

# Rôle tampon des constituants alumineux dans les sols acides de quelques pays d'Afrique et de Madagascar<sup>(1)</sup>

Sambath TRINH

S.S.C. ORSTOM, 70-74 route d'Aulnay, 93140 Bondy

## RÉSUMÉ

*Les sols acides et désaturés des régions chaudes contiennent de l'aluminium échangeable. Certains de ces sols sont pourvus en produits alumineux amorphes (généralement sous forme d'hydroxydes), et les autres n'en ont pratiquement pas.*

*Parmi les sols acides, ayant de l'aluminium échangeable et de l'hydroxyde amorphe en quantité appréciable, on a constaté que ces deux formes assurent dans le milieu un rôle tampon vers pH 4,5 environ.*

*L'aluminium échangeable (sous forme  $Al^{3+}$ ) freine la montée du pH au-delà de 4,5 par le fait qu'il précipite en hydroxyde si le pH dépasse cette valeur limite.*

*Par contre, l'hydroxyde amorphe empêche la diminution du pH au-dessous de 4,5, par son pouvoir de dissolution dans un milieu plus acide.*

## ABSTRACT

*Acid, unsaturated soils of warm regions contain exchangeable aluminium. Some of them are provided with amorphous products, generally as hydroxides; some others, hardly contain any.*

*Among acid soils, with exchangeable aluminium and amorphous hydroxides, in appreciable amounts, it has been noticed that these two forms act as buffers about pH 4,5.*

*Exchangeable aluminium (as  $Al^{3+}$ ) slows down the rise of pH above 4,5, on account of the precipitation of hydroxide if pH is higher than that value.*

*On the other hand, amorphous hydroxide prevents the decrease of pH below 4,5 as it dissolves in a more acid medium.*

## PLAN

### 1. INTRODUCTION

### 2. MATÉRIEL ÉTUDIÉ.

### 3. MÉTHODOLOGIE.

### 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION.

#### 4.1. Rôle de l'aluminium échangeable dans la réaction du sol.

#### 4.2. Rôle de l'hydroxyde d'aluminium amorphe dans la réaction du sol.

#### 4.3. Rôle tampon à pH 4,5 de l'hydroxyde amorphe et de l'aluminium échangeable.

### 5. CONCLUSION.

### 6. RÉFÉRENCES.

(1) Extrait d'un mémoire présenté en vue de l'obtention du Doctorat de 3<sup>e</sup> Cycle à l'Université de Paris VI en 1976.

## 1. INTRODUCTION

On a vu dans un article précédent (Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. XIV, n° 3, pp. 207-218, 1976) que lorsqu'on augmente le pH de la solution saline d'extraction de 4,5 à 6,5 environ, l'aluminium extrait diminue progressivement mais très lentement. Par contre, quand le pH diminue au-dessous de 4,5 jusqu'à 3 environ, l'aluminium extrait augmente brusquement. La différence entre l'aluminium extrait à pH inférieur à 4,5 et celui à pH 4,5 est plus ou moins importante selon les échantillons.

On se propose donc de voir de plus près ce phénomène. On étudiera d'abord à quoi est due

la diminution de l'aluminium extrait quand le pH de la solution d'extraction dépasse 4,5 ; et inversement quand le pH est inférieur à 4,5.

## 2. MATÉRIEL ÉTUDIÉ

Les échantillons étudiés sont au nombre de 8 (RM 2-2 ; RM 2-3 ; OY 16-2 ; OY 16-4 ; SAK 1-3 ; SAK 1-5 ; SAK 1-6 et YAPO 1-5). Les profils de ces échantillons sont décrits dans le précédent article (Trinh, 1976). Ce sont tous des échantillons relativement acides et désaturés. Les caractéristiques sont appelées dans le tableau I.

TABLEAU I

*Quelques caractéristiques des matériaux utilisés  
(K = kaolinite ; Gi = gibbsite ; (Gi) = un peu de gibbsite)*

Echantillon	Granulométrie					pH	S	T	V %	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Minéralogie
	A %	LF	LG	SF	SG						
RM 2-2 .....	65	18	5,3	1,2	1,9	4,5	0,65	16,4	4	1,25	K + Gi
RM 2-3 .....	38	18	10	25	3,0	4,3	0,40	10,4	4	1,24	K + Gi
OY 16-2 .....	39	7	6,5	28	15	5,1	1,85	7,8	24	—	K + (Gi)
OY 16-4 .....	49	5	4	25	13	4,9	0,24	5,5	4	—	K + (Gi)
SAK 1-3 .....	47	9	9	14	18	4,7	2,30	7,1	30	2,03	K
SAK 1-5 .....	29	17	10	18	23	4,2	0,87	4,8	18	2,00	K
SAK 1-6 .....	25	19	11	16	27	4,0	0,49	4,8	10	2,03	K
YAPO 1-5 .....	38	29	13	10	6	4,5	0,76	6,5	12	2,15	K

## 3. MÉTHODOLOGIE

Sur les 8 échantillons, on réalise l'extraction de l'aluminium par une solution de chlorure de potassium normal à pH variant de 3 à 6,5. La variation se fait par paliers de 0,5 unité environ. L'ajustement du pH est obtenu par addition d'acide chlorhydrique dilué. La méthode d'extraction est la percolation à volume constant décrite dans le précédent article (Trinh, 1976). Dans le filtrat, on mesure le pH et l'aluminium extrait. Les résultats sont présentés dans le tableau II.

Pour l'étude des produits alumineux amorphes, le procédé d'extraction est analogue à la méthode d'extraction par centrifugation (Ségalen, 1968 ; Trinh, 1976). Mais, au lieu d'utiliser le chlorure de potassium normal comme solution d'extraction, on emploie l'acide chlorhydrique 4N. La prise d'échantillon est de 0,500 g. Le principe de distinction entre la forme amorphe et celle cristallisée dissoute dans la solution chlorhydrique, est identique, c'est-à-dire qu'il s'appuie sur la courbe cumulative.

Pour le dosage de l'aluminium dans la solution extraite, on procède par colorimétrie comme le préconisent Charlot (1961) et Dabin (1966).

TABLEAU II

ECHANTILLONS	RM 2-2		RM 2-3		OY 16-2		OY 16-4		SAK 1-3		SAK 1-5		SAK 1-6		YAPO 1-6	
	Al <sup>+++</sup> me <sup>+</sup> extrait	pH	Al <sup>+++</sup> me <sup>+</sup> extrait	pH	Al <sup>+++</sup> me <sup>+</sup> extrait	pH	Al <sup>+++</sup> me <sup>+</sup> extrait	pH	Al <sup>+++</sup> me <sup>+</sup> extrait	pH	Al <sup>+++</sup> me <sup>+</sup> extrait	pH	Al <sup>+++</sup> me <sup>+</sup> extrait	pH	Al <sup>+++</sup> me <sup>+</sup> extrait	pH
pH 3,15	3,27	4,32	1,68	4,58	1,05	4,40	1,48	4,09	0,80	3,35	1,74	3,18	1,96	3,20	2,52	3,70
pH 3,65	2,19	4,60	1,33	4,68	0,64	4,80	1,09	4,42	0,72	3,85	1,69	3,60	1,83	3,60	2,32	4,04
pH 4,10	1,86	4,77	1,21	4,70	0,61	4,87	0,94	4,50	0,67	4,17	1,62	3,90	1,75	3,83	2,10	4,50
pH 4,50	1,75	4,80	1,18	4,70	0,52	4,90	0,73	4,60	0,64	4,30	1,60	3,98	1,72	3,98	2,04	4,43
pH 4,65	—	—	1,15	4,65	0,54	4,90	—	—	0,64	4,32	1,59	4,10	—	—	2,06	4,52
pH 4,82	1,68	4,82	—	—	—	—	0,84	4,70	—	—	—	—	1,71	3,91	—	—
pH 5,10	1,69	4,82	—	—	—	—	0,84	4,72	—	—	—	—	1,72	4,04	—	—
pH 5,30	—	—	1,15	4,58	0,52	4,90	—	—	0,63	4,22	1,58	4,10	—	—	2,04	4,60
pH 5,80	1,62	4,87	1,12	4,70	0,49	4,90	0,84	4,52	0,62	4,40	1,57	4,20	1,68	4,02	1,99	4,32
pH 6,00	1,62	4,82	—	—	—	—	0,82	4,83	—	—	—	—	1,68	4,20	—	—
pH 6,10	1,57	4,86	—	—	—	—	0,81	4,41	—	—	—	—	1,65	4,11	—	—
pH 6,20	1,60	4,80	—	—	—	—	0,80	4,79	—	—	—	—	1,66	4,26	—	—
pH 6,55	—	—	1,12	4,55	0,45	4,65	—	—	0,61	4,20	1,56	4,54	—	—	1,92	4,60
pH 6,65	1,60	4,75	—	—	—	—	0,79	4,63	—	—	—	—	1,64	4,27	—	—

#### 4. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

##### 4.1. Rôle de l'aluminium échangeable dans la réaction du sol

Le rôle que joue l'aluminium échangeable dans l'acidité du sol a été observé depuis le début du siècle (Rice, 1916 ; Kappen, 1929), mais ce n'est qu'avec Paver et Marshall (1934), puis Chernov (1956, 1959) que l'importance de l'aluminium fut établie. A partir de ce jour, de nombreux auteurs ont confirmé que les charges négatives d'un sol acide ne sont pas neutralisées par les seuls ions hydrogène, mais par des ions hydrogène et aluminium.

Depuis, de nombreux travaux, en particulier ceux de Low (1955), ont utilisé cette propriété pour déterminer l'aluminium échangeable par des courbes titrimétriques. En effet, Low a titré des argiles et a trouvé que la première inflexion est due à la neutralisation de l'aluminium adsorbé. Et c'est vers 1964 que Little a fait des titrations sur des sols acides et a pu distinguer sur les courbes, la partie à pH inférieur à 5 résultant de la neutralisation de l'acidité due à l'aluminium.

Or, dans la titration de nos échantillons, il est difficile d'obtenir des paliers bien nets sur une suspension de sol, parce que la réaction est très lente. On a obtenu des courbes interprétables que sur les extraits au chlorure de potassium normal, par une solution de potasse (N/20) (fig. 1).

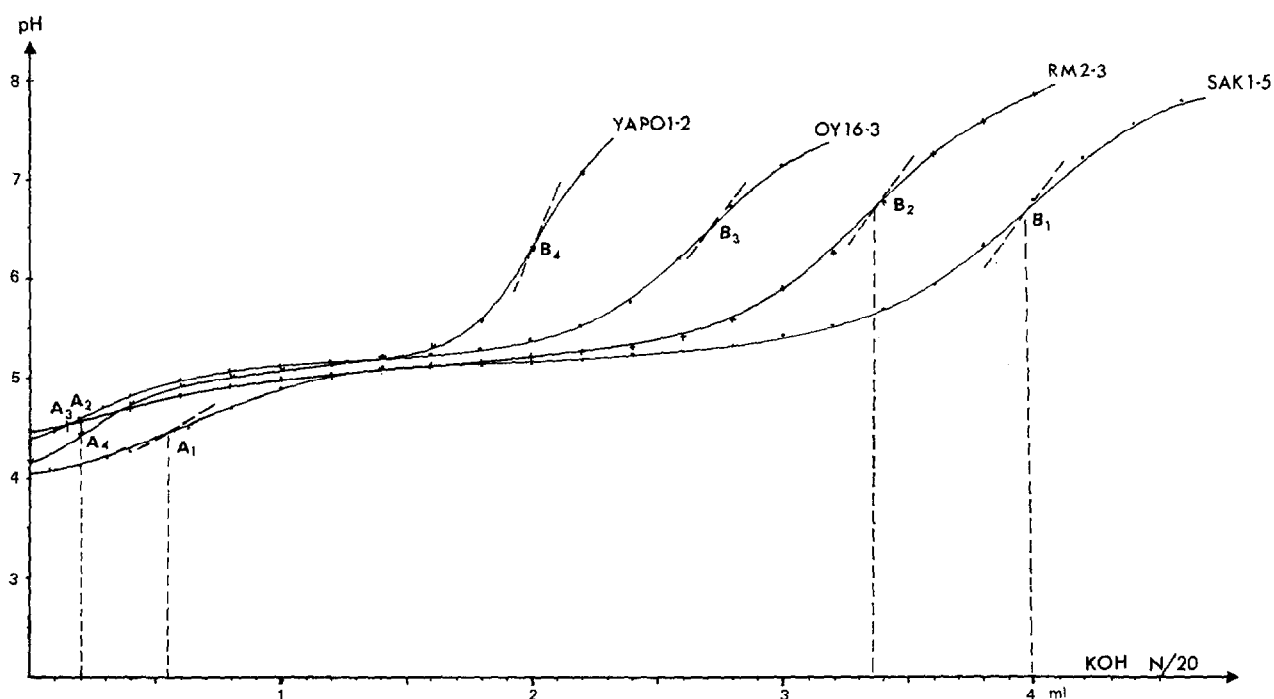


FIG. 1. — Courbes titrimétriques manuelles sur des solutions d'extraction de quelques échantillons. (La partie correspondant à la neutralisation de Al par KOH est la section comprise entre les 2 points d'inflexion Ax Bx).

A un sol ayant une teneur appréciable en aluminium échangeable, si on ajoute progressivement une base, on peut avoir les réactions suivantes : au fur et à mesure qu'on apporte le corps basique dans le milieu, les ions  $\text{OH}^-$  vont être neutralisés par les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Donc, tant qu'il reste des ions  $\text{Al}^{3+}$  dans le sol, le pH du milieu n'est pas modifié. De sorte qu'on peut considérer la quantité de l'aluminium échangeable comme une réserve s'opposant à l'augmentation du pH due à l'apport d'un corps basique.

#### 4.2 Rôle de l'hydroxyde d'aluminium amorphe dans la réaction du sol

Si on se réfère aux résultats du tableau II, et qu'on reporte les valeurs mesurées de chaque échantillon sur 2 courbes parallèles (la courbe n° 1 donne le pH de la solution d'extraction en fonction de l'aluminium extrait ; la courbe n° 2, le pH de la solution d'extraction en fonction du pH de l'extrait), on peut remarquer parmi les 8 échantillons étudiés

que deux groupes ont des comportements différents vis-à-vis des solutions d'extraction à pH inférieur à 4,5, comme on peut le constater sur les courbes des 4 échantillons donnés par la figure 2 (a, b, c, d).

Le premier groupe (fig. 2a et 2b) comprend tous les échantillons du profil SAK 1. Ces milieux ont la propriété d'avoir une faible réaction aux solutions d'extraction acides, c'est-à-dire que le pH initial de la solution saline est peu différent de celui de la solution filtrée. Cela se traduit sur les courbes n° 2 des figures 2a et 2b, par des sections NP très peu écartées de la bissectrice. La gamme de pH de la solution d'extraction correspondant à la section NP de la courbe n° 2 (pH inférieur à 4,5) donne sur la courbe n° 1 une augmentation faible d'aluminium extrait par rapport au groupe d'échantillons suivant.

En effet, les autres échantillons (RM 2, OY 16 et YAPO 1-5) ont une réaction différente vis-à-vis de la solution d'extraction à pH inférieur à 4,5 (fig. 2c et 2d). On voit que la section NP de la courbe n° 2 s'écarte de la bissectrice et cela correspond justement à une augmentation très brusque de l'aluminium extrait (courbe n° 1). La réaction

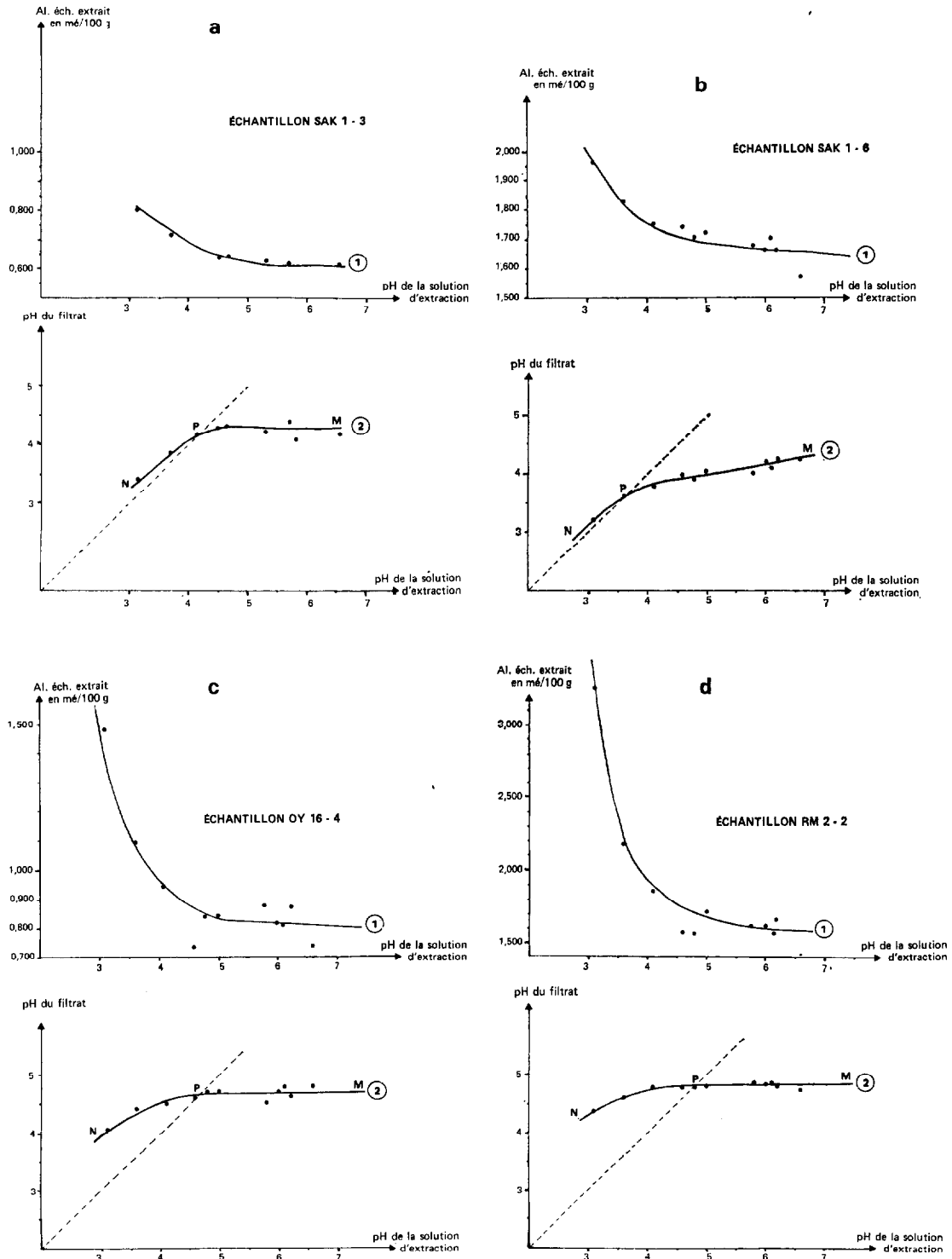


FIG. 2. — a,b,c,d) Essai d'extraction de l'aluminium avec des solutions salines à pH variable.

dans ces échantillons aux solutions d'extraction acides est donc nettement plus forte que dans le cas précédent.

Les sections PM des courbes n° 2 sont relativement constantes. Elles traduisent la neutralisation de l'aluminium échangeable par les ions OH<sup>-</sup>, annoncée ci-dessus.

On peut penser que l'aluminium extrait en plus de l'aluminium échangeable par les solutions d'extraction à pH inférieur à 4,5, n'a pas la même force

que l'aluminium échangeable. Il ne peut être donc que sous forme hydroxylée. L'aluminium hydroxylé dans un sol peut se trouver sous plusieurs formes : adsorbée [Al(OH)<sup>++</sup>, Al(OH)<sup>+2</sup>] et Al(OH)<sub>3</sub> amorphe et cristallisé.

Or, lorsqu'on dose la teneur en produits alumineux amorphes dans ces sols, on constate que les échantillons présentant une forte réaction à la solution d'extraction acide, ont également une teneur relativement plus élevée que les autres (tabl. III).

TABLEAU III

Teneur en produits alumineux amorphes

Echantillons .....	RM 2-2	RM 2-3	OY 16-2	OY 16-4	SAK 1-3	SAK 1-5	SAK 1-6	YAPO 1-5
Al amorphe en % du sol .....	—	2,74	0,24	0,17	0,08	0,05	0,05	0,07

Ces produits alumineux amorphes sont formés essentiellement d'hydroxyde d'aluminium, vu que sur les fractions d'extraction successives de produits alumineux amorphes, les valeurs cumulatives de la silice dissoute en même temps, forment toutes des droites passant à peu près par l'origine (fig. 3). En effet, si la silice est combinée avec l'aluminium dans les produits amorphes, la droite coupera l'ordonnée en un point assez éloigné de l'origine.

Donc, si on considère que c'est le produit alumineux amorphe qui est à l'origine de la réaction aux solutions d'extraction acides (pH inférieur à 4,5), on peut dire qu'il joue en quelque sorte un rôle inverse à celui de l'aluminium échangeable, c'est-à-dire que cet aluminium représente la *résistance du milieu à l'acidification*.

#### 4.3. Rôle tampon à pH 4,5 des produits alumineux amorphes et échangeables

On peut penser que si, dans un sol, il existe en quantité suffisante des produits alumineux amorphes et échangeables, ces deux formes assureront un rôle tampon du milieu à pH 4,5 environ. En effet, l'aluminium échangeable, comme on vient de le voir, empêche le pH de monter au-delà de 4,5, lorsque le milieu s'enrichit en bases ; alors que l'hydroxyde

d'aluminium amorphe empêche le pH de baisser au-delà de 4,5, lorsque le milieu s'enrichit en éléments acides.

#### 5. CONCLUSION

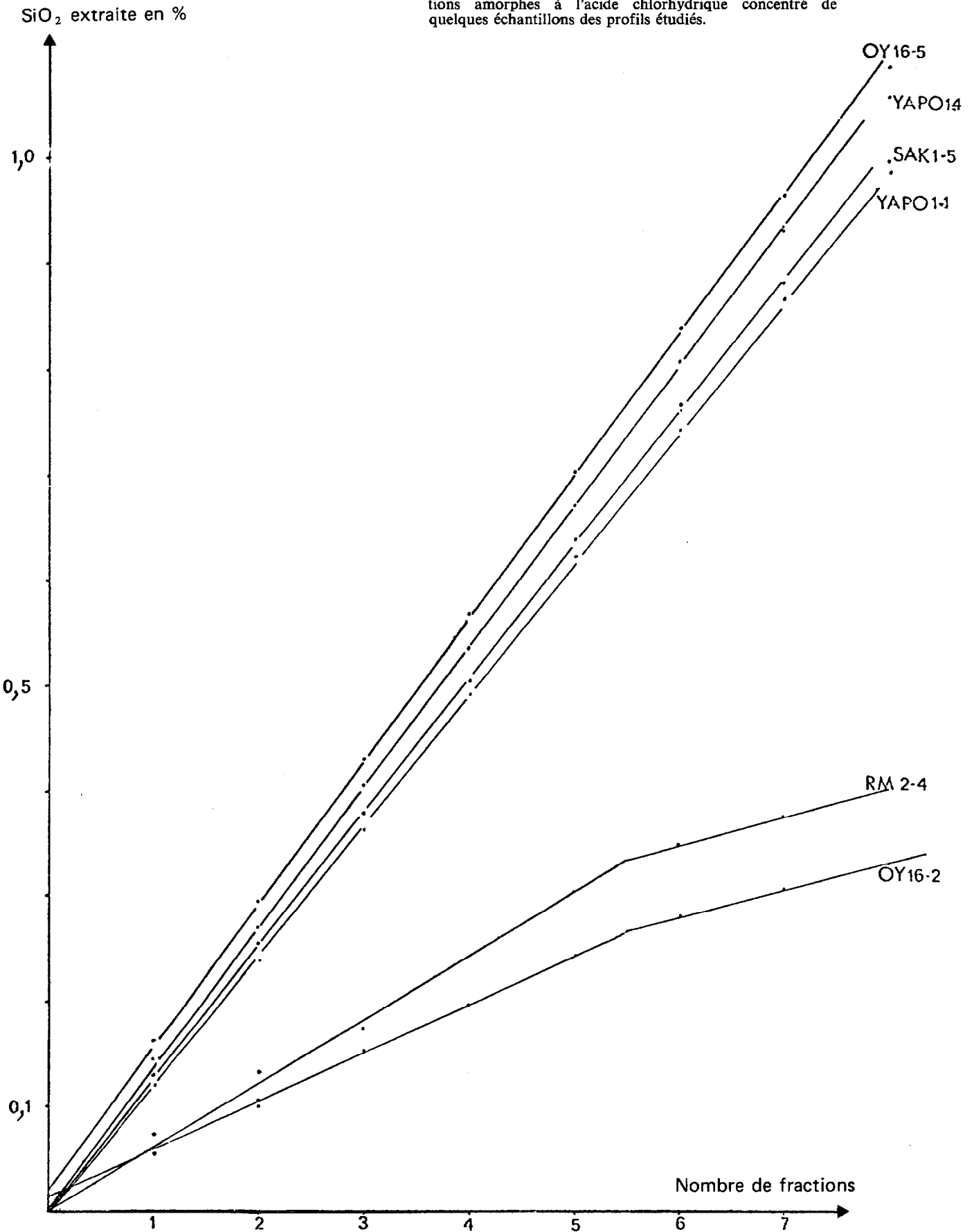
On a donc vu que l'aluminium échangeable empêche la montée du pH au-dessus de 4,5 par le fait qu'il précipite en hydroxyde si le pH dépasse cette valeur limite.

Par contre, l'hydroxyde alumineux amorphe limite la descente de pH au-dessous de 4,5, par son pouvoir de dissolution dans un milieu plus acide que cette valeur. On n'est pas certain du rôle joué par les produits amorphes ; il peut tout aussi bien être joué par les hydroxydes intermédiaires qui se trouvent adsorbés énergiquement sur les argiles et entre les feuillets des argiles.

On peut donc penser que si ces deux formes de constituants alumineux existent ensemble dans un milieu, elles constitueront un tampon à pH 4,5 environ.

Manuscrit reçu au S.C.D. de l'ORSTOM le 5 janvier 1977

FIG. 3. — Courbes cumulatives de la silice dans les extractions amorphes à l'acide chlorhydrique concentré de quelques échantillons des profils étudiés.



## BIBLIOGRAPHIE

- CHARLOT (T.G.), 1961. — Dosage colorimétrique des éléments minéraux. Principes et méthodes. Masson et Cie. Paris. 380 p.
- CHERNOV (V.A.). 1956. — De la nature de l'acidité du sol. 6<sup>e</sup> Cong. Intern. Sci. Sol (Paris), B : 547-555.
- CHERNOV (V.A.). — 1959. The origin of exchangeable aluminium in soils. *Sov. Soil Sci.*, 10 : 1150-1156.
- DABIN (B.). 1966. — Application des dosages automatiques à l'analyse des sols. *Cah. ORSTOM, Pédol.*, vol. III, n° 1 : 77-103.
- KAPPEN (H.). 1929. — Die Böden Azidität. Verlag J. Springer, Berlin, 363 p.
- LITTLE (I.) 1964. — The determination of exchangeable aluminium in soils. *Aust. J. Soil Res.*, 2, I : 76-82.
- Low (Ph.). 1955. — The role of aluminium in the titration of bentonite. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 19 : 135-139.
- PAVER (H.), MARSHALL (C.E.), 1934. — The role of aluminium in the reaction of clays. *J. Soc. Cem. Ind.*, 53 : 750-760.
- RICE (F.E.). 1916. — Studies in soils. I. *J. Phys. Chem.*, 20 : 214-227.
- SEGALEN (P.). 1968. — Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. VI, n° 1 : 105-126.
- TRINH (S.). 1976. — L'aluminium échangeable dans les sols acides de quelques pays d'Afrique et de Madagascar. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. XIV, n° 3 : pp. 207-218.