

# **GROUPE AGRONOMIE GERDAT**

## **ATP**

### **DYNAMIQUE DES CATIONS**

#### **METHODES D'ANALYSES**

#### **ET BIBLIOGRAPHIE**

**MONTPELLIER LE 20 DECEMBRE 1982**





# **GROUPE AGRONOMIE GERDAT**

## **ATP**

### **DYNAMIQUE DES CATIONS**

#### **METHODES D'ANALYSES**

#### **ET BIBLIOGRAPHIE**

**MONTPELLIER LE 20 DECEMBRE 1982**





MÉTHODES D'ANALYSES

## SOMMAIRE

- MÉTHODES D'ANALYSES 80
- ÉTUDES BIBLIOGRAPHIQUES . 88

. A N N E X E

DETERMINATION DU ZPC ET DE LA DENSITE DE CHARGE NETTE DE SURFACE  
PAR LA METHODE DES COURBES DE TITRATION POTENTIOMETRIQUES

(Réf. VAN RAIJ et PEECH, 1972, SSSAP 36: 587-593

KIENG et UEHARA, 1973, Crop Sc.Soc.Flor.35: 119-126)

Principe

La densité de charge nette de surface  $\sigma_0$  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

$$\sigma_0 = F (\int H^+ - \int OH^-)$$

- $\sigma_0$  = densité de charge de surface
- F = constante de FARADAY
- $\int H^+$  = densité d'ions  $H^+$  adsorbés
- $\int OH^-$  = densité d'ions  $OH^-$  adsorbés

ZPC = Point de charge nulle, par définition valeur du pH de la solution du sol pour laquelle  $\sigma_0 = 0$

En pratique il est légitime d'utiliser,  $\sigma_0 = F \int H^+$ , du côté acide du ZPC, et,  $\sigma_0 = F \int OH^-$ , du côté alcalin du ZPC.

Pour différents pH obtenus par adjonction de HCl et de NaOH, et en présence de différentes concentration 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  $\sigma_0$  exprimée en mé/100g en fonction du pH, l'intersection commune de ces courbes définissant le point de charge zéro, ZPC.

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.

Réactifs et matériel

- HCl et NaOH de concentration précisément connues : environ 0.1 N 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 (exemple pH mètre BECKMAN-PH.SAR

Protocole

- Peser exactement 4g de sol (cf FNECH)
- 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) × 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.

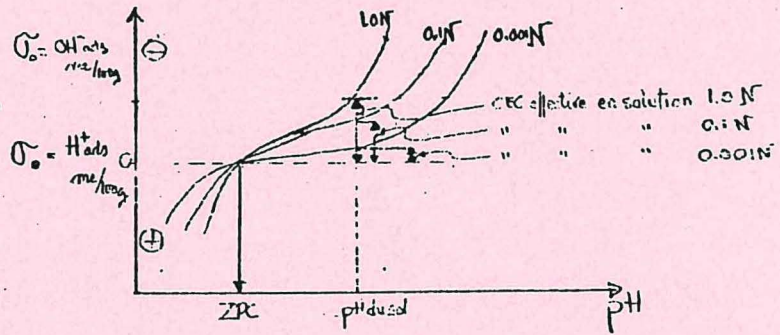
Les flacons seront bouchés ou mis dans une enceinte climatique de façon à éviter toute évaporation.

- Mesurer alors le pH dans le surnageant clair (Electrodes coaxiales)
- 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  $4ml \times 0,05 me ml^{-1} \times \frac{100g}{45} = 5 me/100g$   
 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:  $v = 1,5 ml$  d'où  $H^+ = (4-1,5) \times 0,05 \times \frac{100}{1} = 5,25 me/100g$

- Tracer les courbes ions adsorbés/pH :



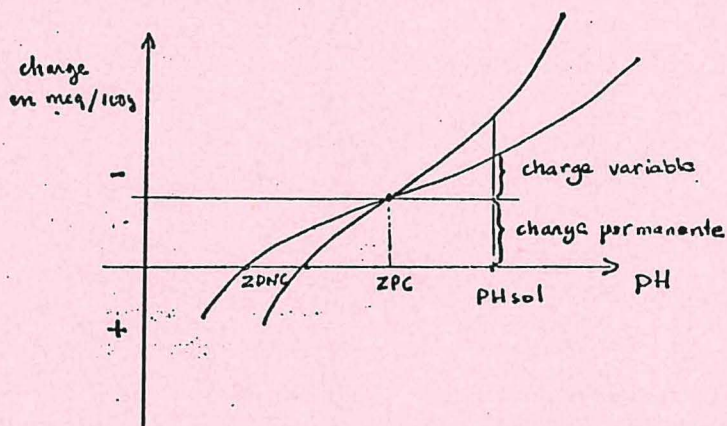


DETERMINATION DU ZPC, ET DE LA CHARGE PERMANENTE

Le ZPC est le pH où la charge variable nette résultant de l'adsorption d'ions  $H^+$  et  $OH^-$  est nulle.

Le pH où la charge totale (variable + permanente) nette est nulle, est appelé ZPNC (point de charge nette nulle).

Quand les ions responsables de la charge variable sont  $H^+$  et  $OH^-$  seuls, le ZPC se trouve à l'intersection des deux courbes de titration obtenues dans deux électrolytes de concentrations différentes.



NB : ZPC est indépendant de la concentration en électrolyte utilisé et, est donc une caractéristique du sol, alors que ZPNC dépend de la concentration de l'électrolyte.

1 - MESURE DU ZPC

La théorie précédente n'étant valable que dans le cas où les ions modifiant la charge sont  $H^+$  et  $OH^-$ , il faut d'abord éliminer tous les autres ions adsorbés ou échangeables.

Pour chaque point, peser 4 g de sol, dans un tube à centrifuger. Ajouter 20 ml K Cl 1 N. Agiter 1 heure, centrifuger et jeter le surnageant. Laver à l'eau distillée jusqu'à ce que le surnageant ait une concentration en K Cl  $\leq 0,001$  N.

Ajouter le volume de H Cl 0,1 N ou Na OH 0,1 N voulu pour obtenir une gamme de pll convenable, (0,5, 1, 2, 3, 4 ml) puis qsp d'eau à 10 ml de K Cl 0,002N. Laisser équilibrer trois jours en remuant de temps en temps. Mesurer le pll ( $ph_1$ ) pour chaque point.

Dans chaque tube ajouter 0,5 ml de K Cl 2 N. Agiter doucement trois heures, mesurer le pll ( $ph_2$ ).

Faire des points à blanc avec K Cl 0,001 N et K Cl 0,1 N avec les mêmes volumes de H Cl et Na OH.

Pour chaque point, calculer la quantité de meq/100 g d' $H^+$  ou  $OH^-$  fixée en retranchant le volume d' $H^+$  ou  $OH^-$  ajouté à la solution de K Cl correspondante pour obtenir le même pll.

Soit : V le volume d'H Cl (ou Na OH) versé (0,5 à 4 ml)

v le volume d'H Cl (ou Na OH) versé pour obtenir le même pll dans la solution pure de K Cl correspondante.

$$\frac{V}{V}^+ = H^+ \text{ ml}/100 \text{ g} = (V - v) \times \frac{100}{4} \times 0,1 \quad (\text{H Cl et Na OH } 0,1 \text{ N})$$

$$\frac{V}{V}^- = (OH) = id$$

Ces valeurs permettant, après la mesure en 2) de tracer les courbes de titrations.

Pour connaître le ZPC tracer la courbe donnant  $\Delta = ph_2 - ph_1$  en fonction de pll<sub>1</sub>. Quand  $\Delta = 0$ ,  $ph_1 = ph_2 = \text{ZPC}$

2 - MESURE DE LA CHARGE FIXE

On se place à  $ph = \text{ZPC}$ , c'est-à-dire que  $V_v = 0$  (fig. 1).

Prendre 4 g de sol dans un tube à centrifuger taré. Ajouter 20 ml de K Cl 1N. Agiter une heure. Centrifuger, jeter le surnageant, laver deux

fois avec K Cl 0,2 N, puis trois à cinq fois avec K Cl 0,01 N. Ajuster à pH = ZPC. Une fois l'équilibre obtenu, retirer le surnageant et doser K et Cl. Peser le tube pour connaître le volume de solution retenue par le sol.

Ensuite, on lave cinq fois avec 20 ml NH<sub>4</sub> NO<sub>3</sub> 0,05 M. Recueillir les solutions, ajuster et doser K et Cl.

On calcule : K adsorbé = K dosé dans NH<sub>4</sub> NO<sub>3</sub> - K retenu  
 Cl adsorbé = Cl dosé dans NH<sub>4</sub> NO<sub>3</sub> - Cl retenu  
 et  $\sigma_p = - (K \text{ ads.} - Cl \text{ ads.})$

- soit : V<sub>1</sub> : volume de K Cl retenu
- S<sub>1</sub> : concentration en K du surnageant
- S<sub>2</sub> : concentration en Cl du surnageant
- C<sub>1</sub> : concentration en K dans la solution de NH<sub>4</sub> NO<sub>3</sub>
- C<sub>2</sub> : concentration en Cl dans la solution de NH<sub>4</sub> NO<sub>3</sub>

K (meq/100 g) adsorbé = 25 (C<sub>1</sub> x 100 - S<sub>2</sub>V<sub>1</sub>)  
 Cl (meq/100 g) adsorbé = 25 (C<sub>2</sub> x 100 - S<sub>2</sub>V<sub>1</sub>)  
 $\sigma_p$  (meq/100 g) = (Cl ads - K ads)

En général,  $\sigma_p$  est négatif pour les horizons de surface des sols tropicaux.

SOLUTIONS A PREPARER

H Cl	0,1 N	(0,05 pour les sols sableux):	: env. 10cc
Na OH	0,1 N	(0,05 pour les sols sableux):	: env. 10cc
K Cl	2 N	(ZPC)	: 159 g/l : 0,5
K Cl	1 N	(lavage)	: 74,5 g/l : 180
K Cl	0,2 N	(lavage)	: 15,9 g/l : 40
K Cl	0,1 N	(blanc)	: 7,45 g/l :
K Cl	0,01 N	(équilibre)	: 0,745 g/l : 100
K Cl	0,002 N	(ZPC)	: 0,159 g/l : 80
K Cl	0,001 N	(blanc)	: 0,0745g/l :

Seules les solutions de H Cl et Na OH doivent être rigoureusement titrées.

## DETERMINATION DU Z P C - METHODE RAPIDE

---

On définit comme le Z P C (zéro point charge) l'intersection de deux courbes de titration des charges électriques du sol obtenues dans un électrolyte à deux concentrations différentes. Cette définition est vraie en première approximation.

La méthode rapide a pour but d'éviter de traverser ces deux courbes. On se contente de chercher le pH ou pH eau = pH KCl, ce point étant le Z P C.

### MANIPULATION

On fait une gamme de pH en versant des volumes d'HCl 0,1 N (0,5 à 4 ml) ou de NaOH 0,1 (0,5 à 4 ml) dans des tubes contenant 4 g de sol, compléter avec de l'eau pour avoir un volume final de 20 ml.

Laisser en contact 3 jours en agitant de temps en temps. Mesurer le pH eau.

Dans chaque tube ajouter 1 ml de KCl N. Prendre le pH 3 heures après (pH KCl).

### DETERMINATION DU Z P C

Le Z P C est le pH eau où  $\text{pH eau} = \text{pH KCl}$ , ou bien quand  $\text{pH eau} - \text{pH KCl} = 0$

Tracer la courbe pH eau en fonction de  $\text{pH eau} - \text{pH KCl}$  et lire graphiquement le Z P C.

MESURE DE LA CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE ET DE LA CAPACITE  
D'ECHANGE ANIONIQUE (C.E.C., A.E.C.) PAR LA METHODE DE GILLMAN

Pour les sols tropicaux à charges variables, la mesure de la CEC dépend du pH, de la force ionique des solutions d'extractions utilisées, c'est-à-dire de leur concentration (Force Ionique  $I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$ ,  $C_i$  étant la concentration molaire de chaque espèce ionique,  $Z_i$  sa charge).

La méthode de Gillman mesure AEC et CEC dans des conditions proches de la réalité. On se fixera  $I = 0,006$ .

Après avoir extrait les cations échangeables par  $Ba Cl_2$  0,1 M, on met le sol en équilibre avec une solution de  $Ba Cl_2$  0,002 M ( $I = 0,006$ ). On déplace ensuite  $Ba^{++}$  et  $Cl^-$  fixé par  $Mg SO_4$ . La précipitation de  $Ba SO_4$  force la désorption de Ba. La différence Mg introduit - Mg en solution = CEC et Cl introduit - Cl solution = AEC.

1) Vérifier que la force ionique est de l'ordre de grandeur de 0,006.

Mesurer la conductivité électrique au 1/5 en mmho/cm

$$I = 0,0446 C - 0,000173$$

2) Protocole

a - Extraction de Ca, K, Mg, Na

2g sol + 20 ml  $Ba Cl_2$  0,1 M dans un tube taré. Agiter 2 h. Centrifuger et doser K, Ca, Mg, Na dans le surnageant.

b - Equilibrer  $Ba Cl_2$  0,002 M

On ajoute 20 ml au culot, agiter 1 h, jeter le surnageant. Recommencer 3 fois. A la fin, peser le tube pour connaître le volume de  $Ba Cl_2$  retenu. Soit  $V_1$  ml.

c - Extraction de  $Ba^{++}$  par  $Mg SO_4$

Pour  $Mg SO_4$  0,0015 M,  $I = 0,006$ . Mesurer la C de cette solution. On maintiendra cette valeur en cours d'extraction par ajout de  $Mg SO_4$  0,005 M ou d'eau.

Ajouter 10 ml de  $Mg SO_4$  0,005 M. Agiter 1 h. Mesurer la conductibilité. Ajouter de l'eau ou  $Mg SO_4$  0,005 M pour maintenir C. Agiter 1 nuit doucement et réajuster éventuellement C.

Peser le tube pour connaître le volume de  $Mg SO_4$  ajouté (ou d'eau). Doser  $Mg$  et  $Cl$  dans le surnageant.

- $V_1$  : volume  $Ba Cl_2$  entraîné  
 $V_2$  : volume  $Mg SO_4$  + 0,005 M ajouté au total (y compris les 10 cc)  
 $V_3$  : volume final du surnageant  
 $C_1$  : concentration en  $Mg$  dans le surnageant (en NORMALITE)  
 $C_2$  : concentration en  $Ba Cl_2$  (en principe 0,002 M = 0,004 N)  
 $C_3$  : concentration de  $Cl$  dans le surnageant

. Si on ajoute  $Mg SO_4$  :  $CEC = 50 (0,01 \times V_2 - C_1 V_3)$  pour 2 g/20ml  
 mg/100g

eau :  $CEC = 50 (0,1 - C_1 V_3)$

$AEC = 50 (C_3 V_3 - C_2 V_1)$

#### Solutions nécessaires

$Ba Cl_2$	0,1 M	24,428 g/l
$Ba Cl_2$	0,002 M	0,488 g/l
$Mg SO_4$	0,005 M	1,232 g/l
$Mg SO_4$	0,0015 M	0,370 g/l

ÉTUDES BIBLIOGRAPHIQUES

BASES ET ALUMINIUM ECHANGEABLES DES SOLS

D. BABRE Décembre 1982

ETUDE DU COMPLEXE ABSORBANT DES SOLS.

En schématisant à l'extrême, le sol peut être représenté comme un "squelette" porteur de charges négatives responsables de la fixation, par liaisons électriques de faible intensité, de cations qui se trouvent ainsi en position échangeable. Pris dans un état donné, à l'équilibre, l'ensemble est électriquement neutre et il paraît intéressant de faire un inventaire des cations qui neutralisent ces charges.

L'ensemble charges-cations est couramment nommé "complexe absorbant" ou "d'échange".

A - MOYENS D'ETUDE

L'analyse "in situ" des cations en position d'échange n'étant pas possible, il est donc nécessaire de les déplacer, donc de perturber le milieu, par un cation de remplacement qui devra remplir certaines conditions.

1 - Conditions à remplir par le cation d'échange

Ce cation, dont dépendra la qualité de l'analyse, devra nécessairement :

- être présent dans le sol en quantité négligeable.
- être facilement dosable pour la détermination ultérieure de l'ensemble des sites susceptibles d'accepter des cations échangeables (= Capacité d'Echange Cationique ou CEC).
- ne pas perturber le dosage des éléments que l'on se propose de déterminer.
- donner le minimum de réactions secondaires avec le sol



(précipitation, complexation, absorption...)

- présenter enfin pour le complexe une affinité élevée, propriété régie par un certain nombre de paramètres comme la concentration, la charge, la taille ...etc.

## 2 - Exemples d'application

De nombreux cations ont été testés pour étudier le complexe absorbant des sols. Leur mode d'utilisation permet de les classer en 2 groupes :

### a) Cations utilisés en milieu tamponné

Pour limiter les paramètres de variation, le pH de certaines solutions cationiques a été fixé à différentes valeurs :

- . 7 pour l'ion  $\text{NH}_4^+$  employé sous forme d'acétate à concentration 1N
- . 8 pour l'ion  $\text{Ba}^{2+}$  employé sous forme de chlorure à concentration 0,5N
- . 7 ou 8,2 pour l'ion  $\text{Li}^+$  employé sous forme d'acétate à concentration 0,5N.

D'une manière générale, 4 éléments peuvent principalement être analysés dans de telles solutions d'extraction après échange :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$ , plus classiquement appelés "bases échangeables".

La détermination de l'ensemble des charges du complexe absorbant, ou capacité d'échange cationique (CEC) nécessite, dans tous les cas, le déplacement, par une autre catégorie de cations, des ions préalablement fixés et leur comptabilisation.

Dans le cas d'utilisation des solutions tamponnées, la somme des "bases échangeables", toutes exprimées dans une unité traduisant la quantité de charges électriques par unité de masse du sol (milliéquivalents pour 100 g de sol : meq/100 g) est très souvent inférieure à la CEC (exprimée dans la même unité), faisant apparaître une certaine "saturation" du

complexe absorbant qui peut se formuler ainsi :

$$S \% = \frac{\text{Somme des bases échangeables} \times 100}{\text{CEC}}$$

Ce déficit peut avoir deux origines, toutes deux liées au pH imposé par la solution d'extraction :

- modification de l'état de charge du complexe se traduisant par une surélévation de la CEC : cette éventualité sera analysée ultérieurement.

- conditions du milieu entravant la détermination de certains cations : cette deuxième cause a poussé de nombreux chercheurs à utiliser des solutions cationiques d'échange non tamponnées, laissant ainsi au sol le soin de fixer lui-même le pH.

#### b) Cations utilisés en milieu non tamponné

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , entre autres, ont été utilisés sous forme de chlorures à des concentrations peu élevées (0,1 - 0,2N). Des cations organiques, dont le cobaltihexamine  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ont également été mis à contribution.

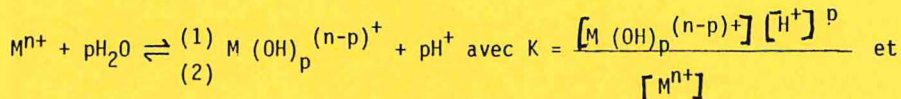
Les bases échangeables classiques ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) ont pu être décelées dans la solution d'extraction mais également, lorsque le sol était pourvu en ces éléments, l'aluminium (Al) et, éventuellement, les protons ( $\text{H}^+$ ), ces 2 cations n'ayant pas fait leur apparition dans les solutions tamponnées, le premier en raison de son insolubilité aux pH imposés (7 - 8 - 8,2), le second en raison de sa quantité négligeable dès que le pH s'élève au dessus de 4,5. Ces deux éléments échangeables n'apparaissant qu'à des pH acides, introduisent, dans l'ensemble des cations échangeables, la notion d'acidité d'échange.

### B - L'ACIDITE D'ECHANGE

#### 1 - Concept

Il est théoriquement possible d'englober sous ce vocable tous les cations susceptibles d'avoir par hydrolyse, en solution aqueuse,

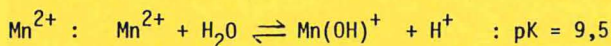
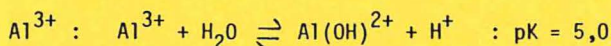
Le comportement d'un acide, suivant la réaction générale :



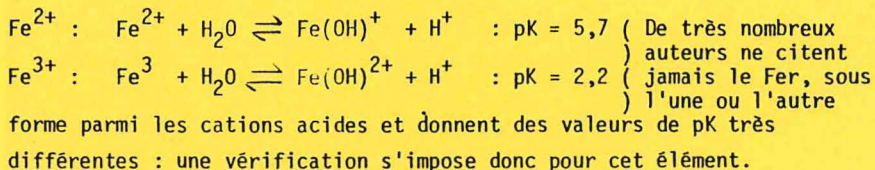
$$pK = \log_{10} K$$

$M^{n+}$  aura un caractère d'autant plus acide que la réaction sera déplacée dans le sens (1), donc que  $K$  sera élevé et  $pK$  faible. Il est donc possible de classer, dans la série des éléments acides couramment rencontrés :

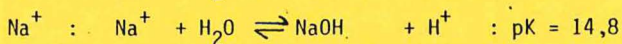
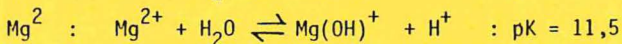
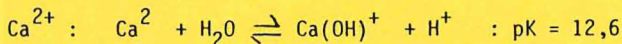
$H^+$ , qui est la caractéristique même de l'acidité et découle de la décomposition de l'eau :



mais aussi :

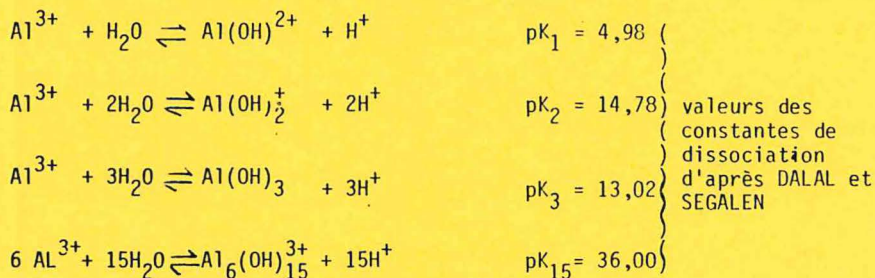


La dénomination "bases échangeables" a été attribuée par opposition aux éléments "acides" par simple comparaison de leurs  $pK$  respectifs :



D'une manière plus pratique, c'est la somme  $(Al + H)$  qui est évoquée dès que l'on parle d'acidité d'échange : les quelques réactions d'hydrolyse suivantes, auxquelles l'aluminium peut donner lieu montrent

bien qu'il est difficile de dissocier  $H^+$  échangeable de Al échangeable et que la détermination globale de (Al+H) rend compte des produits finaux de toute une série d'arrangements possibles entre les deux cations :

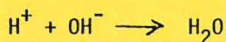


Seuls quelques auteurs (KRUPSKIY et al.) proposent d'opérer en milieu alcoolique pour éviter les réactions d'hydrolyse.

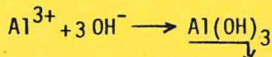
## 2 - Détermination

Au terme d'équilibre plus ou moins longs à s'établir, Al et H, caractéristiques de l'acidité d'échange, apparaissent en solution. Deux possibilités s'offrent alors pour leur détermination :

### a) Détermination simultanée de $\Sigma = Al + H$

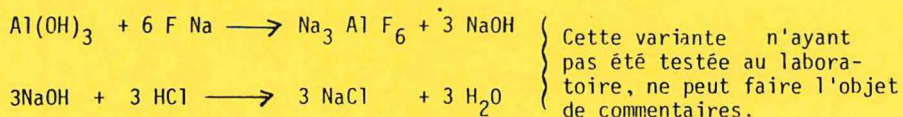


puis



cette technique, utilisant de la soude diluée (0,1N) avec les problèmes de carbonatation qui y sont associés, permet un dosage séparé des cations avec une très bonne précision (cf. enregistrement : Annexe 1) ; elle permet en outre, d'observer que, quelque soit le mélange, si le point équivalent du dosage des protons se situe dans une zone de pH comprise entre 4,20 et 4,60, la fin du dosage de l'aluminium se situe, par contre, dans une fourchette beaucoup plus lâche de pH allant de 6,80 à 8,50, mettant ainsi l'accent sur la diversité et la complexité des cations aluminiques en solution : il n'est donc pas possible de fixer a priori un pH final de titration.

Certains auteurs procèdent, en fin de titrage, à un dosage par retour de l'aluminium, après complexation à l'aide du fluor :



Il faut cependant noter que ces déterminations par titrimétrie ne sont pas possibles lorsque le réactif d'extraction contient de l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) en raison, des  $\text{pH} = 6$ , de la décomposition de cet ion sous l'effet de la soude (cf. Annexe 2 : graphique d'équilibre des formes  $\text{NH}_4 - \text{NH}_3$  en fonction du  $\text{pH}$ ) : les chlorures d'ammonium et de cobaltihexamine [ $\text{NH}_4\text{Cl}$  et  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_3$ ] se classent dans cette catégorie.

#### b) Détermination séparée de Al et H

##### ↳ Dosage de $\text{H}^+$

Par : . Potentiométrie : cette technique vient d'être citée et sa finesse dépend de la qualité de l'appareillage utilisé.

. Utilisation d'abaques : cette méthode simple repose sur l'établissement d'un abaque établi en introduisant dans une solution identique à la solution d'échange des quantités croissantes d'ions  $\text{H}^+$  et en mesurant le  $\text{pH}$  correspondant (cf. Annexe 3).

La concentration protonique d'un échantillon donné est ensuite déterminée par une simple mesure de  $\text{pH}$  suivie du report sur l'abaque.

La détermination de la concentration en protons par la technique décrite ci-dessus donne des valeurs systématiquement plus faibles que celles mesurées par potentiométries : il s'agit là d'une anomalie qu'il serait bon de parvenir à éclaircir.

## β) Dosage de Al

"Elément de liaison, dans la partie minérale des sols aussi important que le carbone dans la matière organique" (JACKSON), il convient d'accorder à l'aluminium, dont la détermination s'avère semée d'embûches, une place plus importante.

### C - PROBLEMES SPECIFIQUES POSES PAR L'ALUMINIUM

#### 1- Diversité des formes d'aluminium en solution

La présence d'aluminium en solution se manifeste par une multiplicité de formes ioniques dont les plus fréquemment citées dans la littérature sont indiquées ci-après :  $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Al(OH)_4^-$ ,  $Al_6(OH)_{15}^{3+}$  (d'après GAKHAMANI, DALAL, SEGALEN ...); leur distribution en solution est d'autant plus compliquée que les équilibres qui régissent le passage des unes aux autres sont influencés par nombre de paramètres et notamment le pH et la concentration initiale; c'est également cette complexité qui a poussé certains auteurs à s'orienter vers l'étude de la "basicité" =  $\frac{OH}{Al}$  (VEITH et SPOSITO).

Quelles doivent être la nature et la concentration du réactif d'extraction utilisé et à quelles espèces ioniques va-t-il s'adresser? Certains sont partisans de l'utilisation de solutions concentrées ( $KCl$  1N,  $CuCl_2$  1N par exemple) (ESPIAU et al., HARGROVE et al.) en extractions uniques ou multiples pour séparer les fractions échangeables et solubles. D'autres préconisent l'emploi de réactifs plus dilués ( $BaCl_2$  0,2 N;  $KCl$  0,2 N;  $NH_4Cl$  0,2;  $Co(NH_3)_6Cl_3$  0,02 N) (GILLMAN et al., GROVE et al.), se rapprochant davantage de la force ionique de la solution réelle du sol. De plus, le passage simultané en solution de H et Al peut provoquer, par abaissement du pH, la mise en solution d'aluminium non échangeable (ESPIAU-PEDRO).

Le voile étant levé sur la complexité du problème, il importe maintenant de passer en revue les différentes techniques possibles de détermination pour en cerner les zones de validité et énumérer les plages à l'intérieur desquelles il est possible de se faire une bonne idée de l'acidité d'échange.

## 2- Détermination de l'aluminium en solution

Trois procédés peuvent être mis en oeuvre :

### a) L'absorption atomique

Vu le caractère réfractaire de l'aluminium, il est nécessaire d'augmenter la température de la flamme (2.000° C environ) en utilisant un mélange gazeux protoxyde d'azote-acétylène. Cette méthode, qui détermine l'aluminium total contenu dans une solution, à la longueur d'onde  $\lambda = 3093$  n.m, sans regarder sa valence ou sa solubilité, donne des renseignements peu exploitables tels quels sur le caractère échangeable de l'Al ; de plus, sa sensibilité est très médiocre (de l'ordre de 20  $\mu\text{g}$  Al/ml).

### b) La titrimétrie

Sans s'attarder sur ce procédé déjà évoqué, 2 points requièrent cependant une insistance particulière :

. il ne peut être utilisé lorsque le réactif d'extraction contient de l'ammonium (cas de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et de  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ).

. il risque, au-delà d'un pH mal défini (8 à 10 suivant les auteurs), de donner des résultats excessifs,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  pouvant en effet se dissoudre sous forme d' $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

### c) La colorimétrie

Très classique et utilisée depuis longtemps, elle permet l'analyse de la coloration caractéristique donnée par l'aluminium en présence d'ériochrome-cyanine en milieu tamponné à pH = 6,4 à la longueur d'onde  $\lambda = 535$  n.m. L'interférence due à certains éléments trivalents, le fer notamment, est éliminée par réduction de ces éléments au moyen d'acide ascorbique.

Mais à quelle forme d'aluminium correspond l'apparition de la

couleur caractéristique ?

La nécessité d'insérer l'aluminium dans l'ensemble des éléments échangés pour apprécier la qualité du bilan ionique par rapport à la CEC rend nécessaire la détermination de la valence globale des cations aluminiques dans la solution.

3 - Etude de la valence globale des cations aluminiques en solution en fonction du pH

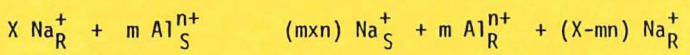
Connaître le détail des formes aluminiques en solution s'avère très difficile et ne paraît pas d'une grande utilité pratique. Il est par contre intéressant d'évaluer, sur une solution synthétique, la valence globale des ions en solution en fonction du pH. Cette idée a pu être matérialisée en opérant de la façon suivante :

a) Principe

Différentes solutions d'aluminium (200 ml introduits sous forme de chlorures) de même concentration initiale (15 gAl/ml) à des pH allant de 2,12 à 11,40 ont été préparées. La détermination de la valence globale a été menée à bien par 2 voies différentes :

. titration potentiométrique (avec NaOH 0,1N) avec détermination précise du point équivalent, d'où une connaissance du nombre de milli-équivalents (cf. Annexe 1 : exemple de courbe).

. Introduction d'une résine échangeuse de cations conditionnée sous forme Na<sup>+</sup>. La réaction d'échange peut s'écrire :



Les indices <sub>R</sub> et <sub>S</sub> signifient respectivement : "sur la résine" et "dans la solution".

Lorsque l'équilibre est atteint (très rapidement), le dosage de Na dans la solution est effectué par émission de flamme. Cet ion



ne donnant pratiquement pas de réaction d'hydrolyse (cf. valeur de  $pK$  citée précédemment), il est donc possible de connaître le nombre de milliéquivalents de Na échangés, donc d'Aluminium fixé sur la résine.

Pour  $C_{Na}$  = concentration en sodium dans la solution ( $\mu\text{g/ml}$ ), nombre de meq de Na échangés :  $y = \frac{1 \times C_{Na} \times 200}{23 \times 10^3}$  = nombre de meq d'Al fixés.

La comparaison de ce résultat à l'Al dosé par potentiométrie a donné, pour chaque solution, des résultats extrêmement concordants.

La valence globale de l'aluminium peut alors être calculée :

$$v = \frac{y \times 27}{200 \times 15 \times 10^{-3}} = \frac{\cancel{200} \times C_{Na} \times 27}{23 \times \cancel{10^3} \times \cancel{200} \times 15 \times \cancel{10^{-3}}} = 0,078 C_{Na}$$

### b) Résultats

L'ensemble des résultats a été compilé sous forme de graphique (cf. Annexe 5). Il est aisé de constater qu'à cette concentration totale (15 gAl/ml), la valence cationique de l'aluminium :

- est égale à 3 à pH 3
- décroît lentement jusqu'à pH = 4 (2,80 à cette valeur)
- chute ensuite brutalement pour atteindre la valeur 0,80 à pH = 5.

Chacune des solutions préparée dans les conditions définies ci-dessus a ensuite été soumise à l'analyse colorimétrique. En prenant pour référence (100 %) la hauteur du pic correspondant au point de pH le plus bas (2,12), le graphique donnant le % en fonction du pH (cf. Annexe 6) permet de dire que :

\* à partir de pH 8,8, il redevient possible de doser l'aluminium en solution : l'indication colorimétrique correspond certainement  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  mentionné par certains auteurs (GAKHAMANI, SEGALIN) ; les résultats fournis par la résine concordent bien avec cette observation puisqu'à pH = 10 (maximum de coloration), il n'y a aucun échange avec la résine et la valence cationique déterminée par titrimétrie est bien nulle.

- \* A la concentration totale en Al étudiée (15  $\mu\text{g}$  Al/ml), la colorimétrie permet une analyse de l'Al total jusqu'à pH = 4,5 ; au-delà de cette valeur, l'erreur sur la mesure va en s'accroissant : ces 2 remarques concordent tout-à-fait avec les observations d'ESPIAU et PEDRO.

#### c - Comparaison avec le graphique de DALAL

Les valeurs des constantes de dissociation des différentes formes aluminiques ont permis d'établir, en négligeant l'ion  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ , le graphique (cf. Annexe 7) donnant le % des différentes formes aluminiques en fonction du pH.

Ce graphe a ensuite été repris, en calculant la valence globale des ions aluminiques en fonction du pH, pour être comparé aux résultats expérimentaux (cf. Annexe 5) : si les 2 courbes ont des allures comparables, elles sont décalées, ce qui signifie peut-être que certaines formes, réellement présentes dans le milieu, n'ont pas été prises en compte dans l'élaboration très théorique du graphique (cf. Annexe 7) dans laquelle aucune hypothèse n'est émise concernant la concentration totale initiale en aluminium.

Il est, par ailleurs, intéressant de noter l'influence de la composition ionique du milieu sur la distribution des formes aluminiques : le graphique donné en Annexe 8 montre la modification introduite lorsqu'entre en ligne de compte la force ionique de la solution (ici KCl 1N).

#### 4 - Conclusion pratique sur le dosage de l'aluminium

Après cet inventaire des principales difficultés rencontrées dans le dosage de l'aluminium, quelle solution pratique adopter pour le calcul de la contribution de l'aluminium à l'acidité d'échange ?

Deux possibilités semblent se dessiner :

##### a) . Titrimétrie classique

Cette solution paraît très élégante puisqu'elle autorise la détermination séparée de Al et H mais elle présente quelques

inconvenients :

\*nécessité d'opérer sur appareil automatique sophistiqué, donc coûteux, car il n'est pas possible de s'arrêter à un pH prédéterminé (comme l'arrêt au virage de la phénolphthaléine préconisé par la méthode F.A.O.).

\*risque d'effectuer un dosage par excès par redissolution de  $Al(OH)_3$  en  $Al(OH)_4^-$ .

\*impossibilité d'opérer sur des solutions contenant de l'ammonium.

#### b) . Colorimétrie

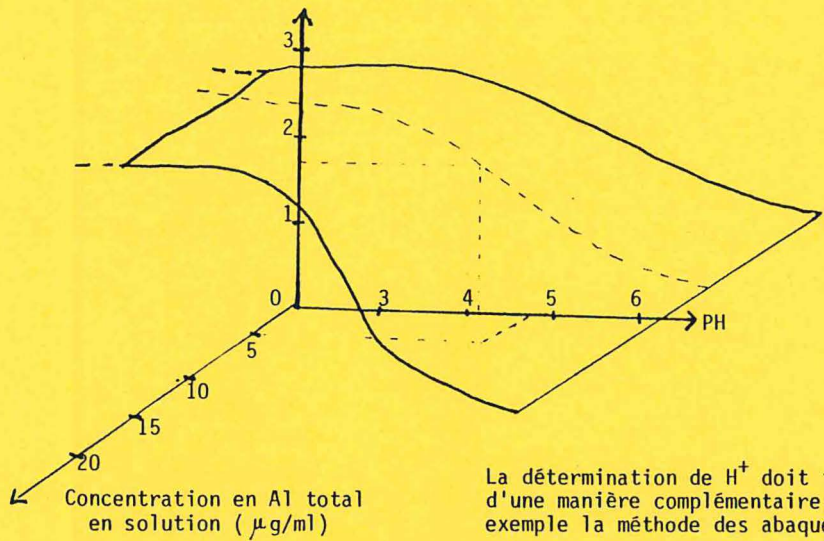
Bien que les limites de cette technique aient été entrevues, il est cependant possible d'en tirer bon parti moyennant quelques précautions :

\* l'aluminium total étant pris en compte lorsque le pH est bas ( $<3$ ), il paraît nécessaire de préparer solutions-mères et points de gamme en milieu acide.

\* la deuxième étape de cette démarche consiste en une acidification de la solution à analyser, après en avoir soigneusement mesuré le pH, et en un dosage de l'aluminium total en solution (par colorimétrie ou absorption atomique suivant les possibilités matérielles).

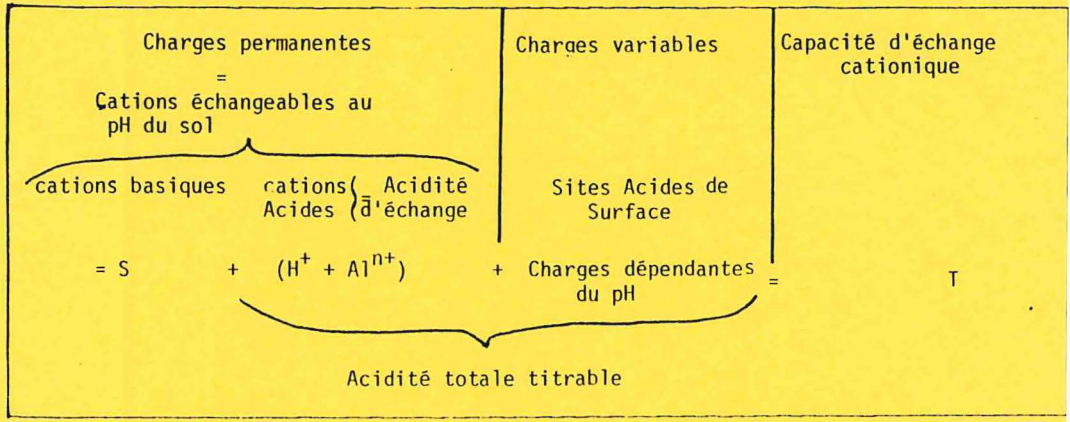
\* la "lecture" de la valence globale de l'Al, enfin, peut être effectuée sur un graphique tridimensionnel préalablement établi, donnant la valence cationique de l'aluminium en fonction du pH pour plusieurs concentrations en Aluminium total dans un milieu identique à celui de la solution d'extraction qu'il convient donc de définir. Une image d'un tel graphique est donné en exemple.

Valence cationique de l'Aluminium



D - Explication de la capacité d'échange.

Après ce détour imposé par l'élément Aluminium, les différentes parties du puzzle que représente la capacité d'échange sont peu à peu assemblées et le schéma proposé par ROUILLER, GUILLET et BRUCKERT en donne une illustration satisfaisante :



. La détermination de S (somme des cations basiques échangeables), Al et H permet d'atteindre la CEC effective qui, dans le cas de sols à charge permanente, avoisine la valeur de T estimée par un réactif non tamponné.

. Le problème des sols à charge variable est, naturellement, plus épineux, puisque les charges responsables de la CEC fluctuent avec le pH ; ainsi, l'apparition de protons en solution, échangeables ou provenant de l'hydrolyse de l'Aluminium, induit une variation de pH qui va modifier la CEC tandis qu'elle autorisera simultanément la mise en solution d'une partie de l'aluminium insoluble, comme l'ont constaté ESPIAU et PEDRO ; bien que ROUILLER et al. aient observé une bonne concordance entre les paramètres :  $[S + Al + H + \text{sites acides de surface}]$  #  $[S + \text{acidité totale titrable}]$  (jusqu'à pH = 7) #  $[CEC \text{ déterminé à l'acétate d'ammonium à pH = 7}]$ , il paraît tout de même préférable de ne pas imposer au sol des perturbations trop brutales pour mener à bien son diagnostic comme ont tendance à le faire les réactifs concentrés (KCl et  $CuCl_2$  1N).

## CONCLUSION

Ce tour d'horizon succinct nous a permis d'entrevoir la somme des difficultés présentées par la détermination des composantes de la capacité d'échange, imputables soit au sol, soit à certains éléments chimiques, et la diversité des méthodes d'appréciation actuellement utilisées.

Quelques points permettent de résumer la situation :

. La détermination de la CEC paraît, dans la plupart des sols tropicaux, largement influencée par la nature, la concentration et surtout les conditions d'utilisation du réactif d'échange : cette constatation doit donc orienter vers l'utilisation de produits amenant le moins possible de perturbations.

. Par mesure de simplification, mais aussi pour limiter les erreurs dues à des suites interminables de manipulations, il

paraît opportun de trouver un cation s'échangeant facilement et à faible concentration, pour déterminer, en un seul échange, l'ensemble des cations, acidité comprise, ainsi que la CEC.

. Parmi les moyens d'évaluation de l'acidité d'échange,

\* la titrimétrie, malgré quelques restrictions, paraît excellente mais nécessite un appareillage assez coûteux et sa longueur de mise en oeuvre la rend difficilement accessible aux analyses de routine.

\* la détermination des protons par la méthode des abaques paraît intéressante mais nécessite une mise au point.

\* la contribution, enfin, de l'aluminium à la capacité d'échange peut être envisagée en utilisant la colorimétrie, moyennant l'établissement préalable de graphiques, comme cela a été mentionné au paragraphe C.

. Un certain nombre de techniques citées par différents auteurs, méritent d'être testées :

\* extractions successives d'Al pour séparer les fractions échangeables et soluble.

\* travail en milieu non aqueux pour différencier les protons réellement échangeables de ceux provenant de l'hydrolyse de l'aluminium.

\* dosage indirect de l'Aluminium par complexation avec des fluorures.

\* titration de l'acidité d'échange, des sites acides de surface et de l'acidité totale titrable selon les modalités citées par ROUILLER et al.

Parmi le grand nombre des cations actuellement utilisés pour mesurer et expliquer la CEC, quel est celui qui doit arrêter le choix pour rassembler au mieux l'ensemble des conditions décrites ?

Un essai de réponse à cette question sera peut-être donnée par recouplements entre les résultats d'études en cours sur l'efficacité de différents réactifs d'échange sur les éléments fixés sur un échangeur idéal (résine) d'une part et sur la détermination des caractéristiques de charge par l'utilisation de différents réactifs d'autre part.

BIBLIOGRAPHIE

AMEDEE G., PEECH M., 1976 - The significance of KCl extractable Al<sup>3+</sup> as an index to lime requirement of soils of the humid tropics. Soil Sci. 121, n°4 pp. 227-223.

BLANCHET R., PERIGAUD S., CHAUMONT C., NADEAU J.C., 1960 - Acidité d'échange et aluminium libre ou échangeable des sols. Ann. Agro. VI pp. 621-649.

BOYERS J., 1976 - L'aluminium échangeable : incidences agronomiques, évaluation et correction de sa toxicité dans les sols tropicaux. Cahiers de l'ORSTOM, Sér. Pédol. Vol. XIV n° 4 pp 259-269.

CHARLOT G., 1961 - Les méthodes de la chimie analytique (ouvrage)

CLARA L., COLEMAN N.T., 1960 - The measurement of exchangeable aluminium in soils and clays. Soil Sc. Soc. proc. Vol. 24 pp 444-446.

DALAL R.C., 1975 - Hydrolysis products of solution and exchangeable aluminium in acidic soils. Soil. Sc. Vol. 119 n° 2 pp. 127-131.

ESPIAU P., PEDRO G., 1980 - Caractérisation du complexe d'échange des sols acides. Le taux d'acidité d'échange et sa signification pédogénétique sous climat tempéré. Ann. Agro. 31 (4) pp. 363-383.

ESPIAU P., PEYRONNEL A., 1977 - Acidité d'échange dans les sols. Application à une séquence altitudinale des sols du massif du Mont-Aigoual - Science du sol, n° 1 pp. 25-43.

ESPIAU P., PEYRONNEL A., 1976 - L'acidité d'échange dans les sols. Méthode de détermination de l'aluminium échangeable et des protons échangeables. Science du sol n° 3.

F.A.O. 1972 - Méthodes d'analyse physique et chimique des Sols et Eaux (ouvrage).

GAKHAMANI A.B., 1977 - Extractable and exchangeable aluminium in synthetic compounds, minerals and subtropical and tropical soils. Soviet Soil Science, 9,6, pp. 645-665.

GROVE J.H., FOWLER C.S., SUMMER M.E., 1982 - Determination of the charge character of selected acid soils. Soil. Sci. Soc. Am. J. Vol. 46, pp. 32-38.

HARGROVE W.L., THOMAS G.W., 1982 - Titration properties of Al-Organic matter. Soil Science, Vol. 134, n° 4, pp. 216-225.

KAMPRATH E. J., 1970 - Exchangeable aluminium as a criterion for liming leached mineral soils. Soil Sci. Soc. Amer. Hoc. Vol. 34, pp. 252- 254.

KRUPSKIY N.K., ALEKSANDROVA A.M., DARAGAN Y., SOKOLOVSKIY A.N., 1975 - Nature of exchange and hydrolytic soil acidities. Soviet Soil Science - Pochvovedeniye, n° 4 pp. 33-37.



MAC LEAN E.O., HOURIGAN W.R., SHOEMAKER H.E., BHUMBLA D.R.; 1963 - Aluminium in soils : V : form of aluminium as a cause of soil acidity and a complication in its measurement. Soil Science, 97 (2) pp. 115-126.

ROUILLER J., GUILLET B., BRUCKERT S., 1980 - Cations acides échangeables et acidités de surface. Approche analytique et incidences pédogénétiques. Science du sol n° 2 pp. 161-175.

SAIGUSA M., SHOJI S., TAKAHASHI T., 1980 - Plant root growth in acid andosols from north-eastern Japan : exchange acidity  $\gamma_1$  as a realistic measure of aluminium toxicity potential. Soil Science, Vol. 130, n° 5 pp. 242-250.

SEGALEN P., 1973 - L'aluminium dans les sols. Document ORSTOM.

SILUE T., 1981 - Besoins en chaux de sols acides tropicaux (D.E.A.)

TRINH S., 1976 - L'aluminium échangeable dans les sols acides de quelques pays d'Afrique et de Madagascar. Cahiers de l'ORSTOM, sér. Pédol. Vol. XIV, n° 3 pp. 207-218.

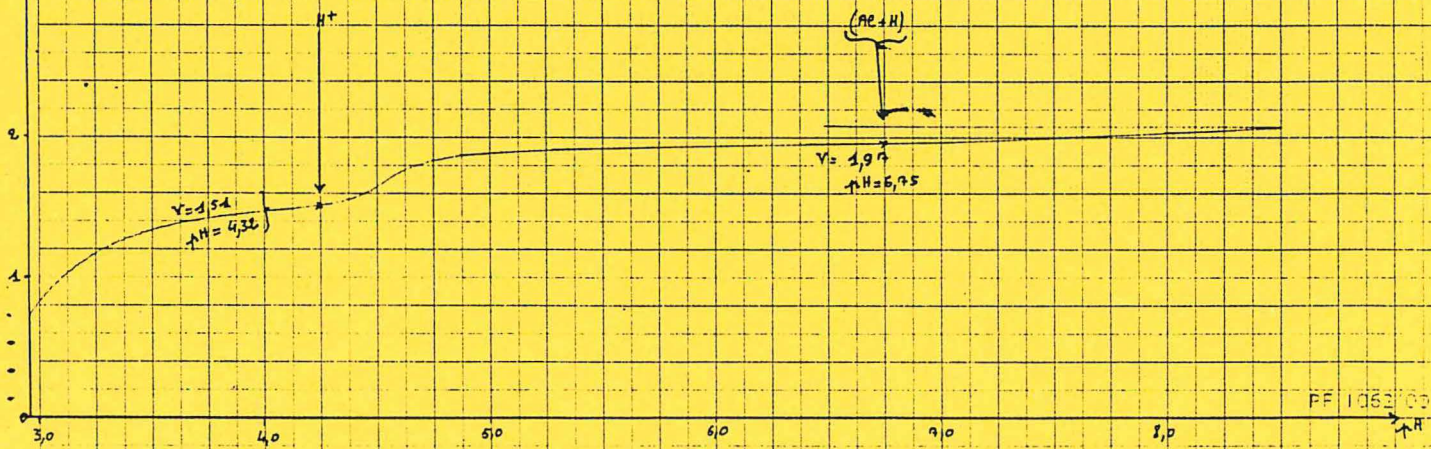
VEITH J.A., 1977 - Basicity of exchangeable aluminium, formation of gibbsite and composition of the exchange acidity in the presence of exchangers. Soil Sci. of Am. J. Vol. 41, pp. 865-870.

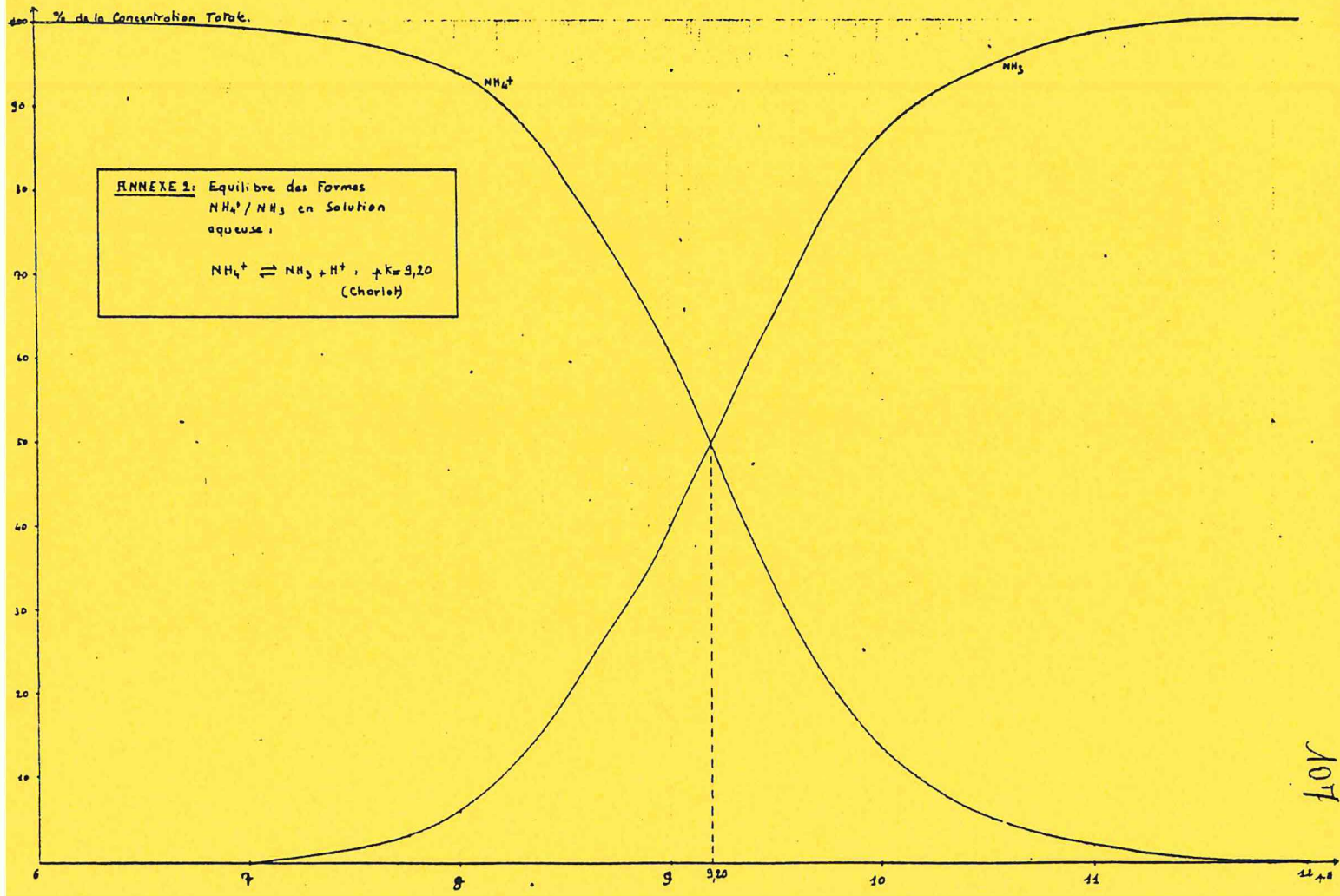
VEITH J.A., SPOSITO G., 1978 - On the average equilibrium OH/Al molar ratio for aluminium adsorbed by a synthetic cation exchanger. Sol Sci. Vol. 127, n° 3, pp. 161-167.

YUAN T.L., 1963 - Some relationships among hydrogen, aluminium, and pH in solution and soil systems. Soil Science, Vol. 95, n° 3 pp. 155-163.

ANNEXE 1 - Dosage Titrimétrique de  $H^+$  puis  $(Ac+H)$  par  $NaOH$   $0,1N$

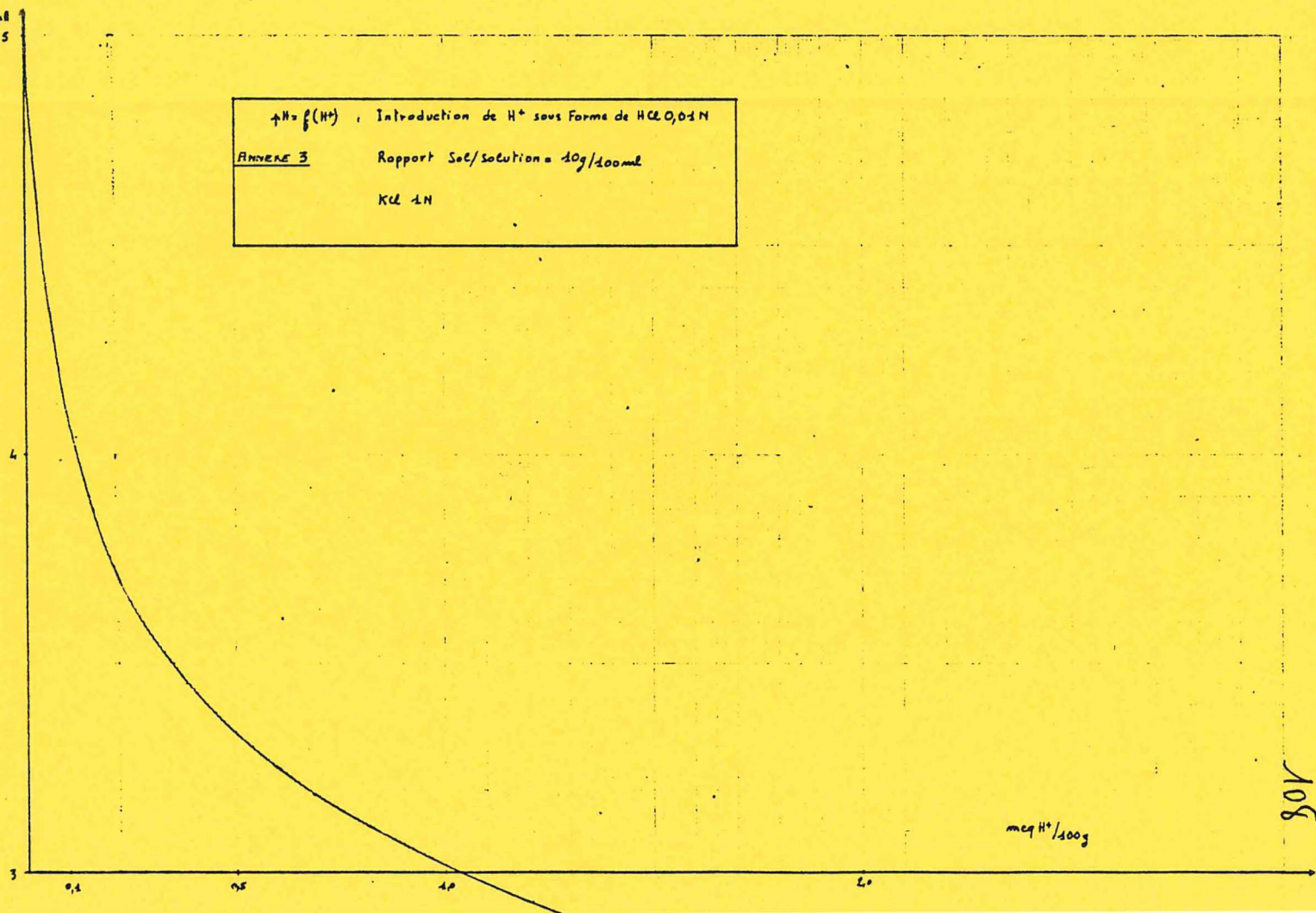
NaOH versée (ml)  
 $-0,1N$





107

$\text{pH} = f(\text{H}^+)$  ; Introduction de  $\text{H}^+$  sous forme de  $\text{HClO}_4$ , 0,1 N  
ANNEXE 3      Rapport Sol/Solution = 10g/100ml  
KCl 1N

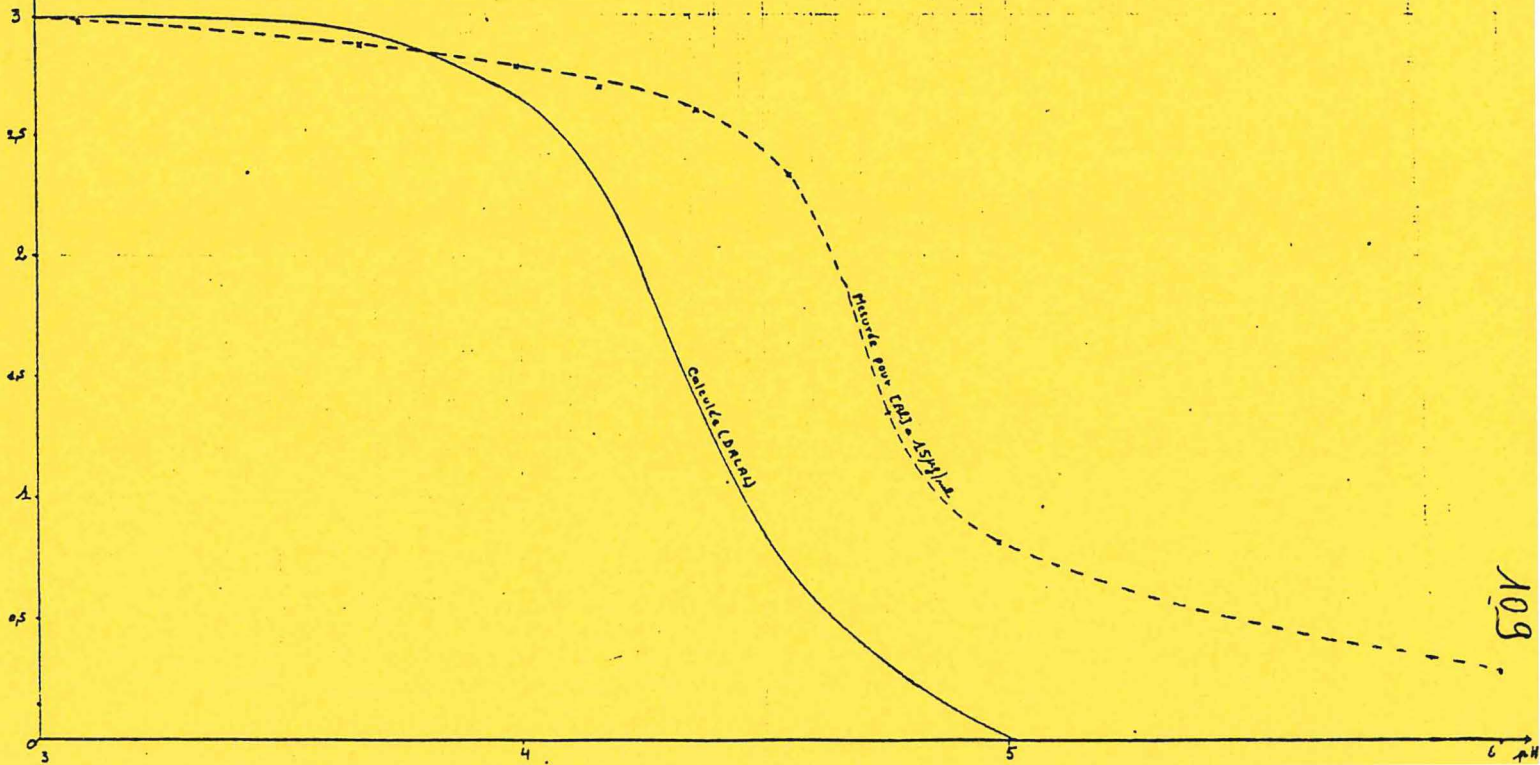


108

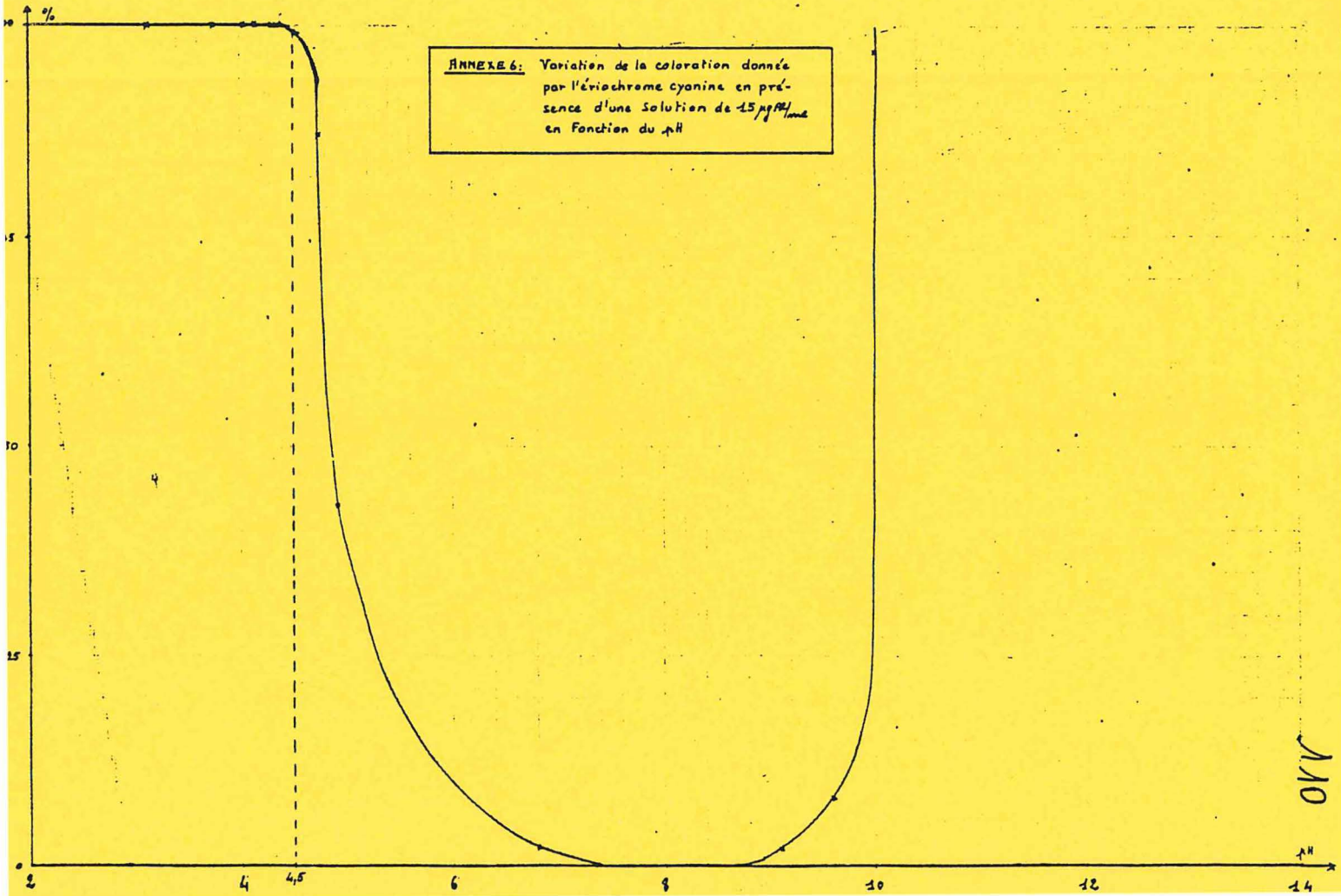
Volance Globale des formes Aluminiumiques en Solution en Fonction  
du pH: ANNEXE 5

----- Mesurée

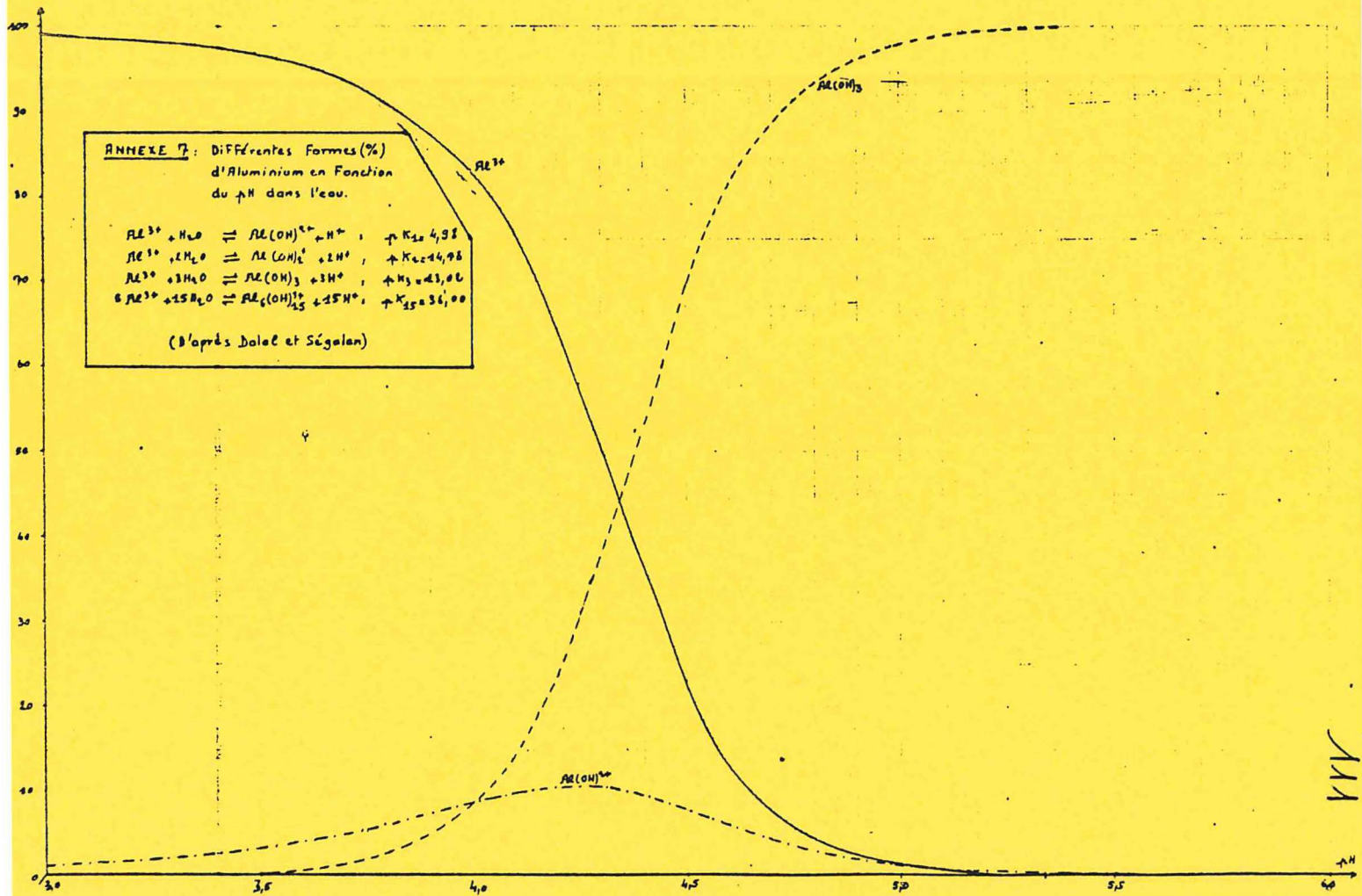
———— Calculée (DALAL)



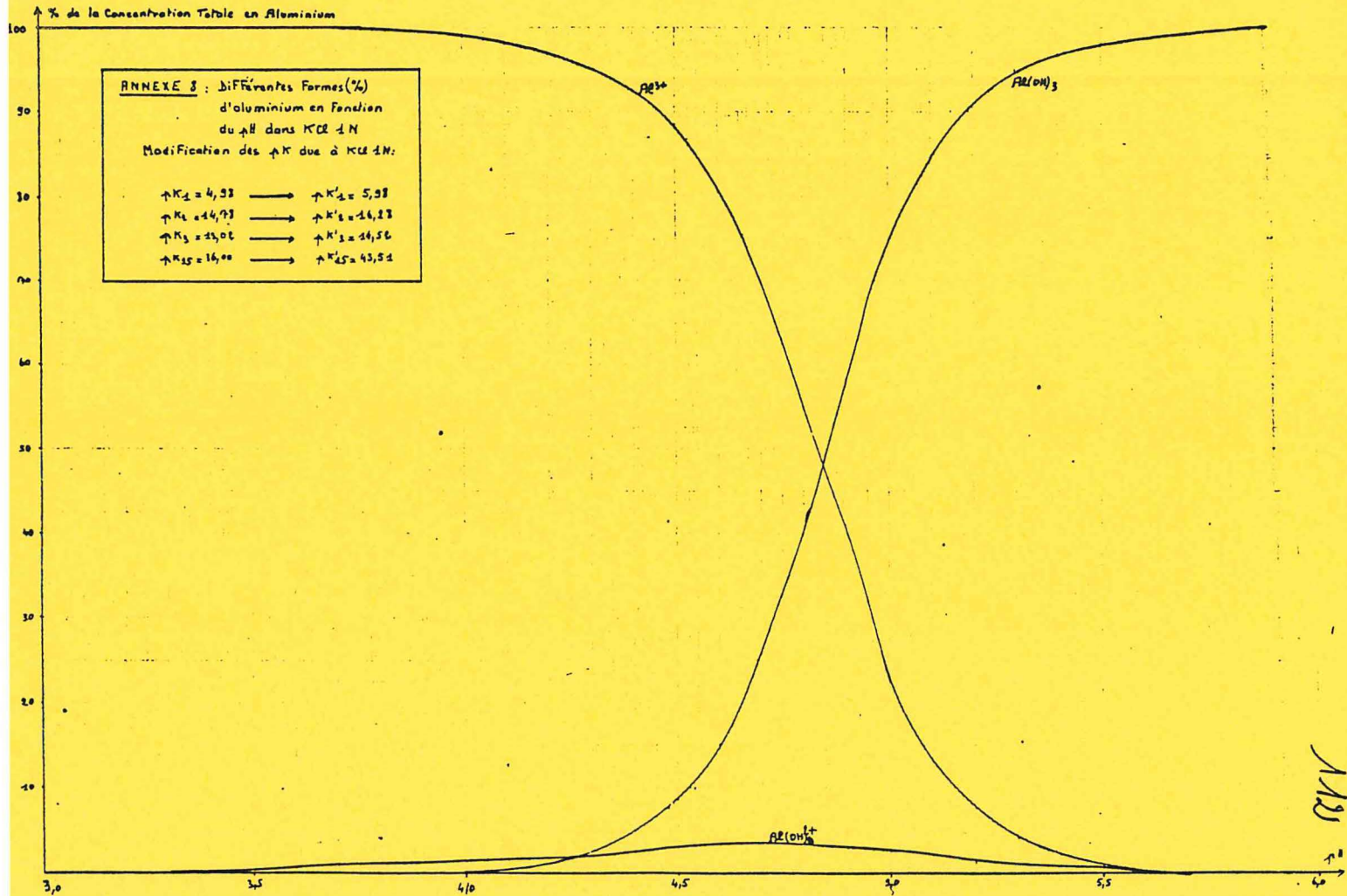
ANNEXE 6: Variation de la coloration donnée par l'ériochrome cyanine en présence d'une solution de 15  $\mu\text{g}/\text{ml}$  en fonction du pH



110  
pH



111



118



ELEMENTS DE REFLEXION SUR LES ECHANGES D'IONS

DANS LE SOL

Le lessivage des cations dans le sol peut-être modélisé en laboratoire par des percolations sur colonnes de terre (8).

L'écoulement de la solution dans le sol et les phénomènes d'échange des cations entre la phase liquide et le sol sont les principaux facteurs qui caractérisent le lessivage.

La présente note expose dans la première partie quelques méthodes d'étude de l'écoulement d'une solution dans le sol. Celle-ci nécessite la connaissance d'isothermes d'échange qui seront examinés plus en détail dans la seconde partie.

## 1 - ECOULEMENT D'UNE SOLUTION DANS LE SOL

### 1 - 1 - Théorie

L'écoulement d'une solution dans la colonne de terre est régit par la loi de conservation de masse. En tenant compte des phénomènes de dispersion, elle s'exprime sous la forme suivante (6,7) :

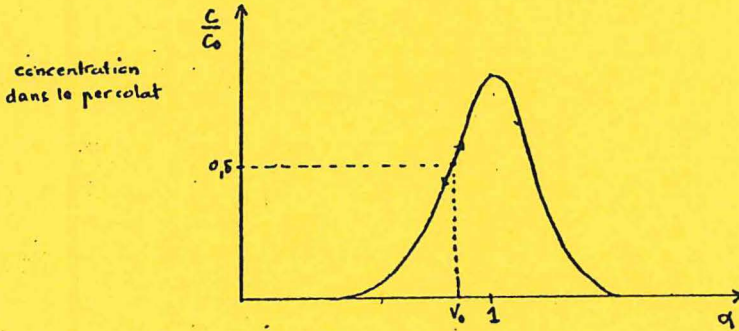
$$D \frac{d^2 X}{dz^2} - \bar{v} \frac{dX}{dz} = \frac{dX}{dt} + \frac{\rho}{\alpha} \times \frac{Q}{C_0} \times \frac{\partial Y}{\partial t} \quad (1)$$

avec les symboles suivants :

- D : coefficient de dispersion (cm<sup>2</sup>/sec)
  - C<sub>0</sub> : concentration initiale du cation dans la solution de percolation (meq/cm<sup>3</sup>)
  - X : concentration du cation dans la solution du sol (meq/ml)
  - z : hauteur de la colonne (cm)
  - V : coefficient exprimant la vitesse interstitielle de la solution (cm/sec)
  - t : temps(sec)
  - ρ : densité apparente du sol (gm/cm<sup>3</sup>)
  - α : volume total des pores (en % du volume du sol)
  - Q : quantité maximale de cation que le sol peut retenir (meq/g). Représente pratiquement la CEC.
  - Y : concentration relative de l'ion sur le sol (meq/g)
- X et Y sont liés par l'isotherme d'échange du cation étudié et du ou des cations fixés sur le sol.

Q, ρ, α peuvent être mesurés facilement.

$\alpha$  est le volume (en pourcentage du volume de sol) que la solution peut occuper. Pour une colonne de sol suffisamment homogène, la percolation d'une solution contenant un ion ne se fixant pas ( $\text{Cl}^-$  par exemple, tant qu'on maintient une humidité suffisante) laissera apparaître un pic d'élution centré sur  $\alpha = 1$



Si le pic est décalé vers la gauche, on peut soupçonner l'existence de canaux d'écoulement. Si on utilise un ion susceptible de se fixer sur le sol, le pic sera évidemment décalé vers la droite (11).

La constante de dispersion  $D$  peut-être connue à partir de la courbe d'élution de  $\text{Cl}^-$  par la relation :

$$\frac{D}{V} = \frac{L}{4\pi} \times V_0^2 \times S_0^2 \quad (2)$$

où  $L$  est la longueur de la colonne (cm)

$V$  la vitesse d'élution (cm/sec)

$V_0$  le volume d'effluent obtenu quand la concentration est la moitié de la concentration initiale ( $C/C_0 = 0,5$ ) en ml

So la pente de la courbe au point  $(0,5 ; V_0)$  en  $\text{ml}^{-1}$

On voit que la résolution de (1) nécessite :

- la mesure  $D, \rho, \alpha$
- la connaissance de la liaison entre  $Y$  et  $X$

Il sera donc nécessaire de compléter la percolation sur colonne par le tracé de l'isotherme d'échange et par la percolation d'un ion tel que  $Cl^-$  qui permettra la mesure de D et V.

### 1 - 2 - Modèle de Walter

Dans le modèle (12) on néglige les phénomènes de dispersion de la solution ( $D = 0$ ) et on se contente de la connaissance de la constante d'équilibre K de la réaction d'échange au lieu d'utiliser l'isotherme. C'est un modèle simplifié qui s'apparente aux modèles utilisés en chromatographie sur colonne.

Moyennant ces simplifications et compte tenu des conditions limites à respecter au début et à la fin de la colonne, l'équation (1) se résout mathématiquement. On a :

$$a) \text{ quand } \varrho < \frac{K Co V}{P} \quad q = P$$

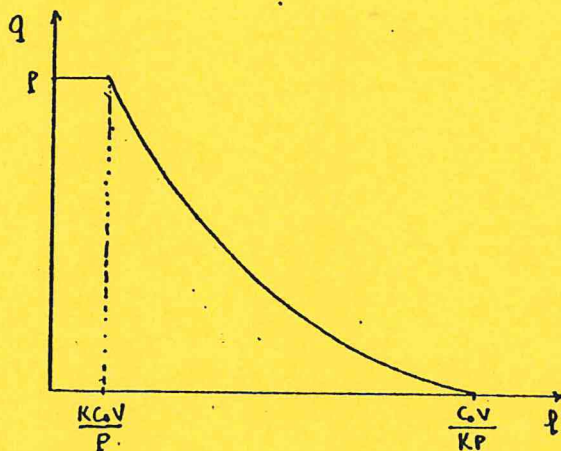
$$b) \text{ quand } \frac{K Co V}{P} < \varrho < \frac{Co V}{KP} \quad q = \frac{1}{1-K} \left[ \left( \frac{K P Co V}{\varrho} \right)^{\frac{1}{2}} - K P \right]$$

$$c) \text{ quand } \varrho > \frac{Co V}{K P} \quad q = 0$$

avec P : CEC par unité de longueur (meq/cm)  
 q : quantité d'ion fixé par cm (meq/cm)  
 Co : concentration initiale de l'ion (en meq/ml)  
 $\varrho$  : longueur de la colonne (c'est ici la variable profondeur)

Les conditions a, b, c, viennent du fait qu'au cours de la résolution de (1) il apparait des arguments qui ne peuvent être que positifs.

Pour  $K < 1$ , la courbe a donc l'allure suivante :



Des modèles plus élaborés diffèrent de cette courbe au départ ( $l < \frac{K Co V}{P}$ ) et à la fin ( $l > \frac{Co V}{K P}$ )

Cependant ce modèle a été appliqué avec succès par Pleysier et Juo (10) dans le cas de l'échange Al - Ca. Si on calcule ces valeurs limites avec les données qu'ils indiquent on trouve :

$$\frac{K Co V}{P} = 0,2 \text{ cm} \quad \text{et} \quad \frac{Co V}{K P} = 4 \text{ m.}$$

Le modèle est donc pratiquement applicable. Il faut cependant connaître K.

### 1 - 3 - Modèle de S.H. Lai et Jurinak (6,7)

L'isotherme est représenté par la fonction  $Y = f(x)$ ,  $x$  étant une fonction de la profondeur  $z$  et du temps  $t$ .

$$\text{On a } \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{dy}{dx} \times \frac{\partial x}{\partial t} = f' \times \frac{\partial x}{\partial t}$$

En reportant cette valeur dans (1) on arrive à la forme :

$$D(x) \times \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} - v(x) \frac{\partial x}{\partial z} = \frac{\partial x}{\partial t} \quad (3)$$

$$\text{avec } D(x) = \frac{D}{1 + \frac{\rho Q}{\alpha C_0} f'(x)} \quad \text{et } \dot{V}(x) = \frac{D}{1 + \frac{\rho Q}{\alpha C_0} f'(x)}$$

$D(x)$  est un coefficient de dispersion qui varie avec la profondeur.  
 $\dot{V}(x)$  est un coefficient de vitesse d'écoulement qui varie également avec la profondeur.

$L$  étant la longueur de la colonne, on devra avoir les conditions limites :

- $X(z, 0) = 0$
- $X(0, t) = 1$
- $\frac{\partial X}{\partial z}(L, t) = 0$

- signifie qu'au temps 0, la solution n'a pas encore pénétrée le sol
- signifie qu'à la surface, la concentration est la concentration initiale
- exprime qu'en sortie de colonne la concentration ne varie plus avec la profondeur

L'équation (3) est de la forme générale :

$A U''z + B u'z + C u't = 0$  où  $U, A, B, C$  sont des fonctions de  $z$  et  $t$ ,  $U''z$  et  $u'z$  sont les dérivées partielles première et seconde de  $U$  par rapport à  $z$  et  $u't$  la dérivée partielle de  $u$  par rapport à  $t$ .

C'est une équation linéaire aux dérivées partielles que l'on sait calculer point par point par la méthode des différences (2).

On remplace les dérivées par les expressions suivantes :

$$\frac{\partial^2 X}{\partial z^2} = \frac{X_{i+1,j} - 2X_{i,j} + X_{i-1,j}}{\Delta z^2}$$

$$\frac{\partial X}{\partial z} = \frac{X_{i+1,j} - X_{i-1,j}}{2 \Delta z}$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{X_{i,j+1} - X_{i,j}}{\Delta t}$$

Dans  $X_{i,j}$   $i$  indique la profondeur,  $j$  indique le temps

On prend enfin  $D(x) \approx D(X_{i,j})$   
 $V(x) \approx V(X_{i,j})$

En reportant ces valeurs dans (3), on obtient :

$$X_{i,j+1} = \Delta t \left( \frac{D(X_{i,j})}{\Delta z^2} - \frac{V(X_{i,j})}{2\Delta z} \right) X_{i+1,j} - \left( \frac{2D(X_{i,j})}{\Delta z^2} - \frac{1}{\Delta t} \right) X_{i,j} + \left( \frac{D(X_{i,j})}{\Delta z^2} + \frac{V(X_{i,j})}{2\Delta z} \right) X_{i-1,j}$$

(4)

Les conditions limites donnent :

$$X_{i,0} = 0$$

$$X_{0,j} = 1$$

$$X_{n+1,j} = X_{n-1,j} \quad \text{avec } i = 1, 2, \dots, N$$

On calculera les  $X_{i,1}$ ,  $i$  allant de 1 à  $N$ , puis on en tire les  $X_{i,2}$  et ainsi de suite. Les coefficients  $D$  et  $V$  se calculent si on connaît l'isotherme  $Y = f(x)$ . Enfin on calculera  $Y$  ayant déjà calculé  $X$ .

Ce modèle a été utilisé par Wann et Uehara (13). Il rend bien compte d'une augmentation de la capacité d'échange de sols incubés avec du phosphate : cette observation est en accord avec la diminution du ZPC constatée simultanément. Dans ces expériences les auteurs ont utilisés du potassium et montrent donc que l'on peut réduire les pertes par lessivage en accroissant la CEC du sol (en accroissant les charges variables négatives par diminution du ZPC).

## 2 - L'ISOTHERME D'ECHANGE

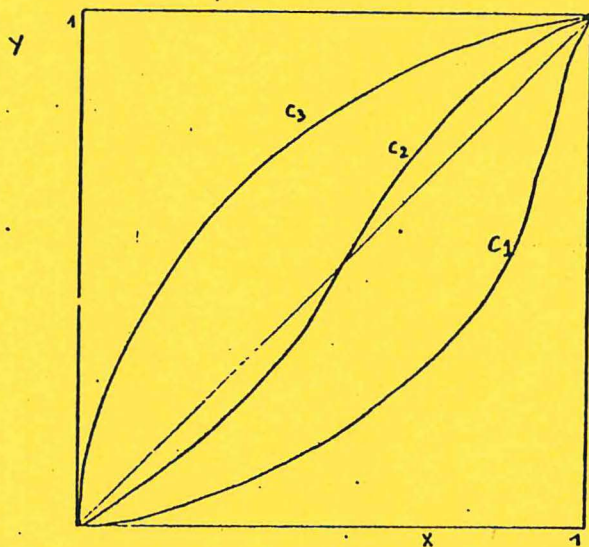
### 2 - 1 - Généralités

Tous les modèles décrits utilisent l'isotherme d'échange du cation étudié et du et des cations déjà fixés sur le sol. Il est différent des isothermes de fixation que l'on utilise dans le cas du phosphore par exemple.

Il sera nécessaire de faire une hypothèse sur l'ion échangé. Selon la nature des sols on suppose que l'échange a lieu principalement avec  $\text{Ca}^{++}$  ou  $\text{Al}^{+++}$  dans les sols très acides. De nombreux auteurs commencent par saturer le sol avec un cation bien choisi.

Il est commode d'utiliser des coordonnées normalisées : X représente la fraction ionique du cation en solution. Ainsi X varie de 0 à 1. Y représente le taux de saturation du cation sur le sol. Il varie également de 0 à 1.

Les équilibres possibles entre les deux phases sont définis par la connaissance des trois variables X, Y et C, dans le cas d'un échange bicationique. C est la concentration totale des deux cations. Dans les coordonnées choisies les équilibres sont représentés par les points d'une surface. En fixant C, on se ramène à une courbe dans le plan Y, X. On obtient une courbe pour chaque valeur de C (1).



Exemple de réseau d'isotherme  $C_1 = N_1$  ,  $C_2 = N/10$  ,  $C_3 = N/100$

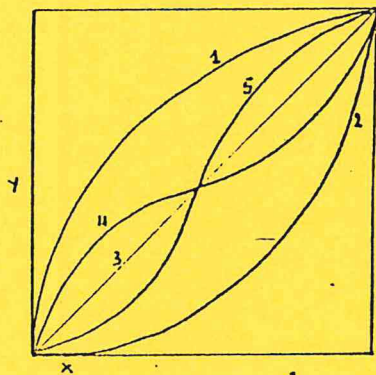


## 2' - 2 - Equation de l'isotherme.

La fonction  $Y = \frac{X}{X + (1-x)/\alpha_B^n(x)}$  représente très bien

les courbes précédentes.  $\alpha_B^A$  est le coefficient de partage des ions A et B entre les deux phases. Dans le cas d'un échange entre cations monovalents,  $\alpha_B^A = \frac{Y_a X_b}{Y_b X_a}$ .

On peut regrouper les isothermes en 5 groupes : (7)



1:  $\alpha > 1$

2:  $\alpha < 1$

3:  $\alpha = 1$

4 et 5 :  $\alpha$  est variable et dépend de X :

$$\alpha_B^A = \frac{1}{\exp[\text{Log } K + c(1 - 2x)]}$$

où K est la constante d'équilibre

et C une constante.

Dans les cas 1, 2, 3, on a donc  $\alpha = 1/K$  et  $Y = \frac{X}{X + (1-x)K}$

En pratique on calculera K et C par ajustement mathématique après avoir tracé la courbe. Le modèle de Walter utilise K, le modèle de Lai-Jurinak utilise K et C.

## 2 - 3 - Exploitation graphique des isothermes.

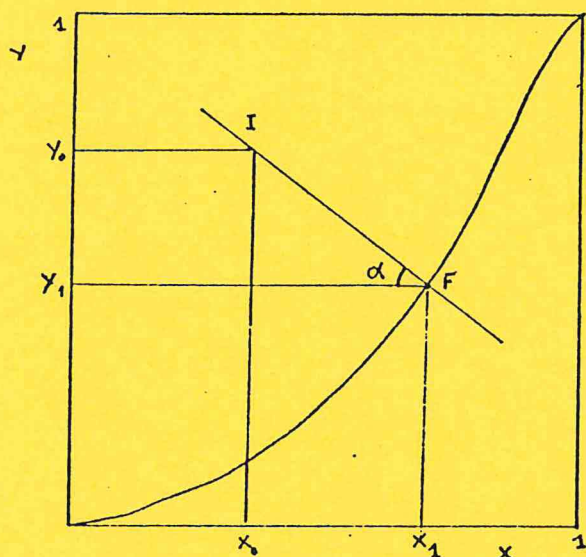
André (1) a montré que l'on peut tirer un certain nombre de renseignements du seul tracé et prévoir les variations de X et Y dans un grand nombre de cas : mélange du sol et d'une solution, extractions successives, entre autres.

En effet on peut montrer que connaissant l'isotherme et l'état initial d'un système sol-solution défini par la masse de sol (M), la CEC, le taux de saturation pour le cation considéré, le volume de solution de concentration cationique totale C, on peut connaître son état final.

Le point initial quelconque est I, des coordonnées  $X_0, Y_0$  ( $X_0$  est la fraction ionique de l'ion dans la solution ajoutée,  $Y_0$  le taux de saturation de ce cation dans le sol avant l'ajout). Le point final F est à l'intersection de l'isotherme et de la droite passant

par I et de pente  $\text{tg } \alpha = - \frac{V.C}{M \times \text{CEC}}$ .

Les coordonnées de F sont  $X_1, Y_1$  :  $X_1$  est la nouvelle fraction ionique du cation en solution,  $Y_1$  le nouveau taux de saturation une fois l'équilibre atteint.



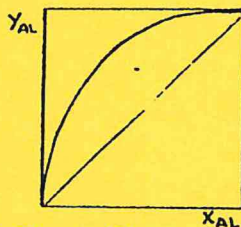
En découpant une colonne de sol en N tranches et en appliquant ce raisonnement à chacune d'elle en admettant que la solution ajoutée est celle obtenue à l'équilibre par la tranche précédente on peut simuler la percolation sur la colonne.

Bien que négligeant des phénomènes de diffusion ou dispersion, ce modèle a donné de bons résultats dans le cas d'échange K-Ca (1). Il peut-être également employer dans le cas de la désorption d'un ion par lessivage.

## 2 - 4 - Aspect thermodynamique

On ne peut pas tirer de conclusions définitives de la forme des isothermes. De nombreux auteurs (3, 4, 9) ont constaté une apparente contradiction entre la sélectivité indiquée par l'isotherme et par la thermodynamique.

L'isotherme ci-contre semble indiquer que le sol présente une préférence pour Al vis à vis de K (obtenu sur un ultisol) alors que l'expérience indique le contraire. Le traitement thermodynamique du phénomène d'échange permet de mieux apprécier le comportement de l'échangeur, le sol.



### 2 - 4 - 1 - Théorie de Gaines et Thomas (5)

On se place en coordonnées normalisées, comme précédemment. La seule hypothèse faite suppose la CEC constante au cours de l'échange, ce qui n'est pas toujours exact mais cette approximation n'entraîne pas d'erreurs importantes par la suite.

Soit la réaction d'échange  $b A^a + a B^b Z \rightleftharpoons b A^a Z + a B^b$   
où A et B sont les deux cations qui s'échangent, de valence a et b ; Z représente le sol

L'activité des ions en solution et sur le sol n'est pas égale à 1. En désignant par  $\gamma_A^a, \gamma_B^b$  l'activités des ions A et B en solution, par  $N_A^a$  et  $N_B^b$  leur fraction ionique en solution, par  $f_A^a$  et  $f_B^b$  l'activité des ions A et B dans la phase absorbée et par  $M_A^a$  et  $M_B^b$  leur fraction ionique dans cette phase, la constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{N_A^b \times M_B^a \times \gamma_A^a \times f_A^b}{N_B^a \times M_A^b \times \gamma_B^b \times f_B^a}$$

Toutes ces quantités, à l'exception de  $f_A$  et  $f_B$  sont mesurables ou calculables facilement à partir des concentrations.

Le coefficient de sélectivité  $K_c = \frac{N_A^b \times M_b^a \times \gamma_B^a}{N_B^a \times M_A^b \times \gamma_A^b}$  est donc connu, et l'on a  $K = K_c \times \frac{f_A^b}{f_B^a}$ .

On note que  $K_c$  n'est pas constant au cours de l'échange et est une fonction de  $N_A$ .

L'étude de Gaines et Thomas aboutit aux résultats suivants :

$$\text{Log } K = b-a + \int_0^1 \text{Log } K_c \times d N_A$$

On en tire  $\Delta G_0$ , la variation d'énergie libre standard du système par la relation  $\Delta G_0 = - RT \text{Log } K$

Rappelons que si  $\Delta G_0 < 0$ , la réaction écrite plus haut est thermodynamiquement possible dans le sens (1). Dans ce cas l'échangeur Z montre une préférence pour l'ion A.

On trouve d'autre part :

$$\text{Log } f_A^b = NB (b-a) - Nb \times \text{Log } K_c + \int_{N_A}^1 \text{Log } K_c \times d N_A$$

$$\text{Log } f_B^a = -NA (b-a) + NA \times \text{Log } K_c - \int_0^{N_A} \text{Log } K_c \times d N_A$$

Après avoir tracé l'isotherme, on trace facilement la courbe  $\text{Log } K_c = U(N_A)$ . On calculera les parties intégrales des formules précédentes par une méthode graphique.

Il est clair que  $f_B$  et  $f_A$  sont fonctions de  $N_A$  (ou  $NB$  puisque  $N_A + NB = 1$ )

## 2 - 4 - 2 - Manipulations à réaliser

Soit à réaliser l'isotherme d'échange entre deux ions A et B, pour une concentration totale C.

a) On sature le sol par le cation B, en lavant le sol avec une solution de chlorure de B.

b) On prépare une série de solutions de A et B en concentration variables mais la somme reste constante et égale à C.

c) On agite le sol avec chacune de ces solutions jusqu'à l'équilibre.

d) On analyse le surnageant pour déterminer NA et NB. Bien sûr  $NA + NB = 1$

e) On détermine MA et MB soit par différence, ou mieux en extrayant les bases échangeables.

L'isotherme est la courbe  $MA = f(NA)$

Ensuite il faut calculer Kc par la relation déjà citée. Pour cela on calcule  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$  par la relation classique :

$$\log_{10} \gamma_i = \frac{-a \sum_j Z_j^2 \sqrt{I}}{1 + b r_i \sqrt{I}}$$

où I : est la force ionique du surnageant ( $I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$ )

$Z_i$  : la charge de l'ion

$r_i$  : son rayon

$C_i$  : concentration de l'ion

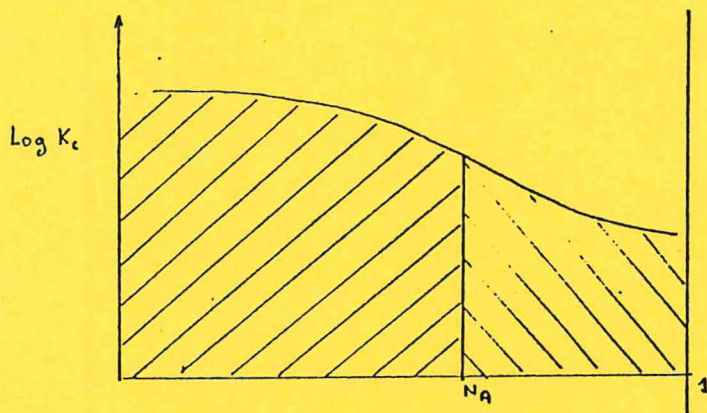
a est une constante qui dépend de la température. Pour l'eau à 20° C  $a = 0,505$

b est une constante qui dépend de I (En C.g.S.  $b = 3,27 \times 10^3$ )

Dès que  $I \leq 0,02$ , on peut prendre plus simplement

$$\log_{10} \gamma_i = -a \sum_j Z_j^2 \sqrt{I}$$

On trace  $K_c$  en fonction de  $N_A$  ( ou mieux  $\text{Log } K_c$  ) :



On calcule alors  $\text{Log } f_A$  et  $\text{Log } f_B$  par les formules données par Gaines et Thomas, en déterminant les quantités  $\int_{N_A}^1 \text{Log } K_c \, dN_A$  et  $\int_0^{N_A} \text{Log } K_c \, dN_A$  graphiquement à l'aide du tracé précédent (surfaces hachurées).

2 - 4 - 3 - Interprétation des coefficients et constantes (3,4,9)

2 - 4 - 3 - 1 - Energie libre

Une variation d'énergie libre négative  $\Delta G < 0$  indique que la réaction est possible. Ainsi dans une réaction d'échange formulée ainsi

$\text{Ca} - \text{sol} + 2 \text{K}^{\oplus} \rightleftharpoons 2 \text{K} - \text{sol} + \text{Ca}^{++}$ , on trouve  $\Delta G < 0$  ce qui traduit que la réaction a lieu dans le sens ① et que K est absorbé préférentiellement à Ca. En d'autres termes K est liée à l'échangeur avec une force plus grande que Ca.

2 - 4 - 3 - 2 - Coefficient d'activité  $K_c$

C'est grâce à  $K_c$  que l'on peut établir une échelle de sélectivité. Il est indispensable aux calculs des autres paramètres du système.

Kc varie au cours de l'échange, mais l'ordre de sélectivité reste le même.

### 2 - 4 - 3 - 3 - Coefficients d'activité fA et fB

Les coefficients d'activité des ions dans la phase absorbée sont quelquefois appelés "coefficients d'activité de surface".

D'après Deist et Talibudeen, les ions absorbés sont distribués dans les couches de Stern (couche compacte) et de Gouy-Chapman (couche diffuse).

Dans la couche compacte les ions sont plus fortement fixés sur la surface que dans la couche diffuse et possèdent une liberté de mouvement plus faible et donc leur coefficient d'activité est également plus faible.

La distribution des ions entre les deux couches dépend de leur taille (sous forme hydratée), leur valence et leur concentration. C'est à partir de ces deux remarques que l'on peut interpréter les variations de fA et fB au cours de l'échange.

Ainsi, dans le cas d'un échange K - Ca, fca diminue quand le taux de saturation en K augmente ; quand K remplace Ca dans la couche diffuse où sont les ions échangeables - la proportion d'ions Ca dans la couche compacte augmente et donc fca diminue.

Dans un sol contenant des argiles 2 : 1, les variations de fca peuvent provenir d'une modification de l'espace interfeuillet au cours de l'échange. Quand K remplace Ca, cet espace diminue en raison des tailles respectives de ces ions hydratés et l'activité des ions Ca restants diminue.

Dans le cas d'un échange K-Na pour le même type de sol, la variation de fk dépend de deux facteurs intervenant en opposition.

Quand la saturation en Na augmente :

- l'espace interfeuillet augmente car Na hydraté est plus gros que K et donc fk tend à augmenter

- les ions K pénètrent mieux dans la couche compacte, en raison de leur taille plus faible, et donc fk tend à diminuer.

La résultante dépendra de l'importance relative de ces deux facteurs.

Il faut tenir compte également des modifications des propriétés de surface qui peuvent intervenir au cours des échanges (9). Dans les sols tropicaux, il est nécessaire de connaître notamment les variations du pH qui peuvent modifier la CEC et provoquer une hydrolyse de l'aluminium. L'interprétation d'échange Ca-Al en particulier reste délicate (cas du chaulage).

- 1 - ANDRE J.P. 1970. Isothermes d'échange ionique sur les sols et réseaux de concentration. Ann. agron. 21 (6), 703-724
- 2 - CHARET G Cours d'analyse numérique (Chapitre 10 : Equations aux dérivées partielles). Sedes-Informatique, 1975
- 3 - DEIST J., TALIBUDEEN O. 1967. Ion exchange in soils from the ion pairs  
K-Ca, K-Rb, K-Na J. Soil Sci 18, 125-137
- 4 - DEIST J., TALIBUDEEN O. 1967. Thermodynamics of K-Ca ion exchange in soils. J. Soil Sci. 18, 138-148
- 5 - 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
- 6 - SUNG-HO LAI, JURINAK J.J. 1971. Numerical approximation of cation exchange in miscible displacement through soil Columns  
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35, 894-899
- 7 - SUNG-HO LAI, JURINAK J.J. 1972. Cation adsorption in one-dimensional flow through Soils : A numerical solution  
Water Resour. Res. 8, 99-107
- 8 - OLIVIN J., OCHS R. 1974. Le lessivage du potassium et du magnésium en colonnes de terre.  
Oléagineux, 4, 175-182
- 9 - 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
- 10 - PLEYSIER J.L., JUO A.S.R. 1981. Leaching of fertilizer ions in a Ultisol from the high rainfall tropics : Leaching through undisturbed Soil Columns  
Soil Sci. Soc. Am. J. 45, 754-760
- 11 - TYLER D.D, THOMAS G.W. 1981. Chloride movement in undisturbed soil columns  
Soil Sci. Soc. Am. J. 45, 459-461
- 12 - WALTER J.E. 1945. Multiple adsorption from solutions  
J. Chem. Phys. 13(6), 229-234
- 13 - WANN S.S., VEHARA G. 1978. Surface charge manipulation in constant surface Potential Soil Colloids : II Effect on solute transport.  
Soil Sci. Soc. Am J. 42, 886-888.



# PRIMATURE

LES PROPRIETES ELECTRO-CHEMIQUES DES COLLOIDES  
DU SOL ET LEURS CONSEQUENCES AGRONOMIQUES

COLLEGE D'AGRICULTURE TROPICALE  
UNIVERSITE D'HAWAII

Mai 1975

O. PIERI

Ingénieur de Recherches IRAT,  
détaché à l'ISRA.

CNRA de BAMBEY

S O M M A I R E

I - La notion de capacité d'échange ionique des sols

II - Origine de la charge électrique des colloïdes des sols

- 2.1- Nature des constituants minéraux des argiles des sols
- 2.2- Origine de la charge électrique des colloïdes du sol
  - 2.2.1. Cas des constituants à densité de charge nette de surface constante
  - 2.2.2. Cas des constituants à densité de charge nette de surface variable.

III- Distribution des charges dans l'interface colloïde/solution du sol (théorie de la double couche)

- 3.1- Description du modèle de la "double couche électrochimique" selon GOUY-CHAPMAN
- 3.2- Les phénomènes d'adsorption à la surface des colloïdes et la modification de Stern
- 3.3- Distribution de charges et de potentiel dans l'interface colloïde/solution (modèle G.C.S.)
  - 3.3.1. Couche diffuse
  - 3.3.2. Couche compacte
  - 3.3.3. Surface du colloïde

IV - Application de l'équation de GOUY-CHAPMAN au cas des colloïdes du sol

- 4.1- L'équation de GOUY-CHAPMAN
- 4.2- Application au cas des argiles à densité de charge nette constante
- 4.3- Application au cas des "argiles" à charge variable (colloïde à potentiel de surface constant)
- 4.4- Effet des phénomènes d'adsorption sur le ZPC et le IEP
- 4.5- Méthodes analytiques pour la détermination du ZPC et l'établissement des courbes  $\sigma_0/pH$

V - Implications de la théorie dans le comportement et la conduite des sols tropicaux.

- 5.1- La capacité d'échange cationique des sols <sup>riches</sup> en colloïdes à charge variable
- 5.2- Acidité des sols et chaulage
- 5.3- Phosphate, silicate, adsorption d'anions et capacité d'échange
- 5.4- La réduction des pertes minérales par lixiviation
- 5.5- Agrégation, structure des sols et stabilité des colloïdes

VI - CONCLUSION

I - LA NOTION DE CAPACITE D'ECHANGE IONIQUE DES SOLS

Le comportement physico-chimique d'un sol est une fonction complexe de sa composition minéralogique, de sa texture (et sa structure). Sous un climat donné cet ensemble de caractères propres à un sol donné, sera à l'origine des propriétés rhéologiques de ce sol et orientera de façon spécifique les phénomènes de transport (eau, solution, gaz, chaleur) dont il est le siège. De même la chimie de ce sol et notamment les processus d'échange ionique qui s'y produisent et permettent la croissance des plantes, sont étroitement dépendants de ces mêmes caractères.

Depuis que le pouvoir de <sup>réaction</sup> réduction et d'échange ionique du sol a été découvert en 1850 par W A Y , de très nombreux chercheurs ont oeuvré pour en mieux comprendre le processus. Ces travaux ont principalement porté sur les sols tempérés, dans la partie du monde où la science agronomique est de plus ancienne tradition. Certains concepts ont été définis et sont d'un emploi courant et généralisé, tel que celui de la capacité d'échange cationique CEC d'un sol et son taux de saturation en bases. On peut dire que les pratiques agronomiques actuelles portant sur l'utilisation des engrais (quantité), sur l'amélioration de leur efficacité par une disponibilité en éléments minéraux adaptée à la demande des plantes (débit), ainsi que sur la réduction des pertes par lessivage, reposent très largement sur cet ensemble de caractéristiques physico-chimiques dont on sait mesurer les valeurs expérimentales par des techniques analytiques bien connues. Le domaine des échanges ioniques sol/solution a été aussi largement étudié et un ensemble de lois d'échange ionique applicables aux sols a été proposé par différents chercheurs (voir DOIAT, 1967).

La notion de capacité d'échange, ou autrement dit la mesure de son pouvoir de rétention en ions (en cations, on parlera alors de CEC, et en anions, on parle alors de capacité d'échange anionique), est d'une importance capitale en raison des implications qu'elle comporte pour l'utilisation agronomique des sols.

Ce paramètre généralement évalué en milliéquivalents par gramme ou milliéquivalents par 100g de sol sec, doit être considéré comme le résultat du produit de deux facteurs:

- un facteur quantitatif ou "facteur de surface" qui mesure l'extension de la surface d'échange ionique d'un sol, généralement exprimée en cm<sup>2</sup> par gramme de sol, et qui est en relation directe avec la teneur en éléments colloïdaux de ce sol, autrement dit, sa texture;

- un facteur qualitatif ou d'"activité" en relation avec la nature et les propriétés électrochimiques des colloïdes étudiés, généralement exprimés par la mesure du nombre de site d'échange ionique par unité de surface ou encore par la densité de charge par unité de surface, ce qui s'écrit :

$$(\text{Capacité d'échange}) \text{ m\textsuperscript{e}/g} = (\text{Surface spécifique}) \text{ cm}^2/\text{g} \times (\text{Densité de charge}) \text{ m\textsuperscript{e}/cm}^2 (1)$$

Par extension on peut parler de la "capacité" d'un sol: un sol sableux sera jugé "sans capacité" en raison de son faible facteur "surface", alors qu'un sol argileux aura une bonne ou médiocre capacité selon l'importance de son facteur "d'activité", en relation étroite avec la nature minéralogique de cette fraction argileuse (Montmorillonite, ou produits amorphes ou kaolinite, dominants dans la fraction argileuse, etc...)/

A l'heure actuelle les recherches dans ce domaine sont essentiellement orientées vers l'étude des propriétés électrochimiques des constituants des sols, dont l'importance est apparue fondamentale aussi bien pour les questions de stabilité de la structure, des liaisons entre colloïdes minéraux et organiques que pour mieux comprendre les phénomènes d'échange ioniques sol/solution.

Dans ces études la connaissance de la nature minéralogique des constituants colloïdaux du sol, c'est-à-dire de sa fraction argileuse est essentielle. Il faut souligner ici à nouveau que, pour les raisons citées plus haut, les argiles à feuillets ont de loin été les plus étudiées: cette tendance a d'ailleurs été largement facilitée grâce aux découvertes de LINUS PAULING qui a ouvert la voie aux études des édifices cristallins, notamment des phyllosilicates, par diffraction des rayons X (XRAY).

Cependant ce type d'argile ne constitue très généralement qu'une faible proportion de l'ensemble des constituants colloïdaux des sols tropicaux (exondés).

Cette note veut faire le point des implications de la nature différente des colloïdes minéraux sur les caractéristiques physico-chimiques des sols tropicaux comparés à celle des sols tempérés: malgré son évidente importance, le comportement électro-chimique de la fraction colloïdale organique des sols ne sera envisagé que succinctement et uniquement par comparaison avec celui de la fraction minérale.

Il est d'ailleurs intéressant de signaler que cette approche (chimie colloïdale) avait déjà été développée par certains précurseurs tel MATTSON (1929-1931) dont les travaux sont malheureusement tombés temporairement dans l'oubli par suite des découvertes faites sur les argiles cristallines.

## II - ORIGINE DE LA CHARGE ELECTRIQUE DES COLLOIDES DU SOL

### 2.1- Nature des constituants minéraux des argiles (fraction $< 2\mu$ )

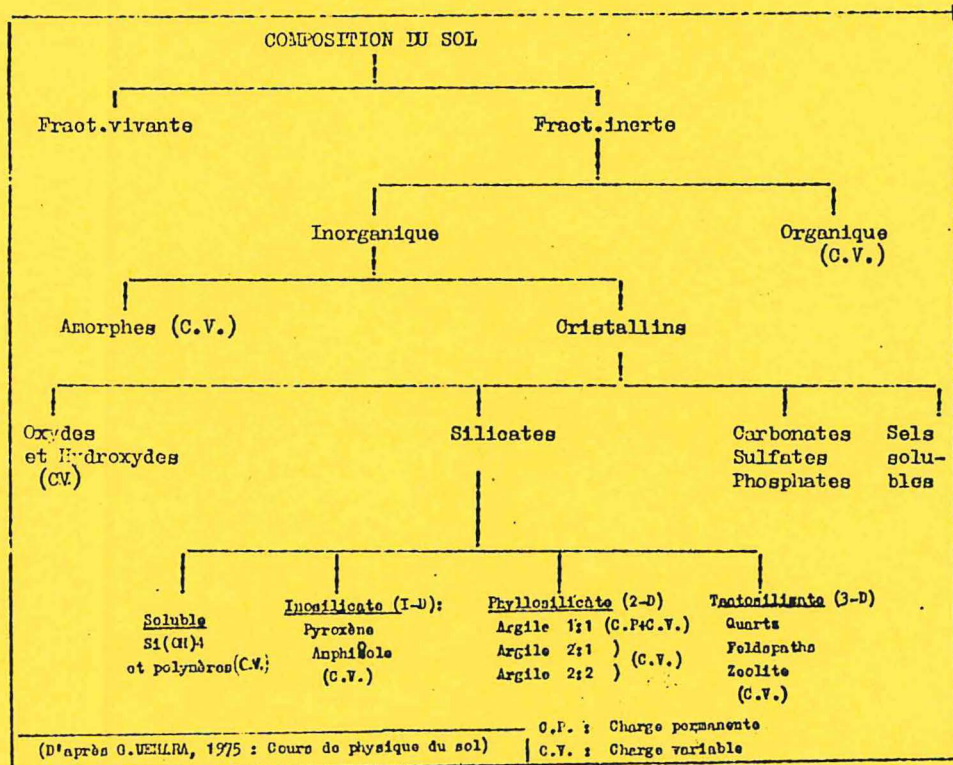


Fig. 1 - Composition du sol et type de charge électrochimique

Les constituants de la fraction inerte du sol tel qu'on l'a résumé dans le schéma ci-dessus peuvent être classés du point de vue de leurs caractéristiques électrochimiques dans deux grands groupes :

- les constituants à charge constante
- les constituants à charge variable.

Cette distinction ne s'applique évidemment que pour les constituants du sol qui ont une surface spécifique suffisante et portent des charges électriques, soient : les particules colloïdales de la fraction argileuse et limono-argileuse des sols.

Parmi cet ensemble de constituants seuls les phyllosilicates (ou argiles minéralogiques à feuillets) appartiennent au premier groupe, dit à charge ou "densité de charge constants" (Van OLPHEN, 1963). Tous les produits

amorphes, si fréquents dans les sols tropicaux, l'ensemble des oxydes et hydroxyde d'aluminium, fer, titane, manganèse, silice, les Inosilicates et Tectosilicates parfois présents dans la fraction colloïdale, et même certains Phyllosilicates tels les kaolinites et halloysites, enfin les allophanes, appartiennent au second groupe de colloïdes dits à "charge variable", ou à charge dépendant du pH ou encore à "potentiel de surface constant" (Van OLPHEN, 1963). Rappelons enfin que d'une façon générale les matières organiques du sol sont typiquement du type à charge variable.

2.2- Origine de la charge électrique des colloïdes du sol

2.2.1. Cas des constituants à densité de charge nette de surface constante

Les colloïdes particuliers du type de la Montmorillonite ou de la chlorite sont constitués par un empilement de feuillets eux-même formés par la répétition dans des plans successifs de tétraèdres de silice, formant la couche tétraédrique, et d'octaèdres d'alumine, formant la couche octaédrique (GRIM 1968 - CAILLERE et HENIN, 1970).

La charge de ces silicates provient essentiellement du remplacement dans ces diverses couches d'un ou plusieurs atomes par un autre élément métallique de taille voisine mais de charge différente. On dit que la charge provient de "substitution isomorphe". Ainsi le remplacement de  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  ou de  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  induit un déficit électronique équivalent à une charge unitaire qui se manifeste à la surface de cet édifice cristallin et est compensé, par exemple, par un ion  $K^+$  provenant de la solution du sol. L'adsorption de cet ion à la surface du cristal argileux est le résultat d'un équilibre entre l'agitation thermique de cet ion et la force d'attraction électrostatique ("force coulombique") créée par ce déficit de charge. Cet ion est dit "échangeable". La localisation préférentielle des substitutions isomorphiques dans la couche tétraédrique (de surface) ou dans la couche octaédrique (profonde) influencera l'énergie de liaison de ces deux ions échangeables avec les feuillets d'argile (voir notamment BLACK C.A., 1968 : 214-222), et en conséquence les possibilités d'expansion de ces argiles hydratés (expansion forte dans le cas de substitutions préférentielles dans la couche octaédrique).

Cette origine de la charge explique pourquoi celle-ci, provenant d'un défaut du cristal caractéristique d'une argile donnée, n'est pas influencée (ou peu) par l'environnement chimique dans lequel la particule colloïdale argileuse se trouve.

A surface spécifique égale seul le degré de substitution - élevé pour la Vermiculite, modéré pour les chlorites, très faible pour les kaolinites et nul pour le talc ou la pyrophyllite - détermine la densité de charge constante du minéral.

Ce type de colloïde est parfois aussi appelé, dans la littérature scientifique, "surface entièrement polarisable".

### 2.2.2. Cas des constituants à densité de charge nette de surface variable

Soulignons immédiatement que ce type de constituant, par ses caractéristiques électro-chimiques appartient au groupe des colloïdes lyophobiques" et loin d'être un cas particulier, correspond en fait au modèle classique à partir duquel la chimie colloïdale s'est constituée en tant que science à partir de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle jusqu'à nos jours.

Toutefois exceptée la brillante exception des travaux de MATTSO (Suède), ce n'est que depuis ces dernières années que les lois de chimie colloïdale énoncée par l'école Hollandaise (KRUYT VERVELY, OVERBEEK, LYKLEMA) ont commencé à être appliquées aux problèmes de la physicochimie des sols (BOIR et al) et notamment des sols tropicaux (PEECH, UEMARA). Cette tendance est accrue de nos jours par l'importance que de nombreux chercheurs s'accordent à donner aux produits amorphes et à leur relation avec les produits organiques dans l'ensemble des sols (DUCHAUFOR, MORTLAND, 1970).

Ces colloïdes lyophobiques ont un comportement typiquement amphotérique: leur charge électrique peut être soit positive, soit nulle, soit négative, dépendant des conditions du milieu.

Cette charge électrique de surface provient :

- a) - soit de l'ionisation de certains radicaux du colloïde
- b) - soit de l'adsorption d'ions à la surface (externe, ou interne dans le cas des surfaces poreuses, LYKLEMA, 1968) du colloïde, ce dernier processus étant de loin l'origine essentielle de la charge des oxydes.

a) SCHOFIELD (1949) a démontré clairement qu'au-delà de pH 6 des charges négatives supplémentaires apparaissent ("charges variables") dans les sols et que ceci provient :

- en partie des sites d'échange se manifestant aux extrémités des feuillets d'argile: pH 6 :  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (surface)

pH 6 :  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (surface) +  $\text{OH}^-$  (Solution) -----  $(\text{OH})_3\text{-Si-O}^-$  (surface)  
+ HOH (solution)

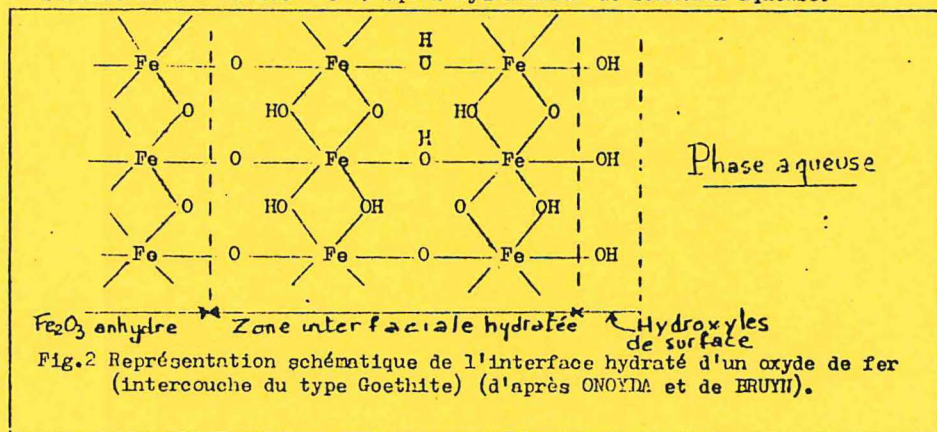
- ainsi que par la déprotonation des hydroxydes  $\text{OH}^-$  se trouvant à la surface des argiles, ou de la matière organique associée:  $\text{R-COH} + \text{OH}^-$  -----  $\text{R-COO}^- + \text{HOH}$

Ces caractéristiques de charge de la matière organique hautement dépendante du pH ont été étudiées par de nombreux chercheurs, (LUCKENHAUSEN et al, CHAMIDE et al)-D. RUSSEL (1961) signale des variations de 30 à 300 mé/100g de la CEO.

b) - Dans les essais rapportés par SCHOFIELD, celui-ci observe de façon significative que pour les valeurs de pH inférieures à 6, des charges électropositives apparaissent et que celles-ci sont très vraisemblablement en relation avec les oxydes de fer présents dans la fraction argileuse du sol étudié (voir de même in RUSSEL 1961, l'analyse du sol de Natal).

Tout le monde s'accorde actuellement pour estimer que l'acquisition de charge à la surface des sesquioxydes en solution aqueuse doit être envisagée selon un autre processus comprenant deux étapes. Premièrement l'hydratation de cette surface suivie par la dissociation de cette surface hydratée; la seconde étape doit être vue comme un phénomène d'adsorption-désorption d'ions  $H^+$  et  $OH^-$  à la surface des oxydes hydratés, dénommés ions déterminant le potentiel (I.D.P.) de cette surface.

A titre d'exemple la figure 2 décrit schématiquement l'aspect de surface de l'hématite  $Fe_2O_3$  après hydratation de solution aqueuse.

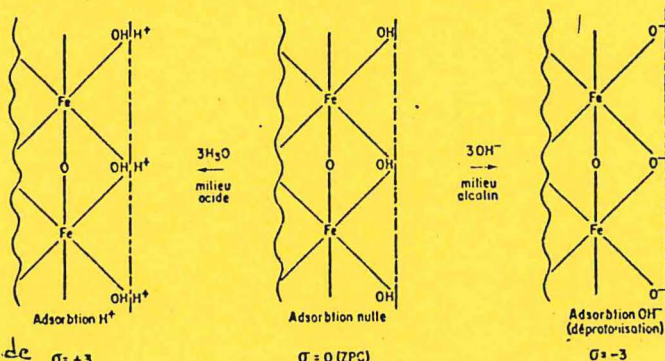


Il est intéressant de noter que dans ces conditions oxydes et hydroxydes ont une interface métal/solution qui présente exactement la même structure chimique ( $OH^-$ , ou  $H^+$  externes). Il faut souligner au passage, que ce comportement des oxydes et les phénomènes d'hydratation avec formation d'ions hydroxydes est en fait très général, valable en particulier, pour les surfaces d'aluminosilicates sans déficit de charge, comme la kaolinite, à la surface desquels existent des fonctions à caractère acide ( $Al^-$ ,  $SiOH$  et  $OH^-$ ) liés à Al (communication personnelle de B. SOUCHIER).



La phase d'acquisition de charge de la surface hydratée a été décrite pour l'hématite (PARKS et de BRUHN, 1962; ATKINSON et AL. 1967; BREUWEMA, 1973), pour les oxydes d'aluminium (YOPE et FUERSTENAU, 1974) et pour la silice (TARDOS et LYKLEMA, 1968, 1969).

Schématiquement, d'après PARKS, la charge positive nulle ou négative d'un oxyde de fer peut être représentée de la façon suivante :



Charge nette de Surface  $\sigma = +3$

Une telle surface est dite réversible et sa charge nette de surface est simplement définie par la formule :

$$\sigma_0 = F (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (2)$$

où  $F$  est la constante de FARADAY (charge électrique d'un électron gramme, soit 96 500 coulomb),  $\Gamma_{H^+}$  et  $\Gamma_{OH^-}$  étant les quantités par unité de surface (densités) des I.D.P.  $H^+$  et  $OH^-$  adsorbés sur la surface. On peut aussi dire que par rapport à la surface neutre  $\Gamma_{H^+}$  et  $\Gamma_{OH^-}$  correspondent aux excès en  $H^+$  et  $OH^-$  adsorbés.

Par définition le point de charge zéro d'une surface (ou ZPC) est donnée par  $\sigma_0 = 0$ , c'est-à-dire  $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$ . Ce ZPC est généralement exprimé par la relation :

$ZPC = \log \frac{1}{H_0}$  c'est-à-dire est égal au pH de la solution aqueuse en équilibre avec la surface étudiée, lorsque celle-ci porte une charge nette égale à zéro. Il faut noter que ceci veut dire que la surface porte alors une concentration égale en charges négatives (anions) et positives (cations) notion différente de celle revenant à dire que la charge de surface est nulle (aucune adsorption).

Une abondante littérature existe sur la mesure du ZPC de nombreux précipités inorganiques (HONIG et MUEGST, 1968), des oxydes simples et complexes des minéraux phosphatés et des sels de calcium (PARKS, 1967), et depuis quelques années pour certains sols tropicaux (VANRAIJ & PLECH, 1972; KENG & UEHARA 1973).

A titre indicatif le ZPC de la gibbsite serait atteint environ à  $pH_0 = 9,0$ , celui de l'hématite à  $pH = 8,5$ , celui de la silice en conditions naturelles à  $pH$  2 ou 3.

Autrement dit pour les conditions de  $pH$  normal dans les sols ( $pH$  compris entre 5 et 7) la Gibbsite se trouve du côté fortement acide de son ZPC, et développe en conséquence une charge nette électropositive: elle possède donc une capacité d'échange anionique. L'hématite ou la Goethite auront les mêmes propriétés alors que la silice colloïdale possèdera une charge nette très électronégative (comme les argiles phylliteuses) et donc une capacité d'échange cationique (dont l'importance doit être jugée en fonction de la surface spécifique de cette silice colloïdale et des phénomènes d'adsorption spécifique présentés plus loin).

En résumé les colloïdes du sol acquièrent une charge électrique, et donc des propriétés d'échange ionique, selon deux processus bien différents et liés directement à leur nature minéralogique :

- les argiles phylliteuses ont une charge nette électronégative, dans les conditions naturelles, provenant de substitutions isomorphiques au sein de leurs feuilletts. L'origine de leur charge est interne et celle-ci est indépendante des conditions du milieu car elle provient d'imperfections internes du réseau cristallin.
- les autres constituants de la fraction fine des sols, dont l'importance est souvent prépondérante dans les sols tropicaux acquièrent leur charge essentiellement par adsorption préférentielle d'ions dits déterminants le potentiel de surface (IDP). La charge dans ce cas est d'origine externe, entièrement dépendante des conditions du milieu, et notamment du  $pH$ , puisque les ions  $H^+$  et  $OH^-$  jouent en tant que IDP un rôle essentiel dans ce processus d'adsorption.

Quelle que soit l'origine de la charge des particules colloïdes du sol, elle est électrostatiquement équilibrée par une charge équivalente et de signe opposé, accumulée dans la phase aqueuse au contact de la surface de ces particules. Il s'en suit une certaine distribution ionique dans cet interface particule/solution, décrite généralement sous le terme "double couche électrochimique". Il convient d'en préciser la structure en insistant tout particulièrement sur la nature et l'intensité des phénomènes d'adsorption dont elle est le siège, puisque ces phénomènes commandent en définitive les échanges(sol)/(solution du sol)/(plante).

III - DISTRIBUTION DES CHARGES DANS L'INTERFACE SOLIDE/SOLUTION DU SOL

(Théorie de la double couche)

3.1- Description du modèle de la "double couche électrochimique"

selon GOUY-CHAPMAN

En prenant l'exemple d'une particule colloïdale chargée électro-négativement, la distribution des ions dans l'interface particule/solution va résulter d'un équilibre dynamique entre les forces :

- d'attraction, de nature essentiellement électrostatique, mais aussi chimique ou du type de forces de Van der WAALS, qui vont tendre à attirer un plus grand nombre de cations au contact de la surface que dans le reste de la solution;
- de diffusion, par le fait même du gradient de concentrations créé entre la solution au contact immédiat des colloïdes et le reste plus dilué en cations.

C'est l'agitation thermique, en partie contrebalancée par les forces électrostatiques qui crée en définitive cette distribution dite "atmosphérique" des ions au contact d'une particule colloïdale chargée.

En première approximation on peut assimiler le système formé par la surface colloïdale et cette couche ionique diffuse à un condensateur plan dont l'épaisseur serait de plusieurs Angstroms. C'est la "double couche électrochimique" (cf. fig. 3).

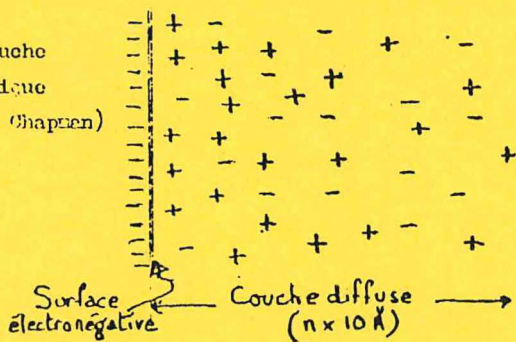
En réalité la charge électro-négative de la particule est compensée d'une part par l'attraction de cations (dont la mesure correspond à l'effective CEC) mais aussi par la répulsion d'ions de même signe.

Ce dernier phénomène est parfois appelé "adsorption négative" ou exclusion de DONNAN. Cela signifie qu'au contact de la surface chargée il y a moins d'ions du même signe (ici anions) que ce qu'il devrait correspondre à une distribution uniforme des concentrations ioniques au sein de la solution.

On a donc l'égalité :  $\sigma_0 = - (\sigma^+ + \sigma^-)$  (3)

- $\sigma_0$  = charge nette de la surface électro-négative
- $\sigma^+$  = charge cationique ou excès de cations dans la double couche
- $\sigma^-$  = charge anionique ou déficit d'anions dans la double couche

Fig 3 : Double couche électrochimique (modèle de Gouy - Chapman)



En réalité pour les solutions diluées, cas le plus fréquent dans les sols,  $\psi^{\infty}$  est pratiquement négligeable, l'adsorption négative ne devenant vraiment mesurable que pour des solutions concentrées.

On peut noter dès à présent que si ce modèle de la double couche, développé indépendamment par GOUY (1910) et CHAPMAN (1913), est schématiquement valable pour l'ensemble des colloïdes, les caractéristiques électrochimiques de l'interface particule/solution diffèrent cependant selon le type de colloïde considéré.

Par le fait même de l'existence de cette double couche, il existe une différence de potentiel électrique égale au potentiel de la surface diminué du potentiel de la couche diffuse. Van OLPHEN (1963) souligne que, dans le cas des argiles phylliteuses à densité de charge constante, cette ddp va évidemment décroître au fur et à mesure que la concentration en électrolytes de la solution augmentera: le potentiel de surface de tels colloïdes est donc variable. Par contre dans le cas des colloïdes lyophobiques de type classique ils vont acquiescir, en présence d'une solution contenant des ions identiques à ceux de leur surface (les IDP, ici  $H^+$  et  $OH^-$ ) une tension absolue caractéristique de ce colloïde. De tels colloïdes se comportent exactement comme une électrode réversible, qui développe, en présence des IDP en solution, une ddp constante et caractéristique du métal constituant cette électrode (voir BESSON, 1967). Ces colloïdes sont appelés à "potentiel de surface constant": au fur et à mesure que la concentration en IDP augmente dans la solution, la densité de charges de surface du colloïde croît, et en conséquence la ddp surface/solution reste constante. Leur potentiel est constant, et leur densité de charge (donc en ce qui concerne les agronomes, la CEC) est variable (Van OLPHEN, 1963).

Cette similitude avec une électrode permettra de compléter le développement mathématique donné à la théorie de GOUY-CHAPMAN. Cependant avant d'aborder l'étude de ce modèle mathématique, il convient de décrire plus en détail la configuration de la double couche en introduisant les notions d'adsorption spécifique (interaction particule-électrolyte) et de "couche compacte" négligées dans ce schéma simplifié mais qui ont une grande importance en chimie des sols, et tout spécialement pour la chimie des sols tropicaux.

### 3.2- Les phénomènes d'adsorption à la surface des colloïdes et la modification de STERN

La théorie de la double couche de GOUY-CHAPMAN comporte plusieurs hypothèses abusivement simplificatrices. Certains auteurs ont par la suite introduit des modifications à cette théorie de façon à en rendre son domaine d'appli-

cation plus correct. Il est remarquable de signaler qu'en dépit de l'introduction de ces modifications, parfois très sophistiquées (BOLT, 1955), les résultats obtenus sont en général du même ordre de grandeur que ceux obtenus par le modèle simplifié de G.C. Toutefois, dès 1924, STERN a apporté un complément vraiment indispensable à cette théorie en introduisant des considérations sur la taille des ions (assimilés à des charges ponctuelles par G.C.) et les phénomènes d'adsorption spécifique à la surface des particules.

Dans ce modèle de STERN la charge ionique équilibrant la charge de signe opposé portée par la particule, est répartie entre :

- une couche compacte (ou couche de STERN, parfois aussi appelée plan interne de HELMHOLTZ), de faible épaisseur (quelques Angstrom), dans laquelle se trouve des "ions spécifiquement adsorbés"

- une couche diffuse, du type déjà décrit et l'on alors

$$\sigma_0 = - (\sigma_c + \sigma_d) \quad (4)$$

$\sigma_0$  = charge nette de la surface électronégative (dans ce cas)

$\sigma_c$  = charge nette dans la couche compacte

$\sigma_d$  = charge nette dans la couche diffuse

Cette distinction est de la plus haute importance, en particulier pour l'agronome qui reconnaîtra dans la couche diffuse les éléments modérément adsorbés et donc aisément échangeables alors que ceux inclus dans la couche compacte, spécifiquement adsorbés, sont moins disponibles voire fixés, et diminuent d'autant la capacité d'échange effective du sol ( $\sigma_d$  dans (4)).

Cette différence dans l'intensité d'adsorption à la surface des colloïdes dépend du type de forces d'attraction signalé dans le paragraphe précédent.

Schématiquement on peut dire d'après HENSELS (1959) :

- les forces électriques d'attraction entre particules de signe opposé (ou particules-ions) correspondent au domaine des "ions échangeables" ou à l'"adsorption non spécifique". Ce type de forces s'exercent à de grande distance, relativement à la taille des ions (plusieurs dizaines d'Angstroms),
- Les forces de Van der WAALS (attraction due à des dipôles permanents ou induits entre particules, pont hydrogène, etc...) qui donneraient naissance au phénomène d'adsorption physique, parfois assimilé à une condensation superficielle (ex. adsorption d'un gaz à la surface d'un métal). Elles s'exercent qu'à de très faibles distances (quelques Angstroms),
- les forces chimiques donnent lieu à la chimi-adsorption, correspondant en fait à l'établissement de liaisons chimiques extrêmement résistantes: liaisons électrovalentes, ou de coordination avec les cations (Fe, Al, Si etc...) de la surface adsorbante. Il s'agit alors d'une réelle réaction chimique de sur-

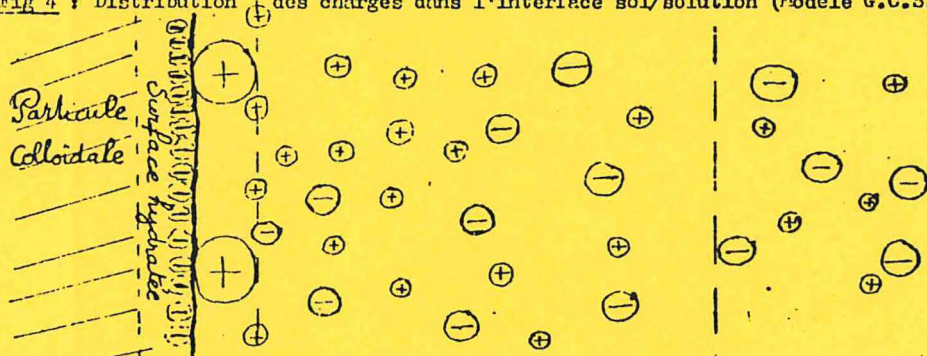
face, l'ion adsorbé faisant désormais partie intégrante de la surface adsorbante elle-même.

Après ce rappel sur les phénomènes d'adsorption, il faut revenir sur la description de l'interface colloïde/solution en utilisant le modèle GOUY-CHAPMAN-STERN (G.C.S.)<sup>et</sup> en précisant les différents types de distributions de charges et de potentiel que l'on peut rencontrer.

### 3.3- Distribution de charges et de potentiel dans l'interface colloïde/solution (modèle G.C.S.)

L'interface colloïde/solution tel qu'il est représenté dans la figure 4 peut être décrit en distinguant trois couches successives séparant la solution libre de la zone interne de la particule colloïdale (supposée électro-négative) : la couche diffuse, la couche compacte et la surface chargée du colloïde.

Fig 4 : Distribution des charges dans l'interface sol/solution (Modèle G.C.S.)



Dénomination	Surface cation.	Couche compact.	Couche diffuse	Solution du sol
Dimension	-	1-2 Å	$n \times 10 \text{ Å}$	$\infty$
Type d'Adsorption	Chimi- sorption I.D.P.	Cation spécifique adsorbé	Ions échangeables (Adsorption non spécifique)	Nulle

La description des distributions de charges et de potentiel électrochimique dans ses trois couches présentée dans la figure 5 est extraite de la thèse de BRIGGSMA (1973)

#### 3.3.1. Couche diffuse

Les forces antagonistes d'attraction électrostatique et d'agitation thermique créent cette couche diffuse caractérisée par l'adsorption non spécifique d'ions dits échangeables.

Cette couche est multiple, correspondant à plusieurs épaisseurs d'ions. Sa charge  $\sigma_d$  en l'absence d'adsorption spécifique est égale en valeur absolue à la charge de la particule  $\sigma_s$  (l'adsorption négative  $\sigma_s^-$  étant négligeable). C'est la couche diffuse déjà décrite dans le modèle G.C.

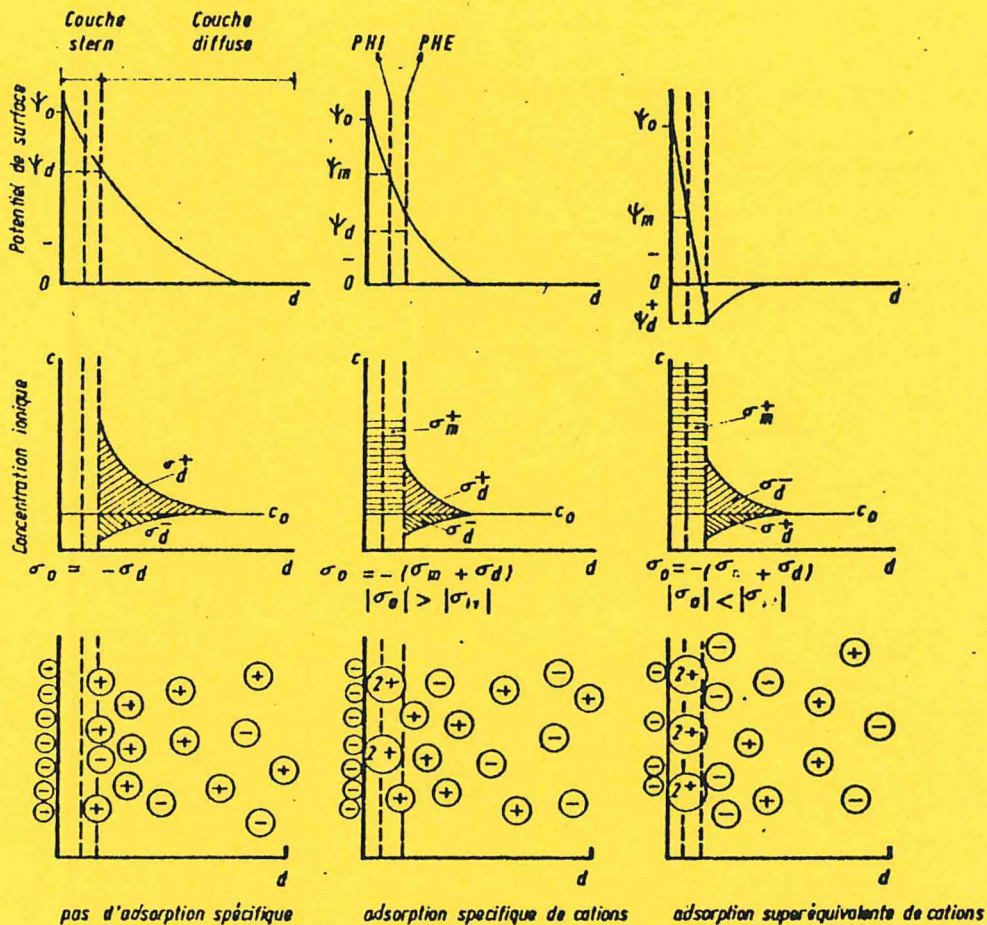


FIG. 5 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE SURFACE ELECTRONEGATIVE POUR LES DISTRIBUTIONS DE CHARGES ET DE POTENTIELS ET LA DISTRIBUTION IONIQUE DANS LA DOUBLE COUCHE SELON LE MODELE G.C.S. (GOUY-CHAPMAN-STERN)

( D'après BREEUWSMA, 1973 )

- $d$  : distance à la surface
- $c_0$  : concentration électrolytique de la solution
- PHI : plan de helmoltz interne
- PHE : plan de helmoltz externe

### 3.3.2. Couche compacte

Si les forces d'attraction électroniques sont très fortes et si, plus encore, elles sont renforcées par des forces qui, sur de faibles distances (quelques Å), peuvent être prédominantes, telles les forces de Van Der WAALS, alors une couche compacte (monolonique) se forme par adsorption spécifique d'ions à la surface du colloïde.

Il est important de souligner à nouveau que cette adsorption n'est pas liée uniquement au signe de la charge du colloïde, mais à la nature même des ions et à l'affinité colloïde-ions, ce qui traduit le terme "spécifique".

Ce phénomène peut parfois exister dans le cas des argiles phyllitiques (adsorption de  $K^+$  par les micas, adsorption d'ions phosphoriques par les argiles HENIN et al. 1954) mais est surtout extrêmement fréquent et quantitativement important pour les colloïdes à potentiel de surface constant (exemple de la grande affinité de  $Ca^{++}$  pour la gibbsite qui, dans les conditions normales de pH dans les sols, porte une charge électropositive, etc...).

Les ions spécifiquement adsorbés dans la couche compacte correspondent à la charge  $\sqrt{c}$  de l'équation 4.

Dans les sols riches en colloïdes à potentiel constant, les ions les plus fréquemment adsorbés sont :

- cations : Ca, Mg, Al, métaux lourds, etc...
- anions :  $SO_4^-$ ,  $NO_3^-$ , etc...
- ions organiques adsorbés soit directement soit par l'intermédiaire d'un ion métallique (GREENLAND, 1971).

L'importance quantitative de cette adsorption spécifique est illustrée par l'exemple ci-dessous (communication personnelle de B. KNEZEK, Michigan State University):

Rubicon sand (E.U.) pH = 5,0 . sables = 89% limon: 1% argile = 9%

CEC ( $AcNH_4$  pH: 7,0) = 2,2 mé/100g

Cd adsorbé + Ni adsorbé = (19,5 + 20) mé/100g

Cet exemple montre bien comment le simple phénomène d'échange ionique est loin d'expliquer le comportement d'un sol qui est capable d'adsorber 20 fois plus de métaux lourds (40 mé/100g) que ne le laisse supposer sa CEC mesurée (2 mé/100g). En d'autres termes il est important pour l'agronome de connaître la valeur de  $\sqrt{c}$ , car ces ions spécifiquement adsorbés et non comptabilisés normalement dans une mesure d'échange ionique routinière demeurent en fait à plus ou moins long terme disponibles pour l'alimentation minérale des plantes, ce qui peut se comprendre par le fait que l'agitation thermique de ces ions n'est pas annulée et qu'il s'agit en réalité d'un processus dynamique d'adsorption-désorption.



La figure 5 et l'équation 4 montrent que plus les ions adsorbés sont nombreux ( $\sigma_c$  élevé), plus la concentration d'ions échangeables sera faible ( $\sigma_d$ ): ceci est traduit par la chute brutale du potentiel à la surface de séparation couche compacte/couche diffuse,  $\phi_d$  de la fig.5 dénommé potentiel électrocinétique.

Les forces d'attraction exercées sur les ions en solution sont donc réduites ( $\phi_d < \phi_0$ ) et en conséquence l'épaisseur de la couche diffuse décroît (fig.5): ce fait est à la base de la théorie de la stabilité des colloïdes.

Ce potentiel électrocinétique est usuellement mesuré dans les analyses électrophorétiques: on note qu'il n'est égal à  $\phi_0$  qu'en absence de phénomène d'adsorption ionique. De même qu'on déjà défini le ZPC comme le pH de la solution pour  $\sigma_0 = 0$ , on définit le point isoélectrique (IEP) comme le pH de la solution mesuré lorsque  $\phi_d = 0$ .

Dans certains cas l'adsorption spécifique est si forte (cf. fig. 5) qu'elle dépasse la charge nécessaire à la neutralisation de la surface ( $|\sigma_b| \leq |\sigma_c|$ ) entraînant une inversion de la charge du colloïde, phénomène décrit comme une "adsorption superéquivalente" (connu pour des ions métalliques de valence élevée tel  $Al^{3+}$ ).

En conclusion la formation d'une couche compacte est un phénomène fondamental qui doit être pris en considération pour comprendre les propriétés électrochimiques (principalement) des colloïdes à potentiel constant et, en dernière analyse, pour évaluer le pouvoir de rétention réel en cations (et en anions) des sols riches en ces constituants.

Cette couche peut être vue soit telle qu'on l'a présentée c'est-à-dire comme un espace extrêmement réduit (quelques angstrom) au contact d'une surface colloïdale plane, soit comme le résultat d'une pénétration dans une surface colloïdale poreuse: cas des colloïdes poreux du type  $SiO_2$  ou  $Fe_2O_3$  (LYKLEMA, 1968). Son effet principal dans les sols est de réduire drastiquement la concentration d'ions moins fortement adsorbés dits "échangeables" - évalués par la CEC mesurée en analyse de routine au laboratoire.

La différence de comportement électrochimique entre colloïdes à densité de charge constante et colloïdes à potentiel de surface constant est encore plus accentuée en considérant les phénomènes d'adsorption d'ions déterminant le potentiel, I.D.P., qui se produisent à la surface même de ces derniers.

### 3.3.3. Surface du colloïde

La charge nette de surface des colloïdes du type des argiles à feuillets, provenant d'imperfections internes au réseau cristallin, n'est pratiquement pas affectée par les conditions du milieu:  $\sigma_c$  est constant et la CEC est

vraiment un paramètre significatif des sols ayant des constituants de ce type.

Pour les autres colloïdes lyophobiques, ne présentant pas cette particularité de posséder une charge constante, on a précédemment montré que  $\psi_0^-$  est essentiellement fonction d'ions dont la concentration va déterminer le potentiel constant  $\psi_0$  de leur surface.

Ces I.D.P. sont généralement des ions identiques à ceux qui constituent la surface de la particule:  $Ag^+$  et  $I^-$  sont les I.D.P. d'un précipité colloïdal  $AgI$  etc... Dans les sols, compte tenu de la remarque faite sur la structure chimique de la surface des principaux colloïdes à potentiel constant (§ 2.2.2.), ces I.D.P. sont essentiellement  $H^+$  et  $OH^-$ , dont la concentration est donc mesurée par le pH. Toutefois de nombreux auteurs pensent que d'autres ions jouent un rôle comparable:  $H_2PO_4^-$  voire  $H_2SiO_4^-$  etc...

L'idée sous-jacente est que ces ions, par leur similarité avec ceux de la surface, sont plus fortement adsorbés que n'importe quels autres ions en solution: ils sont "chimiquement adsorbés" et, par les liaisons chimiques qu'ils établissent avec les atomes de l'adsorbant, ils perdent leur agitation thermique propre. Ils font désormais partie intégrante de cette surface elle-même, à laquelle ils confèrent ses caractéristiques de charge.

Sur un plan pratique ceci revient à dire que la CEC des sols riches en constituants colloïdaux de potentiel constant, au lieu d'être une donnée avec laquelle il faut composer, est en fait un paramètre manipulable par l'agronome.

L'ensemble des considérations présentées dans les chapitres précédents cherchait à mettre en évidence l'importance de la nature minéralogique des argiles des sols sur les phénomènes d'adsorption ionique et les caractéristiques de charge des deux grands types de colloïdes que l'on peut trouver dans les sols. A ce titre, <sup>de</sup> nombreux sols tropicaux semblent avoir des propriétés électrochimiques très différentes de celles des sols de la zone tempérée.

Ces différences et leurs implications quant à la conduite agronomique des sols tropicaux vont être soulignées dans les chapitres suivants, à partir d'un modèle mathématique simplifié issu de la théorie sur "la double couche électrochimique des colloïdes" établie par GOUY et CHAPMAN.

V - IMPLICATIONS DE LA THEORIE DANS LE COMPORTEMENT ET LA CONDUITE  
DES SOLS TROPICAUX

Les "sols tropicaux dont il est question ici sont les sols dont la fraction colloïdale, présente en quantité significative dans les sols (environ 10% de l'ensemble des constituants, pour fixer les idées), est en grande partie composée de minéraux précédemment définis comme à charge variable: sesquioxides, produits amorphes, allophanes, ainsi que kaolinite, etc... (cf. chapitre II).

Si la théorie de GOUY-CHAPMAN dans sa forme adaptée à ce type de colloïde, n'est que depuis quelques années appliquée à la chimie des sols tropicaux, les implications agronomiques qui en découlent n'ont jusqu'à présent qu'à peine été étudiées; les preuves expérimentales obtenues en plein champ sont encore très rares et dispersées, (TAMIMI et al. 1975), à l'exception sans doute des études sur le chaulage et l'acidité des sols.

Ces implications ont essentiellement été développées par G. UHLER dans le cas de sols de Hawaii (Oxisols, Oltisols, Alfisols, Andosols) et d'Amérique Latine (Colombie, Brésil). Certaines études portant sur des sols Nigeriens sont en cours (A.S.R. JUO et H.O. MADUAKOR, 1974).

5.1- La capacité d'échange cationique des sols riches en colloïdes  
à charge variable

Deux facteurs peuvent entraîner une faible CEC dans les sols. Soit ces sols n'ont pas de "surface" c'est-à-dire sont sableux sans surface spécifique, et dans ce cas il est difficile de modifier cet état de fait. Soit il s'agit de sols de texture argileuse dépourvus "d'activité" et la situation est alors différente.

Une faible CEC pour des sols argileux provient du fait que le pH a une valeur voisine du ZPC (la différence ZPC-pH et donc la CEC tendent vers zéro) On remarque tout d'abord que dans ce cas on se trouve réellement dans des conditions d'application de l'équation 10 qui postule un potentiel de surface  $\phi_0$  (et donc une différence ZPC-pH) faible. On peut se demander pourquoi cette situation se produit dans les sols ? MATTSOON l'explique en introduisant la notion de "isoelectric weathering": le ZPC ou IEP correspondent aux points de stabilité maximum dans l'équilibre sol/solution, et les processus de pédogénèse par décomposition-altération se poursuivent - surtout en conditions chaudes et humides où ces processus sont puissants - jusqu'à ce que l'équilibre sol/solution du sol soit atteint, c'est-à-dire lorsque la différence (ZPC sol)-(pH solution) tend vers zéro. C'est une application des lois de la thermodynamique sur les équilibres chimiques qui sont atteints lorsque l'entropie du système est maximum ... /

... et l'énergie libre minimum (obtenue pour un potentiel de surface  $\phi_0$  nul).

Dans ce type de sols l'importance de la variation de la CEC avec le pH est fonction non seulement de la texture mais aussi de la minéralogie des argiles: l'accroissement  $\Delta$  CEC étant d'autant plus grand que le sol est plus argileux et que la teneur en oxydes dans la fraction  $< 2 \mu$  est plus élevée.

Ainsi TANIHI trouve pour un Andosol de Hawaii la regression suivantes: CEC = 7,47 + 10,14 pH avec  $r = 0,919^{***}$ , la CEC étant obtenue par extraction KCl. Cet auteur signale que lorsque la CEC était mesurée par la méthode classique à  $Ac\ NH_4$  pH = 7,0 la régression n'était alors plus significative ( $r = 0,586$  n.s.), confirmant indiscutablement la caractéristique de charge dépendant du pH de ce type de sol. SYED-FAROOQ (1972) constate dans des essais en pots le même phénomène pour un sol ferrallitique (Gibbsinamox) et un Andosol.

Donc on peut réellement augmenter la CEC d'un sol riche en oxydes cristallins ou amorphes en augmentant le pH:  $\sigma_0$  croit puisque ZPC-pH croit en valeur absolue. De ce que l'on sait sur les phénomènes d'adsorption spécifique, on peut prévoir qu'à un pH donné supérieur au ZPC, plus d'ions Ca seront retenus que d'ions  $K^+$  ou  $Na^+$ , ce qui peut avoir pour conséquence de diminuer alors la CEC effective (YED-FAROOQ): par un effet pH, Ca augmente  $\sigma_0$ , et en même temps, s'il est adsorbé dans la couche compacte, Ca augmente  $\sigma_c$ , et donc  $\sigma_d$  est plus faible que l'accroissement de charge des colloïdes par effet pH le laissait prévoir.

Il est important de se rappeler que ce calcium "fixé", généralement non compté dans le "stock échangeable" des mesures classiques, participe en fait à l'alimentation minérale des plantes (voir C.A. BLACK, p. 249):

5.2- Acidité des sols et chaulage

De nombreux essais de chaulage en sols acides de texture lourde, particulièrement du type des Oxisols, ont abouti à préconiser des quantités irréalistes de chaux pour élever le pH de ces sols d'une valeur initiale de 5 à un pH final de 7. Dans ces sols le Calcium est en fait consommé non seulement pour élever le pH mais "surtout" pour développer des charges de surface. Les oxydes et hydroxydes de silice, fer, aluminium sont en effet capables de porter des densités de charge nette de surface extraordinairement élevées: exprimée en quantité d'énergie la valeur moyenne de  $\sigma_0$  pour un Montmorillonite est 12 microcoulomb par  $cm^2$  (Van OLFHEN, 1963); mais cette densité de charge peut atteindre plus de 30  $\mu C/cm^2$  pour une hémattite (EREEUWSMA, 1973) et 160  $\mu C/cm^2$  pour la silice colloïdale (TARDOS et BYKLEMA, 1968). Ces valeurs sont obtenues pour des

différences  $|ZPC - pH|$  élevées et la représentation graphique de la relation  $\frac{C_0}{pH}$  n'est plus donnée par la forme simplifiée de l'équation 10, mais la forme en sinus hyperbolique (si  $\phi_0$  élevé  $\sinh \phi_0 \neq \phi_0$ ) schématisé par la figure 13. On voit donc que théoriquement il devient à la limite impossible de dépasser certaines valeurs de  $pH = pH_a$  correspondant, à la limite, à une charge infinie.

En pratique on cherchera par le chaulage à neutraliser seulement les charges permanentes acides du sol (KAMPRATH) en amenant le sol à un pH voisin de 5,5, l'alternative étant de sélectionner des plantes résistantes à la toxicité aluminique. Dans ce dernier cas il faut tout de même veiller à ce que le pH soit maintenu à un niveau suffisant (supérieur au ZPC) pour pallier les pertes par lessivage.

5.3- Phosphate, Silicate, adsorption d'anions et capacité d'échange

L'équation 10 prédit qu'il est théoriquement possible d'accroître  $C_0$  et donc la CEC en accroissant la différence  $|ZPC - pH|$ . Nous avons vu que ceci est effectivement vérifié dans certains cas par augmentation du pH de la solution. L'alternative comporte aussi l'abaissement du ZPC des colloïdes ce qui peut être obtenu par chélation d'anions.

L'adsorption de phosphate sur les oxydes métalliques a fait l'objet de nombreuses études (ATKINSON et al. 1967, HINGSTON et al. 1968, BEEFUWSMA et LYKLEMA 1973) et TOKARU et UEMARA (1972) ont montré que pour chaque millimole de phosphate adsorbé dans un sol la CEC était accrue de 0,8 mé/100g.

Depuis, d'autres études ont porté sur ce même thème (voir JUO déjà cité, SAUHKREY, 1974 et cet accroissement de CEC par adsorption P s'est manifesté dans plusieurs sols, principalement ceux riches en sesquioxides de Fe et Al. On remarque toutefois que l'effet observé dans les sols d'Hawaii se situe parmi les plus accusés: en règle générale cet effet est particulièrement marqué pour les sols dont le ZPC est élevé ( $>4$ ) dans les conditions naturelles. Dans deux sols du Sénégal ("Dior" et "sol rouge de plateau de Casamance", classés respectivement comme sol ferrugineux tropical peu lessivé et sol faiblement ferralitique) cet accroissement de CEC par apport de phosphate ne s'est manifesté que lorsqu'on avait incorporé préalablement dans ces sols de la poudre de latérite (originnaire d'Arizona, riche en Goethite): accroissement de 15 à 20 % de la CEC d'un sol "Dior" additionné de 2,5% de Goethite (PIERI, 1975).

Certaines évidences expérimentales (J.A.SIWA, 1971) montrent que le Silicate de calcium est supérieur au carbonate de Ca comme produit de chaulage. En plus de l'effet dû au Ca et à la silice soluble il semble qu'une des raisons supplémentaires expliquant l'accroissement des récoltes (canne à sucre dans le cas cité) serait l'augmentation de la charge négative des sols par adsorption de silicate.

Ce domaine d'étude de l'influence de l'adsorption d'anions sur les caractéristiques de charges des sols est encore récent pour en tirer des règles d'applications, mais mérite à coup sûr une attention toute particulière de la part des chercheurs en Science du sol.

On peut observer que la stabilisation des matières organiques évoluées du sol par adsorption sur les colloïdes s'apparente à ce type d'étude: les colloïdes organiques, généralement très électro-négatifs, non seulement augmentent la CEC des sols par l'accroissement (temporaire) de leur surface spécifique mais aussi par le déplacement du ZPC des colloïdes "adsorbants" vers des valeurs de pH plus acides (voir GREENLAND, 1965 et 1971, pour l'étude des interactions argiles-matières organiques).

#### 5.4- La réduction des pertes minérales par lixiviation

Certains sols à charge variable ont un pH très voisin de leur ZPC, dans lesquels la lixiviation en cations est élevée et l'on observe une adsorption d'ions,  $\text{NO}_3^-$  notamment. On peut être amené dans ces cas à préconiser un fractionnement des engrais K pour ces types de sols, bien que cette pratique soit parfois peu réaliste (passage difficile en cours de culture) ou peu compatible avec un calendrier cultural chargé.

Pour les raisons mentionnées dans les paragraphes précédents, et même en l'absence d'une augmentation mesurable de la CEC, des applications de phosphato ou de silicate entraînent pour ce type de sol une réduction sensible du lessivage (SYED-FAROCK, 1972, STOUP, 1974) en cations.

De même il a été démontré en essais (AYERS et HAGIHARA, 1953) que le lessivage en potassium dans certains sols riches en oxyde d'Hawaii, très accusé avec un engrais KCl, était réduit de façon significative par l'emploi du sulfate et, encore mieux, du phosphate de potassium. La forte adsorption de ces anions a entraîné une augmentation de la charge nette de surface des oxydes du sol et une réduction correspondante du lessivage en cations.

Le silicate de K, comme engrais à libération lente, peut avoir le même effet. G.UEHARA estime que, pour ce type de sols, des arguments semblables pourraient s'appliquer au cas du calcium et du magnésium.

#### 5.5- Agrégation, structure des sols et stabilité des colloïdes

La structure des sols et les propriétés rhéologiques qui en découlent sont étroitement dépendantes de la stabilité des agrégats qu'ils contiennent. Cette stabilité dépend de la texture d'ensemble du sol mais aussi largement de la nature des colloïdes qu'il contient.

Des examens récents au microscope électronique à haute résolution (JONES, UEHARA, 1973) montrent que les pellicules de substances amorphes autour

des particules du sol peuvent être des agents d'agrégation, voire de cimentation puissants des sols (Soil crusts 1974).

Ces gels de substances amorphes (silice, alumino-silicate...) sont typiquement <sup>des</sup> colloïdes à potentiel de surface constant et à charge variable, dont l'intensité de dispersion croît au fur et à mesure que le pH du sol s'éloigne de la valeur du ZPC (ou de IEP dans le cas où il y a adsorption spécifique d'ions).

Dans les sols contenant un mélange de minéraux à charge constante et à charge variable on comprend alors <sup>que selon</sup> leur organisation réelle (soit séparés, soit les premiers étant entourés d'une pellicule amorphe selon la représentation précédente), les caractéristiques structurales du sol seront largement modifiées. Des études sont nécessaires dans ce domaine jusqu'à présent peu abordé, en relation aussi avec le rôle des colloïdes organiques.

Quoiqu'il en soit remarquons que d'une façon générale, il y a une certaine incompatibilité théorique entre la recherche d'une bonne stabilité de la structure dans un sol (riche en constituants à charge variable, et celle de l'amélioration de sa capacité d'échange qui, pour une surface spécifique donnée, suppose  $\sigma_0$  élevé et donc un écart  $|ZPC - pH|$  accusé.

Dans la pratique de nombreux facteurs interviennent (par exemple le fait que les sols contiennent le plus souvent un mélange de constituants à charge variable et permanent) mais il est bon de rappeler que cette opposition existe et est peut-être même irréductible jusqu'à un certain point: les sols siliceux à ZPC très bas ( $pH < 3$ ) auront une meilleure stabilité structurale à pH acide qu'à pH voisin de la neutralité par exemple.

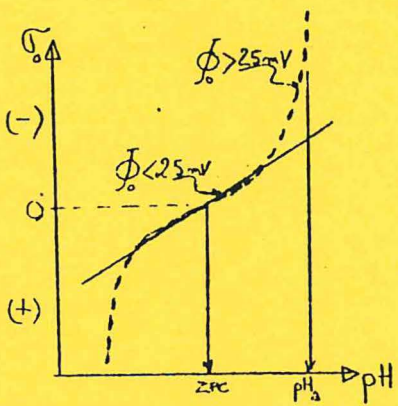


Fig 13: Relation entre la densité de charge nette de surface et le pH de la solution.

#### IV - CONCLUSION

En terminant cet essai de mise au point sur les connaissances actuelles en matière de chimie des sols, et en particulier des sols tropicaux, il est nécessaire de faire plusieurs remarques.

La première, d'ordre général, est relative à l'évolution de la science du sol au cours des dernières décades.

Comme le souligne MARSHALL (1964) au fur et à mesure que cette science récente s'est développée, "il est devenu de plus en plus apparent que les concepts centraux qui expliquent le comportement physique et chimique des sols sont identiques à ceux de la chimie colloïdale".

Au cours des pages précédentes on a essayé de montrer en quoi la chimie colloïdale peut aider les agronomes dans l'étude et l'amélioration des sols.

Nous espérons que cette analyse a fait ressortir l'importance des caractéristiques de charges de surface des colloïdes du sol et des phénomènes d'adsorption ionique qui s'y produisent. Or ces caractéristiques sont étroitement dépendantes de la nature minéralogique des constituants argileux des sols, et à ce titre les sols tropicaux (exondés) dans leur majorité, se distinguent nettement des sols tempérés. Il semble en effet que la chimie colloïdale des sols riches en minéraux argileux phylliteux de charge électrique constante, les plus fréquents sous climat tempéré, s'applique assez mal au cas des sols altérés riches en oxydes métalliques, tels qu'on en trouve sous climat tropical; le comportement physico-chimique de ces derniers pourrait être mieux expliqué par les propriétés classiques des colloïdes à charge variable dépendant de phénomènes d'adsorption.

Le modèle mathématique simplifié qui a été présenté comme pouvant s'appliquer au cas des sols tropicaux, introduit la deuxième remarque suivante.

Il a dû apparaître au lecteur que les notions présentées et les conséquences pratiques qu'on a tenté d'avancer, sont dans leur ensemble récentes et à ce titre souvent incomplètes ou imprécises. Il a semblé toutefois que les premières preuves expérimentales obtenues sont suffisamment intéressantes pour que ce courant de recherche, initié en Europe, mais surtout développé du point de vue de la pratique agronomique dans les pays d'influence américaine, soit mieux connu dans les pays d'expression française où à notre connaissance, peu a été publié à ce jour sur ce thème (CHAUSSEIDON, 1958, CASES, 1968, FRIPIAT et al.).

Le modèle présenté est certainement imparfait. Il doit encore être amélioré. Son intérêt majeur est de proposer une démarche d'étude, de fournir



un cadre de réflexion permettant de réunir la masse de données expérimentales déjà acquises en un faisceau cohérent, ~~expliquer~~ leur interprétation globale et par là, une extrapolation des résultats.

Pour reprendre la distinction faite au début de cet article, il existe des sols de forte capacité, et des sols sans capacité, pour lesquels des réels problèmes de fertilité se posent.

La faible capacité de ces derniers provient :

- soit de leur texture grossière: ce sont des sols sans "surface"
- soit de "l'inactivité" de leurs colloïdes argileux.

Lorsque ce dernier cas se produit, dans des sols riches en oxydes et hydroxydes métalliques cristallisés ou amorphes comme en contiennent souvent les sols tropicaux, l'agronome a la possibilité de modifier profondément cet état de fait. Par contre dans le premier cas, celui des sols sableux, il convient avant tout de modifier la technologie pour améliorer la fertilité: apport de matière organique, engrais à solubilisation lente, irrigation ...

Toutefois le modèle ici présenté permet d'imaginer qu'il est peut-être possible non seulement de changer la technologie, ce qui n'est pas toujours ni facile (stabilisation de la matière organique dans les sols sableux par exemple) ni économique (irrigation), mais aussi d'envisager de "changer" le sol par des modifications plus profondes (apport d'oxydes métalliques, latérite, etc...). On est à ce jour devant une porte ouverte et très peu a été fait dans ce domaine.

