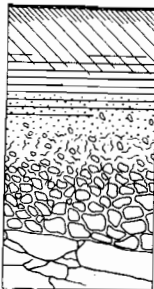


J.-Y. LE BRUSQ

**LE CONCEPT D'ACTIVITÉ IONIQUE
EN SOLUTION AQUEUSE
ET SES APPLICATIONS
A L'ÉTUDE DES SOLS SALÉS**

**II. APPLICATION AU CALCUL DU TAUX DE SODIUM
ECHANGEABLE SUR LE COMPLEXE ADSORBANT**



JUIN 1982

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

CENTRE DE DAKAR - HANN



LE CONCEPT D'ACTIVITÉ IONIQUE EN SOLUTION AQUEUSE ET SES APPLICATIONS À L'ÉTUDE DES SOLS SALÉS

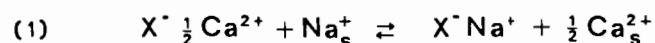
II - APPLICATION AU CALCUL DU TAUX DE SODIUM ECHANGEABLE SUR LE COMPLEXE ADSORBANT

Parmi les processus physico-chimiques susceptibles de dégrader un sol irrigué et de le rendre impropre à la culture, la fixation de sodium sur le complexe adsorbant, ou alcalisation, est l'un des plus fréquents et des plus néfastes. Les conséquences sur la dégradation de la structure du sol, sur la baisse de perméabilité (QUIRK, J.P., SCHOFIELD, R.K. 1955, McNEAL et al. 1968, BAKKER, A.C., EMERSON, W.W., 1973), sur l'élévation du pH ou alcalinisation (VAN BEEK, C. G., VAN BREEMEN, N., 1973), sur la nutrition des végétaux (BHUMBLA, D. R. CHHABRA, R. 1982) sont bien connues. Aussi la recherche d'une relation entre la composition chimique de la solution du sol et l'importance de l'alcalisation a été souvent poursuivie depuis les travaux de l'U.S. Salinity Laboratory (1954). Diverses formules ont été proposées, tantôt sur des bases empiriques, tantôt d'après des considérations théoriques, mais il semble que les relations entre les deux approches, n'ont pas toujours été convenablement perçues. Aussi, après avoir exposé ces relations, nous donnerons un exemple d'établissement d'une formule empirique entre taux de sodium échangeable et composition de la solution du sol, et appliquerons diverses formules classiques au cas particulier des sols de la Basse Vallée du Fleuve Sénégal.

1 - Bases théoriques des relations cations échangeables - cations en solution.

Nous prendrons l'exemple de la réaction d'échange $\text{Ca}^{++} - \text{Na}^+$ sur une argile. Soit X^- une quantité d'argile portant une charge négative de 1 équivalent. La réaction d'échange peut s'écrire de plusieurs façons, selon les espèces chimiques considérées dans la phase argile :

1.1. Première écriture :



Na_s^+ et Ca_s^{2+} sont les ions en solution. $\text{X}^- \frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$ et $\text{X}^- \text{Na}^+$ sont les espèces Argile-Cation adsorbé.

De nombreux auteurs ont montré que la réaction (1), et des réactions similaires avec d'autres cations (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} ...) sont en première approximation, des réactions d'équilibre, caractérisées par la réversibilité (voir LAUDELOUT H., 1980). Ceci est surtout vrai lorsque l'argile est parfaitement dispersée, tandis que dans les sols, une certaine irréversibilité, ou hysteresis, caractérisée par une adsorption préférentielle de l'ion initialement présent (TABIKH et al. 1960) ou de l'ion remplaçant (SINANUWONG, S. EL SWAIFY S.A., 1974) a été observée.

Remarquons aussi que l'écriture de l'équation (1) suppose que l'eau n'intervient pas dans la réaction d'échange (l'hydratation de l'argile n'est pas modifiée par l'échange), ce qui n'est pas exactement vrai (LAUDELOUT, H. et al., 1972). Tant que l'activité de l'eau de la solution reste très proche de 1, on peut cependant négliger cette variation d'hydratation.

Si on suppose donc une parfaite réversibilité de (1), on peut écrire :

$$(2) \quad K = \frac{(X^- Na^+) \times (Ca^{2+})^{\frac{1}{2}}}{(X^- \frac{1}{2} Ca^{2+}) \times (Na^+)}$$

K est la constante thermodynamique d'équilibre, calculée à partir des activités des produits et des réactifs.

Nous avons montré dans un précédent rapport (LE BRUSQ, 1982) que l'on pouvait, en admettant certaines hypothèses, calculer les activités des ions en solutions :

$$(3) \quad (Na^+) = \gamma_{Na} \times [Na^+] \quad \text{et} \quad (Ca^{2+}) = \gamma_{Ca} \times [Ca^{2+}]$$

où les molalités figurent entre crochets: γ_{Na} et γ_{Ca} sont les coefficients d'activité stoechiométriques en phase aqueuse.

De manière analogue, on écrira :

$$(4) \quad (X^- \frac{1}{2} Ca^{2+}) = F_{Ca} \times E_{Ca} \quad \text{et} \quad (X^- Na^+) = F_{Na} \times E_{Na}$$

E_{Ca} et E_{Na} sont les fractions équivalentes, F_{Ca} et F_{Na} , les coefficients d'activité en phase adsorbée de Ca^{2+} et Na^+ . (2) s'écrit alors :

$$K = \frac{E_{Na} \times [Ca^{2+}]^{\frac{1}{2}} \times \gamma_{Ca}^{\frac{1}{2}} \times F_{Na} \times 31.62}{E_{Ca} \times [Na^+] \times 31.62 \times \gamma_{Na} \times F_{Ca}} = K_g \times \frac{F_{Na} \times 31.62}{F_{Ca}}$$

K_g est le coefficient de sélectivité de GAPON (1933).

Contrairement à K, Kg n'est pas nécessairement une constante. Ce n'est le cas que si les espèces $X^{-1/2}Ca^{2+}$ et $X^{-1}Na^{+}$ forment une solution solide idéale. Le rapport F_{Na}/F_{Ca} est alors constant, égal à 1.

La constante 31.62 ($= 1000 / \sqrt{1000}$) a été introduite pour pouvoir exprimer Kg en fonction du Sodium Adsorption Ratio :

$$(5) \quad S.A.R. = 31.62 \times [Na^{+}] / \sqrt{[Ca^{2+}]}$$

Dans (5), les concentrations sont exprimées en moles/litre. En les exprimant en millimoles/l, l'expression prend la forme classique :

$$S.A.R. = [Na^{+}] / \sqrt{[Ca^{2+}]}$$

On définit par ailleurs le Exchangeable Sodium Ratio :

$$(6) \quad E.S.R. = \frac{E_{Na}}{E_{Ca}} = \frac{E_{Na}}{1 - E_{Na}}$$

On obtient alors

$$(7) \quad Kg = \frac{E.S.R.}{S.A.R.} \times \frac{[Ca^{2+}]^{1/2}}{[Na^{+}]}$$

Si on suppose que $\gamma_{Ca^{1/2}} / \gamma_{Na} \approx 1$, ou reste à peu près constant pour un type de salure donnée, on est alors amené à rechercher des corrélations du type :

$$(8) \quad E.S.R. = a S.A.R. + b$$

Si Kg peut être assimilé à une constante sur tout l'isotherme d'échange, b est alors nul ou proche de 0. Mais il n'en est pas nécessairement ainsi, contrairement à ce que semblent penser certains auteurs.

On appelle Exchangeable Sodium Percentage, le pourcentage de la capacité d'échange saturé par le sodium :

$$(9) \quad E.S.P. = 100 E_{Na} = 100 \frac{E.S.R.}{1 + E.S.R.}$$

Un exemple de formule obtenue à partir des relations (8) et (9) est donnée par l'U.S. Salinity Laboratory :

$$(10) \quad E.S.P. = \frac{100(0.0147 S.A.R. - 0.0126)}{1 + (0.0147 S.A.R. - 0.0126)}$$

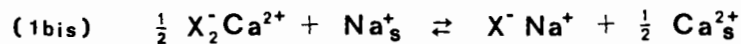
Compte tenu des hypothèses ci-dessus, il est normal que les coefficients a et b dans (8), diffèrent selon le type d'argile (valeurs de K différentes) et selon le type de solution ($\gamma_{Ca^{1/2}} / \gamma_{Na} \neq 1$).

Aussi une formule du type (10) n'est en toute rigueur valable que pour un type de sol et une solution donnée. On peut en conclure que, au lieu de tenter d'établir des relations S.A.R.-E.S.P. valables pour une région donnée, (U.S.A., Israël, Australie...) il serait plus logique de proposer des relations par grand type de sol (sol à kaolinite, à montmorillonite, organique...) et par type d'ambiance physico-chimique (milieu carbonaté, salure marine, salure sulfatée...). Cependant, la prise en compte de ce dernier facteur peut se faire en calculant le S.A.R. à partir des activités :

$$S.A.R.* = S.A.R. \times \gamma_{Na} / \sqrt{\gamma_{Ca}}$$

Dans ce cas, seule la nature minéralogique de l'échangeur est susceptible de faire varier Kg, comme l'ont montré BABCOCK et SCHULZ (1963), RAO et al (1968), NAKAYMA (1975).

1.2. Seconde écriture



Dans ce cas, nous avons :

$$(X_2^- Ca^{2+}) = F'_{Ca} \times X_{Ca} \quad \text{et} \quad (X^- Na^+) = F'_{Na} \times X_{Na}$$

X_{Ca} et X_{Na} sont les fractions molaires de Ca^{2+} et Na^+ adsorbés

(2) s'écrit :

$$(2bis) \quad K = \frac{X_{Na} \times [Ca^{2+}]^{\frac{1}{2}} \times \gamma_{Ca}^{\frac{1}{2}} \times F'_{Na}}{X_{Ca}^{\frac{1}{2}} \times [Na^+] \times \gamma_{Na} \times F'_{Ca}^{\frac{1}{2}}} \times \frac{31.62}{31.62} = K_v \times \frac{F'_{Na}}{F'_{Ca}^{\frac{1}{2}}} \times 31.62$$

K_v est la racine carrée du coefficient de sélectivité proposé par VANSELOW (1932).

Les remarques faites à propos de Kg s'appliquent à K_v .

En outre $F'_{Ca} \neq F_{Ca}$, $F'_{Na} \neq F_{Na}$, $K_v \neq K_g$

SPOSITO (1977) avait démontré cette dernière inégalité, mais, dans la mesure où K_v et K_g sont des coefficients empiriques, il n'y a pas, à notre avis, de raisons pour choisir à priori l'un plutôt que l'autre dans les relations S.A.R.-E.S.P.

On a donc :

$$(11) \quad K_v = \frac{X_{Na}}{X_{Ca}^{\frac{1}{2}}} \times \frac{1}{S.A.R.} \times \frac{\gamma_{Ca}^{\frac{1}{2}}}{\gamma_{Na}} = \frac{X_{Na}}{X_{Ca}^{\frac{1}{2}}} \times \frac{1}{S.A.R.*}$$

On peut montrer facilement que :

$$(12) \quad X_{Na} = \frac{2E_{Na}}{1+E_{Na}}$$

d'où :

$$(13) \quad K_v = \frac{2E_{Na}}{(1-E_{Na}^2)^{\frac{1}{2}}} \times \frac{1}{S.A.R.*}$$

La relation ESP - SAR est alors :

$$(14) \quad E.S.P. = 100 S.A.R.* \times K_v / (4 + S.A.R.*^2 \times K_v^2)^{\frac{1}{2}}$$

Si E_{Na} est petit, $(1 - E_{Na}^2)^{\frac{1}{2}} = 1 - E_{Na}$ et :

$$(15) \quad E.S.P. = 100 S.A.R.* \times K_v / (2 + S.A.R.* \times K_v)$$

$$\text{ou } E.S.R. = S.A.R.* \times K_v / 2$$

Cette relation est proche de (7) où $K_g = K_v/2$, mais est ici une approximation. Ceci nous montre que si K_g est (à peu près) constant, K_v ne le sera pas, et inversement.

Il apparaît enfin que si on a démontré expérimentalement la constance de K_v dans un domaine donné, il est préférable de proposer ensuite une relation du type (14) plutôt qu'une relation linéaire entre S.A.R. et E.S.R., sauf si E_{Na} reste petit ($< 0,2$) dans ce domaine.

1.3. Troisième écriture

Certains auteurs enfin, partant de l'équation (1bis), écrivent :

$$(16) \quad (X_2^- Ca^{2+}) = F_{Ca}'' \times E_{Ca} \quad \text{et} \quad (X^- Na^+) = F_{Na}'' \times E_{Na}$$

On a alors :

$$(17) \quad K = \frac{E_{Na} \times [Ca^{2+}]^{\frac{1}{2}} \times \gamma_{Ca}^{\frac{1}{2}} \times F_{Na}''}{E_{Ca}^{\frac{1}{2}} \times 31.62 [Na^+] \times \gamma_{Na} \times F_{Ca}''^{\frac{1}{2}}} \times 31.62 = K_T \times \frac{F_{Na}''}{F_{Ca}^{\frac{1}{2}}}$$

K_T est la racine du coefficient de sélectivité proposé par GAINES et THOMAS (1953).*

* On peut montrer, à partir de la relation Gibbs-Duhem (Cf. BOLT, G.H., 1982 :

$$\ln K = 1/2 + \int_0^1 \ln K_T dE_{Na}$$

On définit alors le Exchangeable Fraction Ratio :

$$(18) \quad E.F.R. = \frac{E_{Na}}{(1 - E_{Na})^{\frac{1}{2}}}$$

D'où

$$(19) \quad K_T = \frac{E.F.R.}{S.A.R.*}$$

La relation E.F.R. - ESP étant :

$$(E.S.P./100)^2 + E.F.R.^2(E.S.P./100) - E.F.R.^2 = 0$$

On en déduit la relation E.S.P. - S.A.R.* :

$$(20) \quad E.S.P. = 50 S.A.R.* K_T ((S.A.R.* K_T^2 + 4)^{\frac{1}{2}} - S.A.R.* K_T)$$

Un exemple de ce type de relation a été proposé par RIEU (1981) pour des sols du Tchad :

$$(21) \quad E.S.P. = 4.902 \cdot 10^{-3} S.A.R.* [(S.A.R.*^2 + 40.8 \cdot 10^3)^{\frac{1}{2}} - S.A.R.*]$$

1.4. Conclusions

Il apparaît donc que plusieurs types de relations E.S.P.-S.A.R.* peuvent être déduites de l'expression de la constante thermodynamique d'échange. Toutes s'appuient sur l'hypothèse de la constance d'un coefficient de sélectivité dans le domaine étudié. Or cette hypothèse doit être vérifiée empiriquement, sur la base de résultats expérimentaux. Mais il semble malheureusement que peu d'auteurs aient recherché l'expression de ce coefficient qui répondait le mieux à cette hypothèse, le choix étant le plus souvent fait par à priori. En outre, à chaque expression du coefficient de sélectivité correspond une relation d'une certaine forme entre S.A.R. et E.S.P. Certaines relations, telle celle proposée par le CRUESI n'ont d'ailleurs apparemment pas de base théorique précise (ESP = 0.988 S.A.R. - 0.61). Ceci n'exclut pas la valeur pratique de ces relations, mais on peut se demander si d'autres expressions n'auraient pas été plus précises, ou d'un domaine d'application plus étendu.

2 - Un exemple de calcul des coefficients de sélectivité

Nous avons repris des données numériques fournies par BABCOCK et SCHULZ (1963) pour calculer les différents coefficients de sélectivité cités ci-dessus. L'expérience de BABCOCK et SCHULZ visait à montrer l'influence de l'anion (Cl^- ou $\text{SO}_4^{=}$) sur l'équilibre d'échange. Ils ont utilisé un sol d'une capacité d'échange de 15 mé/100 g, la fraction argileuse étant composée surtout de montmorillonite. Les auteurs constataient qu'en remplaçant les molalités par les activités, en solution, ils obtenaient une plus faible différence entre les coefficients de sélectivité de VANSELOW en présence de Cl^- et en présence de $\text{SO}_4^{=}$. Les activités en solution étaient déterminées à partir de l'activité moyenne des sels. NAKAYAMA (1975), prenant en considération l'existence de paires d'ions, Ca SO_4° et Na SO_4^- , trouvait un intervalle de variations de K_V plus faible.

Nous avons pour notre part, calculé les activités ioniques en solution en utilisant deux méthodes présentées dans un précédent rapport (LE BRUSQ J.Y., 1982) :

- modèle à paires d'ion, proche de celui utilisé par NAKAYAMA (1975), avec
 $\log K_{\text{CaSO}_4^{\circ}} = -2.31$ $\log K_{\text{NaSO}_4^-} = -1.06$

- modèle à coefficients d'interaction variables, développé par PITZER.

(Les valeurs du S.A.R. calculées à partir des molalités (SAR_m), à partir des activités données par le modèle à paires d'ions (S.A.R._t) et par le modèle à coefficients d'interaction (S.A.R._p) figurent dans le tableau 1, pour les 12 solutions utilisées pour établir les équilibres d'échange par BABCOCK et SCHULZ. On peut constater que même dans le cas des solutions chlorurées (N°s 1 à 6), les valeurs calculées à partir des activités sont notablement plus élevées. Dans le cas des solutions sulfatées, (N°s 7 à 12) les écarts avec S.A.R._m sont importants, jusqu'à + 75 % .
 Les valeurs des coefficients de sélectivité figurent dans le tableau 2. La première lettre en indice de K représente la méthode de calcul du S.A.R. (m, p, t), la seconde lettre se réfère aux définitions des coefficients données plus haut (formules 7, 11, 19). Le tableau 3 donne les valeurs moyennes et les coefficients de variation, pour les solutions chlorurées, (1 à 6), sulfatées (7 à 12), et pour l'ensemble des solutions.

On constate alors que :

- en utilisant les molalités pour calculer le S.A.R., les valeurs de K_V et K_T sont significativement différentes pour les solutions chlorurées et pour les solutions sulfatées
- le plus faible écart entre les constantes K_V , K_T , K_g pour les 2 types de solution, est toujours obtenu avec le calcul des activités par le modèle à coefficients d'interaction variable (K_{pV} , K_{pT} , K_{pg})
- les plus faibles coefficients de variation pour les 12 valeurs de K, correspondent à $K_T = \text{EFR/SAR}^*$

Il semble donc que la meilleure expression du coefficient de sélectivité dans le cas considéré soit K_T , les activités étant calculées par le modèle de PITZER.

VAN BEEK et BOLT (1973) utilisant un modèle de calcul des activités en solution proche du modèle à paires d'ions utilisé ici, trouvaient également que K_T (= K_g dans leur texte) était le coefficient le plus proche d'une constante.

N°	SAR _{ro}	SAR _t	SAR _p	$\sqrt{E_{Ca}/E_{Na}}$	$\sqrt{X_{Ca}/X_{Na}}$	E_{Ca}/E_{Na}
1	12.13	13.7	14.00	8.47	4.47	8.01
2	24.26	29.20	30.63	4.13	2.28	3.65
3	18	20.31	20.78	5.48	3.2	5.49
4	36	43.25	45.48	2.6	1.49	2.15
5	26.13	29.45	30.16	3.9	2.16	3.42
6	52.24	62.69	66.04	1.80	1.08	1.37
7	12.13	16.22	17.03	6.55	3.5	6.04
8	24.26	35.92	41.82	2.86	1.63	2.41
9	18	24.14	25.39	4.47	2.46	4
10	36	53.43	62.78	2.03	1.19	1.59
11	26.13	35.09	36.97	3.21	1.81	2.75
12	52.24	77.63	91.75	1.36	0.84	0.95

Tableau 1 : S.A.R. et rapport des fractions échangeables dans l'expérience de BABCOCK et SCHULZ (1963)

N°	$K_{tT} \times 10^3$	$K_{pT} \times 10^3$	$K_{tv} \times 10^3$	$K_{pv} \times 10^3$	$K_{tg} \times 10^3$	$K_{pg} \times 10^3$	$K_{mv} \times 10^3$	$K_{mT} \times 10^3$
1	8.611	8.425	16.34	16	9.112	8.917	18.44	9.74
2	8.285	7.905	15.04	14.35	9.379	8.943	18.08	9.98
3	8.985	8.780	15.38	15.04	8.964	8.760	17.36	10.14
4	8.905	8.467	15.5	14.75	10.78	10.252	18.66	10.68
5	8.711	8.503	15.75	15.36	9.916	9.681	17.73	9.81
6	8.848	8.396	14.84	14.08	11.646	11.056	17.73	10.64
7	9.416	8.977	17.64	16.81	10.201	9.718	23.53	12.59
8	9.718	8.347	17.09	14.68	11.537	9.911	25.32	14.41
9	9.268	8.803	16.86	16.05	10.357	9.845	22.57	12.42
10	9.234	7.855	15.67	13.35	11.766	10.014	23.36	13.68
11	8.873	8.425	15.77	14.97	10.382	9.853	21.14	11.92.
12	9.488	8.026	15.41	13.04	13.624	11.527	22.78	14.08

Tableau 2 : Coefficients de sélectivité calculés selon diverses méthodes présentées dans le texte (§ 1 et 2)

	$K_{t.T} \times 10^3$	C.V.	$K_{p.T} \times 10^3$	C.V.	$K_{t.v} \times 10^3$	C.V.	$K_{pv} \times 10^3$	C.V.
1 à 6	8.724 *	2.9	8.403	3.47	15.46	3.4	14.90	4.6
7 à 12	9.328 *	3.1	8.389	5.12	16.37	5.5	14.68	10
1 à 12	9.009	4.53	8.396	4.17	15.90	5.2	14.79	7.4

	$K_{tg} \times 10^3$	C.V.	$K_{pg} \times 10^3$	C.V.	$K_{mv} \times 10^3$	C.V.	$K_{mT} \times 10^3$	C.V.
1 à 6	9.878	10	9.532	9.06	17.99 *	2.7	10.15*	4
7 à 12	11.19	10.7	10.11	6.1	23.04 *	5.9	13.12*	7.7
1 à 12	10.50	11.8	9.812	8.21	20.21	13.5	11.44	14.4

Tableau 3 : Valeurs moyennes des coefficients de sélectivité et coefficient de variation (C.V.) en présence de solution chlorurées (1 à 6) sulfatées (7 à 12) et pour l'ensemble.

* indique que les 2 valeurs de K concernées sont significativement différentes (à 5 %).

	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	pH
Nappe peu chargée	36,3	1,6	8,3	10	36,2	20	7
Nappe très chargée	645,6	7,4	67,6	251	911,2	60,4	7

Tableau 4 : Composition moyenne des nappes du Delta du Sénégal en mé/l

Nous avons alors établi deux équations de régression entre EFR et SAR_t ou SAR_p, basées sur la relation (19) entre K_T et EFR/SAR*.

$$(22) \quad E.F.R. = 0.016 + 0.0079 \text{ S.A.R.}_p$$

$$r = 0.998$$

$$(23) \quad E.F.R. = -0.01 + 0.00938 \text{ S.A.R.}_t$$

$$r = 0.997$$

Notons que BABCOCK et SCHULZ (1963), ainsi que NAKAYMA (1975) avaient seulement retenu la constante K_v dans leurs calculs. Les résultats de NAKAYMA pour K_v paraissent plus dispersés que les nôtres (coefficients de variation de 7 % (n°s 1 à 6) 13,6 % (n°s 7 à 12), 10,4 % (n°s 1 à 12). Mais on ne peut en tirer aucune conclusion quant à la validité des méthodes de calcul des activités, puisque a priori, K_v n'est pas nécessairement constant.

3 - Calcul des taux de sodium échangeable à l'aide de diverses relations pour des eaux de nappe du Delta du Sénégal.

Les sols du Delta du Sénégal sont affectés par une salure due essentiellement à des remontées capillaires venant d'une nappe peu profonde (1,5 -2,5 m), plus ou moins fortement salée (2-70 mmhos/cm).

En outre, suite à l'irrigation par submersion, le niveau des nappes remonte jusqu'à 20 à 50 cm de la surface du sol (LEBRUSQ J.Y., LOYER J.Y., 1982). La salure, d'origine marine, est essentiellement chlorurée à chloruro-sulfatée sodique (LOYER, J.Y. DIALLO M.A., 1979) (cf. Tableau 4 : composition moyenne des nappes du Delta du Sénégal).

Il était donc très important d'apprécier le risque d'alcalisation due à ces eaux.

Les activités des ions ont été calculées pour 85 échantillons d'eau, à l'aide des 2 modèles présentés paragraphe 2. Un programme de calcul, écrit en BASIC pour un ordinateur I B M 5120, a été utilisé.

Les S.A.R. des eaux, calculés en utilisant les molalités (SAR_m), les activités calculées à partir du modèle à paires d'ion (S.A.R._t) et à partir du modèle à coefficients d'interaction variables (S.A.R._p) ont été obtenus selon la formule :

$$\text{S.A.R} = 31.62 \times (\text{Na}) / \sqrt{(\text{Ca}) + (\text{Mg})}$$

(molalités en moles/litre, les activités sont des nombres sans dimension)

On suppose donc que Ca⁺⁺ et Mg²⁺ ont le même comportement vis-à-vis des réactions d'échange. Ceci n'est pas totalement exact (RAHMAN W.A. et ROWELL D.L. 1979, SINANUWONG S., EL SWAIFY, S.A., 1974, PALIWAL, K.U., GANDHI, A.P. 1976), le magnésium étant plus facilement remplacé que le calcium par Na. En outre, le comportement des argiles saturées par Mg est différent des argiles saturées par Ca, (BAKKER, A.C., EMERSON, W.W., 1973), la susceptibilité à la dispersion étant plus grande. L'écart est cependant limité, et pour le but poursuivi, l'hypothèse ci-dessus est acceptable.

La figure 1 montre que S.A.R._t et surtout S.A.R._p sont plus élevés que S.A.R._m. La dispersion des points sur la figure est cependant plus faible que celle observée par SPOSITO, G. et MATTIGOD, S.V., (1977) pour des eaux dont la composition chimique variait sans doute plus largement. Nous avons aussi reporté sur la figure quelques points correspondant à des eaux plus fortement sulfatées de Tunisie (analyses de GUEDARI, 1980 Cl/SO₄ ≈ 2 à 4), qui s'écartent quelque peu des autres points.

Le E.S.P. prédit par différentes formules a ensuite été calculé :

- Formule (10), établie à partir de 59 échantillons de sol et d'eau salées des U.S.A.
- Formule (21) établie avec un sol à montmorillonite, organique, du Tchad (RIEU, 1981).
- Deux formules proposées par RAO et al (1968) établies avec 2 sols à montmorillonite de Californie :

$$(24) \quad \text{E.S.R.} = 0.014 \text{ S.A.R.}_t - 0.111$$

$$(25) \quad \text{E.F.R.} = 0.0081 \text{ S.A.R.}_t + 0.058$$

(24) et (25) sont établies à partir des mêmes données expérimentales, (24) sur le modèle de (7), (25) sur le modèle (19)

- Une formule proposée par NAKAYAMA (1975) à partir des données de BABCOCK et SCHULZ (1963) :

$$(26) \quad \text{E.F.R.} = -0.0041 + 0.00884 \text{ S.A.R.}_t$$

- La formule (22), que nous avons établie à partir des mêmes données que (26), mais avec un calcul des activités par la méthode des coefficients d'interaction.

Remarquons que ces diverses formules ont été surtout établies avec des sols à montmorillonite.

Nous avons reporté sur les figures 2 à 6, les différents résultats en fonction du E.S.P. calculé à partir de (10). Cette dernière formule a en effet été fréquemment vérifiée, et paraît donner de bons résultats, sauf à faible E.S.P. (sous-estimation).

Il ressort de ces figures que :

- dans le domaine de E.S.P. sur lequel chaque formule a été établie, il existe un bon accord entre toutes les valeurs calculées.
- Hors de ces domaines, les valeurs peuvent différer notablement (formules 24 et 25 pour E.S.P. < 20) ou faiblement (Formule 21 pour ESP > 35).

D'après la figure 1, cet accord entre les formules n'était pas prévisible. Il semble en fait que les eaux considérées ici correspondent à une salure moyenne, voisine de celle rencontrée dans les sols étudiés par l'U.S. Salinity Laboratory. Nous avons d'ailleurs constaté que pour les eaux plus sulfatées de Tunisie, les E.S.P. calculés à partir des activités étaient supérieurs aux prévisions de la formule (10). D'une façon générale, les eaux riches en anions divalents ($\text{CO}_3^{=}$, $\text{SO}_4^{=}$) seront plus alcalisantes que ne le prévoit la Formule 10. Il faudra alors utiliser une Formule basée sur le SAR*.

Il apparaît donc que la formule (10) pourra, sans risque d'erreur importante, être appliquée dans la zone du Delta du Sénégal, avant qu'une formule locale ait été établie (les sols du Delta contiennent de notables proportions de Kaolinite et d'Illite).

4 - Conclusion : Méthodologie pour l'établissement des relations E.S.P.-S.A.R.

D'après ce qui a été vu aux paragraphes 1 et 2, nous proposons la démarche suivante pour l'établissement de relations empiriques E.S.P.-S.A.R. :

- On distinguera d'abord les grands types de sol observés dans la région concernée, selon des critères essentiellement minéralogiques (nature des argiles) et selon le taux de matière organique, si celui-ci varie fortement. L'interprétation de la carte pédologique doit en général donner les indications nécessaires à cette étape.
- A partir de l'établissement d'équilibres d'échanges, et pour chaque type de sol, on calculera les différents coefficients de sélectivité, K_T , K_g , K_v . On exprimera de préférence le S.A.R. en Fonctions des activités, à moins que les proportions des anions ne varient que faiblement dans les eaux de la zone concernée. On peut aussi distinguer quelques grands types d'eaux (carbonatées, chlorurées, sulfatées) et établir des relations distinctes selon le type d'eau, en calculant le S.A.R. à partir des molalités.
- On retiendra le coefficient de sélectivité dont le coefficient de variation (rapport variance/moyenne) est le plus faible, et on établira la corrélation taux de sodium échangeable - S.A.R. correspondante (formules (9), (14) ou (20) selon le cas).

Il semble possible évidemment d'établir regionalement une unique relation E.S.P.-S.A.R., mais celle-ci sera d'autant moins précise qu'on voudra l'appliquer à des sols et des eaux de nature variée. Il sera dans tous les cas souhaitable d'établir la relation à partir d'un large domaine de S.A.R. (de 5 à 40 par exemple).

Remarquons enfin que la relation E.S.P.-S.A.R. ne dépend pas du rapport sol-solution, à condition évidemment que le E.S.R. et le S.A.R. soient déterminés au même rapport sol-solution.

Par contre, le S.A.R. de la solution dépend lui du volume d'eau présent dans le sol, puisque fonction des concentrations ioniques. Ceci pose le problème complexe de l'évolution de la composition de la solution du sol avec la teneur en eau de celui-ci, problème que nous envisagerons ultérieurement.

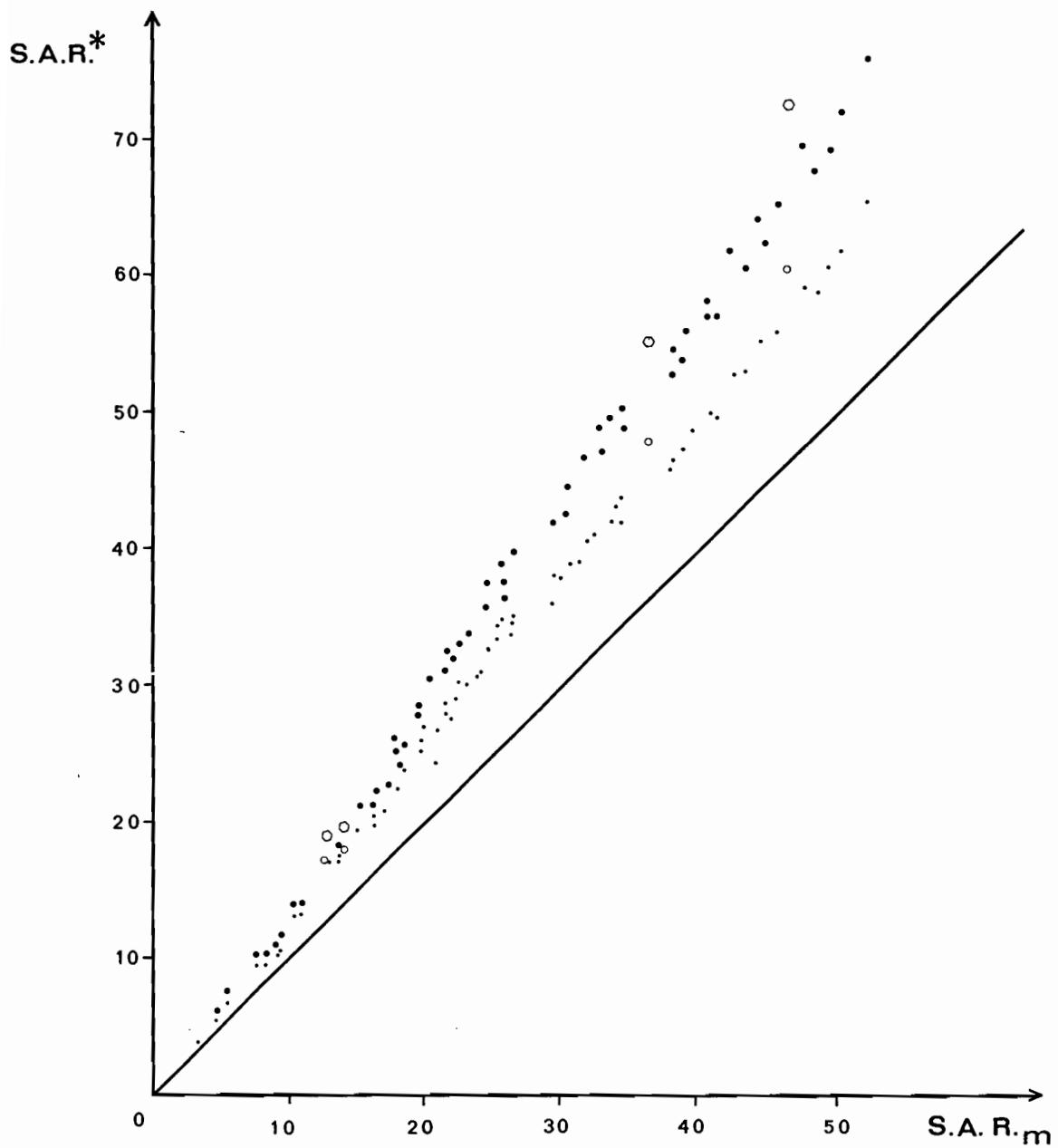


Figure 1 : Relation entre $S.A.R.m$ et $S.A.R.t$ ou $S.A.R.p$ pour les eaux de nappe du Delta du Senegal (·, ·) et des eaux sulfatées de Tunisie (○, ○)

· ou ○ : $S.A.R.m - S.A.R.t$

· ou ○ : $S.A.R.m - S.A.R.p$

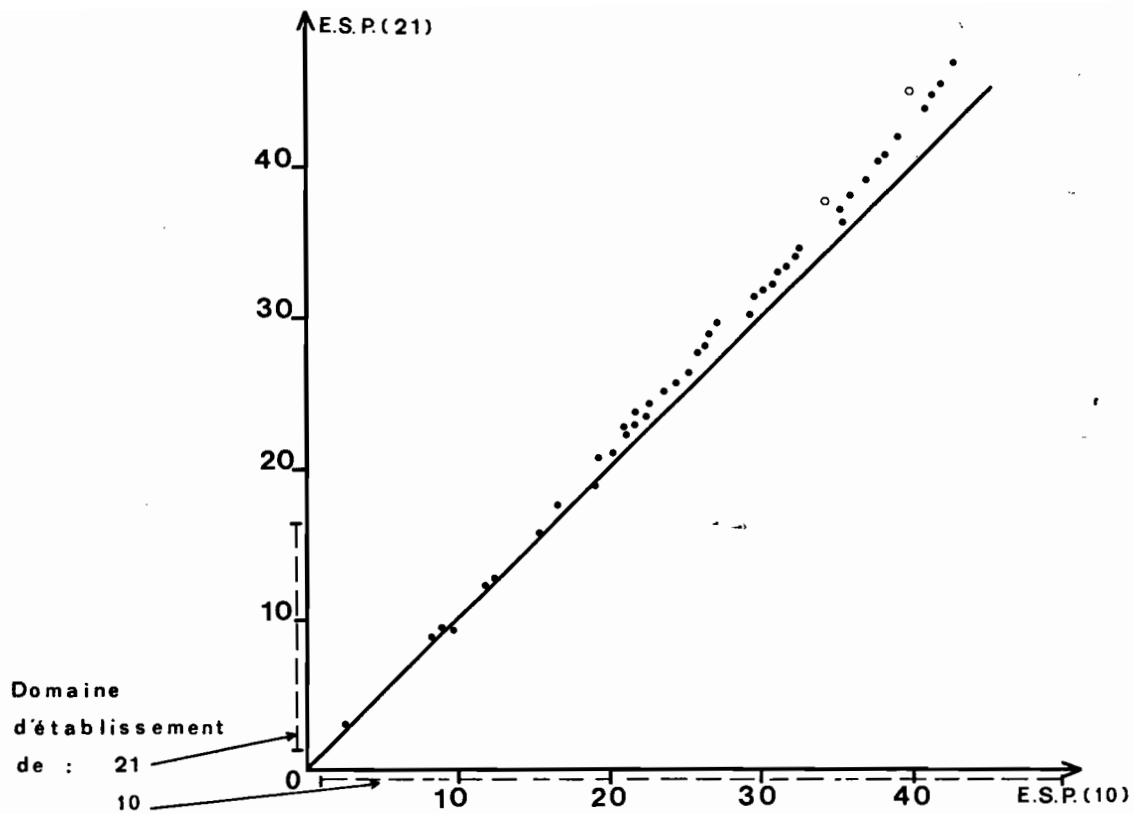


Figure 2 : Relation entre les E.S.P. donnés par les formules 21 de RIEU et 10 du U.S.S.L.

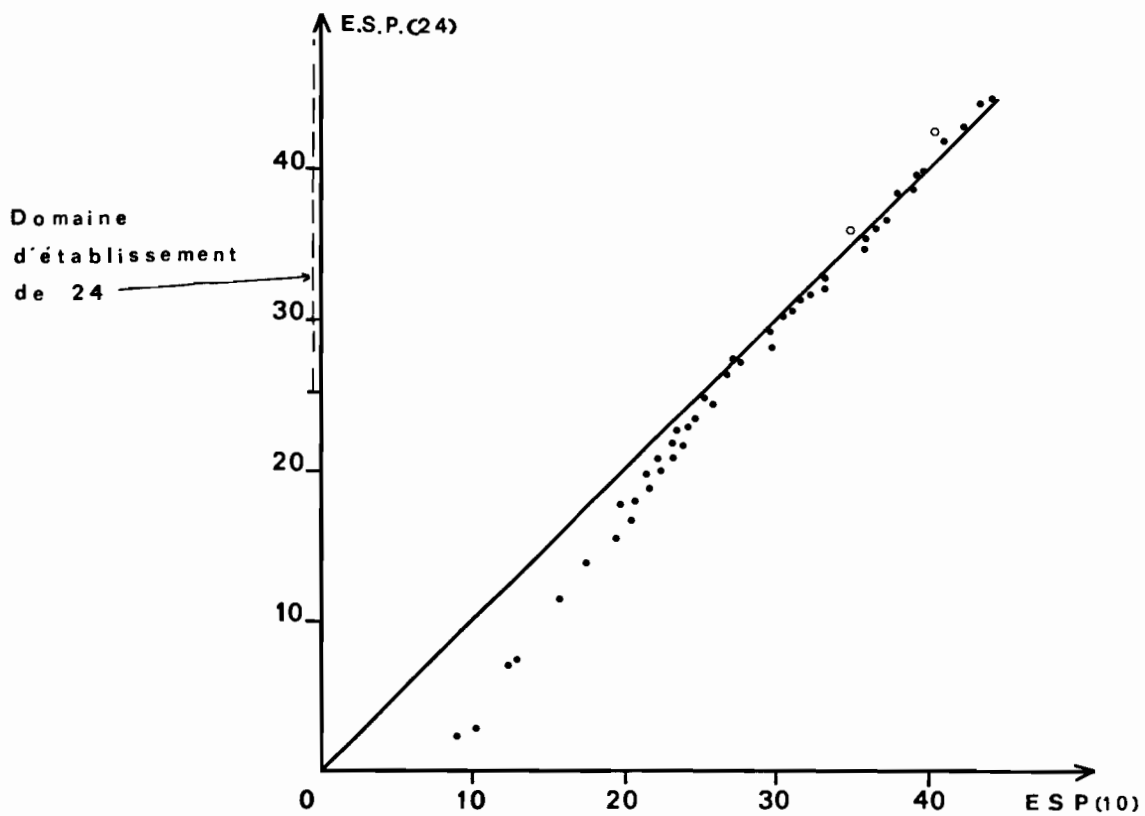


Figure 3 : Relation entre les E.S.P. donnés par les formules 24 de RAO et 10 du U.S.S.L.

- Eaux du Delta du Senegal
- Eaux de Tunisie

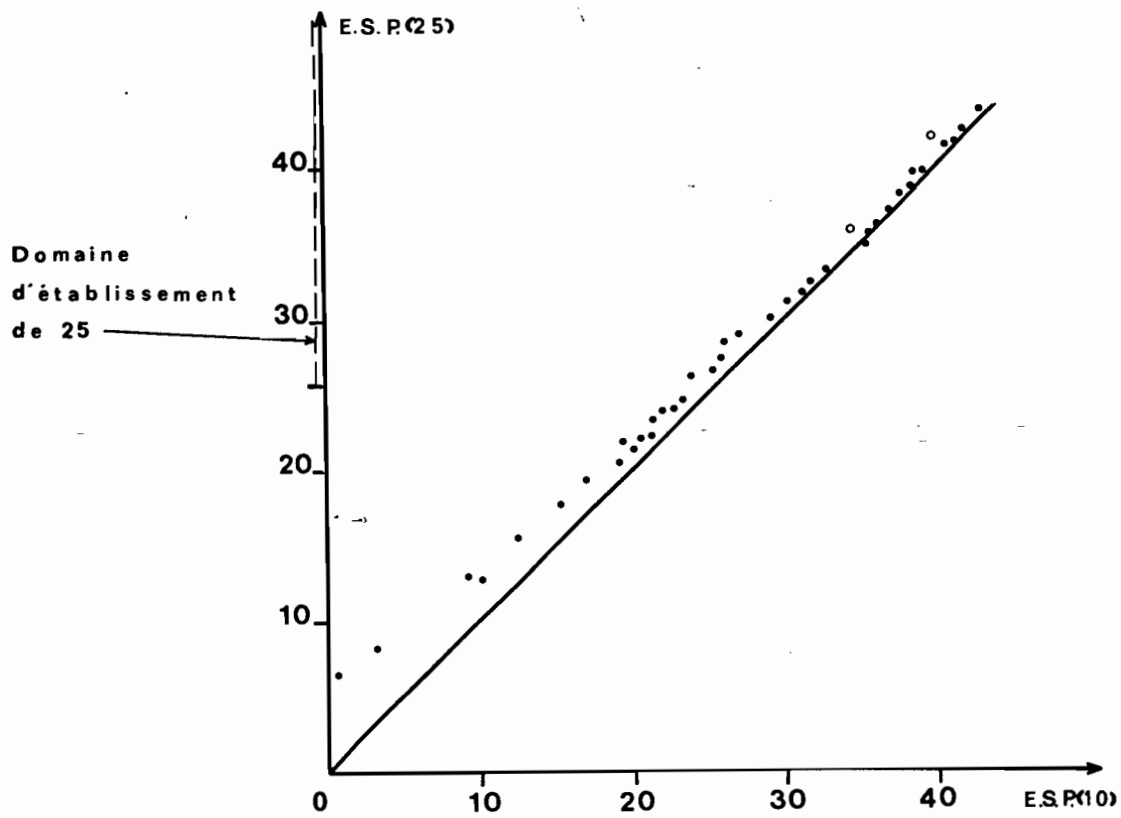


Figure 4: Relation entre les E.S.P. donnés par les formules 25 de RAO et 10 du U.S.S.L.

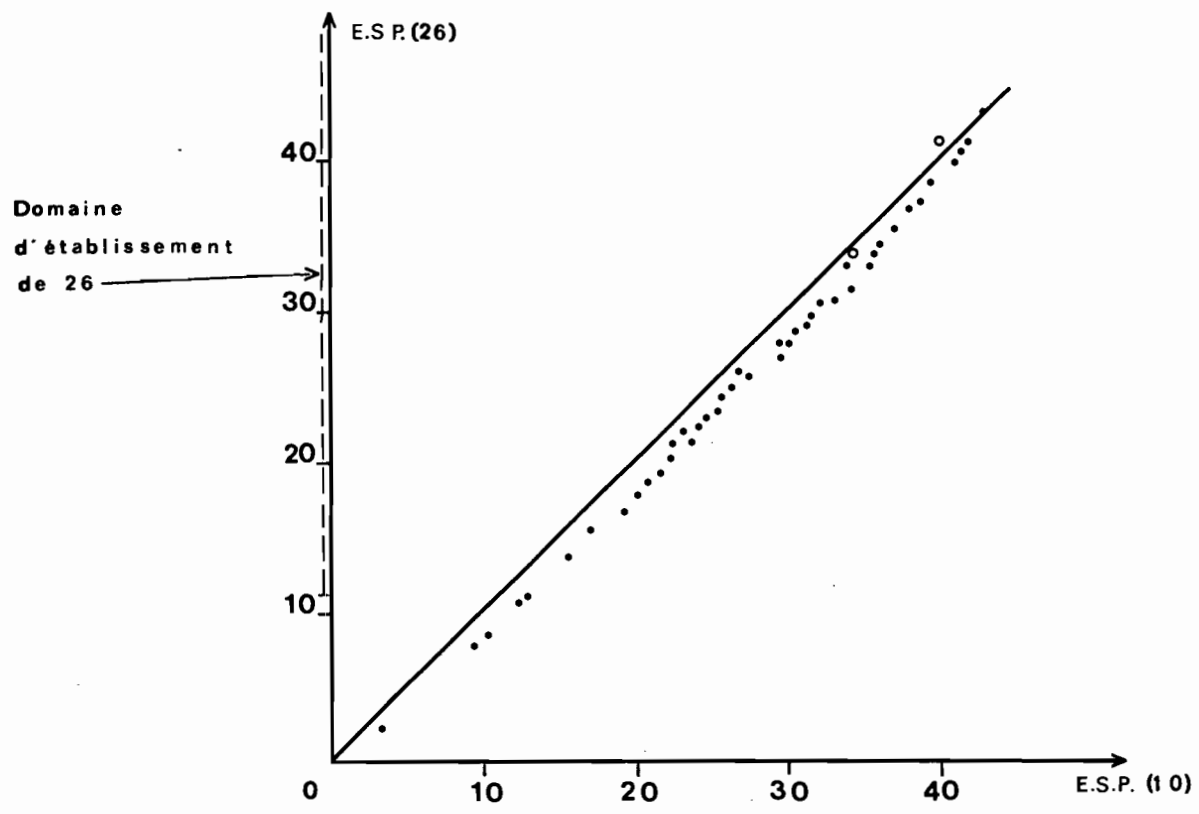


Figure 5: Relation entre les E.S.P. donnés par les formules 26 de NAKAYAMA et 10 du U.S.S.L.

- Eaux du Delta du Senegal
- Eaux de Tunisie

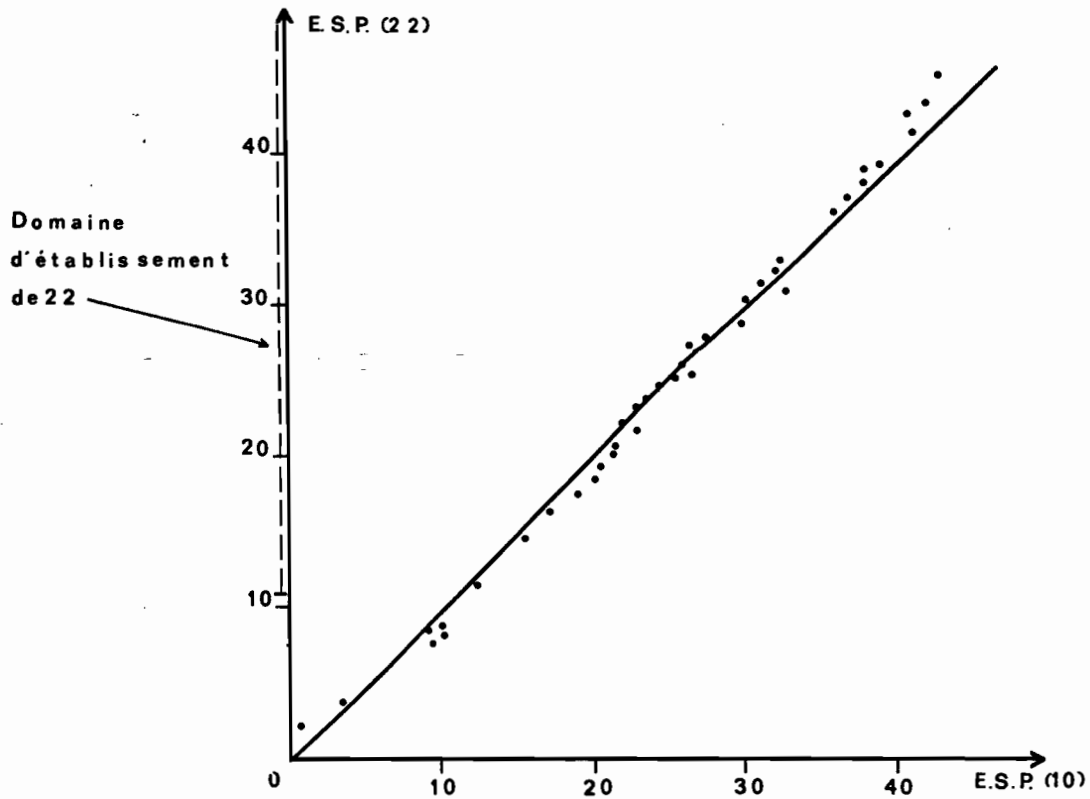


Figure 6 : Relation entre les E.S.P. donnés par les formules 22 établie ici et 10 du U.S.S.L.

B I B L I O G R A P H I E

- BABCOCK K.L., SCHULZ R.K. - 1963 - Effects of anions on the sodium-calcium exchange in soils. Soil Science Soc. of Am. Proc. 6- 630-632.
- BAKKER A.C., EMERSON W.W. - 1973 - The comparative effects of exchangeable Ca, Mg and Na on some physical properties of red brown earth sub-soils :
 II/ The spontaneous dispersion of aggregates in water
 III/ The permeability of shepparton Soils and comparison of methods. Aust. J. Soil. Res. II - 159-65.
- BHUMBLA, D.R., CHHABRA.R. - 1982 - Chemistry of Sodic Soils.Proc of Int. Congr. Sc. Sci. NEW-DEHLI.
- BOLT G. H. 1982 - Soil chemistry Part B : physico-chemical models Elsevier.
- C.R.U.E.SI Tunisie - 1969 - Recherche et Formation en matière d'irrigation avec des eaux salées. 1962-1969 - Rapport technique UNESCO. Paris UNDP (S.F.) Tunis.
- 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.
- GAPON E.N. - 1933 - Theory of exchange absorption in soils.
 J.Gen. Chem. USSR 3.2. p. 144-152.
- GUEDDARI M. - 1980 - Géochimie des sels et des saumures du Chott EL Jerid (Tunisie).
 Thèse. Université Paul SABATIER - Toulouse.
- LAUDELOUT H. - 1980 - L'échange d'ions dans les argiles in Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches. Y. TARDY Ed. S.A.R.L. Eléments.
- LAUDELOUT H., VANBLADEL, R., ROBEYNS, J. - 1972 - Hydration of cations adsorbed on a clay surface from the effect of water activity on ion exchange selectivity - Soil Science Soc of Am. Proc Vol. 36 - 30-34.
- LE BRUSQ J.-Y. - 1982 - Le concept d'activité ionique en solution aqueuse et ses applications à l'étude des sols salés.
 I/ Méthodes de calcul et de mesure des activités ioniques -
 Centre ORSTOM/DAKAR.
- LE BRUSQ J.-Y., LOYER J.-Y. - 1982 - Evolution de la salinité des sols et des eaux en relation avec la riziculture submergée dans le Delta du Fleuve Sénégal. Résultats de la campagne 80/81 - Centre ORSTOM de Dakar.
- LOYER J.-Y., DIALLO M.A. - 1979 - La Cuvette de Pont Gendarme. Données sur les sols et les nappes. recommandations pour la mise en valeur -
 ORSTOM - Centre de Dakar.
- Mc NEAL B. L., LAYFIELD, D.A., NORVELL, W.A., RHOADES, J.D. - 1968 - Factors influencing hydraulic conductivity of soils in the presence of mixed salt solutions. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 32 - 187-90.

- NAKAYAMA F.S. - 1975 - Evaluation of the Sodium-Calcium exchange constants in chloride and sulfate Soil Systems by the associated and non associated models. Soil Science. 119 - 405-410.
- PALIWAL, K.V., GANDHI, A.P. - 1976 - Effet of salinity, S.A.R., Ca/Mg ratio in irrigation water and soil texture on the predictability of E.S.P. Soil Science 122 - 85-90.
- QUIRK, J.P., SCHOFIELD R.K. - 1955 - The effet of electrolyte concentration on soil permeability. J. Soil Science. 6 163-78.
- RAHMAN W.A., ROWELL D.L. - 1979 - The influence of magnesium in saline and sodic soils : A specific effect or a problem of cation exchange ? The J. of Soil Science 30 - 535-46.
- RAO T.S., PAGE A.L., COLEMAN N.T. - 1968 - The influence of ionic strength and ion pair Formation between alkaline-earth metals and Sulfate on Na-Divalent Cation exchange equilibria Soil Sci. Soc. Am. Proc. 32 - 639-43.
- RIEU M. - 1981 - Sodium adsorption Ratio et estimation du pouvoir alcalinisant des eaux - Cahier ORSTOM - Vol. XVIII 123-128.
- SINANUWONG, S., EL SWAIFY, S.A. - 1974 - Predicting Exchangeable Sodium Ratio in irrigated Tropical Vertisols - Soil Sc. Soc. Am. Proc. Vol. 38 - 732-37.
- TABIKH, A.A., BARSHAD, I., OVERSTREET, R. - 1960 - Cation exchange Hysteresis in clay mineral. Soil Science 90, 219-226.
- SPOSITO G., The GAPON and the VANSELOW Selectivity coefficients. Soil. Sc. Soc. of Am. J. Proc. . 41 - 1205-1206.
- SPOSITO G., MATTIGOD S.V. - 1977 - On the chemical foundation of the Sodium Adsorption Ratio. Soil. Sc. Soc. of Am. Proc. 41 - 323-328.
- United States Salinity Laboratory Staff - 1954 - Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. U. S. Dept. Agric. Handb 60 - Washington VIII.
- VAN BEEK C.G.E.M., BOLT G. H. - 1973 - The relationship between the composition of the soil solution in physical aspects of soil water and salts in ecosystems Springer-Verlag p. 379-388.
- VAN BEEK C.G.E.M., VAN BREEMEN N. - 1973 - The alkalinity of alkali soils. J. Soil Science 23 - 129-136.
- VANSELOW - 1932 - Equilibrium of the base exchange reaction of bentonite, permutites, soil colloids and zeolites. Soil Science 33 p. 95-113.