

Etude de la sélectivité d'échange K - Ca dans divers sols tropicaux. Effet de la matière organique.

F. SONDAG, ORSTOM, Bondy , C. FELLER, ORSTOM/CPB, Nancy
et L. DELCAMBRE, ORSTOM, Bondy

Introduction

La connaissance des propriétés d'échange des cations Ca, Mg, K, Na, NH₄ est à la base de la compréhension des mécanismes de lixiviation ou de rétention des éléments fertilisants et de leur fourniture à la plante. Elle permet également de mieux comprendre les modes de fonctionnement des sols en liaison avec le type de complexes échangeurs présents: phyllosilicates 1/1, 2/1, minéraux amorphes, oxy-hydroxydes, matières organiques. Ces constatations prennent toute leur importance dans les régions tropicales du fait de l'intensité des lessivages et de la rapidité des néoformations.

L'approche la plus courante lors de l'étude des complexes d'échange consiste à mesurer la capacité d'échange cationique et à doser la teneur en chaque cation échangeable. Ces deux paramètres permettent de se faire une idée de l'état du complexe d'échange de l'échantillon. Il existe toutefois une large polémique quant au mode opératoire le mieux adapter à ces déterminations: conditions de pH, agent désorbant, méthode de percolation ...

Un autre mode d'approche consiste à essayer d'évaluer la capacité d'un sol à fixer préférentiellement un cation par rapport à un autre de manière à déterminer s'il présente sous certaines conditions une **sélectivité** pour l'un d'eux. On approche de la sorte le fonctionnement réel du sol lorsqu'il est soumis à de conditions variables de percolation.

Mesure des isothermes d'échange

La construction des isothermes d'échange se fait en mettant successivement en contact un échantillon avec une solution contenant une quantité totale de cations constante mais avec des proportions variables de ceux-ci. Dans notre cas, nous avons étudié la sélectivité K-Ca en utilisant des solutions 0,01 N, ce qui signifie que la somme K + Ca est toujours égale à 10 milliéquivalents/l. Pour tracer l'isotherme, nous avons utilisé 8 points de mesure défini par une progression du rapport K / \sqrt{Ca} (Tableau 1), ce afin de faciliter les calculs ultérieurs.

Des saturations successives sont réalisées jusqu'à ce que l'échantillon n'adsorbe plus ni K ni Ca. On désorbe alors ces deux cations à l'aide de chlorure d'ammonium et l'on dose K et Ca par émission ou absorption atomique. Tout au long de l'opération, le pH de la solution est mesuré ainsi que Al afin de vérifier qu'il ne participe pas à l'échange.

Tableau 1
Composition des solutions d'équilibrage
(normalité totale = 0,01; N_K et N_{Ca} = fraction équivalente K et Ca)

| K/\sqrt{Ca} (môle/L) ^{1/2} | K mmôle/l | Ca mmôle/l | N_K | N_{Ca} |
|--|--------------|---------------|-------|----------|
| 0,2 | 0,44 | 4,78 | 0,044 | 0,956 |
| 0,4 | 0,86 | 4,57 | 0,086 | 0,914 |
| 0,8 | 1,64 | 4,18 | 0,164 | 0,836 |
| 1,6 | 2,99 | 3,50 | 0,299 | 0,701 |
| 2,4 | 4,12 | 2,94 | 0,412 | 0,588 |
| 3,2 | 5,04 | 2,48 | 0,504 | 0,496 |
| 6,6 | 7,45 | 1,27 | 0,745 | 0,255 |
| 29,6 | 9,78 | 0,11 | 0,978 | 0,022 |

Les valeurs de K et Ca obtenues pour les différentes saturations permettent de calculer un coefficient de sélectivité en utilisant les fractions équivalentes de K et Ca. Divers coefficients ont été proposés; celui de GAPON est le plus généralement utilisé. Il est égal à

$$K_G = \frac{N_K / N_{Ca}}{KAR}$$

où KAR ("Potassium adsorption ratio") est défini comme étant le rapport des activités en solution

$$KAR = \frac{a_K}{\sqrt{a_{Ca}}}$$

Le calcul de KAR implique donc de connaître les coefficients d'activité des ions en solution γ_K et γ_{Ca} , que l'on peut faire en connaissant la force ionique I de la solution

$$\gamma_i = -0,509 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I$$

Un autre coefficient est celui de Vanselov qui utilise les fractions molaires des ions en phase surface au lieu des fractions équivalents

$$K_V = \frac{M^2_K / M_{Ca}}{KAR^2}$$

ou celui d'Argersinger

$$K_A = \frac{N^2_K / N_{Ca}}{KAR^2}$$

Le tracé de l'isotherme se fait en utilisant la modélisation définie par Delvaux et Duffey (1989) et Fontaine et al. (1989) qui proposent un modèle à deux sites, les uns ayant une grande sélectivité potassique, les autres une faible sélectivité.

Ceci revient à écrire que

$$CEC_T = CEC_1 + CEC_2$$

où CEC_1 correspond à la CEC des sites les plus spécifiques pour K caractérisés par un coefficient de sélectivité K_{V1}

et CEC_2 correspond à la CEC des sites moins spécifiques pour K caractérisés par un coefficient de sélectivité K_{V2}

Si on désigne par α la proportion de sites sélectifs pour K, on peut écrire

$$\alpha = \frac{CEC_1}{CEC} \quad \text{et} \quad (1 - \alpha) = \frac{CEC_2}{CEC}$$

Ces deux fractions de la CEC, présentant des affinités différentes pour K chiffrées par des coefficients K_{V1} et K_{V2} , seront saturés différemment par cet ion bien qu'elles soient en équilibre avec une solution de même concentration totale C_0 (0,01N ici) et de même fraction équivalente N_K . Un développement mathématique simple permet de montrer que

$$N_K = \alpha N_{K;1} + (1 - \alpha) N_{K;2}$$

avec

$$N_{K;1} = \sqrt{\frac{K_{V1} \cdot KAR^2}{4 + K_{V1} \cdot KAR^2}}$$

$$N_{K;2} = \sqrt{\frac{K_{V2} \cdot KAR^2}{4 + K_{V2} \cdot KAR^2}}$$

Ces diverses équations permettent d'établir l'isotherme d'échange K - Ca. Un traitement informatisé des données a été mis au point pour cela. Il trace l'isotherme d'échange à partir des points expérimentaux et permet d'évaluer la sélectivité éventuelle de l'échantillon. Une courbe passant au dessus de la diagonale du graphique représentant la variation de N_K adsorbé en fonction de N_K en solution indique une sélectivité potassique de l'échantillon. Cette diagonale représente en effet l'isotherme de sélectivité K nulle. Le traitement mathématique des valeurs mesurées permet en plus d'estimer la valeur des coefficients de sélectivité des deux types de sites (K_{V1} et K_{V2}), la proportion de sites sélectifs pour K (α), la capacité d'échange de l'échantillon ainsi que la variation d'énergie libre de la réaction d'échange (ΔG_0).

Application à divers sols tropicaux

La modélisation retenue a été développée à l'occasion d'une thèse sur des problèmes de déficience potassique dans le cas particulier des bananiers au Cameroun (Delvaux, 1988). Cette problématique visait spécifiquement l'étude de sols volcaniques, particulièrement des sols à halloysite.

Nous avons pour notre part développé cette méthode pour l'étude du rôle de la matière organique sur les propriétés de surface. Son application a été faite sur divers sols tropicaux: andosols, ferrisols, oxysols, sols sableux

Pour cela, les échantillons ont été étudiés avant et après traitement à H_2O_2 et des fractions granulométriques d'un même échantillon ont été traitées séparément.

En ce qui concerne les données de la littérature à propos de la sélectivité K des phases minérales rencontrées:

- les halloysites sont considérées comme sélectives de K;
- les allophanes sont plutôt sélectives pour Ca;
- la matière organique serait plus sélective pour Ca.

Séquence sur substrat volcanique

A1TC et COM 34 (Fig. 1 a et b) : andosols. Ces échantillons ne montrent aucune sélectivité K ou Ca, ce qui correspond bien au comportement attendu des andosols puisque l'allophane ne possède pas de sélectivité potassique

RL ap et B1TC (Fig. 2 a et b) : sols bruns à halloysite. Forte sélectivité K, entièrement supprimée par traitement H_2O_2 en même temps qu'apparaît une sélectivité Ca aux saturations élevées.

T85 (Fig. 3) : ferrisol. Cet échantillon présente une légère sélectivité pour K mais avec peu de sites sélectifs (17%) ; une faible sélectivité Ca apparaît aux fortes saturations. Après traitement H_2O_2 , la sélectivité K est encore moindre, alors que la CEC reste inchangée.

Autres sols

MSP4 (Fig. 4): oxysol sous forêt. On n'observe pas de sélectivité K ni d'effet de la matière organique

A3775 (Fig. 5a) : vertisol sous prairie, riche en m.o. ($\pm 40\%$)

A3770 (Fig. 5b) : idem sous maraîchage

Ces échantillons ne présentent pas de sélectivité K mais plutôt une sélectivité pour Ca. Ces sélectivité ne sont pas influencées par la matière organique, que ce soit après culture ou après attaque H_2O_2 .

TNR 10-1 (Fig. 6) : sol sableux. Il existe des sites très sélectifs pour K mais en très faibles proportions (5%) et nombre (CEC faible); cet échantillon présente par contre une sélectivité Ca marquée, mais on ne remarque pas d'effet m.o.

Influence de la granulométrie

T85

Quatre fractions granulométriques ont été isolées sur cet échantillon et l'isotherme d'échange de chaque fraction a été déterminé (Fig. 7). On se rappellera que pour l'échantillon global (Fig. 3), $K_{V1} = 9500$ et $\alpha = 0,17$; dans les fractions granulométriques séparées, on constate que la fraction sableuse possède une sélectivité marquée pour K mais avec une CEC très faible alors que les autres phases n'ont qu'une sélectivité K peu marquée. La faible sélectivité globale pour K semble donc provenir essentiellement de la fraction la plus grossière étudiée ($> 20 \mu\text{m}$)

Conclusions

Les principales conclusions que l'on a pu tirer de cette étude sont que:

- il existe une sélectivité K uniquement pour les échantillons à halloysite;
- les andosols étudiés ne présentent ni sélectivité K ni Ca marquée;
- les autres sols étudiés présentent généralement plutôt une sélectivité Ca;
- on n'observe aucune influence de la matière organique sur la sélectivité K

Bibliographie

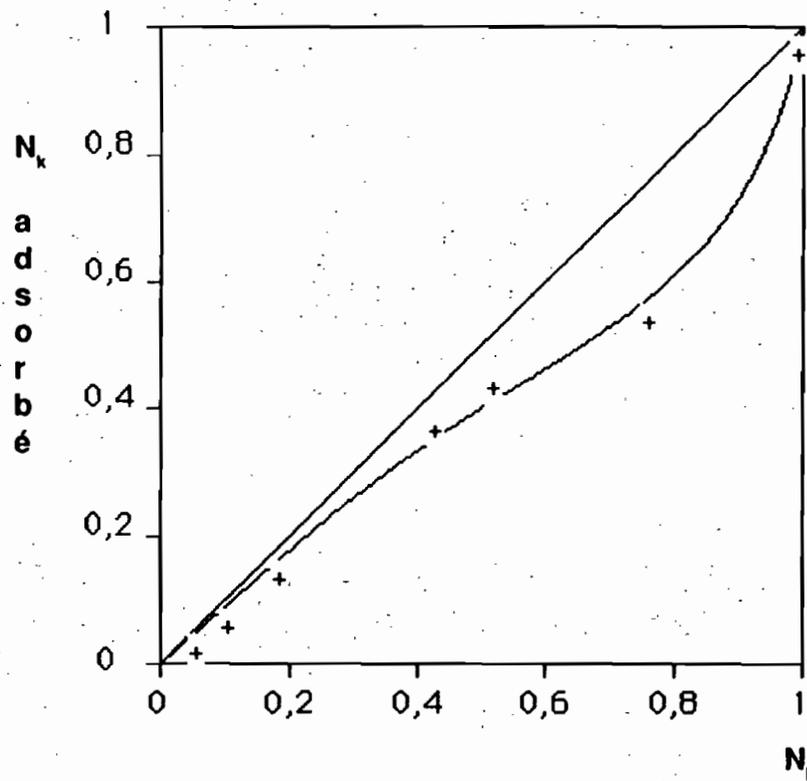
DELVAUX, B., 1988. Constituants et propriétés de surface des sols dérivés de pyroclastes basaltiques du Cameroun Occidental. Approche génétique de leur fertilité. Thèse U.C.L., Fac. Sc. Agron.: 335 p.

DUFEY, J.E., DELVAUX, B., 1989. Modelling potassium-calcium exchange isotherms in soils, Soil. Sci. Soc. Am. J.: 53, 1297-1299

FONTAINE, S., DELVAUX, B., DUFEY, J.E., HERBILLON, A.J., 1989. Potassium exchange behaviour in Caribbean volcanic ash soil under banana cultivation, Plant and Soil: 120, 283-290

Figure 1 a

Echantillon A1TC

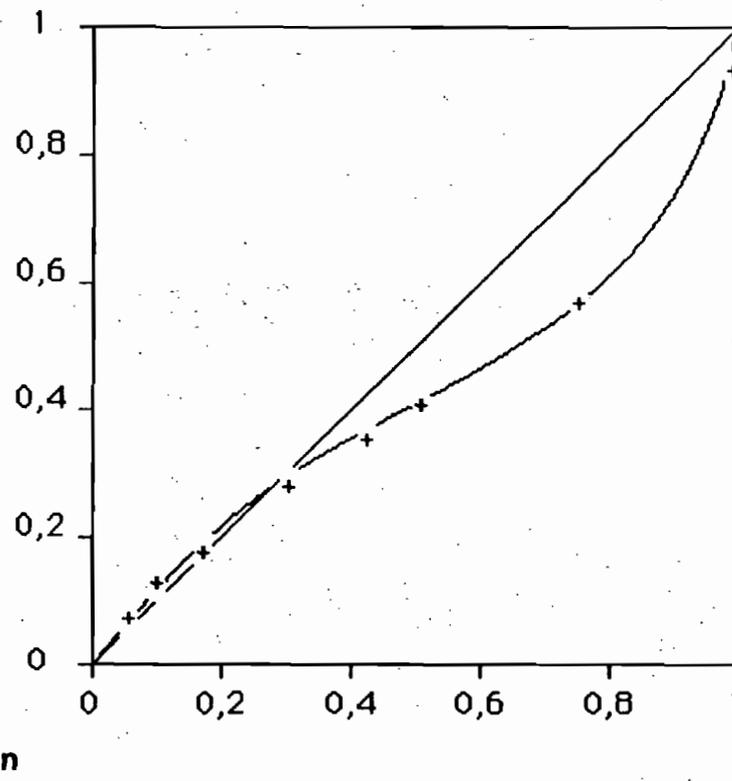


$Kv1= 600$
 $Kv2= 11,82$

$\alpha= 0,34$
 $CEC= 4,1 \text{ mé}/100\text{g}$

Figure 1 b

Echantillon COM34



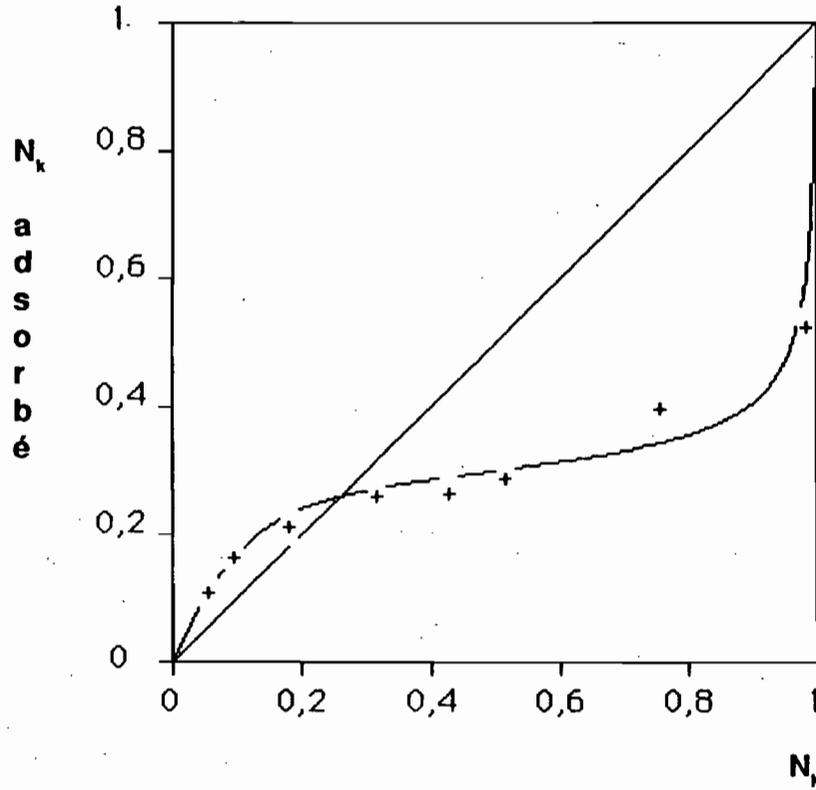
$Kv1= 1600$
 $Kv2= 13,9$

$\alpha= 0,29$
 $CEC= 14,6 \text{ mé}/100\text{g}$

Figure 2 a

Echantillon RL ap

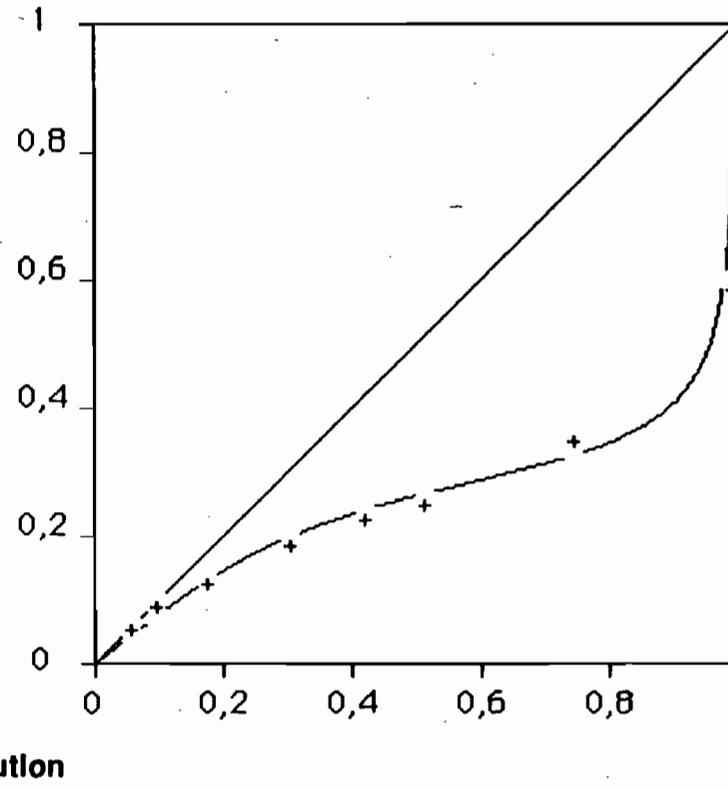
Sans traitement



$Kv1= 8000$
 $Kv2= 0,75$

$\alpha= 0,27$
CEC= 15,5 mé/100g

Après traitement H_2O_2

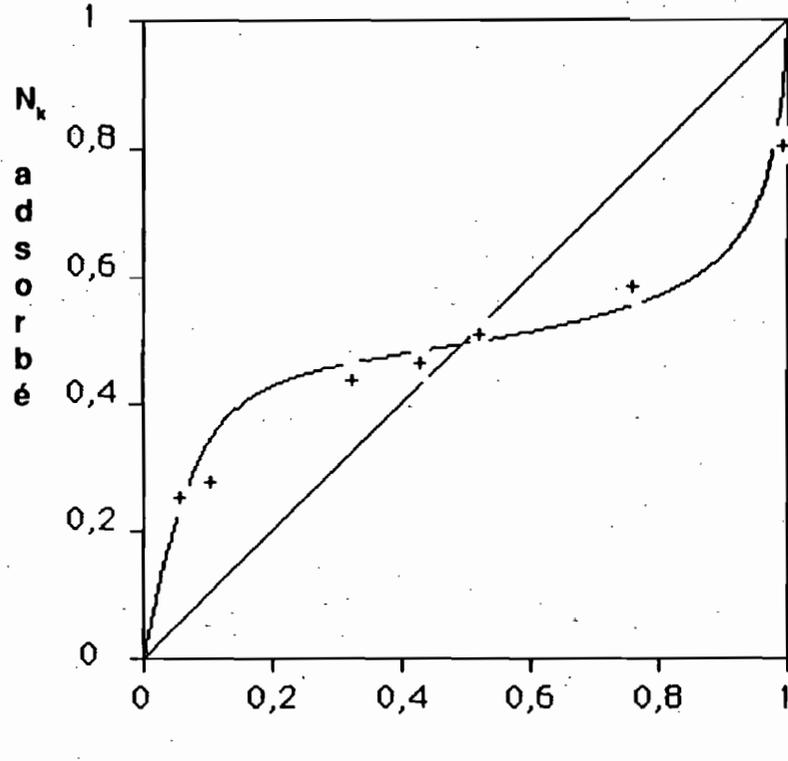


$Kv1= 1200$
 $Kv2= 0,97$

$\alpha= 0,25$
CEC= 13,8 mé/100g

Figure 2 b
Echantillon B1TC

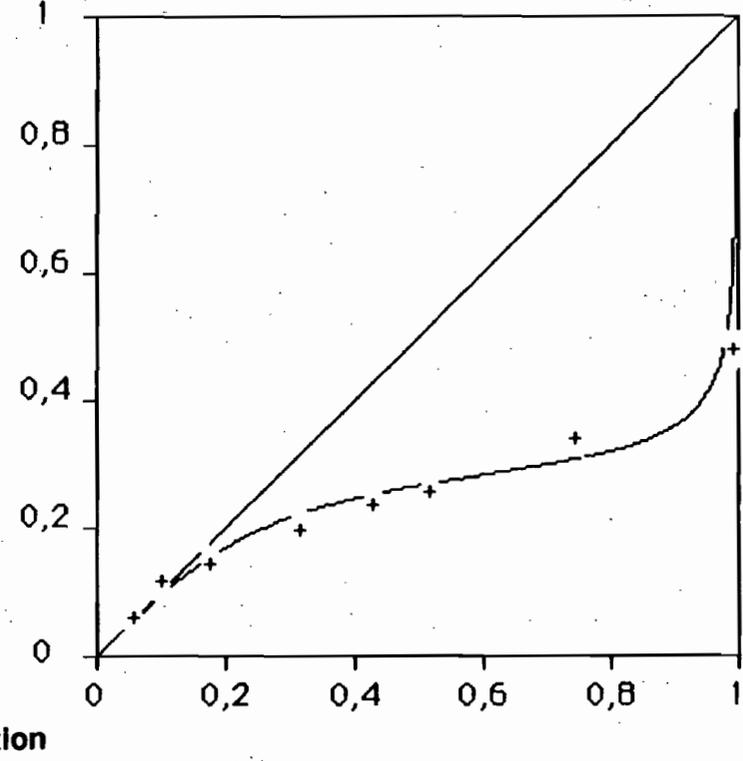
Sans traitement



$Kv1= 4500$
 $Kv2= 2,3$

$\alpha= 0,47$
 $CEC= 13,0 \text{ mé}/100\text{g}$

Après traitement H_2O_2



$Kv1= 1900$
 $Kv2= 0,39$

$\alpha= 0,26$
 $CEC= 16,3 \text{ mé}/100\text{g}$

Figure 3

Echantillon T85

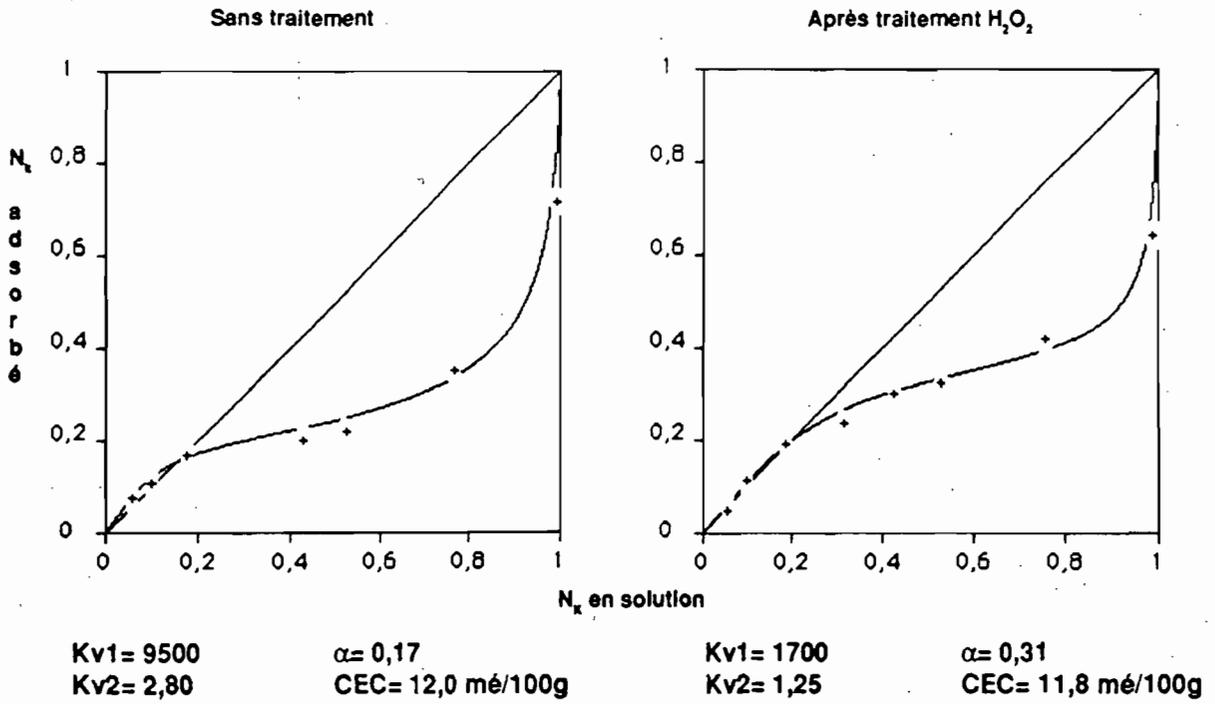


Figure 4

Echantillon MSP4

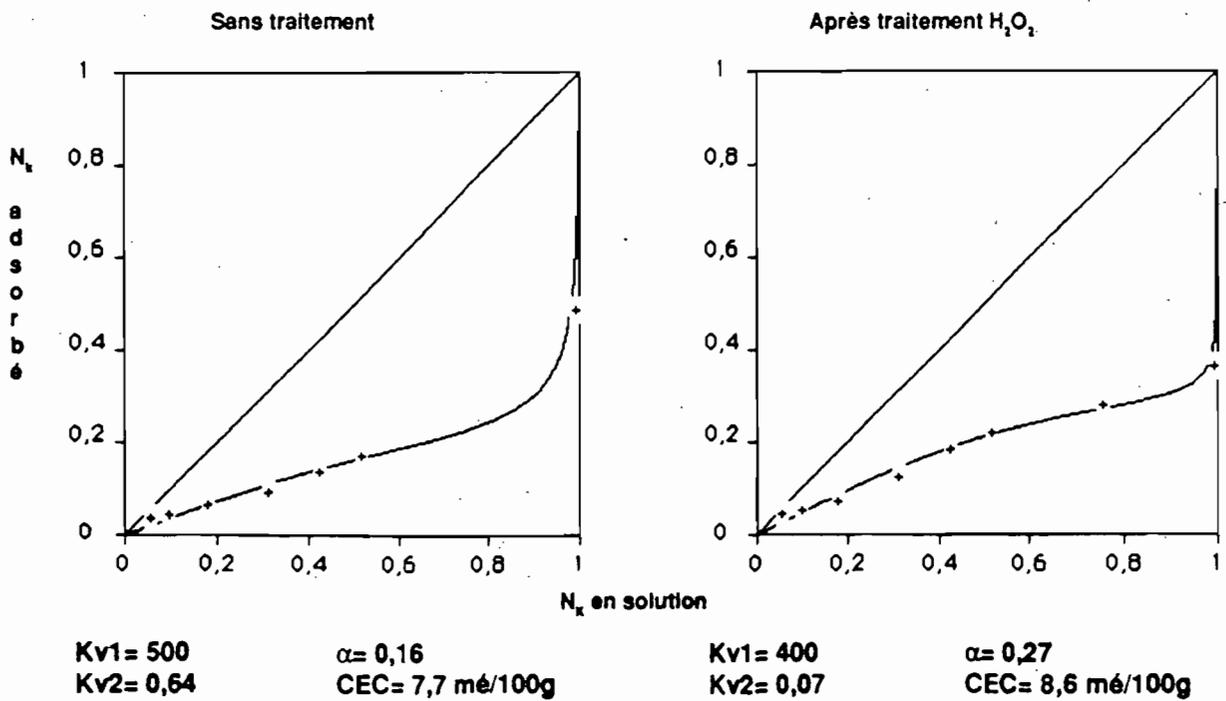


Figure 5a

Echantillon A3775

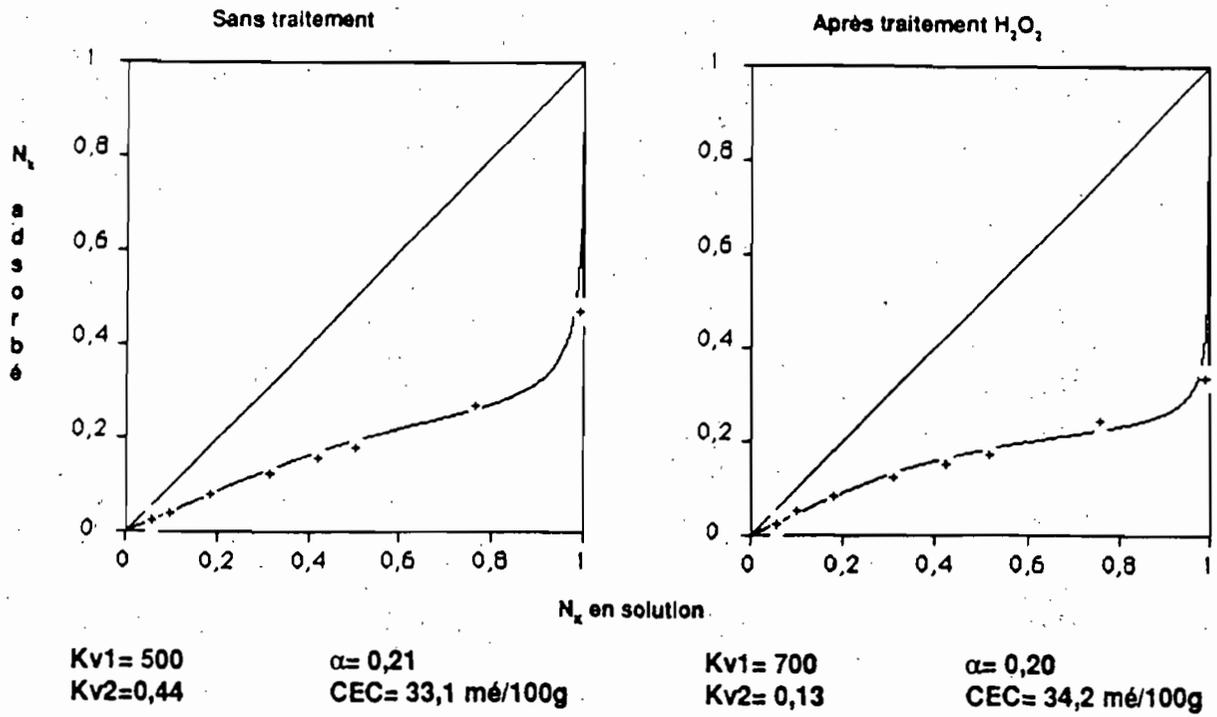


Figure 5b

Echantillon A3770

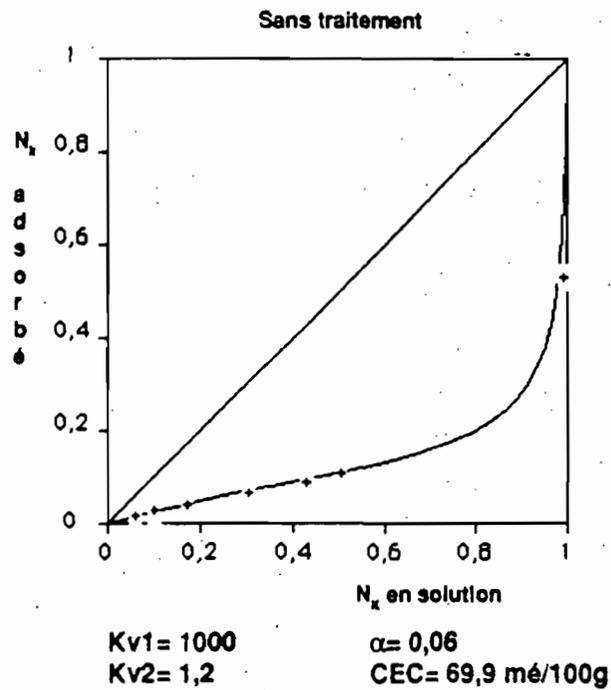
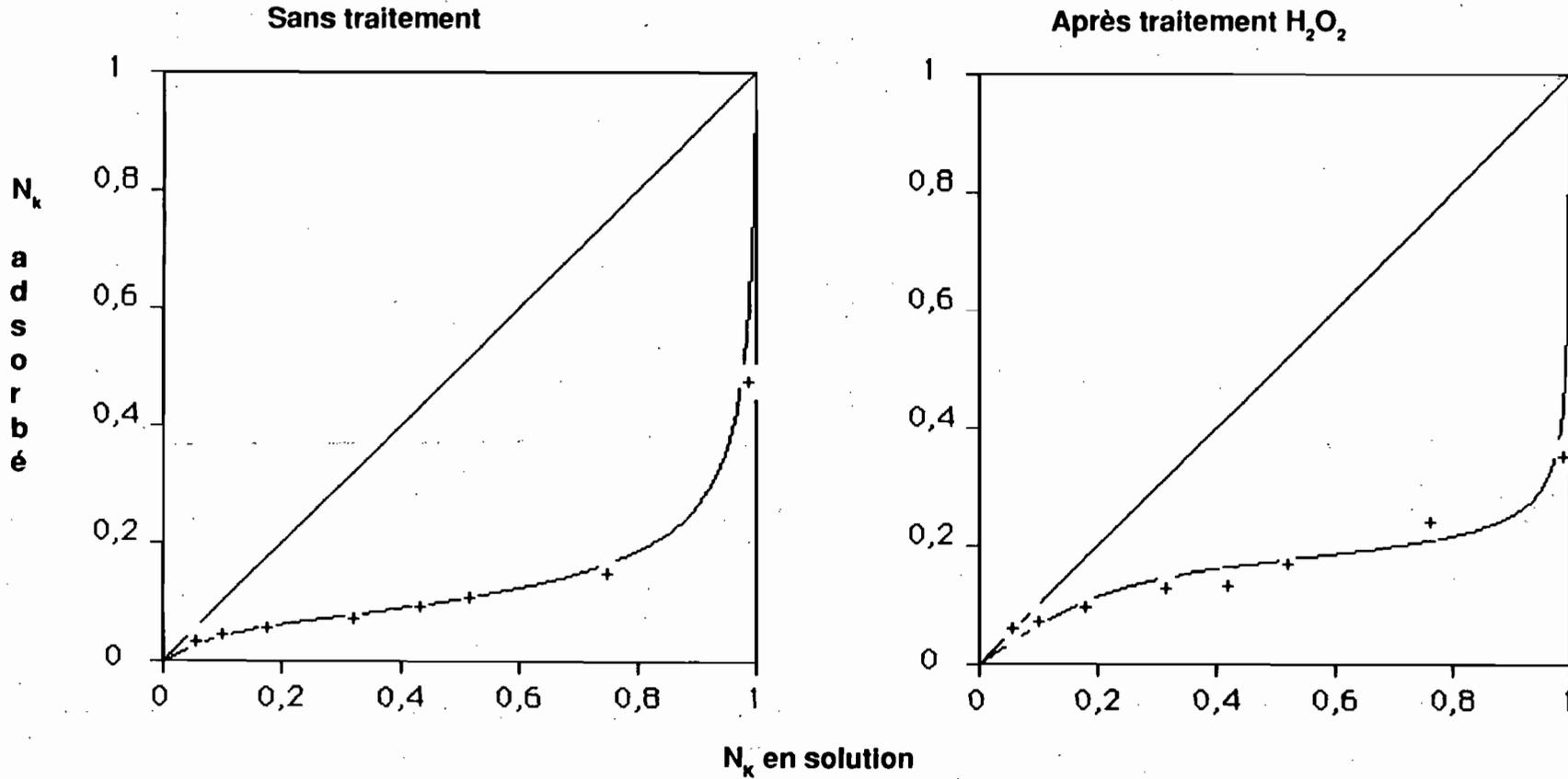


Figure 6

Echantillon TNR 10-1



$Kv1 = 10\ 000$
 $Kv2 = 1,10$

$\alpha = 0,05$
CEC = 4,3 mé/100g

$Kv1 = 2400$
 $Kv2 = 0,25$

$\alpha = 0,16$
CEC = 4,3 mé/100g

Figure 7

Echantillon T85

