

## ***L'ÉLECTRODIALYSE*** ***permet-elle d'évaluer la dynamique d'échange des ions du sol ?***

C. Orange et J.A. Pétard (LCSC - ORSTOM Montpellier)

L'évaluation de la fertilité chimique se réfère à la capacité du sol à libérer les éléments minéraux sous une forme disponible pour la plante. Les résultats obtenus pour les extractions chimiques classiques, les plus fréquemment utilisées, ne se rapportent qu'à la notion de quantité alors que d'autres facteurs interviennent aussi dans la disponibilité des éléments.

L'utilisation d'un champ électrique, sous faible voltage, apparaît parmi les méthodes les plus simples permettant d'associer l'étude de paramètres statiques et dynamiques pour caractériser les phénomènes de désorption et évaluer la disponibilité des éléments minéraux, en approchant les facteurs de quantité, d'intensité et de capacité.

La séparation par électrodialyse semble être une technique intéressante pour l'étude de la dynamique d'échange des ions du sol. La connaissance du fonctionnement de cette technique pour un électrolyte fait apparaître une réaction de cinétique complexe du premier ordre et dépendante de la concentration initiale des ions dans la solution.

L'application à une suspension de sol soulève plusieurs interrogations. Les courbes observées nous donnent une information ponctuelle de la concentration des ions présents dans la suspension. Cette information ne tient pas compte des ions qui ont déjà migré à travers la membrane. A partir des courbes d'enrichissement en ions des compartiments cationique et anionique nous ne pouvons pas préjuger de la cinétique de désorption des éléments du sol. L'information obtenue est globale et se rapproche, pour les cations, de leur forme échangeable déterminée par les extractions chimiques traditionnelles.

### **1. INTRODUCTION**

L'électrodialyse a été utilisée par J.F. Vizier (1983 et 1987) et S. Doubeau (1991) pour la séparation du fer ferreux des sols hydromorphes.

M. Djondo, dans sa thèse (Propriétés d'échange ionique des sols ferrallitiques argileux de la vallée du Niari et du plateau Mbé-Batéké au Congo, application à la correction de leur acidité, 1995), a montré qu'il existait une relation linéaire entre les ions extraits par l'électrodialyse et le prélèvement total par la plante. Il n'établit la relation qu'avec les ions extraits après le passage d'un courant de 200 C.

J.F. Vizier - A. Tamia - J. Fardoux (1995) ont utilisé l'électrodialyse pour montrer l'influence de l'organisation du sol sur la mobilité des éléments. Ils comparent les courbes obtenues à partir d'une suspension ou de différentes structures (volume delta et volume gamma) différenciées par leur porosité. Ils calculent les rapports entre les bases échangeables obtenues par voie chimique classique et les ions extraits après le passage d'un courant de 100, 150, 200 C.

Ces auteurs se sont principalement intéressés à la quantité des ions extraits. Mais les courbes obtenues représentent-elles la disponibilité des cations dits échangeables ?

Nous avons tenté d'appliquer cette technique à l'étude de la dynamique d'échange des ions du sol.

## 2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

### 2.1. Montage de l'électrodialyse

Le principe de l'électrodialyse consiste à faire migrer, sous l'influence d'un champ électrique, des ions à travers des membranes échangeuses d'ions.

Le montage du dispositif de l'électrodialyse consiste en l'assemblage de cinq compartiments (ou cellules) : cathodique, cationique, échantillon, anionique et anodique séparés respectivement par une membrane anionique, cationique, anionique et cationique. Un générateur électrique est relié aux électrodes du dispositif et permet le passage du courant sous une tension constante.

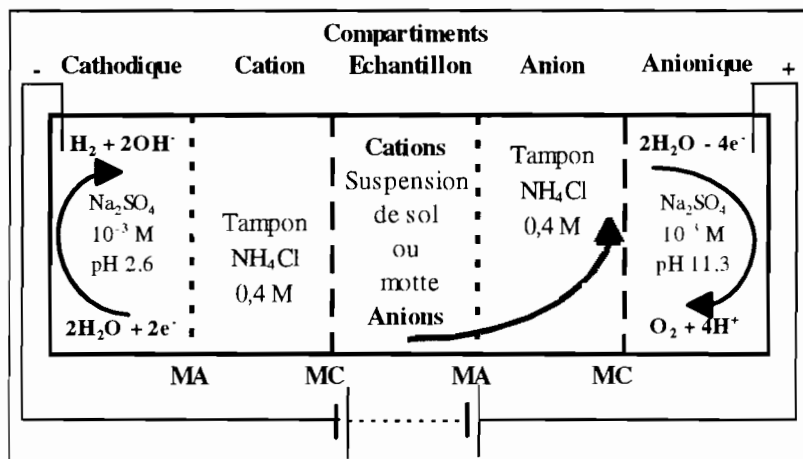


Fig. 1. Schéma de montage des cellules.

Le compartiment central contient l'échantillon (solution ou suspension de sol dans un rapport 1/20). Les deux compartiments cationique et anionique contiennent une solution de  $NH_4Cl$  0,4 M et les deux compartiments extrêmes comportent chacun une électrode plongeant dans une solution de  $Na_2SO_4$   $10^{-3} M$  dont le pH a été ajusté à 2,6 pour le compartiment cathodique et à 11,3 pour le compartiment anodique. Les solutions de ces deux derniers compartiments sont mises en circulation par l'intermédiaire de deux réservoirs de deux litres afin de limiter la concentration en  $H^+$  ou en  $OH^-$  au voisinage des électrodes.

Sous tension, les cations présents dans la solution traversent la membrane cationique et se trouvent piégés dans le compartiment cationique. De la même manière, les anions traversent la membrane anionique et sont piégés dans le compartiment anionique.

### 2.2. Les membranes échangeuses d'ions

Les membranes sont constituées d'un support inerte sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels sulfoniques ( $HSO_3^-$ ) pour les membranes cationiques et ammonium ( $NH_4^+$ ) pour les membranes anioniques. Ces membranes sont imperméables à l'eau mais permettent les échanges des cations pour les membranes cationiques et des anions pour les membranes anioniques.

Les membranes sont caractérisées par les propriétés suivantes :

- la permselectivité,
- la perméabilité,
- la conductivité.

Une membrane échangeuse d'ions est dite permselective si elle favorise le passage des contre-ions (ions de signe opposé au groupement fonctionnel) d'un compartiment à l'autre. Lorsque deux électrolytes sont séparés par une membrane échangeuse d'ions, il apparaît entre eux une différence de potentiel appelée «potentiel de membrane». Ce potentiel de membrane est une caractéristique qualitative et quantitative de la membrane et permet d'apprécier la permselectivité de celle-ci. La permselectivité n'est pas une constante caractéristique de la membrane, elle dépend :

- de la nature des électrolytes,
- de la différence de concentration entre les solutions,
- de la nature de la force de transfert.

Le défaut d'une membrane anionique est son manque de sélectivité vis à vis des  $H^+$ , ions très mobiles qui peuvent traverser la membrane au détriment de l'anion du sel. Il en résulte, alors, une baisse du rendement électrique.

La conductivité électrique d'une membrane est assurée par le déplacement des ions mobiles c'est-à-dire uniquement des contre-ions lorsqu'on se trouve à des concentrations très faibles, par les co-ions (ions de même signe que le groupement fonctionnel) et les contre-ions pour des concentrations plus élevées. La conductivité membranaire n'est pas une constante car tout facteur susceptible de modifier le nombre d'ions et leur mobilité dans la membrane interviendra sur la conduction. Celle-ci dépend du taux de greffage, du taux de réticulation, de la valence et de la nature du contre-ion, de la concentration de la solution externe et de la température.

En l'absence de champ électrique, une membrane échangeuse d'ions qui sépare deux solutions est le siège d'un transfert ionique. Lorsque l'électrolyte est à des concentrations différentes de part et d'autre de la membrane, le transfert ionique qui s'effectue du compartiment le plus concentré vers le moins concentré s'appelle la «diffusion ionique».

Les colloïdes et les argiles provenant d'un sol en suspension peuvent colmater les membranes et modifier leur état de surface. En conséquence, l'altération de leurs caractéristiques physiques et chimiques entraînera une modification de la cinétique de transfert des ions.

### ***2.3. Cinétique de transfert***

Pour étudier la cinétique nous avons utilisé une solution mixte de chlorures de calcium, de magnésium et de potassium dont la charge dans la cellule centrale était de respectivement 0,767 ; 0,168 et 0,050 mmol<sub>c</sub> (soit 5,84 ; 1,30 et 0,40 mmol<sub>c</sub> L<sup>-1</sup>). Les membranes cationiques étaient sous forme  $Na^+$  et les anioniques sous forme  $Cl^-$ . La capacité d'échange cationique de la membrane (0,755 mmol<sub>c</sub>) n'a jamais été saturée lors du transfert des ions du compartiment échantillon vers le compartiment cationique.

Dans notre expérience nous nous sommes intéressés au transfert des cations uniquement.

La concentration en cations (*a*) dans le compartiment échantillon décroît rapidement et tend vers 0 après deux heures de séparation.

A l'inverse dans le compartiment cationique la concentration en cations ( $c$ ) augmente et se stabilise à une valeur inférieure à la concentration introduite dans le compartiment échantillon.

Quant à la membrane, on ne connaît la concentration des cations retenus ( $b$ ) qu'à la fin de l'expérience. Cette concentration est équivalente à la différence entre la quantité introduite dans le compartiment échantillon et celle mesurée dans le compartiment cationique.

Nous avons constaté que la concentration de la solution dans le compartiment échantillon mesurée avant la mise sous tension est inférieure à celle de la solution initiale (de  $0.8 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$  pour une concentration de  $7.54 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ ). Une partie des ions de la solution initiale était déjà retenue par la membrane.

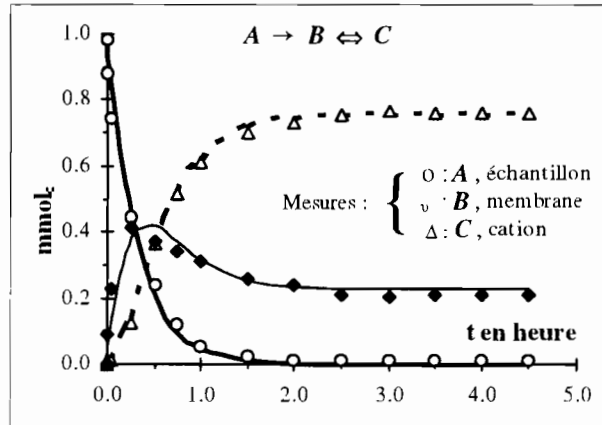


Fig. 2. Ajustement des courbes de la cinétique.

## 2.4. Réaction et équations

La réaction de transfert des cations du compartiment échantillon ( $A$ ) à travers la membrane ( $B$ ) vers le compartiment cationique ( $C$ ) est du type :



elle suit une loi cinétique du premier ordre :

$$a = c_1 e^{-k_1 t}$$

$$c = k_2 c_1 \left[ \left( \frac{1}{k_2 + k_3 - k_1} - \frac{1}{k_2 + k_3} \right) e^{-(k_2 + k_3)t} + \frac{1}{k_2 + k_3} - \frac{e^{-k_2 t}}{k_2 + k_3 - k_1} \right]$$

$$b = c_1 (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 c_1 \left[ \left( \frac{1}{k_2 + k_3 - k_1} - \frac{1}{k_2 + k_3} \right) e^{-(k_2 + k_3)t} + \frac{1}{k_2 + k_3} - \frac{e^{-k_2 t}}{k_2 + k_3 - k_1} \right]$$

$a$  est la concentration en ions dans le compartiment échantillon, c'est une fonction du temps ( $t$ ), de la concentration initiale ( $c_i$ ) et du coefficient de cinétique  $k_1$ .

$b$  et  $c$  représentent respectivement les concentrations en ions dans la membrane et dans le compartiment cationique. Elles sont des fonctions de  $t$ , de  $c_i$  et des coefficients de cinétiques  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$ .

Quand  $t$  tend vers l'infini, les limites dans les cellules et la membrane sont les suivantes :

$$\text{Limite de } a : \Rightarrow 0$$

$$\text{Limite de } c : \Rightarrow \frac{k_2 c_i}{k_2 + k_3}$$

$$\text{Limite de } b : \Rightarrow c_i - \frac{k_2 c_i}{k_2 + k_3} = \frac{k_3 c_i}{k_2 + k_3}$$

La vitesse de migration des ions contenus dans le compartiment échantillon est proportionnelle à la force du champ électrique et inversement proportionnelle aux constantes de friction des ions entre eux. Il est possible de faire varier cette vitesse de migration en modifiant les forces de champ par un accroissement ou une diminution de la tension.

## 2.5. Coefficients de cinétique

$k_1$  est l'unique coefficient de cinétique dans l'équation de transfert des ions du compartiment échantillon vers la membrane et le compartiment cationique, plus  $k_1$  est grand plus la vitesse de migration est importante.

$k_2$  et  $k_3$  sont les coefficients de cinétique des équations de transfert à travers la membrane vers le compartiment cationique. Pour que la rétention ionique de la membrane soit minimale ou pour que le remplissage du compartiment cationique soit maximum, il faut que le rapport  $k_2/(k_2+k_3)$  tende vers 1, c'est à dire que  $k_3$  soit négligeable par rapport à  $k_2$ .

Les coefficients  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  dépendent du système : de la membrane considérée, de la tension appliquée et de la concentration initiale  $c_i$ . Ils varient selon les ions et leur distribution dans la solution. Le tableau 1 ci-dessous fait apparaître les différents coefficients relatifs à chaque cation pour une tension et une concentration données.

Tableau 1. Coefficients cinétiques en fonction du cation.

	mmol <sub>c</sub> L <sup>-1</sup>	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$b$ mmol <sub>c</sub> L <sup>-1</sup>	$c$ mmol <sub>c</sub> L <sup>-1</sup>
Ca <sup>++</sup>	5,84	3,10	2,09	0,76	1,56	4,28
Mg <sup>++</sup>	1,30	2,89	2,56	0,67	0,27	1,03
K <sup>+</sup>	0,40	3,47	2,5 10 <sup>9</sup>	-0,5 10 <sup>9</sup>		

La valeur négative du coefficient  $k_3$  pour le potassium est une conséquence de l'enrichissement du système en ions K<sup>+</sup> observé à la fin de l'expérience. Cet enrichissement provient-il des joints utilisés ? Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée car les concentrations mesurées dans un essai à blanc sont faibles et voisines de la limite de détection.

## 2.6. Influence de la tension

La force du champ électrique dépend de la tension et de l'écartement des électrodes. Avec un écart constant de celles-ci, un accroissement de tension entraîne une augmentation de la force du champ. Les ions du compartiment central migrent plus rapidement vers les électrodes.

Pour une même concentration, exprimée en charge totale de  $3.15 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ ,  $k_1$  est égal à 1,79 pour une tension de 80 V et à 2,45 pour une tension de 100 V.

Parallèlement à cette augmentation de la vitesse de migration, il faut associer la réaction de la membrane. En effet, à 80 volts on observe une rétention ionique de la membrane importante sans maximum, alors qu'avec une tension plus élevée (100 volts) cette rétention passe par un maximum et décroît pour tendre vers la valeur limite de  $b$ . A cette tension, la membrane libère une plus grande partie des ions adsorbés et la quantité d'ions dans le compartiment cationique est plus importante et tend vers la valeur limite de  $c$ .

Les coefficients dans le tableau 2 ci-dessous ont été calculés à partir de la charge totale de la solution :

Tableau 2. Coefficients cinétiques en fonction de la tension.

	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$b$	$c$
80 V	1,79	0,19	0,90	$0,83 c_i$	$0,17 c_i$
100 V	2,45	0,69	0,13	$0,16 c_i$	$0,84 c_i$

## 2.7. Influence de la concentration

Nous avons effectué les mesures à 100 V avec des solutions de concentration de 3,15 et de  $7.54 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ .

Avec la concentration de  $7.54 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ , la rétention de la membrane passe par un maximum de  $0.425 \text{ mmol}_c$  ( $3.27 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ ) au temps 25 mn alors que pour la concentration la plus faible le maximum de rétention ( $0,252 \text{ mmol}_c$  ou  $1,94 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ ) apparaît plus tardivement, au temps 45 mn.

La limite de rétention de la membrane pour la concentration initiale la plus faible tend vers 0 ( $0,50 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ ) alors que pour la concentration initiale double, la limite de rétention est 3.5 fois plus forte ( $1,725 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ ).

Avec une concentration élevée de l'électrolyte dans le compartiment échantillon, l'équilibre, entre la membrane et le compartiment cationique s'établit plus rapidement qu'avec une concentration faible (dans notre expérience, respectivement aux temps 2 h 30 et 5 h).

Nous avons calculé les coefficients suivants :

Tableau 3. Coefficients cinétiques en fonction de la concentration.

100 V	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$b$	$c$
$3.15 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$	2,45	0,69	0,13	$0,16 c_i$	$0,84 c_i$
$7.54 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$	3,08	2,46	0,73	$0,23 c_i$	$0,77 c_i$

### 2.8. Bilan de l'électrodialyse

Le bilan exprime le rapport de la somme des quantités d'ions mesurées en fin d'expérience dans les compartiments échantillon, cationique et désorbés de la membrane cationique, aux quantités initiales introduites.

A 100 volts, les pourcentages des ions  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  et  $\text{K}^+$  retrouvés sont présentés dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4. Taux de recouvrement des ions extraits à 100 V.

Concentration		$\text{Ca}^{++}$	$\text{Mg}^{++}$	$\text{K}^+$
		$\text{mmol}_e \text{L}^{-1}$		
3,15 $\text{mmol}_e \text{L}^{-1}$	introduits	2,49	0,49	0,17
	retrouvés	2,49	0,45	0,32
	bilan %	100	93	179
7,54 $\text{mmol}_e \text{L}^{-1}$	introduits	5,84	1,30	0,40
	retrouvés	4,83	1,17	0,51
	bilan %	83	90	128

## 3. APPLICATION À L'ETUDE D'UN SOL

### 3.1. Transfert des cations du compartiment échantillon vers la membrane et le compartiment cationique

Nous avons vu précédemment que l'équation de la cinétique de migration des ions du compartiment échantillon dépend de la concentration initiale de l'échantillon et du temps. Dans le cas d'un sol, la concentration dans la cellule échantillon dépend d'abord de l'hydrolyse puis de la désorption des ions du sol sous l'action du champ électrique.

Nous avons réalisé des essais sur l'horizon de surface (0 - 10 cm) d'un sol ferrallitique argilo-limoneux de la vallée du Niari (Congo). La prise d'échantillon était de 6.5 g dans un volume d'eau de 130 ml ; la tension appliquée était de 100 V.

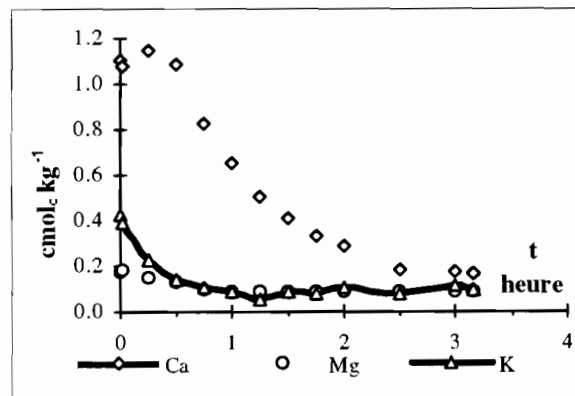


Fig. 3. Variation des concentrations des cations dans le compartiment échantillon.

Nous avons constaté que chacun des trois éléments, Ca, Mg et K était présent dans le compartiment échantillon avant la mise sous tension ( $t = 0-2$  mn) avec des concentrations respectives de 1,10 ; 0,17 et 0,42  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ .

La courbe de transfert des ions  $\text{Ca}^{++}$  (cf. Figure 3) passe d'abord par un maximum puis tend progressivement vers une concentration limite de 0,10  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  déterminée par la limite de détection de la méthode d'analyse de l'élément. Les courbes de magnésium et potassium ne présentent pas de maximum mais atteignent la valeur limite (0,08 et 0,05  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  respectivement) après une heure. On peut considérer, dans les conditions opératoires données, que l'extraction est terminée après 3 heures.

### 3.2. Remplissage du compartiment cationique

Nous avons tout d'abord constaté qu'avant l'établissement de la tension ( $t = 0-2$  mn), du calcium et du potassium étaient présents dans le compartiment cationique.

La vitesse de remplissage en ions  $\text{Ca}^{++}$  est rapide pendant la première heure puis décroît progressivement pour tendre vers une valeur stable après deux heures d'extraction (cf. figure 4).

La concentration en  $\text{K}^+$  atteint une valeur maximum après une heure d'extraction mais demeure constante par la suite.

La concentration en  $\text{Mg}^{++}$  est nulle (limite de détection) au temps 0. La vitesse de remplissage est plus progressive que pour les autres cations et tend vers zéro après deux heures d'extraction.

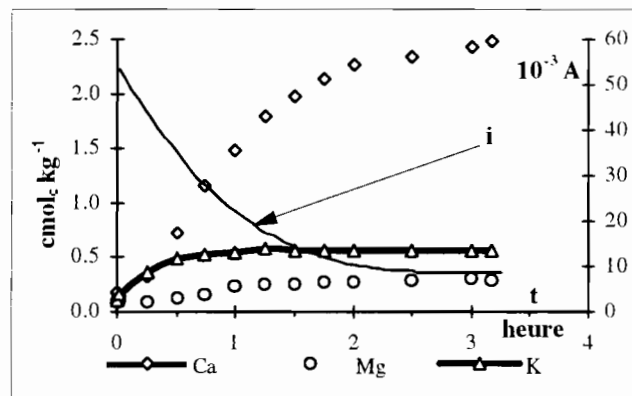


Fig. 4. Remplissage du compartiment cationique.

La poursuite de l'extraction nous aurait indiqué le temps  $t$  à partir duquel la vitesse de remplissage par le calcium devient nulle.

Les concentrations en cations dans le compartiment échantillon sont dépendantes de la dynamique de désorption du sol et des vitesses de transfert des ions dans le compartiment cationique. Le transfert vers ce dernier n'est alors plus soumis aux règles établies pour un électrolyte. Il est impossible, à partir de la courbe de transfert, d'en déduire la dynamique de désorption du sol.

L'intensité élevée au départ traduit une quantité importante de porteurs de charges au début de l'expérience. Elle diminue progressivement pour tendre vers une intensité proche de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ A}$ . Le compartiment central se vide de ses porteurs de charges au fur et à mesure que les cations et les anions sont piégés dans leur compartiment respectif, le montage devient alors résistif.

L'allure de la courbe intensité est caractéristique du bon fonctionnement du système.



### 3.3. Hydrolyse des cations par l'eau

Compte tenu des observations précédentes :

- concentration élevée des ions  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  et  $\text{K}^+$  dans le compartiment échantillon,
- présence de  $\text{Ca}^{++}$  et de  $\text{K}^+$  dans le compartiment cationique,

nous avons cherché à déterminer l'origine de ces ions en mesurant les quantités libérées par l'hydrolyse d'une suspension du sol dans un rapport sol/solution identique à celui de l'électrodialyse (1/20).

La figure 5 ci-dessous montre que l'hydrolyse s'effectue rapidement et semble se stabiliser dans le temps, au moins pendant les trente premières minutes.

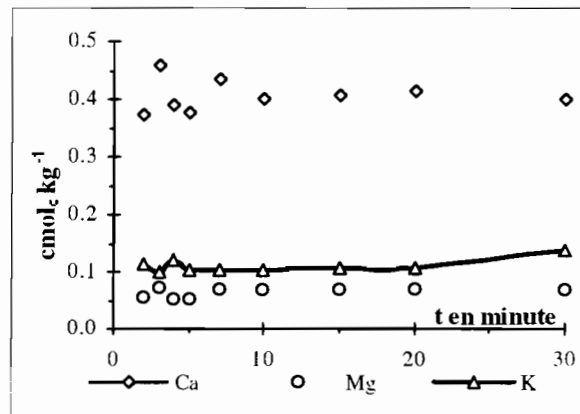


Fig. 5. Hydrolyse des cations par l'eau.

Les quantités d'ions libérées sont près de trois fois moins élevées que celles mesurées dans le compartiment échantillon à l'instant  $t = 0-2$  mn, cf. tableau 5. Précisons que le sol a été introduit dans le compartiment échantillon 5 minutes avant la mise sous tension.

Tableau 5. Comparaison des quantités d'ions libérées par hydrolyse et par électrodialyse avant mise sous tension.

		$\text{Ca}^{++}$	$\text{Mg}^{++}$	$\text{K}^+$
		$\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$		
hydrolyse	moyenne	0,41	0,064	0,11
cpt échantillon	t = 0-2 mn	1,10	0,17	0,42
cpt cation	" "	0,18	< 0,085	0,11
Somme	" "	1,28	0,17	0,53

Cette différence de concentration est due à la réaction de la membrane avec les ions hydrolysés et facilement disponibles.

## 4. DISCUSSION

Lors de l'étude de la cinétique de transfert d'un électrolyte nous avons déjà observé que la concentration de la solution dans le compartiment échantillon avant la mise sous tension était inférieure de 10 % à la concentration initiale de l'électrolyte. Nous savons que lorsque les solutions de part et d'autre de la membrane sont de concentrations différentes il s'effectue (en l'absence de courant) un transfert ionique de la solution la plus concentrée vers la moins concentrée. Dans notre expérience la force ionique de la solution tampon dans les compartiments anionique et cationique ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ) est plus élevée que celle de la suspension du sol ( $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ ). Des ions  $\text{NH}_4^+$  de la solution tampon traversent la membrane et pénètrent dans le compartiment échantillon où ils peuvent s'échanger avec les cations du complexe d'échange. De même les ions  $\text{Na}^+$  provenant de la membrane cationique peuvent participer à cet échange. Ceci expliquerait que les quantités d'ions présentes dans le compartiment échantillon soient plus élevées que les quantités issues de l'hydrolyse.

De ces premières observations, on constate que les phénomènes d'hydrolyse et d'échange apparaissent dans les premières minutes après la mise en suspension de l'échantillon dans la cellule centrale. Par ailleurs, pendant les 2 à 3 minutes qui suivent l'établissement du courant dans le système, la tension varie de plus ou moins 50 % par rapport à la valeur choisie avant de se stabiliser. Nous ne pouvons pas, depuis la période de mise en suspension (d'une durée de 5 minutes) jusqu'à celle de stabilisation de la tension, quantifier les différentes réactions qui ont lieu en même temps :

- hydrolyse du sol,
- échanges ioniques,
- désorption du sol,
- adsorption par la membrane.

Du fait de la simultanéité de ces réactions nous ne pouvons pas estimer la dynamique de désorption du sol à partir des variations de concentration des ions dans le compartiment échantillon. La désorption des ions du sol associée au transfert ionique à travers les membranes constitue un système beaucoup plus complexe que la simple séparation des ions d'un électrolyte de concentration connue.

Nous ne connaissons pas les quantités d'ions hydrolysés et/ou échangés dans la suspension pendant la phase de démarrage. De même que nous ne pouvons pas quantifier les ions apportés par l'échantillon ni ceux adsorbés par la membrane pendant l'expérience. Il est illusoire d'appréhender la dynamique de désorption des cations du sol à partir des seules courbes de remplissage du compartiment cationique.

Que représentent les cations extraits par électrodialyse ?

La somme des cations extraits du sol, calculée à partir de la courbe de transfert du compartiment échantillon, est estimée à  $3,8 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ . Cette valeur n'inclue pas les cations adsorbés par la membrane et/ou ceux qui ont déjà migré dans le compartiment cationique.

Le tableau 6 ci-dessous résume les quantités contenues dans les différents compartiments à la fin de l'extraction, au temps  $t = 3\text{h}20$ .

Tableau 6. Cations extraits par électrodialyse.

	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>
	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>		
cpt échantillon	0,17	0,08	0,09
cpt cationique	2,48	0,29	0,56
membrane	0,62	0,05	0,02
somme	3,27	0,42	0,67

Soit 4,36 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> de Ca<sup>++</sup>, de Mg<sup>++</sup> et de K<sup>+</sup> extraits.

Si nous estimons à 0,30 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> l'apport de K<sup>+</sup> provenant des joints du système, la quantité d'ions K<sup>+</sup> extraite du sol est environ de 0,4 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. La quantité totale extraite serait alors de 4,1 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> et le bilan pourrait être estimé à 4,1/3,8 soit 110 %. Ce bilan semble satisfaisant compte tenu de la quantité de cations retenue par la membrane et de l'imprécision des mesures proches des limites de détection (principalement pour les éléments K et Mg).

Dans le cas d'un sol, nous ne pouvons que dresser le bilan final de l'extraction. Nous avons comparé les résultats avec les cations échangeables obtenus par différents réactifs chimiques cf. tableau 7.

Tableau 7. Comparaison des bases extraites par électrodialyse et les bases échangeables extraites par voie chimique.

Méthode d'extraction	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>
	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>		
Electrodialyse	3,27	0,42	0,4 (corrigée)
NH <sub>4</sub> OAc <i>M</i> pH 7,0	2,92	0,35	0,18
NH <sub>4</sub> Cl <i>M</i> pH 7,0	3,59	0,33	0,24
cobalti 20	3,11	0,35	0,10
BaCl <sub>2</sub> 0,1 <i>M</i>	4,11	0,45	0,17

Les quantités d'ions extraites par électrodialyse sont de même magnitude que celles obtenues par d'autres méthodes d'extraction.

## 5. CONCLUSION

L'électrodialyse n'est pas une technique qui permet de mesurer la dynamique de désorption d'un sol. C'est une technique de séparation longue et difficile à mettre en oeuvre (nous ne pouvons traiter qu'un seul échantillon par jour et par appareil) et dont la fiabilité et les performances sont à améliorer (cf. bilans d'extraction d'électrolytes).

Si les cations extraits par électrodialyse peuvent être assimilés aux cations échangeables, la méthode n'apporte aucun avantage par rapport aux méthodes d'extraction chimiques classiques.

Cette méthode pourrait toutefois trouver une application dans l'évaluation des ions disponibles du sol, en fonction de son organisation.

**DIXIEME REUNION DU GROUPE DE REFLEXION**  
**SUR L'ETUDE DE LA SOLUTION DU SOL**  
**EN RELATION AVEC L'ALIMENTATION DES PLANTES**  
**(GRESSAP)**

ORSTOM Montpellier - 10 septembre 1997