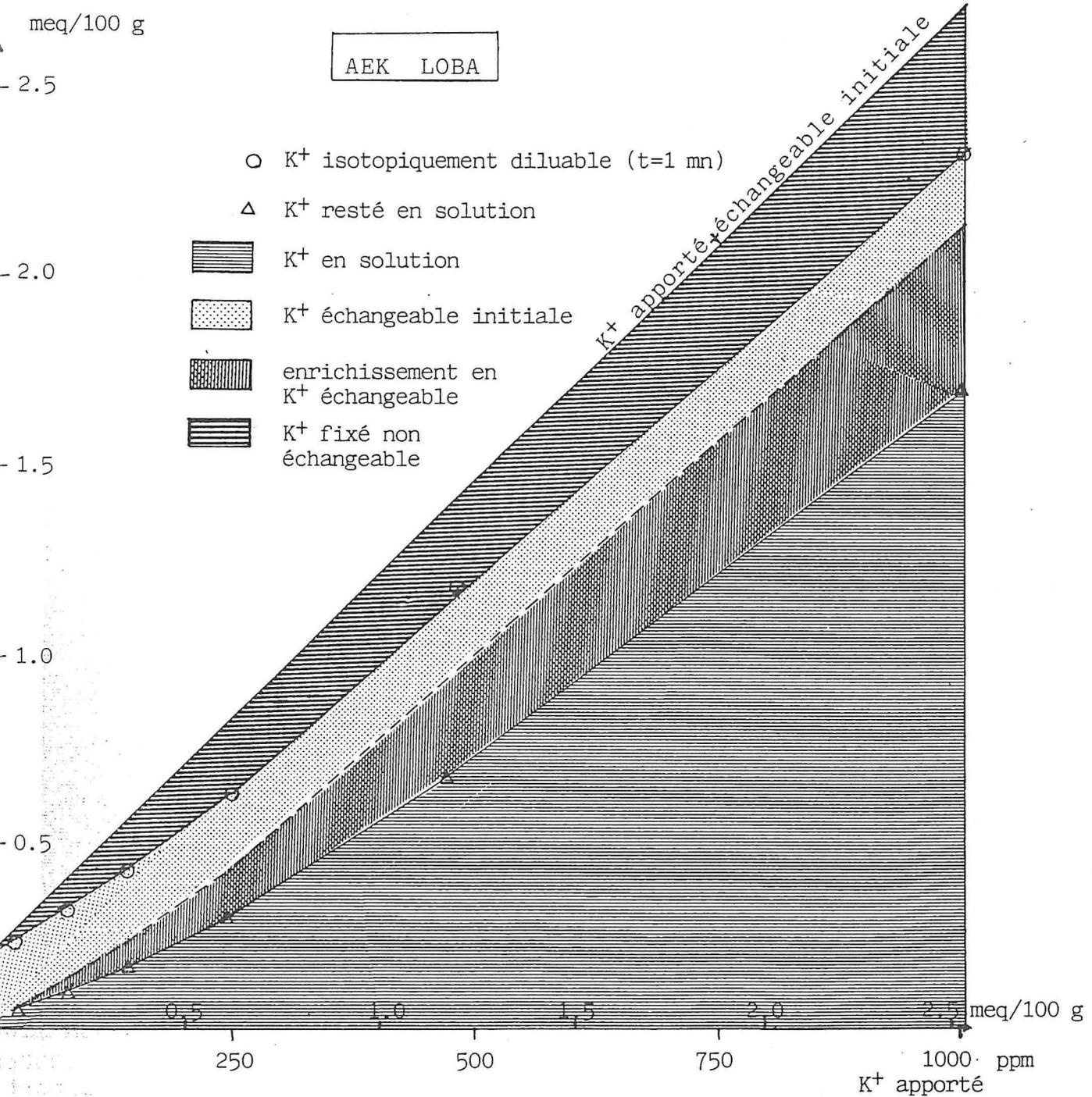


fig. N° 35 b : Pour Aek Loba, évolution des différents pools de K^+ sur le sol en fonction des apports de KCl, et analysés par dilution isotopique en ^{42}K à $t = 1$ mn.

Tableau N° 28

RESULTATS MOYENS POUR ^{45}Ca DU CALCIUM EN SOLUTION p, DU CALCIUM ISOTOPIQUEMENT DILUABLE
 E (t) A t = 1 ET 10 MN ET DU CALCIUM ISOTOPIQUEMENT ECHANGEABLE Ca ie A 1 MN
 EN FONCTION DES 6 DOSES DE KCl APPORTEES SUR CHAQUE SOL

N°	P (t = 1 mn) µeq/100 g	r1/R %	n	E (1) calculé µeq/100 g	E (10) calculé µeq/100 g	Ca ie calculé t = 1 mn µeq/100 g	Ca ie calculé t = 10 mn µeq/100 g	RAS t = 1 mn 10^{-2} ipm mg^{-1} Ca
1	2,85	8,0	0,279	35,5	67,5	32,6	64,6	14,04
2	7,0	11,1	0,219	63,0	104,5	54,0	97,5	7,93
3	(13,3)	16,2	0,215	(82,5)	(135,0)	(69,2)	(128)	6,06
LA ME 4	17,1	27,8	0,144	61,7	86,0	44,9	58,9	8,10
5	52,0	40,7	0,073	128,0	151,0	76,0	99,0	3,91
6	134,0	61,3	0,046	218,0	242,5	84,0	108,5	2,29
1	-*	-*	-	-	-	-	-	-
AEK 2	7,5	(2,75)	0,404	272,5	691,5	265,0	684	1,83
3	15,9	6,1	0,324	260,0	548,0	244,0	532	1,92
LOBA 4	46,8	12,8	0,280	366,0	697,0	319,0	650	1,37
5	163,0	26,6	0,191	613,0	952,0	450,0	789	0,81
6	310,0	38,6	0,137	802,0	1100,0	492,0	790	0,62

* non mesurable

C - ANALYSES COMPLEMENTAIRES1°) Cinétique de dilution isotopique du Calcium

Parallèlement aux expériences effectuées en présence de ^{42}K , nous avons mené de la même manière, une expérience visant à connaître la répartition du Calcium dans les systèmes sol-solution, en présence de fortes doses de KCl. Pour cela, nous avons utilisé du ^{45}Ca sous forme CaCl_2 contenant très peu d'entraîneur : 0.022 me/100 g ou 4.5 ppm.

Les résultats analytiques obtenus pour chaque échantillon ont été placés dans l'Annexe N° 15. Les principaux résultats sont reportés dans le Tableau N° 28. Avec le faible apport de KCl, les dosages de Ca en solution se situent à la limite de détection, tant pour ceux de la radioactivité restant en solution, que ceux de Ca en solution.

A partir de cette expérience, il apparaît que :

a) les cycles de dessiccation-humectation n'ont pas d'influence notable sur les teneurs de calcium en solution ; on observe seulement dans ce cas que les valeurs des répétitions sont moins dispersées ;

b) les quantités de Ca en solution (p) augmentent avec les apports de KCl, mais pour le sol d'AEK LOBA, elles sont très faibles au début (≈ 0 ppm) et deviennent rapidement 2 à 3 fois plus élevées que celles du sol de LA ME ;

c) le rapport $r_{t/R}$ du calcium en solution sur le pool de calcium isotopiquement diluable donné après 1 mn d'échange $r_{1/R}$, croît avec les apports de KCl - figure N° 36 - ce qui traduit le passage de Ca sous forme soluble par échange avec le potassium apporté. Ce pourcentage reste beaucoup plus faible sur le sol d'AEK LOBA que sur celui de LA ME, en liaison avec des teneurs de Ca échangeables plus élevées. Les 2 paramètres $r_{1/R}$ et p nous permettent de déterminer le calcium isotopiquement diluable à $t = 1$ mn : $E(1)$;

d) ce calcium isotopiquement diluable croît avec les doses de KCl appliquées pour les 2 sols, ce fait sera discuté avec les valeurs de Calcium restant échangeable. A ce stade, le sol de LA ME paraît beaucoup plus démuné que le sol d'AEK LOBA, dont les teneurs en Calcium isotopiquement diluables sont de 4 à 5 fois plus élevées ;

e) les valeurs de n sont beaucoup plus élevées pour le calcium que pour le potassium : le calcium isotopiquement diluable augmente très significativement avec le temps, comme le montrent les valeurs de $E(1)$ et $E(10)$ - Tableau N° 28 - Le calcium se dilue isotopiquement plus lentement que le potassium.

$$r1/R = \frac{\text{Ca}^{2+} \text{ en solution}}{\text{Ca}^{2+} \text{ isotopiquement diluable}} \text{ en } \%$$

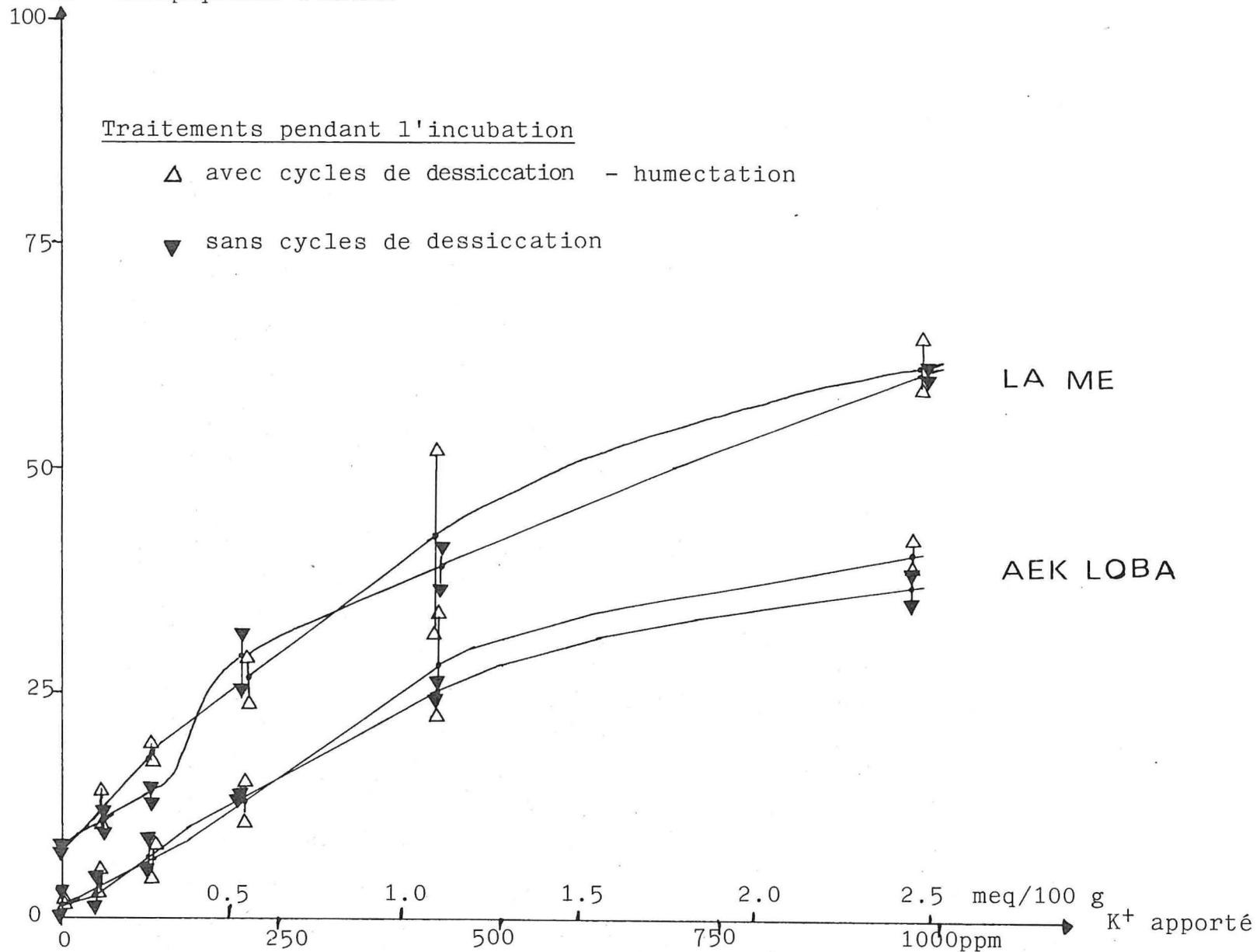


Fig. N° 36 : Evolution comparée du ⁴⁵Ca restant en solution par rapport au calcium isotopiquement diluable, après 1 mn d'échange (r1/R) et en fonction des apports de KCl et des 2 traitements pendant l'incubation

f) la pente de dilution isotopique (n) du calcium décroît lorsque la quantité de calcium en solution (p) augmente, c'est-à-dire lorsque la dose d'apport de KCl augmente aussi. Donc le calcium qui reste isotopiquement échangeable après l'apport de KCl paraît d'autant moins facilement échangeable que sa teneur diminue. Ceci reflète l'existence de formes moins facilement échangeables du calcium, soit parce que les liaisons avec l'argile sont plus fortes (calcium plus proche des sites négatifs des argiles et de la M.O dans la couche de Stern ou en bordure de la couche de GOUY et CHAPMAN), soit parce que le calcium appartient au réseau plus ou moins dégradé de minéraux calciques. La plus forte teneur en calcium isotopiquement diluable du sol de Sumatra, résulte effectivement des 2 facteurs : teneurs en matières organiques plus élevées et présence de minéraux calciques dans la fraction des sables fins ;

g) l'évolution de $E(t)$ en fonction du temps (figure N° 37) donne des courbes pour le sol d'AEK LOBA, qui convergent vers des valeurs de $E(t)$ calculées comprises entre 1 400 et 1 830 $\mu\text{e}/100\text{ g}$, lorsque le temps de contact sol-solution dépasse 1 heure. Pour le sol de LA ME, les courbes indiquent que la teneur maximale de $E(t)$ se situe entre 300 et 350 $\mu\text{e}/100\text{ g}$, ce qui correspond exactement aux teneurs en Ca échangeable dans le sol témoin.

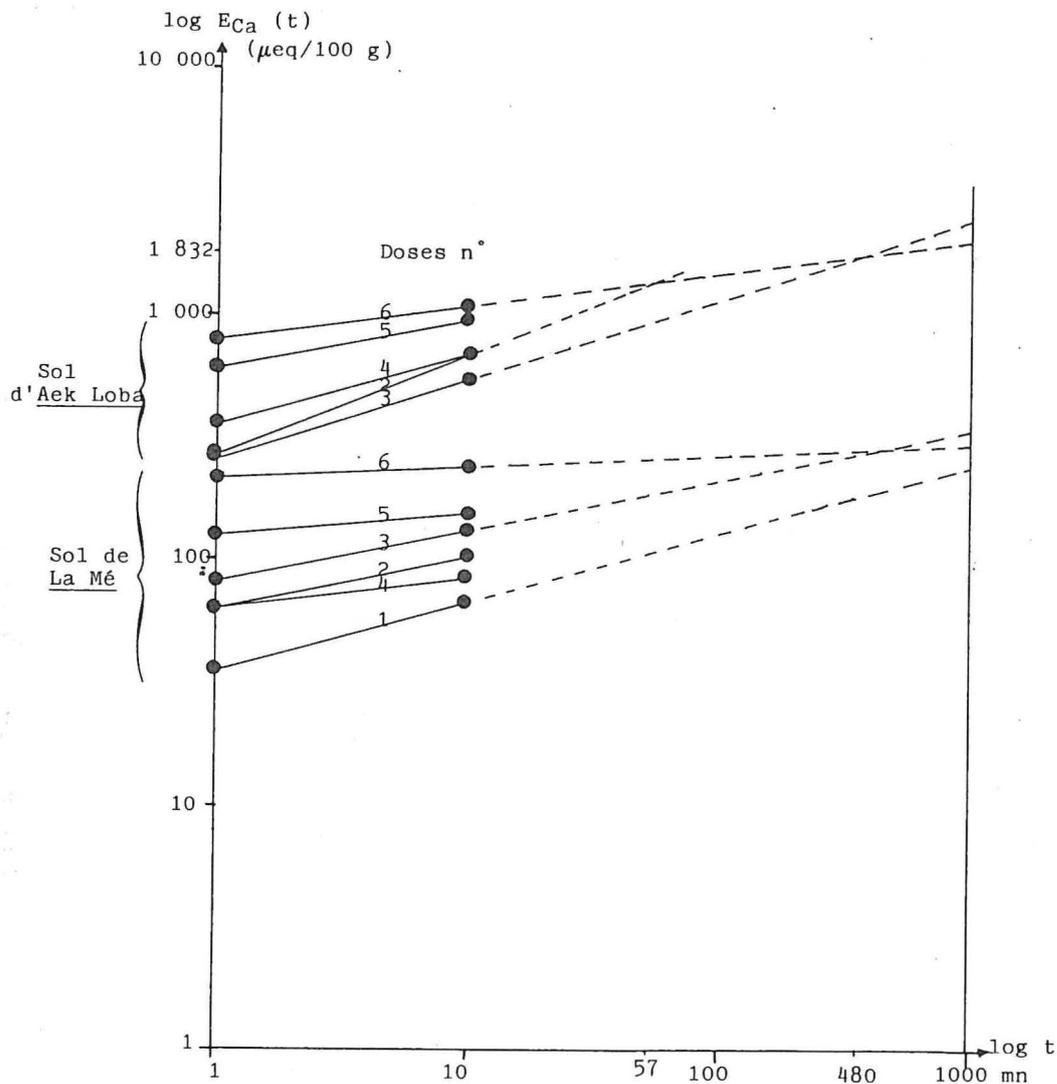


Fig. N° 37 : Evolution du Calcium isotopiquement diluable en fonction du temps et des doses du KCl appliquée (1 à 6), sur les 2 sols.

Donc, sur le sol d'AEK LOBA, la valeur moyenne de Ca échangeable mesurée par la méthode de dilution isotopique, rejoint celle mesurée à la fin de la première expérience en colonne dans les colonnes Témoins : 1.44 me Ca/100 g (2ème partie - Chapitre I - Paragraphe C - Tableau N° 14). Cette valeur est supérieure aux premières mesures faites sur le sol initial (1ère partie - Chapitre III - Tableau N° 3), où Ca échangeable varie entre 0.7 et 1.1 me/100 g. En fait, on remarque que toutes les expériences sur ce sol qui ont duré plusieurs semaines (4 à 8 semaines pour les colonnes et 8 semaines d'incubation pour la dilution isotopique), ont des teneurs en Ca échangeables plus fortes que les mesures effectuées en utilisant directement le sol d'AEK LOBA sec. Ce résultat montre que l'analyse chimique classique d'un sol peut être perturbée par le dessèchement préalable à l'air, pendant une période variable. Ce phénomène est notamment signalé par QUEMENER 1971 sur des sols français. Sur le sol d'AEK LOBA, il faut certainement retenir la teneur de Ca échangeable, mesurée par la technique assez précise de dilution isotopique ; donc Ca échangeable est compris entre 1.4 et 1.8 me/100 g.

A partir de ces résultats, le rapport entre le potassium et le calcium tous deux isotopiquement diluables, sur les 2 sols témoins (ou échantillons sans apport de KCl), est le suivant :

	Eléments isotopiquement diluables (me/100 g)		Rapport K/Ca en %
	K	Ca	
LA ME	63	300	21.0
AEK LOBA	124	1 400	8.9

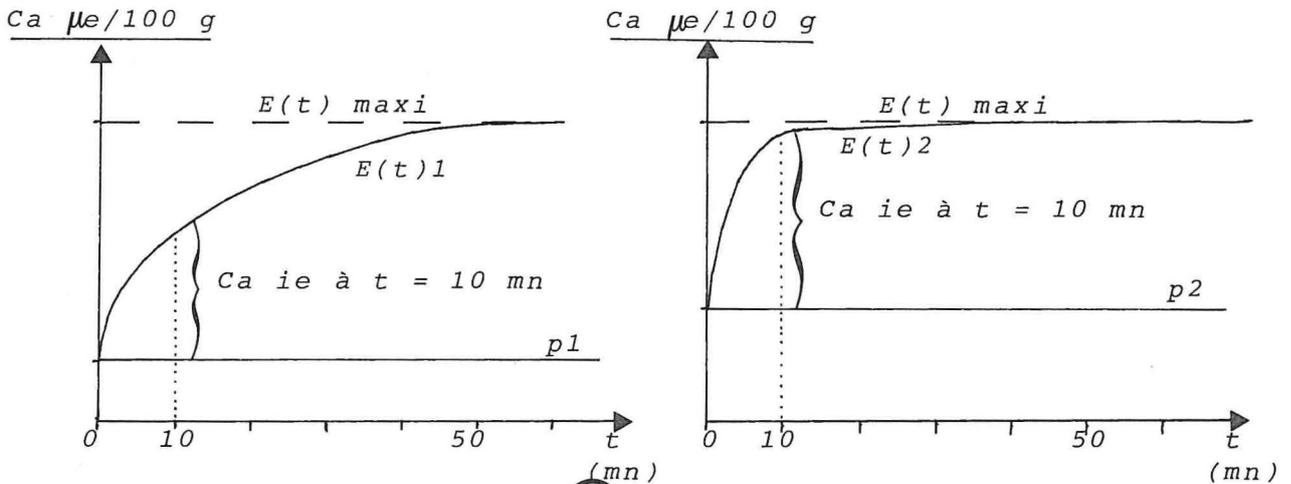
h) Calcium restant isotopiquement échangeable (Ca-*ie*)
Tableau N° 28

Il est obtenu par différence entre le calcium isotopiquement diluable (à $t = 1$ ou 10 mn) et la teneur de Ca en solution (p). On observe (tableau N° 28) que le Ca-*ie* augmente avec les doses de KCl, pour les 2 sols et surtout celui de Sumatra, alors que en principe, les échanges K-Ca croissants avec les doses de KCl apportées devraient aboutir à une diminution du Ca-*ie*.

- En fait, les valeurs de Ca-ie données au Tableau N° 28 sont celles obtenues pour $t = 1$ mn et $t = 10$ mn. On constate que ces valeurs augmentent beaucoup plus avec les doses de KCl à $t = 1$ mn comparées à celles obtenues à $t = 10$ mn. L'augmentation de Ca-ie en fonction des doses de KCl résulte de l'action du facteur suivant :

- le calcium isotopiquement diluable ($E(t)$) augmente au cours du temps, puisque n est différent de zéro et cela d'autant plus que l'apport de KCl est faible. C'est-à-dire que pour t assez grand, quel que soit l'apport de KCl, $E(t)$ devient constant, mais cette valeur est atteinte rapidement lorsque l'apport de KCl est élevé et elle est atteinte lentement dans le cas contraire. Voir schéma N° 6.

Schéma N° 6 : Comparaison des évolutions de $E(t)$, p et Ca ie pour 2 doses de KCl en solution : $C_1 < C_2$ (dans ce cas $n_1 > n_2$)



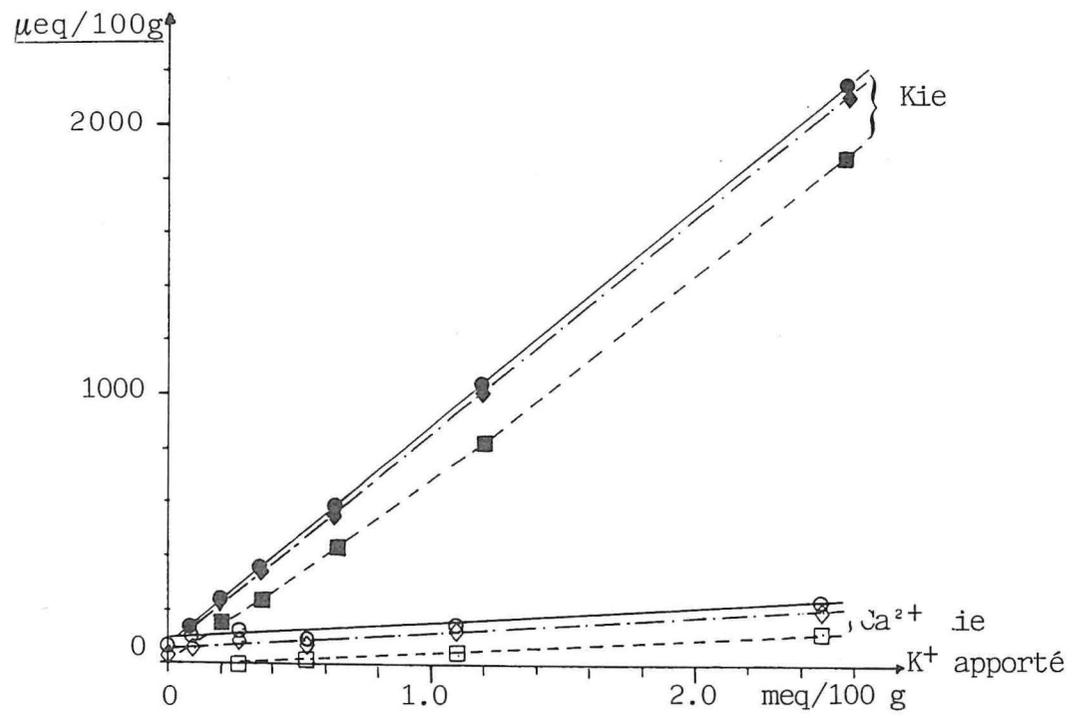
1) Apport de KCl très faible: C1

2) Apport de KCl à forte concentration: C2

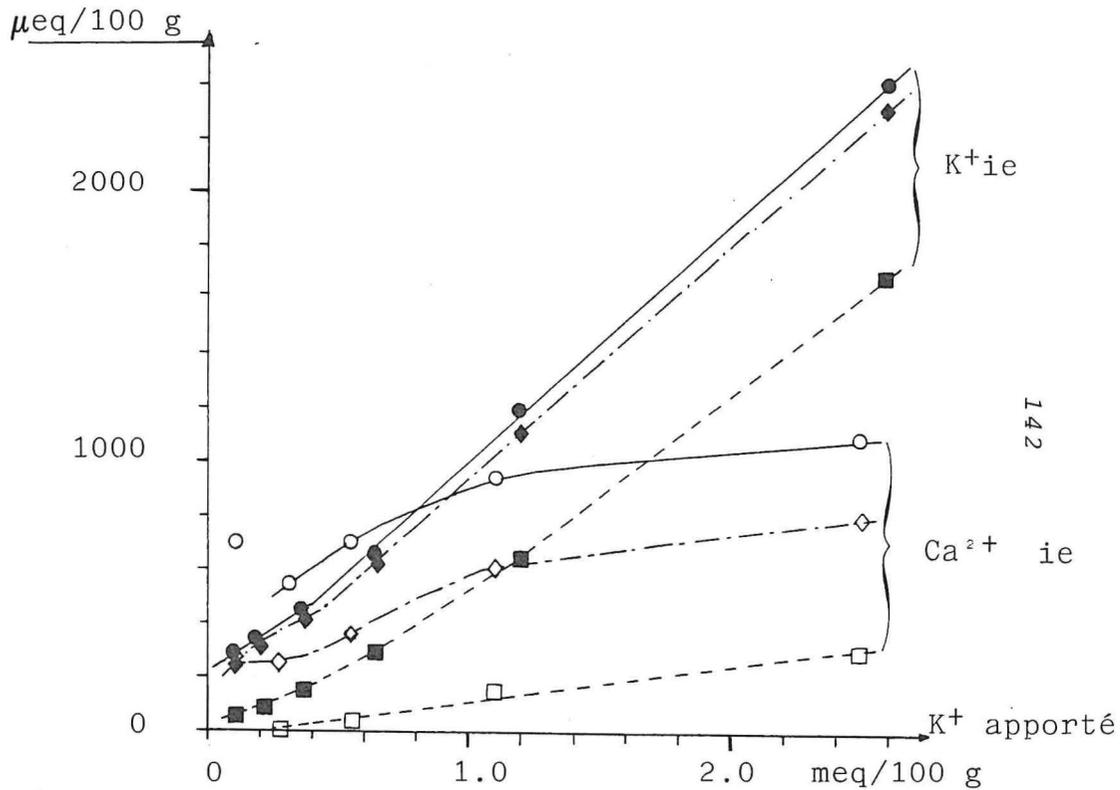
avec $E(t)$ = teneur en calcium isotopiquement diluable = $p + Ca_{ie}$
 p = teneur en calcium dans la solution
 Ca_{ie} = teneur en calcium resté isotopiquement échangeable

Le résultat des vitesses de dilution différentes de Ca, en fonction de la qualité du calcium échangeable sur le sol (ou des apports de KCl), est une apparente contradiction au niveau des valeurs de Ca restant isotopiquement échangeable, pour un temps assez court, inférieur à 10 mn.

$E_K(10)$	—●—	potassium isotopiquement diluable pour $t = 10$ mn	$K^+ ie$ = K^+ isotopiquement échangeable $Ca^{2+} ie$ = Ca^{2+} resté isotopiquement échangeable
$E_K(1)$	-◆-	" " " " = 1 mn	
P_K	--■--	potassium en solution	
$E_{Ca}(10)$	—○—	calcium isotopiquement diluable pour $t = 10$ mn	
$E_{Ca}(1)$	-◇-	" " " " = 1 mn	
P_{Ca}	--□--	calcium en solution	



a) LA ME



b) AEK LOBA

Fig. N° 38 : Résultats comparatifs des essais de cinétique de dilution isotopique de K et Ca sur les 2 sols.

i) En résumé, nous avons reporté sur les figures 38 a et b les principaux résultats des cinétiques de dilution isotopique. Les 2 analyses s'avèrent utiles et nous ont montré que le potassium isotopiquement diluable est pratiquement indépendant du temps de contact sol-solution, ce qui n'est pas le cas du calcium qui augmente fortement avec t, principalement pour le sol de Sumatra. Pour un apport de KCl donné, les échanges K-Ca sont plus intenses avec le sol d'AEK LOBA, mais il subsiste toujours une proportion élevée de calcium sur le sol, peut être plus difficilement échangeable. Il y a donc sur ce sol moins de potassium et plus de calcium en solution, que sur le sol de LA ME ; il y a aussi plus de K isotopiquement échangeable et beaucoup plus de calcium resté isotopiquement échangeable.

La pente n de la cinétique de dilution isotopique du calcium, est supérieure à celle du potassium. Elle indique pour Ca l'existence d'ions de moindre échangeabilité.

2°) Analyse du potassium en solution échangeable sans isotope

Immédiatement après l'expérience de dilution isotopique faite à Cadarache, les mêmes échantillons ont été utilisés au GERDAT, pour doser dans les mêmes conditions expérimentales les éléments en solution K - Ca - Mg - NH₄ - Al - H et les éléments échangeables : K - Ca - Mg - Al, par le chlorure de cobaltihexammine et NH₄ par KCl 0.5 N. Ces mesures doivent nous permettre d'établir les bilans des échanges et de comparer les résultats entre une analyse de sol et solution classique avec une analyse isotopique. Tous les résultats sont regroupés dans l'annexe N° 16 et nous ne reportons sur le Tableau N° 29 que les données synthétiques;

a) Le potassium en solution et le potassium retenu

En l'absence d'entraîneur, pour les 2 sols, la teneur de K en solution est notablement plus faible pour les 4 premières doses.

Le K retenu calculé par différence entre K apporté et K dosé restant en solution (figure N° 39), montre une légère augmentation (+ 5 %) par l'alternance de cycles d'humectation-dessiccation, lorsque K apporté dépasse 0.50 me/100 g. Les courbes ont la même allure que celles obtenues au paragraphe A (Chapitre II - 2ème partie), sans incubation préalable, mais les valeurs sont différentes. Par exemple, pour un apport de 1 me/100 g, on a obtenu les résultats suivants :

	K retenu me/100 g	
	LA ME	AEK LOBA
Sans incubation (\$A)	0.09 ± 0.01	0.38 ± 0.01
Après incubation (\$B)	0.30 ± 0.02	0.55 ± 0.01

Tableau N° 29

RESULTATS MOYENS DES CATIONS EN SOLUTION ET ECHANGEABLES
 (EXTRACTION AU COBALTIHEXAMMINE)
 EN FONCTION DES APPORTS DE KCl SUR LES 2 SOLS

Doses :		Eléments en solution µeq/100 g						Eléments échangeables meq/100 g						Somme				
N°	pH	K	Ca	Mg	Al	NH ₄	K	Ca	Mg	Al	NH ₄	(100 %)						
:	:	:	:	:	:	:	: %	: %	: %	: %	: %	:						
LAME:	1	4,6	10	20	6	18,6	95	0,04	4	0,34	37	0,11	12	0,30	33	0,13	14	0,92
	2	4,4	80	23	11	14,5	127	0,08	9	0,32	35	0,10	11	0,30	33	0,12	13	0,92
	3	4,3	167	46	21	13,0	137	0,11	12	0,31	33	0,09	10	0,32	34	0,11	12	0,94
	4	4,2	334	69	32	16,3	179	0,13	16	0,26	32	0,07	9	0,27	34	0,07	9	0,80
	5	4,2	769	133	54	12,4	181	0,21	24	0,21	24	0,06	7	0,32	37	0,06	7	0,86
	6	4,1	1814	193	70	9,0	196	0,27	29	0,17	18	0,05	5	0,39	42	0,05	5	0,93
AEK:	1	5,1	10	0	1	0	100	0,07	5	0,92	60	0,15	10	0,01	1	0,38	25	1,53
	2	4,9	43	0	4	0	120	0,14	9	0,86	57	0,14	9	0,01	1	0,37	24	1,52
	3	4,8	99	19	9	0	159	0,18	12	0,86	56	0,14	9	0,01	1	0,35	23	1,54
LOBA:	4	4,9	206	65	18	0	218	0,16	12	0,73	56	0,12	9	0	0	0,29	22	1,30
	5	4,9	494	142	35	0	275	0,39	26	0,72	49	0,11	7	0	0	0,26	18	1,48
	6	5,0	1416	268	54	0	354	0,39	30	0,62	47	0,10	7	0	0	0,20	15	1,31

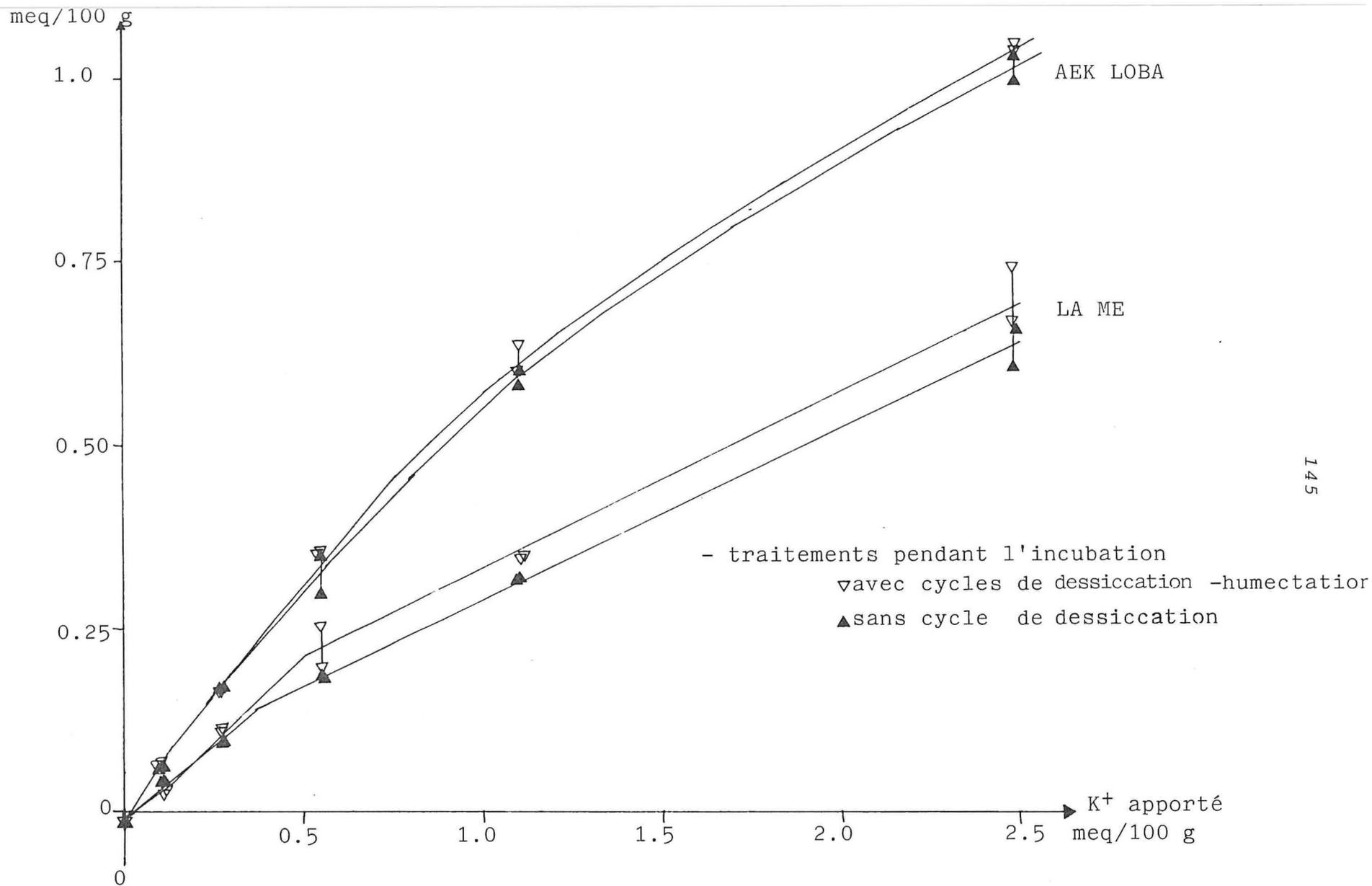
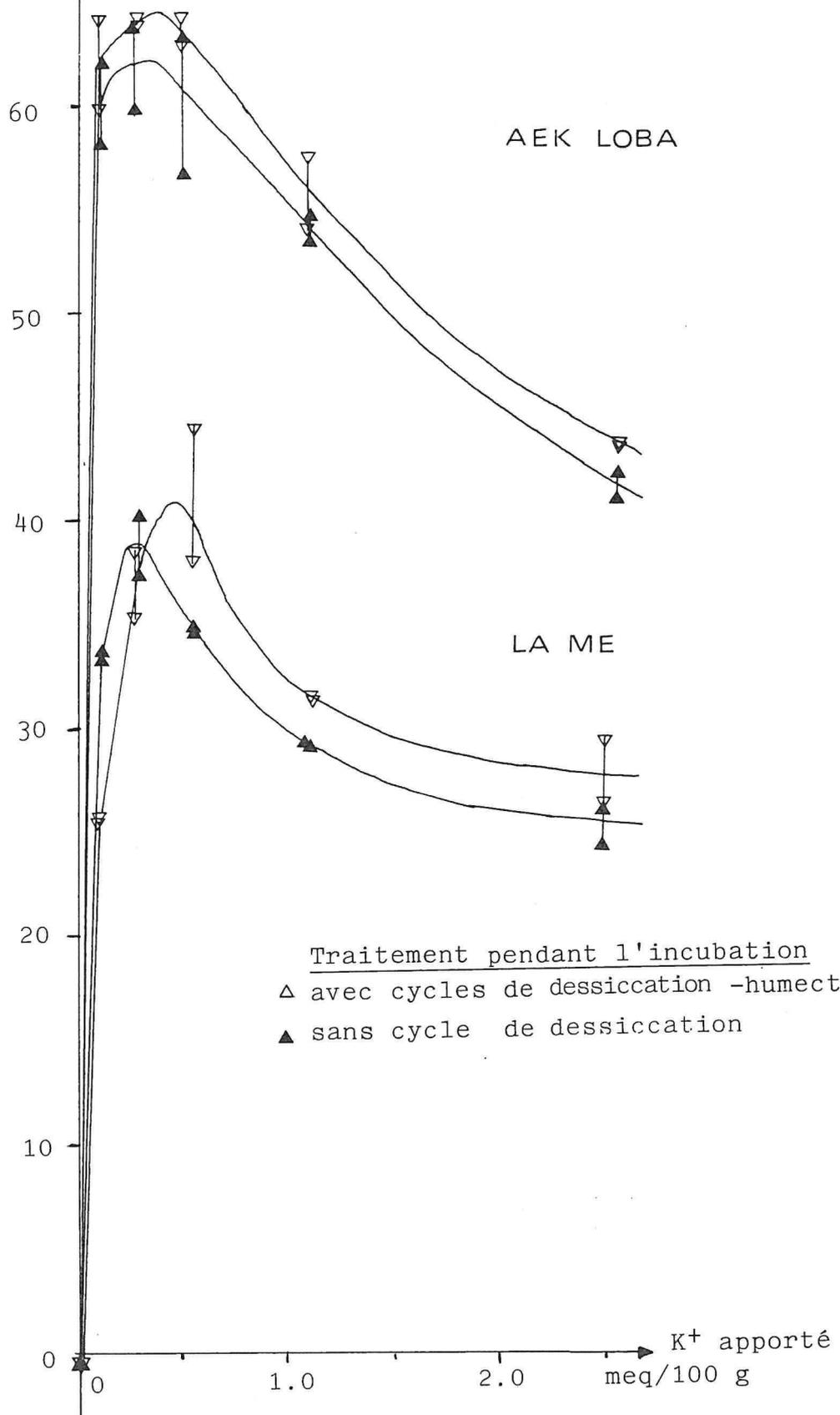


Fig. N° 39 : Comparaison du potassium retenu sur les 2 sols en fonction des traitements pendant l'incubation (rapport sol/solution:1/10)

taux de rétention

%
70

146



Traitement pendant l'incubation

△ avec cycles de dessiccation -humectation

▲ sans cycle de dessiccation

Fig. N° 40 : Comparaison des taux de rétention des sols en fonction des traitements pendant la période d'incubation.

Ces résultats peuvent s'expliquer par les différences méthodologiques entre les expériences : dans le premier cas il n'y a pas de période d'incubation et l'expérience utilise un rapport sol/solution de 1/10. Dans le second cas, il y a une période de 8 semaines d'incubation à 25°C qui se déroule avec un rapport Sol/Solution de 3/1. De ce fait, pour une même quantité de K apporté pour 100 g de sol, la concentration de la solution est 30 fois plus élevée dans le second cas.

On observe sur la figure N° 39, pour le sol de LA ME, qu'avec les apports de KCl supérieurs à 0.5 me/100 g, la rétention de K croît proportionnellement avec le K apporté (pente = 0.23).

Les courbes des taux de rétention en fonction des doses d'apport pour les 2 sols (figure N° 40) ont la même allure que celles obtenues au paragraphe A de ce chapitre (sur la figure N° 27). Mais dans ce cas, pour les mêmes apports, les valeurs sont plus élevées. L'influence des cycles de dessiccation se manifeste par une augmentation pas toujours significative des taux de rétention. Les valeurs maximales des taux de rétention pour chaque sol sont les suivantes :

		Sans cycles de dessiccation	Avec cycles de dessiccation
LA ME	Taux de rétention (%) K apporté (me/100 g)	39 ± 1 0.28 ± 0.01	41 ± 3 0.45 ± 0.05
AEK LOBA	Taux de rétention (%) K apporté (me/100 g)	65 ± 6 0.35 ± 0.05	71 ± 1 0.40 ± 0.05

Il semble que la période d'incubation et la rapport sol/solution modifient les taux maximum de rétention ; si on compare ces valeurs à celles obtenues au paragraphe A, on observe une augmentation de 175 % du taux de rétention maximum pour LA ME et de 25 % pour AEK LOBA.

b) Dosage du potassium échangeable (Annexe N° 16)

Le potassium échangeable est obtenu par différence entre le potassium dosé par l'ion cobaltihexammine et le potassium soluble dosé au paragraphe précédant (a). De même, on calcule le potassium retenu non échangeable par différence entre le K apporté et le K "échangeable + soluble". La figure N° 41 regroupe les résultats du K échangeable et non échangeable ainsi dosé.

L'influence des cycles de dessiccation-humectation n'est pas significative sur les résultats.

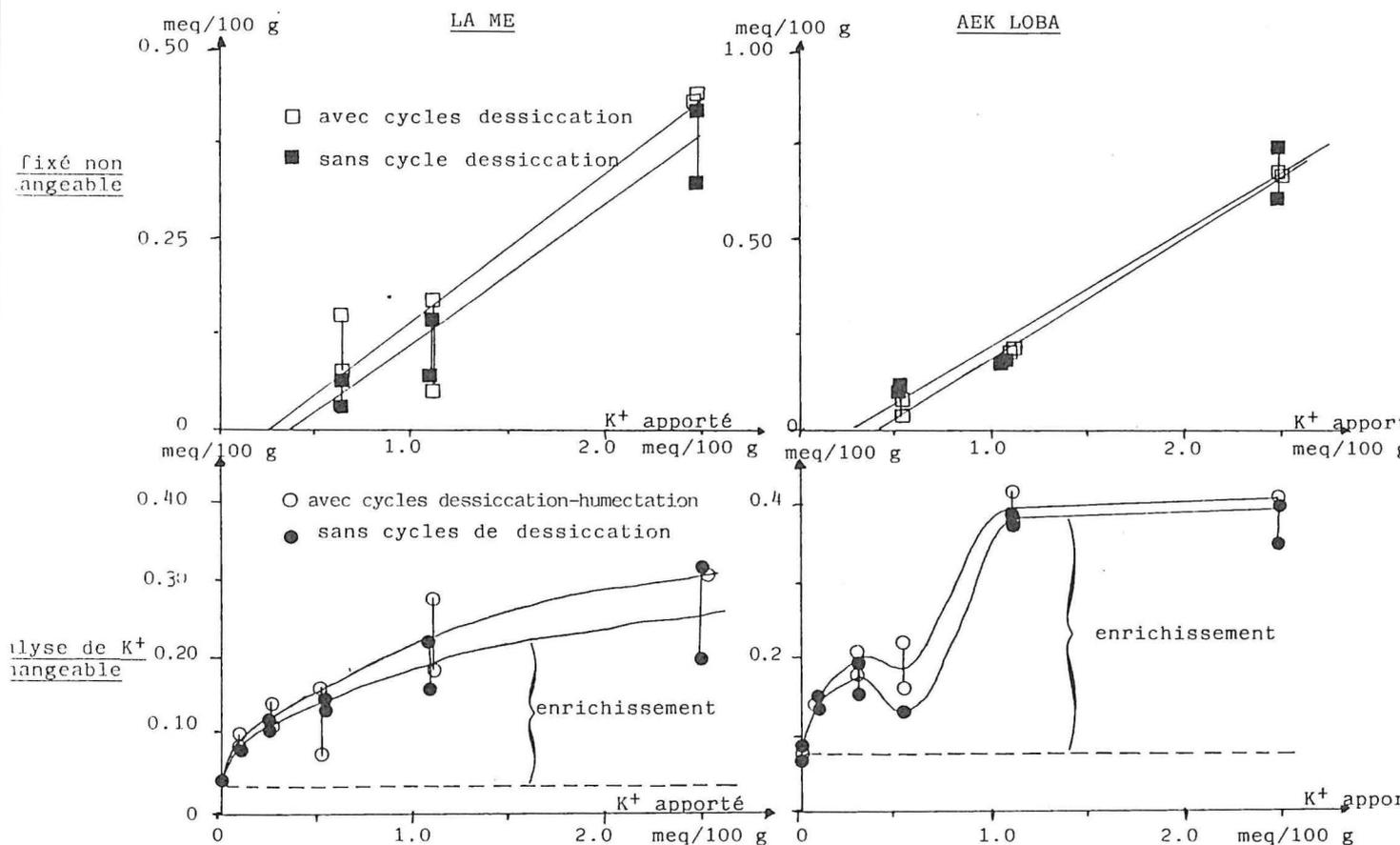


Fig. N° 41 : Pour les 2 sols soumis aux 2 traitements pendant l'incubation, comparaison de K^+ échangeable dosé par l'ion cobaltihexammine et calcul du K^+ fixé non échangeable en fonction des apports de K^+ .

* En ce qui concerne le sol de LA ME : le potassium échangeable part de 0.035 me/100 g pour les échantillons témoins, jusqu'à 0.20 - 0.30 me/100 g avec l'apport de 2.5 me K/100 g. ces valeurs recourent celles obtenues différemment avec l'emploi du ^{42}K ainsi que le montre la figure N° 42. Il semble que l'apport d'entraîneur n'a pas eu de répercussion sur les teneurs en K échangeable sur ce sol.

Le potassium retenu non échangeable croît de façon linéaire en fonction des apports de KCl, lorsqu'ils sont supérieurs à 0.3 me/100 g exactement comme pour l'expérience au ^{42}K , cependant cette forme de rétention reste toujours à préciser.

* En ce qui concerne le sol d'AEK LOBA : le potassium échangeable dosé par le cobaltihexammine croît de la valeur 0.07 me/100 g sur les échantillons témoins à la valeur 0.40 me K/100 g avec un apport de 2.5 me K/100 g - Figure N° 41 - Mais ces courbes de K échangeable marquant 2 phases, l'une située vers 0.185 me/100 g et l'autre, vers 0.39 me/100 g, qui correspondent à des enrichissements respectifs de 0.115 et 0.32 me/100 g.

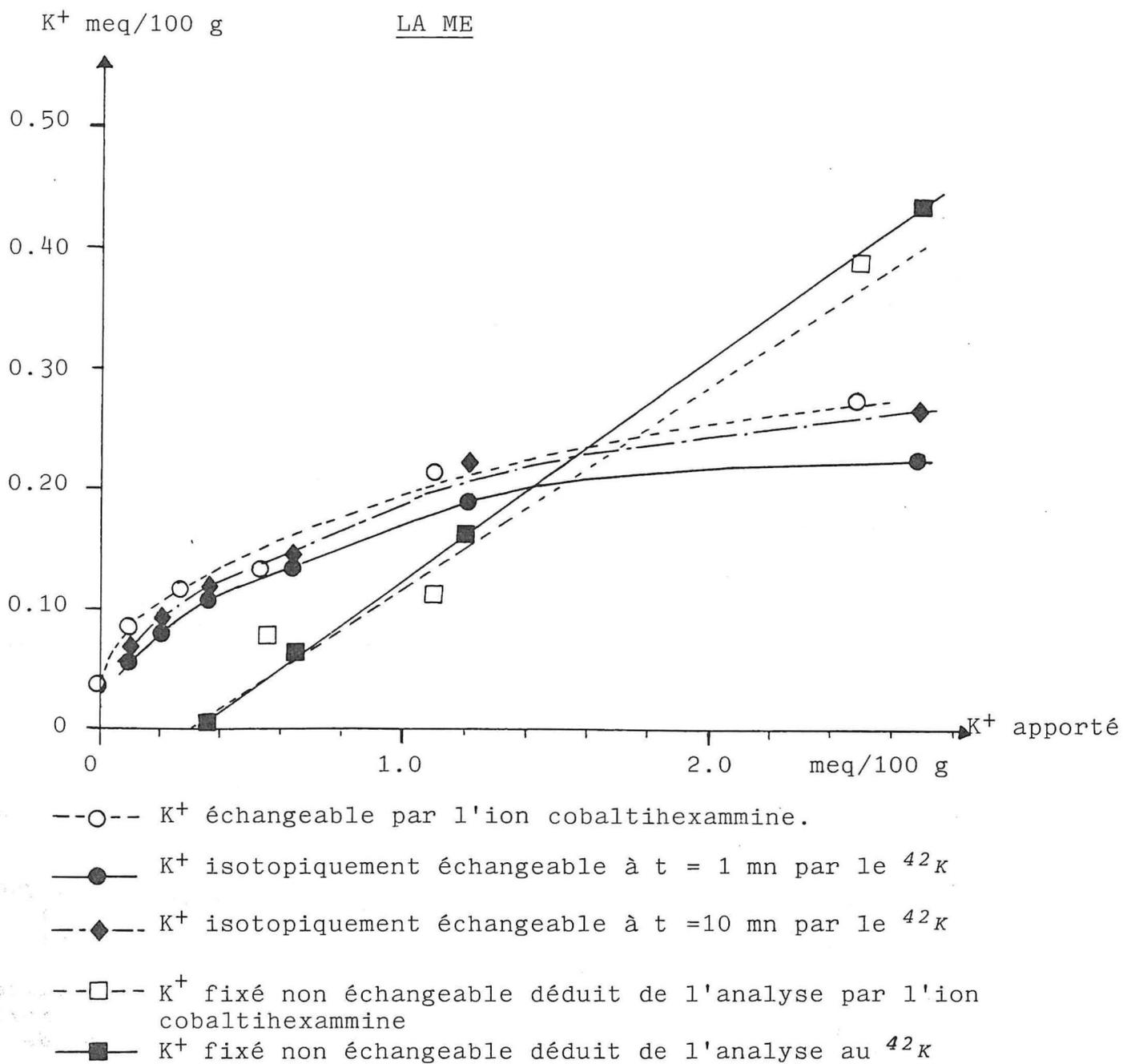


Fig. N° 42 : Pour le sol de La Mé, comparaison des résultats de K^+ retenu échangeable et non échangeable avec les 2 méthodes d'analyses : le ^{42}K et l'analyse de sol par l'ion cobalthexammine.

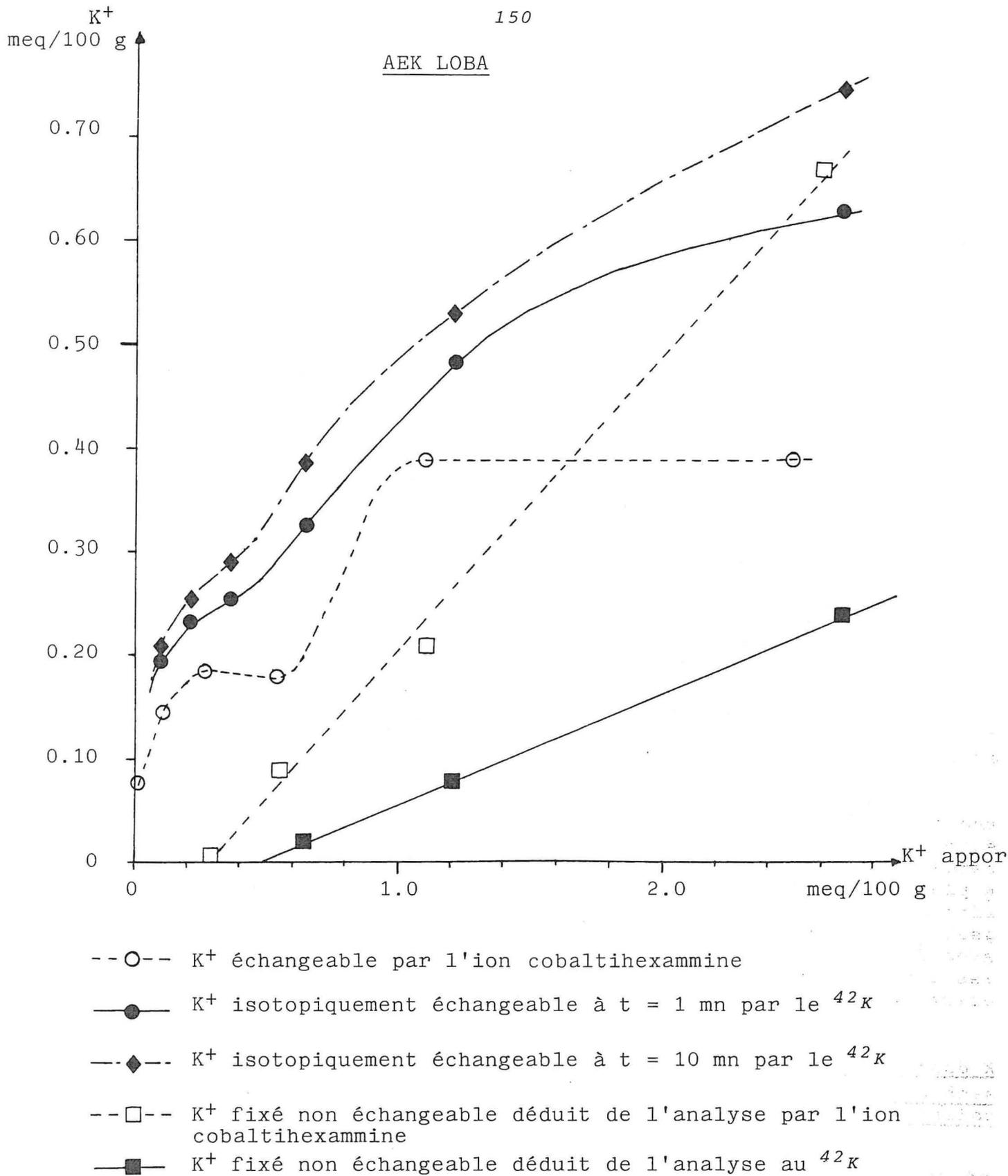


Fig. N° 43 : Pour le sol d'Aek Loba, comparaison des résultats de retenu échangeable et non échangeable avec les 2 méth d'analyses : le ⁴²K et l'analyse de sol par l'ion cobaltihexammine.

Par contre, le potassium fixé non échangeable augmente de façon linéaire (pente de 29 à 32 %) en-dessus du seuil d'apport de 0.30 me/100 g.

Ces résultats diffèrent entièrement de ceux obtenus avec l'isotope ^{42}K dont la figure N° 43 permet la comparaison. Toutefois pour ces courbes moyennes de 4 répétitions, on observe la même tendance avec les résultats de l'analyse au ^{42}K . Si on prend comme référence les teneurs en K obtenues lors de la dilution isotopique, il apparaît que l'ion cobaltihexammine sousstime sur ce sol, la teneur en K échangeable et de ce fait, entraîne une surestimation du K fixé non échangeable. Les courbes de K isotopiquement échangeable ont d'autant moins tendance à marquer les phases que (t) le temps de contact sol-solution augmente.

La différence existant entre les 2 méthodes d'analyse de K échangeable (et par conséquent pour le K fixé non échangeable) peut provenir, d'après JM ROUSSEAU et Al 1976, de sites d'échanges non accessibles aux ions échangeurs, à cause de leur rayon ionique trop différent. Ceci semble être le cas entre K et l'ion cobaltihexammine,

- Rayon ionique de K^+ = 1.33 Å (GOLDSCHMIDT)
- Longueur de l'ion $\text{CO}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ = 7.0 Å (ROUSSEAU et Al)

Cette raison, conjointe aux plus fortes valeurs de K échangeable mesurées par l'isotope ^{42}K , permet de supposer l'existence de sites d'adsorption ou d'échange, dont l'accessibilité est restreinte et peut devenir un facteur limitant aux échanges.

L'hypothèse de site d'échange capable de développer des énergies de liaisons plus élevées vis à vis de K échangeable, doit aussi être retenue, puisque les courbes de dilution isotopique de K ont tendance à marquer les mêmes phases. Effectivement, la dilution d'ions K plus fortement retenus doit être plus lente, ce qui entraîne l'apparition des mêmes phases sur les courbes d'enrichissement en K échangeable par les analyses au ^{42}K et avec l'ion cobaltihexammine. Toutefois avec le temps, la dilution isotopique de ces ions K est possible et les 2 phases observées ont tendance à disparaître sur les courbes de dilution isotopique.

Il y a donc sur ce sol d'AEK LOBA, des sites d'échanges pour K dont l'accès est fonction de la taille de l'ion hydraté, mais il semble aussi que pour ces sites, les énergies de liaison K-arigle soient supérieures.

Par contre, pour le sol de LA ME, il y a une grande homogénéité des sites d'échange.

En utilisant les techniques d'extraction de K échangeable par l'acétate d'ammonium et par le chlorure de cobaltihexammine, ni REMY et ORSINI en 1976 sur des sols tempérés, ni OLIVER en 1984 sur des sols ferrugineux tropicaux, observent des différences significatives entre les mesures. Par contre, FALLAVIER, BABRE et BREYSSE (à paraître) obtiennent par les 2 méthodes précédemment citées pour le potassium échangeable des variations supérieures ou égales à 40 % sur des andosols et des sols à minéralogie semblable à celle du sol d'AEK LOBA. Gibbsite + Goethite + Kaolinite. Il semble que ce problème soit lié à la minéralogie du sol.

L'étude de K sur le sol d'AEK LOBA, met bien en évidence les difficultés d'appréciations des bases échangeables, pour certains sols avec les méthodes d'analyses classiques. Des méthodes plus complètes isotopiques par exemple, permettent parfois d'aller chercher plus loin les explications.

3°) Analyses des autres cations en solution et échangeables

Ces analyses sont effectuées comme cela est indiqué au paragraphe précédent 2°) et donc sur les mêmes échantillons incubés pendant 8 semaines à 25°C avec des doses croissantes de KCl.

Tous les résultats individuels des échantillons sont regroupés sur les Annexes N° 16 et N° 17 et sur le Tableau N° 29 on a reporté les moyennes pour chaque élément.

a) Le pH des solutions

- Pour le sol de LA ME, avec les apports de K compris entre 0 et 2.5 me/100 g, le pH chute des valeurs 4.5 à 4.7 aux valeurs 4.2 à 4.1.

- Pour le sol d'AEK LOBA, avec les mêmes apports croissants de potassium, le pH varie comme suit :

* Doses de K me/100 g	: 0	→	0.27	→	1.1	→	2
* pH			5.0 ± 0.1		4.8 ± 0.1		5.0 ± 0.1

Donc pour les fortes doses de KCl, le pH de la solution retrouve la valeur de l'échantillon témoin.

- L'alternance de cycles de dessiccation-humectation est sa influence sur la valeur du pH des solutions pour les 2 sols.

b) L'aluminium pour le sol de LA ME

La teneur en Al^{3+} soluble varie de 10.0 à 21.0 $\mu eq/100 g$ sans liaison très nette ni avec l'apport de KCl, ni avec le pH. L'évolution des moyennes de chaque dose a tendance à baisser avec les apports de K. Les résultats de Al^{3+} échangeable extrait par l'ion cobaltihexamamine sont groupés entre 0.27 et 0.44 me/100 g et les moyennes pour chaque dose semblent indiquer un enrichissement en Al^{3+} échangeable, supérieur à ce qui disparaît de la solution. La proportion d'Aluminium échangeable, augmente avec les apports de KCl. Il est possible que les protons issus de l'échange $K \rightleftharpoons H$ aient permis la solubilisation d'hydroxyde d'aluminium (AMEDEE et PEECH 1976), Aluminium qui peut alors entrer en compétition avec K sur certains sites d'échanges - voir schéma N° 7 - S. SIVASUBRAMANIAN et O. TALIBUDEEN 1972, KEITH et Al 1983 et PLEYSIER et Al 1979 ont démontré la très forte capacité d'adsorption de Al sur la kaolinite.

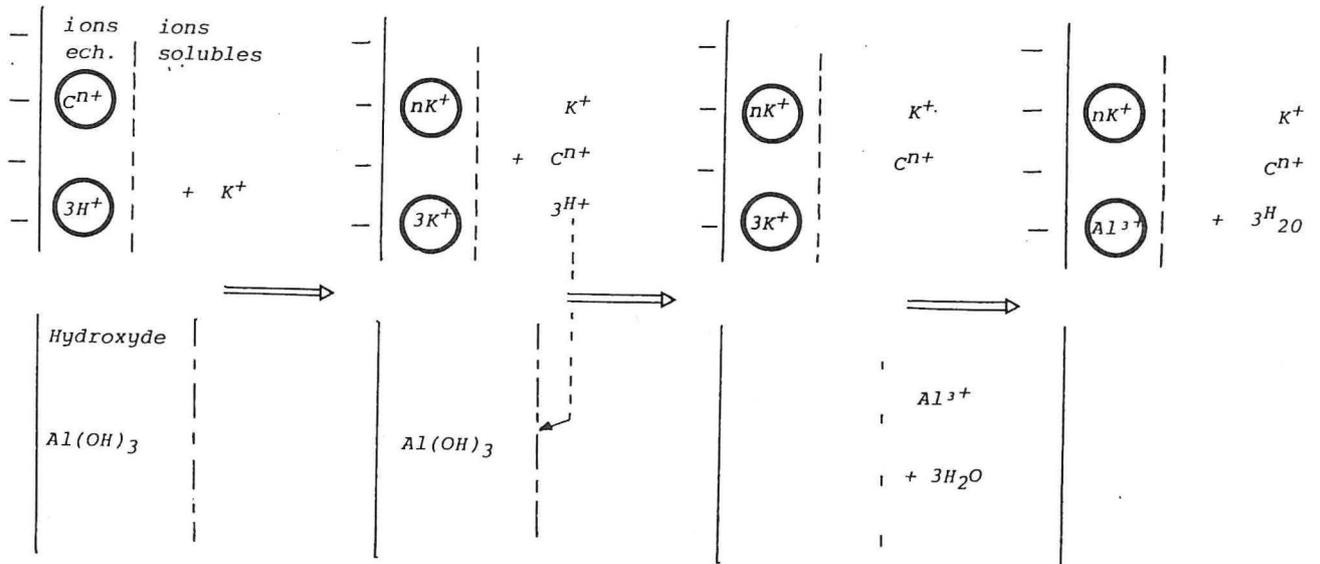


Schéma N° 7 : Effet tampon de l'hydroxyde de Al sur l'abaissement de pH consécutif à l'apport de KCl, et compétition K-Al sur les sites d'échange .

c) Evolution des teneurs en Ca, Mg et NH4

Pour les 2 sols, les cycles de dessiccation-humectation n'ont pas d'influence significative sur les teneurs en Ca et Mg en solution. Par contre, avec les apports de KCl, ces teneurs en solution augmentent régulièrement (figure N° 44) et de ce fait, les teneurs en Ca et Mg échangeables diminuent (Tableau N° 29). Pour les 2 sols, il y a une très bonne corrélation entre l'augmentation des teneurs en Ca et Mg en solution et les baisses des teneurs en Ca et Mg échangeables (Tableau N° 29).

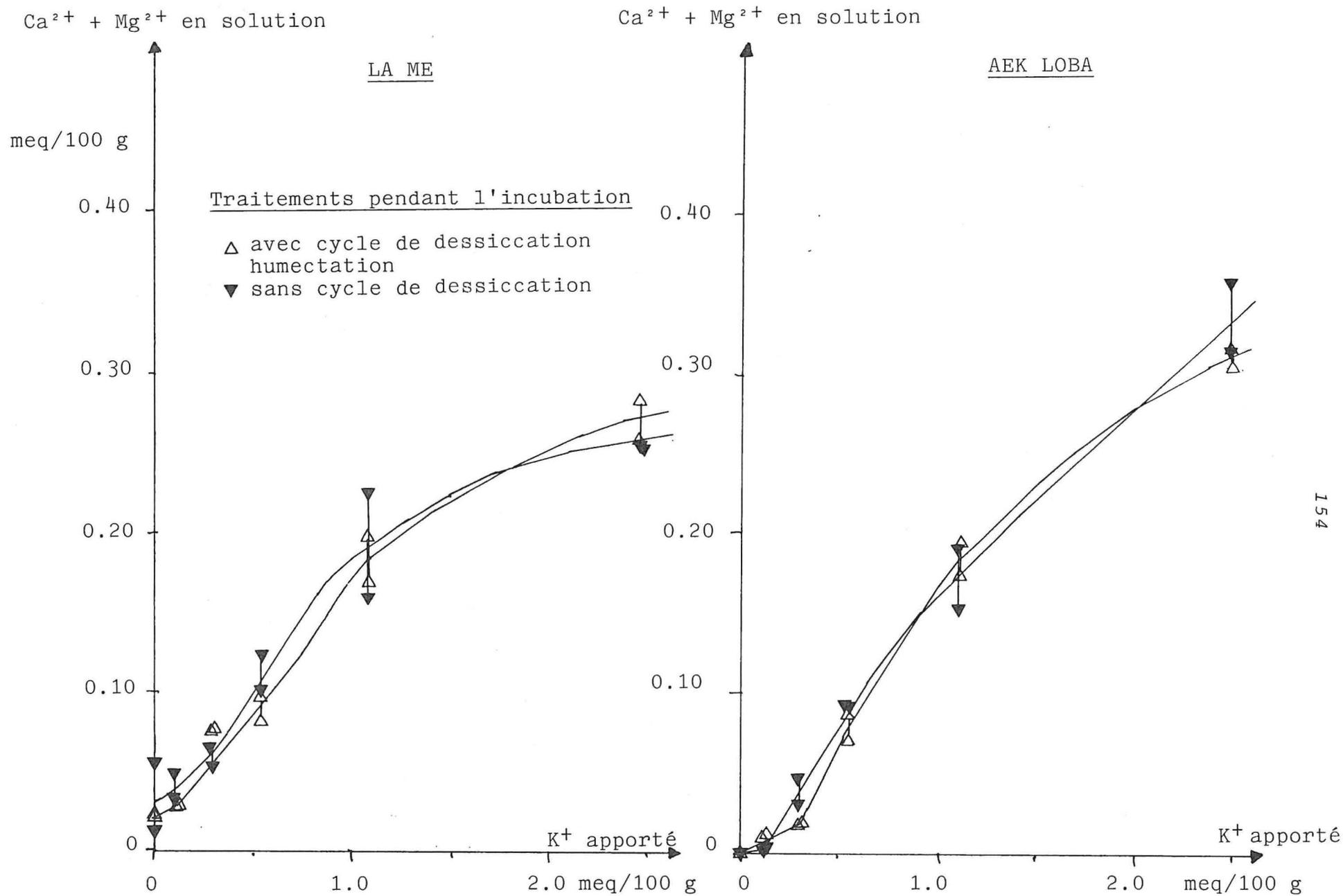


Fig. N° 44 : Evolution de la somme $(Ca+Mg)^{2+}$ en solution en fonction des apports croissants de KCl et des 2 traitements pendant l'incubation.

Pour NH_4 avec les 2 sols, l'alternance de cycles de dessiccation-humectation provoquent une légère augmentation de NH_4 en solution (Tableau N° 30). Mais les teneurs de NH_4 échangeable sont elles aussi augmentées des mêmes quantités ; ceci implique que les bilans de lixiviation de NH_4 calculés par différence avec le témoin, sont identiques avec ou sans cycles de dessiccation. Comme dans le cas des ions précédents, les apports croissants de KCl augmentent les lixiviations de NH_4 . Par contre, les teneurs de NH_4 passées en solution sous l'effet d'apports de KCl, sont supérieures aux diminutions de NH_4 échangeable de 20 % à LA ME et de 40 % à AEK LOBA (Tableau N° 29).

Tableau n° 30 :

EFFET DE L'ALTERNANCE DE CYCLE D'HUMECTATION-DESSICCATION
SUR LES TENEURS EN NH_4 ECHANGEABLE
POUR LES 2 SOLS INCUBES AVEC LES DOSES CROISSANTES DE KCl

Doses N°	LA ME				AEK LOBA			
	: Sans cycle de :		: Avec cycle de :		: Sans cycle de :		: Avec cycle de :	
	: dessiccation :	: dessiccation :	: dessiccation :	: dessiccation :	: dessiccation :	: dessiccation :	: dessiccation :	
	E	P	E	P	E	P	E	P
1	0,11	0	0,16	0	0,38	0	0,38	0
2	0,10	0,01	0,14	0,02	0,38	0	0,36	0,02
3	0,08	0,02	0,13	0,03	0,36	0,02	0,35	0,03
4	0,05	0,06	0,08	0,08	0,27	0,11	0,31	0,07
5	0,03	0,08	0,09	0,07	0,22	0,16	0,31	0,07
6	0,02	0,09	0,08	0,08	0,18	0,20	0,22	0,16

E = NH_4 échangeable en meq/100 g.

P = NH_4 échangeable (dose x - dose 1) = Perte en NH_4 échangeable.

d) Bilan des analyses de sol de Côte d'Ivoire

Sur le sol de LA ME, l'enrichissement en K échangeable (cobtihexamine) est bien corrélé aux lixiviations de Ca et Mg échangeables.

Doses N°	Enrichissement en K échangeable me/100 g	Pertes en Ca + Mg échangeables me/100 g
1	0	0
2	0.04	0.03
3	0.07	0.05
4	0.09	0.12
5	0.17	0.18
6	0.23	0.23

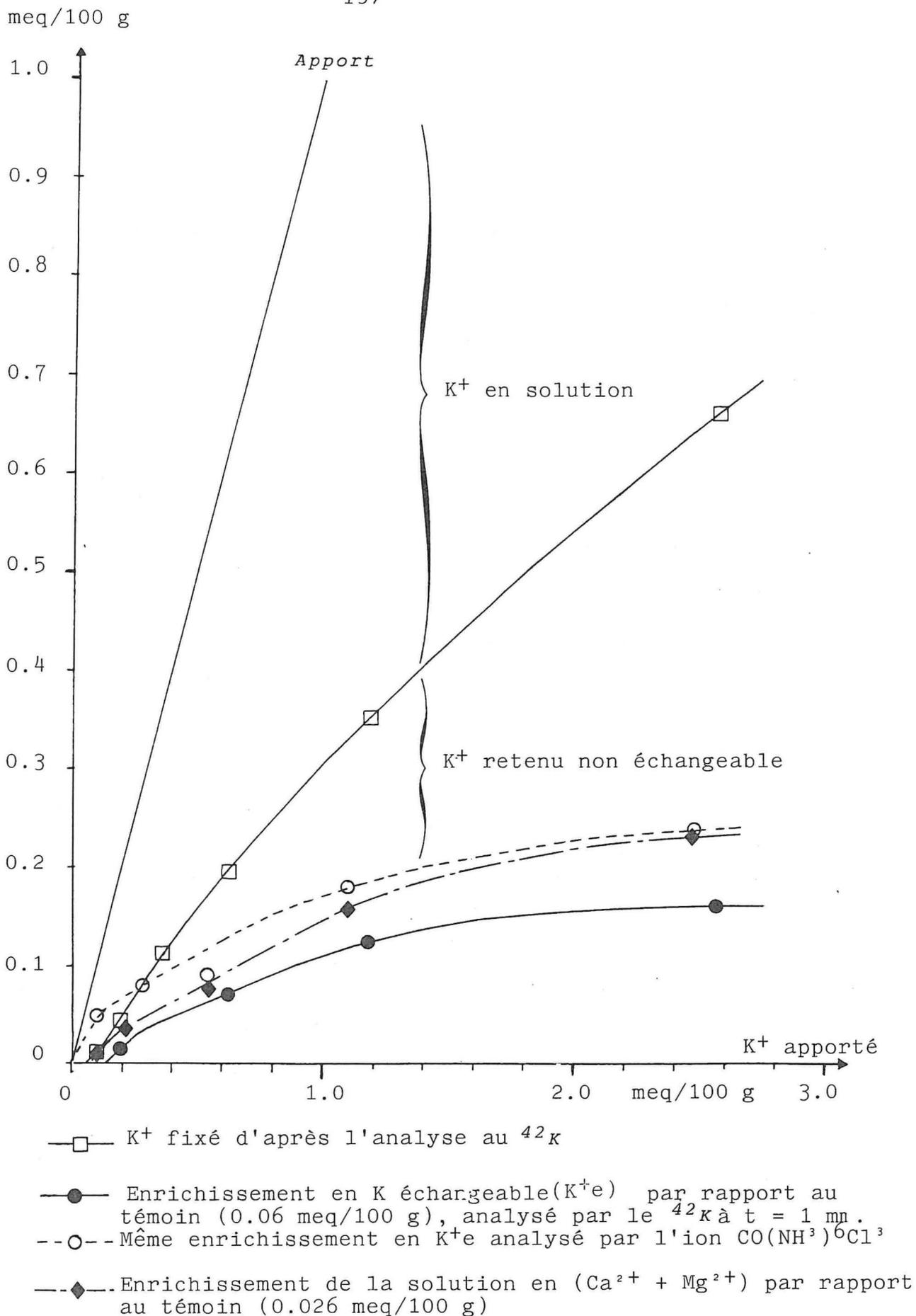
On a (Enrichissement en K échangeable) = $0.01 + 0.90$ (lixiviations en Ca + Mg échangeables)

$r^2 : 0.975$

La figure N° 45 illustre la très bonne cohérence des résultats de potassium retenu échangeable déterminé par ^{42}K et par $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ avec les lixiviations des 2 cations divalents.

e) Bilan des analyses pour le sol de Sumatra

Sur le sol d'AEK LOBA, la teneur en calcium et magnésium en solution reste faible - Figure N° 44 - Pour les échantillons témoins et ceux ne recevant que 112 $\mu\text{eq}/100\text{ g}$, il n'y a pas de calcium en solution. Ce résultat vérifié à plusieurs reprises diffère de celui obtenu au paragraphe A de ce chapitre, où sans incubation, il y avait alors 26 $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ de calcium en solution. Il est délicat de donner les raisons de ce point particulier à partir de cette expérience et des résultats obtenus. Par contre, les 2 expériences confirment la même tendance, c'est-à-dire, nous obtenons des teneurs plus faibles en Ca et Mg solubles sur ce sol comparé à celui de LA ME, tant que la dose de K n'excède pas 1.0 me/100 g.



ME

Fig. N° 45 : Comparaison des résultats d'analyses de (Ca+Mg²⁺) en solution par rapport au K⁺ retenu échangeable dosé par 2 méthodes = isotopique et au cobaltihexammine

Enfin, pour ce sol, la figure N° 46 montre combien les pertes en Ca et Mg ne correspondent pas à l'enrichissement en K échangeable ou à celui plus précis du K isotopiquement échangeable. La différence entre les 2 courbes atteint à partir de la dose de K égale à 1.0 me/100 g une valeur constante de 0.17 me/100 g. Ce chiffre correspond en fait aux échanges avec l'ammonium. Dans l'échantillon témoin, on dose 0.100 me de $\text{NH}_4/100$ g en solution et 0.38 me/100 g échangeable. Avec les apports croissants de KCl, NH_4 échangeable diminue jusqu'à la valeur moyenne de 0.18 me/100 g pour l'apport N° 6. L'enrichissement en K échangeable est alors bien corrélé aux lixiviations de Ca + Mg + échangeables en me/100 g :

$$\begin{aligned} Y &= 0.03 + 1.306 X & r^2 &= 0.873 \\ Y &= 0.06 + 1.184 X' & r^2 &= 0.944 \end{aligned}$$

ou ($X = (K \text{ ech} - K \text{ ech. initial})$ et $X' = (K_{ie} - K_{ie} \text{ initial})$ à $t = 10$
 ($Y = ((Ca+Mg+NH_4) \text{ ech} - (Ca+Mg+NH_4) \text{ ech initial})$)

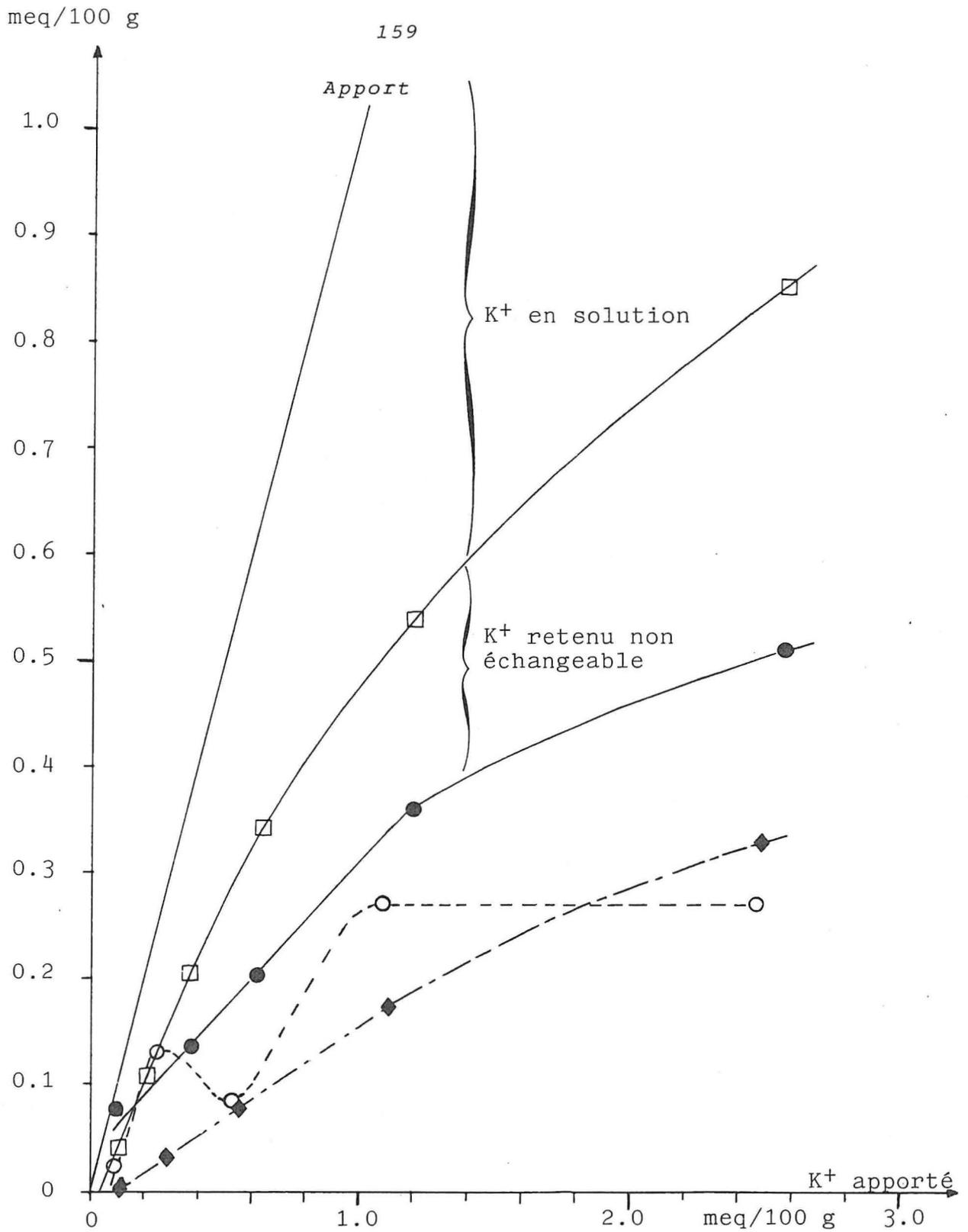
Ce résultat confirme les observations faites pour les petites colonnes de sol (2ème Partir - Ch I - D) avec un apport de 1 me K/100 g de sol. L'importance des échanges K - NH_4 se situe quantitativement entre Ca et Mg, mais qualitativement il se place avant Ca et Mg : Ainsi pour la dose N° 6, on perd :

47.4 % de NH_4 échangeable initial		
33.3 % de Mg	"	"
32.6 % de Ca	"	"

. On remarque pour finir sur ce sol de Sumatra, que la somme des éléments échangeables décroît avec l'augmentation du taux de saturation par K. DEIST et TALIBUDEEN 1967, observent le même phénomène sur des sols en présence d'argiles de type 2/1. Ce fait a été relevé par de très nombreux auteurs, qui l'expliquent de 2 façons :

- par rétrogradation du K sur certains sites spécifiques du sol dans le cas d'argiles de type 2/1
- par blocage des accès aux sites interfoliaires, à cause de la fixation d'ions calcium hydratés sur les bordures des espaces interfoliaires (DEIST et Al 1967).

. Ce phénomène a aussi tendance à se manifester sur le sol de LA ME pour les doses d'apport 4 et 5 de KCl, mais il est contrebalancé par une fixation croissante de Al^{3+} échangeable.



- K⁺ fixé d'après l'analyse au ⁴²K
- Enrichissement en K échangeable (K⁺e) par rapport au témoin (0.12 meq/100 g), analysé par le ⁴²K à t = 1 mn.
- Même enrichissement en K⁺e analysé par l'ion CO(NH³)₆Cl³
- ◆--- Enrichissement de la solution en (Ca²⁺ + Mg²⁺) par rapport au témoin (0.0 meq/100 g)

OBA

Fig. N° 46 : Comparaison des résultats d'analyses de (Ca+Mg)²⁺ en solution par rapport au K⁺ retenu échangeable dosé par 2 méthodes = isotopique et au cobaltihexammine.

4°) Conclusion des expériences avec traceurs

- Les cycles de dessiccation-humectation n'ont pas eu d'influences significatives dans ces sols, ni sur la rétention de K, ni sur les lixiviations des autres cations.

a) Des seules dilutions isotopiques de K et Ca il ressort que :

-1- Le pool du potassium isotopiquement diluable ne varie pratiquement pas avec le temps ; plus de 95 % de ce pool à LA ME et plus de 85 % à AEK LOBA sont mesurables en moins de 1 mn.

Le potassium retenu isotopiquement échangeable pour AEK LOBA est compris entre 0.110 et 0.630 me/100 g, résultats 3 fois plus élevés que pour le sol de LA ME. Mais, sur ce dernier, le potassium retenu non échangeable est important jusqu'à 0.50 me/100 g (1 à 2 fois plus que pour le sol d'AEK LOBA), sans que l'on puisse expliquer le mode de fixation de cette forme de rétention, à partir des analyses effectuées.

-2- Le pool de calcium échangeable contrairement à celui du potassium, croît avec le temps (t) de contact sol-solution ; ce qui peut s'expliquer par suite de la présence d'ions Ca moins facilement échangeable. De tels ions peuvent être soit retenus plus fortement sur l'échangeur, soit situés sur des sites d'échanges à accessibilité réduite. Pour le sol de LA ME, l'augmentation de ce pool avec le temps reste faible, mais pour le sol d'AEK LOBA, le calcium isotopiquement échangeable augmente des valeurs comprises entre 0.26 et 0.40 me/100 g après 1 mn d'échange aux valeurs calculées comprises en 1.4 et 1.8 me/100 g après 1 h d'échange. Ces dernières valeurs correspondent précisément avec celles obtenues à la fin de l'expérience avec les grandes colonnes de sol Témoins (2ème Partie - Chapitre I - paragraphe C).

-3- Dans ces conditions, les rapports (K/Ca) isotopiquement échangeables des échantillons témoins sont de 21.0 % à LA ME et de 8.9 % à AEK LOBA. Avec les apports de KCl, la différence entre les 2 sols s'atténue, mais subsiste.

-4- Le pool des cations isotopiquement diluable est considéré comme celui dans lequel s'effectuent les prélèvements racinaires (FARDEAU et Al 1979). La comparaison des 2 sols au niveau de ce pool pour les cations K et Ca, indique que le sol de LA ME dispose d'une plus forte proportion de K par rapport à Ca.

b) Les analyses complémentaires des éléments en solution et échangeables par l'ion cobaltihexamine mettent en évidence les points suivants :

-1- Sur le sol de LA ME, toutes les analyses prouvent que K retenu échangeable résulte des échanges avec Ca et Mg et que les échanges K-NH₄ qui ont eu lieu et K-H qui ont pu avoir lieu, se solde par la fixation secondaire de Al échangeable contre K. La solution de ce sol est dangereusement acidifiée et la teneur en Al échangeable atteint 42 % de la somme des cations K - Ca - Mg - NH₄ et Al et K représente 29 % de cette somme.

-2- Sur le sol d'AEK LOBA, l'enrichissement en K échangeable correspond aux échanges avec Ca, Mg et NH_4 échangeable. Les proportions de K échangeable par rapport à la somme des cations échangeables sont très voisins de celles obtenues pour le sol de LA ME ; mais le cation prépondérant est le calcium et l'aluminium échangeable est presque inexistant.

D'autre part, il apparait sur ce sol, par comparaison des résultats entre le méthode isotopique précise et le dosage des ions échangeables par le cobaltihexammine, qu'il existe des sites d'échanges pour K, dont l'accessibilité est moindre et qui disposent peut être d'une énergie de liaison plus élevée pour les ions K (retenus échangeables) en particulier :

- les échanges avec ces ions potassiques doivent avant tout surmonter les difficultés d'accès à ces ions. Ainsi l'isotope du potassium, (^{42}K) identifie ces ions comme appartenant au pool des ions échangeables, mais par contre, l'ion cobaltihexammine les définit comme des ions rétrogradés, parce que inaccessibles aux échanges.
- Les échanges avec ces ions K sont plus lents d'après les résultats de la dilution isotopique. La meilleure rétention de ces ions par le sol indique une énergie de liaison plus élevée, soit parce que ces ions K sont plus proches des surfaces électronégatives, soit parce que la liaison est développée par un autre type d'argile minéral.
- Ce phénomène met en jeu des quantités croissantes de K retenu échangeable parallèlement aux apports de plus en plus élevés de KCl. Dans cette expérience pour la dose d'apport maximale de 2.5 me K/100 g, la quantité de K retenu échangeable dans ce pool particulier se situe entre 0.34 me/100 g après 1 mn d'échange et 0.44 me/100 g après 10 mn d'échange.

En résumé, sur le sol d'AEK LOBA, le pool des ions K échangeables présente des échangeabilités diverses allant du potassium non échangeable ou rétrogradé, au potassium difficilement échangeable (fonction de la durée de l'échange ou de l'encombrement de l'ion échangeur) et enfin au potassium facilement échangeable.

CHAPITRE III

THERMODYNAMIQUE DES ECHANGES CATIONIQUES
K-Ca, K-Mg ET K-Al SUR LES 2 SOLS

Les théories thermodynamiques qui décrivent les échanges d'ions permettent de connaître exactement les degrés d'échangeabilités des cations fixés aux sols et les sélectivités ioniques de l'échangeur ; elles permettent aussi de calculer précisément l'effet de la concentration totale de la solution sur ces différents facteurs. Ce sont autant de renseignements précieux qui viennent compléter les informations obtenues avec les expériences des 2 chapitres précédants.

A - INTRODUCTION ET RAPPELS THERMODYNAMIQUE

1°) Introduction

L'étude de la thermodynamique des échanges est généralement assimilée à la connaissance des constantes thermodynamiques de l'équilibre :

K_{ex} = constante d'équilibre de la réaction d'échange ;
 ΔG° = variation d'énergie libre standard de GIBBS pour l'échange ;
 ΔH° = variation d'enthalpie libre standard de l'échange ;
 ΔS° = variation d'entropie libre standard de l'échange.

Les études les plus récentes, et approfondies, cherchent aussi à connaître les variations des fonctions thermodynamiques liées au degré de saturation de l'échangeur par l'un des cations.

. THOMPSON (1850) et WAY (1850-1852) furent les premiers à utiliser les échanges d'ions sur les sols. Puis les principes thermodynamiques décrits pour les échanges à la surface du sol ont été développés au début par ARGERSINGER, DAVIDSON et BONNER (1950) et puis entièrement par GAINES et THOMAS (1953).

. HUTCHEON (1966) appliqua le premier la méthode de GAINES et THOMAS à l'étude spécifique des échanges avec K, qui fut reprise ensuite par de nombreux chercheurs.

L'ensemble de ces résultats est obtenu à partir de 2 types d'expériences : les isothermes d'échange et la microcalorimétrie. La première méthode permet d'approcher la constante d'équilibre thermo-

dynamique de l'échange (K_{ex}) et la variation d'énergie libre (ΔG°), et si en plus, on travaille à 2 températures différentes, on peut calculer ΔH° . La seconde méthode — la microcalorimétrie — sert principalement à calculer la constante thermodynamique ΔH° .

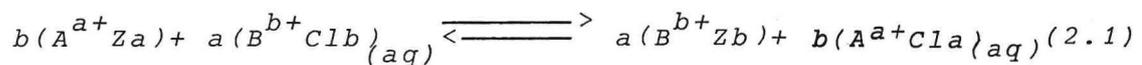
Les isothermes d'échange dont ce chapitre fait l'objet, portent soit sur la fraction argileuse seule, soit sur l'ensemble du sol. Ces expériences consistent dans une première étape à saturer le sol par 1 fraction ionique. Une quantité fixée de ce sol est ensuite placée dans une solution de concentration totale définie contenant à différents ratios 2 cations pour lesquels on étudie les échanges. Après un temps déterminé d'échange sol-solution, on mesure les fractions équivalentes des cations en solution et sur la phase échangée ; puis on trace la courbe de la fraction équivalente sur l'échangeur (x) pour 1 cation en fonction de sa fraction équivalente en solution (\bar{x}) : $x = f(\bar{x})$. Le traitement thermodynamique qui suit est basé sur l'évolution des fractions échangeables par rapport aux fractions en solution.

La microcalorimétrie repose sur l'étude des variations de température du système sol-solution après injection d'une petite quantité de l'un des cations de l'échange étudié. Cette expérience n'a pu être réalisée pour des raisons techniques, mais elle aurait permis de connaître directement d'une part les forces de rétention des cations (par les variations de ΔH°) et leur évolution au cours de la saturation de l'échangeur, et d'autre part l'état et la nature du réarrangement des cations et des surfaces (par les variations de ΔS°).

2°) Rappels thermodynamique

Les éléments essentiels des concepts théoriques développés par SPOSITO (1981) en ce qui concerne la thermodynamique des échanges sont rappelés dans ce paragraphe.

La réaction d'échange entre un cation A fixé sur l'échangeur Z (= sol) et un cation B en solution (BCl) est décrite par l'équation générale suivante :



où a = valence du cation A

b = valence du cation B

On admet généralement que la réaction est réversible, ce qui n'est pas toujours vrai et conduit à des erreurs dans certains cas (LAUDELOUT, 1967).

La connaissance d'équilibre K_{ex} de la réaction s'écrit :

$$K_{ex} = \frac{[BZ_b]^a [ACl_a]^b}{[AZ_a]^b [BCl_b]^a} \quad (2.2)$$

où les crochets : [] représentent les activités des composants en mole/kg.

$[AZ_a]$ et $[BZ_b]$ peuvent s'exprimer en utilisant les fractions molaires sur l'échangeur NA et NB par :

$[AZ_a] = fA.NA$ et $[BZ_b] = fB.NB$ avec $NA + NB = 1$ et, où f est le coefficient d'activité surfacique de la phase solide, appelé aussi fugacité.

Pour une solution solide à l'état de référence, $T = 298.15$ K et $P = 1$ atm, f tend vers la valeur 1 lorsque la fraction molaire N tend vers 1.

En reportant dans l'équation 2.2 on obtient :

$$K_{ex} = \frac{(fB)^a}{(fA)^b} \frac{(NB)^a}{(NA)^b} \frac{[ACl_a]^b}{[BCl_b]^a} = \frac{(fB)^a}{(fA)^b} K_{V_A}^B \quad (2.3)$$

$K_{V_A}^B$ étant le coefficient de sélectivité de VANSELOW (1932) où A est le cation initialement fixé sur le sol et B celui apporté en solution. Les activités des électrolytres neutres $[ACl_a]$ et $[BCl_b]$ peuvent être simplifiées en utilisant les molalités de chaque élément sachant que :

$$\begin{aligned} [A Cl_a] &= (\gamma_A^1 \cdot Cl^a) \cdot mA^1 \cdot mCl^a \\ [B Cl_b] &= (\gamma_B^1 \cdot Cl^b) \cdot mB^1 \cdot mCl^b \end{aligned}$$

où m est la molalité des ions en solution (mole/kg) et γ le coefficient d'activité des éléments en solution calculé par la loi de DEBYE-HÜCKEL :

$$\log \gamma = \frac{-C_1 V^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + C_2 I \quad (2.4)$$

avec $C_1 =$ constante

$C_2 =$ constante

$V =$ valence du cation

$I =$ force ionique de la solution :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i v_i^2 m_i$$

Lorsque $I < 0.5$ mole/kg, cette loi est simplifiée par DAVIES et devient :

$$\log \gamma = - C_1 V^2 \left[\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.3 I \right] \quad (2.5)$$

avec $C_1 = 0.5116 \text{ dm}^3/2 \cdot \text{mole}^{1/2}$ à $t = 25^\circ\text{C}$.

De cette façon, le rapport $\frac{[ACl_a]^b}{[BCl_b]^a}$ s'écrit $\frac{(\gamma_A m_A)^b}{(\gamma_B m_B)^a}$ et en

reportant dans l'équation 2.3 on obtient :

$$K_{ex} = \frac{(fB)^a}{(fA)^b} \frac{(NB)^a}{(NA)^b} \frac{(mA)^b}{(mB)^a} \frac{(\gamma_A)^b}{(\gamma_B)^a} \quad (2.6)$$

Cette équation générale dont les composants sont exprimés en fractions molaires, peut être écrite pour des fractions équivalentes d'utilisation plus fréquentes.

- Soit X_A et X_B les fractions équivalentes échangées, on a :

$$X_A = \frac{a N_A}{a N_A + b N_B} \text{ et } X_B = \frac{b N_B}{a N_A + b N_B}$$

- Soit \bar{X}_A et \bar{X}_B les fractions équivalentes des éléments en solution :

$$\bar{X}_A = \frac{a m_A}{a m_A + b m_B} \text{ et } \bar{X}_B = \frac{b m_B}{a m_A + b m_B}$$

ou $a m_A + b m_B =$ concentration totale de la solution en eq/l
 $= \underline{C_0 \text{ ou normalité totale}}$

En réarrangement l'équation 2.6 on obtient :

$$K_{ex} = \frac{(f_B)^a}{(f_A)^b} \frac{(X_B)^a}{(X_A)^b} \frac{(\bar{X}_A)^b}{(\bar{X}_B)^a} \frac{(\gamma_A)^b}{(\gamma_B)^a} \left[(b X_A + a X_B) \frac{C_0}{ab} \right]^{b-a}$$

GAINES et THOMAS font abstraction du dernier terme de l'équation et ils appellent coefficient de sélectivité, noté K_{GT} le rapport suivant :

$$K_{GT} = \frac{(X_B)^a (\bar{X}_A)^b (\gamma_A)^b}{(X_A)^b (\bar{X}_B)^a (\gamma_B)^a}$$

Et la constante d'équilibre pour GAINES et THOMAS est égale à :

$$K_{ex_{GT}} = \frac{(f_B)^a}{(f_A)^b} K_{GT}$$

BOLT (1982) définit les paramètres thermodynamiques pour 1 équivalent d'échangeur ; il obtient alors une constante d'équilibre d'échange K_{ex_B} qui peut s'écrire en fonction de la constante de GAINES et THOMAS :

$$K_{ex_B} = \left(K_{ex_{GT}} \right)^{\frac{1}{ab}}$$

Pour une réaction d'échange binaire, K_v est déterminé expérimentalement sans trop de difficultés à partir des points des isothermes d'échange puisque l'on connaît C_0 , m_A , m_B , a , b , X_A , X_B , \bar{X}_A et \bar{X}_B et par le calcul γ_A et γ_B .

Les coefficients d'activité surfacique f peuvent être déduits mathématiquement en faisant varier les fractions équivalentes sur l'échangeur (X_A et X_B) de 0 à 1, donc en utilisant les isothermes d'échange définis par : $\bar{X}_A = f(X_A)$.

D'après l'équation 2.3 on a : $K_{ex} = \frac{(f_B)^a}{(f_A)^b} K_{v_A}^B$ ou

$$\ln K_{ex} = a \ln f_B - b \ln f_A + \ln (K_{v_A}^B) \quad (2.8)$$

puisque K_{ex} est une constante, en différentiant cette expression on obtient :

$$d (\ln K_{v_A}^B) = b d (\ln f_A) - a d (\ln f_B) \quad (2.9)$$

D'autre part, d'après le loi de GIBBS-DUHEIM appliquée à la phase échangée pour T et P constants, nous savons que :

$$\sum_i n_i d \mu_i = 0 \quad (2.10)$$

avec $n_i = n_b$ de mole de chaque espèce.

$\mu_i =$ potentiel chimique de chaque espèce.

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^\circ + RT \ln a_i \\ \mu_i &= \mu_i^\circ + RT \ln f_i \quad n_i \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{par définition de l'activité, où } \mu_i^\circ \text{ est} \\ \text{le potentiel standard} \end{array}$$

En différentiant $d \mu_i = RT \left[\left(\frac{d N_i}{N_i} \right) + d (\ln f_i) \right]$ par application des équations 2.10 et 2.11 à la réaction d'échange entre A et B, si l'on suppose que l'activité de l'eau à la surface de l'échangeur est nulle, on a :

$$\begin{aligned} d N_A + N_A d (\ln f_A) + d N_B + N_B d (\ln f_B) &= 0 \\ \text{avec } d N_A &= - d N_B \\ \text{soit } N_A d (\ln f_A) + N_B d (\ln f_B) &= 0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

En reportant ce résultat dans l'équation 2.9, on obtient :

$$\begin{aligned} d (\ln K_{v_A}^B) &= \frac{a N_A + b N_B}{N_B} d (\ln f_A) \\ \text{soit } d (\ln K_{v_A}^B) &= \frac{b}{X_B} d (\ln f_A) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow b d (\ln f_A) = X_B d (\ln K_{v_A}^B) \quad (2.13)$$

De la même façon, on obtient :

$$a d (\ln f_B) = X_A d (\ln K_{v_A}^B) \quad (2.14)$$

En intégrant $d (\ln f)$ entre l'état standard et la valeur $\ln f$, et $d (\ln K_v)$ entre 0 et X_B ou X_A , on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} b \ln f_A = X_B \ln K_v - \int_0^{X_B} (\ln K_v) d X_B \\ a \ln f_B = -(1 - X_B) \ln K_v + \int_{X_B}^1 (\ln K_v) d X_B \end{array} \right. \quad (2.15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} b \ln f_A = X_B \ln K_v - \int_0^{X_B} (\ln K_v) d X_B \\ a \ln f_B = -(1 - X_B) \ln K_v + \int_{X_B}^1 (\ln K_v) d X_B \end{array} \right. \quad (2.16)$$

Si l'on reporte ces 2 équations dans l'équation 2.8, on a :

$$\ln K_{ex} = \int_0^1 \ln (K_{v_A}^B) d X_B \quad (2.17)$$

Si on calcule $\ln K_v$ pour toutes les valeurs de X_B allant de 0 à 1, on peut ainsi déterminer la constante thermodynamique d'équilibre de l'échange K_{ex} par une méthode graphique.

La connaissance de cette constante nous permet ensuite de calculer la variation d'énergie libre ΔG° de l'échange $A \longrightarrow B$ puisque :

$$\boxed{\Delta G^\circ_{A \longrightarrow B} = - RT \ln K_{ex}} \quad (2.18)$$

en KCal/mole ou KJ/mole

Remarque :

L'étude des isothermes d'échange à 2 températures T_1 et T_2 permet d'approcher la variation d'enthalpie libre standard ΔH° et celle de l'entropie libre standard ΔS° pour la réaction d'échange, à partir de 2 équations suivantes :

$$\ln \frac{K_{ex}(T_2)}{K_{ex}(T_1)} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{équation de VAN'T HOFF}$$

$$\text{et } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{équation de GIBBS}$$

3°) Cas particulier des isothermes de non préférence

Lorsque le sol ne présente aucune préférence pour l'un des 2 cations étudiés, la constante d'équilibre K_{ex} est par définition égale à 1, et la phase échangée est considérée comme une solution idéale, soit $f_A = f_B = 1$.

L'isotherme correspondante de "non préférence", obéit alors à l'équation suivante :

$$K_{ex} = K V_A^B = 1$$

D'après les équations 2.3 et 2.7, on peut écrire :

$$X_A^b \frac{[a + (b - a) X_A]^{a-b}}{(1 - X_A)^a} = \frac{(\gamma_A)^b}{(\gamma_B)^a} \frac{C_o}{a b} \frac{(\bar{X}_A)^b}{(1 - \bar{X}_A)^a}$$

Pour un échange $K \longrightarrow Ca$ par exemple, l'équation de l'isotherme de non préférence est égale à :

$$\frac{X_K^2}{1 - X_K} = \frac{\gamma_K^2}{\gamma_{Ca}} \times \frac{C_o}{2} \times \frac{\bar{X}_K^2}{(1 - \bar{X}_K)}$$

$$X_K = \left[1 + \frac{\gamma_{Ca}}{\gamma_K^2} \frac{2}{C_o} \left(\frac{1}{\bar{X}_K^2} - \frac{1}{\bar{X}_K} \right) \right]^{-1/2} \quad (2.19)$$

dans la représentation graphique classique des isothermes $XK = f(\bar{X}K)$ avec ($0 < X_K < 1$) et ($0 < \bar{X}_K < 1$), l'isotherme de non préférence ne correspond pas à la bissectrice, mais cette courbe tend vers la bissectrice lorsque la normalité totale C_c devient forte — voir la Figure n° 47 d'après SPOSITO 1981 —. Aux faibles concentrations de la solution, la sélectivité de l'échangeur favorable au divalent n'est qu'apparente, du fait des conditions imposées à la constante d'équilibre : $K_{ex} = 1$.

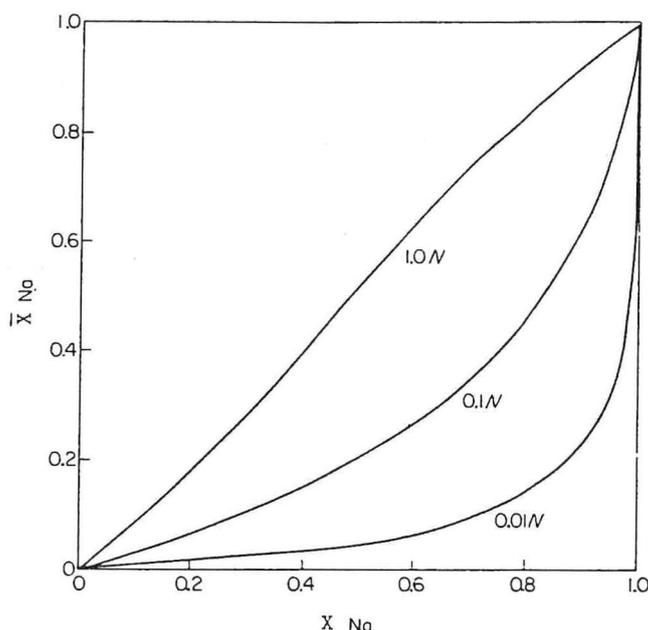


Figure N° 47 - Isotherme de non préférence pour un échange mono-bivalent ($Na^+ - Ca^{++}$) pour 3 concentrations C_o (d'après Sposito 1981).

4°) Résultats attendus avec les isothermes d'échange

Le traitement thermodynamique des résultats des isothermes d'échange effectués à une température donnée, nous apporte les renseignements suivants :

a) ΔG° : Le signe de ΔG° exprime d'une manière globale la préférence de l'échangeur pour l'un des 2 cations : Si ΔG° est négatif, le cation apporté en solution est préférentiellement fixé. Il est possible d'obtenir plus d'informations sur la préférence d'adsorption de l'échangeur, en étudiant l'évolution de cette préférence au cours de la saturation de l'échangeur par le cation B initialement en solution : X_B varie de 0 à 1. Cette analyse revient à étudier la différentielle $d(\Delta G)/dX_B$ pour X_B allant de 0 à 1. D'après les équations 2.18 et 2.17, la valeur de cette différentielle est égale à K_V^B et l'analyse se résume à celle des variations de K_V en fonction de X_B .

La valeur de ΔG° permet de comparer plusieurs échanges et de classer les cations les mieux retenus par le sol.

b) Etude de $\ln KV_A^B = f(X_B)$

L'évolution de $\ln KV$ en fonction du degré de saturation de l'échangeur indique les variations de préférence qualitative à mesure que le taux de saturation se modifie. Cette étude permet de déceler de fortes préférences pour 1 cation dans des conditions précises de composition ionique sur la CEC. La présence de matières organiques et la nature des argiles ont des influences caractéristiques sur les courbes obtenues : les MO présentent une forte préférence pour les cations divalents Ca et Mg, alors que les argiles de types 1/1 et surtout 2/1 montrent une nette préférence pour la rétention des monovalents de faible rayon ionique hydraté et en particulier K.

c) Les coefficients d'activité surfaciques : f_A et f_B

Ces coefficients par définition corrigent les valeurs des fractions équivalentes ou molaires par rapport aux solutions idéales. La valeur du coefficient d'activité surfacique exprime le degré de liberté d'un ion retenu sur un site d'échange (= inverse d'une énergie de liaison) en comparaison d'un état standard pour lequel le degré de liberté de l'ion retenu est maximal : $f = 1$ (GOULDING, 1983).

La valeur de la fugacité varie entre 0 et 1 :

- lorsque $f = 1$: le degré de liberté de l'ion retenu est maximal et donc cet ion possède la plus grande disponibilité aux échanges ;

- lorsque f décroît : l'ion est retenu de façon plus intense par l'échangeur et montre plus de difficulté à intervenir dans les réactions d'échange.

Quand on trace la courbe des valeurs de f pour le cation retenu en fonction du taux de saturation de la CEC par ce cation, on montre (Schéma n° 8) que le degré de liberté du cation retenu change, ce qui

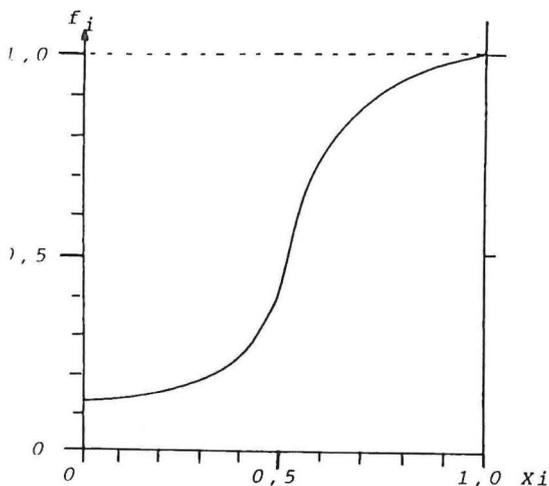


Schéma N° 8
Exemple d'évolution du coefficient d'activité surfacique f_i en fonction du taux de saturation de la CEC ($=X_i$) par l'ion i .

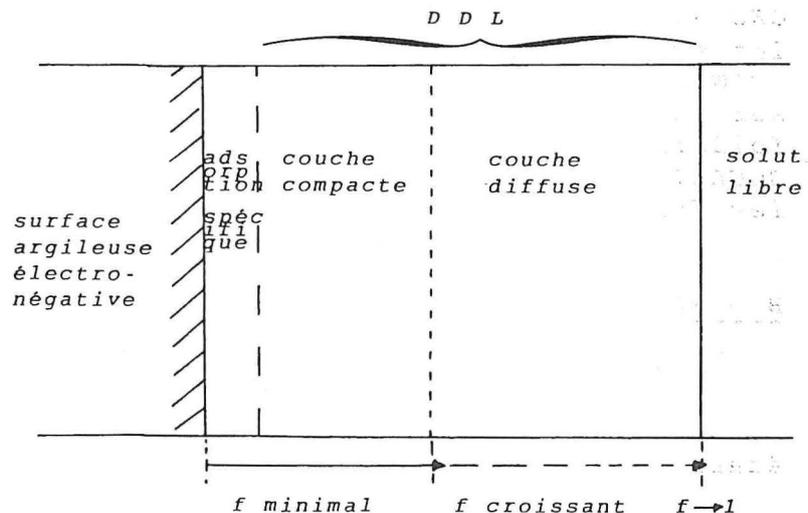


Schéma N° 9
Illustration de la relation entre la répartition des ions dans la DDL et les variations de la fugacité.

prouve l'hétérogénéité des processus d'échange. On peut aussi établir un parallèle entre les variations de valeur de la fugacité et la théorie de la double couche diffuse comme le montre le Schéma n° 9.

D'après DESHPANDE et MARSHALL (1959) puis GAST (1962), les cations retenus à proximité des surfaces négatives de l'échangeur, encore appelé couche ionique de STERN, sont deux fois moins mobiles ou libres que ceux localisés plus loin des surfaces ou dans la couche de GOUY. La distribution des ions entre ces deux "couches", doit dépendre des quatre facteurs : (1) densité de charges négatives sur l'échangeur, (2) taille et (3) valence des ions, (4) proportion de chaque ion sur la phase absorbée (DEIST et TALIBUDEEN, 1967). Dans le cas d'argiles de type 2/1, le remplacement des ions Ca en situation interfoliaire par des ions K provoque la fermeture partielle de l'espace interfoliaire (BARSHAD, 1950 ; DENNIS et ELLIS, 1962). De ce fait la liberté de mouvement des ions situés dans la "couche" de GOUY interfoliaire décroît à mesure que la fermeture s'accroît.

L'étude des variations de la valeur du coefficient d'activité surfacique pour un ion (f), en fonction de son taux de saturation du complexe absorbant, permet d'approcher par comparaison le degré de liberté de l'ion fixé ainsi que sa distance à la surface de l'échangeur.

5°) Difficultés d'établissement des isothermes d'échange

L'application du raisonnement thermodynamique aux échanges n'est pas sans problèmes. La méthode nécessite une CEC constante et une absorption anionique négligeable. Cette dernière condition est généralement obtenue en utilisant des échangeurs en solution diluée et des anions à activité spécifique presque nulle sur l'échangeur comme les ions perchlorates (ClO_4) ou les chlorures. Toutefois, l'emploi des chlorures d'après une publication récente de SPOSITO et al., 1983 est à éviter comme nous l'avons déjà vu pour d'autres raisons que l'adsorption puisqu'il persiste dans ces milieux concentrés des complexes de la forme Ca Cl^+ et Mg Cl^+ capables de perturber partiellement ces échanges. D'autre part, il est très souvent démontré que la CEC varie avec l'évolution de la saturation par K principalement pour les échanges K - Ca ou Mg, soit par fixation irréversible de K comme le montre HUTCHEON (1966), soit par piégeage des divalents sur certains sites précis de l'échangeur, comme les positions interfoliaires de bordure des argiles de type 2/1 (DEIST et al., 1967 ; GOULDING et al., 1980). Cette modification de la CEC se manifeste pour les fortes concentrations totales de la solution.

B - EXPERIENCES DES ISOTHERMES D'ECHANGE K—>Ca - K—>Mg et K—>Al

1°) Matériel et Méthode

Pour les deux sols étudiés, on procède selon le protocole établi par P. FALLAVIER au Laboratoire d'Analyse du GERDAT :

Une quantité suffisante (400 g) de sol tamisé à 2 mm, est placée sur un buchner et subit plusieurs percolations par une solution

de KCl 1 N jusqu'à disparition complète des autres cations dans les percolats. Le sol est ensuite rincé à l'eau distillée jusqu'à ce que la concentration atteigne 1 me K/l puis il est séché.

A partir de ce sol saturé, le protocole expérimental est le suivant :

1) - Nous plaçons 5 g de ce sol saturé par K dans trois séries de six tubes à centrifuger préalablement tarés. Chaque série permet d'établir une isotherme pour une concentration totale de la solution. Nous avons choisi les concentrations 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} N. Dans une même série, donc pour une concentration totale, nous ajoutons dans chaque tube 50 ml d'une solution bicationique KCl et CaCl₂, ou KCl et MgCl₂, ou KCl et AlCl₃ à différents ratios en cations : K = 10 %, 20 %, 40 %, 60 %, 80 % et 90 %.

2) - Les tubes sont alors bouchés et agités pendant 48 heures à la température de 25°C, puis enfin centrifugés.

3) - On sépare le surnageant du culot. Dans le surnageant, on mesure les concentrations des deux cations en solution et on calcule la fraction équivalente de chacun d'eux : soit \bar{X}_K et \bar{X}_C .

4) - Les tubes à centrifuger contenant encore le culot de centrifugation, sont pesés pour déterminer par différence avec le poids du tube et du sol, le volume de solution restant avec le sol.

5) - Sur l'ensemble du culot (sol + solution restante), on pratique trois percolations avec 30 ml chacune de NH₄ Cl, 1.0 N et on ajuste le volume percolé à 100 ml. Cette extraction permet d'extraire d'une part la solution restante et d'autre part les quantités échangeables des deux cations retenus sur le sol.

6) - Pour obtenir les quantités en éléments échangeables, les résultats obtenus par extraction avec NH₄ Cl (5), sont corrigés en soustrayant à ces valeurs la quantité de cations en solution connaissant le volume de la solution (4) et les concentrations en solution (3). Ceci nous permet donc de calculer les fractions équivalentes sur l'échangeur : soit X_K et X_C .

7) - Nous traçons enfin l'isotherme $X_K = f(\bar{X}_K)$ ou $X_C = f(\bar{X}_C)$ avec $0 \leq X \leq 1$ et $0 \leq \bar{X} \leq 1$.

La courbe de l'isotherme est décrite par l'expression mathématique suivante :

$$X_i = \frac{\bar{X}_i}{\bar{X}_i + (1 - \bar{X}_i) \exp \left[(\ln k) + C (1 - 2 \bar{X}_i) \right]} \quad (2.20)$$

Equation de KIELLAND (dans HELFFRICH, 1962 et LAI et JURINA, 1972) où k et C sont deux constantes,

Cette équation peut se linéariser en posant $U = \frac{\bar{X}_i (1 - X_i)}{X_i (1 - \bar{X}_i)}$ et $V = 1 - 2 \bar{X}_i$, ce qui permet de calculer k et C par la simple régression linéaire : $\ln U = \ln k + CV$. (2.21)

Toutes les isothermes étudiées sur les deux sols sont décrites avec cette équation et caractérisées par les deux constantes k et C . Les coefficients de corrélation très élevés obtenus entre les valeurs de X mesurées et celles calculées, indiquent que les résultats suivent la théorie énoncée ci-dessus.

Cette équation (2.20) a été ensuite utilisée pour calculer les constantes thermodynamiques des échanges étudiés à partir d'un programme qui procède par increment de X d'une valeur de 0.01. La constante d'équilibre K_{ex} est calculée d'après la courbe : $\ln KV = f(X)$, en déterminant la surface par la règle des trapèzes. Les valeurs de $\ln KV$ pour chaque couple (\bar{X}, X) ont aussi été calculées et reportées sur les graphiques précédents afin de vérifier l'homogénéité et la validité des résultats. Le programme de calcul est sur l'annexe N° 17.

2°) Modification de la CEC : Résultats :

Il faut d'abord préciser que pour tous les auteurs, dans ce type d'étude spécifique, la valeur donnée à la CEC représente la somme des bases échangeables.

Avec la plus forte concentration : $C_0 = 10^{-1} N$, les résultats (Tableau n° 31), obtenus pour les échanges $K \rightarrow Ca$, $K \rightarrow Mg$ et $K \rightarrow Al$, montrent que la CEC varie tout au long de l'isotherme pour les deux sols ; ainsi que l'avait également observé J. DEIST et al., 1967 et J.L. PLEYSIER et al., 1979. D'autre part, la CEC moyenne varie aussi avec la concentration totale de la solution et dans le même sens (Tableau n° 32). Dans le tableau n° 31, on observe que l'évolution de la CEC dépend des échanges analysés :

- Echange $K \rightarrow Ca$:

Pour les deux sols, la valeur de la CEC diminue avec le taux de saturation par le potassium : à LA ME la CEC baisse de 43 % lorsque le taux de saturation par K croît de 28 à 65 %, et à AEK LOBA, la CEC baisse de 45 % lorsque le taux augmente de 27 à 69 %. Selon DEIST et TALIBUDEEN (1967), ces modifications résultent du piégeage de l'ion Ca dans l'échangeur, (principalement les argiles de type 2/1 et les matières organiques (M.O)) et non de la fixation irréversible de K .

- Echange $K \rightarrow Mg$:

Pour les deux sols, le phénomène est aggravé dans le sens inverse de l'échange précédent $K \rightarrow Ca$. La littérature signale l'effet classique du rayon ionique hydraté du magnésium supérieur à ceux de Ca et de K , qui oblige Mg à se tenir plus éloigné des surfaces chargées négativement, ou qui peut l'empêcher d'accéder à certains sites d'échange.

Tableau N° 31 : Effet de la composition en cations échangeables sur la CEC déterminée par extraction NH_4Cl 1 N pour les isothermes d'échange de concentration totale 0.1 N

LA ME						AEK LOBA			
K → Ca		K → Mg		K → Al		K → Ca		K → Mg	
h.	CEC	K ⁺ Ech.	CEC	K ⁺ Ech.	CEC	K ⁺ Ech.	CEC	K ⁺ Ech.	CEC
	me/100g								
3	0.60	55	0.28	15	0.27	27	0.80	44	0.
3	0.49	61	0.38	19	0.30	42	0.59	56	0.
3	0.49	90	0.42	26	0.30	46	0.55	77	0.
2	0.44	93	0.61	44	0.40	48	0.61	92	0.
2	0.35	94	0.80	55	0.38	69	0.45	94	1.
5	0.34	95	0.80	55	0.28	69	0.44	95	1.

Tableau N° 32 : CEC moyenne pour les 3 isothermes d'échange en fonction des concentrations totales : C

Echange	CEC me/100 g		
	K → Ca	K → Mg	K → Al
LA ME	0.1 0.01 0.001	0.45 0.35 0.26	0.55 0.22 0.17
AEK LOBA	0.1 0.01 0.001	0.57 0.56 0.43	0.91 0.39 0.32

- Echange K → Al :

La CEC dans ce cas, varie mais les conditions de l'expérience ne permettent pas de dégager de tendance particulière.

Ces modifications de la CEC pour les isothermes de concentration $C_0 = 0.1 N$, engendrent des erreurs sur le tracé des courbes qui se répercutent ensuite dans le calcul des constantes et des autres paramètres thermodynamiques, principalement lors de l'échange $K \rightarrow Mg$. Les valeurs obtenues et calculées sont donc données à titre indicatif pour mettre en évidence l'effet de la concentration totale de la solution sur les échanges.

Avec les deux autres concentrations $C_0 = 10^{-2}$ et $10^{-3} N$, la CEC au cours de l'isotherme reste constante (Tableau n° 32).

On note d'une façon générale que la CEC moyenne diminue avec la concentration C_0 ; ce résultat rejoint les données obtenues par les courbes de titration potentiométriques pour déterminer le PCN, et il obéit aux variations de densité de charges négatives (charges variables) avec la concentration de la solution. Pour les deux sols, on note d'une part une baisse de la CEC entre $C_0 = 10^{-2} N$ et $C_0 = 10^{-3} N$ de 18 à 26 % et, d'autre part une baisse de la CEC d'environ 40 % avec l'échange $K \rightarrow Mg$ par rapport à l'échange $K \rightarrow Ca$.

En ce qui concerne l'isotherme d'échange $10^{-3} N$, on remarque : quelque soit le ratio K/Ca ou K/Mg dans la solution initiale, la teneur des divalents en solution après l'échange est très faible. Le calcul des fractions équivalentes en solution est moins précis, ainsi que l'ajustement mathématique et les constantes thermodynamiques qui en découlent.

En conclusion, les résultats obtenus avec les isothermes de concentration totale $C_0 = 10^{-2} N$ sont les plus précis compte tenu des difficultés évoquées. C'est aussi à cette concentration que la majorité des chercheurs opèrent, ce qui permettra de comparer nos résultats. Les valeurs obtenues avec les deux autres concentrations : 10^{-1} et $10^{-3} N$, serviront simplement à analyser l'effet de la force ionique de la solution sur les équilibres d'échange.

3°) Equilibre d'échange

La simple lecture des courbes d'isothermes d'échange des figures N° 48 à 52, nous indiquent pour les deux sols et les trois échanges étudiés, que l'augmentation de C_0 favorise la fixation de potassium échangeable. On en déduit que la séquence d'adsorption "quantitative préférentielle" suit l'ordre ci-après :

<u>Concentration Totale</u>	<u>LA ME</u>	<u>AEK LOBA</u>
0.1 N	Al > K = Ca > Mg	K = Ca > Mg
0.01 N	Al > K et Ca = Mg > K	Ca = Mg > K
0.001 N	Mg ≥ Ca > K	Ca = Mg ≥ K

Cet ordre de préférence établi à partir des courbes et donc des concentrations et non des activités, n'est pas rigoureux et ne représente pas la préférence ou la sélectivité réelle, mais seulement apparente. Néanmoins, certains auteurs citent encore ce type de préférence.

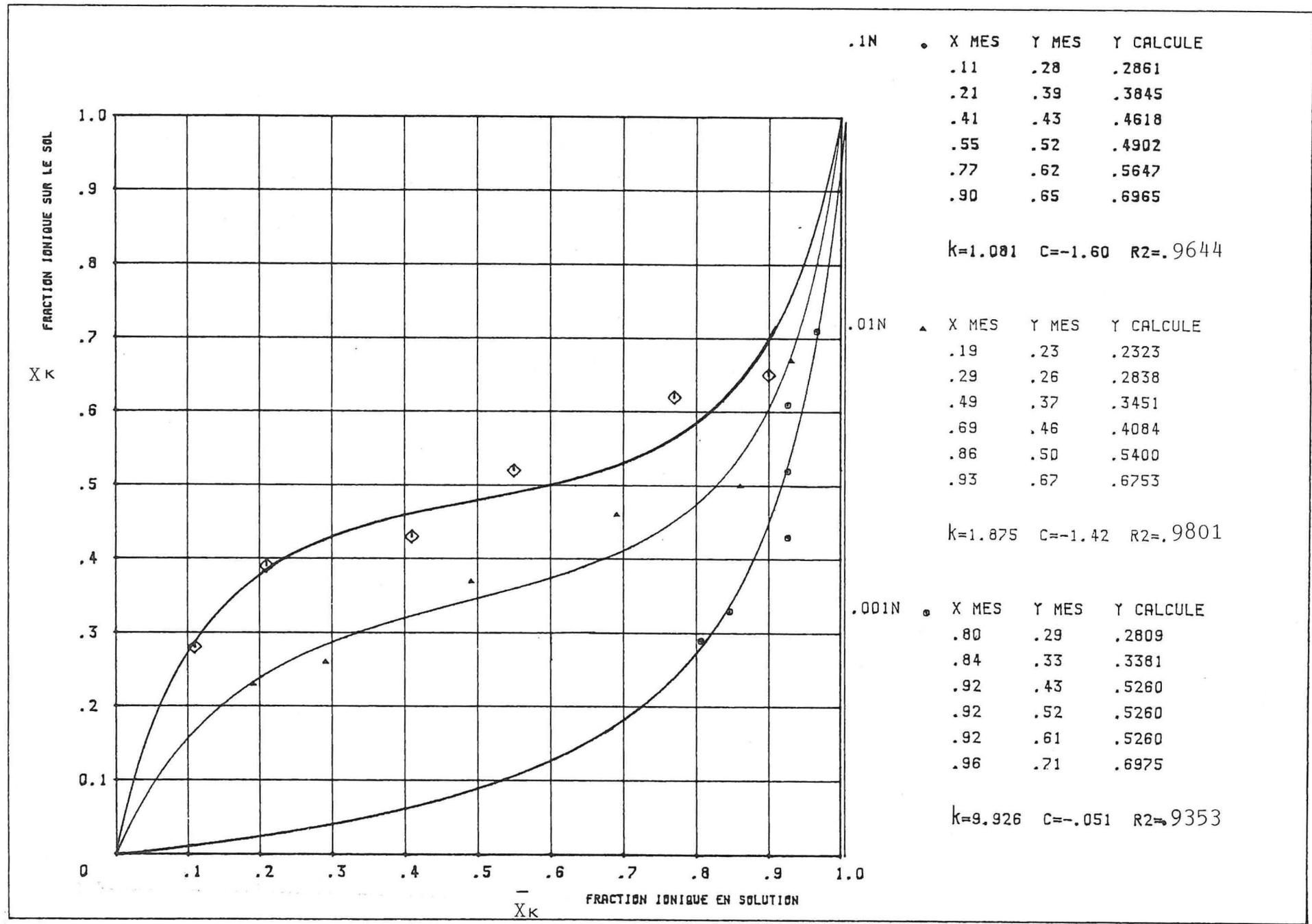


Figure N° 48 : Isothermes d'échange

LA ME K-CA

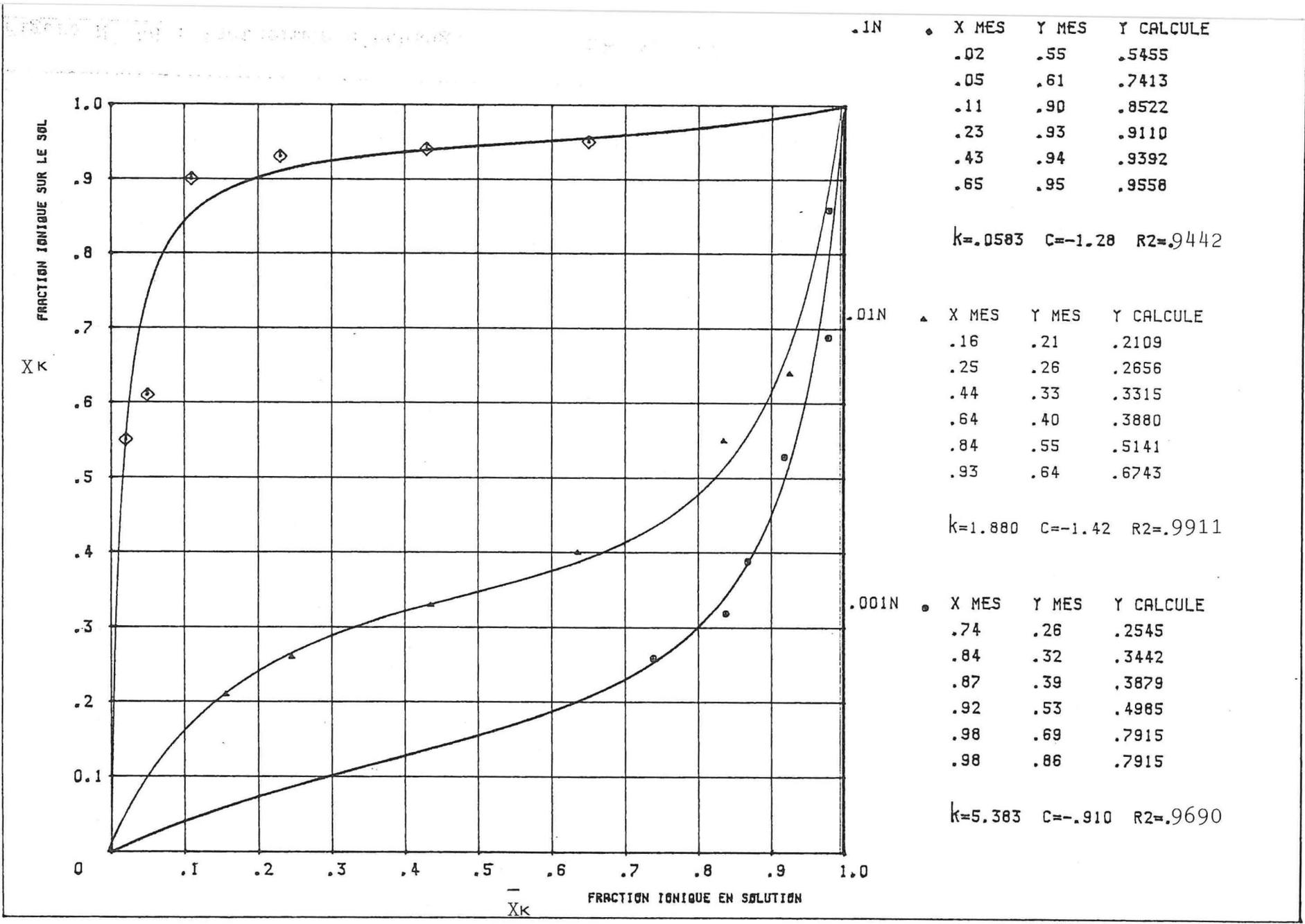
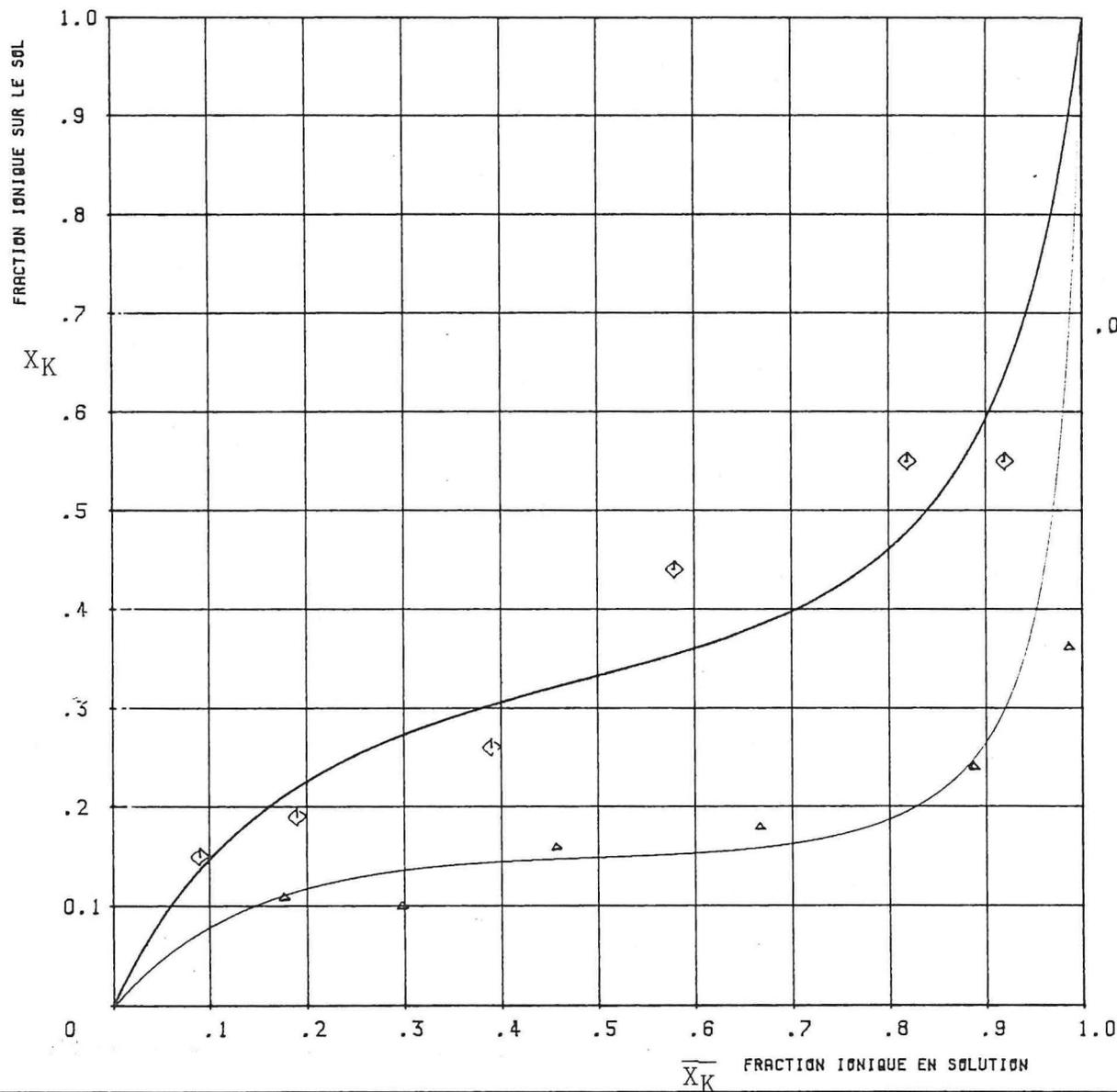


Figure N° 49 : Isothermes d'échange

LA ME K-MG



.1N	X MES	Y MES	Y CALCULE
	.09	.15	.1358
	.19	.19	.2193
	.39	.26	.3033
	.58	.44	.3547
	.82	.55	.4793
	.92	.55	.6366

$k=2.003$ $C=-1.41$ $R2=.9303$

.01N	X MES	Y MES	Y CALCULE
	.18	.11	.1145
	.30	.10	.1386
	.46	.16	.1491
	.67	.18	.1594
	.89	.24	.2483
	.99	.36	.7351

$k=5.650$ $C=-1.88$ $R2=.9280$

Figure N° 50 : Isothermes d'échange

LA ME K-AL

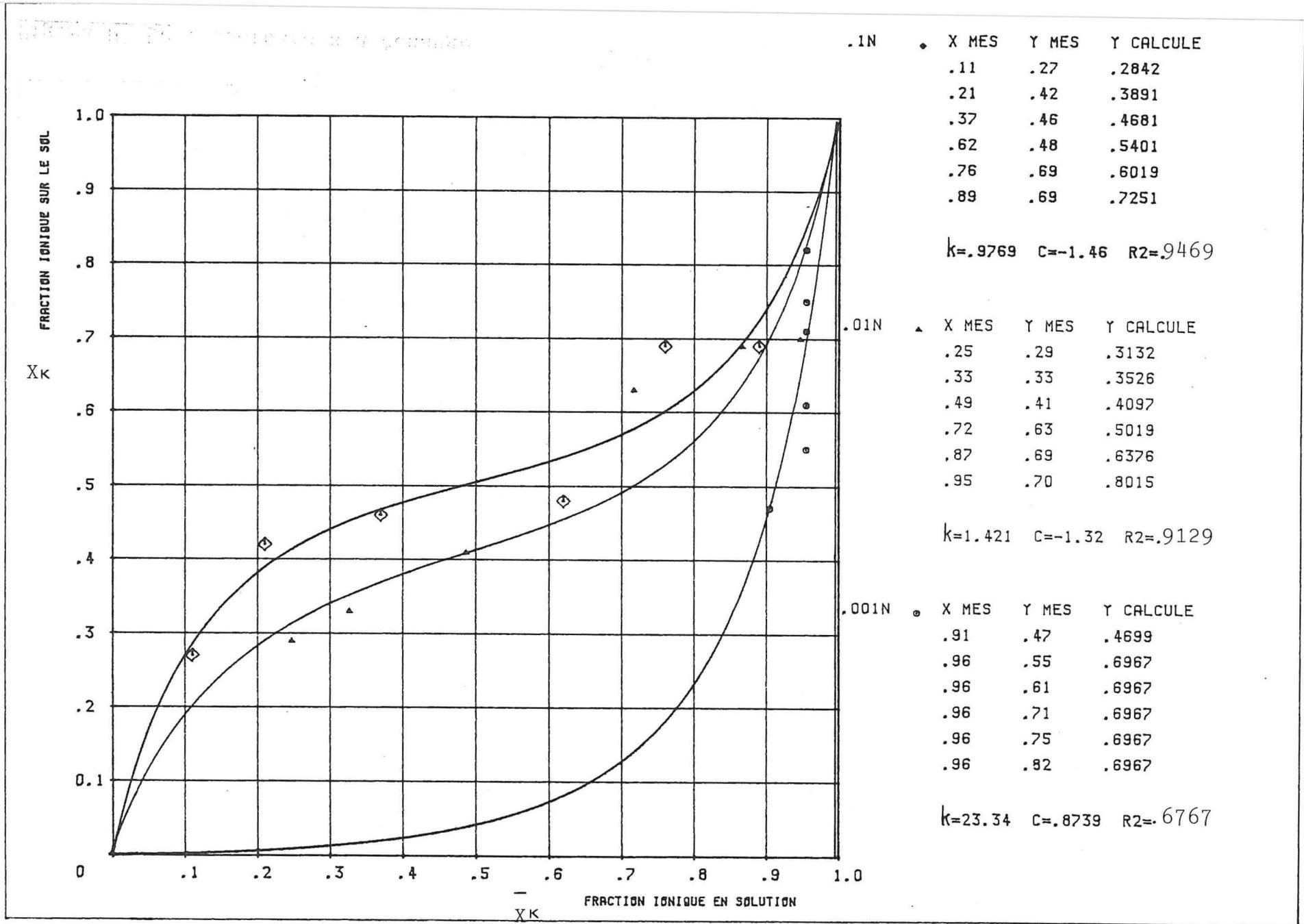


Figure N° 51 : Isothermes d'échanges

REK LOBA K-CA

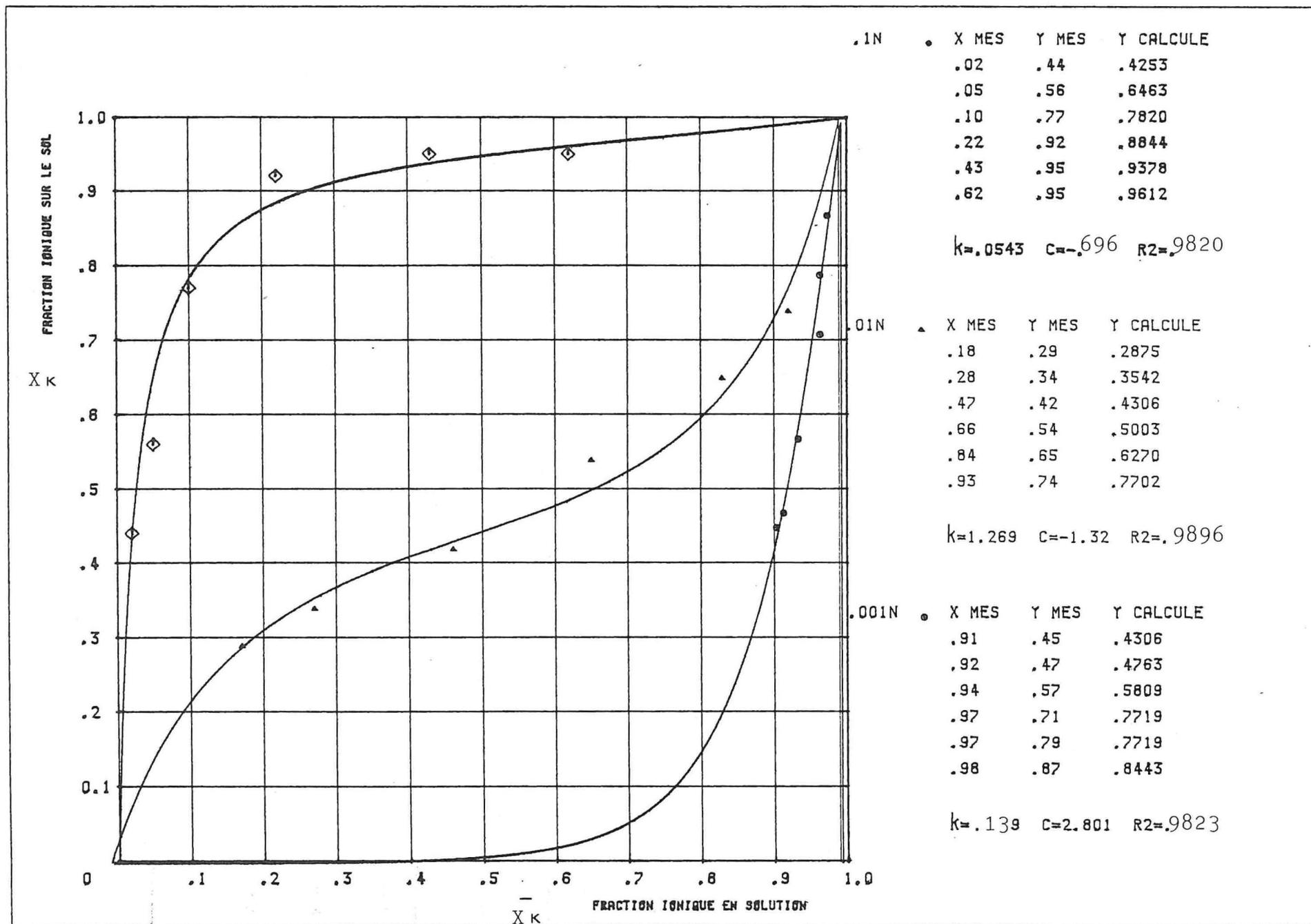


Figure N° 52 : Isothermes d'échange

REK LØBA K-MG

Avec une concentration totale 10^{-2} N, PLEYSIER et al. (1979), ont obtenus sur un sol à kaolinite la séquence d'adsorption "quantitative préférentielle" suivante : $Al > Ca > K > Na$, et UDO (1978) a trouvé : $Ca > K$ et $Ca > Mg$. DEIST et TALIBUDEEN (1967) aboutissent aux mêmes résultats avec K et Ca pour de nombreux sols de climat tempéré.

On remarque d'après la forme des courbes d'isotherme en S que les sols présentent une sélectivité d'échange qualifiée de réverse par DEIST (1967), c'est-à-dire que la sélectivité de l'échangeur pour un cation s'inverse avec le degré de saturation du complexe d'échange.

4°) Constante d'équilibre Kex et variation d'énergie libre ΔG°

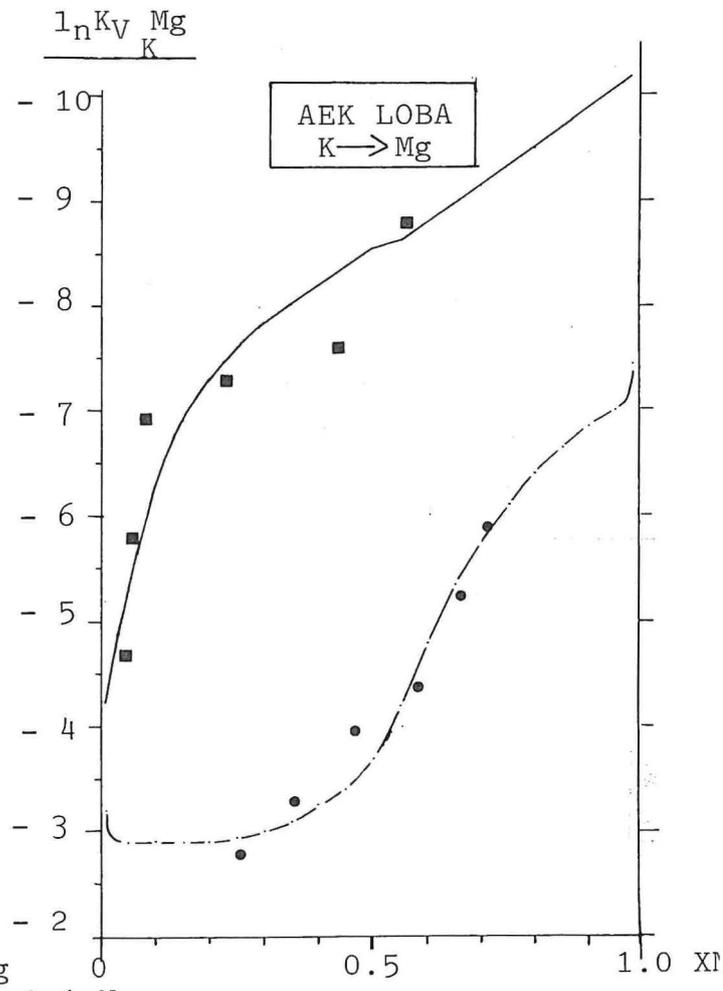
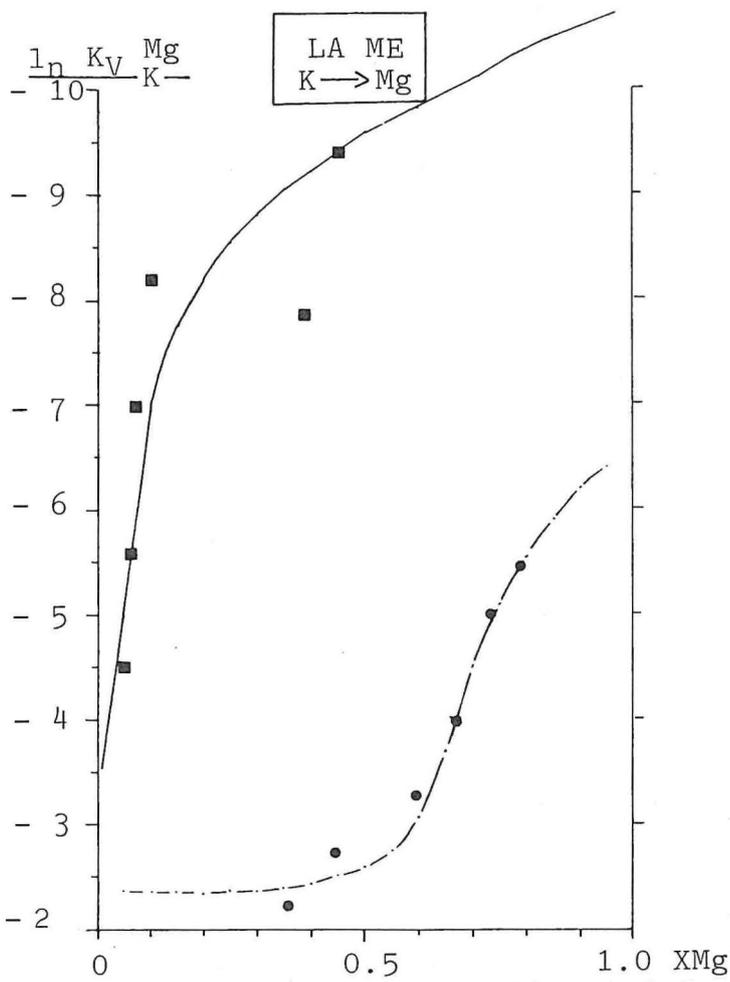
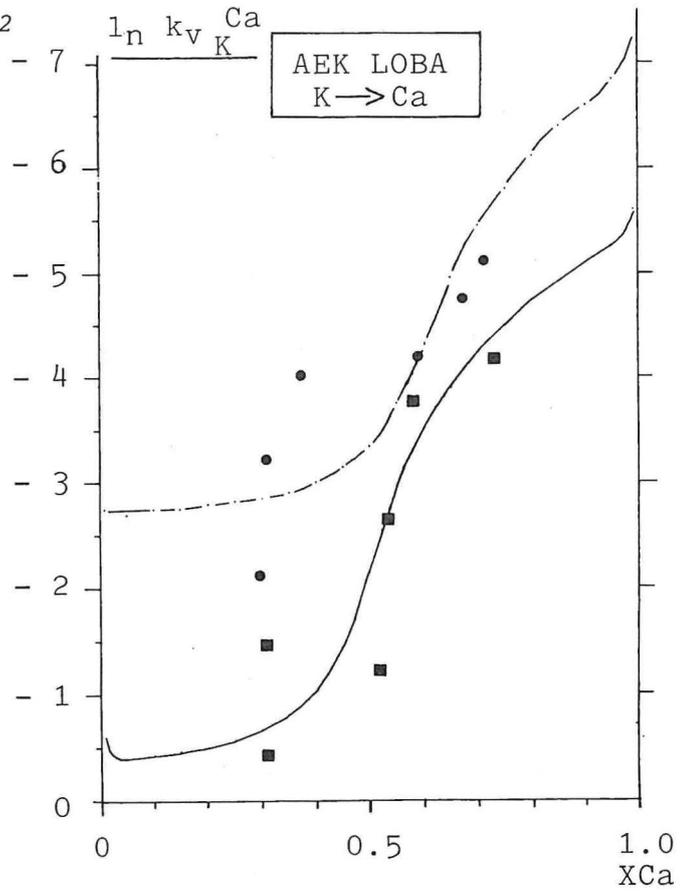
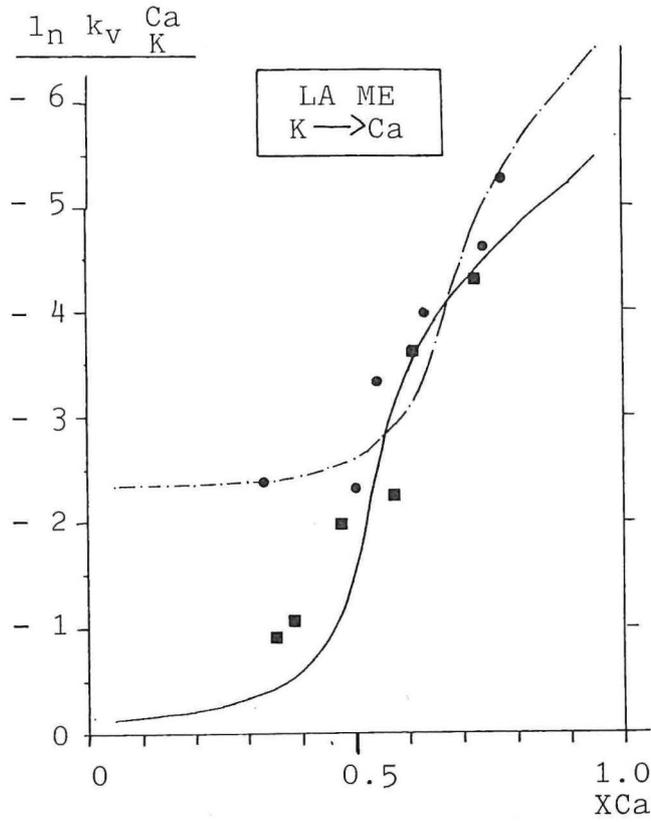
La constante d'équilibre Kex est calculée graphiquement en déterminant la surface sous la courbe $\ln KV$ en fonction de X (compris entre 0,01 à 0,99), figures n° 53 à 55. ΔG° est alors calculé par l'équation (2.18).

Nous avons reporté dans l'Annexe n° 18 pour chaque échange, les trois valeurs de ΔG° ainsi que celles de Kex et les variations des autres constantes thermodynamiques avec X. Les principaux résultats pour ΔG° de l'échange sont regroupés dans le Tableau N° 33.

Tableau n° 33 :

ΔG° k.Cal mole⁻¹ POUR LES ECHANGES DE Ca, Mg et Al avec les sols saturés par K

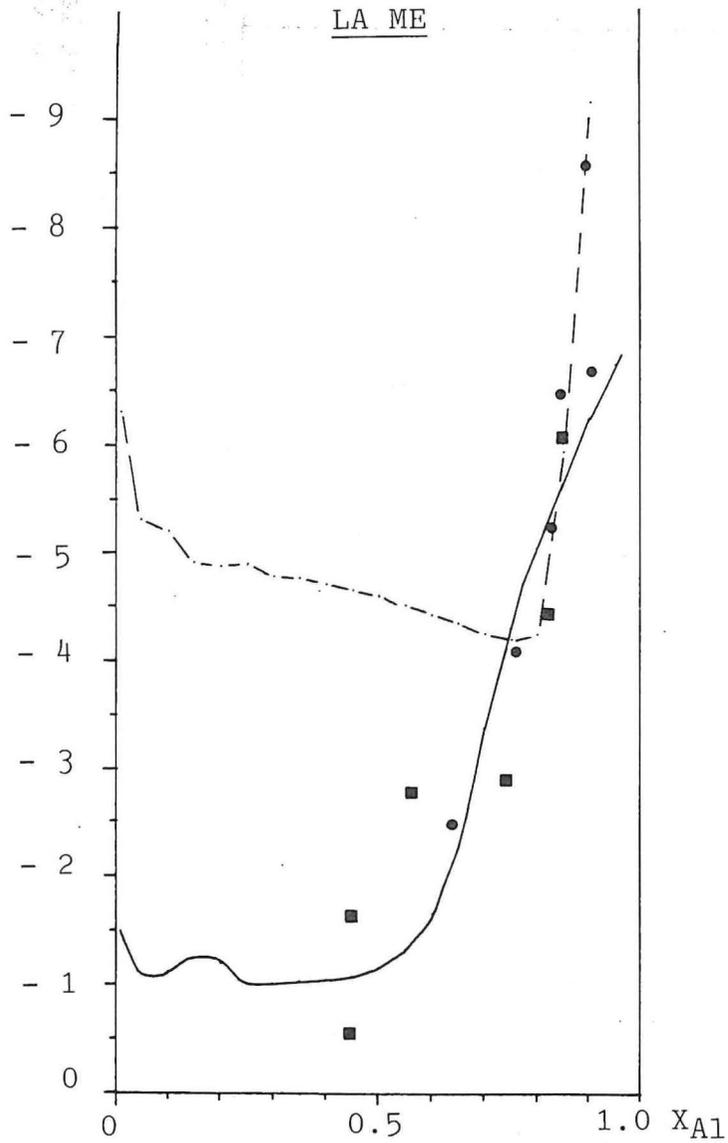
Sol	LA ME			AEK LOBA		
Co (N)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
K → Ca	1.376	<u>2.112</u>	2.390	1.485	<u>2.472</u>	2.249
K → Mg	(5.366)	<u>2.108</u>	2.534	(4.832)	<u>2.620</u>	2.126
K → Al	1.497	<u>3.161</u>	-	-	-	-
	(pH 3.55 à 3.85)	(pH 3.90 à 4.60)				



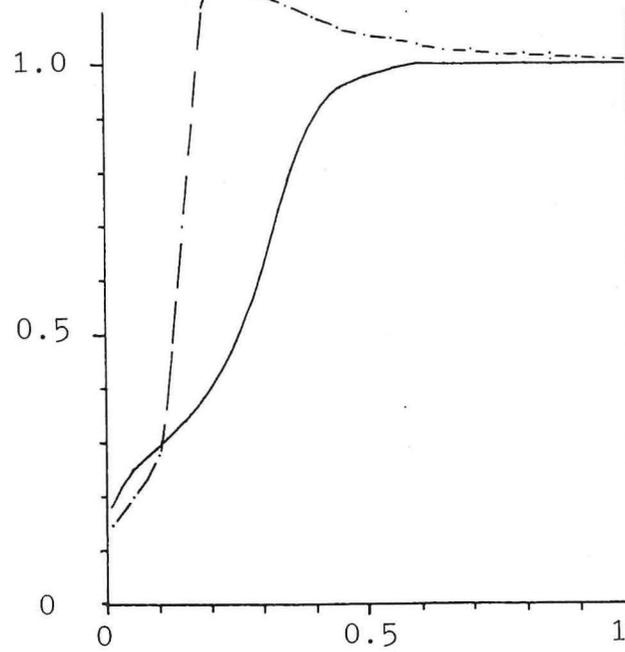
—■— Concentration totale 0.1 N
-.-●-.- Concentration totale 0.01 N

Figures N° 53 et 54 : Variation du coefficient de sélectivité K_V en fonction de la composition des surfaces sur les 2 sols pour les échanges K → Ca (Fig. 53) et K → Mg (Fig. 54).

$\ln K_{V_{K^+}}$

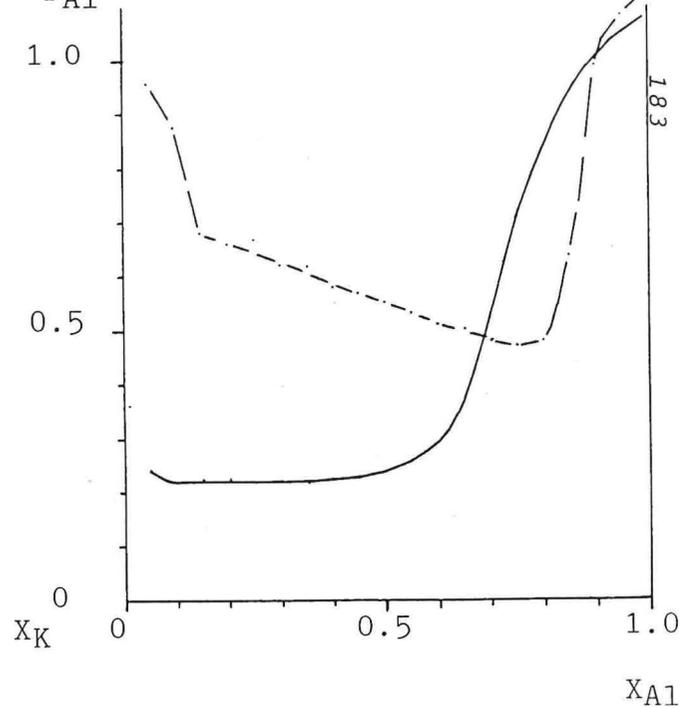


f_K



LA ME

f_{Al}



—■— Concentration totale 0.1 N

- - -●- - - Concentration totale 0.01 N

Figure N° 55 Variation du coefficient de sélectivité K_V et des coefficients d'activité surfacique f , pour l'échange $K \rightarrow Al$ sur le sol de LA ME.

D'après les valeurs de ΔG° , les deux sols présentent une préférence d'adsorption pour le potassium, c'est-à-dire que la réaction d'échange favorise la formation de sol-K. A la concentration 10^{-2} N, cette préférence traduite par la valeur de ΔG° est un peu plus marquée avec le sol d'AEK LOBA qu'avec le sol de LA ME.

La séquence de sélectivité obtenue à partir de ΔG° pour $Co = 10^{-2}$ N est la suivante :



, UDO (1979) a obtenu le résultat suivant sur un sol tropical : $K > Al > Ca > Na$.

D'une manière générale, d'après GOULDING et al., 1984, ΔG° pour l'échange $K \rightarrow Ca$ se situe entre 4,8 et - 1,05 KCal mole⁻¹, valeur qui est fonction de la minéralogie et du pH des sols, du niveau de fertilisation, de la teneur en M.O et de l'histoire culturale du sol. Sur les sols à kaolinite, PLEYSIER et al. (1979), trouvent (pour $Co = 10^{-1}$ N) ΔG° ($K \rightarrow Ca$ à pH = 5,0) compris entre 3,04 et 4,26 KCal mole⁻¹ et ΔG° ($K \rightarrow Al$ à pH = 4,0) compris entre 4,02 et 5,38 KCal mole⁻¹. UDO (1978) obtient les valeurs de ΔG° ($K \rightarrow Ca$) de 2,360 KCal mole⁻¹ à 10°C et de 1,647 KCal mole⁻¹ à 30°C et pour $Co = 10^{-2}$ N. JARDINE et SPARKS (1984) montrent que la kaolinite pure a une préférence plus importante pour K que pour Ca.

En ce qui concerne les autres équilibres d'échange, on remarque pour $Co = 10^{-2}$ N que les échanges K-Ca et K-Mg se font avec les mêmes intensités puisque les ΔG° sont très proches. En appliquant la règle de HESS aux échanges K-Ca et K-Mg, nous pouvons avoir une estimation des préférences des sols pour Ca ou Mg :

$$\Delta G^\circ (Ca \rightarrow Mg) = - \Delta G^\circ (K \rightarrow Ca) + \Delta G^\circ (K \rightarrow Mg)$$

A la concentration $Co = 10^{-2}$ N, on obtient :

	LA ME	AEK LOBA
$\Delta G^\circ (Ca \rightarrow Mg)$ KCal mole ⁻¹	0,00	0,15

Ces valeurs très faibles ou nulles, compte tenu de la précision des résultats montrent la non préférence des sols vis-à-vis des deux divalents. UDO (1978) obtient pour ce même échange avec le sol à kaolinite : $\Delta G^\circ = 0,256$ KCal mole⁻¹.

D'après les valeurs de ΔG° , on obtient un ordre de sélectivité d'adsorption des cations inverse de celui obtenu à partir d'une simple lecture des courbes des isothermes d'échanges. Cette contradiction apparente tient au fait que les deux résultats ne dépendent pas des mêmes facteurs :

- dans le cas d'une simple lecture des isothermes d'échange la sélectivité observée entre les deux cations est intimement liée à la concentration totale de la solution (voir figures N° 48 à 52).

Ainsi NYE (1960) obtient pour l'échange K-Al, la préférence pour Al lorsque la concentration de la solution est égale à 10^{-2} N et la préférence pour K lorsque la concentration est égale à 1,0 N. GOULDING (1983), estiment que l'ordre de sélectivité déduit de l'analyse des isothermes d'échange est d'un usage très délicat et que dans la mesure du possible, il faut s'attacher aux résultats de ΔG° ;

- dans le cas de ΔG° , l'ordre de sélectivité obtenu est indépendant de la force ionique de la solution, la valeur de ΔG° ne dépend que de la taille et de la valence de l'ion. D'autre part, la valeur de ΔG° suggère l'importance de la liaison énergétique entre l'ion et l'échangeur ce qui n'est pas le cas avec les isothermes. Toutefois, par définition, le niveau énergétique de la liaison est donné par ΔH° .

D'après DEIST et TALIBUDEEN (1967), les préférences observées à partir des isothermes d'échange, sont reliées aux variations d'entropie des éléments en solution car l'entropie dépend en grande partie de la force ionique de la solution. HUTCHEON, 1966 montre que l'augmentation de la quantité d'ion Ca en solution diminue l'entropie du système par accroissement de la structure pseudo-tétrahédrique des molécules d'eau, par contraste, les ions K provoquent une augmentation d'entropie en diminuant l'ordre structural des molécules d'eau. Ainsi la diminution de la quantité d'ion Ca de la solution, augmente l'entropie et son remplacement par des ions K, augmente encore plus l'entropie de la phase liquide. Toutefois, l'augmentation de l'entropie est liée à la concentration de la solution et elle est d'autant plus grande que la force ionique de la solution est faible. Ceci confirmerait la plus forte préférence des sols pour Ca aux faibles concentrations : 10^{-3} N par exemple.

En résumé, la sélectivité obtenue par ΔG° indique surtout le niveau énergétique de la liaison sol-ion, et la sélectivité obtenue par les isothermes, traduit surtout les quantités fixées même avec de très faibles niveaux énergétiques.

5°) Variation du coefficient de sélectivité

L'étude de $d(\Delta G)/dX$ se résume à celle de $\ln KV$ en fonction de X d'après les équations 2.17 et 2.18, le coefficient de sélectivité KV varie au cours de l'échange, et dans le cas de l'échange $K \rightarrow Ca$, KV est donné par :

$$KV_{K}^{Ca} = \frac{x_{Ca} \bar{x}_K^2 \gamma_K^2}{x_K^2 \bar{x}_{Ca} \gamma_{Ca}} (2 x_K + x_{Ca}) \frac{C_0}{2}$$

D'après l'équation 2,7, on a calculé $\ln(KV)$ pour chaque couple (\bar{X}, X) de l'isotherme et les courbes $\ln(KV)$ en fonction de X sont tracées à partir de l'ajustement mathématique (équation 2.20), (figures n° 53 à 55).

D'après les courbes $\ln KV = f(X)$, principalement pour $Co = 10^{-2} N$, les variations du coefficient de sélectivité des deux sols pour les échanges $K \rightarrow Ca$ et $K \rightarrow Mg$ sont très proches. Les sols de Côte d'Ivoire et de Sumatra réagissent donc de façon tout à fait similaire en ce qui concerne l'échange entre ces trois cations.

On remarque aussi que les courbes de $\ln KV$ pour les échanges $K \rightarrow Ca$ et $K \rightarrow Mg$ ($Co = 10^{-2} N$) sont identiques en tout point pour chaque sol et expliquent les valeurs ΔG° si voisines. Dans ces conditions, il semble que la valence du cation en solution soit plus importante que son degré d'hydratation.

La valeur du coefficient de sélectivité ($\ln KV$) en fonction du degré de saturation du complexe absorbant, diminue à mesure que le taux de saturation du complexe absorbant par Ca, Mg ou Al augmente. Cette baisse montre que les sols adsorbent de préférence K lorsque sa fraction équivalente absorbée diminue. UDO, 1978 ; PLEYSIER et al., 1979 ; JARDINE et SPARKS, 1984 obtiennent pour la kaolinite pure et les sols à kaolinite, les mêmes résultats, ainsi que GOULDING et TALIBUDIN, 1984 sur des sols tempérés.

Le sol d'AEK LOBA a une affinité pour K, légèrement supérieure à celle du sol de LA ME qui peut être en rapport avec des impuretés d'argiles de type 2/1.

$\ln KV$ pour $Co = 10^{-2}$, et pour $K \rightarrow Ca$ ou $K \rightarrow Mg$ présente une phase stable lorsque $XK > 50\%$ à LA ME et $XK > 60\%$ à AEK LOBA. En-dessous de ces valeurs, l'affinité des sols pour K augmente de façon continue : $\ln KV$ varie de -3 à 5.5. Pour l'échange $K \rightarrow Al$ lorsque XK tombe de 100 % à 20 %, (où XAl passe de 0 à 80 %), le coefficient de sélectivité augmente légèrement : $\ln KV$ passe de la valeur -5.5 à -4.5. D'après PLEYSIER et al., 1979 qui observent le même phénomène sur les sols tropicaux qu'ils étudient, ceci résulte d'une diminution de pH consécutive à l'augmentation du pourcentage de Al en solution.

Pour les deux sols, avec la concentration totale $10^{-1} N$, la préférence pour K par rapport à Ca est plus faible, mais celle de K par rapport à Mg s'accroît. Pour l'échange $K \rightarrow Al$ sur le sol de LA ME, la préférence pour K diminue aussi.

En résumé, les variations du coefficient de sélectivité avec la fraction équivalente absorbée, montrent que la dynamique des échanges $K \rightarrow Ca$ et $K \rightarrow Mg$ reste voisine entre les deux sols, avec une affinité pour K légèrement supérieure montrée par le sol de Sumatra.

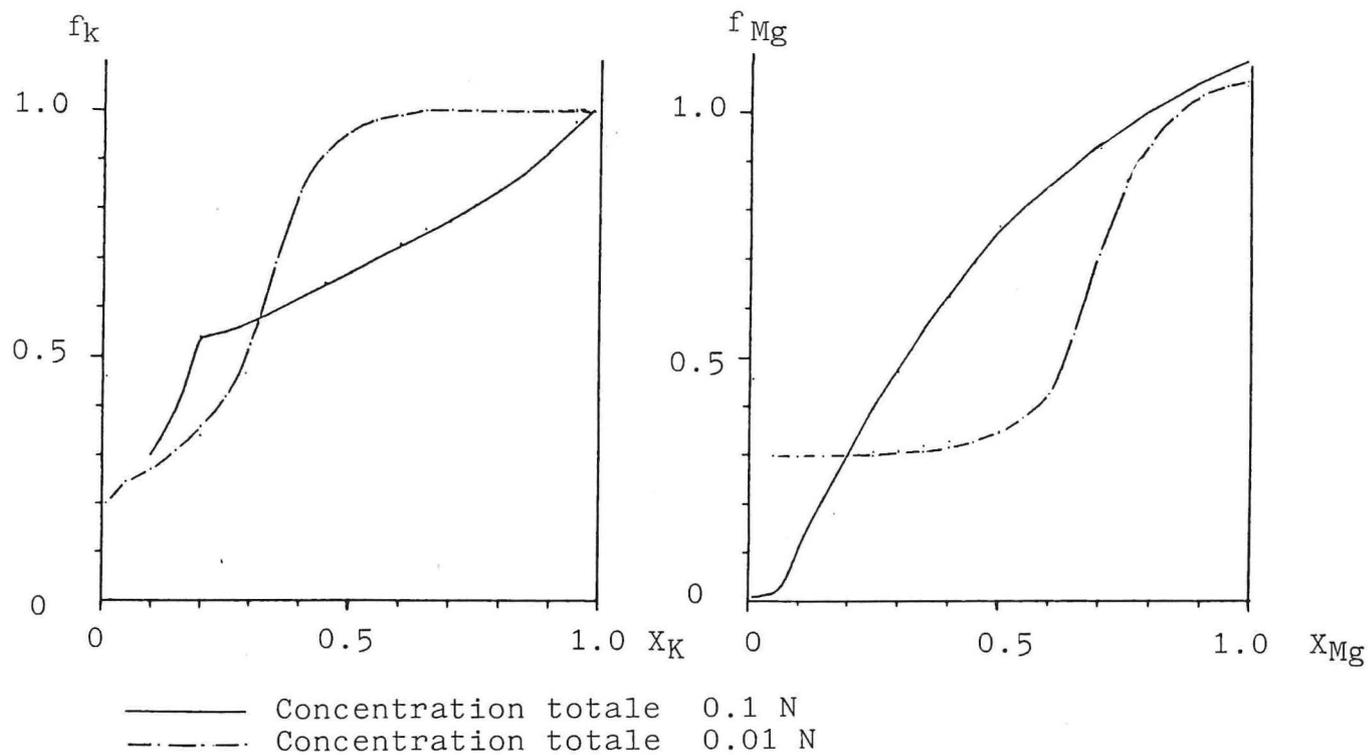
En dernier lieu, les coefficients d'activité surfacique f_A et f_B permettent de compléter les informations obtenues par cette méthode.

6°) Coefficient d'activité surfacique (f) ou fugacité

L'évolution de ces coefficients avec la fraction équivalente absorbée est reportée sur les Figures n° 55 à 57. De ces courbes, il ressort les résultats suivants :

LA ME

échange K → Mg



échange K → Ca

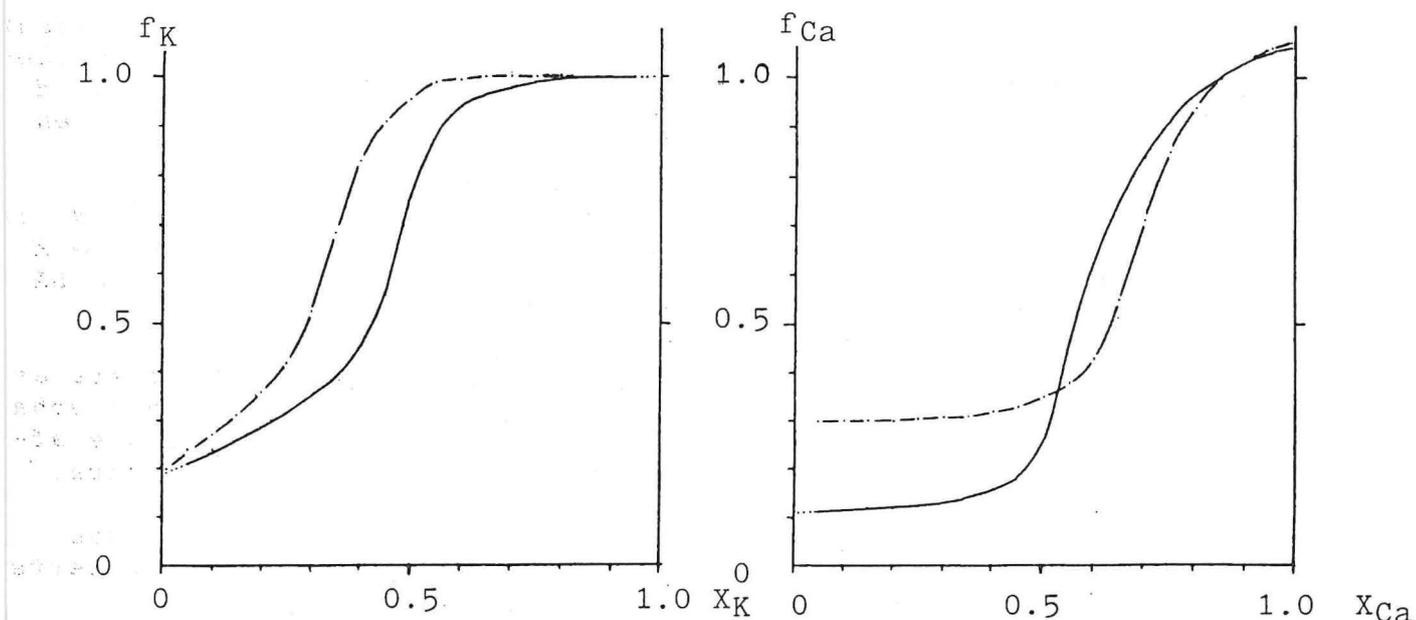


Figure N°56 Variation des coefficients d'activité surfacique : f en fonction de la composition sur les surfaces d'échange pour les échanges $K \rightarrow Mg$ et $K \rightarrow Ca$ sur le sol de LA ME.

AEK LOBA

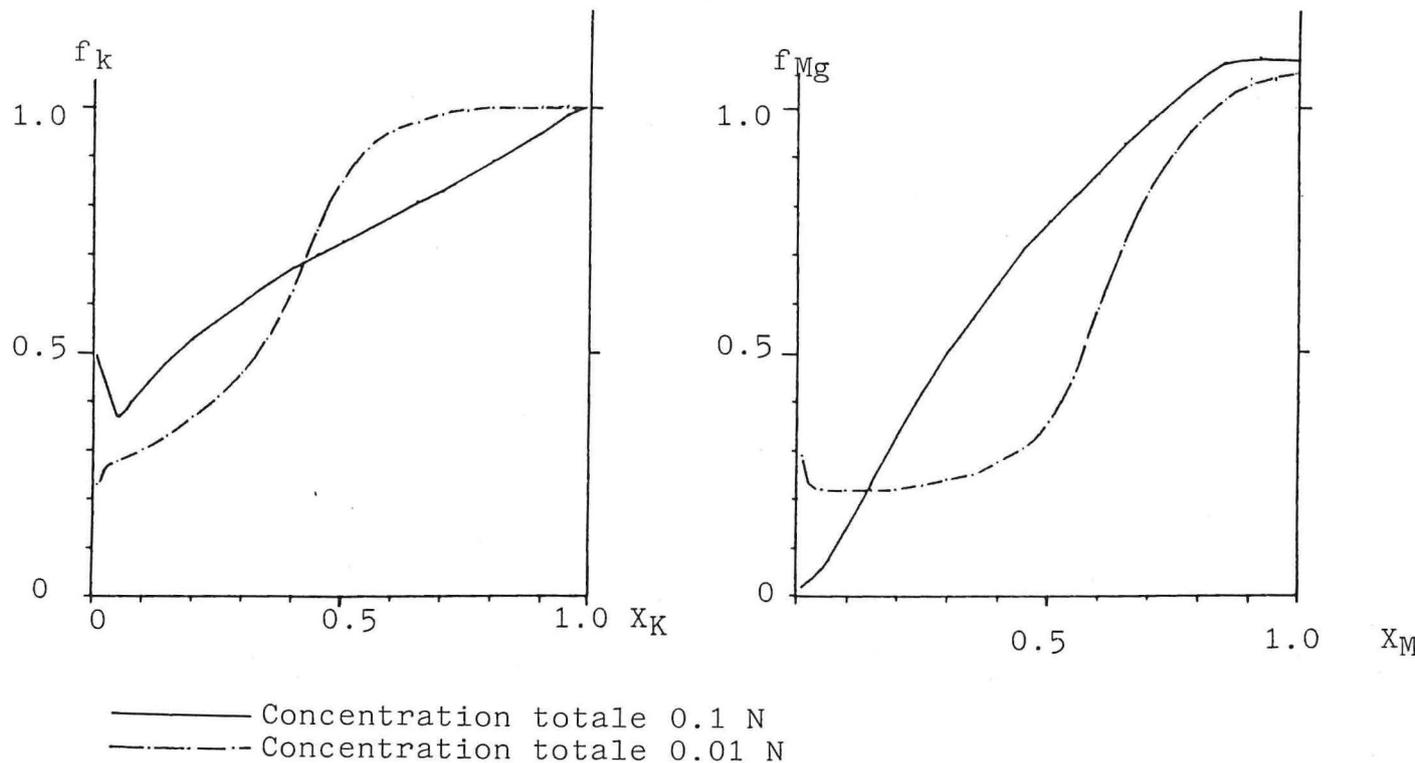
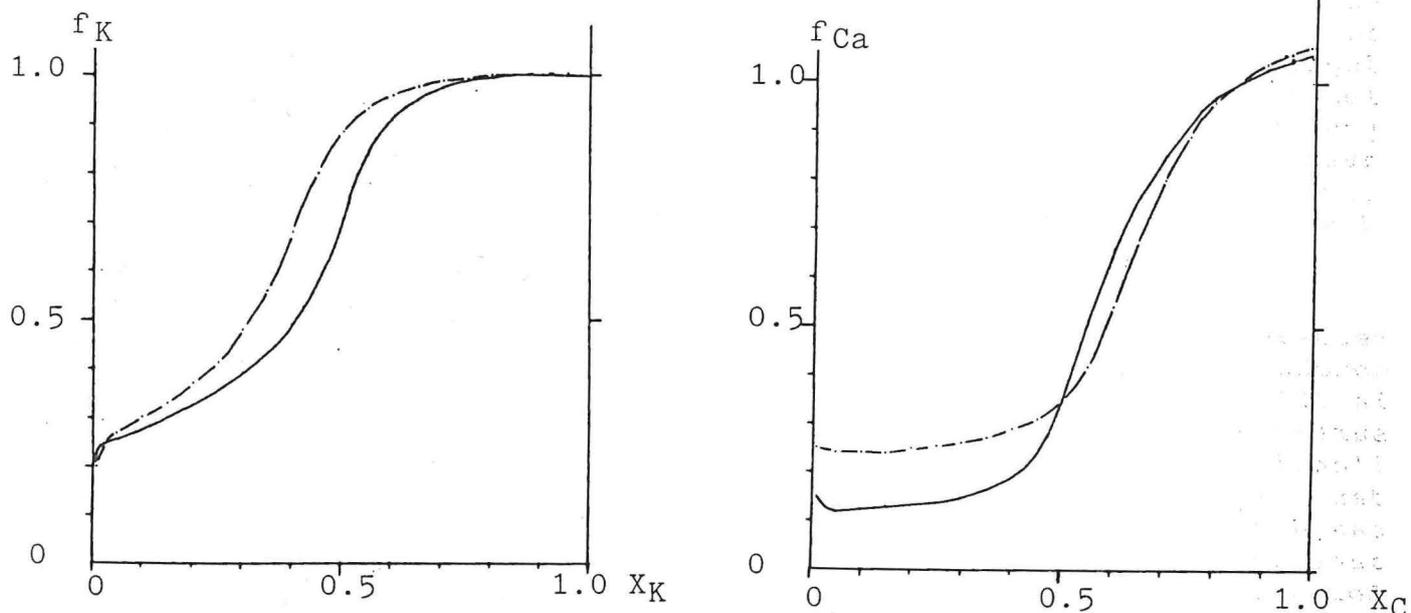
Echange $K \rightarrow Mg$ Echange $K \rightarrow Ca$ 

Figure N° 57 Variation des coefficients d'activité surfacique, f en fonction de la composition sur les surfaces d'échange pour les échanges $K \rightarrow Mg$ et $K \rightarrow Ca$ sur le sol d'AEK LOBA.

- lorsque les fractions équivalentes absorbées tendent vers zéro, les valeurs de coefficients f_K se situent pour les deux sols entre 0.15 et 0.25 avec les trois échanges et aux deux concentrations $C_0 = 10^{-1}$ N et 10^{-2} N. Pour les coefficients f_{Ca} et f_{Mg} , les valeurs varient entre 0.25 et 0.30 pour $C_0 = 10^{-2}$ N et de 0.02 à 0.10 pour $C_0 = 10^{-1}$ N ;

- la variation de fugacité en fonction de X présente une graduation en relation avec la valence des cations : la phase pour laquelle le coefficient d'activité f est minimale, s'étale d'autant plus que la valence de l'ion est élevée. Ainsi pour K, f_K croît avec XK jusqu'à atteindre la valeur 1 lorsque XK atteint les valeurs comprises entre 50 et 70 % ; pour f_{Ca} et f_{Mg} (sauf 10^{-1} N) les valeurs restent minimales et constantes jusqu'à ce que XCa ou Mg atteignent 50 %, ensuite f_{Ca} et f_{Mg} augmentent jusqu'à la valeur 1 pour XCa ou Mg proche de 100 %. Pour f_{Al} (10^{-1} N) la valeur minimale s'étend pour des valeurs de XAl comprises entre 0 et 60 %.

Comme nous l'avons décrit au paragraphe A 4°) (3) de ce chapitre, les variations du coefficient d'activité traduisent la répartition des ions retenus à proximité des surfaces négatives du sol : plus l'ion est proche des surfaces, et plus son degré de liberté diminue parce que les forces de liaisons ion-échangeur augmentent.

On observe ainsi, Tableau n° 34 sur les deux sols pour K comparé à Ca ou Mg, une plus faible plage du taux de saturation ou f reste inférieur à la valeur 1. Ce résultat signifie que une faible fraction de K est fortement retenue sur le sol, et que les quantités supplémentaires de K retenu sur les sites d'échange, ont une liaison de plus en plus faible jusqu'à devenir rapidement minimale lorsque XK dépasse 50 %. Dans le cas des cations divalents (et plus encore avec les trivalents), la plage de f minimale indique qu'une plus grande proportion d'ions Ca ou Mg, par rapport à K, est retenue sur le sol avec une énergie de liaison constante, puis à partir du taux de saturation situé entre 40 à 50 %, cette énergie de liaison décroît pour devenir minimale vers 80 à 90 % de saturation.

L'explication donnée à ce phénomène par GOULDING (1983), repose sur la répartition des ions K, Ca et Mg au sein de la double couche contre les surfaces négatives. Lorsque la proportion de K sur la CEC est faible ($X_K \leq 20$ %), ces ions sont situés assez près des surfaces négatives et disposent de peu de degré de liberté. Mais l'enrichissement de la CEC en potassium, se fait en grande majorité dans la couche diffuse où le degré de liberté est plus grand. Dans le cas des divalents, l'enrichissement de la CEC se fait principalement dans la couche compacte caractérisée par un faible degré de liberté. Lorsque la saturation de cette couche se termine, les divalents se localisent dans la couche diffuse avec des degrés de liberté plus élevés. ceci explique le plateau de f constant, avec les cations plurivalents. D'autre part, la théorie de la double couche diffuse (DDL), indique aussi qu'à concentration constante, l'épaisseur de la DDL diminue lorsque la valence du cation croît (schéma N° 10). De ce fait, les divalents sont plus proches des surfaces négatives que les monovalents et ils sont caractérisés par un plus faible degré de liberté.

Tableau N° 34 : Evolution comparative
des coefficients d'activités surfaciques
et des taux de saturation du complexe d'échange
lors des équilibres d'échange $K \rightarrow Ca$ et $K \rightarrow Mg$ sur les 2 sols

Sols	Cations	f minimal	f croissant	f maximal
LA ME <u>10^{-2} N</u>	K	$f = 0.25$ $0 \leq X_K \leq 5$ à 10 %	$0.25 \leq f \leq 1$ $10 \% \leq X_K \leq 60$ %	$f \neq 1$ $X_K \geq 60$ %
	Ca	$f = 0.30$ $0 \leq X_{Ca} \leq 40$ %	$0.3 \leq f \leq 1$ $40 \% \leq X_{Ca} \leq 80$ %	$f \neq 1$ $X_{Ca} \geq 80$ %
	Mg	$f = 0.30$ $0 \leq X_{Mg} \leq 40$ %	$0.3 \leq f \leq 1$ $40 \% \leq X_{Mg} \leq 85$ %	$F \neq 1$ $X_{Mg} \geq 85$ %
EK LOBA <u>10^{-2} N</u>	K	$f = 0.20 - 0.25$ $0 \leq X_K \leq 5$ %	$0.25 \leq f \leq 1$ $5 \% \leq X_K \leq 75$ %	$f \neq 1$ $X_K \geq 75$ %
	Ca	$f = 0.25$ $0 \leq X_{Ca} \leq 40$ %	$0.25 \leq f \leq 1$ $40 \% \leq X_{Ca} \leq 85$ %	$f \neq 1$ $X_{Ca} \geq 85$ %
	Mg	$f = 0.22$ $0 \leq X_{Mg} \leq 35$ %	$0.22 \leq f \leq 1$ $35 \% \leq X_{Mg} \leq 82$ %	$f \neq 1$ $X_{Mg} \geq 82$ %

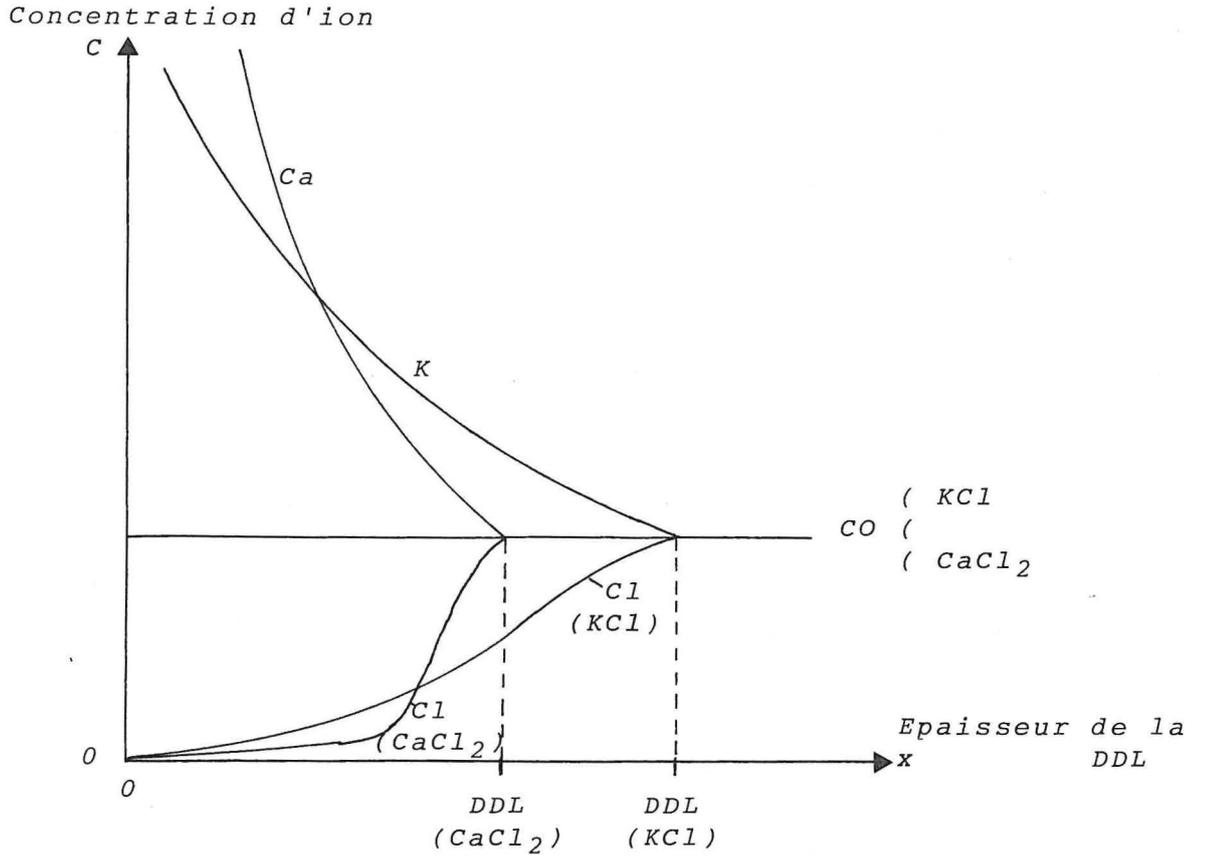


Schéma N° 10 : Effet de la valence de l'ion sur l'épaisseur de la DDL.

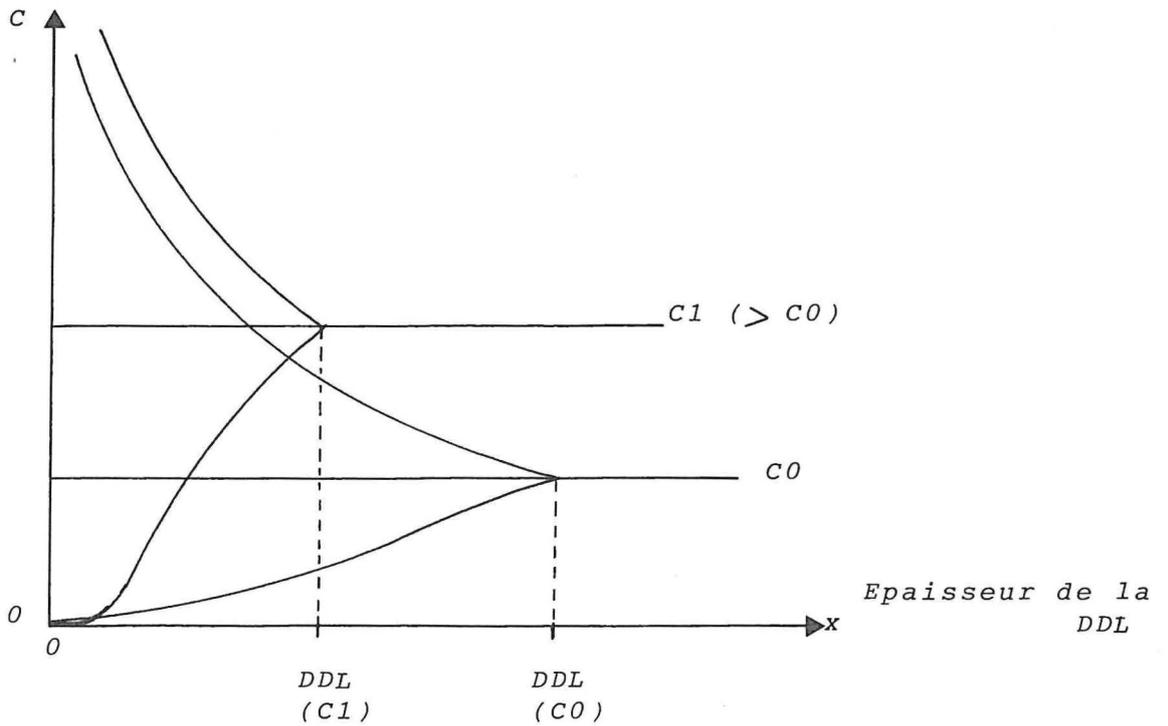


Schéma N° 11 : Effet de la concentration totale du milieu sur la largeur de la DDL.

Ce résultat est encore confirmé par les résultats avec Ca et Mg aux concentrations 10^{-2} et 10^{-1} N : plus la concentration augmente et plus le plateau de f constant est réduit. Effectivement la largeur de la DDL diminue lorsque la concentration de la solution augmente (Schéma n° 11).

L'analyse des coefficients d'activité surfaciques (f) permet donc de déceler pour chaque cation échangeable la proportion qui est située à proximité des surfaces avec une liaison énergétique élevée et donc qui sera plus difficilement échangeable, et les autres proportions qui définissent des quantités localisées à une plus grande distance des surfaces et qui seront d'autant plus facilement échangeable.

7°) Remarque complémentaire sur les fonctions thermodynamique

Nous avons calculer à partir des isothermes d'échange, la constante d'équilibre et la variation d'énergie libre du système ΔG° . D'après l'équation de GIBBS on sait que : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$.

Le sens de la réaction d'équilibre déterminé par le signe de ΔG° dépend donc des valeurs de ΔH° et de $T \Delta S^\circ$.

* ΔH° représente l'énergie de la liaison électrostatique entre le site d'échange et le cation.

* ΔS° évoque le nombre de possibilité de réarrangement du système : échangeur-cation-solution. Plus un système dispose de possibilité de réarrangement, plus l'entropie augmente et au contraire plus le système est ordonné et plus l'entropie diminue.

GOULDING et TALIBUDEEN ont montré que généralement pour l'échange $K \rightarrow Ca$, la valeur de ΔH° est supérieure à celle de $T \Delta S^\circ$, ce qui implique que le sol préfère absorber K à Ca . Mais ils démontrent aussi que la matière organique (dans ce cas, du fumier d'étable) augmente la valeur de l'entropie et diminue par conséquent la préférence du sol pour K . De même que : l'utilisation prolongée d'engrais potassique sur des sols contenant des argiles de type 2/1 susceptible de rétrograder le K , conduit à la diminution de ΔH° par blocage des sites énergétiques les plus élevés. Ceci a aussi pour conséquence, de diminuer la préférence des sols pour K .

Quant à PLEYSSIER et al., 1979, sur des sols d'Afrique de l'Ouest, ils démontrent que l'acidification du sol diminue la sélectivité du sol pour Ca par rapport à Al et K . Mais les températures élevées des sols agissent en sens opposé et modulent donc cet effet.

De ces remarques, il faut tirer des enseignements pour les deux sols considérés :

- pour l'échange $K \rightarrow Ca$, malgré les valeurs de ΔG° voisines entre les deux sols, il est probable que ΔH° et $T \Delta S^\circ$ aient des valeurs différentes sur chaque sol puisque :

- . la teneur en matière organique est plus élevée à AEK LOBA et donc la valeur de $T \Delta S^\circ$ doit être aussi plus élevée pour ce sol que pour celui de LA ME ;
- . sur le sol d'AEK LOBA, l'effet des MO est contre balancé par la présence d'impuretés d'argiles interstratifiées qui offrent des sites d'échange à liaisons énergétiques plus élevées. De ce fait, la valeur de ΔH° sur ce sol est plus élevée que celle du sol de LA ME.

Par différence entre ΔH° et $T \Delta S^\circ$, il est donc possible d'obtenir des valeurs voisines de ΔG° pour les deux sols, comme le prouve les mesures de GOULDING et TALIBUDEEN, 1984.

Ce résultat, peut être en partie confirmé par la lecture de courbes $10^{-2} N : \ln KV = f(X)$, figure n° 54 ou la sélectivité des sols pour K est un peu plus élevée pour AEK LOBA que pour LA ME.

8°) Conclusion sur les équilibres d'échange

L'ordre de sélectivité des cations pour un substrat doit-être établi à partir de ΔG° pour la réaction globale d'échange :



Dans la mesure où il persiste sur le sol, une certaine fraction des deux cations, la sélectivité ou préférence est tirée de l'étude plus détaillée des variations de ΔG° en fonction de X : $\frac{d(\Delta G)}{dX} = \ln KV$.

Pour les deux sols, à la concentration de la solution de 0.01 N, l'ordre de sélectivité obtenu par les valeurs de ΔG° est le suivant :

LA ME : K > Ca = Mg > Al
 AEK LOBA : K > Ca > Mg

La préférence des deux sols pour K suggère que la liaison sol-K est plus énergétique que les liaisons avec les autres cations. Toutefois, nous avons montré que la préférence des sols pour K est plus élevée lorsque la teneur en K échangeable est faible ; mais cette préférence décroît rapidement lorsque la teneur en K échangeable augmente jusqu'à représenter 60 ou 75 % du complexe d'échange.

Ceci s'explique par la diminution de l'énergie de liaison entre l'échangeur et chaque ion K supplémentaire fixé ; énergie de liaison qui devient minimale lorsque le taux de saturation par K du complexe d'échange dépasse 50 % à LA ME et 75 % à AEK LOBA.

On peut déduire de ce qui précède qu'après un apport de KCl sur le sol, le taux de saturation par K du complexe absorbant augmente et donc défavorise la fixation supplémentaire de quantités supérieures de potassium. De plus, les ions K retenus auront des énergies de liaisons plus faibles que les quantités de K échangeables préexistantes, ce qui favorisera les échanges avec d'autres cations en solution, comme Ca , Mg ou Al , le potassium ainsi retenu sera donc aussi capable d'assurer une meilleure teneur de K en solution.

La comparaison de l'ensemble des résultats de ΔG° , des coefficients de sélectivité (KV) et des coefficients d'activité surfacique entre les deux sols permet d'affirmer que celui d'AEK LOBA présente une sélectivité pour K plus marquée que celle du sol de LA ME. Malgré les grandes ressemblances entre les courbes du fait de la prépondérance dans les deux cas d'argile kaolinitique, un léger décalage subsiste qui résulte des différences du taux de matières organiques et des impuretés d'argile de type 2/1 à AEK LOBA.

TROISIEME PARTIE :

DISCUSSION GENERALE

Etant donné le caractère diversifié des expériences et des informations recueillies dans la seconde partie de ce travail, nous avons fait la synthèse des résultats pour chaque sol dans cette dernière partie. Nous avons dégagé les points essentiels de la dynamique des échanges intervenant après les apports d'engrais potassiques et nous signalons les aspects particuliers de chaque sol, afin de déterminer et peut être d'expliquer les causes des observations aux champs.

CHAPITRE I

SYNTHESE ET DISCUSSION SUR LE SOL DE LA ME

Le sol de LA ME est caractérisé par une Capacité d'Echange Cationique très faible, d'après l'analyse par le cobaltihexammine au pH = 4.2 la CEC varie entre 1.1 et 1.5 me/100 g. Ces valeurs résultent d'une part, des faibles teneurs en argiles (12 %) et en Matières Organiques (1.6 %) et d'autre part, de la qualité des minéraux argileux : kaolinite, goethite et quartz. En outre, ce sol possède quelques sites à charges variables appartenant aux oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, ainsi qu'aux bordures des feuillets de kaolinite. La valeur de la CEC reste dépendante du pH et de la concentration totale de la solution : à pH 7, pour une concentration totale 1N, la CEC vaut 4.5 me/100 g. Les charges permanentes de ce sol ont été évaluées à 0.5 me/100 g, ce qui correspond à la somme des cations échangeables : Ca, Mg, K, Na et NH₄. Le reste de la CEC est saturé au 3/4 par Al et 1/4 par H.

Cet horizon à caractère acide, présente donc une très faible potentialité d'échange et de fixation pour le potassium. Dans cette mesure, il est assez typique des horizons de surface des sols ferrallitiques fortement désaturés jaunes de la région de LA ME.

1°) Rétention du potassium après un apporta) Maximum de rétention

La rétention de K par le sol de LA ME, sous quelques formes quelles soient, varie pour nos expériences dans une fourchette allant de 0 à 0.73 me/100 g - valeur maximale observée dans l'expérience avec l'isotope ⁴²K après incubation. Sans période d'incubation, la valeur maximale observée pour K retenu est de 0.57 me/100 g au 5ème percolat de la 1ère expérience en colonne de sol.

Le maximum de K retenu sous forme échangeable et dosé, est de 0.38 me/100 g - au terme de la première expérience en colonne de sol - Cette valeur est proche des 0.41 me/100 g de K retenu dans l'expérience de rétention.

Nous avons aussi observé une influence de la nature des anions en solution sur la quantité de K retenu. Pour un apport en K de 5.1 me/100 g (0.0051 N), la potassium retenu en présence de NO_3 ou de SO_4 comparé à Cl^- donne les résultats suivants :

K retenu (Cl)	=	0.41	me/100 g	
K retenu (NO_3)	=	0.33	"	(81 %)
K retenu (SO_4)	=	0.45	"	(109 %)

NO_3 a pour effet de diminuer tous les échanges entre K et les autres cations échangeables, ce qui conduit à un taux de rétention plus faible qu'en présence de chlorures. Avec les sulfates par contre le taux de rétention de K est supérieur et les lixiviations des autres cations sont plus faibles. Ce phénomène résulte de l'augmentation de charges négatives consécutivement à l'adsorption spécifique de SO_4 , en particulier sur les oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium. Cette adsorption spécifique permet de retenir du potassium sur les charges négatives restées libres des ions sulfates.

L'établissement d'une telle liaison entre les ions K et les ions SO_4 peut être à l'origine d'une partie de la rétention de K observée dans la seconde expérience en colonne de terre. Toutefois, dans ce cas précis, il s'avère que le lessivage de K et de SO_4 est élevé par la suite, indiquant une rétention temporaire de K par SO_4 .

Pour finir, la valeur maximale de K fixé par le sol, n'a pas pu être établie, en raison de la présence des charges variables du sol : Au fur et à mesure que la quantité de KCl apportée augmente, nous savons que la densité de charge négative augmente.

b) Maximum de rétention et équilibre d'échange

L'analyse thermodynamique des équilibres d'échange permet d'approcher la teneur maximale de potassium retenu sous forme échangeable. Le coefficient d'activité surfacique (f) varie avec le taux de saturation du complexe d'échange par l'un des 2 cations échangés. Lorsque f atteint la valeur 1, l'énergie de rétention des ions considérés devient minimale, ce qui correspond au degré de liberté maximale des ions ainsi retenus. Cette valeur 1 est atteinte pour le taux de saturation du complexe d'échange en potassium X_K compris entre 50 et 60 %. Or, on observe que la proportion de K retenu dans la première expérience en colonne au 5ème percolat (0.57 me/100 g) sur la CEC effective (1.1 me/100 g) est de 52 %. De plus, la quantité de K retenue correspond à la somme des lixiviations des autres cations ; cette concordance traduit les échanges entre K et ces cations lixiviés et donc la rétention de K sous forme échangeable.

La comparaison des 2 expériences montre que lorsque le coefficient d'activité surfacique atteint la valeur 1 pour ce sol, la rétention du potassium sous forme échangeable se stabilise. Ces renseignements nous permettent de situer le maximum de K échangeable à 0.6 me/100 g. Nous remarquons que la CEC est alors comprise entre 1.0 et 1.2 me/100 g.

c) Evolution du taux de rétention avec les apports de KCl

L'ensemble des expériences de rétention de K face à des doses croissantes de KCl, prouve la présence de 2 étapes successives :

-1- Première étape

Pour une concentration de potassium apportée comprise entre une concentration seuil C_s et une concentration optimale (C_m) la proportion de K retenu comparée à l'apport croît de 0 à 14.5 %. La concentration C_s correspond à la teneur de K dans la solution en équilibre avec la teneur en K échangeable sur le sol. Lorsque la concentration en solution est inférieure à C_s , le sol enrichit la solution en K. Pour le sol de LA ME on a :

$$\begin{aligned} C_s &= 117 \text{ } \mu\text{e/l} \text{ (ou } \mu\text{e/100 g)} \\ K \text{ échangeable} &= 0.04 \text{ à } 0.05 \text{ me/100g} \end{aligned}$$

Cette valeur de C_s est très proche des 105 $\mu\text{e/l}$ de K lixivié dans le premier percolat des colonnes Témoins de la seconde expérience en colonne de sol.

Lorsque la concentration de K en solution atteint la valeur optimale $C_m = 360 \text{ } \mu\text{e/l}$, le taux de rétention est alors maximal : 14.5 %. A ce stade, la quantité de K retenu est comprise entre 0.05 et 0.1 me/100 g et celle retenue sous forme échangeable varie de 0.05 à 0.07 me/100 g.

-2- Seconde étape

Pour les concentrations de K apportées supérieures à 360 $\mu\text{e/l}$, plus la concentration de K augmente et plus le taux de rétention de K diminue. L'adsorption de nouvelle quantité de potassium sur le sol devient donc de plus en plus difficile.

L'expérience de dilution isotopique montre aussi que l'augmentation des apports de K entraîne une proportion de plus en plus grande de K resté en solution. Ces 2 résultats convergents, prouvent que le pouvoir fixateur du sol vis à vis de K diminue lorsque la concentration de K appliqué dépasse 0.3 ou 0.4 me/l.

Dans l'expérience de rétention sans période d'incubation, le taux de rétention décroît de 14.5 % à 8.0 % pour un apport de 5.1 me K/100 g (ou 0.0051 N).

2°) Potassium échangeable du sol

Sur le sol de LA ME, sans période d'incubation et sans dessiccation le potassium retenu par le sol semble toujours appartenir au pool des ions échangeables.

La mobilité des ions K dans ce pool est très élevée puisque plus de 95 % d'entre eux sont diluables en moins d'une minute d'échange et que d'autre part, la très faible valeur de la pente de dilution n ($= 0.02$) confirme l'absence de pool de potassium difficilement échangeable.

Les expériences d'équilibre d'échange aboutissent aux mêmes résultats.

La teneur initiale en K échangeable est de l'ordre de 0.04 me/100g (mesurée par la dilution isotopique) et l'enrichissement atteint au maximum 0,38 me/100g avec l'apport très élevé de 2,3 meK/100g ou 300g KCl/m². L'expérience de dilution isotopique, avec des conditions bien précises, a permis d'établir la relation suivante entre le potassium isotopiquement échangeable (K_{ie}) et le potassium en solution à l'équilibre (p) tous deux rapportés en $\mu\text{e}/100\text{g}$:

$$\ln(K_{ie}) = 2,13 + 0,45 \ln p \quad r^2 = 0,988$$

$$\text{soit } K_{ie} = 8,41 p^{0,45}$$

En ce qui concerne la rétention du potassium sous forme échangeable, l'étude des équilibres montre que le sol de LA ME adsorbe préférentiellement K lorsqu'il se trouve en compétition avec les autres cations Ca, Mg ou Al. Ce résultat est fréquent avec les sols à kaolinites pauvres en Matières Organiques, car la M.O montre généralement une forte préférence pour Ca. La préférence des kaolinites pour K résulte d'après GOULDING (1980), de la distribution précise des sites d'adsorption et en particulier sur les bordures des feuillettes qui sont favorable à la rétention de K. Cette préférence pour le potassium diminue lorsque sa teneur sur le complexe d'échange augmente et partir de 50 % de K sur le complexe, la préférence pour K devient très faible. Cette observation rejoint les résultats de dilution isotopique et de rétention qui montrent que le pouvoir adsorbant du sol pour K s'affaiblit à mesure que la quantité de K échangeable augmente.

3°) Dynamique des autres cations lors d'apport de KCl

Dans le cas du sol de LA ME, les apports de KCl en solution entraînent des échanges avec les cations échangeables Ca - Mg - NH₄ - Al - H et déplacent le fer lorsque les doses de KCl sont élevées.

a) Cas de Ca et Mg

Pour ces 2 ions divalents, prépondérants parmi les cations alcalins et alcalino-terreux échangeables, les quantités lixiviées et donc percolées dans le cas des colonnes de sol, correspondent de façon très précise aux pertes observées au sein du pool des ions échangeables. Ceci nous permet d'affirmer que pour Ca et Mg, seul le pool des éléments échangeables est sollicité lors des échanges avec K.

Les teneurs en Ca et en Mg échangeables sur ce sol, oscillent respectivement entre 0.30 et 0.35 me/100 g et entre 0.09 et 0.13 me/100 g. Les pertes maximales observées au cours des expériences réalisées l'ont été pour la première expérience en colonnes de terre: Apport de 2.3 me K/100 g (0.011 N) ; Ca échangeable lixivié = 0.22 me/100 g (= 70% des teneurs initiales en Ca échangeable) et Mg échangeable lixivié = 0.09 me:100 g (= 90% des teneurs initiales en Mg échangeable).

Tant que les apports de KCl ne sont pas trop élevés (concentration de la solution initiale en KCl inférieure à 0.001 N), la quantité de K retenu échangeable correspond à 97 % de celle de Ca + Mg lixivié et l'on peut alors conclure que le potassium fixé résulte exclusivement de la dynamique d'échange avec Ca et Mg. Ce résultat confirme les effets antagonistes relevés au champs entre ces 3 cations. Lorsque la concentration de KCl en solution augmente ($K > 0,001N$), d'autres cations tels que Al - H et NH₄, participent alors activement aux échanges avec K.

D'un point de vue quantitatif, toutes les expériences prouvent que les échanges K-Ca sont plus nombreux que les échanges K-Mg, mais sous l'aspect qualitatif, le potassium s'échange préférentiellement avec le magnésium. Ce résultat démontré de façon précise avec l'étude des équilibres d'échanges est vérifié lorsque l'on compare pour les autres expériences, les proportions de Ca et Mg lixiviées par rapport aux teneurs initialement échangeables. Cette préférence d'échange K-Mg comparée à l'échange K-Ca provient des différences entre les ions Ca et Mg et des similitudes de répartition de K et Mg.

. Bien que de même valence, Ca et Mg ne possèdent pas les mêmes énergies de liaison avec les sites d'adsorption du sol, en raison du degré d'hydratation de l'ion Mg plus important que celui de Ca. Ces molécules d'eau empêchent le magnésium de se rapprocher des sites négatifs, limitant par voie de conséquence l'énergie de liaison. Cette propriété a 2 effets :

- + les ions Mg sont plus facilement échangeables que les ions Ca
- + la répartition des ions Ca et Mg entre les 2 couches (de STERN et de GOUY et CHAPMAN), ne se fait pas dans les mêmes proportions. Il y a proportionnellement plus de magnésium dans la double couche diffuse, que de calcium surtout si la concentration totale de la solution augmente.

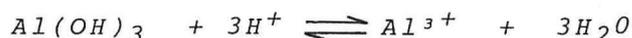
. D'autre part, les ions potassiques se répartissent aussi en majorité dans la couche diffuse au voisinage des feuilletts d'argile comme cela se traduit sur les courbes de fugacité(f). D'après ces conditions, il ressort que les ions K et Mg sont généralement retenus dans la même enveloppe autour des argiles, ce qui rend les échanges K-Mg plus facile que les échanges K-Ca.

En conclusion, sur le sol de LA ME, Ca et Mg peuvent permettre au maximum la rétention de 0.45 me/100 g de potassium échangeable avec des concentrations de KCl très élevées ($\geq 0.1 N$). Pour des apports plus modérés de KCl, les échanges mettent en jeu de 30 à 75 % du Ca échangeable initial et de 70 à 90 % du Mg échangeable initial.

b) Dynamique de Al et H

Les bilans établis à partir des lixiviations de cations démontrent l'existence des échanges entre K et H ou Al, qui couvrent jusqu'à 38 % de la rétention de K dans la première expérience en colonnes de sol, soit 0.22 me/100 g. Toutefois, l'analyse des bases échangeables au terme de l'expérience indique qu'il n'y a eu aucune lixiviation de Al échangeable.

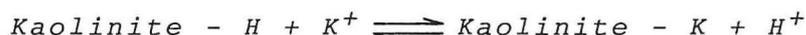
Compte tenu de la chute de pH qui suit l'apport de KCl (de 4.6 - 4.7 à 4.2 - 4.1), Al percolé peut résulter de la dissolution des oxydes et hydroxydes d'aluminium :



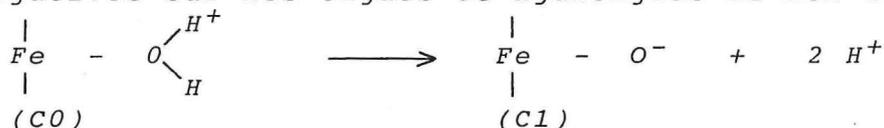
D'autre part, l'étude des équilibres d'échanges K-Al sur ce sol a montré que les échanges entre ces 2 cations sont peu nombreux malgré la préférence du sol pour K. Ce résultat confirme les observations en colonnes de sol.

La chute du pH découle des échanges entre K et H^+ sur 2 types de sites d'échanges :

-1- Certains sites à charges permanentes sont saturés par des protons susceptibles de participer aux réactions d'échange avec K ; par exemple :



-2- Le second type de site d'échange existe à cause des charges variables du sol : l'augmentation de la concentration totale de la solution du sol augmente la densité de charges négatives du sol par la transformation de sites à charges positives en sites à charges négatives sur les oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium.

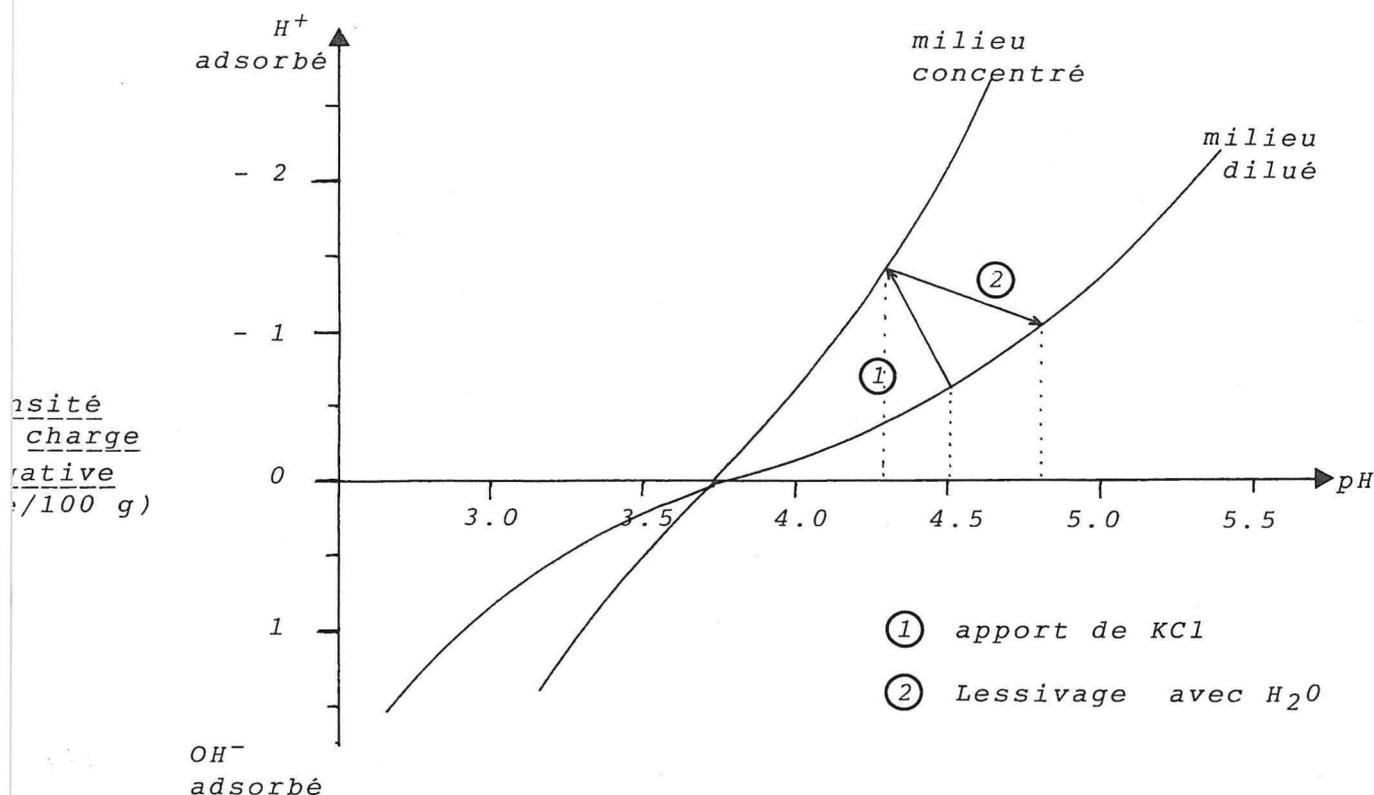


Néanmoins l'augmentation de la densité de charges négatives est limitée dans un premier temps par la diminution de pH obligatoire qui en résulte.

L'augmentation conjuguée de ces 2 types différents de site a permis de fixer 0.22 me/100 g de potassium dans la première expérience en colonne de sol. Toutefois, il faut s'interroger sur la durée de la fixation de K sur les sites à charges variables, dans la mesure où, les lessivages qui succèdent à l'apport de KCl provoquent une forte baisse de concentration totale de la solution. Ceci devrait amener la nouvelle transformation des sites à charges négatives en sites à charges positives. En réalité, le pH de la solution augmente de façon significative, pour se situer à un niveau qui maintient une CEC plus élevée qu'au départ (Schéma N° 12).

Schéma N° 12

Illustration de la modification de la densité de charge
et du pH sur le sol de LA ME
après un apport de KCl, suivi d'un lessivage à l'eau



Du fait des équilibres de réaction K-H et H-Al, il faut envisager le bilan de K échangé avec l'ensemble des cations acides H et Al. On note d'ailleurs, que la solubilisation de Al peut se solder par une compétition secondaire entre Al et K au niveau des sites d'échanges. En effet, à partir des isothermes d'échange, de nombreux auteurs démontrent que le sol est capable de fixer une grande quantité de Al même lorsque sa proportion en solution reste faible. Ce phénomène peut conduire à l'enrichissement du complexe d'échange par Al, comme nous l'observons dans l'expérience de rétention après une période d'incubation : Al³⁺ passe de 33 à 42 % de la somme des bases échangeables (cobaltihexammine) lorsque la dose de KCl croît de 0 à 2.5 me/100 g.

c) Dynamique de NH₄

Dans l'expérience en colonne de sol, où ce cation a été pris en compte, il ne participe pas aux échanges avec K, puisque la bilan de lixiviation de NH₄ n'est que de 5 μ eq/100 g. Cette valeur ne traduit pas exactement la réalité, car la méthode des bilans oblige à soustraire les quantités percolées dans les colonnes Témoins à celles des colonnes KCl.

Dans l'expérience de rétention de K après une incubation de 2 mois, on observe effectivement pour un apport de 2.5 me de K/100 la lixiviation de 0.08 à 0.1 me/100 g de NH_4 . En comparaison de la teneur échangeable initiale dans les conditions de l'expérience, la proportion de NH_4^+ lixivié est supérieure à celle de Ca et Mg. Ces échanges proportionnellement plus élevés entre K et NH_4 découlent des propriétés physico-chimiques très voisines des 2 ions.

d) Apport de KCl et dynamique du fer

Avec l'ensemble des expériences, il apparaît que les apports élevés de KCl, mettent en jeu la dynamique du fer au moins dans les horizons de surface de ce sol et que les quantités de fer lixivié augmentent avec les doses de KCl.

Ainsi, l'expérience de rétention de K montre qu'à partir de la concentration égale à 1 me/l, la teneur en K retenu échangeable est supérieure aux lixiviations de Ca, Mg, H, Al et NH_4 . Il y a donc "échange" avec un autre cation qui peut être le fer comme dans le cas des colonnes. D'après les résultats de ces colonnes de sol, on observe 3 points :

-1- En milieu non saturé avec une dose de KCl de 300 g/m² mais de concentration en solution de 0.011 N, le fer est plus lixivié après l'apport de KCl (percolat 1 à 5) dans les colonnes KCl que dans les colonnes Témoins, ce qui signifie que K provoque la lixiviation de Fe peut être par échange au niveau du complexe entre K et $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. L'expérience en colonne ne permet pas de vérifier cette hypothèse.

-2- En milieu saturé avec une dose de KCl plus faible : 223,7 g/m² mais de concentration en solution plus forte de 0.05 N, le fer est abondamment lixivié (7.04 mg de fer/100 g) et contribue fortement à équilibrer le bilan ionique de la solution. D'autre part, le bilan de rétention de K indique que le fer lixivié en excès de l'anion sulfate SO_4 , correspond au K retenu échangeable en supplément des échanges avec Ca et Mg. Tout se passe comme si une partie de K s'était échangé contre $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ lui-même lié à l'anion sulfate. Le remplacement du fer par K conduit à la rétention d'ion K, mais cette rétention semble peu stable puisque les lessivages à l'eau distillée éliminent d'abord le couple d'ions K et SO_4 .

Cet apparent échange entre K et Fe dissimulé peut être un autre phénomène qui peut intervenir en sol acide : nous savons que l'apport de KCl entraîne une diminution de pH mesurable qui peut être à l'origine de la dissolution d'un complexe oxyde ou hydroxyde de

sulfate, qui libère ainsi des ions ferriques et des anions. Les ions ferriques en milieu aqueux se transforment très rapidement en hydroxydes $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ plus stable et d'autre part, les sulfates dans un milieu concentré peuvent par leur adsorption spécifique sur les minéraux à charges variables, retenir des ions K, comme cela a été démontré dans la seconde partie, Chapitre II, paragraphe A 3°). Le bilan de ces réactions est le même que celui d'un simple échange K-Fe.

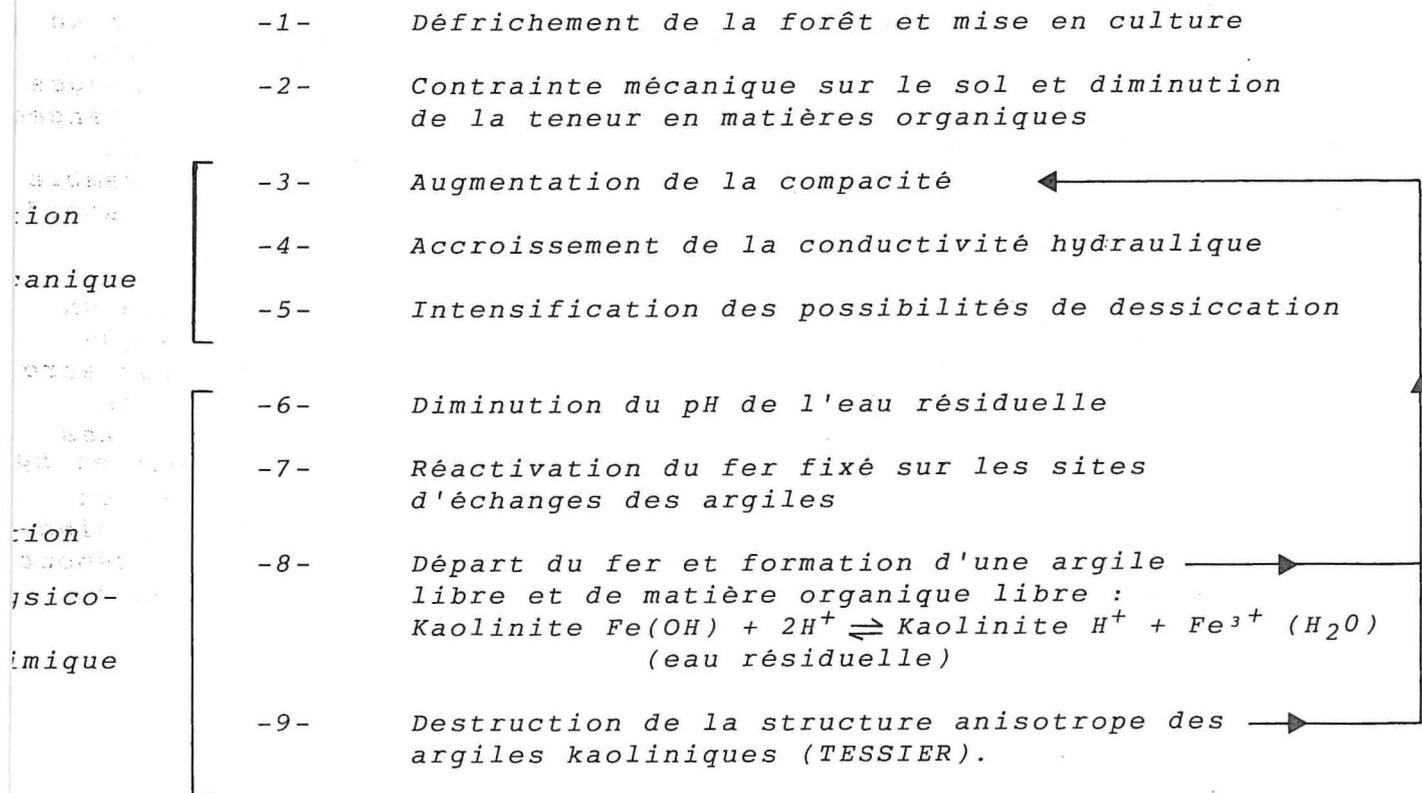
-3- Il faut aussi signaler la présence de fer dans tous les percolats des colonnes témoins, dont les teneurs varient entre et 6,95 mg/l. Ces pertes en fer peuvent être comparées aux lixiviations de complexes vrais : fer - acide humique observés par FAUCK sur des sols-tropicaux acides du Sénégal.

En conclusion, il est apparu sur ce sol que les apports élevés d'engrais potassiques accentuent la lixiviation du fer de l'horizon de surface. La mise en solution et le déplacement du fer augmentent directement ou indirectement le taux de rétention du potassium, juste après l'apport de KCl. Mais de plus, on remplace au niveau de l'horizon de surface un cation trivalent très favorable à la stabilité structurale du sol par un cation monovalent et peu hydraté. une telle pratique à long terme pourrait avoir des conséquences néfastes sur la structure des horizons superficiels.

4°) Hypothèse sur les modifications de la stabilité structurale des sols du Sud de la Côte d'Ivoire

Pour le sol de LA ME, les apports élevés de KCl entraînent une brusque diminution de pH, ainsi que la lixiviation des autres cations alcalins, alcalino-terreux et des oxydes ou hydroxydes de fer et d'Al. Toutes ces pertes de cations plurivalents contribuent à la fragilisation de la stabilité structurale.

A. CHAUVEL 1977, J. CHAUSSIDON et G. PEDRO 1979 ont démontré un processus analogue sur un sol ferrallitique en milieu tropical à saisons contrastées (Moyenne Casamance : Sénégal), les principales étapes sont résumées dans le diagramme suivant :



Le bilan de cette évolution des sols se résume en 4 points

- acidification des horizons de surface
- destructuration des horizons de surface
- augmentation de la compacité et formation de dépôt de fer et d'argile dans les horizons inférieurs
- augmentation du déficit en eau.

Dans ce diagramme, le KCl peut intervenir et déclencher le processus au niveau de l'action physico-chimique par :

- lixiviation des cations divalents et trivalents
- diminution du pH
- départ du fer
- formation d'une argile libre : kaolinite - K

Ces résultats montrent que les sols acides à kaolinite d'oxydes ou hydroxydes de fer ont une structure fragile dépendante de conditions climatologiques et du pH du sol.

5°) Conclusion sur le sol de LA ME

Le sol ferrallitique de LA ME présente une assez faible potentialité de rétention pour K, au maximum 0.6 me/100 g sous forme échangeable. Il en résulte que même en présence de dose d'apport moyenne de KCl, la solution reste riche en potassium et proportionnellement pauvre en calcium et magnésium.

Le drainage de telle solution conduit à des pertes potassiques élevées pour les horizons de surfaces.

La fixation de potassium sous forme échangeable, peut dépasser en quantité les teneurs en Ca, Mg et NH₄ lixiviées grâce aux échanges avec H et Al sur les sites à charges permanentes et variables du sol. Il n'existe pas de pool de potassium difficilement échangeable et tout le potassium échangeable est disponible pour la nutrition potassique des plantes qui n'est limitée que par la faible quantité de K retenu échangeable dans le sol.

D'autre part, plus la teneur en K échangeable augmente et plus le potassium apporté en supplément éprouve des difficultés à être retenu par le sol.

Sur le plan chimique de la couche superficielle de sol, des apports répétés et exclusifs de KCl, peuvent aboutir aux effets suivants sur les sols.

- diminution de la teneur en matière organique
- diminution des teneurs en Ca et Mg échangeable
- diminution du pH des sols

- augmentation de la teneur en Al échangeable
- diminution de la teneur en Fer
- diminution des potentialités à retenir K sous forme échangeable.

Enfin, pour ce sol ferrallitique en milieu tropical, à saisons contrastées, des risques de modifications des propriétés physiques du sol se superposent aux modifications des propriétés chimiques.

CHAPITRE II

SYNTHESE ET DISCUSSION SUR LE SOL D'AEK LOBA

Ce sol du Nord-Sumatra est caractérisé lui aussi par une capacité d'échange assez faible : 2,2 à 3,1 me/100 g par l'analyse avec l'ion cobaltihexammine au pH de 4,7. Ces valeurs résultent de la teneur et de la nature des argiles granulométriques : 23 % d'argile constitué de gibbsite, de kaolinite et quelques traces de minéraux interstratifiés. La gibbsite, la kaolinite et les oxydes ou hydroxydes de fer et d'aluminium décelés dans le sol, sont tous des éléments à charge variable qui entraînent la dépendance de la capacité d'adsorption du sol vis-à-vis du pH et de la force ionique de la solution.

Les charges négatives permanentes du sol sont évaluées à 1,7 me/100 g et représentent les seuls sites d'échange pour les cations au pH égal à 3,85. L'augmentation du pH et de la concentration totale de la solution accroît la valeur de la CEC qui atteint la valeur de 5,9 me/100 g mesurée par l'acétate d'ammonium 1 N à pH 7. L'analyse par l'ion cobaltihexammine indique que la valeur de la somme des cations échangeables Ca, Mg, K, Na et NH_4 est très proche de la quantité de charges permanentes du sol. La fraction restante de la CEC est alors saturée par l'ensemble des cations acides Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et H^+ .

Il ne faut pas oublier les teneurs élevées en éléments totaux : K (57 me/100 g), Na (25 me/100 g), Ca (14 me/100 g) et Mg (4,5 me/100 g) principalement localisés dans les fractions sableuses du sol et appartenant aux minéraux suivants : orthose (K) et plagioclases (Ca et Na).

En résumé, l'horizon de surface de la parcelle AlCP 1 présente une faible potentialité d'échange (au pH du sol environ 2 me/100 g) ou de fixation vis-à-vis d'apport de fertilisant. Ce sol, résultat de l'altération d'une roche volcanique de type acide, contient très peu de minéraux argileux capable de rétrograder le potassium (moins de 2 % de la teneur en argile) mais par contre la gibbsite lui confère des propriétés de sol à charge variable supérieures à celui de Côte d'Ivoire.

1°) Fixation ou rétention du potassium

Ce paragraphe établit l'échelle des valeurs de K retenu qui doit nous permettre de fixer les limites et l'amplitude de la rétention du potassium.

a) Gamme des valeurs du K retenu

Les valeurs de K retenu sous forme échangeable ou non, s'étagent entre 0 et 1,55 me/100 g, valeur maximale observée au percolat n° 5 dans l'expérience des colonnes de sol recevant 2,3 me K/100 g (solution 0,011 N). Cette teneur maximale de rétention, représente 70 % de la valeur de la CEC (2,2 me/100 g), et un taux de rétention de 67 %. D'après les expériences de rétention avec un rapport sol-solution défini de 1/10, K retenu varie entre 0 et 1,06 me/100 g,

lorsque les apports de KCl vont de 0 à 5,1 me/100 g. Mais d'autre part, une période d'incubation et un rapport sol-solution beaucoup plus faible (3/1) permettent d'obtenir la même gamme de K retenu avec des apports deux fois plus faibles allant de 0 à 2,5 me/100 g.

Ces expériences de rétention démontrent aussi que le taux de rétention de K présente d'abord une phase croissante de 0 à 55 % pour les concentrations de K apporté allant de $C_s = 33,5 \mu\text{e/l}$ à $C_m = 128 \mu\text{e/l}$, puis une phase décroissante où le taux de rétention chute de 55 à 20 % pour un apport atteignant 5100 $\mu\text{e/l}$. Au cours de la première phase, la quantité de potassium retenue se situe entre 0,06 et 0,28 me/100 g dont 0,06 à 0,11 sont échangeables. La seconde phase traduit l'affinité décroissante du sol pour le potassium au fur et à mesure que la quantité de K fixée augmente, ce qui rejoint les résultats obtenus avec l'expérience de dilution isotopique. Cette affinité décroissante apparaît aussi sur les courbes d'évolution des coefficients de sélectivité (K_V) : lorsque le taux de saturation du complexe d'échange par K augmente, le coefficient de sélectivité pour K diminue.

Sur ce sol, pour les mêmes raisons que sur le sol de LA ME, il n'a pas été possible de définir la limite supérieure du potassium retenu et du potassium retenu échangeable. La courbe de rétention de K lorsque la concentration de K appliquée est inférieure à 5,1 me/100 g, suit une loi exponentielle du type FREUNDLICH. Toutefois, à pH 5,2 les courbes de variation de la densité de charge avec le pH indique que la CEC nette maximale avec une concentration de la solution de 0,1 N atteint 2,5 me/100 g. Cette valeur donne la limite absolue de rétention d'un cation au pH eau du sol considéré.

b) Distinction K échangeable - K non échangeable

Sur ce sol particulier, il s'avère que la séparation entre K échangeable et K non échangeable est délicate car elle dépend en plus de la concentration totale de la solution (cas général de tous les sols), des deux facteurs suivants :

- durée de contact sol-ion échangeur en solution ;
- taille de l'ion échangeur.

*** Le premier point a été mis en évidence par l'étude de la dilution isotopique au ^{42}K où l'on observe que la quantité de K échangeable croît légèrement avec le temps. Ainsi pour t compris entre 1 et 10 mn on observe les variations suivantes :

Dose d'apport de KCl sur le sol me/100 g		K isotopiquement échangeable me/100 g :	
		t = 1 mn	t = 10 mn
Témoin (valeur estimée) :		(0,12)	(0,20)
(4')	0,63	0,32	0,37
(5')	1,19	0,48	0,55
(6')	2,56	0,63	0,72

Il y a donc une fraction de K retenu dont l'échange même avec un ion identique en tout point (^{42}K) est dépendant du temps, ce qui traduit l'existence d'ion potassique de plus en plus difficilement échangeable. Ce phénomène provient soit d'une liaison K-sol plus élevée, soit de site d'échange dont l'accès est réduit.

*** Le second point a été vérifié par l'analyse sur ce sol de K échangeable par l'ion cobaltihexammine. Toutes les valeurs obtenues par ce dosage restent inférieures à celles relevées avec l'emploi de l'isotope, même au bout d'une minute d'échange (Figure n° 46).

Compte tenu de la différence de taille de l'ion K et de la molécule $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, il existe vraisemblablement une barrière stérique à l'image d'un tamis qui limite les échanges entre K et l'ion cobaltihexammine sur certains sites d'échange.

D'autre part, des similitudes entre les allures des courbes d'évolution du K échangeable en fonction des doses d'apports de KCl, nous amènent à penser qu'une partie du potassium retenu échangeable dispose aussi d'une énergie de liaison avec le sol plus élevée comparée à celle des autres ions K.

Par l'analyse au ^{42}K , il apparaît qu'au bout de 1 mn d'échange, on dose 85 % de la quantité de K définie échangeable observée après 10 mn d'échange. La proportion restante appartient au pool des ions K plus difficilement échangeable.

Cette particularité sur ce sol est à prendre en considération au niveau de l'étude de K échangeable dans le paragraphe suivant, puisque le dosage de K échangeable peut être sous-estimé et par voie de conséquence celui de K retenu non échangeable surestimé.

c) K retenu échangeable

La rétention maximale observée sous forme échangeable est de 0,9 me/100 g (dosage à l'acétate d'ammonium), à la fin de la première expérience avec les colonnes de sol et avec un apport de 2,3 me K/100 g. Le taux de rétention de K échangeable est alors de 39 %. Dans l'expérience avec traceur, après une période d'incubation de deux mois à l'humidité de 30 %, les résultats de la dilution isotopique montrent à t = 10 mn que K échangeable croît jusqu'à la valeur 0,72 me/100 g pour un apport égal à 2,6 me/100 g, soit un taux de rétention de 28 %. La différence des taux de rétention, s'explique simplement par le fait que les concentrations en solution des deux apports ne sont pas identiques malgré les apports égaux en quantités. Dans le premier cas, la concentration de K en solution est de 0,011 N et dans le second cas, elle est de 0,087 N. Or, nous avons démontré que le taux de rétention de K diminue lorsque la dose d'apport dépasse 128 $\mu\text{e/l}$ (ou 0,000128 N), ce qui permet de comprendre les différences entre les taux de rétention précédemment cités.

Sous l'aspect thermodynamique, le sol de Sumatra comme celui de Côte d'Ivoire, adsorbe préférentiellement les ions K aux ions

Ca et Mg. Toutefois, la forte préférence du sol d'AEK LOBA pour K lorsque la teneur en K échangeable est faible, diminue à mesure que sa teneur augmente jusqu'à représenter 50 % de la CEC (Isotherme d'échange $10^{-2}N$). Pour des proportions de K plus élevée, la préférence du sol pour absorber les ions K devient alors très faible : $\ln K_{V_K}^{Ca}$ proche de la valeur 0 et fK est égale à 1.

Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus avec la première expérience en colonne de sol pour une concentration en K apporté de $1,1 \cdot 10^{-2}N$. Au cinquième percolat, et donc pour la teneur maximale observée de K retenu, on obtient pour ce sol 0,97 me/100 g de K retenu par échange avec Ca et Mg, alors que la CEC est voisine de 2,2 me/100 g. A ce stade, K sature 44 % de la CEC. Ce pourcentage correspond précisément aux seuils pour lesquels $\ln K_{V_K}^{Ca}$ et fK atteignent des valeurs maximales : $\ln K_{V_K}^{Ca}$ tend vers zéro et indique que la préférence des sols pour K devient très faible ; fK tend vers la valeur 1 et indique que les ions K retenus en plus à partir de ce seuil, le sont avec une énergie de liaison minimale. C'est-à-dire, qu'ils sont situés dans la zone la plus éloignée de la surface argileuse ("couche", de GOUY et CHAPMAN).

Comme pour le sol de LA ME, il semble que sur le sol d'AEK LOBA, la teneur maximale de K retenu échangeable par échange avec Ca, Mg et NH_4 corresponde à la valeur du taux de saturation de la CEC par K pour lequel fK atteint la valeur 1 (échange : $K \rightarrow Ca$ et $K \rightarrow Mg$).

D'autre part, plus les teneurs en K échangeable diminuent et plus les énergies de liaison entre le sol et les ions augmentent. C'est-à-dire, qu'à mesure que le complexe d'échange s'appauvrit en potassium, il reste sur le sol des ions K de moins en moins facilement échangeable. Lorsque la teneur en K est très faible, il ne reste sur le complexe d'échange que les ions K difficilement échangeables décrit au paragraphe précédent b).

Enfin, la nature de l'anion accompagnant le potassium paraît avoir sur le sol d'AEK LOBA, une grande influence pour augmenter la quantité de K retenu.

- Effet des anions sur la rétention de K :

Ainsi avec un apport de 5,1 me K/100 g, on obtient avec trois anions différents, les résultats suivants :

<u>Anions</u>	<u>K retenu me/100 g</u>
Cl	1,06
NO_3	1,01 (- 5 %)
SO_4	1,43 (+ 35 %)

En milieu concentré, l'adsorption préférentielle des sulfates sur les minéraux à charges positives et les échanges possibles entre OH^- et SO_4^{2-} entraînent l'apparition de charges négatives supplémentaires sur le sol qui retiennent des cations dont K.

Mais si la force ionique de la solution décroît, les modifications des équilibres chimiques provoquent la lixiviation d'une partie des sulfates et des cations accompagnateurs préalablement retenus.

d) K retenu non échangeable

Tous les bilans effectués entre les teneurs en K retenu d'après les analyses de solution et celles des bases échangeables, indiquent qu'une fraction du potassium retenu n'est pas échangeable, du moins par les méthodes d'analyse classiques.

Dans la première expérience en colonne de sol, les quantités de K ainsi fixées représentent 0,15 me/100 g (éléments échangeables extraits à l'acétate d'ammonium 1 N) et dans la seconde expérience 0,18 me/100 g (éléments échangeables extraits avec la chlorure de cobaltihexammine). Avec l'expérience de dilution isotopique, on observe aussi une quantité de K difficilement échangeable ou qui n'est pas diluée isotopiquement après 10 mn de contact sol-solution. Les quantités ainsi retenues, varient entre 0 et 0,35 me/100 g pour des apports compris entre 0 et 2,57 me/100 g. Il apparaît au travers de cette méthode que 10 % du K apporté dans la gamme précédemment citée, est retenu sous forme difficilement échangeable puisque nous avons obtenu la relation suivante :

$$E(10) = E_0(10) + (0,90 KA) \quad r^2 = 0,998 ;$$

ou $E(10) = K$ isotopiquement diluable à $t = 10$ mn ($\mu\text{e}/100$ g) ;
 $= K$ solution + K échangeable à $t = 10$ mn ;

$E_0(10) =$ valeur calculée pour un échantillon témoin sans apport de K (=196 $\mu\text{e}/100$ g).

$KA = K$ apporté ($\mu\text{e}/100\text{g}$)

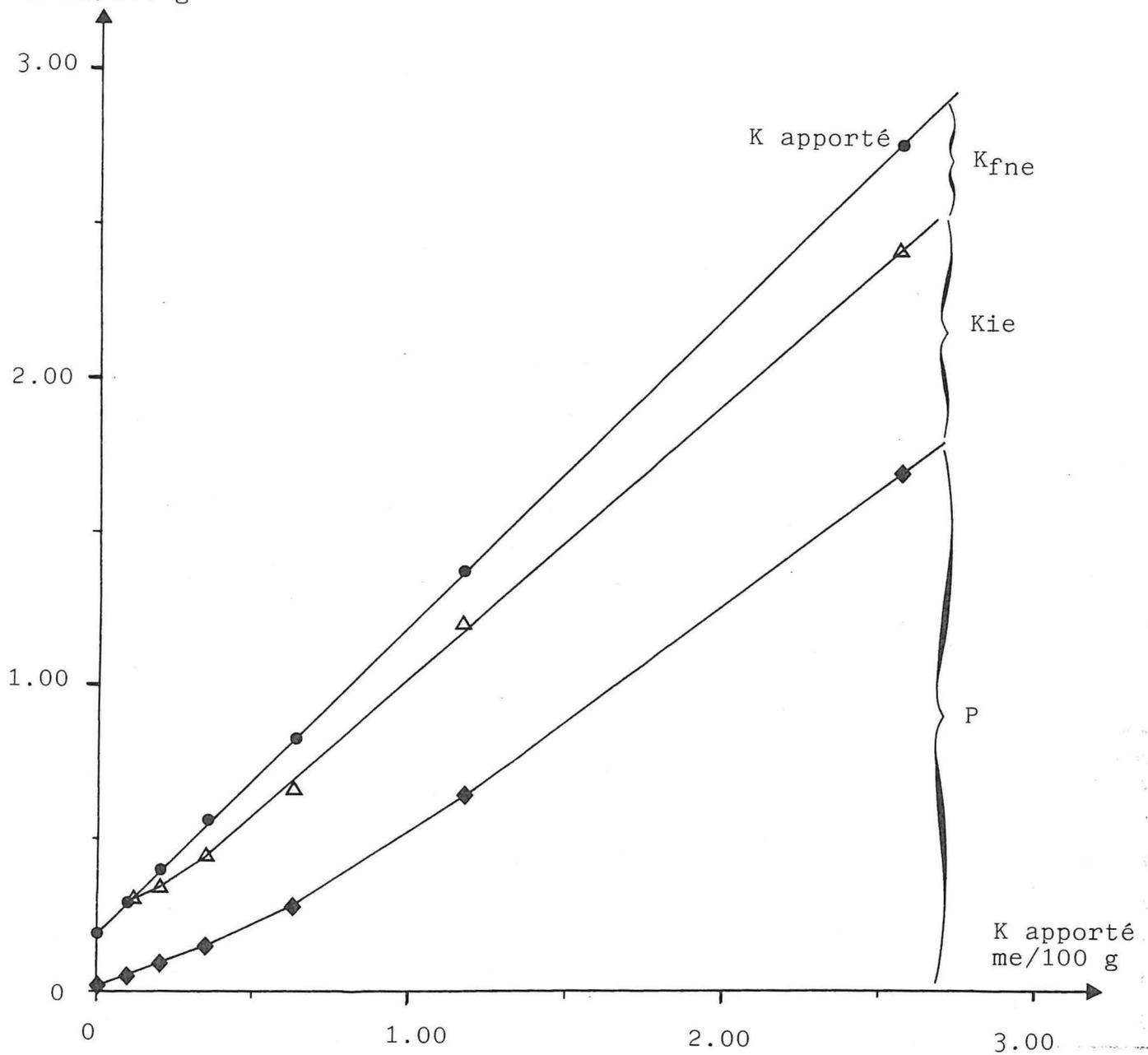
Alors, K fixé non échangeable = $KA - (E(10) - E_0(10))$.

Le potassium retenu non échangeable d'après l'analyse de dilution isotopique montre l'existence d'ions K fixés sur le sol avec une plus forte liaison énergétique pour les deux raisons évoquées au paragraphe b) : nature de l'échangeur et possibilités de très courtes distances entre les ions et les surfaces électronégatives des argiles.

L'analyse complémentaire du K échangeable avec l'ion cobaltihexammine, montre l'existence d'un facteur stérique au niveau de certains sites d'échange.

L'ensemble de ces résultats de K non échangeable, confirme les observations aux rayons X qui indiquent la présence de très faibles teneurs en minéraux argileux 2/1 d'espace interfoliaire entre 10 et 14 Å°. La rétention de K sur des sites interfoliaires permet d'expliquer correctement d'une part la vitesse de dilution isotopique plus faible que sur les sites d'échange de la kaolinite, et d'autre part, l'existence d'un facteur stérique pour les échanges avec les cations échangeurs très volumineux.

Répartition de K
en me/100 g



- K apporté en me/100 g = P + Kie + Kfne
- ◆ K en solution en me/100 g = P
- △ K en solution + K isotopiquement échangeable en me/100 g = P

Figure : N° 58 : Répartition du potassium sur le sol d'AEK LOBA après 10 mn de contact sol-solution entre les 3 compartiments : solution (p), échangeable (Kie) et fixé non échangeable (Kfne)

e) En résumé sur le potassium

Le sol d'AEK LOBA, contient 0,1 à 0,14 me/100 g de K facilement échangeable, et 0,19 me/100 g de K isotopiquement échangeable en 10 mn de contact sol-solution. Les apports de KCl entraînent une plus forte rétention que sur le sol de LA ME, mais proportionnellement à la CEC, la rétention est du même ordre de grandeur. On observe sur le sol de Sumatra, une quantité d'ions K retenus sous forme non échangeable. D'après l'expérience de dilution isotopique, le potassium se répartie de la façon suivante : Tableau n° 35 et Figure n° 58.

Tableau n° 35 :

REPARTITION DU POTASSIUM PARMI LES TROIS COMPARTIMENTS :
SOLUTION (P) - ECHANGEABLE (Kie) ET NON ECHANGEABLE (Kfne)
 $Kfne = KA - (E(10) - Eo(10) \text{ Témoin})$

Doses ° me/100 g	Solution = P (2)	Echangeable à t = 10 mn = Kie (3)	E (10) (2 + 3)	Kfne (4)	Kie + Kfne (3 + 4)	TOTAL E (10) + Kfne (2 + 3 + 4)
Témoin calculé	6	190	196	0	190	196
') 95	56	235	291	0	235	291
') 207	97	254	351	52	306	403
') 363	156	295	451	108	403	559
') 635	292	367	659	172	539	831
') 1190	650	546	1196	190	736	1386
') 2570	1703	718	2421	345	1063	2766

L'ensemble des données démontre que la proportion de K retenu diminue avec l'apport et corrobore l'effet généralement observé d'une baisse d'efficacité des engrais à mesure que les doses d'apport augmentent.

D'après l'expérience des équilibres d'échange avec K, il sera difficile de retenir sous forme K échangeable plus de 50 % de la valeur de la CEC calculée au pH imposé par le sol. Mais pour ce sol, un tel pourcentage de rétention obtenu avec des apports exclusifs de KCl permet quand même de rétablir un bon niveau de K échangeable sur le sol.

2°) Dynamique des cations Ca, Mg, NH₄ et H en présence de KCl

Des apports de KCl, même faibles, entraînent des échanges avec les cations échangeables, principalement Ca puis Mg, NH₄ et enfin H dans une moindre mesure. Les quatre cations Ca, Mg, NH₄ et K couvrent la totalité de la densité des charges permanentes du sol : $1,7 \pm 0,2$ me/100 g. L'ion H appartient aux sites à charges variables des sesquioxides, et les échanges avec K sont dépendants de la concentration et du pH de la solution.

a) Dynamique des divalents Ca et Mg

Les apports de KCl entraînent les lixiviations de Mg et Ca: Mg provient entièrement de la fraction échangeable, mais Ca ne provient qu'en partie de la fraction échangeable.

Pour ces deux échanges, la comparaison des pourcentages de Ca et Mg échangeables lixiviés, prouve que les échanges K→Mg sont proportionnellement plus élevés que les échanges K→Ca. L'étude de la constante d'équilibre thermodynamique (Kex) ou de ΔG° nous confirme la préférence des échanges K→Mg par rapport aux échanges K→Ca. Ainsi, dans les colonnes des sols 66 à 70 % du Mg, initialement échangeable, est lixivié contre 35 à 48 % pour le calcium.

Mais les teneurs en Mg lixivié (exprimée en me/100 g) représentent 20 % de celles de Ca. Ce phénomène est identique à celui observé sur le sol de Côte d'Ivoire et repose sur les mêmes fondements thermodynamiques.

Le sol d'AEK LOBA, se singularise par un point particulier intéressant la dynamique du calcium. Les analyses de sol de la première expérience en colonne de sol, ainsi que l'étude de la dilution isotopique du ⁴⁵Ca prouvent l'existence d'un pool de Ca moins facilement échangeable. La teneur en Ca facilement échangeable oscille entre 0,9 et 1,1 me/100 g, alors que celle de toutes les formes échangeables est comprise entre 1,4 et 1,7 me/100 g. Ce pool d'ions Ca plus difficilement échangeable peut avoir deux origines complémentaire.

- les ions en position interfoliaire sur les quelques minéraux intergrades ;
- les ions appartenant à la maille cristalline altérée des plagioclases calciques.

En outre, la comparaison des bilans calciques effectués sur la solution et sur le sol avec les expériences de colonnes de terre montre un excès de calcium en solution par rapport aux pertes de Ca facilement échangeable. Dans cette expérience où l'on observe aussi 0,18 me K/100 g retenu sous forme non échangeable (dosé par CH₃COONH₄) il serait nécessaire de savoir s'il existe des relations entre le potassium retenu non échangeable et les pertes en Ca ne provenant pas du pool facilement échangeable (0.075 me/100 g).

Il apparaît donc que le sol d'AEK LOBA possède des réserves en calcium suffisantes pour maintenir une certaine concentration de Ca en solution et sur le complexe d'échange. Ce phénomène se manifeste clairement pour les deux expériences, en colonne de sol, lors des lessivages à l'eau qui succèdent les apports de KCl :

- dans le cas de la première expérience en colonne, avec les grandes colonnes KCl, la teneur en Ca lixivié après le dixième percolat, reste voisine de 18 $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ et place le rapport Ca/K au voisinage de 0,16. (On obtient à LA ME Ca lixivié = 4 $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ et Ca/K = 0,08) ;

- dans le cas de la seconde expérience en colonne, avec les petites colonnes KCl, la teneur en Ca lixivié lors du lessivage à l'eau est de 46 $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ et celle de K est de 68 $\mu\text{eq}/100\text{ g}$, soit un rapport Ca/K de 0,68. (à LA ME, ce même rapport est de 0,03).

Le phénomène est un peu plus accentué au niveau des colonnes "Témoins".

Donc, sur ce sol, les réserves en Ca peuvent tamponner dans une certaine mesure les variations de la concentration en Ca de la solution. (Ce qui est impossible dans le cas du sol de Côte d'Ivoire). Les échanges $\text{K} \rightarrow \text{Mg}$ sont, du point de vue thermodynamique ou énergétique, plus faciles que les échanges $\text{K} \rightarrow \text{Ca}$. Dans les conditions de l'expérimentation la lixiviation de Ca représente au plus 50 % des teneurs échangeables, et celle de Mg, au maximum 80 %.

b) Dynamique de NH_4^+

L'intérêt de l'ammonium pour les échanges avec K n'a été vérifié que dans l'expérience de rétention avec une période d'incubation à une humidité de 30 %. La teneur en NH_4 échangeable est de 0,4 me/100 g ce qui est bien supérieur aux 0,12 me/100 g observé initialement. On constate que dans la seconde expérience en colonne de sol, NH_4 participe aux échanges avec K et qu'il représente 13,4 % du K retenu échangeable (apport de KCl = 1 me/100 g). Dans le cas de l'expérience avec une période d'incubation, on montre que la lixiviation de l'ion NH_4 s'étale de 0 à 0,2 me/100 g face à des apports du KCl allant de 0 à 2,5 me/100 g. Ces pertes en NH_4 représentent de 0 à 50 % des teneurs en NH_4 échangeable et cette proportion est toujours supérieure à celles obtenues pour les cations Ca et Mg, au cours de cette expérience précisément.

Lorsque l'on effectue le bilan des échanges entre K et les autres cations, dans deux expériences où NH_4 a été dosé, il s'avère que le potassium retenu échangeable correspond parfaitement aux lixiviations de $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{NH}_4$:

- Seconde expérience en colonne de sol : Apport de 1 me K/100 g

K^+ retenu échangeable = 0,67 me/100 g

Ca^{2+}	lixivié	0,49)	
Mg^{2+}		0,10)	0,68 me/100 g
NH_4^+		0,09)	

- Expérience avec traceur et période d'incubation : Figure n° 59.

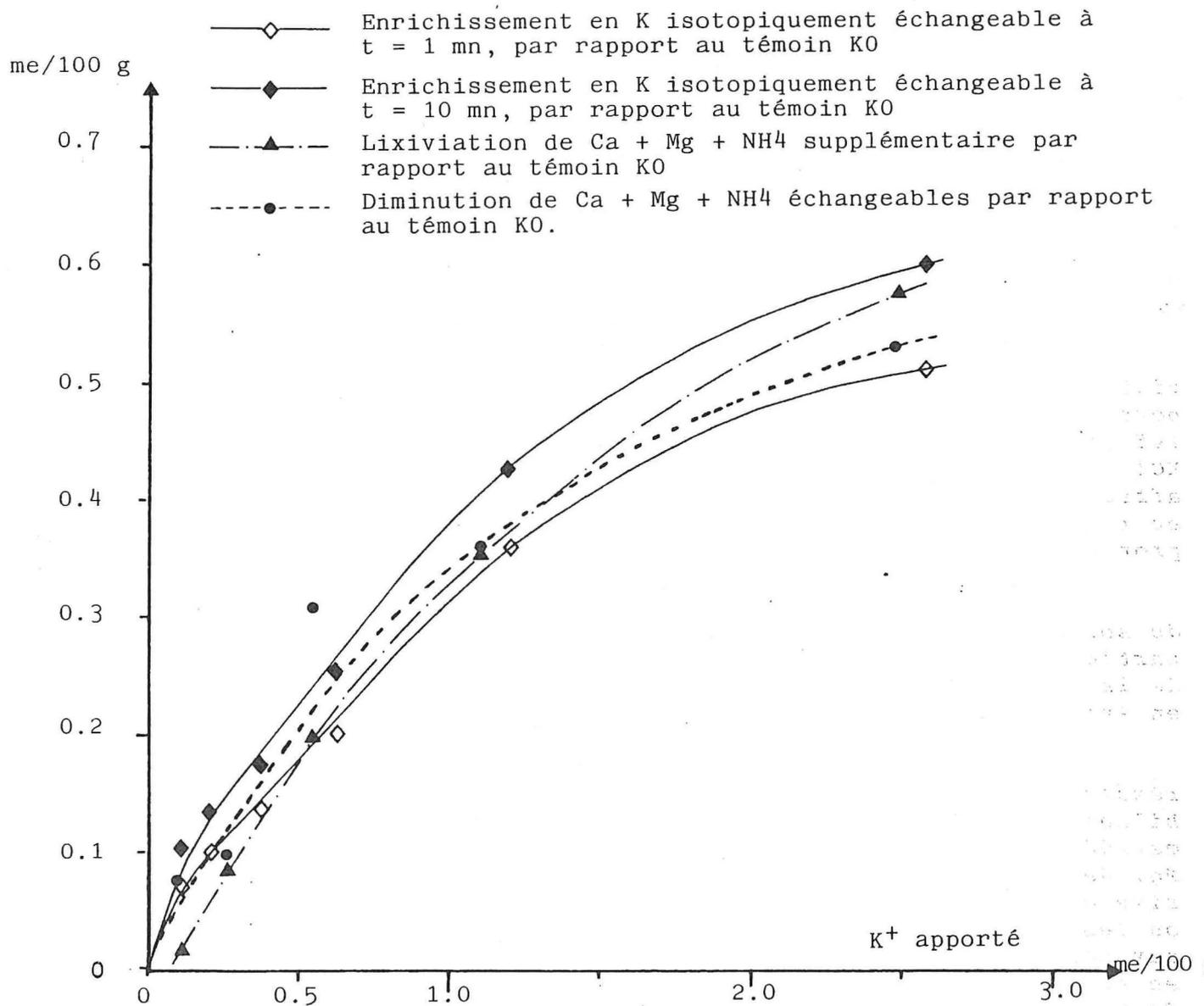


Figure N° 59 : Sol d'Aek Loba, expérience avec Traceur : comparaison des bilans d'enrichissement en K échangeable, et de pertes en cations Ca, Mg et NH_4 .

c) Rétention de K sur les sites à charge variable.

La courbe de variation de densité de charges en fonction du pH et de la concentration de la solution prouve l'existence de sites à charges variables qui sont attribués principalement à la gibbsite et autres oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium présents dans le sol. D'autre part, la non obtention d'une teneur maximale de K fixé sur le sol, indique aussi la modification du complexe d'adsorption en fonction des doses apportées. Les bilans effectués sur les percolats juste après l'apport de KCl, montrent que les quantités de K retenu sont supérieures aux lixiviations des autres cations et à la quantité retenue non échangeable. Cet ensemble d'observations nous conduit à envisager la participation des éléments à charges variables, pour la rétention du potassium en milieu concentré : lorsque la concentration totale de la solution augmente, la densité surfacique de charges négatives augmente, par déprotonisation et permet la rétention d'ions potassiques supplémentaires. Dans cette optique, nous devrions constater une diminution du pH des solutions comme pour le sol de LA ME, ce qui n'est pas le cas, puisqu'il reste compris entre 4,9 et 5,2. Dans cette gamme de pH, lorsque la force ionique de la solution seule croît de 10^{-3} à 10^{-1} N, la CEC nette augmente de 1,7 à 2,5 me/100 g.

On est tenté d'expliquer la constance du pH de la solution par la consommation secondaire des protons dans la réaction d'hydrolyse des plagioclases calciques. Cette hypothèse permettrait aussi d'élucider les quantités de Ca en solution supérieures aux pertes en Ca échangeable, mais elle ne peut pas être retenue pour la raison suivante.

Nous avons montré avec les colonnes de sol que les lixiviations de H_4SiO_4 sont indépendantes des apports de KCl. A la fin des percolations des petites colonnes de sol, il a percolé en moyenne 145 μ moles H_4SiO_4 avec les 2 colonnes témoins et avec les 2 colonnes KCl. Ceci prouve que l'hydrolyse des minéraux n'est pas sensiblement affectée par l'apport de KCl dans les expériences en colonnes de terre ; et rend donc inacceptable pour l'instant l'idée de consommation des protons par l'hydrolyse totale des minéraux primaires.

En résumé, compte-tenu des variations de la densité de charge du sol en fonction du pH de la solution et de sa concentration, la participation des sites d'échanges à charges variables à l'augmentation de la CEC, après l'apport de KCl est presque certaine. Mais leur mise en évidence n'est pas aussi nette que sur le sol de LA ME.

Il faut quand même signaler l'observation faite sur les résultats de la seconde expérience en colonne de sol. Le calcul des bilans ioniques des solutions, indique la perte par le sol de 0,16 me/100 g de cations qui n'ont pas été dosés et donc, en plus de K, Ca, Mg, Na, NH_4 , Al et Fe. Cette valeur correspond aussi à la teneur en K fixé en supplément des pertes en Ca, Mg et NH_4 . Il semble donc que le ou les cations non dosés (soit minéraux, soit organiques), participent aux échanges avec K, ou résultent d'échanges secondaires avec les protons en agissant comme tampon du pH (à l'image de $Al(OH)_3$ sur le sol de LA ME). Ce point important reste à préciser pour caractériser au mieux la dynamique du potassium.

3°) Conclusion sur le sol d'AEK LOBA

Sur ce sol de Sumatra, la potentialité de rétention de K pourrait atteindre 2,5 me/100 g avec des concentrations de KCl en solution très fortes. Avec des apports de KCl modérés mais quantitativement supérieurs à la CEC, la teneur maximale de K retenu échangeable par le sol représente 50 à 60 % de la valeur de la capacité d'échange. Le potassium retenu échangeable, correspond en majeure partie aux échanges avec les cations Ca, Mg et NH₄ échangeables.

La préférence du sol pour K conduit à une rétention de K en surface, ainsi 91 % d'un apport surfacique de 186,4 g KCl/m² est stocké sur une épaisseur de 20 cm de sol, dont les 2/3 sur la couche 0-10 cm.

Il existe aussi sur ce sol une quantité de potassium retenue, difficilement échangeable (jusqu'à 0,35 me/100 g) lorsque les apports de KCl dépassent 0,5 me/100 g. Cette teneur reste toujours inférieure à 30 % de la quantité totale de K retenu.

Ce sol renferme aussi une quantité voisine de 0,5 me/100 g de Ca difficilement échangeable. Avec les doses de KCl assez fortes apportées dans les expériences de rétention, la proportion de Ca échangeable chute de 80 % à 46 % de la CEC. Il subsiste donc une proportion importante de Ca échangeable dans le sol.

L'ensemble des expériences montrent que le sol d'AEK LOBA est capable de retenir de fortes teneurs en K échangeable du fait de échanges avec Ca. Lorsque l'on procède uniquement à des apports de KCl, il semble donc à la lumière des résultats que le problème de la nutrition potassique peut être lié à la localisation du potassium apporté dans l'horizon superficiel. Si cette couche est bien prospectée par les racines des palmiers, la nutrition en K ne devrait pas présenter de difficultés particulières. Lorsque l'on applique plusieurs engrais différents dont KCl, la rétention de K est modifiée. La présence des autres cations en solution diminue les quantités de K retenu dans le sol comme l'indique les isothermes d'échange et l'essai d'apports simultanés de K et Ca .

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

CONCLUSION :

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a eu pour objet d'étudier en laboratoire la dynamique du potassium sur deux horizons de surface de sols tropicaux.

Les sols ont été choisis en raison des différences qu'ils présentent pour la nutrition potassique du palmier à huile. L'un est un sol ferrallitique très désaturé, appauvri sur sables tertiaires, l'autre est un sol jeune sur matériaux volcaniques remaniés. Les deux sols ont en commun une faible capacité d'échange et la présence de colloïdes à charges variables.

Les différentes techniques expérimentales utilisées, sans expliquer de façon définitive tous les mécanismes propres à la dynamique de K, permettent d'observer et de quantifier les principaux échanges provoqués par l'apport d'engrais potassique.

Les percolations en colonnes de sol montrent l'aspect global des réactions d'échange, de dissolution et d'hydrolyse qui interviennent sur toute l'épaisseur du sol dans la colonne. Elles donnent une idée de l'importance respective des échanges entre K et chaque élément retrouvé dans les peroclats.

Les expériences basées sur la technique d'agitation d'un mélange sol-solution et de filtration rendent possible l'étude précise des échanges entre les différents pools de K, ainsi que la quantification exacte des paramètres des échanges.

Du point de vue des techniques de mesure des éléments échangeables, l'ensemble de ce travail confirme la difficulté souvent rencontrée pour apprécier les teneurs de chaque cation échangeable et de la CEC. Pour les deux sols tropicaux à charges variables étudiés, la méthode au chlorure de cobalthexammine semble être bien adaptée, pour les trois raisons suivantes :

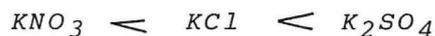
- La force ionique de la solution est faible (peu d'action sur la densité de charge).
- Le pH de la solution n'est pas imposé (même remarque).
- L'aluminium échangeable est dosé dans le même extrait que les autres cations.

Toutefois, certains sites d'échanges paraissent inaccessibles à l'ion $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ du fait de sa taille, comme cela a été mis en évidence pour le sol d'AEK LOBA avec les expériences de dilution isotopique.

En ce qui concerne la dynamique du potassium, la minéralogie des argiles des deux sols leur confère un même comportement. Mais il existe des différences quantitatives du fait des autres caractéristiques physico-chimiques des sols.

Ainsi nous avons pu montrer que les quantités de K retenu et celles de K retenu échangeable augmentent avec les doses de K₂O mais le taux de rétention décroît à partir d'un seuil optimal de concentration en K soluble. Ce fait traduit la diminution de rétention des apports supplémentaires d'engrais potassiques. Ces résultats vont dans le même sens que ceux tirés des coefficients de sélectivité et des coefficients d'activité surfacique.

Nous observons aussi que la rétention de K est influencée par l'anion en solution. Les quantités de K retenues suivent l'ordre



Enfin, au niveau des échanges K - Ca et K - Mg, les deux sols se comportent presque de la même façon proportionnellement à leur CEC respective et la distribution des ions K à proximité des surfaces argileuses est quasi-identique.

Sur le sol de LA ME, la dynamique du potassium semble la plus simple. Elle ne fait intervenir que les deux compartiments de K en solution et de K échangeable, à cause de la quantité négligeable de minéraux potassiques primaires et l'absence de phyllites 2/1. Néanmoins au sein du pool de K échangeable, nous avons mis en évidence une part d'échange avec les cations Ca, Mg, H et peut-être Al et une part de K retenu échangeable par un autre processus, qui intervient lorsque la concentration de K en solution dépasse 1,3 me K/L. Il est possible que ce processus fasse intervenir des hydroxydes de fer qui servaient de pont entre la kaolinite et la matière organique.

Sur le sol d'AEK LOBA, la dynamique du potassium fait intervenir les 4 compartiments : K en solution, K échangeable, K difficilement échangeable et K appartenant aux cristaux d'orthose ; ce dernier n'entrant pas en jeu lors d'apport d'engrais potassique.

Pour ce sol, l'enrichissement en K échangeable a lieu à partir des échanges avec les cations Ca, Mg et NH₄.

Dans toutes les expériences, nous avons démontré l'existence d'une fraction de potassium retenu sous forme difficilement échangeable. K ainsi retenu peut représenter jusqu'à 30 ou 35 % du potassium total retenu. Les ions K appartenant à ce compartiment sont localisés sur des sites dont l'accès est gouverné par un facteur de taille de l'ion et dont l'énergie de rétention peut être supérieure à celle des autres sites d'échange.

La rétention de K sur le sol d'AEK LOBA sous les deux formes K difficilement échangeable et K échangeable, conduit à une forte rétention de K dans les premiers centimètres de l'épaisseur du sol.

Par ailleurs, sur le sol fortement acide de LA ME, nous avons pu entrevoir certains effets secondaires d'apports massifs de chlorure de potassium. Il s'agit de la chute brutale du pH consécutivement à l'apport de KCl et la mise en solution de fer et d'aluminium, Al étant susceptible dans un second temps de s'échanger avec K sur le complexe d'échange. De plus, la migration de Al et Fe issus des horizons de surface, est certainement néfaste au maintien de la structure des horizons.

Par ses teneurs en argile et en matière organique, par son pH eau et par son pouvoir tampon vis à vis du pH, l'horizon de surface du sol d'AEK LOBA est sans conteste de structure moins fragile que celui de LA ME.

Du point de vue des caractéristiques physico-chimiques des sols et des échanges d'ions, les résultats obtenus concordent avec ceux présentés par de nombreux auteurs :

- Par leurs critères physico-chimiques, les deux sols appartiennent à la gamme des sols tropicaux décrite par A. PERRAUD (1971) - GALLEZ (1975-1976) - G.P. GILLMAN (1976-1980) - E. ROOSE (1981) ; le sol d'AEK LOBA étant beaucoup moins évolué que celui de LA ME. Ces critères sont les suivants : * minéralogie des argiles (quartz, kaolinite, sesquioxides)
* variation de la densité de charge négative
* CEC et pH des sols.

- Les résultats des équilibres d'échanges entre K et Ca ou Mg donnent des valeurs de ΔG° comprises entre 2,1 et 2,6 kcal mole⁻¹ qui prouvent l'adsorption préférentielle de K. Ces valeurs rejoignent tout à fait les résultats de UDO (1978) - PLEYSIER (1979) et JARDINE (1984). L'homogénéité des chiffres provient certainement de la grande ressemblance de la minéralogie des argiles et des sols eux mêmes. Ces chercheurs obtiennent des variations de sélectivité vis à vis des ions potassiques, identiques à celles observées sur les 2 sols. Ces sélectivités démontrent que au-delà de 15 ou 20 % de saturation du complexe adsorbant par K⁺, l'énergie de rétention diminue et au-delà de 60 ou 70 %, cette énergie est minimale.

En pratique, ceci rend compte de la chute des quantités de K retenues par le sol, lors d'apports d'engrais potassiques répétés et exclusifs. Par conséquent, le drainage de K vers les horizons profonds est augmenté.

D'autre part, les résultats de la dynamique de K présentés pour les 2 sols, laissent entrevoir d'autres problèmes :

LA ME - Après l'apport de KCl, la lixiviation en grande quantité de cations divalents et surtout trivalents (fer et aluminium) est un indice d'une déstructuration possible de l'horizon de surface. E. ROOSE (1981) met l'accent sur l'impact de l'homme au niveau de la pédogénèse et principalement sur les transformations des horizons superficiels. Il insiste sur la protection de ces horizons biologiquement actifs, par des apports de produits organiques et d'éléments fertilisants.

A AEK LOBA - Lorsque nous avons abordé de façon très brève l'effet d'apports simultanés de K et Ca, nous avons constaté une baisse de rétention de K. Dans la mesure où la fertilisation aux champs comprend principalement KCl, $(NH_4)_2SO_4$ et $Ca_3(PO_4)_2$, ce type d'effet peut être à l'origine du manque de réponse de la production à la fumure potassique.

Cette étude a analysé la dynamique de K et les échanges d'ions sur les horizons superficiels, mais à partir des enseignements acquis, une telle étude doit être poursuivie et s'appliquer à approfondir les connaissances sur les autres horizons qui sont aussi prospectés par les racines.

La validation de nos résultats expérimentaux par des essais aux champs, paraît obligatoire pour juger de l'efficacité et de la justesse de nos moyens d'investigations. Ces essais permettraient aussi d'analyser les conséquences secondaires au niveau du profil de sol, les interactions entre ions et, ils présentent l'avantage d'intégrer l'influence des paramètres du milieu naturel.

EN CONCLUSION - La dynamique du potassium sur les deux horizons superficiels des sols tropicaux étudiés, dépend principalement de la teneur et de la nature des phyllites argileux, ainsi que du pH du sol par son action sur Al^{3+} . L'utilisation des techniques d'échange d'ion et de cinétique de dilution isotopique semble être une façon judicieuse d'étudier en laboratoire la dynamique du potassium entre les principaux pools utiles à la nutrition potassique des plantes.

* * *

BIBLIOGRAPHIE

- ADAMS F., HENDERSON J.B. (1962) - Magnésium availability as affected by deficient and adequate levels of potassium and lime. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 26, N° 1 65-68.
- AHMAD N., DAVIS C.E. (1970) - Forms of K fertilizers and soil moisture content on potassium statut of a trinidad soil. Soil Sci. 109 : (2) 121-126
- AMEDEE G., PEECH G. (1976) - The signification of KCl extractable Al as an index to lime requirement of soils of the humide tropics. Soil Sci. 121 (4) ; 227-233.
- AMU T. (1969) - Potassium fixation in soils in the kiricho area of kenya. B. Sci. Thesis in Earth Sciences; Univ. of Uppsala Sweden.
- ANDRE J.P. (1970) - Etude expérimentale de la rétention par un sol calcaire, soumis à un lessivage intense, de doses massives de potassium. Ann. Agron. 21 (2), 211-228.
- ANDRE J.P. (1970) - Isothermes d'échange ionique sur les sols et réseaux de concentration. Ann. Agron. 21 (6), 703-724.
- ARGENSINGER W.J., DAVIDSON A.W., BONNER O.C. (1950) - Thermodynamics and ions exchange phenomena. Trans. Kans. Acad. Sci. 53 : 404-410.
- ASSA A.D. (1976) - Phénomène de sélectivité d'échange cationique dans certains minéraux argileux. 1 : la sélectivité du potassium dans un système potassium-calcium : Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., Vol XIV, N° 3 : 219-226.
- ASSA A.D. (1976) - Phénomène de sélectivité d'échange cationique dans certains minéraux argileux. 2 : les sites d'adsorption du potassium. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., Vol XIV, N° 4 : 279-286.
- ATKINSON R.J., POSNER A.M.; QUIRK J.P. (1976) - Adsorption of potential determining ions at the ferric-oxyde aqueous electrolyde interface. Journ. of Phys. Chem. 71 : 550-558.
- ATTOE O.J. (1948) - Fixation and recovery by oats of potash applied to soils. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 13 : 112-115.
- AVENARD J.M. (1971) - Le milieu naturel en Côte d'Ivoire : Aspect de la géomorphologie. Mémoires ORSTOM N° 50.
- AYRES A.S., HAGIHARA H.H. (1953) - Effect of the anion on the sorption of potassium by some humic and hydro humic latosol. Soil Sci. 75 : 1-17.
- BARBER R.G. (1979) - Potassium fixation in some kenyan soils. Journal of Soil Science, 30 : 785-792.
- BARSHAD I. (1950) - The effect of interlayer cations on the comparaison of the mica type of crystallatice : I bid. 35 : 225-238.

- BARSHAD I. (1951) - Cation exchange in soils : 1 ammonium fixation and its relation to potassium fixation and to determination of ammonium exchange capacity, Soil Sci. 77 : 463-472.
- BECKETT P.H.T. (1964) - Studies on soil potassium. Confirmation of the ratio law measurement of potassium potential. Journal of Soil Science, Vol N° 15, N° 6.
- BECKETT P.H.T. (1964) - Potassium-calcium exchange equilibria in soils : specific adsorption sites for potassium. Journal of Soil Science, N° 6.
- BECKETT P.H.T., NAFADY M.H.M. (1969) - The effect of prolonged cropping on the exchange surfaces of the clays of broadbalk field. Journal of Soil Science, Vol 20, N° 1.
- BELL L.C., GILLMAN G.P. (1978) - "Mineral Nutrition of legumes in Tropical and Subtropical soils". Surface charge characteristics and soil solution. Composition of highly weathered soils. 37-57. Proceeding of workshop at CSIRO Brisbane, ed. Andrew Kampertath.
- BINKLEY D., MATSON P. (1983) - Ion exchange resin bag method for assessing forest soil nitrogen availability. Soil Sci. Soc. Am. J. 47 : 1050-1052.
- BLANCHET R. (1959) - Energie d'adsorption des ions minéraux par les colloïdes du sol et nutrition minérale des plantes. Ann. Agro. N° 1.
- BOLLAND M.D.A., POSNER A.M., QUIRK J.P. (1976) - Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. Aust. J. Soil Res. 14 : 197-216.
- BOLT G.H., BRUGGENWERT M.G.M. (1978) - Soil chemistry a basic elements. Elsevier scientific publishing company. Amsterdam : 218 p.
- BOLT G.H. (1982) - Soil chemistry. B. Physico-chemical models. G.H. BOLT editor. 527 p.
- BOYER J. (1973) - Comportement du potassium dans les sols tropicaux cultivés. 10^e colloque IIP Abidjan, Côte d'Ivoire : 18 p.
- BREEUWSMA A., LYKLEMA J. (1971) - Interfacial electrochemistry of hematite (Fe₂O₃). Faraday Soc. 52 : 324-402.
- BREEUWSMA A., LYKLEMA J. (1973) - Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on kaolinite (α Fe₂O₃). J. Colloid and Interface Sci. 43 : 437-448.
- BRUCKERT S. (1970) - Influence des composés organiques solubles sur la pédogenèse en milieu acide. Ann. Agron. 21 : (6) 725-757.
- CALIMAN J.P. (1983) - Etude comparée de la pluviométrie et du déficit hydrique à LA ME, DABOU, GRAND-DREWIN. Document interne IRHO.
- CALVET R., GRAFFIN Ph (1974) - Description mathématique des phénomènes de transport des solutions aqueuses dans les milieux poreux. Ann. Agron. 25 (2-3) 123-155.
- CALVET R., TERCE M., ARVIEU J.C. (1980) - Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. II : les facteurs de l'action. Ann. Agro. 31 (2) : 109-238.

- CHAUSSIDON J., PEDRO G. (1979) - Rôle de l'état hydrique du système poreux sur l'évolution du milieu. Réalité de l'altération dans les systèmes à faible teneur en eau. Bull. AFES N° 2 et 3.
- CHAUVEL A., CHARREAU C. (1972) - Observations sur l'exportation de l'argile par les eaux de drainage effectuées sur trois sols tropicaux sablo-argileux, reconstituées en cases lysimétriques. Bulletin de l'Association française pour l'étude du sol, N° 6 : 251-265.
- CHAUVEL A., PEDRO G., TESSIER D. (1976) - Rôle du fer dans l'organisation de matériaux kaoliniques. Etudes expérimentales. Bull. AFES N° 2.
- CHAUVEL A. (1977) - Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées. Travaux et doc. ORSTOM.
- CALMET-DAAGE F., GAUTHEYROU M., KIMPE (de) C. (1973) - Etude des sols à allophane dérivés de matériaux volcaniques des Antilles et d'Amérique Latine à l'aide de techniques de dissolution différentielles. Cah. ORSTOM, Série Pédol. Vol XI, N° 2 : 97-120.
- COULTER B.S. (1969) - The equilibria of K : Al exchange in clay mineral and acid soils. Journal of Soil Science, Vol 20, N° 1.
- DABIN B. (1973) - Techniques analytiques. Valeur comparée des différentes méthodes pour la détermination du potassium assimilable des sols. 10° colloque IIP Abidjan, Côte d'Ivoire, 14 p.
- DEIST J., TALIBUDEEN O. (1967) - Thermodynamics of K-Ca ion exchange in soils. Journal of Soil Science, Vol 18, N° 1.
- DEIST J., TALIBUDEEN O. (1967) - Ion exchange in soils from the ions pairs K-Ca, K-Rb, K-Na. Journal of Soil Science, Vol 18, N° 1.
- DELMAS A.B. (1979) - Apport de la cinétique dans la connaissance des phénomènes d'altération. Bul. AFES, N° 2 et 3.
- DENNIS E.J., ELLIS R. (1962) - Potassium ion fixation equilibria and lattice changes in vermiculites. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 26 : 230-234.
- DÉSHPANDE K.B., MARSHALL C.E. (1959) - An interpretation of electro-chemical measurements on a montmorillonite caly. J. Phys. Chem. 63 : 1659-1662.
- DUCHAUFOUR Ph. (1973) - Action des cations sur les processus d'humidification. Bull AFES. N° 3 : 151-161.
- DUTHION C. (1968) - Le potassium dans le sol. Revue de la Potasse. Section 4. Science du sol. 20 p.
- EHLERS W., MEYER B., ULRICH B. (1967) - Courbe d'échange du potassium du sol. Revue de la potasse.
- FARDEAU J.C., GUIRAUD G. (1974) - Utilisation des filtres millipores en chimie du sol : application à la caractérisation des cinétiques de dilution isotopique des ions dans le sol. Ann. Agron. 25 (1) : 113-117.

- FARDEAU J.C., CHABOUIS C., HETIER J.M. (1977) - Méthode des cinétiques de dilution isotopique des ions PO_4 et K : application à l'analyse des modifications de fertilité dans les essais de très longue durée. Bull. AFES N° 2.
- FARDEAU J.C., HETIER J.M., JAPPE J. (1979) - Potassium assimilable du sol : identification au compartiment des ions isotopiquement diluables. CR. Acad. Sc. Paris, t. 288, 1039-1042.
- FARDEAU J.C. (1981) - Cinétique de dilution isotopique et phosphore assimilable des sols. Thèse Doct. Etat, Univ. Paris 6. 164 p.
- FARDEAU J.C., JAPPE J., QUEMENER J. (1984) - Détermination du coefficient d'utilisation du potassium d'un engrais potassique : emploi de ^{40}K . Agronomie, 4 (7) : 663-669.
- FARINA M.P.W., GRAVEN E.H. (1972) - Effects of rainfall and differential application of N, P, K and Ca on the downward movement of K in a ayalon medium sand loam cropped with maize. Agrochemophysica Pretoria 4 : 93-93.
- FAUCK R. (1974) - Les facteurs et les mécanismes de la pédogénèse dans les sols rouges et jaunes ferrallitiques sur sables et grès en Afrique. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., Vol XII, N° 1 : 69-72.
- FAURIE G. (1977) - Etude in vitro du rôle de la nitrification sur la lixiviation du calcium dans les sols calcaires. Science du sol, 4. p 1-12.
- FEIGENBAUM S., EDELSTEIN, SHAINBERG I. (1981) - Release rate of potassium and structural cations from micas to ion exchangers in dilute solutions. Soil Sci. Am. J. 45 : 501-506.
- FRITZ B. (1976) - Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg. 152 p.
- GAINES G.L., THOMAS H.C. (1953) - Adsorption studies on clay minerals II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. J. Chem. Phys. 21 : 714-718.
- GALLEZ A., JUO A.S.R., HERBILLON A.J., MOORMANN F.R. (1975) - Clay mineralogy of selected soils in southern Nigeria. Soils Sci. soc. Am. Proc., Vol 39 : 577-585.
- GALLEZ A., JUO A.S.R., HERBILLON A.J. (1976) - Surface and charge characteristics of selected soils in the tropics. soil Sci. Am. J. Vol 40 : 601-608.
- GAST R.G. (1962) - An interpretation of self diffusion measurements of cations in clay-water systems. J. Coll. Sci. 17 : 492-500.
- GILLMAN G.P., BELL L.C. (1976) - Surface charge characteristics of six weathered soils from tropical north Queensland. Aust. J. Soil. Res. 14 : 351-360.
- GILLMAN G.P., UEHARA G. (1980) - Charge characteristics of soil with variable and permanent charge minerals Experimental Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 44 : 252-255.

- GODEFROY J., JACQUIN F. (1975) - Influence de la végétation sur l'humidification en sol ferrallitique. Cah. ORSTOM, série Pédol. Vol XIII, N° 314 : 279-298.
- GOULDING K.W.T., TALIBUDEEN O. (1980) - Heterogeneity of cation exchange sites for K-Ca exchange in alumino-silicates. Journal of colloid and interface Science 78 : 15-24.
- GOULDING K.W.T. (1983) - Thermodynamics and potassium exchange in soils and clays minerals. Advances in Agronomy. Vol 36 : 215-264.
- GOULDING K.W.T., TALIBUDEEN O. (1984) - Thermodynamics of K-Ca exchange in soils. Effects of potassium and organic matter residues in soils from the broadbalk and saxmundham rotation I experiemnts. journal of Soil Science, 35 : 397-408.
- GREENLAND D.J., HAYES M.H.B. (1978) - The chemistry of soil constituents. A. wiley inter science publication London. 456 p.
- GREENLAND D.F., HAYES M.H.B. (1981) - The chemistry of soil processes. A. Wiley interscience publication, London. 684 p.
- GRIM R.E. (1968) - "Clay mineralogy" 2nd Ed. (Mc GRAW Hill : New York).
- GRIMALDI C. (1981) - Acquisition de la composition chimique de la solution du sol en fonction des horizons pédologiques. Thèse 3ème ccycle. Univ. Rennes. 171 p.
- HAILE A. (1982) - Etude de l'effet d'amendements minéraux sur la réduction des pertes minérales par lixiviation dans quelques sols dominés par des colloïdes à charge variable. Thèse. Univ. Montpellier. 131 p.
- HANRION M. (1974) - Contribution à l'étude de l'évolution des hydrosolubles organiques de hêtre en milieu acide. Thèse. Univ. Nabcy I. 85 p.
- HELFFRICH F. (1962) - Ion exchange. Mc GRAW - Hill. New York.
- HELGESON H.E. (1968) - Evaluation of irreversible reaction in geochemical process involving minerals and aqueous solution. Thermodynamic relation. Geochim. Cosmochim. Acta, 32 : 853-877.
- HENDERSHOT W.H., LAVKULICH L.M. (1983) - Effect of sesquioxide coatings on surface charge of standart mineral and soil samples. Soil Sci. Soc. Am. J. 47 : 1252-1260.
- HENIN ST., PEDRO G. (1979) - Rôle de l'hétérogénéité minéralogique du milieu sur les modalités de l'altération. Bull. AFES. N° 2 et 3.
- HINGSTON F.J., POSNER A.M., QUIRK J.P. (1972) - Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. J. Soil Sci. 23 : 177-192.
- HODGES S.C., ZELAZNY L.W. (1983) - Influences of OH/Al ratios and loading rates on aluminium-kaolinite interactions. Soil Sci. Soc. Am. J. 47 : 221-225.
- HUTCHEON A.T. (1966) - Thermodynamics of cation exchange on clay : Ca-K Montmorillonite. J. Soil Sci. 17 : 339-355.
- JARDINE P.M., SPARKS D.L. (1984) - Potassium - Calcium exchange in a multireactive soil system : II thermodynamics. Soil Sci. Soc. Am. J. 48 : 45-50.

- JARDINE P.M., SPARKS D.L. (1984) - Potassium - Calcium exchange in a multireact soil system : I kinetics. Soil Sci. Soc. Am. J. Vol 48 : 39-45.
- JENSEN H.E., BABCOCK K.L. (1973) - Cation exchange equilibria on a yolo loam.
- KENG J.C.W., UEHARA G. (1973) - Chemistry, mineralogy and taxonomy of oxisols and ultisols. Soil and crop science society of Florida proceedings. 33 : 119-126.
- KITTRICK J.A. (1980) - Gibbsite and kaolinite solubilities by immiscible displacement of equilibrium solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 44 : 139-142.
- KOTZE W.A.G., DEIST J. (1975) - Amelioration of subsurface acidity by leaching of surface applied amendments. A laboratory study. Agrochemicophysica 7 : 39.
- LAI S.H., JURIMACK J.J. (1971) - Numerical approximation of cation exchange in miscible displacement through soil columns. Soil Sci. Amer. Proc. Vol 35 : 894-899.
- LAI S.H., JURIMACK J.J. (1972) - Cation adsorption in one dimensional flow through soils : a numerical solution. Water resources research. Vol 8 N° 1 : 99-107.
- LATHAM M. (1983) - Les oxydisols dans quelques milieux insulaires du Pacifique. Etapes de leur formation. Bull. AFES N° 3 et 4.
- LAUZERAL A. (1980) - Les sols d'Amérique latine et la culture du palmier à huile. Mise en valeur, aménagement fertilisation et potentiel de production. OLéag. 35 N° 11 : 447-490.
- Mc LEAN E.O., SIMON R.M. (1958) - Potassium status of some Ohio soils as revealed by greenhouse and laboratory studies. Soil Sci. 85 : 324-332.
- MALAVIEILLE C. (1984) - Etude d'une technique d'extraction du potassium. Mémoire IUT Chimie de Montpellier.
- MARTIN H.W., SPARKS D.L. (1983) - Kinetics of nonexchangeable potassium release from to coastal plain soils. Soil Sci. Soc. Am. J. Vol 47 : 883-887.
- MEKARU T., UEHARA G. (1972) - Anion adsorption in ferruginous tropical soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36 : 296-300.
- MENGEL K., KIRKBY E.A. (1978) - Principles of plant nutrition. International potato institute Berne, Switzerland. 581 p.
- MIDDELBURG H.A. (1955) - Potassium in tropical soils : Indonésiam archipelago. Potassium symposium : 221-257.
- MORAIS F.I., PAGE A.L., LUND L.J. (1976) - The effect of pH, salt concentration, nature of electrolyte on the charge characteristics of Brazilian tropical soil. Soil Sci. Am. J. 40 : 521-527.

- MUNN D.A., WILDING L.P., Mc LEAN E.O. (1976) - Potassium release from sand, silt and clay soil separates. Soil Sci. Soc. Am. J. Vol 40 : 841-845.
- MUNSON R.D., NELSON W.L. (1963) - Movement of applied potassium in soils. J. Agric. and food chem. 11 : 193-201.
- MURALI V., AYLMOORE L.A.G. (1983) - Competitive adsorption during solute transport in soils. 1. Mathematical models. Soil Sci. 135 : 143-150. 2. Simulations of competitive adsorption. Soil Sci. 135 : 203-213.
- NALOVIC L., PEDRO G. (1980) - Rôle de l'intervention de microsystemes concentrés et de la mise en oeuvre de conditions fluctuantes au cours des phénomènes d'altération. Bull. AFES. N° 2 et 3.
- NEMETH K. (1979) - The availability of nutrients in the soil as determined by electro-ultrafiltration (euf). Advance in agronomy, Vol 31 : 155-188.
- NEMETH K., MAKHDUM I.K., KOCH K., BERINGER H. (1979) - Determination of categories of soil nitrogen by electro ultrafiltration (EUF). Plant and Soil 53: 445-453.
- NGUYEN HUGO VAN, OLIVIN J., OCHS R. (1984) - Sols à palmiers à huile et à cocotiers en Afrique de l'Ouest. Oléagineux. Vol 39 N° 4.
- NYE P.D., COLEMAN N.T., RAGLAND J.L. (1961) - Ion exchange equilibrium involving Al. Soil Sci. Am. Proc. 25 : 14-17.
- OLIVER R. (1984) - Etude comparative de deux méthodes d'extraction et de dosage des bases et de la capacité d'échange sur les sols du Sénégal. Agronomie Tropicale Vol 39 N° 1.
- OLIVIN J. (1968) - Etude pour la localisation d'un bloc industriel de palmiers à huile en Afrique de l'Ouest. Oléagineux, Conseils de l'IRHO, N° 71.
- OLIVIN J., QUEMENER J. (1972) - Application aux sols de palmiers à huile de la technique de Stanford et de Ment pour l'extraction du potassium. Oléagineux 27ème année N° 3.
- OLIVIN J., OCHS R. (1974) - Le lessivage du potassium et du magnésium en colonne de terre. IRHO/Oléagineux, 29ème année A°4.
- OLIVIN J. (1980) - Relation entre l'écologie et l'agriculture de plantation. Oléagineux Vol 35 N° 2.
- OLLAGNIER M., OCHS R. (1973) - Intéraction entre l'azote et le potassium dans la nutrition des oléagineux tropicaux. 10ème colloque IIP. Abidjan, Côte d'Ivoire 6 p.
- OLLAGNIER M., LAUZERAL A., OLIVIN J., OCHS R. (1978) - Evolution des sols sous palmeraie après défrichement de la forêt. Oléagineux, Vol 33 N° 11 : 537-547.
- OMOTI U., ATAGA D.O., ISENMILA A.E. (1983) - Leaching losses of nutrients in oils palm plantations determined by tension lysimeters. Plant and Soil 73 : 365-376.

- ORSINI L., REMY J.C. (1976) - Utilisation du chlorure de cobaltihexammine pour la détermination de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. Science du sol. Bull de l'AFES N° 4 : 269-275.
- PARKER J.C., ZELAZNY L.W., SAMPATH S., HARRIS W.G. (1979) - A critical evaluation of the extension of zero point of charge (ZPC). Theory to soil systems. Soil Sci. Soc. Am. J. 43 : 668-674.
- PARKS G.A., BRUYN P.C. (1962) - The zero point of charge of oxydes. Journ. Phys. Chem. 66 : 967-973.
- PAVAN M., BINGHAM F.T. (1982) - Toxicity of aluminium to coffee in ultisols and oxysols amended with CaCO_3 , MgCO_3 and $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. Soil Sci. Soc. Am. J. 48 : 1201-1207.
- PAVAN M., BINGHAM F.T., PRATT P.F. (1984) - Redistribution of exchangeable calcium, magnesium and aluminium following lime or gypsum applications to a Brazilian oxisol. Soil Sci. Soc. Am. J. 48 : 33-38.
- PEDRO G. (1973) - La pédogénèse sous les tropiques humides et la dynamique du potassium. 10ème Colloque IIP. Abidjan - Côte d'Ivoire. 26 p.
- PEDRO G. (1976) - Sols argileux et argiles. Eléments généraux en vue d'une introduction à leur étude. Bull. AFES N° 2.
- PEDRO G. (1979) - Caractérisation générale des processus de l'altération hydrolytique. Bull. AFES N° 2 et 3.
- PETERSON F.F., RHOADES J., AREA M., COLEMAN N.T. (1965) - Selective adsorption of magnesium ions by vermiculite. J. Soil Sci. 24 : 371-376.
- PERRAUD A. (1971) - Le milieu naturel de la Côte d'Ivoire : les sols. Mémoires ORSTOM N° 50. 391 p.
- PIERI C. (1979) - La fertilisation potassique du mil pennisetum et ses effets sur la fertilité d'un sol sableux du Sénégal. IRAT Montpellier. 72 p.
- PLEYSIER J.L., JUO A.S.R., HERBILLON A.J. (1979) - Ion exchange equilibria involving aluminium in a kaolinitic ultisol. Soil Sci. Soc. Am. J. 43 : 875-880.
- PLEYSIER J.L., JUO A.S.R. (1981) - Leaching of fertilizer ion in a ultisol from the high rainfall tropics : leaching through undisturbed soil columns. Soil Sci. Soc. Am. J. 45 : 754-760.
- PRATT P.F., PETERSON F.F., HOLZHEY (1969) - Qualitative mineralogy and chemical properties of a few soils from Sao Paulo, Brazil, Turrialba 19 : 491-496.
- QUANTIN P. (1974) - Hypothèses sur la génèse des andosols en climat tropical : Evolution de la "pédogénèse initiale" en milieu bien drainé, sur roches volcaniques. Cah. ORSTOM, Série Pédol. Vol XII N° 1 : 3-12.

- QUANTIN P. (1982) - Proposition du taux de capacité d'échange de cations dépendante du pH comme critère de classification des andosols des Nouvelles Hébrides (Vanuatu). Cah. ORSTOM, Série Pédol. Vol XIX N° 4 : 369-380.
- QUEMENER J., ROLLAND D. (1970) - Application de la technique de Stanford et de Ment à l'extraction du potassium des sols. Ann. Agro. 21 (6) : 819-844.
- QUEMENER J., COLIN R., GARAUDEAUX J. (1974) - Liaison entre potassium extrait des sols par le tétraphényl borate de sodium et potassium mis en évidence par des cultures en pots. Bull. AFES N° 2 : 105-115.
- QUEMENER J. (1979) - The measurement of soil potassium. International potash institute. 48 p.
- QUENCEZ P. (1968) - Etude pédologique de la station IRHO. LA ME. Mémoire fin d'étude ORSTOM. 27 p.
- RAO S.M., SRIDHARAN A. (1984) - Mecanism of sulfate adsorption by kaolinite. Clays and clay minerals 32 N° 5 : 414-418.
- ROOSE E., CHEROUX M. (1966) - Les sols du bassin sédimentaire de Côte d'Ivoire. Cah. ORSTOM, Série Pédol. Vol IV N° 2: 51-92.
- ROOSE E.J., GODEFROY J. (1977) - Pédogénèse actuelle comparée d'un sol ferrallitique remanié sur schiste sous forêt et sous une bananeraie fertilisée de Basse Côte d'Ivoire. Cah. ORSTOM, Série Pédol. Vol XV N° 4 : 409-436.
- ROOSE E. (1981) - Dynamique actuelle de sols ferrallitiques et ferrugineux tropicaux d'Afrique occidentale. Thèse d'Etat Univ. Orléans, Travaux et documents ORSTOM N° 130. 569 p.
- ROUGERIE G. (1960) - Le façonnement actuel des modelés en Côte d'Ivoire forestière. Mémoire IFAN N° 58. 542 p.
- ROUSSEAU J.M., WARKENTIN B.P. (1976) - Surface properties and forces holding water in allophane soils. Soil Sci. Soc. Am. J. Vol 40 : 446-451.
- RUPELLAN A., DELETANG J. (1967) - Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols. ORSTOM. Doc Tech. N° 5. 123 p.
- SATTARKHAN H. (1979) - Etude expérimentale de la composition de la solution d'un sol calcimorphe sous une culture irriguée de sorgho à l'aide de capteurs en céramique poreuse. DEA, ENSA Montpellier. 54 p.
- SCHACHTSCHABEL P (1940) - Investigations into the sorption of clay minerals and organic soil colloids and the determination of the proportion of these colloids on the total sorption of soils. Kolloid Beiheft 51 : 199-276.
- SCHAEFFER F., SCHACHTSCHABEL P. (1976) - Text book of soil science 9th ed. F. Enke Verlag, Stuttgart.

- SCHROEDER D. (1976) - Beidellite crystallization from plagioclase and amphibole precursors : local and long range equilibrium during weathering. Clay minerals 13 : 199-209.
- SCHWEICH D., SARDIN M., GAUDET J.P. (1983) - Measurement of a cation exchange isotherm from elution curves obtained in a soil column : preliminary result. Soil Sci. Soc. Am. J. 47 : 32-37.
- SHEPPARD C.W. (1962) - Basic principles of the tracer method. Introduction to mathematical tracer kinetics. John WILEY and sons.
- SHIPPLEY A.R., CLARK R.E. (1972) - Tracer method for in vivo kinetics. Theory and applications. Academic press.
- SIVASUBRAMANIAN S., TALIBUDEEN O. (1972) - Potassium - Aluminium exchange in acid soils I. Kinetics. J. Soil Sci. Vol 23 N° 2.
- SPARKS D.L., ZELAZNY L.W., MARTENS D.C. (1980) - Kinetics of potassium desorption in soil using miscible displacement. Soil Sci. Soc. Am. J. Vol 44 : 1205-1208.
- SPARKS D.L., ZELAZNY L.W., MARTENS D.C. (1980) - Kinetics of potassium exchange in a Paleudult from the coastal Plain of Virginia. Soil Sci. Soc. Am. J. Vol. 44 : 37-40.
- SPARKS D.L., JARDINE P.M. (1981) - Thermodynamics of potassium exchange in soil using a kinetics approach. Soil Sci. Soc. Am. J. 45 : 1094-1099.
- SPOSITO G. (1981) - The thermodynamics of soil solutions. Oxford Clarendon press. 223 p.
- SPOSITO G. (1982) - On the use of the Langmuir Equation in the interpretation of "adsorption phenomena II the two-surface" Lang Equation. Soil Sci. Soc. Am. J. 46 : 1147-1152.
- SPOSITO G., HOLTZCLAW K.M., JOUANY C., CHARLET L. (1983) - Cation selectivity in sodium-calcium, sodium-magnesium and calcium-magnesium exchange on Wyoming bentonite at 298 K. Soil Sci. Soc. Am. J. 47 : 917-921.
- SUDHAKAR M.R., SRIDHARAN A. (1984) - Mechanism of sulfate adsorption by kaolin. Clays and clay minerals. Vol 32 N° 5 : 414-418.
- TALIBUDEEN O., WEIR A.H. (1972) - Potassium reserves in a "harwell" series soil. Soil Sci. Vol 23 N° 4.
- TARDY Y., GAC J.Y. (1979) - Contrôle de la composition chimique des solutions par la précipitation des minéraux dans les sols. Bull. AFES N° 2 et 3.
- TENDILLE G., GRENIER DE RUERE U., BARBIER G. (1956) - Echanges isotopiques du potassium peu mobile des sols. C.R. Acad. Sci. Paris 243, I. : 87-89.
- TESSIER D., PEDRO G. (1976) - Les modalités de l'organisation des particules dans les matériaux argileux. Bull AFES N° 2.

- THOMPSON H.S. (1850) - J.R. Agric. Soc. Engl. 11 : 68-74.
- UDO E.J. (1978) - Thermodynamics of potassium-calcium and magnesium-calcium exchange reactions on a kaolinitic soil clay. Soil Sci. Soc. Am. J. 42 : 556-560.
- UEHARA G., KENG J. (1975) - Management implications of soil mineralogy in Latin America. p 351-363. In E. BORNEMINA and A. ALVARADO (ed.). Soil management in tropical America. N.C. State Univ. Raleigh.
- UEHARA G. GILLMAN G. (1981) - The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. Westview Tropical Agriculture Series. N° 4 170 p.
- VAN BLADEL R., LAUDELOUT H. (1966) - Apparent irreversibility of ion - exchange reactions in clay suspensions. Soil Sci. Vol 104 N° 2 : 134-137.
- VAN RAIJ B., PEECH M. (1972) - Electro-chemical properties of some exisols and alfisols of the tropics. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36 : 593 p.
- WAY J.T. (1850) - On the power of soils to absorb manure. J.R. Agric. Soc. Engl. 11 : 313-379.
- WIELEMAKER W.G. (1979) - Soil formation in the kisii area and the role of volcanic ash. Paper presented at the 3rd meeting of E. Afr. Soil Sci. Soc. Held at Muguga, Kenya, July : 25-27.
- WILD A., KEAY J. (1964) - Cation exchange equilibria with vermiculite. J. Soil Sci. 15 : 135-144.

LISTE DES FIGURES

- n° 1 - Différents compartiments du potassium dans le sol d'après QUEMENER (1979)
- n° 2 - Distribution des charges dans l'interface sol/solution suivant le modèle de STERN et GOUY-CHAPMAN, d'après BREEUWSMA (1973)
- n° 3 - Relation déficit hydrique - production sur 2 types de sols d'après A. LAUZERAL, 1980 (IRHO).
- n° 4 - Plantation de LA ME (1965) parcelle : LM CP 23 Evolution de la production et des teneurs foliaires en K, Ca et Cl de la culture du palmier à huile âgée de 8 à 18 ans.
- n° 5 - Plantation d'AEK LOBA AL CP 1. Evolution depuis 1971 de la production et des teneurs foliaires en K, Ca et Cl, en fonction de la fertilisation potassique.
- n° 6 - Diagramme de répartition mensuelle des pluies sur la station de LA ME. Moyenne de 1923 - 1982 d'après CALIMAN, 1983.
- n° 7 - Courbes granulométriques cumulatives.
- n° 8 - Courbes de titration potentiométrique : LA ME, horizon O,20 (LM CP 23 M 65). Détermination du PCN et de la CEC nette.
- n° 9 - Courbes de titration potentiométrique : AEK LOBA (AL CPI) horizon O,20. Détermination du PCN et de la CEC nette.
- n° 10 - Protocole expérimental de la conduite des percolations.
- n° 11 - Evolution des percolats cumulés moyens pour les colonnes Témoins de sol de LA ME.
- n° 12 - Evolution des percolats cumulés moyens pour les colonnes Témoins de sol d'AEK LOBA.
- n° 13 - Evolution des percolats individuels moyens pour les colonnes Témoins de sol de LA ME.
- n° 14 - Evolution des percolats individuels moyens pour les colonnes Témoins du sol d'AEK LOBA.
- n° 15 - Evolution des percolats cumulés moyens bruts pour les colonnes KCl du sol de LA ME.
- n° 16 - Evolution des percolats cumulés moyens bruts pour les colonnes KCl du sol d'AEK LOBA.

- n° 17 - Evolution des teneurs en Fer pour les percolats individuels en fonction des traitements KCl et périodicité d'arrosage sur le sol de LA ME.
- n° 18 - Profil de répartition des cations échangeables dans les colonnes de sol de LA ME.
- n° 19 - Profil de répartition des cations échangeables dans les colonnes de sol d'AEK LOBA.
- n° 20 - Comparaison des profils des bases échangeables du sol de LA ME en fonction de la périodicité d'arrosage.
- n° 21 - Comparaison des profils des bases échangeables du sol d'AEK LOBA en fonction de la périodicité d'arrosage.
- n° 22 - Evolution du potassium retenu après l'apport en fonction du nombre de lessivage à l'eau distillée.
- n° 22 bis - Effet de la périodicité d'arrosage : $P_0 = 24$ H et $P_1 = 84$ H, dans les colonnes KCl sur les lixiviations en K, Ca et Mg (valeurs moyennes de tous les autres traitements).
- n° 23 - Comparaison des bilans du potassium pour les analyses de sols et les analyses des percolats cumulés.
- n° 24 - Cinétique du lessivage du premier ordre du potassium retenu K^+r ($= K^+$ apporté - K^+ lessivé) après le cinquième percolat sur les 2 sols. Moyenne de toutes les colonnes sur chaque sol.
- n° 25 - Quantité de K^+ fixé par les 2 sols en fonction des apports de KCl dans un rapport sol/solution de 1/10.
- n° 26 - Evolution des pH des solutions à l'équilibre sol-solution (rapport 1/10) pour des apports croissants de KCl, sur les 2 sols.
- n° 27 - Evolution des taux de rétention de K^+ sur les sols de LA ME et AEK LOBA pour un rapport sol-solution de 1/10.
- n° 28 - Teneur en calcium en solution en fonction de la teneur en K^+ restant en solution à l'équilibre sol-solution (rapport 1/10) pour les 2 sols.
- n° 29 - Teneur en magnésium en solution en fonction de la teneur en K^+ restant en solution à l'équilibre sol-solution (rapport 1/10) pour les 2 sols.
- n° 30 - Evolution comparée des teneurs en K^+ fixé et en Ca + Mg lixivié en fonction du potassium restant en solution à l'équilibre sol-solution dans un rapport 1/10 sur le sol de LA ME.
- n° 31 - Evolution comparée des teneurs en K^+ fixé et en Ca + Mg lixivié en fonction du potassium restant en solution à l'équilibre sol-solution dans un rapport 1/10 sur le sol d'AEK LOBA.

- n° 32 - Comparaison pour les 2 sols, dans un rapport sol-solution de 1/2 du K^+ retenu en fonction d'apport en solution KCl seul et de KCl-CaCl₂ en quantité iso-équivalente.
- n° 33 a - Sol de LA ME : Evolution comparée du ^{42}K restant en solution (en %) après 1 mn d'échange (= r1/R) en fonction des apports croissants de KCl et des 2 traitements pendant l'incubation.
- n° 33 b - Sol d'AEK LOBA : Evolution comparée du ^{42}K restant en solution après 1 mn d'échange (r1/R) en fonction des apports croissants de K^+ et des 2 traitements pendant l'incubation.
- n° 34 a - Pour le sol de LA ME, évolution du K^+ isotopiquement échangeable moyen à rt = 1 mn en fonction des apports de KCl et des 2 traitements pendant la période d'incubation.
- n° 34 b - Pour le sol d'AEK LOBA, évolution du K^+ isotopiquement échangeable moyen à rt = 1 mn en fonction des apports de KCl et des 2 traitements pendant la période d'incubation.
- n° 35 a : Pour LA ME, évolution des différents pools de K^+ sur le sol en fonction des apports de KCl et analysés par dilution isotopique au ^{42}K à rt = 1 mn.
- n° 35 b : Pour AEK LOBA, évolution des différents pools de K^+ sur le sol en fonction des apports de KCl et analysés par dilution isotopique au ^{42}K à rt = 1 mn.
- n° 36 - Evolution comparée du ^{45}Ca restant en solution par rapport au calcium isotopiquement diluable, après 1 mn d'échange (r1/R) et en fonction des apports de KCl et des 2 traitements pendant l'incubation.
- n° 37 - Evolution du calcium isotopiquement diluable en fonction du temps et des doses de KCl appliquée (1 à 6) sur les 2 sols.
- n° 38 - Résultats comparatifs des essais de cinétique de dilution isotopique de K et Ca sur les 2 sols.
- n° 39 - Comparaison du potassium retenu sur les 2 sols en fonction des traitements pendant l'incubation (rapport sol-solution : 1/10).
- n° 40 - Comparaison des taux de rétention des sols en fonction des traitements pendant la période d'incubation.
- n° 41 - Pour les 2 sols soumis aux 2 traitements pendant l'incubation, comparaison de K^+ échangeable dosé par l'ion cobaltihexammine et calcul du K^+ fixé non échangeable en fonction des apports de K^+ .
- n° 42 - Pour le sol de LA ME, comparaison des résultats de K^+ retenu échangeable et non échangeable avec les 2 méthodes d'analyses, le ^{42}K et l'analyse de sol par l'ion cobaltihexammine.

- n° 43 - Pour le sol d'AEK LOBA, comparaison des résultats de K^+ retenu échangeable et non échangeable avec les 2 méthodes d'analyses, le ^{42}K et l'analyse de sol par l'ion cobaltihexammine.
- n° 44 - Evolution de la somme $(Ca + Mg)^{2+}$ en solution en fonction des apports croissants de KCl et des 2 traitements pendant l'incubation.
- n° 45 - Comparaison des résultats d'analyses de $(Ca + Mg)^{2+}$ en solution par rapport au K^+ retenu échangeable dosé par 2 méthodes = isotopique et au cobaltihexammine.
- n° 46 - Comparaison des résultats d'analyses de $(Ca + Mg)^{2+}$ en solution par rapport au K^+ retenu échangeable dosé par 2 méthodes : isotopique et au cobaltihexammine.
- n° 47 - Isotherme de non préférence pour un échange mono-bivalent ($Na^+ - Ca^{++}$) pour 3 concentrations Co (d'après SPOSITO, 1980).
- n° 48 - Isothermes d'échange. LA ME : K-Ca.
- n° 49 - Isothermes d'échange. LA ME : K-Mg.
- n° 50 - Isothermes d'échange. LA ME : K-Al.
- n° 51 - Isothermes d'échange. AEK LOBA : K-Ca.
- n° 52 - Isothermes d'échange. AEK LOBA : K-Mg.
- n° 53 - Variation du coefficient de sélectivité K_v en fonction de la composition sur les surfaces pour l'échange $K \rightarrow Ca$ sur les 2 sols.
- n° 54 - Variation du coefficient de sélectivité K_v en fonction de la composition sur les surfaces pour l'échange $K \rightarrow Mg$ sur les 2 sols.
- n° 55 - Variation du coefficient de sélectivité K_v et des coefficients d'activité surfacique f pour l'échange $K \rightarrow Al$ sur le sol de LA ME.
- n° 56 - Variation des coefficients d'activité surfacique f en fonction de la composition sur les surfaces d'échange pour les échanges $K \rightarrow Mg$ et $K \rightarrow Ca$ sur le sol de LA ME.
- n° 57 - Variation des coefficients d'activité surfacique f en fonction de la composition sur les surfaces d'échange pour les échanges $K \rightarrow Mg$ et $K \rightarrow Ca$ sur le sol d'AEK LOBA.
- n° 58 - Sol d'AEK LOBA, expérience avec traceur : comparaison des bilans d'enrichissement en K échangeable et des pertes en cations Ca, Mg et NH_4 .

LISTE DES TABLEAUX

- 1 - Principales données climatiques sur la station de LA ME.
- 2a - Sol de LA ME, teneurs en éléments totaux et amorphes pour l'horizon superficiel 0-20 cm.
- 2b - Sol d'AEK LOBA, teneurs en éléments totaux et amorphes pour l'horizon superficiel 0-20 cm.
- 3 - Comparaison des méthodes d'analyse du complexe adsorbant pour les horizons superficiels de LA ME et AEK LOBA.
- 4 - Résultats des diagrammes de poudre du sol d'AEK LOBA.
- 5 - Rapports entre les doses de KCl expérimentées et la CEC des 2 sols.
- 6 - Humidité et volume poral initialement dans les colonnes de sol.
- 7 - Humidité et densité apparente des colonnes de sol en fin d'expérience.
- 8 - Evolutions des lixiviations cumulées dans les colonnes KCl des 2 sols.
- 9 - Effet des facteurs : Sol - Traitement - Périodicité d'arrosage sur les quantités cumulées en K - Ca - Al et Fe.
- 10 - Comparaison entre les analyses de bases échangeables des colonnes Témoins, avant et après l'expérience (acétate d'ammonium).
- 11 - Teneurs moyennes des bases échangeables des colonnes en fonction des traitements KCl et périodicité d'arrosage, tous les autres étant confondus.
- 12 - Effet de la périodicité d'arrosage P0 (24 h) et P1 (84 h) sur les teneurs lixiviées cumulées aux 5ème et au 25ème percolats dans les colonnes KCl, pour K, Ca et Mg en $\mu\text{eq}/100 \text{ g}$.
- 13 - Teneurs moyennes en éléments percolés et bilan cationique sur les percolats cumulés. K apporté = 2300 $\mu\text{eq}/100 \text{ g}$.
- 14 - Comparaison des bilans cationiques des percolats et des bases échangeables pour les 2 sols.
- 15 - Evolution de la somme. $S = K + Ca + Mg$ en $\mu\text{eq}/100 \text{ g}$ et du rapport K/S en % au niveau des percolats moyens et au niveau des bases échangeables du sol en fin d'expérience.
- 16 - Evolution du taux de rétention de K par rapport à la CEC mesurée au pH imposé par le sol.

- 17 - Comparaison des coefficients de désorption k_d de K^+ des colonnes KCl des 2 sols en fonction de la périodicité d'arrosage $P_0 = 24$ h et $P_1 = 84$ h et de la taille des colonnes GC et PC.
- 18 - Sol de LA ME : quantités percolées dans chacune des 4 colonnes de sol en $\mu\text{eq}/100$ g : 2 colonnes témoins (T), 2 colonnes KCl recevant 1 me/100 g de K.
- 19 - Evolution des teneurs moyennes des bases échangeables après l'expérience sur le sol de LA ME en me/100 g.
- 20 - LA ME - Evolution de la composition moyenne des percolats des colonnes Témoins en $\mu\text{eq}/l$ et calcul des pertes en kg/ha pour un drainage de 700 mm.
- 21 - Sol d'AEK LOBA - Quantités percolées dans chacune des 4 colonnes de sol en $\mu\text{es}/100$ g : 2 colonnes témoins (T), 2 colonnes KCl recevant 1 me/100 g de K.
- 22 - Evolution des teneurs moyennes des bases échangeables après l'expérience sur le sol d'AEK LOBA en me/100 g.
- 23 - AEK LOBA - Evolution de la composition moyenne des percolats des colonnes témoins en $\mu\text{eq}/l$ et calcul des pertes en kg/ha pour un drainage de 715 mm.
- 24 - Influence des apports de potassium sur la fixation du K pour les 2 sols et sur le passage en solution de Ca, Mg et Al en $\mu\text{eq}/100$ g ou $\mu\text{eq}/l$.
- 25 - Teneurs des éléments en solution pour les taux de rétention de K nul et maxima
- 26 - Comparaison des formes d'engrais potassiques sur la rétention de K^+ et l'élu-ti-de bases échangeables pour un apport de 5115 μeq de K/100 g où k/l (200 ppm) $\mu\text{eq}/100$ g ou $\mu\text{eq}/l$.
- 27 - Résultats moyens du potassium en solution p, du potassium isotopiquement dilua E(t) à t = 1 et 10 mn et échangeable K_{ie} pour t = 1 mn et du potassium fixé non échangeable k_{fne} en fonction des 6 doses de KCl apportées sur chaque sol.
- 28 - Résultats moyens pour Ca^{45} du calcium en solution p, du calcium isotopiquement diluable E(t) à t = 1 et 10 mn et du calcium isotopiquement échangeable Ca ie à 1 mn en fonction des 6 doses de KCl apportées sur chaque sol.
- 29 - Résultats moyens des cations en solution et échangeables (extraction au cobaltihexammine) en fonction des apports de KCl sur les 2 sols.
- 30 - Effet de l'alternance de cycle d'humectation-dessiccation sur les teneurs en NH_4 échangeable pour les 2 sols incubés avec les doses croissantes de KCl.
- 31 - Effet de la composition en cations échangeables sur la CEC déterminée par extraction avec NH_4Cl 1N pour les isothermes d'échange de concentration totale 0,1N.
- 32 - CEC moyenne pour les 3 isothermes d'échanges en fonction des concentrations totales : C0.
- 33 - $G^\circ K \text{ Cal mole}^{-1}$ pour les échanges de Ca, Mg et Al avec les sols saturés par
- 34 - Evolution comparative des coefficients d'activités surfaciques (f) et des tau de saturation du complexe d'échange lors des équilibres d'échange K Ca et K Mg sur les 2 sols.

TABLE DES MATIERES

	Pages
Avant Propos	
Sommaire	
Introduction Générale	1
<u>IERE PARTIE : CARACTERES GENERAUX</u>	
CHAPITRE I : Le Potassium dans le sol	4
A - Les minéraux potassiques et le potassium en solution	6
1°) Le potassium dans les minéraux argileux	6
2°) Rôle de l'altération en condition tropicale	6
B - Dynamique du potassium dans le sol	9
1°) Aspect des éléments échangeables sur les sols tropicaux	9
a) Origine des charges électronégatives des sols tropicaux	9
b) Les paramètres influençant la valeur de la charge des colloïdes	11
2°) Echangeabilité et équilibre sol-solution	13
a) Echange d'ions	13
b) Introduction à la méthode thermodynamique	14
c) Principaux intérêts de la méthode thermodynamique	16
3°) Potassium et équilibre d'échange	16
a) Echanges homovalents avec K	16
b) Echanges entre K et un cation divalent	16
c) Echanges entre K et le cation trivalent Al^{3+}	17
4°) Nature de l'argile et échange cationique	17
5°) Effets du pH, de la teneur en matière organique et des pratiques culturales sur les échanges K-Ca	18
6°) Résumé des échanges d'ions	19
7°) Potassium difficilement échangeable ou de "réserve"	19
C - Résumé et conclusion sur la dynamique du potassium dans les sols	21

	Pages
CHAPITRE II : Les problemes posés par la fertilisation potassique pour la culture du palmier à huile.	
Résumé des résultats agronomiques obtenus par l'IRHO	22
1°) Climat-Sol et Nutrition Minérale	22
2°) Description des résultats expérimentaux obtenus en Côte d'Ivoire et en Indonésie	23
a) Station de LA ME Sud-Est Côte d'Ivoire	25
b) Plantation d'AEK LOBA : Nord Sumatra	25
3°) Objectifs de l'étude	27
CHAPITRE III : Caractérisation des matériaux d'étude	29
A - Choix du matériel pédologique d'étude	29
B - Description et caractérisation analytique du sol de LA ME	29
1°) Présentation du cadre climatique et géologique de Basse Côte d'Ivoire	29
a) Caractères climatiques	29
b) Géologie	30
2°) Description du profil du sol	30
3°) Caractérisation de l'horizon de surface	31
a) Eléments totaux	31
b) Minéralogie des argiles granulométriques	32
c) Le complexe adsorbant	32
d) Variation de la densité de charge nette en fonction du pH	34
C - Description et caractérisation analytique du sol d'AEK LOBA	36
1°) Présentation du cadre climatique et géologique du Nord Sumatra	36
2°) Description du profil du sol d'AEK LOBA	36
3°) Caractérisation de l'horizon de surface	37
a) Eléments totaux et amorphes	37
b) Minéralogie du sol d'AEK LOBA	38
c) Le complexe adsorbant	39
d) Variation de la densité de charge nette en fonction du pH	40
D - Conclusion	41
CHAPITRE IV : Présentation sommaire des expériences	42

2EME PARTIE : EXPERIENCES - RESULTATS - INTERPRETATIONS

CHAPITRE I : Expérimentation en colonne de sol	47
A - Etudes préliminaires et conduite des percolations	47
1°) Protocole expérimental	49
a) Les colonnes de sol ; préparation	49
b) Conduite des percolations	51
c) Analyses chimiques des solutions	51
d) Analyse des bases échangeables	51
2°) Vitesse d'écoulement dans les colonnes de sol	52
3°) Teneurs en eau et densité des colonnes de sol	52
B - Analyses des percolats et des profils de bases échangeables	54
1°) Caractérisation chimique générale des percolats	54
a) Evolution des percolats des colonnes témoins	54
b) Elution des percolats des colonnes KCl	59
c) Analyse statistique des percolats cumulés	60
2°) Présentation des analyses de sol	62
C - Discussion et interprétation des résultats	66
1°) Observations préliminaires	66
a) Coloration des percolats des colonnes de LA ME	66
b) Variation du pH	67
c) Effet de la périodicité d'arrosage	67
2°) Bilan cationique et rétention du potassium sur les 2 sols	68
a) Bilans cationiques des percolats	68
b) Difficultés d'interprétation pour les 2 sols	72
c) Comparaison des bilans cationiques des percolats et des bases échangeables	73
d) Conclusion sur les bilans	76
e) Evolution du rapport $K/K + Ca + Mg$	77
3°) Application de la cinétique de désorption au potassium	78
4°) Conclusion	81
D - Seconde expérience en colonne de sol	82
1°) Matériel et méthode	82
2°) Humidité et écoulements dans les colonnes	83
3°) Résultats et discussions	84

	Pages
a) Colonnes de sol de LA ME	84
b) Remarque concernant l'élution des colonnes Témoins de LA ME	89
c) Colonnes de sol d'AEK LOBA	91
d) Remarque sur les éluions dans les colonnes Témoins d'AEK LOBA	94
e) Similitudes et divergences entre les 2 sols	95
4°) Hypothèse sur la dynamique des cations : analogie entre les 2 sols	96
5°) Conclusion	97
E - Conclusion sur l'expérimentation en colonnes de sol	99
 CHAPITRE : Rétention du potassium	 103
A - Test de rétention du potassium	104
1°) Matériel et méthode	104
2°) Résultats et discussion sur la rétention du potassium	108
3°) Intérêts des dosages de Ca et Mg en solution	109
a) Cas du sol de LA ME	112
b) Cas du sol d'AEK LOBA	113
c) Conclusion	114
4°) Influence de l'anion sur la rétention du potassium	115
5°) Essai d'apport isoéquivalent en K et Ca en solution	118
6°) Bilan de l'expérience de rétention du potassium	121
B - Application de la cinétique de dilution isotopique au potassium	122
1°) Introduction	122
2°) Matériel et méthode	122
a) Isotopes du potassium	122
b) Méthode de dilution isotopique	122
c) Mode opératoire	123
3°) Résultats expérimentaux du ^{42}K et discussion	127
a) Proportion de potassium en solution	127
b) Le potassium isotopiquement diluable	127
c) Le potassium isotopiquement échangeable	131
d) Potassium fixé non échangeable	132
4°) Conclusion	133
C - Analyses complémentaires	137
1°) Cinétique de dilution isotopique du calcium	137

	Pages
2°) Analyse du potassium en solution échangeable sans isotope	143
a) Le potassium en solution et le potassium retenu	143
b) Dosage du potassium échangeable	147
3°) Analyses des autres cations en solution et échangeables	152
a) Le pH des solutions	152
b) L'aluminium pour le sol de LA ME	153
c) Evolution des teneurs en Ca, Mg et NH ₄	153
d) Bilan des analyses de sol de Côte d'Ivoire	153
e) Bilan des analyses pour le sol de Sumatra	156
4°) Conclusion des expériences avec traceurs	158
a) Des seules dilutions isotopiques de K et Ca, il ressort que :	158
b) Les analyses complémentaires des éléments en solution et échangeables par l'ion cobalthexammine mettent en évidence les points suivants :	160
CHAPITRE III : Thermodynamique des échanges cationiques K-Ca, K-Mg et K-Al sur les 2 sols	163
A - Introduction et rappels thermodynamiques	163
1°) Introduction	163
2°) Rappels thermodynamiques	164
3°) Cas particulier des isothermes de non préférence	168
4°) Résultats attendus avec les isothermes d'échange	170
a) ΔG°	170
b) Etude de $\ln KV_A^B = f(x_B)$	170
c) Les coefficients d'activité surfaciques : f _A et f _B	170
5°) Difficultés d'établissement des isothermes d'échange.	171
B - Expériences des isothermes d'échange K → Ca, K → Mg et K → Al	171
1°) Matériel et méthode	171
2°) Modification de la CEC ; Résultats	173
3°) Equilibre d'échange	175
4°) Constante d'équilibre K _{ex} et variation d'énergie libre ΔG°	181
5°) Variation du coefficient de sélectivité	185
6°) Coefficient d'activité surfacique (f) ou fugacité	186
7°) Remarques complémentaires sur les fonctions thermodynamiques	192
8°) Conclusion sur les équilibres d'échange	193

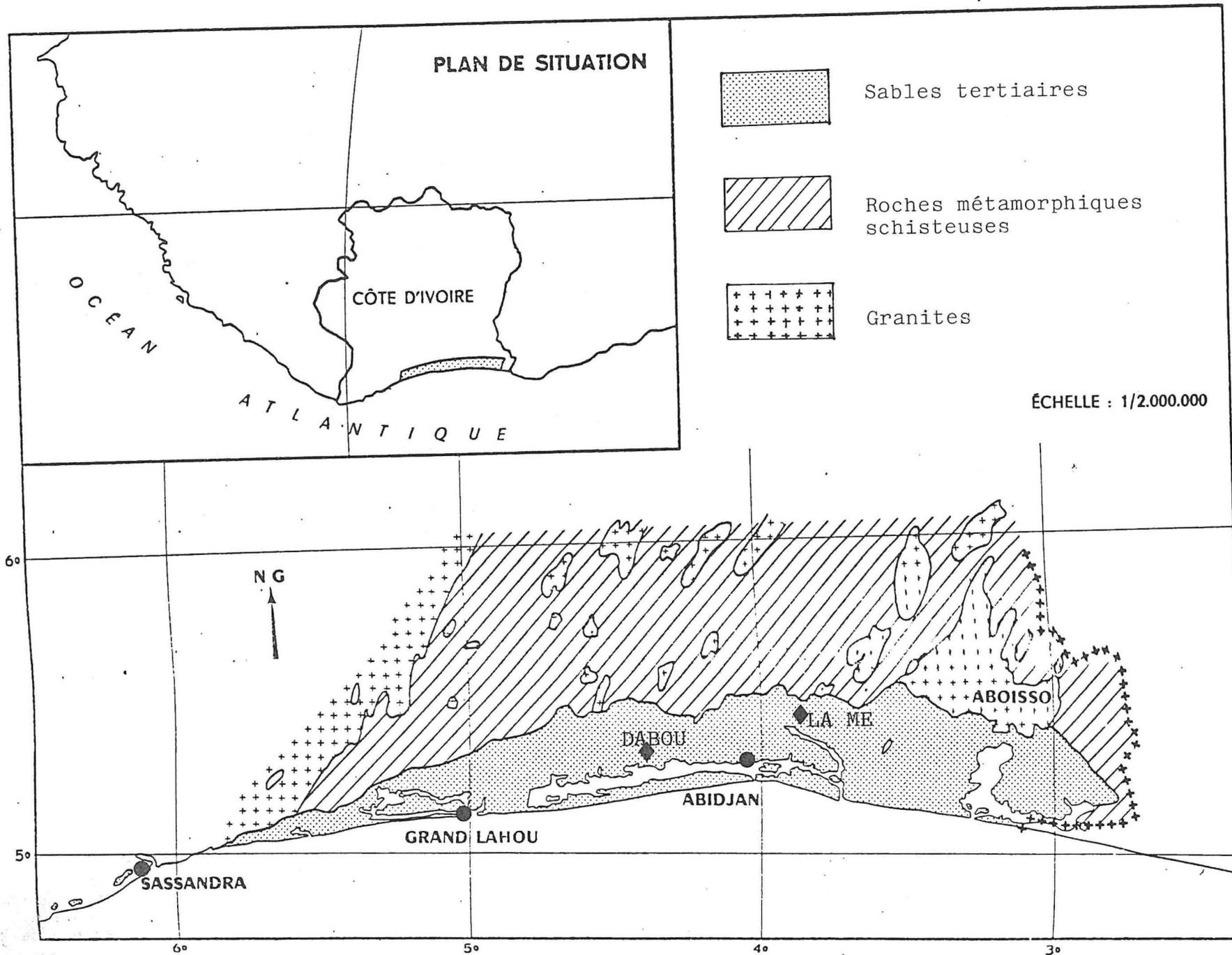
3EME PARTIE : DISCUSSION GENERALE

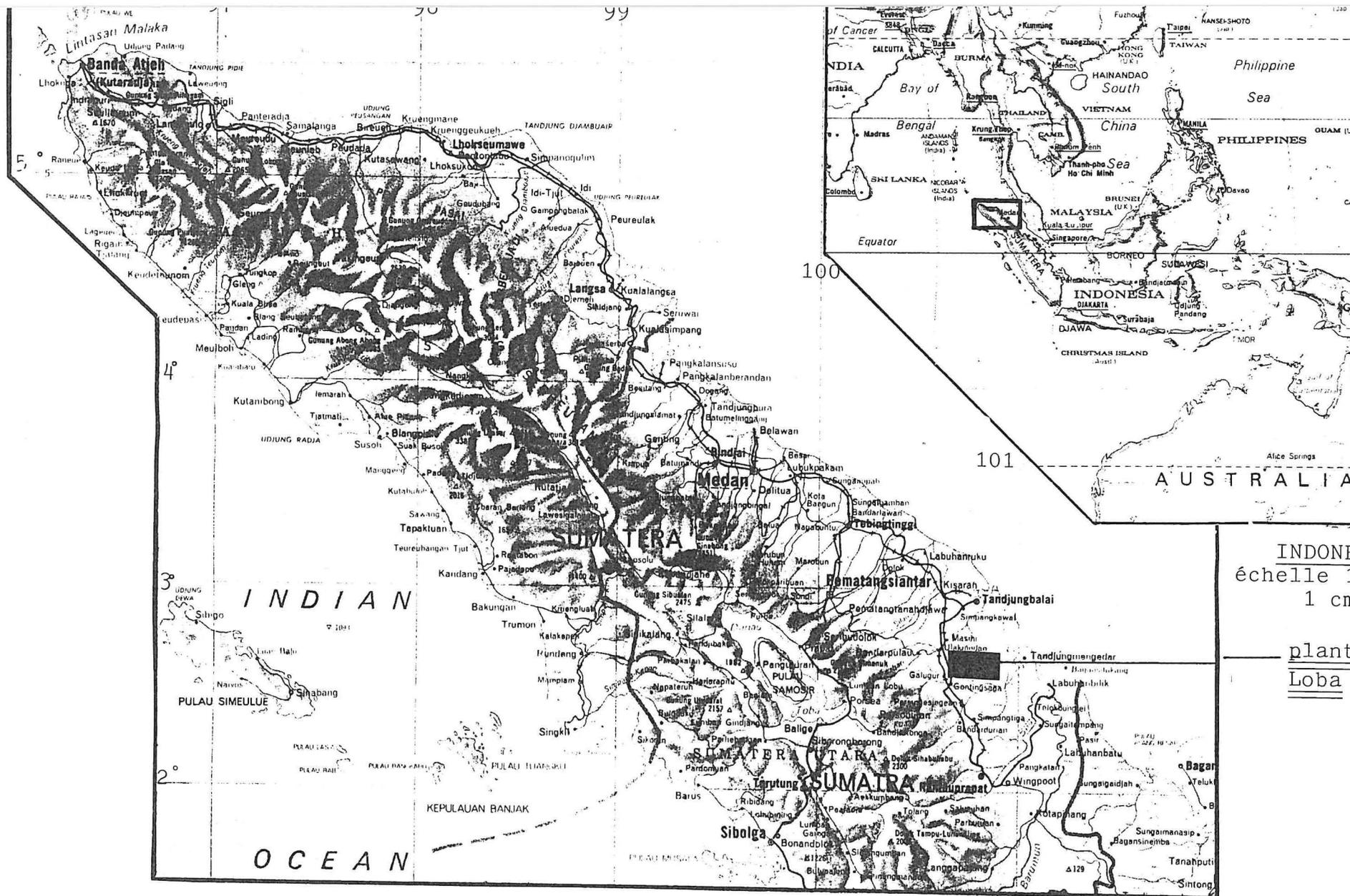
CHAPITRE I : Synthèse et discussion sur le sol de LA ME	199
1°) Rétention du potassium après un apport	199
a) Maximum de rétention	199
b) Maximum de rétention et équilibre d'échange	200
c) Evolution du taux de rétention avec les apports de KCl	201
2°) Potassium échangeable du sol	202
3°) Dynamique des autres cations lors d'apport de KCl	202
a) Cas de Ca et Mg	202
b) Dynamique de Al et H	204
c) Dynamique de NH ₄	205
d) Apport de KCl et dynamique du fer	206
4°) Hypothèse sur les modifications de la stabilité structurale des sols du Sud de la Côte d'Ivoire	207
5°) Conclusion sur le sol de LA ME	208
 CHAPITRE II : Synthèse et discussion sur le sol d'AEK LOBA	 211
1°) Fixation ou rétention du potassium	211
a) Gamme des valeurs du K retenu	211
b) Distinction K échangeable-K non échangeable	212
c) K retenu échangeable	213
d) K retenu non échangeable	215
e) En résumé sur le potassium	217
2°) Dynamique des cations Ca, Mg, NH ₄ et H en présence de KCl	218
a) Dynamique des divalents Ca et Mg	218
b) Dynamique de NH ₄ ⁺	219
c) Rétention de K sur les sites à charge variable	221
3°) Conclusion sur le sol d'AEK LOBA	222
 CONCLUSION	 228
 BIBLIOGRAPHIE	 231
LISTE DES FIGURES	243
LISTE DES TABLEAUX	247
TABLE DES MATIERES	249
ANNEXES	255

ANNEXES :

0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

- Annexe N° 1a : Carte des roches mères de Basse Côte d'Ivoire
(IN "Les sols du bassin sédimentaire de Côte d'Ivoire"
F. ROOSE, M. CHEROUX, 1966)





INDONESIE
 échelle 1:77 500 000
 1 cm = 775 kms

plantation d'Aek
Loba

Annexe n° 1 b : Carte de localisation de la plantation d'Aek Loba
 sur le Nord Sumatra : Echelle 1:3 000 000
 1 cm = 30 kms

IRHO

STATION de LA ME

CARTE PEDOLOGIQUE

P. QUENCEZ - 1968

sols peu évolués

- 
 d'origine non climatique d'apport
 sur alluvions subactuelles graveleuses
 argilo sableux
- 
 d'origine non climatique d'apport
 sur alluvions sablo-argileuses
- 
 d'origine non climatique d'apport
 à pseudogley sur alluvions subactuelles graveleuses
- 
 d'origine non climatique d'apport
 à pseudogley sur alluvions sablo-argileuses

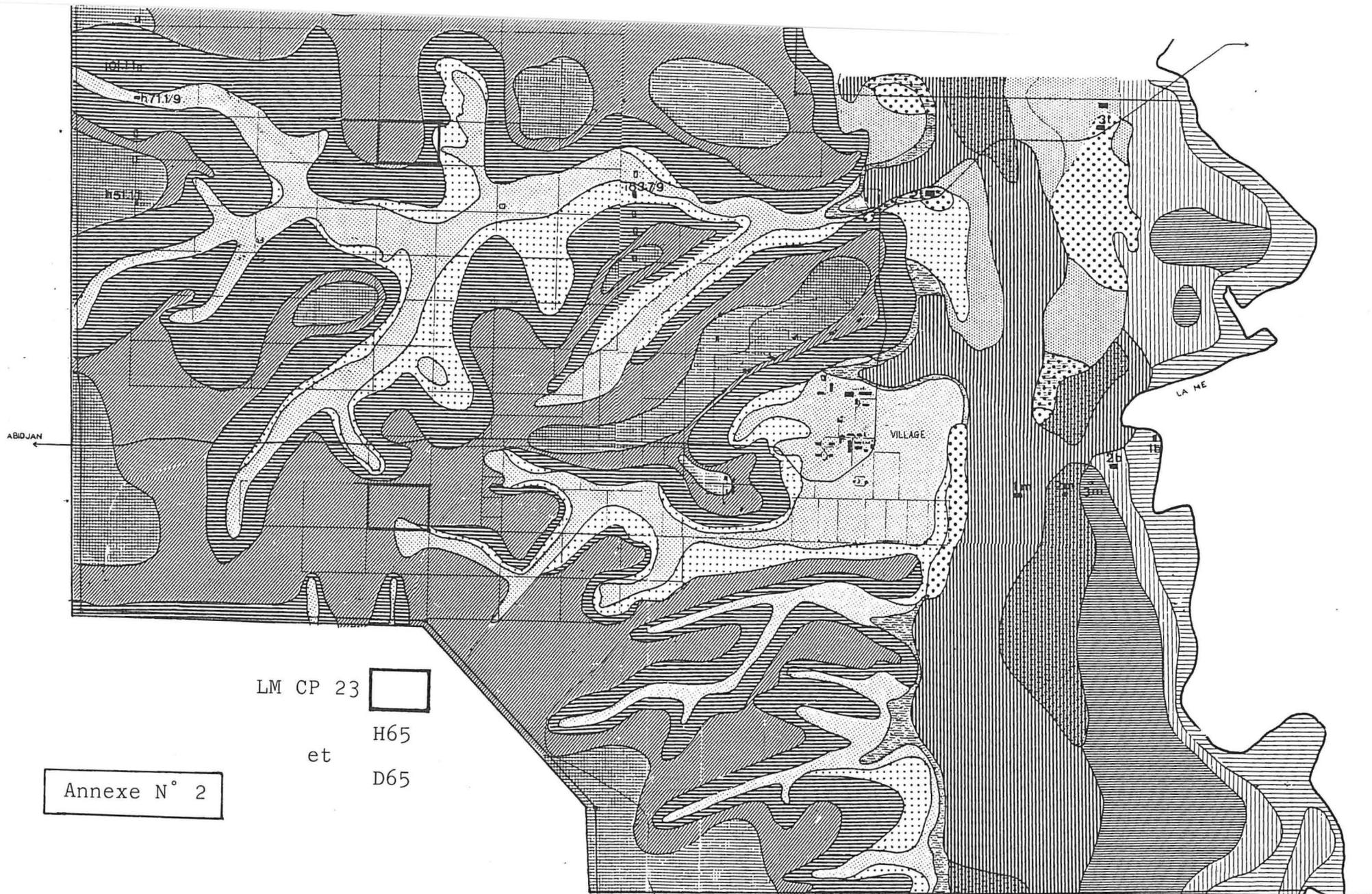
sols ferrallitiques

- 
 fortement désaturé typique jaune
 sur sables tertiaires argilo-sableux
- 
 fortement désaturé appauvri jaune
 sur sables tertiaires sablo-argileux
- 
 fortement désaturé appauvri jaune
 sur sables tertiaires faiblement remaniés sableux
- 
 fortement désaturé appauvri jaune
 sur matériau colluvionné dérivé de sables tertiaires
 sablo-argileux
- 
 fortement désaturé appauvri jaune
 sur matériau colluvionné dérivé de sables tertiaires
 sableux
- 
 fortement désaturé appauvri hydromorphe
 à pseudo gley sableux

sols hydromorphes

- 
 organique à tourbe dégradée oligotrophe
 argilo sableux fin
- 
 peu humifère à gley dense à horizon
 organique recouvert par des alluvions récentes argileux
- 
 peu humifère à gley dense
 sur alluvions récentes argileux
- 
 peu humifère à amphigley à gley peu profond
 sur alluvions récentes argilo-sableux fin
- 
 peu humifère à amphigley à gley profond (>50cm)
 sur alluvions hétérogènes très récentes sableux très fin
 à argilo-sableux

-  Profil décrit (et numéro)
-  Profil observé

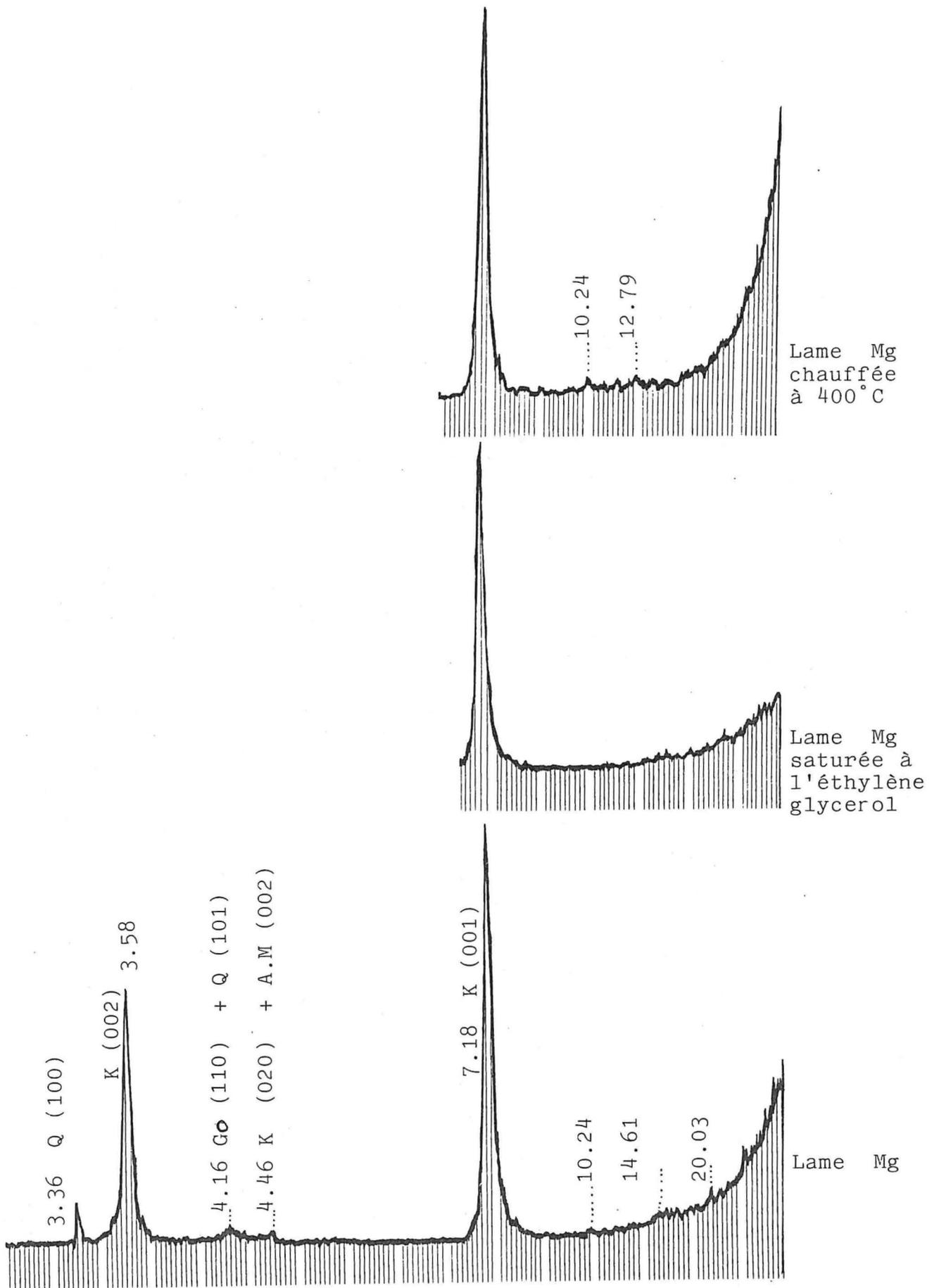


Extrait de la carte pédologique de la station de LA ME Echelle 1 : 28.000
 d'après P. QUENCEZ - 1968

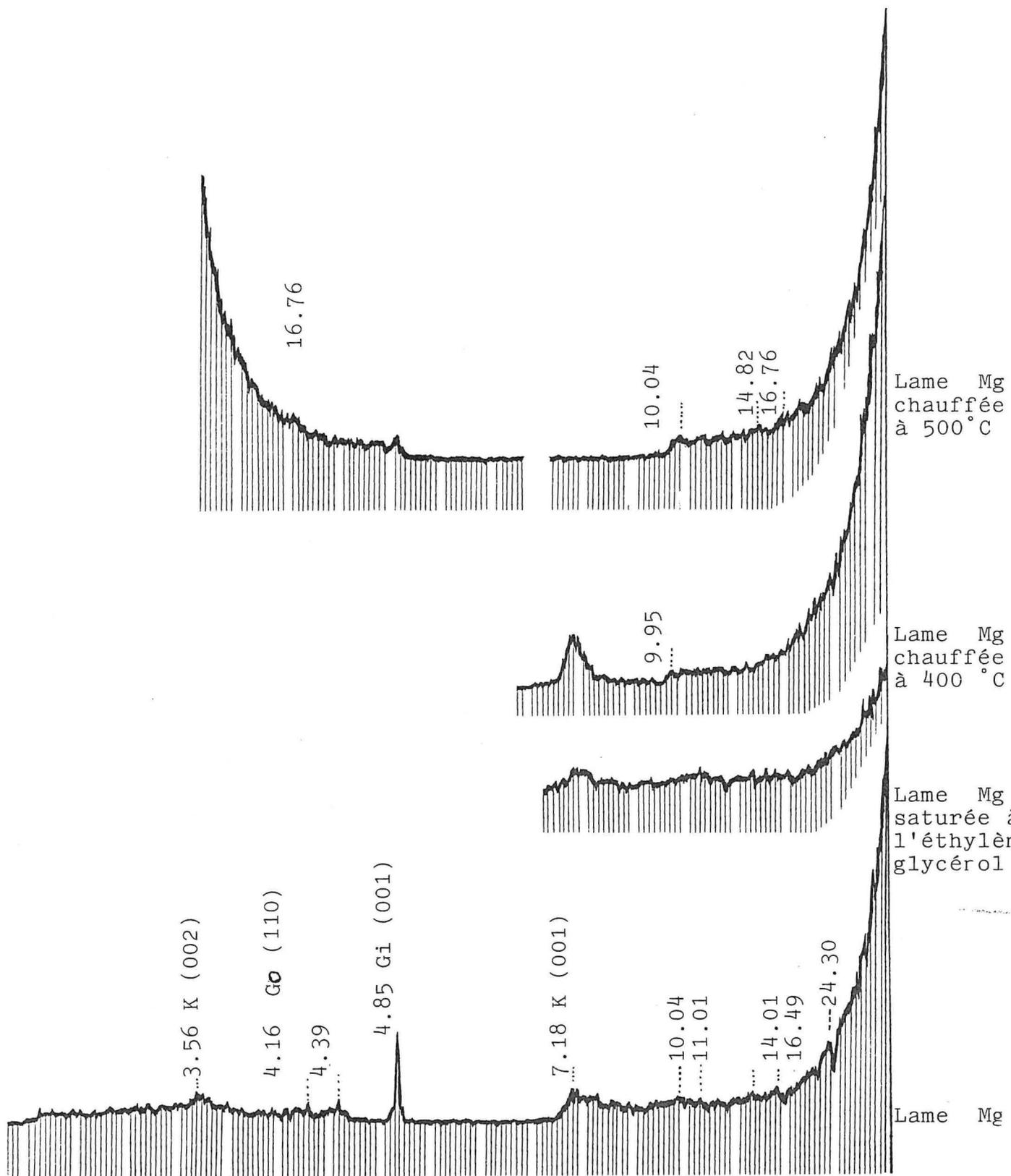
Annexe N° 3

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLS DE LA ME ET AEK LOBA

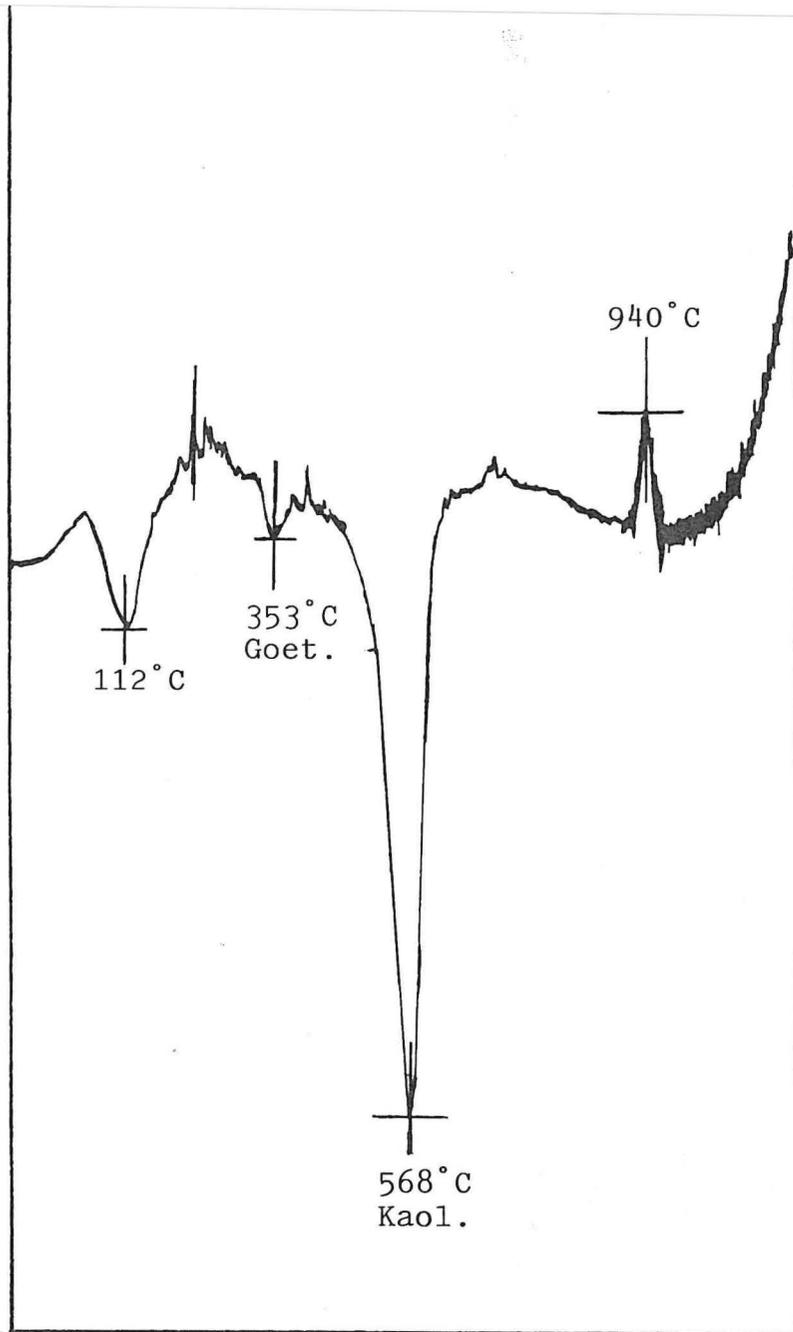
	Profondeur cm	LA ME LM CP 23 (H65)					AEK LOBA AL CP 1			
		0-20	20-40	40-60	60-80	80-100	0-20	20-40	40-60	60-80
Granulométrie	Argile %	11.6	13.5	16.4	20.3	19.8	22.7	25.1	32.7	38.5
	Limons fins %	2.8	3.1	2.2	2.2	2.2	1.6	1.9	1.6	3.0
	Limons grossiers %	1.8	2.2	2.4	2.7	2.0	2.1	1.8	1.7	1.4
	Sables fins %	25.1	25.9	23.1	18.3	15.1	6.3	6.0	4.6	5.8
	Sables grossiers %	58.7	55.3	56.0	56.6	61.0	67.3	65.1	59.4	51.3
Matières organiques	Matières organiques %	1.60	1.36	1.15	0.96	0.55	2.14	1.84	1.05	0.88
	Carbone %	0.93	0.79	0.67	0.56	0.32	1.24	1.07	0.61	0.51
	Azote total %	0.99	0.80	0.62	0.44	0.39	1.21	0.90	0.75	0.52
	Rapport C/N	9	10	11	12	8	10	12	8	10
Phosphore	Assimilable Olsen ppm	38	15	18	25	22	7	3	2	2
Complexe adsorbant Ac NH ₄	Ca me/100 g	0.17	0.07	0.02	0.02	0.02	0.97	0.63	0.67	0.65
	Mg -	0.13	0.05	0.02	0.02	0.02	0.13	0.05	0.10	0.13
	K -	0.05	0.04	0.02	0.03	0.02	0.14	0.08	0.09	0.13
	Na -	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
	Somme -	0.37	0.17	0.07	0.08	0.07	1.26	0.77	0.87	0.92
	C.E.C. -	4.47	4.41	4.73	4.08	3.56	5.91	7.05	7.80	7.39
	V %	8	4	1	2	2	21	11	11	12
Al éch. (KCl N) -	1.21	1.08	1.52	1.20	1.11	0.43	0.81	0.97	1.01	
pH	pH eau 1/2,5	4.70	5.10	4.75	5.05	5.00	5.20	5.10	5.15	5.15
	pH KCl 1/2,5	3.80	4.00	4.05	4.10	4.15	4.20	4.05	4.05	4.10
Eléments totaux	SiO ₂ %	85.2	82.6	81.8	78.0	79.5	63.0	62.7	56.9	62.4
	Al ₂ O ₃ %	7.4	8.4	8.9	9.7	9.84	19.6	20.0	22.4	21.6
	Fe ₂ O ₃ %	2.9	2.7	3.2	3.6	3.2	3.5	3.1	3.7	3.4



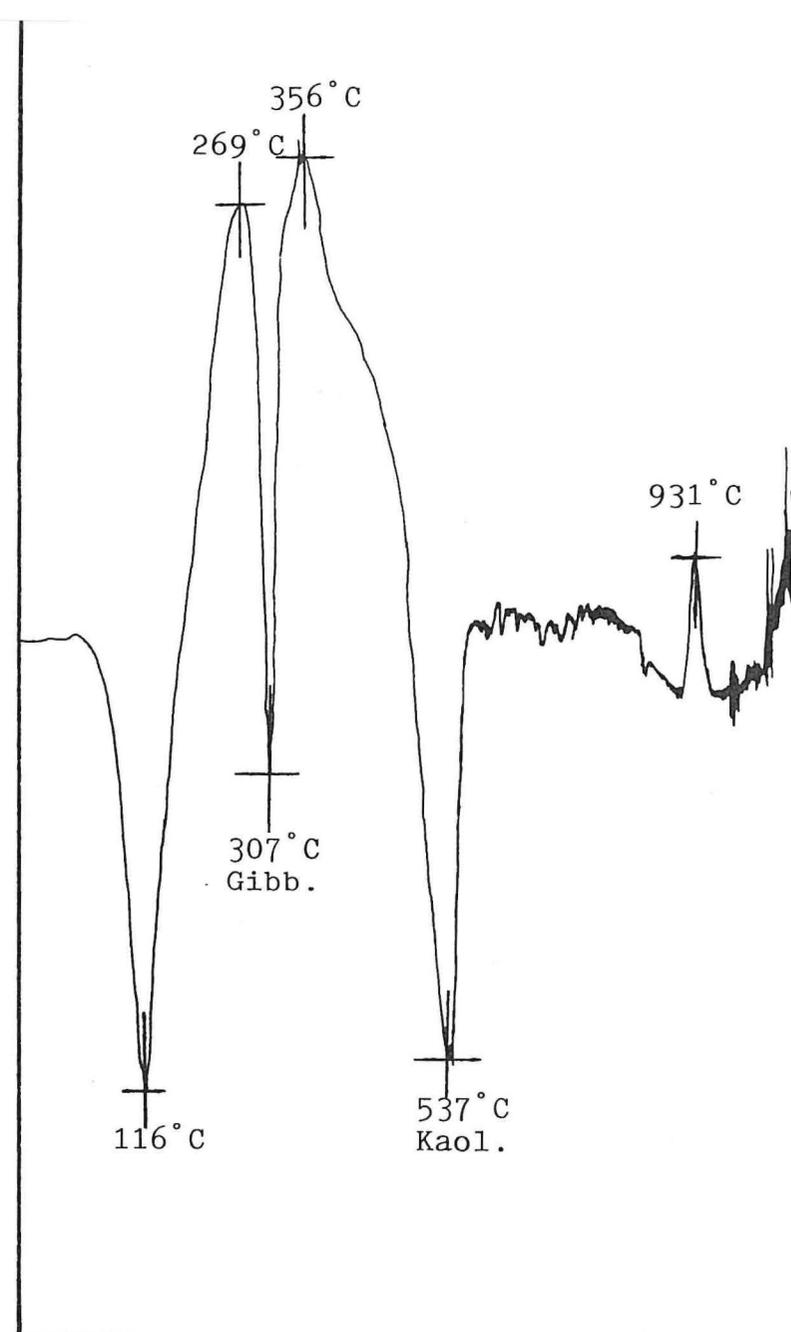
Annexe N° 4a : Sol de LAME : horizon 0-20 cm
 Diagramme des Rx de la fraction inférieure à 2 μm



Annexe N° 4 b : Sol d'Aek Loba : horizon 0-20 cm
 Diagrammes des RX de la fraction inférieure à 2 μ m



Sol de La Mé



Sol d'Aek Loba

DETERMINATION DU PCN ET DE LA DENSITE DE CHARGE NETTE DE SURFACEPAR LA METHODE DES COURBES DE TITRATION POTENTIOMETRIQUES

(Rèf. VAN RAIJ et PEECH, 1972, SSSAP 36 : 587-593
UEHARA et GILLMAN - 1981)

PRINCIPE

La densité de charge nette de surface σ_0 des colloïdes à charge variable dépendant de l'adsorption de H^+ ou OH^- (ions déterminant le potentiel) est directement mesurée en application de la formule

$$\sigma_0 = F (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-})$$

σ_0 = densité de charge nette de surface
 F = constante de FARADAY
 Γ_{H^+} = densité d'ions H^+ adsorbés
 Γ_{OH^-} = densité d'ions OH^- adsorbés

PCN = Point de charge nulle, par définition valeur du σ_0 de la solution de sol pour laquelle $\sigma_0 = 0$

En pratique, il est légitime d'utiliser $\sigma_0 = F \cdot \Gamma_{H^+}$, du côté acide du PCN et $\sigma_0 = F \cdot \Gamma_{OH^-}$, du côté alcalin du PCN.

Pour différents pH obtenus par adjonction du HCl et de NaOH et en présence de différentes concentrations ioniques d'un même sel, on mesure après équilibre, le pH final et la quantité d'ions H^+ ou OH^- adsorbés. Pour chaque concentration ionique, on obtient une courbe donnant σ_0 exprimée en me/100 g, en fonction du pH, l'intersection commune de ces courbes définissant le point de charge nulle PCN.

A un pH donné la quantité d'ions H^+ ou OH^- adsorbés par l'échantillon de sol, est calculée comme étant égale à la différence entre la quantité de HCl ou de NaOH initialement ajoutée à la suspension diminuée de la quantité d'acide ou de base nécessaire pour amener le même volume de la même solution saline à la même concentration, mais sans échantillon de sol, au même pH final.

REACTIFS ET MATERIEL

- HCl et NaOH de concentration précisément connues : environ 0.1 en sols argileux et 0.05 N en sols très sableux.

- Electrolyte indifférent : utiliser KCl de préférence en solutions de concentrations : 2N, 0.2N, 0.02N, 0.002N.

- Récipients bouchés de 100 ml environ.

- pH mètre type Recherche à deux décimales.

- Peser exactement 4 g de sol.

- A l'aide d'une burette de précision, ajouter des volumes appropriés d'acide et de base (par exemple 0.5, 1, 2, 3, 4 ml en sols très sableux, ou volumes doubles en sols argileux), de façon à obtenir une large gamme de pH (2.5 à 10 environ) - 8 à 10 points de courbe sont conseillés.

- Compléter à l'eau distillée et avec une solution de KCl de façon à obtenir 20 ml à la concentration finale désirée : 1N, 0.1N, 0.01N, 0.001N. Au total 10 (acide et base) x 4 concentrations = 40 récipients.

- Laisser l'équilibre se produire, en attendant 3 à 5 jours (sols sableux, sols argileux).

Agiter manuellement 2 fois par jour.

Les flacons seront bouchés ou mis dans une enceinte climatique de façon à éviter toute évaporation.

- Construire les courbes de titration acide-base des 3 concentrations de KCl utilisées : $\text{pH} = f(\text{volume apporté})$.

- Après 4 jours, prendre le pH de la solution d'équilibre et calculer à l'aide de la courbe de titration les quantités de H^+ et de OH^- adsorbés (en fait $[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$) ; ceci pour les 3 concentrations de KCl utilisées.

- La quantité d'ions H^+ et OH^- adsorbés correspondant à chaque traitement est calculée comme il est dit en introduction.

Exemple : 4 ml HCl 0.05N, soit $4 \text{ ml} \times 0.05 \text{ me ml}^{-1} \times \frac{100 \text{ g}}{4} = 5 \text{ me}/100 \text{ g}$

si le pH final est par exemple de 3.0 dans la solution KCl 1N, on doit soustraire l'équivalent du volume v de HCl 0.05N qu'il a fallu ajouter à une solution pure de KCl 1N pour atteindre le même pH.

Exemple : $v = 1.5 \text{ ml}$ d'où $\text{H}^+ = (4-1.5) \times 0.05 \times \frac{100}{4} = 3.125 \text{ me}/100 \text{ g}$

- Tracer les courbes ions adsorbés/pH.

- S'il y a suffisamment de charges variables sur le graphique présentant H^+ et OH^- adsorbés en fonction du pH, les 3 courbes se croisent au point = pH_0 (souvent la courbe 1.0N ne passe pas par le pt pH_0 et elle doit être rejetée).

- En ajustant l'axe des pH pour qu'il passe par pH_0 , l'échelle verticale indique alors les variations de charge nette de surface, en fonction des pH et de la force ionique de la solution.

REPARTITION DES COLONNES DE SOL
POUR L'EXPERIENCE N° I

Sol	Taille des colonnes	P	m	Traitements	N° des colonnes	
LA ME	G.C	P0	m	T K	0 1	
			gg	T K	2 3	
		P1	m	T K	4 5	
			gg	T K	6 7	
	P.C	P0	m	T K	8 9	
			gg	T K	10 11	
		P1	m	T K	12 13	
			gg	T K	14 15	
	AEK LOBA	G.C	P0	m	T K	16 17
				gg	T K	18 19
P1			m	T K	20 21	
			gg	T K	22 23	
P.C		P0	m	T K	24 25	
			gg	T K	26 27	
		P1	m	T K	28 29	
			gg	T K	30 31	

G.C et P.C = Grandes et petites colonnes

P = Périodicité d'arrosage

m = Mode d'arrosage : manuel ou goutte à goutte.

K+ 10^{-3} $\mu\text{eq}/100 \text{ g}$

onne	1 - 5	6 - 10	11 - 15	16 - 20	21 - 25	TOTAL
0	10.6	5.7	4.3	3.4	2.3	26.3
1	1766.1	63.3	38.5	37.3	31.7	1936.9
2	8.6	5.0	3.5	3.0	2.7	22.8
3	1750.0	66.5	37.7	35.0	32.4	1921.6
4	8.1	5.7	4.1	3.6	3.0	24.5
5	1776.9	92.9	58.7	55.9	42.8	2027.2
6	7.9	5.4	4.2	3.6	2.9	24.0
7	1733.8	88.8	59.8	58.1	42.8	1983.3
8	9.8	5.4	3.6	0	2.3	21.1
9	1666.7	76.4	41.1	37.7	33.0	1854.9
10	9.8	5.5	3.1	0	2.3	20.6
11	1615.4	69.2	40.6	33.2	29.2	1787.6
12	8.6	6.2	3.0	2.6	3.3	23.7
13	1764.1	86.2	49.6	40.9	33.8	1974.6
14	9.2	5.6	10.3	3.2	2.7	31.0
15	1764.1	70.8	35.4	34.7	27.9	1932.9
3A						
16	19.7	16.3	11.9	11.0	8.7	67.6
17	694.6	197.6	128.7	130.6	111.7	1263.2
18	21.9	14.4	9.2	8.9	8.2	62.6
19	667.7	198.2	123.3	125.7	115.8	1230.7
20	20.8	19.2	15.6	13.4	10.0	79.0
21	807.7	261.2	170.4	145.9	117.9	1503.1
22	21.5	18.3	15.0	12.7	10.0	77.5
23	726.9	245.0	170.4	141.6	121.2	1405.1
24	21.9	10.4	6.4	5.1	5.6	49.4
25	771.8	128.2	79.0	66.8	48.4	1094.2
26	21.5	16.6	8.8	10.2	8.2	65.3
27	912.8	208.2	120.0	102.6	71.3	1414.9
28	23.3	11.3	9.5	10.7	9.2	64.0
29	697.4	200.0	123.1	118.5	110.3	1249.3
30	24.4	19.7	14.5	11.8	10.8	81.2
31	820.5	220.5	116.4	109.2	91.3	1357.9

$\text{Ca}^{2+} \quad 10^{-3} \quad \mu\text{eq}/100 \text{ g}$

Colonne	1 - 5	6 - 10	11 - 15	16 - 20	21 - 25	TOTAL
<u>E</u>						
0	25.8	8.8	4.9	7.6	5.6	52.7
1	246.2	1.6	1.6	1.2	0.1	250.7
2	20.0	6.5	5.3	5.0	4.0	40.8
3	269.2	1.9	1.5	0	2.1	274.7
4	17.7	11.0	9.9	7.4	6.6	52.6
5	235.0	3.6	3.9	2.4	1.8	246.7
6	16.1	10.5	11.6	10.1	8.0	56.3
7	238.9	4.5	3.9	2.2	1.8	251.3
8	29.3	8.4	8.5	6.1	9.3	61.6
9	326.0	3.1	4.0	5.8	7.1	346.0
10	27.9	7.0	7.8	6.0	7.1	55.8
11	306.0	3.8	4.0	6.0	6.3	326.1
12	19.8	18.3	14.0	5.8	4.8	62.7
13	277.8	8.9	12.8	4.1	2.1	305.7
14	21.0	14.5	17.5	9.7	5.6	68.3
15	291.7	6.4	14.0	3.3	2.1	317.5
<u>K LOBA</u>						
16	76.9	43.8	32.8	32.0	28.7	214.2
17	808.5	19.3	10.6	12.1	10.5	861.0
18	80.0	27.4	15.0	10.9	14.2	147.5
19	821.6	11.4	7.2	7.2	5.7	853.1
20	79.2	65.0	62.4	60.1	54.6	321.3
21	672.0	37.9	29.7	31.8	33.6	805.0
22	93.2	61.0	56.9	53.9	49.8	314.8
23	756.0	26.7	24.6	24.0	24.8	856.1
24	80.2	15.3	8.5	8.3	9.0	212.3
25	1200.0	11.5	8.7	4.6	8.0	1232.8
26	76.1	40.8	18.2	24.5	27.8	187.4
27	1030.0	17.8	14.0	10.7	22.4	1094.9
28	80.7	20.8	24.0	24.5	25.0	175.0
29	820.0	23.9	26.0	23.4	20.4	913.7
30	103.4	64.9	67.7	61.2	56.7	353.9
31	750.0	32.0	28.2	22.3	17.2	849.7

Mg²⁺ μeq/100 g

onne	1 - 5	6 - 10	11 - 15	16 - 20	21 - 25	TOTAL
0	16.8	3.2	2.1	2.6	2.3	27.0
1	101.5	ε	ε	0	0.4	101.9
2	11.3	2.8	2.4	1.8	1.2	19.5
3	106.8	ε	ε	0	0.3	107.1
4	9.9	4.2	4.0	3.9	3.4	25.4
5	91.9	0.6	0.7	0.7	0.5	94.4
6	9.2	4.3	4.9	4.8	4.2	27.4
7	98.0	0.4	0.7	0.8	0.6	100.5
8	18.7	3.0	2.3	1.7	1.5	27.2
9	122.7	0.3	0.2	0	0.2	123.4
10	18.0	3.0	2.2	1.5	1.5	26.2
11	114.7	0.3	0.2	0	0.3	115.5
12	9.7	4.0	2.8	2.0	1.2	19.7
13	108.7	1.5	1.3	1.0	0.2	112.7
14	10.8	4.0	3.5	3.7	2.5	24.5
15	106.8	0.8	1.7	1.0	0.2	110.5
A						
16	26.7	16.4	11.5	9.5	8.6	72.7
17	217.9	4.8	2.0	1.9	1.5	228.1
18	24.5	9.9	5.1	2.8	2.8	45.1
19	223.1	2.5	1.3	1.3	1.2	229.4
20	27.1	23.4	23.6	21.5	16.2	111.8
21	180.3	10.6	8.0	8.6	7.7	215.2
22	28.4	22.1	20.3	19.0	14.6	104.4
23	210.0	7.5	5.6	5.3	4.6	233.0
24	28.7	4.7	1.8	0.8	1.5	37.5
25	232.0	2.5	1.5	0.7	0.8	237.5
26	28.7	14.5	5.5	6.0	6.8	61.5
27	221.3	4.3	2.7	2.7	3.2	234.2
28	29.2	5.2	5.0	7.2	7.8	54.4
29	234.2	5.0	4.0	4.5	3.7	251.4
30	40.2	27.5	20.3	20.7	16.5	125.2
31	232.5	9.5	5.0	5.0	4.0	256.0

Na+ $\mu\text{eq}/100\text{ g}$

Colonne	1 - 5	6 - 10	11 - 15	16 - 20	21 - 25	TOTAL
0	16.2	1.3	0	0	0.7	18.2
1	23.6	1.0	0.5	1.1	0	26.2
2	21.0	3.5	0.5	0	0	25.0
3	22.8	0.9	0.5	0	0	24.2
4	26.8	3.3	0.6	0.6	0.4	31.7
5	23.8	1.9	0.6	0.7	0.6	27.6
6	19.2	3.4	0.6	0.6	0.6	24.4
7	25.1	1.4	0.5	0.6	0.6	28.2
8	45.9	12.0	8.7	5.2	4.6	76.4
9	50.8	6.3	3.0	0	3.5	63.6
10	34.4	7.8	6.8	5.4	4.0	58.4
11	52.2	5.6	4.2	4.3	5.0	71.3
12	33.9	12.2	9.2	8.1	5.0	68.4
13	47.0	8.1	7.6	7.4	4.5	74.6
14	38.1	14.3	10.2	9.1	3.8	75.5
15	65.6	6.4	6.8	4.4	3.2	86.4
<u>LOBA</u>						
16	16.8	2.2	2.2	1.0	0.7	22.9
17	27.2	0.6	0.2	0	0	28.0
18	19.6	4.9	1.6	0.4	0	26.5
19	26.9	0.6	0.2	0	0	27.7
20	19.4	9.3	2.1	0.6	0.6	32.0
21	28.9	2.8	0.5	0.4	0.5	33.1
22	20.5	8.9	2.0	0.6	0.7	32.7
23	27.5	1.8	0.4	0.5	0.5	30.7
24	35.3	9.6	5.2	6.3	7.6	64.0
25	39.0	4.5	2.6	2.2	3.0	51.3
26	35.7	12.3	7.1	8.6	5.9	69.6
27	49.7	5.2	4.7	5.1	5.8	70.5
28	35.7	17.9	11.1	11.8	9.9	86.4
29	59.0	10.4	7.6	5.6	5.7	88.3
30	40.9	17.6	9.2	5.3	4.0	77.0
31	49.0	9.2	4.9	3.1	2.8	69.0

Al^{3+} $\mu eq/100 g$

Donne	1 - 5	6 - 10	11 - 15	16 - 20	21 - 25	TOTAL
0	0	0	0	0	0	0
1	172.7	10.5	0	7.0	9.4	199.6
2	0	0	0	0	0	0
3	197.2	10.5	0	7.0	8.2	222.9
4	0	0	0	0	3.3	3.3
5	168.0	12.0	0	0	4.5	184.5
6	0	0	0	0	4.5	4.5
7	166.2	11.7	0	0	5.2	183.1
8	0	0	0	0	0	0
9	440.0	0	0	ε	ε	440.0
10	0	0	0	0	0	0
11	355.6	0	0	ε	ε	355.6
12	0	0	0	0	0	0
13	118.9	15.6	0	0	5.1	139.6
14	0	0	0	0	3.8	3.8
15	122.2	17.3	0	0	3.8	143.3
3A						
16	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0
21	0	0	0	0	0	0
22	0	0	0	0	0	0
23	0	0	0	0	0	0
24	0	0	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0	0
26	0	0	0	0	0	0
27	0	0	0	0	0	0
28	0	0	0	0	0	0
29	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0
31	0	0	0	0	0	0

Cl- $\mu\text{eq}/100\text{ g}$

colonne	1 - 5	6 - 10	11 - 15	16 - 20	21 - 25	TOTAL
0	38.5	0	0	0	0	38.5
1	2336.9	9.8	0	0	0	2346.7
2	44.8	0	0	0	0	44.8
3	2317.2	14.0	0	0	0	2331.2
4	28.0		0	0	0	28.0
5	2350.8	4.1	0	0	0	2354.9
6	33.6	1.3	0	0	0	34.9
7	2329.8	2.7	0	0	0	2332.5
8	53.3	13.3	3.7	0	0	70.3
9	2448.3	21.3	0	0	0	2469.6
10	53.3	0	2.3	0	0	55.6
11	2482.9	0	2.6	0	0	2485.5
12	53.3	1.9	0	0	0	55.2
13	2477.6	18.6	4.0	0	0	2500.2
14	48.0	6.9	1.4	0	0	56.3
15	2421.6	6.1	0	0	0	2427.7
<u>LOBA</u>						
16	67.2	16.8	0	0	0	84.0
17	2348.1	16.8	0	0	0	2364.9
18	65.8	9.8	0	0	0	75.6
19	2336.9	0	0	0	0	2336.9
20	68.6	2.7	1.4	0	0	72.7
21	2327.1	42.0	1.9	0	0	2371.0
22	84.0	2.5	1.2	1.3	1.5	90.5
23	2353.7	3.8	1.4	1.0	1.7	2361.6
24	77.3	0	2.6	0	0	79.9
25	2402.9	42.6	3.7	0	0	2449.2
26	69.3	0	0	0	0	69.3
27	2482.9	40.0	0	0	0	2522.9
28	74.6	2.4	2.3	0	0	79.3
29	2469.6	34.1	3.7	0	0	2507.4
30	48.0	2.6	1.7	0	0	52.3
31	2426.9	22.6	1.7	0	0	2451.2

Fer $\mu\text{g}/100\text{ g}$

lonne	1 - 5	6 - 10	11 - 15	16 - 20	21 - 25	TOTAL
0	0	309.7	599.8	725.4	560.8	2195.7
1	61.4	217.6	237.1	262.3	251.1	1029.5
2	16.7	357.1	440.8	460.3	460.4	1735.3
3	200.9	237.1	206.5	178.6	164.6	987.7
4	248.3	923.5	1032.3	1263.9	1224.8	4692.8
5	452.0	404.5	535.7	739.3	873.3	3004.8
6	376.6	1004.4	1414.5	1746.5	1760.5	6302.5
7	577.5	440.8	566.4	839.8	951.4	3375.9
8	156.2	220.4	259.5	292.9	290.2	1219.2
9	309.7	159.0	86.5	69.7	50.2	675.1
10	156.2	16.7	8.4	0	58.6	239.9
11	309.7	136.7	55.8	50.2	50.2	602.6
12	184.1	468.7	320.8	170.2	47.4	1191.2
13	237.1	159.0	259.5	499.4	627.7	1782.7
14	117.2	284.6	198.1	359.9	521.7	1481.5
15	318.1	103.2	100.4	80.9	75.3	677.9
BA						
16	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0
20	0	0	19.5	0	0	19.5
21	0	0	19.5	136.7	97.6	253.8
22	0	0	19.5	0	0	19.5
23	0	0	11.2	136.7	136.7	284.6
24	0	0	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0	0
26	0	0	0	0	0	0
27	0	0	0	0	0	0
28	0	0	0	0	0	0
29	0	0	0	30.7	92.1	122.8
30	0	0	0	80.9	61.4	142.3
31	0	0	0	0	0	0

Ph

Colonne	1 - 5	6 - 10	11 - 15	16 - 20	21 - 25
<u>ME</u>					
0	6.48	5.98	5.70	5.89	5.98
1	4.24	6.71	6.86	7.07	6.80
2	6.82	6.86	6.06	6.17	6.36
3	4.25	6.69	6.92	7.23	7.02
4	6.53	5.96	6.04	6.08	
5	4.30	6.58	6.95	6.97	
6	6.58	5.72	5.74	5.92	
7	4.28	6.70	6.80	6.94	
8	5.81	6.58	6.64	6.43	6.71
9	4.26	6.84	-	7.18	7.22
10	5.80	6.59	6.68	6.43	6.77
11	4.33	6.86	6.94	7.20	7.23
12	6.90	6.52	6.69	6.56	
13	4.50	6.45	6.76	6.65	
14	6.94	6.43	6.78	6.50	
15	4.54	6.35	6.78	6.65	
<u>K LOBA</u>					
16	7.80	8.15	8.05	8.24	8.16
17	7.66	8.28	8.18	8.31	8.16
18	7.76	8.11	8.00	7.98	7.98
19	7.60	8.28	8.18	8.18	8.18
20	7.63	8.52	8.19	8.07	
21	7.51	8.38	8.26	8.24	
22	7.94	8.40	8.20	8.14	
23	7.68	8.48	8.26	8.12	
24	6.34	7.46	7.42	7.54	7.51
25	6.20	7.63	7.67	7.65	7.46
26	6.30	7.78	7.60	7.80	7.79
27	6.21	7.93	7.83	7.95	7.89
28	7.60	7.47	7.57	7.65	
29	7.73	7.94	7.79	7.80	
30	7.88	8.19	7.99	7.91	
31	7.75	8.05	7.84	7.81	

		LA ME													
		K+		Ca ²⁺		Mg ²⁺		Na+		Al ³⁺		Fe μg/100 g		Cl ⁻	
		T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K
1	Moy.	9.08	1729.6	22.2	273.8	13.0	106.4	29.4	38.9	0	217.6	157.1	309.7	44.1	2395.6
-	E.C	0.94	57.80	4.86	32.96	4.04	9.60	10.34	16.94	0	116.42	121.4	156.5	9.79	69.4
5	C.V	0.10	0.033	0.219	0.120	0.310	0.090	0.352	0.436	0	0.535			0.222	0.029
6	Moy.	4.9	76.8	10.6	4.2	3.6	0.5	7.2	3.9	0	9.7	449.2	232.4	2.9	9.57
-	E.C	1.74	11.17	4.01	2.41	0.59	0.49	5.03	2.93	0	6.45	344.0	124.7	4.8	7.74
10	C.V	0.353	0.146	0.377	0.571	0.166	1.008	0.696	0.742	0	0.665			1.641	0.809
11	Moy.	4.5	45.2	9.9	5.7	3.0	0.6	4.6	3.0	0	0	532.9	256.7	0.9	0.8
-	E.C	2.39	9.64	4.31	4.87	1.01	0.63	4.54	2.97	0	0	470.1	196.7	1.42	1.57
15	C.V	0.529	0.213	0.434	0.852	0.335	1.047	0.992	1.001	0	0			1.534	1.906
16	Moy.	2.4	41.6	7.2	3.1	2.8	0.4	3.6	2.3	0	1.75	627.7	340.4	0	0
-	E.C	1.53	9.80	1.80	2.11	1.23	0.48	3.78	2.72	0	3.24	595.7	314.2	0	0
20	C.V	0.632	0.236	0.258	0.676	0.447	1.092	1.044	1.177	0	1.850			0	0
21	Moy.	2.4	34.2	6.4	2.9	2.2	0.3	2.4	2.2	1.45	3.9	616.6	382.2	0	0
-	E.C	0.77	5.65	1.74	2.4	1.10	0.15	2.14	2.09	2.03	3.71	592.9	378.6	0	0
25	C.V	0.325	0.165	0.272	0.831	0.496	0.446	0.896	0.962	1.398	0.957			0	0
Total	Moy.	24.2	1927.4	56.4	289.8	24.6	108.2	47.2	48.1	1.45	233.6	2385.4	1517.8	48.0	2406.0
	E.C	3.28	75.85	8.28	38.90	3.24	9.26	24.85	23.3	2.03	107.38	2326.3	1104.6	13.88	72.54
	C.V	0.135	0.039	0.147	0.134	0.132	0.086	0.526	0.485	1.398	0.460			0.289	0.030

Sol de LA ME

Teneurs moyennes, écarts types et coefficients de variation des éléments percolés (exprimés en $\mu\text{eq}/100\text{ g}$) dans les 16 colonnes de sols de LA ME dont 8 sont des colonnes témoins et 8 des colonnes KCl recevant $2,3\text{ meqK}^+/100\text{ g}$.

		AEK LOBA													
		K+		Ca ²⁺		Mg ²⁺		Na+		Al ³⁺		Fe		Cl-	
		T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K
1	Moy.	21.9	762.4	83.7	857.3	29.2	218.9	28.0	38.4	0	0	0	0	69.4	2393.5
-	E.C	1.44	82.10	9.54	172.56	4.70	17.7	9.74	12.71	0	0	0	0	10.55	61.23
5	C.V	0.066	0.108	0.114	0.201	0.161	0.081	0.348	0.331	0	0	0	0	0.152	0.026
6	Moy.	15.8	207.4	42.4	22.6	15.5	5.8	10.3	4.4	0	0	0	0	4.60	25.2
-	E.C	3.49	39.6	19.98	9.44	8.5	3.05	5.52	3.74	0	0	0	0	5.80	17.13
10	C.V	0.221	0.191	0.471	0.418	0.550	0.523	0.534	0.852	0	0	0	0	1.260	0.679
11	Moy.	11.4	128.9	35.7	18.6	11.6	3.8	5.1	2.6	0	0	0	0	1.15	1.6
-	E.C	3.40	29.84	23.32	9.41	8.57	2.34	3.71	2.82	0	0	0	0	1.05	1.54
15	C.V	0.299	0.232	0.653	0.505	0.737	0.622	0.732	1.059	0	0	0	0	0.916	0.994
16	Moy.	10.5	117.6	34.4	17.0	10.9	3.7	4.3	2.1	0	0	0	0	0.2	0.1
-	E.C	2.59	25.32	21.36	9.64	8.29	2.62	4.36	2.28	0	0	0	0	0	0
20	C.V	0.247	0.215	0.621	0.567	0.758	0.697	1.009	1.081	0	0	0	0	0	0
21	Moy.	8.8	98.5	33.2	17.8	9.4	3.3	3.7	2.3	0	0	0	0	0.2	0.2
-	E.C	1.60	26.20	18.32	9.43	5.85	2.26	3.78	2.44	0	0	0	0	0	0
25	C.V	0.181	0.266	0.551	0.529	0.626	0.676	1.028	1.006	0	0	0	0	0	0
TOTAL	Moy.	68.3	1311.8	229.4	933.3	76.6	235.6	51.4	49.8	0	0	0	0	75.4	2420.6
	E.C	10.56	129.93	88.31	149.91	33.02	13.03	25.4	23.57	0	0	0	0	11.44	71.52
	C.V	0.155	0.099	0.385	0.161	0.431	0.055	0.495	0.473	0	0	0	0	0.152	0.030

Sol d'AEK LOBA

Teneurs moyennes, écarts types et coefficients de variation des éléments percolés (exprimés en $\mu\text{eq}/100\text{ g}$) dans les 16 colonnes de sols d'AEK LOBA dont 8 sont des colonnes témoins et 8 des colonnes recevant 2,3 meq K⁺/100 g.

Annexe N° 8

Percolats	Traitements			
	T P0	T P1	K P0	K P1
1 - 5	83	232	220	397
6 - 10	226	671	189	277
11 - 15	328	742	146	366
16 - 20	371	885	140	540
21 - 25	343	890	129	633
1 - 25	1351	3420	824	2213

Evolution de la composition moyenne des percolats en Fer (μ g/100 g de sol) sur le sol de LA ME, en fonction des 2 facteurs :

- Colonnes Témoins ou colonnes KCl
- Périodicité d'arrosage de P0 = 24 h ou P1 = 84 h

ANNEXE N° 9

- teneurs moyennes en $\mu\text{eq}/100 \text{ g}$ -
pour les percolats cumulés

	K+	Ca	Mg	Na	Al	Fe mg/100 g	C
<u>ffet principal</u>							
T (Témoin)	46**	143**	51**		1**		5
K (KCl)	1623	612	172		117		242
So (LAME)	976**	173**	67**		118**	1.95**	122
S1 (AEK LOBA)	694	581	156		0	0.05	124
P0 (périodici- té 24 h)	805*			45**		0.53**	
P1 (périodici- té 84 h)	865			54		1.48	
D0 (G.C)				28**		1.48**	
D1 (P.C)				72		0.50	
<u>ntéactions</u>							
SxK	SOT	24**	57**	25**	2**	2.37**	3
	SOK1	1927	290	108	234	1.53	242
	SIT	68	229	77	0	0.02	7
	SIK1	1320	933	236	0	0.08	242
DxK	DOT		150*	54			5
	DOK1		550	164			235
	D1T		136	47			6
	D1K1		674	180			247
PxK	PO'T	42*	110	40*	0*		
	POK1	1569	655	172	152		
	P1T	51	176	62	2		
	PIK1	1679	568	175	81		
DS au seuil de 5 % *	45	55	11	5	35	0.45	
DS au seuil de 1 % **	62	77	15	8	49	0.64	

DS = différence significative

Différences significatives entre les percolats cumulés en fonction
des 5 facteurs de variation d'après l'analyse de variances

ANNEXE N° 10

<u>Effet principal</u>		<u>K+ percolés</u>
T0 =	Témoin	15 **
K1 =	Kcl	1246
S0 =	LAME	869 **
S1 =	AEK LOBA	392
<u>Intéractions</u>		
S0	T	9 **
S0	K1	1730
S1	T	22
S1	K1	762
* DS au seuil de 5 %		41
** DS au seuil de 1 %		57

Résultat de l'Analyse de variances du K+ percolés cumulés pendant les 5 premiers percolats.

Présentation des différences significatives

Teneurs moyennes en $\mu\text{eq}/100\text{ g}$

LA ME - K⁺ échangeable meq/100 g
(acétate d'ammonium)

	G.C.								P.C.								
	P0				P1				P0				P1				
	m		G.G.		m		G.G.		m		G.G.		m		G.G.		
	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Branches N°	1	0.04	<u>0.48</u>	0.01	0.43	0.04	0.27	0.03	0.28	0.05	0.56	0.04	0.48	0.03	0.39	0.04	0.54
	2	0.04	<u>0.51</u>	0.02	<u>0.51</u>	0.04	<u>0.37</u>	0.03	0.38	0.09	<u>0.68</u>	0.05	<u>0.64</u>	0.03	<u>0.52</u>	0.03	<u>0.54</u>
	3	0.04	0.47	0.02	<u>0.53</u>	0.04	0.30	0.03	0.40	0.05	<u>0.62</u>	0.05	<u>0.60</u>	0.03	0.47	0.04	0.52
	4	0.05	0.40	0.02	0.46	0.04	0.35	0.03	0.38	0.05	0.59	0.05	0.50	0.04	0.38	0.05	0.49
	5	0.05	0.41	0.03	0.40	0.03	0.33	0.03	0.35	0.06	0.53	0.06	0.51	0.04	0.35	0.04	0.20
	6	0.05	0.39	0.03	0.43	0.04	0.31	0.03	0.33	0.06	0.49	0.14	0.45	0.04	0.32	0.04	0.33
	7	0.05	0.35	0.03	0.34	0.04	0.31	0.03	0.34	0.06	0.44	0.06	0.45	0.04	0.32	0.04	0.32
	8	0.05	-	0.03	0.35	0.03	0.34	0.04	0.30	0.05	0.43	0.06	0.47	0.04	0.28	0.04	0.27
Moyenne	0.046	0.430	0.024	0.431	0.038	0.323	0.031	0.345	0.059	0.543	0.064	0.513	0.036	0.379	0.040	0.401	

AEK LOBA - K+ échangeable

	G.C.								P.C.							
	P0				P1				P0				P1			
	m		G.G.													
	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
1	0.13	0.97	0.10	0.80	0.11	0.86	0.12	0.84	0.12	1.26	0.10	0.90	0.12	0.79	0.10	1.21
2	0.13	0.96	0.14	1.07	0.12	<u>1.15</u>	0.12	1.00	0.14	<u>1.39</u>	0.13	<u>1.18</u>	0.12	<u>1.18</u>	0.11	1.11
anches 3	0.11	<u>1.25</u>	0.14	<u>1.24</u>	0.12	0.80	0.11	<u>1.05</u>	0.14	1.32	0.14	0.92	0.14	1.14	0.12	1.27
4	0.15	<u>1.24</u>	0.15	<u>1.20</u>	0.12	0.79	0.12	0.93	0.12	1.32	0.14	0.76	0.14	1.39	0.13	1.32
5	0.16	0.81	0.17	1.09	0.11	0.86	0.14	0.88	0.18	<u>1.41</u>	0.14	0.86	0.17	1.23	0.11	1.18
6	0.11	1.00	0.17	1.06	0.11	0.76	0.14	0.88	0.16	1.12	0.15	0.94	0.16	1.12	0.13	1.14
7	0.11	1.05	0.17	1.02	0.12	0.86	0.15	0.78	0.14	1.04	0.14	<u>1.04</u>	0.16	0.89	0.13	0.87
8	0.14	1.16	0.17	1.06	0.14	0.82	0.14	0.85	0.13	0.99	0.14	0.92	0.14	0.83	0.13	0.92
Moyenne	0.129	1.055	0.151	1.068	0.119	0.863	0.130	0.901	0.141	1.231	0.135	0.940	0.144	1.081	0.120	1.13

LA ME - Ca²⁺ échangeable

	G.C.								P.C.								
	P0				P1				P0				P1				
	m		G.G.		m		G.G.		m		G.G.		m		G.G.		
	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
ranches N°	1	0.31	0.06	0.34	0.10	0.27	0.25	0.31	0.24	0.52	0.13	0.49	0.12	0.36	0.20	0.44	0.21
	2	0.30	0.01	0.36	0.04	0.31	0.11	0.32	0.09	0.37	0.04	0.39	0.04	0.30	0.12	0.33	0.10
	3	0.28	0.06	0.36	0.02	0.32	0.10	0.29	0.11	0.33	0.02	0.37	0.03	0.33	0.10	0.34	0.11
	4	0.31	0.03	0.34	0.02	0.28	0.25	0.25	0.12	0.36	0.04	0.34	0.03	0.34	0.11	0.33	0.12
	5	0.26	0.07	0.32	0.05	0.23	0.10	0.24	0.12	0.36	0.04	0.40	0.03	0.33	0.12	0.33	0.13
	6	0.28	0.10	0.29	0.06	0.29	0.14	0.28	0.12	0.36	0.06	0.37	0.03	0.34	0.12	0.40	0.13
	7	0.29	0.09	0.29	0.05	0.20	0.14	0.25	0.12	0.33	0.04	0.38	0.05	0.34	0.13	0.27	0.13
	8	0.34	-	0.33	0.08	0.20	0.13	0.25	0.13	0.35	0.03	0.36	0.04	0.33	0.13	0.25	0.14
Moyenne	0.296	0.076	0.329	0.053	0.262	0.152	0.274	0.131	0.373	0.050	0.388	0.046	0.334	0.129	0.336	0.134	

AEK LOBA - Ca²⁺ échangeable

	G.C.								P.C.								
	PO				P1				PO				P1				
	m		G.G.		m		G.G.		m		G.G.		m		G.G.		
	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
Branches N°	1	1.59	0.57	1.36	0.53	1.64	1.01	1.56	0.70	1.45	0.54	1.27	0.65	1.71	0.47	1.50	0.47
	2	1.47	0.60	1.41	0.70	1.45	1.16	1.51	0.81	1.48	0.54	1.42	0.93	1.51	0.62	1.44	0.62
	3	1.41	0.84	1.40	0.83	1.33	0.92	1.40	0.86	1.39	0.70	1.50	0.95	1.51	0.72	1.48	0.72
	4	1.63	0.86	1.47	0.90	1.46	0.99	1.42	0.91	1.28	0.78	1.49	0.90	1.52	0.91	1.33	0.91
	5	1.68	0.82	1.48	0.93	1.24	1.17	1.38	0.94	1.51	0.97	1.55	1.04	1.80	0.99	1.19	0.99
	6	1.31	1.01	1.57	1.16	1.23	0.99	1.34	1.02	1.39	1.14	1.59	1.25	1.71	1.13	1.31	1.13
	7	1.33	0.98	1.56	1.12	1.26	1.34	1.39	0.96	1.29	1.18	1.42	1.41	1.63	1.02	1.32	1.02
	8	1.34	1.08	1.56	1.21	1.43	1.09	1.28	1.01	1.13	1.04	1.35	1.27	1.51	0.99	1.37	0.99
Moyenne	1.456	0.845	1.476	0.923	1.380	1.084	1.410	0.901	1.365	0.861	1.449	1.050	1.613	0.856	1.368	0.856	

LA ME - Mg²⁺ échangeable

	G.C.								P.C.								
	P0				P1				P0				P1				
	m		G.G.		m		G.G.		m		G.G.		m		G.G.		
	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
branches N°	1	0.08	0.02	0.10	0.02	0.07	0.08	0.09	0.03	0.11	0.04	0.11	0.02	0.11	0.02	0.12	0.01
	2	0.10	0.02	0.11	0.02	0.13	0.01	0.12	0.02	0.11	0.01	0.12	0.01	0.10	0.01	0.10	0.01
	3	0.09	0.02	0.12	0.01	0.15	0.01	0.10	0.02	0.10	0.01	0.12	0.01	0.11	0.01	0.11	0.01
	4	0.10	0.02	0.12	0.01	0.12	0.04	0.09	0.02	0.11	0.01	0.11	0.01	0.11	0.01	0.10	0.01
	5	0.09	0.02	0.10	0.02	0.09	0.01	0.08	0.02	0.11	0.01	0.13	0.01	0.12	0.01	0.12	0.01
	6	0.09	0.02	0.10	0.02	0.12	0.01	0.11	0.02	0.10	0.01	0.12	0.01	0.12	0.01	0.16	0.01
	7	0.10	0.02	0.09	0.02	0.12	0.01	0.09	0.02	0.10	0.01	0.11	0.01	0.11	0.01	0.08	0.01
	8	0.11	-	0.10	0.02	0.08	0.01	0.09	0.02	0.10	0.01	0.11	0.01	0.12	0.01	0.07	0.01
Moyenne	0.095	0.020	0.105	0.018	0.110	0.023	0.096	0.021	0.105	0.014	0.116	0.011	0.113	0.011	0.018	0.010	

AEK LOBA - Mg²⁺ échangeable

	G.C.								P.C.								
	P0				P1				P0				P1				
	m		G.G.		m		G.G.		m		G.G.		m		G.G.		
	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	T	K	
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
Branches N°	1	0.27	0.03	0.23	0.04	0.28	0.08	0.27	0.06	0.30	0.03	0.23	0.05	0.31	0.02	0.24	0.02
	2	0.24	0.04	0.26	0.04	0.23	0.12	0.27	0.07	0.30	0.03	0.26	0.08	0.29	0.04	0.23	0.04
	3	0.24	0.05	0.27	0.06	0.21	0.09	0.24	0.08	0.28	0.05	0.27	0.09	0.29	0.05	0.22	0.05
	4	0.26	0.06	0.30	0.07	0.24	0.11	0.27	0.09	0.25	0.06	0.26	0.09	0.30	0.06	0.20	0.06
	5	0.28	0.05	0.28	0.07	0.18	0.16	0.21	0.08	0.31	0.09	0.27	0.12	0.34	0.08	0.17	0.08
	6	0.20	0.09	0.29	0.10	0.18	0.10	0.20	0.09	0.27	0.13	0.27	0.15	0.30	0.10	0.20	0.10
	7	0.20	0.09	0.29	0.10	0.18	0.13	0.19	0.08	0.25	0.14	0.23	0.16	0.29	0.08	0.20	0.08
	8	0.21	0.10	0.24	0.11	0.21	0.10	0.18	0.08	0.24	0.13	0.23	0.15	0.26	0.08	0.21	0.08
Moyenne	0.234	0.064	0.270	0.074	0.214	0.111	0.229	0.079	0.275	0.083	0.253	0.111	0.298	0.064	0.209	0.064	

		LA ME meq/100 g					
		K+		Ca++		Mg++	
Tranches		T	K	T	K	T	K
1	Moy. E.C	0.04 0.01	0.43 0.11	0.37 0.10	0.17 0.07	0.10 0.02	0.0 0.0
2	Moy. E.C	0.04 0.02	0.52 0.11	0.34 0.03	0.08 0.03	0.11 0.01	0.0 0.0
3	Moy. E.C	0.04 0.01	0.49 0.10	0.33 0.03	0.07 0.04	0.11 0.02	0.0 0.0
4	Moy. E.C	0.04 0.01	0.44 0.08	0.32 0.04	0.07 0.04	0.11 0.01	0.0 0.0
5	Moy. E.C	0.04 0.01	0.39 0.11	0.31 0.06	0.08 0.04	0.11 0.02	0.0 0.0
6	Moy. E.C	0.04 0.01	0.38 0.07	0.33 0.05	0.10 0.04	0.12 0.02	0.0 0.0
7	Moy. E.C	0.04 0.01	0.36 0.05	0.29 0.06	0.09 0.04	0.10 0.01	0.0 0.0
8	Moy. E.C	0.04 0.01	0.35 0.08	0.30 0.06	0.09 0.05	0.10 0.02	0.0 0.0
Moy.	Moy. E.C	0.04 0.01	0.42 0.08	0.32 0.05	0.10 0.04	0.11 0.01	0.0 0.0

Analyse de Sol (Moyenne de 8 colonnes)

meq/100 g

		AEK LOBA					
		K+		Ca++		Mg++	
Colonnes		T	K	T	K	T	K
	Moy. E.C	0.11 0.01	0.95 0.18	1.51 0.15	0.64 0.18	0.27 0.03	0.04 0.02
	Moy. E.C	0.13 0.01	1.13 0.13	1.46 0.04	0.77 0.22	0.26 0.03	0.06 0.03
	Moy. E.C	0.13 0.01	1.12 0.19	1.43 0.06	0.83 0.09	0.25 0.03	0.07 0.02
	Moy. E.C	0.13 0.01	1.12 0.25	1.45 0.11	0.89 0.06	0.26 0.03	0.08 0.02
	Moy. E.C	0.15 0.03	1.04 0.22	1.48 0.21	0.98 0.11	0.26 0.06	0.09 0.04
	Moy. E.C	0.14 0.02	1.00 0.13	1.43 0.17	1.10 0.10	0.24 0.05	0.11 0.02
	Moy. E.C	0.14 0.02	0.94 0.11	1.40 0.13	1.14 0.18	0.23 0.04	0.11 0.03
	Moy. E.C	0.14 0.01	0.94 0.12	1.37 0.13	1.10 0.10	0.22 0.02	0.11 0.03
	Moy. E.C	0.13 0.01	1.03 0.12	1.44 0.08	0.93 0.10	0.25 0.03	0.08 0.02

Analyse de Sol - Moyenne K⁺

meq/100 g

Moyenne des 4 colonnes

	LA ME				AEK LOBA			
	TP0	TP1	KP0	KP1	TP0	TP1	KP0	KP1
1	0.03	0.03	0.49	0.37	0.11	0.11	0.98	0.92
2	0.05	0.03	0.58	0.45	0.13	0.12	1.15	1.11
3	0.04	0.03	0.55	0.42	0.13	0.12	1.18	1.06
4	0.04	0.04	0.49	0.40	0.14	0.13	1.13	1.11
5	0.05	0.04	0.46	0.31	0.16	0.13	1.04	1.04
6	0.07	0.04	0.44	0.32	0.15	0.14	1.03	0.97
7	0.05	0.04	0.39	0.32	0.14	0.14	1.04	0.85
8	0.05	0.04	0.42	0.30	0.14	0.14	1.03	0.85
Moyennes	0.05	0.04	<u>0.48</u>	<u>0.36</u>	0.14	0.13	<u>1.07</u>	<u>0.99</u>

Analyse de Sol - Moyenne Ca

meq/100 g

Moyenne de 4 colonnes

	LA ME				AEK LOBA			
	TP0	TP1	KPO	KP1	TP0	TP1	KPO	KP1
1	0.41	0.34	0.10	0.22	1.42	1.60	0.57	0.66
2	0.35	0.31	0.05	0.10	1.44	1.48	0.69	0.80
3	0.33	0.32	0.03	0.11	1.42	1.43	0.83	0.80
4	0.34	0.30	0.04	0.12	1.47	1.46	0.86	0.93
5	0.33	0.28	0.05	0.12	1.55	1.40	0.94	1.02
6	0.32	0.33	0.06	0.12	1.46	1.40	1.14	1.07
7	0.32	0.26	0.06	0.13	1.40	1.40	1.17	1.08
8	0.34	0.26	0.06	0.13	1.35	1.40	1.15	1.02
Moyennes	0.34	0.30	<u>0.06</u>	<u>0.13</u>	1.44	1.45	<u>0.92</u>	<u>0.92</u>

Analyse de Sol - Moyenne Mg²⁺ meq/100 g

Annexe 11 ter
Moyenne de 4 colonnes

	LA ME				AEK LOBA			
	TPO	TP1	KPO	KP1	TPO	TP1	KPO	KP1
1	0.10	0.10	0.02	0.03	0.28	0.28	0.04	0.04
2	0.11	0.11	0.01	0.01	0.27	0.25	0.05	0.07
3	0.11	0.12	0.01	0.01	0.26	0.24	0.06	0.07
4	0.11	0.10	0.01	0.02	0.27	0.25	0.07	0.08
5	0.11	0.10	0.02	0.01	0.28	0.25	0.08	0.10
6	0.10	0.13	0.02	0.01	0.26	0.22	0.12	0.10
7	0.10	0.10	0.01	0.01	0.24	0.21	0.12	0.09
8	0.11	0.09	0.01	0.01	0.23	0.21	0.12	0.09
Moyennes	0.11	0.11	0.01	0.01	0.26	0.24	<u>0.08</u>	<u>0.08</u>

bases échangeables moyennes
par colonnes

Valeurs significativement différentes

	K	Ca	Mg
S0	0.23**	0.21**	0.06**
S1	0.58	1.17	0.17
K0	0.08**	0.88**	0.18**
K1	0.73	0.50	0.05
D0	0.38**	-	-
D1	0.43**	-	-
P0	0.43**	-	-
P1	0.38	-	-
S0 K0	0.04**	0.32**	0.10**
S0 K1	0.42	0.10	0.01
S1 K0	0.13	1.44	0.25
S1 K1	1.03	0.90	0.08
DS 5 % *	0.04	0.06	0.02
DS 1 % **	0.06	0.09	0.02
D0 K0	0.08*		
D1 K0	0.09		
D0 K1	0.68		
D1 K1	0.77		
P0 K0	0.09*		
P1 K0	0.08		
P0 K1	0.78		
P1 K1	0.68		

Apport KCl - Ca Cl²

	LA ME			AEK LOBA		
Conc. Totale	0.1 N	0.01 N	0.001 N	0.1 N	0.01 N	0.001 N
Apports K ⁺ Ca ²⁺	50.0	5.0	0.5	50.0	5.0	0.5
	50.0	5.0	0.5	50.0	5.0	0.5
Ph	4.25	4.80	6.40	5.65	7.02	7.55
K ⁺	47.62	4.29	0.37	44.30	3.00	0.22
Ca ²⁺	48.80	4.81	0.59	49.64	4.78	0.84
Mg ²⁺	0.70	0.50	0.30	0.78	0.51	0.22
Al ³⁺	1.95	0.21	0.055	0.055	0	0
H ⁺	0.28	0.08	0	0.01	0	0

Apport KCl

Conc. Totale	0.008	0.016	0.024	0.032	0.05	0.075
Apport K ⁺	8.0	16.0	24.0	32.0	50.0	75.0
LA ME	K ⁺ _S	6.55	14.55	22.15	29.80	46.80
	K ⁺ _R	1.45	1.45	1.85	2.20	3.10
	Ca ²⁺	0.05	1.15	1.25	1.35	1.65
	Mg ²⁺	0.40	0.50	0.525	0.55	0.55
AEK LOBA	K ⁺ _S	4.45	11.10	18.05	24.70	42.45
	K ⁺ _R	3.55	4.90	5.95	7.30	7.55
	Ca ²⁺	1.75	2.50	2.85	3.30	3.85
	Mg ²⁺	0.30	0.45	0.525	0.575	0.65

Annexe N° 13 - Evolution des éléments en solution en meq/l
 (= 5×meq/100 g) sur les 2 sols pour un rapport
 sol/solution de 1/2 avec ou sans apport de Ca²⁺
 isoéquivalent.

Annexe N° 14
Dilution isotopique du K+42 : Répartition du potassium en $\mu\text{eq}/100\text{ g}$

		LA ME								AEK LOBA							
		t : 1 mn				t = 10 mn				t = 1 mn				t = 10 mn			
N°		- D		+ D		- D		+ D		- D		+ D		- D		+ D	
1'	K ⁺ en solution	70	76	81	88	71	76	81	84	43	61	57	60	46	53	52	45
2'		179	153	153	153	166	159	153	153	92	105	102	95	90	102	95	105
3'		248	245	243	240	248	245	-	243	169	143	153	159	166	138	146	159
4'		430	401	489	430	430	394	401	430	286	286	286	304	312	286	322	304
5'		834	867	824	805	867	895	849	849	734	627	627	616	688	670	627	644
6'		1862	1790	1815	2148	1862	1719	2013	2238	1683	1736	1557	1834	1862	1700	1637	1719
1'	K ⁺ isotop. échangeable	55	54	53	63	69	63	55	65	179	260	159	178	244	248	173	174
2'		85	74	74	83	96	88	81	92	226	206	239	233	255	249	243	280
3'		110	107	110	110	119	115	-	120	239	257	276	249	280	322	293	271
4'		130	117	154	134	153	134	138	140	331	366	298	296	397	428	397	326
5'		218	180	171	192	246	211	214	238	565	452	521	404	579	461	585	504
6'		254	162	206	285	266	217	282	302	677	672	534	634	809	750	665	692
1'	K ⁺ fixé non échangeable	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2'		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3'		2	8	8	10	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4'		75	116	0	70	51	106	95	64	17	0	50	34	0	0	0	4
5'		138	141	195	192	76	75	126	99	0	112	42	169	0	58	0	40
6'		454	618	548	137	442	635	275	30	212	163	477	102	0	120	269	158

- D = séries sans cycles de dessiccation lors de l'incubation
+ D = séries ayant subi des cycles de dessiccation-humectation lors de l'incubation.

Annexe N° 15

DILUTION ISOTOPIQUE DU CA45

N		LA ME								AEK LOBA							
		t = 1 mm				t = 10 mm				t = 1 mm				t = 10 mm			
		- D		+ D		- D		+ D		- D		+ D		- D		+ D	
Ca ²⁺ en solution	1	1.5	2.5	4.5	3.0	-	-	2.5	2.0	2.0	11.0	4.5	14	0.5	10	-	-
	2	14.0	3.5	6.0	4.5	3.0	4.5	-	4.0	1.5	2.0	12.5	14	1.0	16	15	17.5
	3	27.5	5.0	37.0	7.5	7.5	5.0	11.5	6.0	15.0	(75)	22.5	10	11.5	13	36	17.5
	4	23.5	-	13.0	15.0	21.5	18.0	12.5	15.0	27.5	72	52	36	40.5	75	62	32.5
	5	37.5	65	30.5	75	41.0	53	28.5	70	86	189	250	128	78.5	195	250	112
	6	141	120	127	147	197	162	132	143	330	330	302	278	390	330	322	276
Ca ²⁺ isotopique diluable	1	18	32.5	55.0	37.5	-	-	57.5	50.5	154	-	545	-	116	-	-	-
	2	152	30.5	42.5	46	59	59	-	65.5	96	60.5	572	363	132	1082	1640	1358
	3	188.5	37.5	-	39.5	84	58	125	47	202	-	346	208	311	448	1200	833
	4	73	-	55.0	50.5	91.5	97	76	69.5	213	558	377	313	519	1056	886	637
	5	102.5	158	92.5	144	132	155	104	153	350	744	774	542	454	1250	1179	788
	6	226	202	198	246	352	301	229	268	867	930	758	673	1345	1227	1120	996
Ca ²⁺ isotopiqu. échang.	1	16.5	30	50.5	34.5	-	-	55	48	152	-	540	-	115	-	-	-
	2	138	27	36.5	41.5	56	54	-	61	94	58	560	349	131	1066	1625	1340
	3	161	32	-	32.0	76.5	53	113	41	187	-	324	198	300	435	1164	817
	4	50	-	42	355	70	79	63	55	186	486	325	277	478	981	824	604
	5	65	93	62	69	91	102	76	83	264	555	524	414	375	1055	924	676
	6	85	82	71	99	155	139	97	125	537	600	456	397	955	897	798	720

Répartition du Ca en $\mu\text{eq}/100\text{ g}$

- D : séries sans cycles de dessiccations lors de l'incubation.
+ D : séries avec cycles de dessiccation-humectation lors de l'incubation.

Annexe N° 16

Analyses des sols et solutions après incubation à 30 % d'humidité
face à des doses croissantes de KCl sur les sols de LA ME et AEK LOBA
en $\mu\text{eq}/100\text{ g}$

Solution		LA ME				AEK LOBA			
		sans cycles de D		avec cycles de D		sans cycles de D		avec cycles de D	
solution	1	10	10	9	11	8	11	10	
	2	75	75	84	84	42	47	45	
	3	162	168	165	174	108	96	96	
	4	352	352	299	335	234	197	194	
	5	787	787	751	751	510	499	466	
	6	1826	1862	1744	1826	1460	1424	1394	
Ca + Mg solution	1	9	56	19	21	0	0	1	
	2	43	36	30	29	3	3	4	
	3	64	57	74	71	3	32	19	
	4	120	101	95	86	88	89	75	
	5	160	220	195	171	187	158	175	
	6	260	254	257	280	353	315	309	
Ca fixé (solution)	1	-10	-10	-9	-11	-8	-11	-10	
	2	37	37	29	29	70	65	68	
	3	107	101	103	95	160	173	172	
	4	187	187	240	205	306	343	345	
	5	318	318	344	344	584	596	629	
	6	650	614	731	650	1015	1051	1082	
K ⁺ fixé = aux de rétention	1	-	-	-	-	-	-	-	
	2	33.4	33.4	25.5	25.5	62.3	58.0	60.0	
	3	39.8	37.4	38.5	35.2	59.6	64.3	64.1	
	4	34.7	34.7	44.5	37.9	59.6	63.5	64.0	
	5	29.1	29.1	31.4	31.4	53.4	54.4	57.4	
	6	26.2	24.8	29.5	26.2	41.0	42.5	43.7	
H ⁴⁺ Solution)	1	107	104	100	71	86	89	121	
	2	132	129	126	124	125	121	129	
	3	125	132	150	125	161	166	163	
	4	157	161	175	207	218	218	214	
	5	191	200	186	161	247	271	293	
	6	218	203	196	175	353	354	379	
NH ₄ ⁺ Solution)	1	15	20	19	21	0	0	0	
	2	19	11	14	15	0	0	0	
	3	10	10	15	17	0	0	0	
	4	15	15	19	17	0	0	0	
	5	20	10	10	10	0	0	0	
	6	10	15	10	12	0	0	0	

BASES ECHANGEABLES APRES INCUBATION

(éch + soluble cobalti. - soluble)

		LM				AL			
		ss cycle de D		avec cycle de D		ss cycle de D		avec cycle de D	
échangeable	1	0.31	.31	.34	.39	1.26	.80	.80	.81
	2	0.30	.30	.32	.38	.94	.80	.87	.84
	3	0.29	.26	.36	.34	.85	.78	.86	.94
	4	.23	.33	.25	.23	.67	.60	.86	.80
	5	.25	.18	.22	.19	.59	.75	.82	.72
	6	.26	.17	.11	.15	.70	.50	.68	.62
échangeable	1	.11	.12	.11	.12	.18	.13	.14	.14
	2	.11	.10	.10	.10	.16	.13	.16	.13
	3	.09	.08	.12	.09	.14	.12	.15	.15
	4	.07	.09	.07	.06	.11	.09	.15	.12
	5	.07	.05	.06	.05	.09	.11	.13	.11
	6	.07	.05	.02	.05	.10	.09	.10	.10
échangeable	1	.27	.29	.34	.32	0.01	.01	0	.01
	2	.26	.32	.35	.28	0	.01	.01	.01
	3	.27	.29	.40	.32	.01	0	.01	.01
	4	.27	.22	.31	.30	0	0	0	.01
	5	.27	.30	.37	.33	0	0	.02	0
	6	.40	.44	.34	.38	0	0	0.02	0
échangeable	1	.11	.11	.14	.16	.38	.39	.36	.41
	2	.11	.08	.15	.15	.42	.34	.37	.36
	3	.10	.11	.13	.15	.31	.38	.37	.33
	4	.05	.07	.11	.06	.26	.27	.33	.30
	5	.02	.03	.10	.07	.27	.20	.31	.32
	6	.01	.03	.09	.08	.18	.18	.23	.20
échangeable	1	30	40	30	40	90	60	70	80
	2	80	80	80	100	150	130	145	150
	3	120	100	145	100	200	150	180	210
	4	150	130	160	70	130	130	220	160
	5	230	160	280	180	380	390	420	380
	6	320	190	310	-	400	350	410	410
échangeable non	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	0	0	0	20	0	0
	4	40	60	80	140	110	120	40	80
	5	75	145	65	165	205	205	205	215
	6	326	426	426	-	616	706	676	676

JLIST

```

10 GOTO 2000: REM ALLER AU DEBUT DU PROG.
20 REM PRINT USING
30 ZX = 0:ZW = 0:ZY = 0:ZV = 0:ZT = 0:ZU = 0:ZS = 0:ZR = 0:ZQ = ZZ:ZY$ = STR$(ZQ)
40 IF LEN(ZY$) >= 5 THEN IF MID$(ZY$, LEN(ZY$) - 3, 1) = "E" THEN ZV = VAL(RIGHT$(ZY$, 3)):ZY$ = LEFT$(ZY$, LEN(ZY$) - 4)
50 FOR ZW = 1 TO LEN(ZY$): IF MID$(ZY$, ZW, 1) < > "." THEN NEXT ZW
60 IF LEN(ZY$) > 3 AND LEFT$(ZY$, 3) = "-.0" THEN ZY$ = "-" + RIGHT$(ZY$, LEN(ZY$) - 3):ZV = ZV - 1: GOTO 90
70 IF ZW = 1 THEN ZY$ = RIGHT$(ZY$, LEN(ZY$) - 1): IF LEFT$(ZY$, 1) = "0" THEN ZY$ = RIGHT$(ZY$, LEN(ZY$) - 1):ZV = ZV - 1
80 IF ZW = 1 THEN 110
90 IF ZW < LEN(ZY$) THEN ZY$ = LEFT$(ZY$, ZW - 1) + RIGHT$(ZY$, LEN(ZY$) - ZW)
100 ZV = ZV + ZW - 1
110 FOR ZI = 1 TO LEN(ZZ$): IF MID$(ZZ$, ZI, 1) = " " THEN PRINT " ";: NEXT ZI: GOTO 410
120 FOR ZJ = 1 TO LEN(ZZ$): IF MID$(ZZ$, ZJ, 1) = "#" THEN ZT = ZT + 1: NEXT ZJ: GOTO 170
130 IF MID$(ZZ$, ZJ, 1) = "." THEN ZS = 1:ZJ = ZJ + 1: IF ZJ > LEN(ZZ$) THEN GOTO 170
140 FOR ZK = ZJ TO LEN(ZZ$): IF MID$(ZZ$, ZK, 1) = "0" THEN ZR = 1: GOTO 170
150 IF MID$(ZZ$, ZK, 1) = "#" THEN ZU = ZU + 1: NEXT ZK: GOTO 170
160 IF MID$(ZZ$, ZK, 1) < > " " THEN 410
170 IF LEN(ZY$) < ZU + ZT + 1 THEN FOR ZI = LEN(ZY$) TO ZU + ZT + 1:ZY$ = ZY$ + "0": NEXT ZI
180 IF VAL(ZY$) = 0 THEN ZV = 1: GOTO 230
190 ZP = ZV + ZU + 1: IF ZR = 1 THEN ZP = ZT + ZU + 1
200 IF ZP <= 0 THEN 230
210 ZY$ = STR$(VAL(LEFT$(ZY$, ZP)) + 5 * SGN(ZZ))
220 IF LEN(ZY$) > ZP THEN ZV = ZV + 1
230 IF ZR < > 0 THEN GOTO 320
240 IF ZV > ZT THEN 410
250 ZX$ = "": IF ZZ < 0 THEN ZY$ = RIGHT$(ZY$, LEN(ZY$) - 1):ZX$ = "-"
260 IF ZV <= 0 THEN ZY$ = "0" + ZY$:ZV = ZV + 1: GOTO 260
270 ZY$ = ZX$ + ZY$
280 IF ZT - ZV > 0 THEN FOR ZI = 1 TO ZT - ZV: PRINT " ";:ZT = ZT - 1: NEXT ZI
290 IF ZT > 0 THEN PRINT LEFT$(ZY$, ZT);
300 IF ZS < > 0 THEN PRINT ".";: IF ZU > 0 THEN FOR ZI = ZT + 1 TO ZT + ZU: PRINT MID$(ZY$, ZI, 1);: NEXT ZI
310 GOTO 390
320 PRINT LEFT$(ZY$, ZT);:ZV = ZV - ZT
330 IF ZS < > 0 THEN PRINT ".";: IF ZU > 0 THEN FOR ZI = ZT + 1 TO ZT + ZU: PRINT MID$(ZY$, ZI, 1);: NEXT ZI
340 IF VAL(ZY$) = 0 THEN ZV = 0
350 PRINT "E";: IF ZV < 0 THEN PRINT "-"
360 IF ZV >= 0 THEN PRINT "+";
370 IF ABS(ZV) < 10 THEN PRINT "0"; ABS(ZV);
380 IF ABS(ZV) > 9 THEN PRINT ABS(ZV);
390 FOR ZI = LEN(ZZ$) TO 1 STEP - 1: IF MID$(ZZ$, ZI, 1) = " " THEN PRINT " ";: NEXT ZI
400 RETURN
410 FOR ZI = 1 TO LEN(ZZ$)
420 IF MID$(ZZ$, ZI, 1) = "V" THEN PRINT " ";: GOTO 460
430 IF MID$(ZZ$, ZI, 1) = "." THEN PRINT ".";: GOTO 460
440 IF MID$(ZZ$, ZI, 1) = "#" THEN PRINT "?";: GOTO 460
450 IF MID$(ZZ$, ZI, 4) = "^^^^" THEN PRINT "E???";:ZI = ZI + 3: GOTO 460
460 NEXT ZI: RETURN
2000 REM CALCUL LNK, DG0, F(A, B)
2010 REM
2020 REM DONNEES
2030 INPUT "TITRE = ";A$
2040 INPUT "CATION FIXE ? , H, AL, CA, MG, K, FE, NA = ";Q$
2050 INPUT "VALENCE CAT. FIX. :A=";A
2060 INPUT "CATION SOLN ? , H, AL, CA, MG, K, FE, NA = ";P$
2070 INPUT "VALENCE CAT. SOLN. :B=";B
2080 DEF FN H(Z) = INT(1000 * Z) / 1000

```

```

2110 INPUT "K = ";K
2120 INPUT "C = ";C
2130 INPUT "C0 (NORMALITE TOTALE) =";C0
2140 DIM X(100)
2150 DIM Y(100)
2160 DIM FB(100)
2170 DIM LK(100)
2180 DIM LFA(100)
2190 DIM NL(100)
2200 DIM FA(100)
2210 DIM LGT(100)
2220 AA = .5116
2230 REM AA POUR 25 DEGRE CELCIUS
2240 S2 = 0
2250 S = 0
2260 PE = 1
2270 LK(0) = 0
2280 Y(0) = 0
2290 SGT = 0
2300 II = 1000
2310 REM *****
2320 REM CALCUL DE Y(I),X(I) ISOTHERME
2330 REM *****
2340 FOR J = 1 TO 99
2350 Y(J) = J / 100
2360 Y1 = LOG (K) + C + LOG (J / (100 - J))
2370 FOR I = PE TO II
2380 IF (I = 1000) AND (J < = 99) THEN GOSUB 3760
2390 W = I / II
2400 W1 = 2 * C * W + LOG (I / (II - I))
2410 D = Y1 - W1
2420 IF D < = .005 GOTO 2440
2430 NEXT I
2440 X(J) = W
2450 PE = I
2460 NEXT J
2470 REM XXXXXXXXXXXX
2480 FOR J = 1 TO 99
2490 FI = (X(J) * B + (1 - X(J)) * A + V) * C0 * .5
2500 FS = SQR (FI)
2510 G0 = AA * LOG (10) * (.3 * FI - (FS / (1 + FS)))
2520 GA = EXP (G0 * (A ^ 2))
2530 GB = EXP (G0 * (B ^ 2))
2540 KC = (((1 - X(J)) * GA) ^ B) * (Y(J) ^ A) * (((B + (A - B) * Y(J)) * C0 / (A * B)) ^ (B - A)) / (((X(J) * GB) ^ A) * ((1 - Y(J)) ^ B))
2550 LK(J) = LOG (KC)
2560 S = S + .01 * LK(J)
2570 LFA(J) = Y(J) * LK(J) - S
2580 FA(J) = EXP (LFA(J) / B)
2590 GT = ((B + (A - B) * Y(J)) ^ (B - A)) * (A ^ A) / (B ^ B)
2600 KGT = (KC) / GT
2610 LGT(J) = LOG (KGT)
2620 SGT = SGT + .01 * LGT(J)
2630 KN = (((1 - X(J)) * GA) ^ B) * (Y(J) ^ A) / (((X(J) * GB) ^ A) * ((1 - Y(J)) ^ B))
2640 NL(J) = LOG (KN)
2650 S2 = S2 + .01 * NL(J)
2660 REM
2670 NEXT J
2680 SGT = SGT + A - B
2690 NN = S2 + A - B

```

```

2700 LNK = S
2710 D1G0 = - 298 * 1.986 * SGT / 1000
2720 DG0 = - 298 * 1.986 * LNK / 1000
2730 D2G0 = - 298 * 1.986 * NN / 1000
2740 REM
2750 FOR J = 5 TO 95 STEP 5
2760 LB = (S + LFA(J) - LK(J)) / A
2770 FB(J) = EXP (LB)
2780 NEXT J
2790 FB(1) = EXP ((LNK + LFA(1) - LK(1)) / A)
2800 FB(99) = EXP ((LNK + LFA(99) - LK(99)) / A)
2830 PR# 1
2840 POKE 33,33
2850 PRINT A$
2860 PRINT "CATION FIXE =";Q$
2870 PRINT "CATION SOLN =";P$
2880 PRINT "EQUATION : ";Q$;"Z";A;"+";P$;"CL";B;"=";Q$;"CL";A;"+";P$;"Z";B
2890 PRINT "K=";K$;" C=";C$;" C0 (NORMALITE)=";C0$;"N"
2900 PRINT "LNK (FALLAVIER) ="; FN H(NN)
2910 PRINT "LNK (SPOSITO) ="; FN H(LNK)
2920 PRINT "LNK (GAINES-THOMAS) ="; FN H(SGT)
2930 PRINT "LNK (BOLT) ="; FN H(SGT / (A * B))
2940 PRINT "DG0 (FALLAVIER) ="; FN H(D2G0);" KCAL/MOL"
2950 PRINT "DG0 (SPOSITO) ="; FN H(DG0);" KCAL/MOL"
2960 PRINT "DG0 (GAINES-THOMAS) ="; FN H(D1G0);" KCAL/MOL"
2970 PRINT "DG0 (BOLT) ="; FN H(D1G0 / (A * B));" KCAL/EQU"
2974 PRINT
2975 PRINT "!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!"
2976 PRINT
2980 FOR I = 1 TO 5 STEP 4
2990 PRINT "! Y( ";I;")=";
3000 ZZ$ = "#.## "
3010 ZZ = Y(I)
3020 GOSUB 20
3030 PRINT "X( ";I;")=";
3040 ZZ$ = "#.### "
3050 ZZ = X(I)
3060 GOSUB 20
3070 PRINT "LK( ";I;")=";
3080 ZZ$ = "###.### "
3090 ZZ = LK(I)
3100 GOSUB 20
3110 PRINT "F";Q$;"( ";I;")=";
3120 ZZ$ = "#.### "
3130 ZZ = FA(I)
3140 GOSUB 20
3150 PRINT "F";P$;"( ";I;")=";
3160 ZZ$ = "#.### "
3170 ZZ = FB(I)
3180 GOSUB 20
3190 PRINT "LKGT( ";I;")=";
3200 ZZ$ = "###.### "
3210 ZZ = LGT(I)
3220 GOSUB 20
3225 PRINT " !"
3230 NEXT I
3240 FOR I = 10 TO 95 STEP 5
3250 PRINT "! Y( ";I;")=";
3260 ZZ$ = "#.## "
3270 ZZ = Y(I)
3280 GOSUB 20

```


LA ME K-CA 0.1N
 CATION FIXE =K
 CATION SOLN =CA
 EQUATION : KZ1+CACL2=KCL1+CAZ2
 K= .930502294 C=-1.60716606 C0 (NORMALITE)=.1N

LNK (SPOSITO) =-2.326
 LNK (GAINES-THOMAS) =-2.336
 LNK (BOLT) =-1.168

DG0 (SPOSITO) =1.376 KCAL/MOL
 DG0 (GAINES-THOMAS) =1.382 KCAL/MOL
 DG0 (BOLT) =.691 KCAL/EQU

G_{Ca}	E_{Ca}	P_{KCl}	P_{KCl}	P_{KCl}	P_{KCl}	P_{KCl}
Y(1)=0.01	X(1)=0.002	LK(1)=-1.187	FK(1)=1.000	FCA(1)=0.118	LKGT(1)=0.512	
Y(5)=0.05	X(5)=0.010	LK(5)=-1.140	FK(5)=1.001	FCA(5)=0.113	LKGT(5)=0.579	
Y(10)=0.10	X(10)=0.022	LK(10)=-1.177	FK(10)=1.000	FCA(10)=0.117	LKGT(10)=0.568	
Y(15)=0.15	X(15)=0.036	LK(15)=-1.204	FK(15)=0.998	FCA(15)=0.119	LKGT(15)=0.567	
Y(20)=0.20	X(20)=0.052	LK(20)=-1.224	FK(20)=0.997	FCA(20)=0.121	LKGT(20)=0.576	
Y(25)=0.25	X(25)=0.073	LK(25)=-1.281	FK(25)=0.990	FCA(25)=0.127	LKGT(25)=0.546	
Y(30)=0.30	X(30)=0.099	LK(30)=-1.349	FK(30)=0.981	FCA(30)=0.133	LKGT(30)=0.506	
Y(35)=0.35	X(35)=0.133	LK(35)=-1.447	FK(35)=0.966	FCA(35)=0.143	LKGT(35)=0.439	
Y(40)=0.40	X(40)=0.182	LK(40)=-1.611	FK(40)=0.937	FCA(40)=0.158	LKGT(40)=0.306	
Y(45)=0.45	X(45)=0.259	LK(45)=-1.896	FK(45)=0.882	FCA(45)=0.186	LKGT(45)=0.052	
Y(50)=0.50	X(50)=0.408	LK(50)=-1.527	FK(50)=0.760	FCA(50)=0.260	LKGT(50)=-1.546	
Y(55)=0.55	X(55)=0.639	LK(55)=-2.680	FK(55)=0.563	FCA(55)=0.452	LKGT(55)=-1.666	
Y(60)=0.60	X(60)=0.765	LK(60)=-3.425	FK(60)=0.456	FCA(60)=0.624	LKGT(60)=-2.375	
Y(65)=0.65	X(65)=0.835	LK(65)=-3.906	FK(65)=0.393	FCA(65)=0.749	LKGT(65)=-2.820	
Y(70)=0.70	X(70)=0.880	LK(70)=-4.248	FK(70)=0.350	FCA(70)=0.839	LKGT(70)=-3.125	
Y(75)=0.75	X(75)=0.913	LK(75)=-4.533	FK(75)=0.316	FCA(75)=0.909	LKGT(75)=-3.369	
Y(80)=0.80	X(80)=0.939	LK(80)=-4.799	FK(80)=0.285	FCA(80)=0.967	LKGT(80)=-3.596	
Y(85)=0.85	X(85)=0.959	LK(85)=-5.021	FK(85)=0.260	FCA(85)=1.005	LKGT(85)=-3.774	
Y(90)=0.90	X(90)=0.975	LK(90)=-5.202	FK(90)=0.241	FCA(90)=1.029	LKGT(90)=-3.911	
Y(95)=0.95	X(95)=0.989	LK(95)=-5.464	FK(95)=0.213	FCA(95)=1.050	LKGT(95)=-4.127	
Y(99)=0.99	X(99)=0.998	LK(99)=-5.661	FK(99)=0.194	FCA(99)=1.058	LKGT(99)=-4.285	

***** LM K-CA .01N *****
 CATION FIXE =K
 CATION SOLN =CA
 EQUATION : KZ1+CACL2=KCL1+CAZ2
 K= .533235473 C=-1.42511137 C0 (NORMALITE)=.01N

LNK (SPOSITO) =-3.57
 LNK (GAINES-THOMAS) =-3.581
 LNK (BOLT) =-1.791

DG0 (SPOSITO) =2.112 KCAL/MOL
 DG0 (GAINES-THOMAS) =2.118 KCAL/MOL
 DG0 (BOLT) =1.059 KCAL/EQU

Y(1)=0.01	X(1)=0.002	LK(1)=-2.777	FK(1)=1.000	FCA(1)=0.453	LKGT(1)=-2.079	
Y(5)=0.05	X(5)=0.007	LK(5)=-2.368	FK(5)=1.003	FCA(5)=0.303	LKGT(5)=-1.650	
Y(10)=0.10	X(10)=0.015	LK(10)=-2.371	FK(10)=1.003	FCA(10)=0.303	LKGT(10)=-1.627	
Y(15)=0.15	X(15)=0.024	LK(15)=-2.366	FK(15)=1.003	FCA(15)=0.302	LKGT(15)=-1.595	
Y(20)=0.20	X(20)=0.034	LK(20)=-2.353	FK(20)=1.004	FCA(20)=0.299	LKGT(20)=-1.554	
Y(25)=0.25	X(25)=0.047	LK(25)=-2.379	FK(25)=1.002	FCA(25)=0.305	LKGT(25)=-1.552	
Y(30)=0.30	X(30)=0.062	LK(30)=-2.396	FK(30)=0.999	FCA(30)=0.309	LKGT(30)=-1.540	
Y(35)=0.35	X(35)=0.080	LK(35)=-2.416	FK(35)=0.996	FCA(35)=0.313	LKGT(35)=-1.531	
Y(40)=0.40	X(40)=0.103	LK(40)=-2.456	FK(40)=0.988	FCA(40)=0.321	LKGT(40)=-1.539	
Y(45)=0.45	X(45)=0.133	LK(45)=-2.518	FK(45)=0.976	FCA(45)=0.332	LKGT(45)=-1.570	
Y(50)=0.50	X(50)=0.173	LK(50)=-2.610	FK(50)=0.954	FCA(50)=0.349	LKGT(50)=-1.630	
Y(55)=0.55	X(55)=0.233	LK(55)=-2.784	FK(55)=0.912	FCA(55)=0.379	LKGT(55)=-1.769	
Y(60)=0.60	X(60)=0.328	LK(60)=-3.099	FK(60)=0.836	FCA(60)=0.434	LKGT(60)=-2.049	
Y(65)=0.65	X(65)=0.488	LK(65)=-3.723	FK(65)=0.686	FCA(65)=0.549	LKGT(65)=-2.637	
Y(70)=0.70	X(70)=0.664	LK(70)=-4.522	FK(70)=0.525	FCA(70)=0.715	LKGT(70)=-3.398	
Y(75)=0.75	X(75)=0.780	LK(75)=-5.131	FK(75)=0.422	FCA(75)=0.849	LKGT(75)=-3.968	
Y(80)=0.80	X(80)=0.854	LK(80)=-5.569	FK(80)=0.357	FCA(80)=0.939	LKGT(80)=-4.365	
Y(85)=0.85	X(85)=0.906	LK(85)=-5.914	FK(85)=0.310	FCA(85)=0.999	LKGT(85)=-4.667	
Y(90)=0.90	X(90)=0.945	LK(90)=-6.203	FK(90)=0.273	FCA(90)=1.037	LKGT(90)=-4.912	
Y(95)=0.95	X(95)=0.976	LK(95)=-6.499	FK(95)=0.238	FCA(95)=1.061	LKGT(95)=-5.161	
Y(99)=0.99	X(99)=0.996	LK(99)=-6.881	FK(99)=0.198	FCA(99)=1.071	LKGT(99)=-5.504	

***** LM K-CA .001N *****
 CATION FIXE =K
 CATION SOLN =CA
 EQUATION : KZ1+CACL2=KCL1+CAZ2
 K= .100743681 C=-.0511109925 C0 (NORMALITE)=1E-03N

LNK (SPOSITO) =-4.039
 LNK (GAINES-THOMAS) =-4.05
 LNK (BOLT) =-2.025

DG0 (SPOSITO) =2.39 KCAL/MOL
 DG0 (GAINES-THOMAS) =2.396 KCAL/MOL
 DG0 (BOLT) =1.198 KCAL/EQU

Y(1)=0.01	X(1)=0.001	LK(1)=-4.521	FK(1)=1.000	FCA(1)=1.619	LKGT(1)=-3.822	
Y(5)=0.05	X(5)=0.005	LK(5)=-4.466	FK(5)=1.001	FCA(5)=1.536	LKGT(5)=-3.748	
Y(10)=0.10	X(10)=0.011	LK(10)=-4.491	FK(10)=1.001	FCA(10)=1.577	LKGT(10)=-3.747	
Y(15)=0.15	X(15)=0.017	LK(15)=-4.446	FK(15)=1.004	FCA(15)=1.515	LKGT(15)=-3.675	
Y(20)=0.20	X(20)=0.024	LK(20)=-4.423	FK(20)=1.006	FCA(20)=1.486	LKGT(20)=-3.625	
Y(25)=0.25	X(25)=0.031	LK(25)=-4.369	FK(25)=1.012	FCA(25)=1.425	LKGT(25)=-3.543	
Y(30)=0.30	X(30)=0.040	LK(30)=-4.351	FK(30)=1.015	FCA(30)=1.407	LKGT(30)=-3.496	
Y(35)=0.35	X(35)=0.050	LK(35)=-4.323	FK(35)=1.019	FCA(35)=1.380	LKGT(35)=-3.437	
Y(40)=0.40	X(40)=0.061	LK(40)=-4.282	FK(40)=1.027	FCA(40)=1.345	LKGT(40)=-3.366	
Y(45)=0.45	X(45)=0.073	LK(45)=-4.227	FK(45)=1.039	FCA(45)=1.302	LKGT(45)=-3.279	
Y(50)=0.50	X(50)=0.088	LK(50)=-4.183	FK(50)=1.049	FCA(50)=1.273	LKGT(50)=-3.202	
Y(55)=0.55	X(55)=0.106	LK(55)=-4.137	FK(55)=1.062	FCA(55)=1.244	LKGT(55)=-3.122	
Y(60)=0.60	X(60)=0.127	LK(60)=-4.077	FK(60)=1.080	FCA(60)=1.213	LKGT(60)=-3.027	
Y(65)=0.65	X(65)=0.153	LK(65)=-4.013	FK(65)=1.102	FCA(65)=1.184	LKGT(65)=-2.926	
Y(70)=0.70	X(70)=0.185	LK(70)=-3.934	FK(70)=1.132	FCA(70)=1.153	LKGT(70)=-2.810	
Y(75)=0.75	X(75)=0.227	LK(75)=-3.850	FK(75)=1.167	FCA(75)=1.127	LKGT(75)=-2.687	
Y(80)=0.80	X(80)=0.282	LK(80)=-3.743	FK(80)=1.215	FCA(80)=1.099	LKGT(80)=-2.539	
Y(85)=0.85	X(85)=0.359	LK(85)=-3.617	FK(85)=1.280	FCA(85)=1.075	LKGT(85)=-2.371	
Y(90)=0.90	X(90)=0.474	LK(90)=-3.465	FK(90)=1.368	FCA(90)=1.054	LKGT(90)=-2.174	

AL K-CA 0.1N
CATION FIXE =K
CATION SOLN =CA
EQUATION : KZ1+CACL2=KCL1+CAZ2
K= 1.92361761 C=-1.46641964 C0 (NORMALITE)=-.1N

LNK (SPOSITO) =-2.51
LNK (GAINES-THOMAS) =-2.521
LNK (BOLT) =-1.261

DG0 (SPOSITO) =1.485 KCAL/MOL
DG0 (GAINES-THOMAS) =1.491 KCAL/MOL
DG0 (BOLT) =.745 KCAL/EQU

.....

Y(1)=0.01	X(1)=0.003	LK(1)=-.594	FK(1)=1.000	FCA(1)=0.147	LKGT(1)= 0.104
Y(5)=0.05	X(5)=0.013	LK(5)=-.408	FK(5)=1.001	FCA(5)=0.122	LKGT(5)= 0.310
Y(10)=0.10	X(10)=0.028	LK(10)=-.430	FK(10)=1.000	FCA(10)=0.125	LKGT(10)= 0.315
Y(15)=0.15	X(15)=0.046	LK(15)=-.469	FK(15)=0.998	FCA(15)=0.129	LKGT(15)= 0.302
Y(20)=0.20	X(20)=0.067	LK(20)=-.507	FK(20)=0.995	FCA(20)=0.133	LKGT(20)= 0.292
Y(25)=0.25	X(25)=0.094	LK(25)=-.578	FK(25)=0.987	FCA(25)=0.141	LKGT(25)= 0.249
Y(30)=0.30	X(30)=0.128	LK(30)=-.670	FK(30)=0.975	FCA(30)=0.151	LKGT(30)= 0.186
Y(35)=0.35	X(35)=0.175	LK(35)=-.818	FK(35)=0.952	FCA(35)=0.167	LKGT(35)= 0.068
Y(40)=0.40	X(40)=0.242	LK(40)=-1.044	FK(40)=0.913	FCA(40)=0.192	LKGT(40)= -.128
Y(45)=0.45	X(45)=0.348	LK(45)=-1.442	FK(45)=0.839	FCA(45)=0.242	LKGT(45)= -.494
Y(50)=0.50	X(50)=0.518	LK(50)=-2.171	FK(50)=0.706	FCA(50)=0.355	LKGT(50)= -1.190
Y(55)=0.55	X(55)=0.676	LK(55)=-2.951	FK(55)=0.577	FCA(55)=0.517	LKGT(55)= -1.936
Y(60)=0.60	X(60)=0.773	LK(60)=-3.504	FK(60)=0.493	FCA(60)=0.657	LKGT(60)= -2.455
Y(65)=0.65	X(65)=0.835	LK(65)=-3.906	FK(65)=0.435	FCA(65)=0.766	LKGT(65)= -2.820
Y(70)=0.70	X(70)=0.879	LK(70)=-4.231	FK(70)=0.391	FCA(70)=0.852	LKGT(70)= -3.107
Y(75)=0.75	X(75)=0.911	LK(75)=-4.485	FK(75)=0.356	FCA(75)=0.915	LKGT(75)= -3.322
Y(80)=0.80	X(80)=0.937	LK(80)=-4.733	FK(80)=0.324	FCA(80)=0.969	LKGT(80)= -3.529
Y(85)=0.85	X(85)=0.957	LK(85)=-4.924	FK(85)=0.300	FCA(85)=1.002	LKGT(85)= -3.677
Y(90)=0.90	X(90)=0.974	LK(90)=-5.123	FK(90)=0.275	FCA(90)=1.029	LKGT(90)= -3.832
Y(95)=0.95	X(95)=0.988	LK(95)=-5.289	FK(95)=0.255	FCA(95)=1.045	LKGT(95)= -3.952
Y(99)=0.99	X(99)=0.998	LK(99)=-5.661	FK(99)=0.213	FCA(99)=1.058	LKGT(99)= -4.285

.....

***** AL K-CA .01N *****
CATION FIXE =K
CATION SOLN =CA
EQUATION : KZ1+CACL2=KCL1+CAZ2
K= .703706857 C=-1.3299733 C0 (NORMALITE)=-.01N

LNK (SPOSITO) =-4.178
LNK (GAINES-THOMAS) =-4.188
LNK (BOLT) =-2.094

DG0 (SPOSITO) =2.472 KCAL/MOL
DG0 (GAINES-THOMAS) =2.478 KCAL/MOL
DG0 (BOLT) =1.239 KCAL/EQU

.....

Y(1)=0.01	X(1)=0.002	LK(1)=-2.777	FK(1)=1.000	FCA(1)=0.247	LKGT(1)=-2.079
Y(5)=0.05	X(5)=0.010	LK(5)=-2.731	FK(5)=1.001	FCA(5)=0.236	LKGT(5)=-2.013
Y(10)=0.10	X(10)=0.022	LK(10)=-2.768	FK(10)=1.000	FCA(10)=0.244	LKGT(10)=-2.024
Y(15)=0.15	X(15)=0.035	LK(15)=-2.765	FK(15)=1.000	FCA(15)=0.244	LKGT(15)=-1.994
Y(20)=0.20	X(20)=0.051	LK(20)=-2.793	FK(20)=0.997	FCA(20)=0.249	LKGT(20)=-1.995
Y(25)=0.25	X(25)=0.070	LK(25)=-2.825	FK(25)=0.994	FCA(25)=0.255	LKGT(25)=-1.999
Y(30)=0.30	X(30)=0.093	LK(30)=-2.867	FK(30)=0.988	FCA(30)=0.263	LKGT(30)=-2.011
Y(35)=0.35	X(35)=0.121	LK(35)=-2.919	FK(35)=0.980	FCA(35)=0.273	LKGT(35)=-2.034
Y(40)=0.40	X(40)=0.159	LK(40)=-3.016	FK(40)=0.962	FCA(40)=0.290	LKGT(40)=-2.100
Y(45)=0.45	X(45)=0.209	LK(45)=-3.150	FK(45)=0.935	FCA(45)=0.313	LKGT(45)=-2.202
Y(50)=0.50	X(50)=0.282	LK(50)=-3.377	FK(50)=0.887	FCA(50)=0.353	LKGT(50)=-2.396
Y(55)=0.55	X(55)=0.390	LK(55)=-3.751	FK(55)=0.804	FCA(55)=0.422	LKGT(55)=-2.736
Y(60)=0.60	X(60)=0.537	LK(60)=-4.329	FK(60)=0.682	FCA(60)=0.541	LKGT(60)=-3.279
Y(65)=0.65	X(65)=0.674	LK(65)=-4.942	FK(65)=0.564	FCA(65)=0.683	LKGT(65)=-3.856
Y(70)=0.70	X(70)=0.771	LK(70)=-5.434	FK(70)=0.478	FCA(70)=0.804	LKGT(70)=-4.310
Y(75)=0.75	X(75)=0.838	LK(75)=-5.813	FK(75)=0.417	FCA(75)=0.894	LKGT(75)=-4.650
Y(80)=0.80	X(80)=0.887	LK(80)=-6.119	FK(80)=0.371	FCA(80)=0.960	LKGT(80)=-4.915
Y(85)=0.85	X(85)=0.925	LK(85)=-6.386	FK(85)=0.333	FCA(85)=1.007	LKGT(85)=-5.139
Y(90)=0.90	X(90)=0.955	LK(90)=-6.614	FK(90)=0.301	FCA(90)=1.038	LKGT(90)=-5.323
Y(95)=0.95	X(95)=0.980	LK(95)=-6.867	FK(95)=0.268	FCA(95)=1.060	LKGT(95)=-5.530
Y(99)=0.99	X(99)=0.997	LK(99)=-7.457	FK(99)=0.201	FCA(99)=1.077	LKGT(99)=-6.081

.....

***** AL K-CA .001N *****
CATION FIXE =K
CATION SOLN =CA
EQUATION : KZ1+CACL2=KCL1+CAZ2
K= .042835682 C=-.873907998 C0 (NORMALITE)=1E-03N

LNK (SPOSITO) =-3.801
LNK (GAINES-THOMAS) =-3.811
LNK (BOLT) =-1.906

DG0 (SPOSITO) =2.249 KCAL/MOL
DG0 (GAINES-THOMAS) =2.255 KCAL/MOL
DG0 (BOLT) =1.127 KCAL/EQU

.....

Y(1)=0.01	X(1)=0.002	LK(1)=-5.216	FK(1)=1.000	FCA(1)=4.117	LKGT(1)=-4.518
Y(5)=0.05	X(5)=0.006	LK(5)=-4.651	FK(5)=1.005	FCA(5)=2.364	LKGT(5)=-3.932
Y(10)=0.10	X(10)=0.012	LK(10)=-4.580	FK(10)=1.006	FCA(10)=2.210	LKGT(10)=-3.836
Y(15)=0.15	X(15)=0.018	LK(15)=-4.505	FK(15)=1.010	FCA(15)=2.065	LKGT(15)=-3.734
Y(20)=0.20	X(20)=0.024	LK(20)=-4.423	FK(20)=1.017	FCA(20)=1.929	LKGT(20)=-3.625
Y(25)=0.25	X(25)=0.032	LK(25)=-4.403	FK(25)=1.020	FCA(25)=1.900	LKGT(25)=-3.577
Y(30)=0.30	X(30)=0.040	LK(30)=-4.351	FK(30)=1.027	FCA(30)=1.828	LKGT(30)=-3.496
Y(35)=0.35	X(35)=0.049	LK(35)=-4.301	FK(35)=1.035	FCA(35)=1.766	LKGT(35)=-3.415
Y(40)=0.40	X(40)=0.058	LK(40)=-4.225	FK(40)=1.049	FCA(40)=1.683	LKGT(40)=-3.309
Y(45)=0.45	X(45)=0.069	LK(45)=-4.162	FK(45)=1.064	FCA(45)=1.624	LKGT(45)=-3.214
Y(50)=0.50	X(50)=0.082	LK(50)=-4.099	FK(50)=1.079	FCA(50)=1.571	LKGT(50)=-3.119
Y(55)=0.55	X(55)=0.096	LK(55)=-4.015	FK(55)=1.103	FCA(55)=1.509	LKGT(55)=-3.001
Y(60)=0.60	X(60)=0.112	LK(60)=-3.918	FK(60)=1.135	FCA(60)=1.447	LKGT(60)=-2.868
Y(65)=0.65	X(65)=0.132	LK(65)=-3.816	FK(65)=1.171	FCA(65)=1.392	LKGT(65)=-2.730
Y(70)=0.70	X(70)=0.155	LK(70)=-3.686	FK(70)=1.223	FCA(70)=1.334	LKGT(70)=-2.582
Y(75)=0.75	X(75)=0.183	LK(75)=-3.524	FK(75)=1.296	FCA(75)=1.275	LKGT(75)=-2.361
Y(80)=0.80	X(80)=0.219	LK(80)=-3.323	FK(80)=1.401	FCA(80)=1.217	LKGT(80)=-2.119
Y(85)=0.85	X(85)=0.267	LK(85)=-3.054	FK(85)=1.564	FCA(85)=1.160	LKGT(85)=-1.808
Y(90)=0.90	X(90)=0.338	LK(90)=-2.669	FK(90)=1.850	FCA(90)=1.104	LKGT(90)=-1.378
Y(95)=0.95	X(95)=0.464	LK(95)=-2.012	FK(95)=2.505	FCA(95)=1.050	LKGT(95)=-.675

.....

SUD COPIE
S.A.R.L

37 bis, av. de la Justice - 34100 Montpellier - Tél. (67) 41.23.63