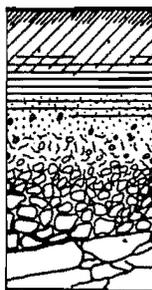


P.de BOISSEZON

J.SOLEILHAVOUP

MESURE DIRECTE
DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE
DE LA FRACTION ARGILEUSE
DES SOLS



OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

1981

CENTRE DE NOUMEA BP A 5 CEDEX NOUVELLE CALEDONIE

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ET TECHNIQUE OUTRE-MER

CENTRE DE NOUMEA
B.P. A 5 - NOUMEA CEDEX
NOUVELLE-CALEDONIE

MESURE DIRECTE DE LA CAPACITE D'ECHANGE
DE LA FRACTION ARGILEUSE DES SOLS

Par : Paul de BOISSEZON
Jean SOLEILHAVOUP

Nouméa 1981

RESUME

Une technique de mesure de la capacité d'échange de la fraction argileuse des sols a été mise au point par les auteurs.

La fraction inférieure à deux microns est séparée par sédimentations successives. Après destruction des matières organiques par traitements à l'eau oxygénée, la fraction argileuse floculée est soigneusement lavée à l'eau, puis à l'alcool éthylique et séchée à une température inférieure à 50°.

La mesure de la capacité d'échange est réalisée sur moins d'un gramme d'argile. Les réactions d'échange s'effectuent en tubes de centrifugeuse muni d'un bareau aimanté de forme ovoïde qui permet de décoller le culot de centrifugation avec un vibreur à tubes, puis de maintenir l'argile en suspension durant les réactions d'échange sur un agitateur magnétique.

L'argile est d'abord saturée, comme dans la méthode OLLAT publiée par PELLOUX en 1963, avec une solution de CaCl_2 $\underline{\text{N}}$ tamponné à pH : 7 par la triéthanolamine, rincée avec une solution CaCl_2 $\underline{\text{N}}/100$. Le calcium échangé est ensuite déplacé par KNO_3 $\underline{\text{N}}$. Le dosage du calcium déplacés est effectué à l'autoanalyseur Technicon par une méthode colorimétrique en continu à l'aide de cresolphtaléine complexon. Le chlorure de calcium qui n'a pas été éliminé au cours du rinçage est évalué par dosage de l'ion chlorure au Technicon avec le Thiocyanate mercurique en présence d'alun ferrique.

La mesure de la capacité d'échange cationique (C.E.C.) de la fraction argileuse des sols permet de se faire une idée de la nature des minéraux phylliteux et donc du type d'altération des matériaux originels et de pédogénèse. Elle apporte à l'agronome une estimation du complexe absorbant d'origine minérale du sol ; c'est à dire en première approximation de la fraction stable de la capacité d'échange du sol, qui n'est pas liée aux variations du stock de matières organiques.

Toutefois, les difficultés rencontrées pour réaliser une mesure directe de la capacité d'échange des fractions granulométriques inférieures à 2 microns ont conduit la plupart des chercheurs à se contenter d'estimations fondées d'une part sur la mesure de la capacité d'échange du sol après destruction des matières organiques, d'autre part, sur l'évaluation de sa teneur en argile. Le principe d'une telle méthode indirecte implique :

- . la stricte additivité des capacités d'échange d'origine organique et d'origine minérale (absence d'interactions malgré l'existence de complexes argilo-humiques),
- . et que les fractions granulométriques supérieures à 2 microns apportent une contribution négligeable au complexe absorbant d'origine minérale.

En fait, il est techniquement difficile de détruire la totalité des matières organiques d'un sol sans altérer les minéraux argileux et notamment risquer de modifier leur capacité d'échange cationique. Par ailleurs, les fractions granulométriques supérieures à deux microns en particulier les limons fins (2 à 20 μm) présentent souvent une capacité d'échange non négligeable. L'expérience montre donc que ces deux propositions ne sont réalisées que d'une manière très approximative, et les méthodes indirectes d'estimation de la capacité d'échange de l'argile des sols ne donne qu'une estimation du rôle apparent que cette fraction des sols parait jouer. C'est précisément pour essayer d'évaluer les interactions entre composants organiques et minéraux que nous avons cherché à mettre au point une méthode directe de mesure de la C.E.C. des argiles des sols.

DIFFICULTES TECHNIQUES

En pratique, il existe trois points délicats pour effectuer cette mesure directe :

- . isoler et purifier la fraction argileuse du sol sans modifier sa capacité d'échange. La principale difficulté réside dans la nécessité de détruire les matières organiques et d'obtenir simplement un échantillon d'argile représentatif sous forme d'une poudre fine.

- . réaliser un bon contact entre les solutions salines et les particules d'argile au cours des réactions successives de saturation, de lavage et d'échange,
- . adapter la technique de dosage du calcium échangé aux concentrations des solutions obtenues afin d'obtenir une sensibilité et une fidélité suffisante.

EXTRACTION DE LA FRACTION ARGILEUSE

Après avoir soumis l'échantillon de terre fine à un bref traitement (3 minutes) par les ultrasons, la séparation de la fraction du sol inférieure à 2 μm est réalisée classiquement par la méthode de décantation successive. Cependant, il importe que le dispersant utilisé ne modifie pas irréversiblement la capacité d'échange de l'argile et en particulier que l'anion du sel utilisé puisse être éliminé par simple lavage de l'argile floclée. Nous avons utilisé l'ammoniaque qui est ajouté goutte à goutte pour amener la suspension à un pH voisin de 9.

Un poids de terre fine de 50 à 100g est nécessaire pour obtenir une quantité d'argile suffisante suivant la texture de l'échantillon. Il est donc généralement indispensable d'opérer sur un volume de suspension de plusieurs litres, afin que la concentration ne soit pas trop élevée et que la loi de STOKES sur la relation entre la vitesse de sédimentation et le diamètre des particules s'applique correctement.

Les suspensions d'argile qui sont siphonnées successivement au bout d'un temps égal à la vitesse de sédimentation des particules de diamètre supérieures à 2 μm sont ensuite floclées par un minimum d'acide chlorhydrique (pH=3,0).

La destruction des matières organiques est réalisée par un long traitement (3 à 4 jours) de cette boue argileuse par l'eau oxygénée pure pour analyse (P.A.) avec agitations intermittentes. L'efficacité de ce traitement est très variable suivant le type de sol, mais en général la destruction des matières organiques est plus complète que par attaque préalable du sol avant séparation de la fraction argileuse. Dans les cas défavorables, un deuxième traitement par H_2O_2 sur la poudre argileuse obtenue est nécessaire pour détruire plus de 90% des matières organiques extraites avec l'argile. Mais ce deuxième traitement par l'eau oxygénée n'entraîne pas une diminution significative de la C.E.C. On peut donc présumer que ces matières organiques résiduelles difficilement destructibles présentent soit une capacité d'échange très faible, soit leur destruction libère des sites d'échange initialement masqués sur le complexe absorbant

d'origine minérale, ce qui fait que la capacité d'échange n'est pas sensiblement modifiée par ce deuxième traitement à l'eau oxygénée.

Il convient ensuite de laver cette boue argileuse pour éliminer l'excès d'eau oxygénée et de chlorure d'ammonium. Plusieurs lavages par agitation de la boue avec de l'eau distillée, suivis de centrifugation sont nécessaires.

Le problème est d'éliminer l'eau qui reste dans les culots de centrifugation. Le séchage à température modérée est long. De plus il est nécessaire de broyer finement un bloc d'argile compact qui présente généralement une certaine hétérogénéité en strates. Il existe enfin une grande incertitude sur le temps de broyage souhaitable pour obtenir une poudre fine et homogène.

Pour éviter ce séchage et ce broyage, certains auteurs préfèrent laisser l'argile en suspension ; mais il est difficile d'obtenir une suspension homogène qui soit suffisamment concentrée pour que le prélèvement d'une partie aliquote suffisante ne soit pas trop volumineux. L'influence des tensions superficielles et les effets de surface sur la concentration en particules d'argile de la suspension rendent très délicat le prélèvement à la pipette d'une partie aliquote.

Par contre, un ou deux lavages supplémentaires des culots de centrifugation avec de l'alcool éthylique à 95° pour analyse, permettent d'éliminer la plus grande partie de l'eau restant dans le culot. Le séchage à température limitée (inférieure à 55°C) est beaucoup plus rapide et donc les risques de cuisson de l'argile plus limités. Enfin on obtient directement une poudre fine qui se prête facilement au prélèvement d'un échantillon représentatif pour la mesure de la capacité d'échange.

REACTIONS D'ECHANGE

La méthode de mesure de la capacité d'échange cationique à pH:7 de la fraction argileuse est la même que celle utilisée pour les sols (méthode OLLAT publiée par PELLOUX en 1963). Le complexe absorbant de l'argile est saturé en calcium par contacts successifs avec une solution de chlorure de calcium normal tamponné à pH:7 par la triéthanolamine et de l'acide nitrique. La plus grosse partie du sel en excès est éliminé par rinçage par une solution de CaCl_2 N/100, ce qui permet aussi de perfectionner la fixation de Ca.

.../..

Le Calcium fixé sur le complexe absorbant est échangé par contacts avec une solution de Nitrate de potassium Normal. Le calcium correspondant au chlorure de calcium qui n'a pas été éliminé totalement est estimé par dosage de l'ion chlorure dans la solution recueillie, puis retranché du calcium total extrait.

Le problème majeur est d'assurer alternativement :

- . un bon contact entre les solutions salines et les particules d'argile,
- . puis un renouvellement aussi exhaustif que possible des solutions restées en contact, évidemment sans perte d'argile.

L'utilisation de creusets filtrants ou, dans une moindre mesure, de tubes de centrifugeuse permet de satisfaire cette deuxième condition, mais la première laisse toujours à désirer avec ces méthodes. Il s'agit en fait de décoller le culot de filtration ou de centrifugation, puis de remettre en suspension les particules argileuses dans la solution saline renouvelée. La baguette de verre permet de décoller le culot, mais n'assure pas une remise en suspension convenable et il reste toujours de l'argile collée à la baguette.

La technique la plus satisfaisante que nous ayons trouvée, est d'utiliser des tubes de centrifugation transparents, rigides et bouchés, à fond hémisphérique et un petit barreau aimanté de forme ovoïde qui reste dans le tube pendant toute la manipulation. Après centrifugation et renouvellement de la solution, le culot de centrifugation est décollé sur un vibreur à tube grâce aux chocs du barreau ovoïde sur les parois du fond du tube. Ensuite l'argile est maintenue en suspension en plaçant le tube sur un agitateur magnétique.

Pour une prise d'essai de 0,5 à 1 g d'argile (kaolinite ou illite), l'expérience montre que la saturation maximum en Ca est atteinte après 3 contacts successifs avec 25 ml de solution CaCl_2 N, à condition de remplacer aussi complètement que possible la solution restée en contact par élimination de tout le surnageant après chaque centrifugation.

Après saturation par Ca du complexe absorbant de l'argile, nous avons essayé d'éliminer le chlorure de calcium en excès dans le culot par rinçage à l'alcool jusqu'à disparition de l'ion chlorure (test au nitrate d'argent), mais on dose toujours des quantités importantes de chlorures dans la solution finale sans pouvoir préciser s'il s'agit de sel (CaCl_2) adsorbé, ou des ions chlorures fixés par la capacité d'échange anionique de l'argile. C'est pour cette raison que nous avons préféré faire un simple rinçage par une solution diluée CaCl_2 N/100 qui permet de perfectionner la saturation du complexe ab-

sorbant du calcium, en évitant des phénomènes d'hydrolyse que provoque le lavage à l'eau. Il est donc nécessaire de mesurer et de retrancher le léger excès de calcium provenant du chlorure de calcium adsorbé par l'argile en dosant les ions chlorures présents dans la solution de KNO_3 .

La réaction d'échange Potassium contre Calcium ne pose pas de difficultés particulières, mais est un peu plus lente que la saturation du complexe absorbant. Dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus pour la saturation, quatre contacts successifs avec 25 ml de la solution de KNO_3 N permettent d'extraire plus de 99% du Calcium échangeable.

DOSAGES DU CALCIUM ET DE L'ION CHLORURE

Le Calcium échangé peut être dosé par complexométrie (EDTA), ou à l'aide d'un autoanalyseur avec la crésolphtaleïne complexe (DABIN 1967 et PELLOUX et all 1971). Toutefois, il a été nécessaire de modifier le manifold mis au point pour le dosage de la capacité d'échange des sols en l'adaptant aux teneurs en calcium des solutions obtenues (SOLEILHAVOUP 1979). Les modifications apportées par cet auteur et qui sont résumées en annexe permettent également d'améliorer la sensibilité et la précision de ce dosage.

PRECISION DE LA METHODE

La précision de la méthode a été estimée en répétant la mesure de la capacité d'échange d'un échantillon d'argile de Provins (Kaolinite contenant du quartz et des traces de micas). Les limites de confiance de la moyenne des C.E.C. mesurées est, pour une probabilité de 95 %, de : $13,6 \pm 0,3$ me/100 g d'argile. La précision de la méthode est donc environ deux fois plus grande que celle utilisée pour la mesure de la C.E.C. du sol total (BOISSEZON 1970).

Influence des bases échangeables sur la capacité d'échange des argiles

Le complexe absorbant de trois types d'argile a été préalablement saturé par des solutions normales de chlorures de calcium, de potassium, d'aluminium ou de fer (ferrique), puis lavé à l'eau et à l'alcool éthylique. Les mesures de la capacité d'échange cationique à pH:7 suivant la méthode mise au point donnent les résultats moyens suivants :

.../..

	Horizon B Adiopodoumé Kaolinite + traces Illite	Horizon B Grignon terre à brique	Carrière Provins Kaolinite, quartz et traces micas
Argile Ca ⁺⁺	14,9	52,6	13,7
Argile K ⁺	12,5	42,8	12,8
Argile Al ⁺⁺⁺	13,0	49,5	13,2
Argile Fe ⁺⁺⁺	13,2	50,3	13,1

Ces résultats confirment que la capacité d'échange mesurée par cette technique dépend de l'état préalable de saturation du complexe absorbant par différents cations. En particulier les argiles saturées par du potassium auraient une capacité d'échange cationique (pH:7) significativement plus faible que celles saturées par le calcium. Ceci est peut être dû à un blocage de sites d'échange internes des feuillets argileux.

CONCLUSION

Cette nouvelle technique permet de mesurer directement la capacité d'échange cationique des diverses fractions granulométriques des sols et notamment des argiles. La quantité d'argile nécessaire pour le dosage est faible (moins d'un gramme). La précision de la mesure est supérieure à celle obtenue sur le sol entier.

Le point délicat reste l'élimination totale par l'eau oxygénée des matières organiques du sol. La destruction des matières organiques isolées en même temps que l'argile paraît cependant plus complète que par traitement préalable par H_2O_2 du sol total. Par ailleurs les matières organiques difficilement destructibles ne paraissent pas apporter une augmentation notable de la capacité d'échange de la fraction argileuse.

On trouvera en annexe les résultats obtenus pour une série d'échantillons d'argiles de divers sols tropicaux. Les valeurs obtenues par cette mesure directe sont comparées avec les estimations faites précédemment (BOISSEZON 1975) en divisant par le taux d'argile la capacité d'échange mesurée sur des échantillons de sols dont le complexe absorbant d'origine organique a été détruit par une longue calcination (6 heures) à température modérée (350°C). Les résultats de la mesure directe confirment (BOISSEZON 1970) que la capacité d'échange cationique de l'argile des horizons A de sols ferrallitiques de Côte d'Ivoire est généralement compris entre 10 et 16 me/100g d'argile ; ce qui laisse supposer qu'à côté d'argiles kaolinitiques, les horizons supérieurs de ces sols ferrallitiques contiennent des traces de minéraux micacés qui ont résisté à l'altération.

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement MM. B. DABIN, P. PELLOUX et J. BRION des Services Scientifiques Centraux de l'ORSTOM à Bondy (France) qui nous ont aidé par leurs conseils et leur expérience à mettre au point cette nouvelle technique de mesure de la capacité d'échange des argiles.

ANNEXE : 1

TECHNIQUE ANALYTIQUE

1 - EXTRACTION DE LA FRACTION ARGILEUSE

- Prélever à l'aide d'un partiteur un échantillon de terre (passée à la passoire 2 mm) de 50 à 100g selon l'importance de la fraction argileuse préalablement déterminée par granulométrie.
- Cette prise, placée avec 300 ml d'eau permutée dans une boîte à fond plat, est soumise aux ultra-sons pendant trois minutes,
- transvaser dans un bécber de 2 litres et compléter à environ 1 litre,
- ajouter goutte à goutte de l'ammoniaque concentrée, en agitant la suspension terreuse avec une baguette ou un agitateur magnétique, en quantité suffisante pour atteindre un pH compris entre 9 et 10 (contrôle avec un papier indicateur pH).
- transvaser dans deux allonges (ou dans des flacons de capacité analogue) et agiter mécaniquement par retournement pendant trois heures au minimum -
- passer le contenu des allonges dans un bidon de 10 l et compléter à environ 8 litres avec de l'eau permutée. Le bidon est agité à la main par retournement (10 à 20 fois) puis laissé au repos dans un local dont la température doit rester sensiblement constante -
- au bout du temps suffisant (loi de Stokes) pour que toutes les particules de diamètre supérieur à 2 μm aient sédimenté à plus de 20 cm en dessous de la surface (environ 16 heures dans les conditions normales de température) on siphonne toute la suspension en dessus de cette profondeur grâce à une canne de prélèvement.
- il faut ensuite rajouter de l'eau permutée jusqu'au niveau correspondant à 8 litres, agiter par retournement, puis laisser en sédimentation pendant 16 heures et siphonner les 20 cm supérieurs de la suspension d'argile. Il faut généralement renouveler trois fois cette opération pour épuiser plus de 90% de l'argile granulométrique.

Lorsque le sol contient différents types d'argiles, elles ne se dispersent pas simultanément et l'épuisement doit être renouvelé plus de trois fois.

- L'argile contenue dans la suspension siphonnée est chaque fois floculée en ajoutant un minimum d'acide chlorhydrique. La floculation intervient quand le pH de la suspension est de l'ordre de 2,5 à 3,0. Le liquide surnageant est séparé du flocculat argileux par simple siphonnage au bout de 12 heures ou plus rapidement par centrifugation si l'on dispose d'une centrifugeuse à grande capacité.

- la boue argileuse ainsi obtenue est placée dans un cristalliseur (\emptyset 25 cm). On ajoute 20 à 30 ml d'eau oxygénée à 30 %. La destruction des matières organiques extraites avec l'argile et présentes dans cette boue demande 3 à 4 jours avec des agitations intermittentes.
- transvaser la boue dans des flacons de centrifugeuse - ajouter 2 à 3 fois le volume d'eau et agiter vigoureusement soit avec un agitateur va et vient si les flacons ferment hermétiquement soit à l'aide d'un agitateur magnétique
- centrifuger à plus de 3000 tours/minute et rejeter le surnageant. Cette opération est renouvelée deux fois afin d'éliminer au maximum le chlorure d'ammonium présent. (test des chlorures au nitrate d'argent).
- un dernier lavage du culot argileux est réalisé avec de l'alcool éthylique à 95°; puis le culot est séché à l'étuve à 55°C. Ou bien après le lavage à l'alcool, le culot de centrifugation est transvasé dans une capsule de porcelaine en rinçant flacons et agitateurs avec de l'alcool et en joignant le liquide de lavage au culot. Le séchage peut alors être réalisé en exposant la capsule à un courant d'air chaud (30 à 40°C) et sec avec agitation permanente.
- Après séchage, la poudre est recueillie et conservée dans un pilulier hermétique. S'il s'est formé quelques agrégats en surface on les pulvérise à la main très facilement dans un mortier, mais le lavage à l'alcool et le séchage à faible température évite le broyage des échantillons d'argile ainsi préparés.

Si l'analyse du carbone contenu dans cette poudre d'argile indique que le taux de matières organiques est encore trop élevé, on peut renouveler l'attaque par l'eau oxygénée directement sur cette poudre et procéder ensuite aux lavages à l'eau et à l'alcool comme précédemment.

2 - DETERMINATION DE LA CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE DE L'ARGILE

La prise d'essai de cette poudre argileuse homogénéisée et sèche sera comprise entre 0,3 et 1 gramme, pesée au milligramme près, selon la valeur présumée de la capacité d'échange. Cette prise est placée dans un tube à centrifugeuse à fond hémisphérique de 100 ml.

Sur la même poudre on mesurera l'humidité à 105° sur 1 à 2 gr. de poudre placé dans une boîte à tare. Les résultats de la C.E.C seront donc rapportés à 100 gr d'argile séchée à 105°.

.../..

La préparation des solutions utilisées sera réalisée de la manière suivante :

- . solution normale de chlorure de calcium à pH 7 : faire dissoudre 74 g. de $\text{Ca Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 500 ml d'eau permutée, ajouter 15 ml de triéthanolamine puis 5 ml d'acide nitrique concentré. Amener à 1 litre en ajustant à pH:7,0 par ajout de triéthanolamine ou d'acide selon le cas. La quantité nécessaire par échantillon est de 75 ml.
- . La solution de rinçage $\text{N}/100$ est obtenue en diluant 100 fois à l'eau permutée la solution précédente. La quantité nécessaire par échantillon est de 25 ml
- . La solution normale de nitrate de potassium est obtenue en faisant dissoudre 101 g de KNO_3 dans l'eau permutée puis en amenant à un litre. Quantité nécessaire par échantillon : 100 ml.

- Saturation par Ca :

- . Chaque tube à centrifugation contenant la prise d'essai est muni d'un petit barreau magnétique ovoïde d'environ 20 mm de long. Ajouter 25 ml de solution de $\text{Ca Cl}_2 \text{ N}$ à l'aide d'une éprouvette graduée ou jusqu'au repère préalablement marqué sur le tube -
- . boucher le tube, et agiter au vibreur pendant quelques secondes pour mettre l'argile en suspension puis placer le tube sur un agitateur magnétique rotatif pendant 5 minutes. Il convient de s'assurer que toute l'argile est bien en suspension sans grumeaux.
- . Centrifuger (tubes bouchés) à au moins 3000 t/minute pendant 3 minutes. Rejeter tout le surnageant.
- . Rajouter 25 ml de la solution normale de chlorure de calcium, décoller le barreau d'un coup sec sur la paume de la main, puis le culot argileux en plaçant le tube sur un vibreur. Il importe d'utiliser des tubes transparents afin de pouvoir contrôler que tout le culot argileux est bien décollé du fond du tube - on procède ensuite à l'agitation magnétique, puis à la centrifugation et le liquide surnageant est éliminé comme précédemment. Cette opération est recommencée deux fois, soit en tout trois contacts successifs avec 25 ml de solution fraîche de $\text{Ca Cl}_2 \text{ N}$.

- Rinçage : la même opération est répétée en utilisant une solution de chlorure de calcium $\text{N}/100$. (25 ml).

- Echange Ca-K

Après avoir laissé s'essorer le culot d'argile de la solution de rinçage en plaçant le tube à centrifugation retourné sur un papier filtre pendant environ une heure, on effectue 4 contacts successifs avec 25 ml de la solution de $\text{K NO}_3 \text{ N}$, mais après chaque centrifugation le liquide surnageant est

soigneusement recueilli dans une fiole jaugée.

Les quatre solutions ainsi rassemblées sont ensuite à ajuster à un volume compris entre 100 et 250 ml selon la valeur supposée de la capacité d'échange. Parfois, certaines argiles forment un léger film à la surface du liquide ou sur les parois du tube de centrifugation, une filtration n'est pas nécessaire car ces traces d'argile ne seront pas prélevées par l'aiguille du préleveur de l'autoanalyseur.

- Le calcium et les ions chlorures contenus dans cette solution sont dosés à l'autoanalyseur Technicon (cf. annexe 2).

- ANNEXE 2 -

DOSAGE DU CALCIUM ET DU CHLORE

1 - Dosage du Calcium : La teneur en calcium échangé contenu dans la solution $\text{KNO}_3 \text{ N}$ est dosée à l'autoanalyseur technicon par colorimétrie du complexe coloré Calcium-Crésolphtaleïne complexone à pH:10,5 selon une technique peu différente de celle utilisée pour la mesure de la capacité d'échange du sol (PELLOUX et all 1971).

Toutefois le manifold a été modifié (SOLEILHAVOUP 1980) pour améliorer la sensibilité et la fidélité de cette mesure et l'adapter aux concentrations en Ca obtenues en mesurant la C.E.C. des argiles suivant la méthode mise au point et précisée ci-dessus.

Le manifold proposé (cf fig. 1) diffère sur les différents points suivants de celui généralement en usage dans les laboratoires de l'ORSTOM pour la mesure de la C.E.C. des sols :

- le flux coloré après dilution finale par de l'eau permutée est envoyé directement à la cuve du colorimètre, sans repompage du flux coloré.
- la solution de crésolphtaleïne est préparée extemporanément. La dilution lente et plus ou moins complète en milieu chlorhydrique est remplacée par une dilution directe dans le tampon (pH:10,5), ce qui permet de diminuer le flux total du tampon introduit par ailleurs dans le manifold. La crésolphtaleïne est utilisée à une concentration plus faible (0,1 au lieu de 0,5 pour mille), ces deux modifications réduisent d'une manière notable l'intensité de la couleur du flux et l'absorption propre de la crésolphtaléïne. La dissolution de la poudre d'orthocrésolphtaléïne complexone dans une solution composée à volume égal du tampon pH 10.5 et d'éthanol donne une meilleure fluidité au complexe coloré et améliore par conséquent la forme des sommets de pics.

De ces modifications du manifold et des solutions utilisées découlent une nette amélioration de la forme des pics sur les enregistrements, une plus grande rapidité de retour à la ligne de base et l'absence de dérive de celle-ci. En effet la suppression du repompage du flux coloré une fois formé le complexe avec le calcium, évite l'élargissement des pics à leur base et les sommets pointus. Les pics présentent par contre un palier plus marqué avec une montée et une descente rapides. Ceci permet d'accélérer la vitesse de passage : 40 au lieu de 30 échantillons à l'heure.

2 - Dosage de l'ion chlorure

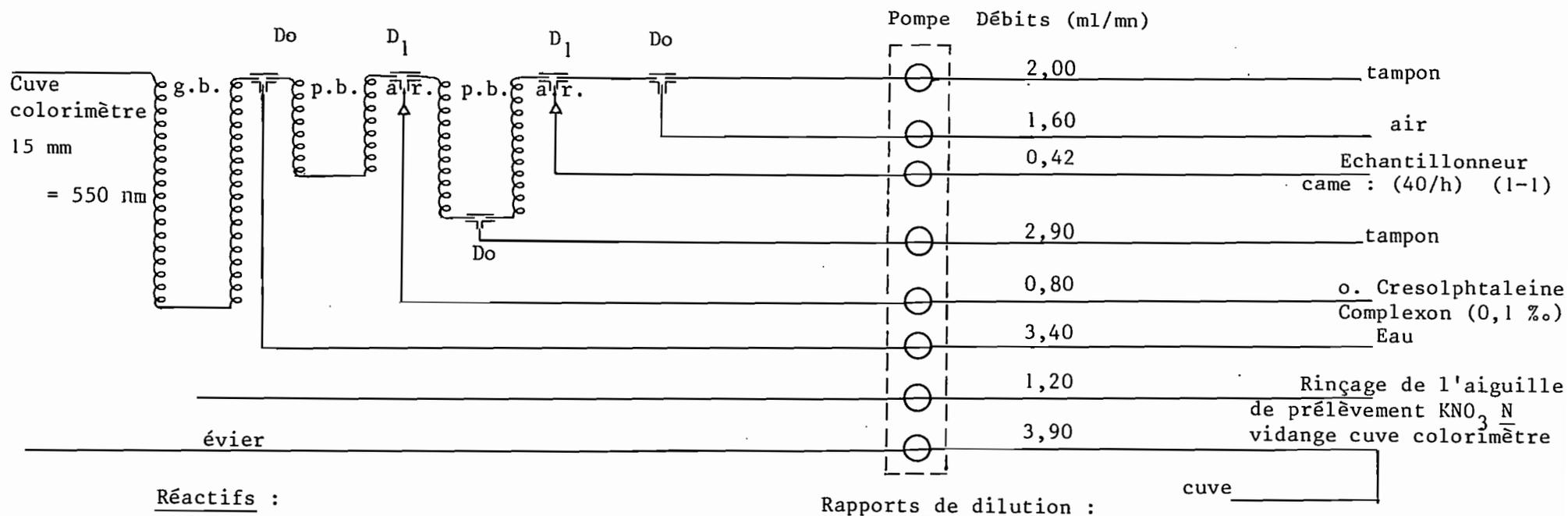
Le dosage des chlorures à l'autoanalyseur diffère peu de celui décrit par la société Technicon. Le manifold mis au point par les Services Scientifiques Centraux de l'ORSTOM (PELLOUX et al 1971) utilise une solution de thiocyanate mercurique. En présence d'ion chlorure il se forme un complexe de chlorure mercurique avec libération de thiocyanate qui, en présence d'alun de fer forme un complexe rouge orange de thiocyanate ferrique. L'intensité de la coloration mesurée à 480 m μ est fonction de la quantité de chlorures.

3 - Calculs

La capacité d'échange de l'argile est mesurée par la quantité de Ca⁺⁺ réellement fixé sur le complexe absorbant de l'argile après contacts avec Ca⁺⁺ \underline{N} et N/100 et déplacement par K⁺ de KNO₃ \underline{N} . On doit donc retrancher le calcium de la solution de chlorure Calcium adsorbé par l'argile qui est estimé par le biais du dosage des ions chlorures correspondants.

Les résultats sont exprimés en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile séchée à 105°.

MANIFOLD "technicon" du dosage de Ca^{++}
 pour la mesure de la Capacité d'échange des argiles
 (SOLEILHAVOUP 1980)



- O.Crésolphtaleine complexon (10 mg/100 ml)
dilué dans un tampon à pH:10,5
- Solution de rinçage $\text{KNO}_3 \text{ N}$
- tampon : diéthylamine 150 ml
 - . KCN 0,5 g., pour un litre
ajusté à pH:10,5 avec HCl concentré,
pour un litre.

- tampon/flux total # 2 fois
- o.crésolphtaleine complexon/flux total # 12 fois
- Echantillon/flux total # 23 fois
- Prise flux cuve/flux final # 2.4 fois moins

- p.b. : petite bobine mélangeuse 13 spires
- g.b. : grande bobine mélangeuse 28 spires
- Do, D₁ : accessoires de jonction en verre
- a.r. : dispositif anti-retour

CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE DE LA FRACTION
ARGILEUSE DE SOLS TROPICAUX IVOIRIENS

CLASSE	S/CLASSE	GROUPE	S/GROUPE	FAMILLE	HUMUS	N° Echant.	Horizon A ₁₁		N° Echant.	Horizon A ₁₂	
							T.argile	T'' x 100 A (%)		T.argile	T'' x 100 A (%)
SOLS FERRALLITIQUES FORESTIERS	Fortement désaturés en B	Appauvri	Modal	Sables tertiaires	Mull forestier oligotrophe	215	15,7	16,5	216	13,3	13,6
		Appauvri	Modal	"		220	15,3	12,5	221	14,3	12,2
		Appauvri	Modal	"		X	16,2	10,6			
		Remanié	Modal	Schistes		222	14,9	13,7	223	16,5	10,5
		Remanié	colluvionné	Schistes		227	13,6	14,9	228	14,8	11,7
		Remanié	appauvri	Granite		237	10,6	14,8	238	10,4	13,8
		Remanié	Modal	Granite		241	9,3	13,1	242	9,8	11,1
		Moyen ^t . désaturés en B.	Typique	Modal		Granite	Mull forestier mésotrophe	253	13,1	19,6	254
	Typique		Faibl ^t . appauvri	Granite	286	13,9		15,6	287	12,9	14,6
	Remanié		avec recouvrement	Schistes	295	17,7		15,0	296	13,2	13,2
	Remanié		Modal	Schistes	338	14,2		15,2	339	12,0	15,0
	For ^t . désaturé en B Faibl ^t désaturé en B	Remanié	Modal	Schistes	Mull forestier eutrophe	300	15,9	13,5	301	13,0	10,2
		Remanié	Modal	Granite		336	12,1	20,0	337	11,2	17,0
	SOLS BRUNIFIES	des pays tropicaux	Brun eutrophe	ferruginisé	Amphibolite		273	50,7	43,2	274	61,3
"			vertique	"		278	55,5	29,7			
VERTI-SOLS	à drainage externe nul ou réduit	Vertisol à structure arrondie		Colluvion dérivées de roches vertes		Z	31,3	35			
						W	33,2	39,8			

NB.: T'' est la capacité d'échange du sol après destruction des matières organiques par calcination à 350° pendant 6 heures. On trouvera dans (BOISSEZON 1975) un complément d'informations ainsi que les références bibliographiques sur les sols analysés.

BIBLIOGRAPHIE

- BOISSEZON (P.de) 1970 - Etude du complexe absorbant des sols ferrallitiques forestiers de Côte d'Ivoire. Cah. ORSTOM, Sér. pédol. vol. VIII n° 9 p. 391-418.
- BOISSEZON (P.de) 1975 - Contribution à l'étude de la capacité d'échange des matières humiques de quelques sols ivoiriens et malgaches. ORSTOM, Tananarive 59 p.
- DABIN (B.) BRION (J.C.) 1967 - Application des dosages automatiques à l'analyse des sols. 3e partie. Cah. ORSTOM, Sér. pédol. vol V n° 3, p. 257-286
- PELLOUX (P.) 1963 - Méthodes de détermination des cations échangeables de la capacité d'échange dans les sols courants calcaires ou non mais ni salés ni gypseux. ORSTOM - Services des sols (laboratoire de chimie) 55 p.
- PELLOUX (P.) DABIN (B.) FILLMANN (G.) GOMEZ (P.) 1971 - Méthodes de détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange dans les sols. ORSTOM, Sér. Initiations - Documentations Techniques n° 17, 112 p.
- SOLEILHAVOUP (J.) 1980 - Dosage du calcium de la capacité d'échange par colorimétrie en continu. ORSTOM-Nouméa 10 p.
-