

# Application d'une méthode expérimentale à la détermination du PH et de la solubilité du carbonate de calcium dans les sols calcaires

par Francis GRAS

Section de Pédologie - Mission ORSTOM, Liban  
Institut Européen d'Ecologie, 1, rue des Récollets, Metz

---

## SOMMAIRE

*Après avoir rappelé les lois théoriques régissant les équilibres du système « CaCO<sub>3</sub> — CO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O », l'auteur décrit une nouvelle méthode expérimentale permettant de déterminer en laboratoire l'effet du gaz carbonique sur le pH et la solubilité du carbonate de calcium dans des échantillons de sols calcaires.*

*Les premiers résultats obtenus par application de cette méthode à l'étude d'un sol brun calcaire du Sud du Liban, sont discutés et comparés aux données de la littérature. Il apparaît nettement que :*

- *les courbes expérimentales établies à partir de la calcite pure ne peuvent être utilisées pour estimer le pH et surtout la solubilité du carbonate de calcium dans le sol étudié ;*
- *cette solubilité est nettement plus importante que celle de la calcite pure et plus conforme aux résultats de mesures de lixiviation du calcium effectuées dans des lysimètres remplis avec le même sol.*

*Quelques hypothèses sont avancées pour expliquer les différences de comportement entre la calcite contenue dans un sol calcaire et la calcite pure.*

## 1. INTRODUCTION.

Dans leur ouvrage « Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses », GARRELS et CHRIST (1967), font remarquer, au sujet des carbonates de calcium, que le problème de leur solubilité dans l'eau est loin d'être résolu de manière satisfaisante. S'il en est ainsi, ce n'est certes pas par défaut d'investigations car, depuis plus de cinquante ans, les recherches se sont multipliées sur ce sujet, aussi bien du côté des chimistes que de celui des géologues ou des biologistes. Le fond du problème et en fait le suivant : les constantes d'équilibre des carbonates de calcium étant très faibles (entre 10<sup>-8</sup> et 10<sup>-9</sup>), des écarts relativement importants apparaissent non seulement en fonction des techniques expérimentales mises en œuvre, mais aussi en fonction du degré de pureté et de la granulométrie des cristaux ayant servi à la détermination. Cette situation est très embarrassante pour un pédologue qui, par exemple, connaissant la température et la teneur en gaz carbonique d'un sol calcaire, veut en déduire la quantité de carbonate de calcium dissoute ou la valeur du pH des solutions du sol.

En outre, il est d'autant plus difficile d'obtenir des valeurs précises que le sol étant un matériau complexe silico-alumino carbonaté, rien ne permet d'affirmer qu'il n'existe aucune interaction et que la calcite qui s'y trouve suive les lois théoriques de solubilité établies pour la calcite pure.

C'est pour sortir de cette impasse que nous avons essayé de mettre au point une méthode d'étude de l'équilibre du système « CaCO<sub>3</sub> - CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O » dans des échantillons de sol calcaire.

## 2. RAPPEL DES MECANISMES FONDAMENTAUX REGISSANT L'EQUILIBRE DU SYSTEME « CaCO<sub>3</sub> - CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O ».

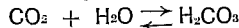
La solubilisation du carbonate de calcium pur cristallisé sous forme de calcite ou d'aragonite dans l'eau en présence d'anhydride carbonique met en jeu un certain nombre d'équilibres chimiques entre les différents constituants. C'est la connaissance de ces équilibres simultanés qui permet de résoudre le problème de l'évolution des carbonates. Une partie du CO<sub>2</sub> de la phase gazeuse est dissoute dans l'eau sous forme moléculaire.

Il existe une relation simple entre l'activité du CO<sub>2</sub> dans l'eau : [CO<sub>2</sub>] et la pression partielle du gaz PCO<sub>2</sub>, qui découle de la loi de HENRY.

$$PCO_2 = D [CO_2]$$

D est une constante à une température donnée ; c'est une fonction croissante de la température. Lorsque la température diminue, la pression partielle de CO<sub>2</sub> ne variant pas, [CO<sub>2</sub>] augmente.

Le gaz carbonique ainsi dissout s'hydrate partiellement. On admettra pour simplifier que le corps formé est de l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> :



En fait, il semble que dans les conditions habituelles de température H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> n'existe pas et qu'il se forme un hydrate du type CO<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O, dans lequel le nombre n n'est pas déterminé avec certitude.

La constante d'équilibre K du système précédent est définie en fonction des activités des constituants par l'expression (1)

$$\frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]} = K \quad (1)$$

H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est un électrolyte faible qui s'ionise partiellement dans l'eau en ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Les réactions d'équilibres sont les suivantes :



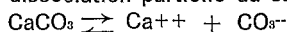
On exprime souvent la constante de dissociation de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> directement par rapport à CO<sub>2</sub>

$$\frac{[HCO_3^-].[H^+]}{[CO_2]} = K_1 \quad (2)$$

la deuxième constante de dissociation K<sub>2</sub> est définie par l'équation (3)

$$\frac{[CO_3^{2-}].[H^+]}{[HCO_3^-]} = K_2 \quad (3)$$

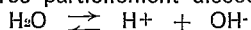
Il faut aussi considérer la dissociation partielle du carbonate de calcium :



le carbonate de calcium solide étant en excès et le carbonate de calcium étant peu soluble, les activités des ions Ca<sup>++</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sont limités par le produit de solubilité :

$$[Ca^{++}].[CO_3^{2-}] = K_s \quad (4)$$

Enfin, l'eau elle-même est très partiellement dissociée suivant la réaction.



Si la solution est suffisamment diluée, on peut écrire

$$[H^+].[OH^-] = K_e$$

Il faut noter que : K, K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>e</sub> et K<sub>s</sub> sont des constantes à une température donnée. On a donc en présence, dans la même solution, des molécules neutres non dissociées de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et des ions à charges positives (H<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>) et à charges négatives (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, OH<sup>-</sup>).

La condition de neutralité électrique de la solution impose que la somme des charges des cations soit égale à la somme des charges des anions. La charge totale due à un ion quelconque étant égale au produit de sa valence par sa concentration molaire m (exprimé en moles/litre), cette condition de neutralité s'exprimera par la relation suivante :

$$mH^+ + 2mCa^{++} = mHCO_3^- + 2mCO_3^{--} + mOH^- \quad (6)$$

L'utilisation des équations (1), (2), (3), (4), (5), associée à l'équation (6), permet de résoudre le problème. Mais les cinq premières équations étant exprimées en terme d'activité et la dernière en molalité, la solution envisagée n'est valable en toute rigueur que lorsque molalité et activité sont égales ou peu différentes, c'est-à-dire lorsque les coefficients d'activité des différents ions en présence sont voisins de 1. Dans ce cas, l'équation (6) devient :

$$[H^+] + 2 [Ca^{++}] = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{--}] + [OH^-] \quad (6')$$

On dispose donc d'un système de six équations à sept inconnues. On peut alors se fixer une variable libre et en déduire les valeurs des six autres. Nous avons choisi d'étudier les relations existantes dans les trois couples suivants :

- [H<sup>+</sup>] et [CO<sub>2</sub>], dont nous déduirons les relations entre pH et PCO<sub>2</sub> ;
- [H<sup>+</sup>] et [Ca<sup>++</sup>], à partir de laquelle nous établirons la relation entre pH et Ca<sup>++</sup> ;
- [Ca<sup>++</sup>] et [CO<sub>2</sub>], qui nous renseignera sur le rapport entre Ca<sup>++</sup> et PCO<sub>2</sub>.

## 1. RELATION ENTRE LE pH ET LA PRESSION PARTIELLE DE CO<sub>2</sub> A L'EQUILIBRE.

D'emblée, on peut simplifier l'équation (6'), compte-tenu du fait que dans l'éventail restreint de pH (7 à 8,5) où nous opérons, les ions CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, OH<sup>-</sup> et H<sup>+</sup> sont en faible quantité, donc négligeables par rapport aux ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Ca<sup>++</sup>. L'équation (6) se réduit alors en

$$2 [Ca^{++}] = [HCO_3^-] \quad (6'')$$

De l'équation (2), on peut tirer :

$$[HCO_3^-] = K_1 \frac{[CO_2]}{[H^+]}$$

et en reportant cette expression de [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] dans (3), on obtient :

$$[CO_3^{--}] = \frac{K_2 [HCO_3^-]}{[H^+]} = \frac{K_2}{[H^+]} \times \frac{K_1 [CO_2]}{[H^+]} = \frac{K_1 K_2 [CO_2]}{[H^+]^2}$$

En remplaçant dans (4) [CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>] par cette nouvelle valeur, on trouve :

$$[Ca^{++}] = \frac{K_s}{K_1 K_2 [CO_2]} \times [H^+]^2$$

Reportons maintenant les valeurs de [Ca<sup>++</sup>] et de [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] calculées ci-dessus dans l'équation (6'')

$$2 \frac{K_s}{K_1 K_2 [CO_2]} \times [H^+]^2 = \frac{K_1 [CO_2]}{[H^+]}$$

$$\text{soit } [H^+]^3 = \frac{K_1^2 K_2}{2K_s} - [CO_2]^2$$

et si on remplace chaque membre par son logarithme :

$$3 \log [H^+] = 2 \log [CO_2] + 2 \log K_1 + \log K_2 - \log K_s - \log 2$$

Puisque  $CO_2 = \frac{PCO_2}{D}$  (loi de HENRY) et que par définition  $pH = \log [H^+]$ , il

s'ensuit que :

$$- \log [H^+] = - \frac{2}{3} (\log PCO_2 - D) - \frac{1}{3} (2 \log K_1 + \log K_2 - \log K_s - \log 2)$$

le pH à l'équilibre est donc une fonction **linéaire** de la pression partielle de  $CO_2$

$$pH = - \frac{2}{3} \log PCO_2 + B$$

$$\text{avec } B = \frac{2}{3} \log D + \frac{1}{3} \log 2 + \frac{1}{3} \log K_s - \frac{2}{3} \log K_1 - \frac{1}{3} \log K_2$$

B, ne dépendant que de D,  $K_s$ ,  $K_1$  et  $K_2$ , est une constante qui varie seulement en fonction de la température.

## 2. RELATION ENTRE LE pH ET LA CONCENTRATION EN CALCIUM A L'EQUILIBRE.

On obtient rapidement une expression de  $[Ca^{++}]$  en fonction de  $[CO_2]$  en remplaçant dans (3) :

$[CO_3^{--}]$  par  $\frac{K_s}{[Ca^{++}]}$ , égalité tirée de (4)

et  $[HCO_3^-]$  par  $2 [Ca^{++}]$  en utilisant (6')

$$K_2 = \frac{[CO_3^{--}].[H^+]}{[HCO_3^-]} \text{ devient } \frac{K_s}{[Ca^{++}]} \times \frac{1}{2 [Ca^{++}]} \times [H^+]$$

d'où 
$$\frac{K_s [H^+]}{2 [Ca^{++}]^2} = K_2$$

et 
$$[H^+] = \frac{K_2}{K_s} \cdot 2 [Ca^{++}]^2$$

et en prenant le logarithme des deux nombres :

$$\log [H^+] = 2 \log [Ca^{++}] + \log K_2 - \log K_s + \log 2$$

$$pH = - 2 \log [Ca^{++}] + C$$

avec  $C = \log K_s - \log K_2 - \log 2$

Le pH est à l'équilibre une fonction **linéaire** de  $\log [Ca^{++}]$ . C est également une constante qui ne dépend que de la température.

**3. RELATION ENTRE LA CONCENTRATION EN CALCIUM A L'EQUILIBRE ET LA PRESSION PARTIELLE DE  $CO_2$ .**

On peut remplacer dans (2)  $[HCO_3^-]$  par  $2 [Ca^{++}]$ . L'équation (2) devient

$$\frac{2 [Ca^{++}].[H^+]}{[CO_2]} = K_1 \tag{7}$$

D'autre part, il est possible, à partir de (3) et (4), d'exprimer  $[H^+]$

$$[H^+] = \frac{K_2 [HCO_3^-]}{[CO_3^{--}]} = \frac{K_2 \cdot 2 [Ca^{++}]}{[CO_3^{--}]}$$

et comme

$$[CO_3^{--}] = \frac{K_s}{[Ca^{++}]}$$

$$[H^+] = \frac{2K_2}{K_s} [Ca^{++}]^2$$

Si on remplace  $[H^+]$  par cette expression dans (7), il vient :

$$2 [Ca^{++}] \cdot 2 \frac{K_2}{K_s} [Ca^{++}]^2 = K_1 [CO_2]$$

soit

$$[Ca^{++}]^3 = [CO_2] \cdot \frac{K_1 K_s}{4K_2}$$

équation dans laquelle on peut remplacer  $[CO_2]$  par  $\frac{PCO_2}{D}$

$$[Ca^{++}]^3 = PCO_2 \cdot \frac{K_1 K_s}{4K_2 D}$$

et en remplaçant chaque membre par son logarithme :

$$3 \log [Ca^{++}] = \log PCO_2 + \log \frac{K_1 K_s}{4DK_2}$$

Il en résulte une expression relativement simple de  $[Ca^{++}]$  en fonction de  $PCO_2$

$$\log [Ca^{++}] = \frac{1}{3} \log PCO_2 + D$$

avec  $D = \frac{1}{3} (\log K_1 + \log K_s - \log K_2 - \log D - \log 4)$

D est encore une constante qui ne dépend que de la température.

En définitive, chaque couple de variables choisi peut être représenté dans un système d'axes rectangulaires par des droites de pente bien définie dont les ordonnées à l'origine sont toujours fonction de la température.

Malheureusement, c'est sur les valeurs de ces ordonnées à l'origine, dépendantes des constantes  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_s$  que les avis divergent. C'est pourquoi nous avons abordé le problème expérimentalement et cherché à établir directement les courbes de solubilité de la calcite présente au sein d'échantillons de sol **en fonction de la température.**

### 3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES.

#### 1. PRINCIPE.

L'échantillon de sol calcaire est placé en même temps qu'un certain volume d'eau distillée dans une enceinte. Après fermeture, on introduit une quantité connue de gaz carbonique. Lorsque l'équilibre entre le  $\text{CO}_2$  gazeux et le  $\text{CO}_2$  dissous dans l'eau à la température de l'expérience est obtenu, on mélange l'échantillon de sol avec l'eau carbonatée. La mesure du pH est réalisée par introduction d'une électrode combinée dans la suspension. Lorsque celui-ci ne varie plus, on prélève une petite quantité de cette suspension et après filtration on dose le calcium et le magnésium en solution. La teneur en  $\text{CO}_2$  de la phase gazeuse est également déterminée par chromatographie en phase gazeuse ou par coloration dans une ampoule DRAGER.

#### 2. DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL (figure 1).

L'enceinte (1) est constituée par une cuve circulaire M en PVC d'un volume total de 5,5 litres, munie d'un couvercle G en plastique transparent percé d'un certain nombre d'orifices. L'étanchéité est assurée par un joint en caoutchouc logé dans une gorge et par une série de pinces permettant de maintenir une pression suffisante.

A l'intérieur de la cuve se trouvent :

- un cristalliseur de 200 ml (C) destiné à contenir l'échantillon de terre (40 grammes) ;
- un bécber (B) dans lequel on introduit une certaine quantité d'eau distillée (100 ml).  
Sur ce bécber, surélevé par rapport à C, on a soudé un petit robinet de verre  $R_3$  qui, actionné de l'extérieur par la tige  $T_1$  permet, le moment venu, d'introduire goutte à goutte l'eau carbonatée dans la terre.

Un mini-ventilateur (a), fabriqué avec un moteur de 6 volts, est alimenté de l'extérieur par le courant secteur après passage dans un transformateur. Ce ventilateur a pour but de brasser continuellement l'air dans l'enceinte. Cette précaution s'est révélée indispensable pour obtenir un mélange homogène du  $\text{CO}_2$  avec les autres gaz.

L'échantillon de gaz carbonique, dont le volume (10 à 100 ml) est déterminé à l'aide d'une burette à gaz PROLABO, est introduit par le robinet  $R_1$  en chassant le  $\text{CO}_2$  de la burette avec le flacon à niveau d'eau.

Pour éviter une surpression dans l'enceinte due à l'introduction du  $\text{CO}_2$ , l'intérieur de l'enceinte peut être mis en communication par le robinet  $R_2$  avec une baudruche de caoutchouc. Ce système valable lorsque la température de l'expérience est voisine de la température de départ du  $\text{CO}_2$  pourrait être remplacé, dans des conditions de températures différentes, par un tube en U contenant du mercure. Toutes les expériences que nous avons effectuées jusqu'ici, ont eu lieu à la température constante de  $23^\circ$ , la cuve étant disposée, après l'introduction du  $\text{CO}_2$ , dans une armoire thermostatée à cette température.

(1) Pour la mise au point de cet appareil, nous avons bénéficié de l'aide matérielle et des conseils de MM. G. BACHELIER, J.-C. BRION des S.S.C. de l'ORSTOM à Bondy. Qu'ils en soient vivement remerciés.

Il était nécessaire de prévoir un système d'agitation suffisamment puissant pour que l'échantillon de sol soit mis en suspension complète dans l'eau. Ceci est obtenu par un agitateur mécanique A dont la tige T2 est soumise à une rotation de 1500 tours par minute à l'aide d'un petit moteur de 1/15 CV situé à l'extérieur de l'enceinte. L'étanchéité au niveau de l'entrée des tiges T1 et T2 dans la cuve est assurée de façon satisfaisante grâce à des joints toriques.

La mesure du pH est, contrairement à ce que l'on pense souvent, une chose délicate nécessitant un certain nombre de précautions. La précision des mesures n'est valable que par rapport à des conventions constituées par le protocole opératoire. Cette

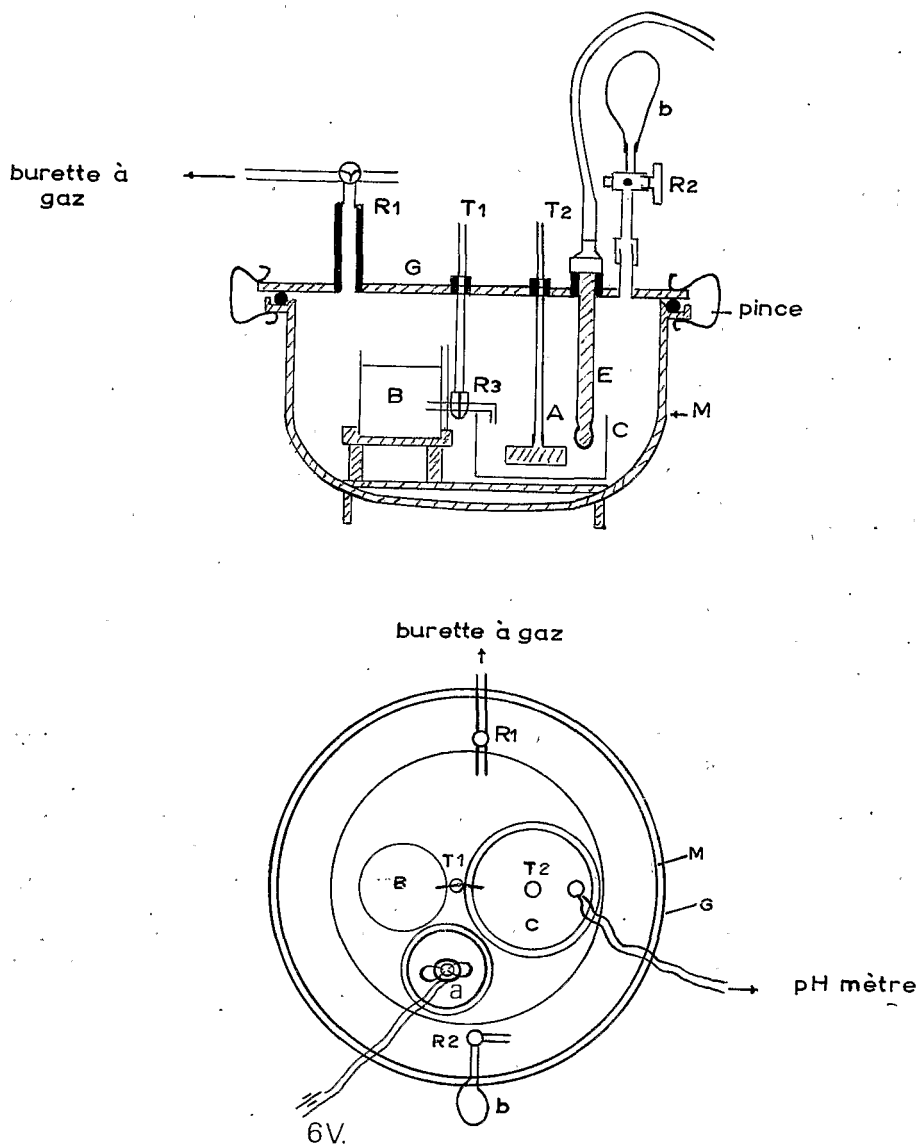


FIGURE I. — Appareil pour la détermination du pH d'une suspension de terre calcaire en fonction de la teneur en  $\text{CO}_2$  de l'air

précision est essentiellement limitée par la variation du potentiel de jonction liquide au niveau du diaphragme lorsqu'on passe de la solution de référence à la solution inconnue.

Nous utilisons une électrode combinée METROHM EA 120X, constituée par l'assemblage d'une électrode de verre et d'une électrode de référence d'argent - chlorure d'argent, la jonction étant constituée par du KCl saturé (4N). L'enregistrement est effectué par un pH mètre de précision METROHM modèle E510 dont la bande étalée permet en principe une précision de  $\pm 0,005$  unité pH.

L'électrode combinée est introduite dans la cuve par un orifice calibré, et uniquement pendant le temps nécessaire à la mesure. Elle est ensuite retirée, nettoyée à l'eau distillée et maintenue à la température de l'expérience dans une solution de KCl saturée.

L'électrode est réétalonnée avant chaque mesure avec une solution tampon à pH 7 (MERCK) dont la précision est de  $\pm 0,005$  unité. Cette solution se trouve également à la température de l'expérience. Nous estimons que, compte-tenu de l'électrode utilisée et de la difficulté d'obtenir une suspension vraiment homogène, la précision des mesures est de l'ordre de  $\pm 0,01$  unité pH.

Le prélèvement de la suspension de terre pour les dosages est effectué avec une seringue de 2,5 ou 10 ml introduite par un orifice fermé avec un bouchon en caoutchouc identique à ceux utilisés dans les chromatographes. Le liquide est ensuite filtré sur un filtre millipore de 0,20 microns placé à l'intérieur d'un porte filtre que l'on peut adapter directement sur la seringue.

Le dosage du calcium est effectué par complexométrie (EDTA 0,005 M) en présence de calceïne dont la fluorescence est appréciée à l'aide d'une lampe UV. Lorsque les quantités de calcium sont importantes, le dosage complexométrique a lieu en présence de calconcarbonsaure comme indicateur coloré, le pH étant amené à 13 par une solution de potasse 4N.

Les teneurs en magnésium étant faibles, le dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique a été adopté, (1).

Enfin, il était indispensable de déterminer la teneur en CO<sub>2</sub> de la phase gazeuse à l'équilibre.

Pour la mise au point de notre dispositif, nous avons eu recours au dosage du CO<sub>2</sub> par chromatographie en phase gazeuse en utilisant un appareil PERKINS-ELMER équipé d'un détecteur à thermistance (2). Nous avons suivi la méthode décrite par VILAIN et DRUELLE (1967) en étalonnant l'appareil à l'aide d'un mélange synthétique préparé par nous-même et contenant 0,48 % de gaz carbonique.

Par la suite, nous avons dosé le gaz carbonique en faisant passer 500 ml de mélange gazeux à l'aide de la pompe à main DRAGER dans les ampoules spécialement étalonnées pour les dosages, de petites quantités de CO<sub>2</sub> (0,1 à 1,2 %). Nous avons au préalable vérifié que les mesures étaient très voisines de celles faites dans les mêmes conditions avec le chromatographe.

La pression partielle PCO<sub>2</sub> dans la cuve peut être facilement calculée à partir de la teneur en % déterminée par l'une des deux techniques précédentes, connaissant la pression barométrique H au moment de l'expérience et la pression de vapeur d'eau f à la température de cette expérience (21 mm de Hg à 23° C). On applique la formule suivante :

$$\text{PCO}_2 \text{ (atm)} = \frac{\% \text{ CO}_2 \text{ (Hmm - f mm)}}{100.760}$$

(1) Les dosages ont été effectués avec l'appareil Perkins Elmer au laboratoire de chimie de la faculté française de Médecine de Beyrouth. Que son chef, M. le Professeur MAHUZIER, en soit ici vivement remercié.

(2) Nous remercions vivement M. le Professeur P. LOISELET, chef du laboratoire de biochimie de la faculté française de médecine (U.S.J.) de Beyrouth, qui a accepté de mettre à notre disposition le chromatographe de son laboratoire et qui nous a apporté de judicieux conseils pour nos recherches sur les carbonates.



#### 4. NATURE ET ORIGINE PEDOLOGIQUE DES ECHANTILLONS ETUDIES.

Tous les échantillons utilisés dans les expériences dont il est fait état ici, proviennent d'un sol très calcaire qui a servi, par ailleurs, de support à des essais agronomiques en parcelles et en lysimètres à la station de l'Office national du Litani situé à 50 kilomètres au sud-est de Beyrouth (Liban), non loin du petit port de Saïda. Il s'agit d'un sol brun calcaire, issus d'un calcaire marneux moyennement dur, appartenant à l'éocène inférieur. Ce sol, dont l'épaisseur varie entre 50 et 80 cm, a été complètement perturbé par les travaux d'aménagement et de terrassement. Les caractéristiques physico-chimiques des échantillons utilisées sont résumées dans le tableau suivant :

**TABLEAU I.**

Principales caractéristiques physico-chimiques du matériau étudié :

— Argile .....	56	%
— Limon .....	34	%
— Calcaire total .....	52	%
— Calcaire actif .....	23	%
— Capacité d'échange (mé p. 100 g) .....	33,4	
— Calcium échangeable (mé. p. 100 g) .....	30,0	
— Magnésium échangeable (mé. p. 100 g) .....	1,6	
— Matière organique .....	1,4	%

Sur ces échantillons, nous avons étudié la répartition des carbonates de calcium dans les différentes fractions granulométriques, celles-ci ayant été séparées après destruction de la matière organique seulement, mais non celle des carbonates. La dispersion a été obtenue à l'aide d'un appareil émetteur d'ultra-sons après addition de pyrophosphate de sodium :

**TABLEAU II.**

Teneur en carbonate de calcium des différentes fractions granulométriques (en %)

— Argile .....	21,8	% *
— Limon .....	68,5	% *
— Sable très fin .....	63,1	%
— Sable fin .....	50,7	%
— Sable grossier .....	50,0	%

\* Quantité obtenue en tenant compte de la présence de pyrophosphate dans ces fractions.

La fraction argileuse est donc celle qui contient le moins de  $\text{CaCO}_3$ , tandis que la fraction limoneuse est celle qui en contient le plus.

L'analyse des éléments totaux de la fraction argileuse après attaque tracide (méthode adaptée aux terres calcaires par M. THIEBAULT (1971), a donné les résultats ci-dessous :

**TABLEAU III.**

Composition chimique de la fraction argileuse

— Perte au feu .....	8,60	%
— Quartz .....	3,34	%
— Silice des silicates .....	44,0	%
— $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	22,6	%
— $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	3,48	%
— $\text{TiO}_2$ .....	0,62	%
— $\text{MnO}$ .....	0,04	%
— $\text{CaO}$ .....	12,2	%
— $\text{MgO}$ .....	2,9	%
— $\text{K}_2\text{O}$ .....	0,42	%
— $\text{Na}_2\text{O}$ .....	0,40	%

TOTAL ..... 98,6 %

Il ressort de ces chiffres que les silicates d'alumine constituent une part importante de la fraction argileuse. La valeur du rapport moléculaire  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,30$  laisse prévoir la prédominance de minéraux argileux de type 2/1.

Ceci a été confirmé par la diffraction des rayons X effectuée à l'ORSTOM (SSC-BONDY). La montmorillonite est abondante : le kaolinite existe en faible quantité et il y a un peu d'attapulgite. Le carbonate de calcium ne semble exister que sous forme de calcite.

On peut conclure ce paragraphe en insistant sur les faits suivants :

— La calcite semble être la **principale, sinon la seule variété cristalline de  $\text{CaCO}_3$**  représentée dans l'échantillon. Mais il n'est pas impossible qu'il y ait également des traces de dolomite, car on trouve environ 1,3 % de  $\text{MgO}$  dans les limons et les sables.

— Cette calcite existe sous forme de grains de **toutes** dimensions, depuis les diamètres de 2 mm (sables grossiers) jusqu'à moins de 2 microns (argiles).

— Elle est associée, surtout dans les fractions les plus fines, à d'autres constituants. Par ordre d'importance, ce sont :

- des minéraux argileux (montmorillonite), dont les positions d'échange sont presque entièrement saturées par du calcium ;
- du quartz ;
- de la matière organique très évoluée (humates de calcium ;
- enfin, des quantités faibles mais non négligeables d'oxyde ferrique et d'oxyde de titane.

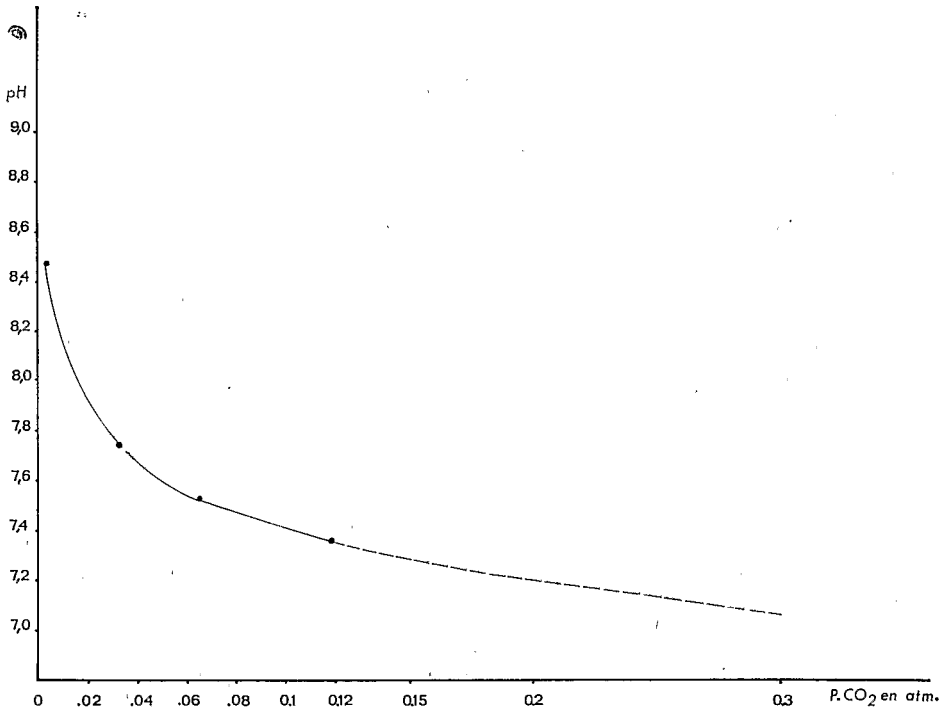


FIGURE II. — Relation entre le pH et la pression partielle de  $\text{CO}_2$  à  $23^\circ\text{C}$

## 5. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.

1. VARIATION DU pH DE LA SUSPENSION DE TERRE CALCAIRE EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE DE  $\text{CO}_2$ .

L'effet de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  sur le pH du sol calcaire étudié apparaît sur la figure II. On constate que la courbe obtenue a la même allure que celles indiquées par WHITNEY et GARNER (1943), à partir de différents sols calcaires des U.S.A.

Il est surtout intéressant de noter la chute rapide du pH pour de faibles augmentations de gaz carbonique lorsque la pression partielle est inférieure à 0,01 atmosphère.

Or, cette pression est précisément dans le domaine des teneurs en  $\text{CO}_2$  que nous avons le plus fréquemment mesuré dans les sols du Liban-Sud. Il en résulte que le pH de 8,47 déterminé au laboratoire dans une atmosphère contenant environ 0,03 % de  $\text{CO}_2$  est certainement plus élevé que le pH réel des solutions dans un sol calcaire.

Sur la figure III, nous avons remplacé la pression partielle de  $\text{CO}_2$  par son logarithme.

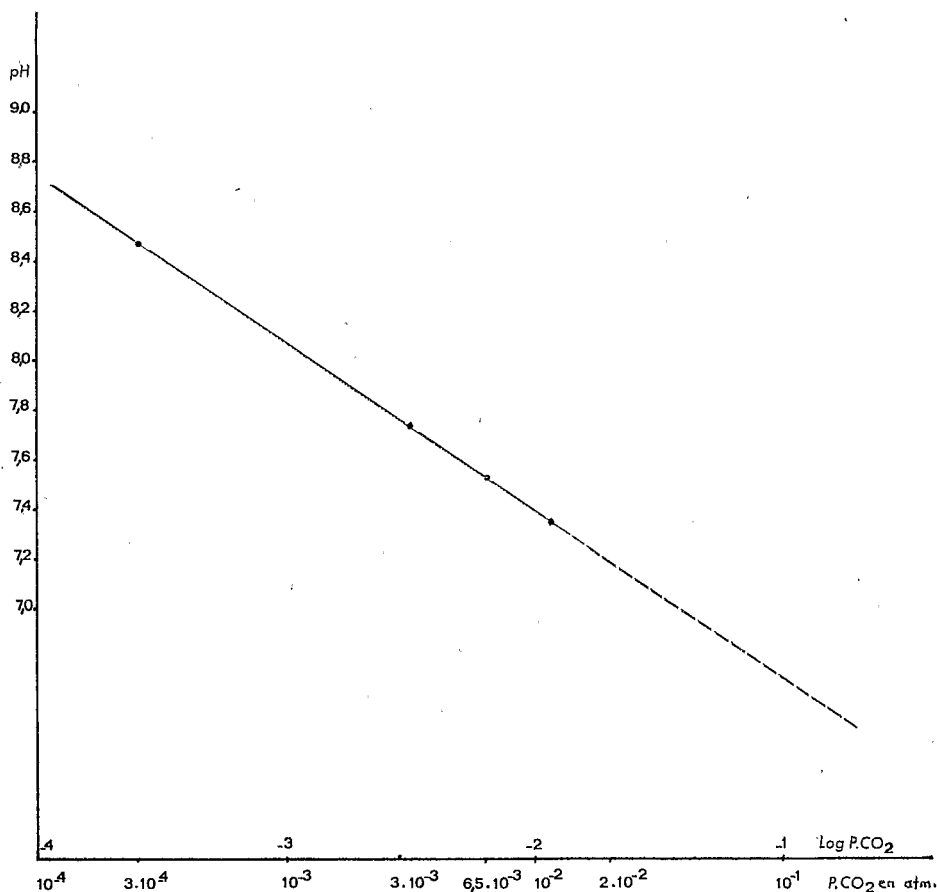


FIGURE III. — Relation entre le pH et  $\text{Log } P_{\text{CO}_2}$  à 23°C

Dans ce nouveau système de représentation, les points représentatifs sont alignés sur une droite dont l'équation est :

$$\text{pH} = - 0,67 \log \text{PCO}_2 + 6,06 \text{ à } 23^\circ \text{ C}$$

Elle est très proche de l'équation obtenue par WHITNEY et GARNER (1943) pour dix-huit sols calcaires des U.S.A. :

$$\text{pH} = - 0,65 \log \text{PCO}_2 + 6,00 \text{ à } 25^\circ \text{ C}$$

En revanche, il existe une différence assez nette (environ 0,1 unité pH) entre nos résultats et ceux que ROQUES (1964) et M<sup>me</sup> MUXART (1967) ont obtenus avec de la calcite pure et en mettant en œuvre des techniques différentes.

Dans quelle mesure la droite que nous avons obtenue expérimentalement peut être utilisée pour déterminer le pH réel du sol en place connaissant la teneur en CO<sub>2</sub> de ce sol ? Il n'est pas commode de répondre à cette question car les mesures effectuées directement sur le terrain sont toujours entachées d'erreurs liées à la fois à l'appareil de mesure (pH mètre à piles) et à la nécessité de délayer le prélèvement de terre dans de l'eau distillée, ce qui entraîne immédiatement de profonds bouleversements dans les équilibres. Une vérification grossière a pu être réalisée toutefois en mesurant directement le pH des eaux de drainage de lysimètres installés dans ce type de sol, quelques instants après leur récupération. Il était de 7,4 pour une teneur de CO<sub>2</sub> dans le lysimètre de 05, % et de 7,5 pour une teneur en CO<sub>2</sub> de 0,3 %.

D'un autre côté, si on admet que la droite expérimentale que nous avons établie permet une détermination correcte du pH des solutions du sol, on peut en conclure que le pH des sols calcaires peut, dans certains cas, être voisin ou même inférieur à 7. C'est en particulier le cas sous luzerne irriguée où la teneur en CO<sub>2</sub> est, pendant toute la saison chaude, proche de 5 %.

## 2. VARIATION DU pH DE LA SUSPENSION DE TERRE CALCAIRE EN FONCTION DU LOGARITHME DE LA CONCENTRATION EN CALCIUM.

Les résultats expérimentaux obtenus à 23° pour le couple de variables pH - log [Ca<sup>++</sup>] sont reportés sur la figure IV (page 45).

Les points sont assez bien alignés sur une droite dont l'équation est :

$$\text{pH} = 2,04 \log [\text{Ca}^{++}] + 11,42$$

La pente de cette droite est très voisine de la pente théorique (2) et de la pente des droites obtenues par ROQUES (1964) et M<sup>me</sup> S. MUXART (1967) à partir de calcite pure. En revanche, la valeur de l'ordonnée à l'origine est beaucoup plus élevée. M<sup>me</sup> S. MUXART a établi une loi reliant l'ordonnée à l'origine B à la température T. Elle s'exprime par l'équation suivante :

$$\text{Log B} = 0,0286 \log T + 1,065$$

En appliquant cette dernière, on aurait pour T = 23° C une ordonnée à l'origine B = 10,62.

Ainsi, à titre d'exemple, pour un pH à l'équilibre de 7,5 à 23°, la concentration en calcium exprimée en mg par litre de Ca<sup>++</sup> est de 85 mg/l pour l'échantillon de terre calcaire et seulement de 38 mg/l pour la calcite pure si on se réfère aux données de M<sup>me</sup> MUXART (1967). Il convient de souligner que la différence est moins importante si on confronte nos résultats avec les valeurs indiquées par TILLMANS et HEUBLEIN, et qui sont citées par M<sup>me</sup> MUXART dans son article. Ces valeurs sont voisines de 76 mg/l.

## 3. VARIATION DE Log [Ca<sup>++</sup>] EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO<sub>2</sub>.

Les résultats expérimentaux, reportés sur la figure V (page 46), sont alignés sur la droite 1 d'équation :

$$\text{Log} [\text{Ca}^{++}] = 0,33 \text{ Log } \text{PCO}_2 + 2,625$$

La pente de la droite est conforme à celle établie d'après la théorie. Par contre, l'ordonnée à l'origine est différente de celle calculée par M<sup>me</sup> MUXART (1967) pour une

température de 23° C. En effet, pour cet auteur, l'équation de la droite représentative de la dissolution de la calcite pure est :

$$\text{Log } [\text{Ca}^{++}] = 0,33 \text{ Log } \text{PCO}_2 + 2,43$$

De son côté, YAALON (1957), donne pour 25° C l'équation suivante :

$$\text{Log } [\text{Ca}^{++}] = 0,35 \text{ Log } \text{PCO}_2 + 2,57$$

Le carbonate de calcium de l'échantillon de sol considéré serait donc beaucoup plus soluble que la calcite pure utilisée par les auteurs antérieurs. A titre d'exemple, voici les valeurs comparées de  $[\text{Ca}^{++}]$  pour une pression de  $\text{PCO}_2 = 10^{-2}$  atmosphère à la température de 23° C.

- Sol calcaire de LEBAA : 92 mg/l
- Calcite pure (MUXART) : 59 mg/l
- Calcite pure (YAALON) : 78 mg/l

Dans le cas de notre matériau calcaire, nous pensons que les résultats expérimentaux obtenus en laboratoire rendent mieux compte de ce qui se passe effectivement dans le sol en place. En effet, pendant trois années consécutives, nous avons poursuivi simultanément des expériences dans les lysimètres de plein champ remplis avec la même terre que celle ayant servi aux essais de solubilité. Dans ces lysimètres, on a déterminé d'une part la teneur en  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère à différentes profondeurs et, d'autre part, les teneurs en calcium combiné aux carbonates et bicarbonates solubles au sein des eaux de drainage. Dans le tableau 4 (page 47), nous avons reporté les couples de valeurs  $\text{PCO}_2$  et  $\text{Ca}^{++}$  (mg/l) pour les périodes durant lesquelles la température était voisine de 23° C.

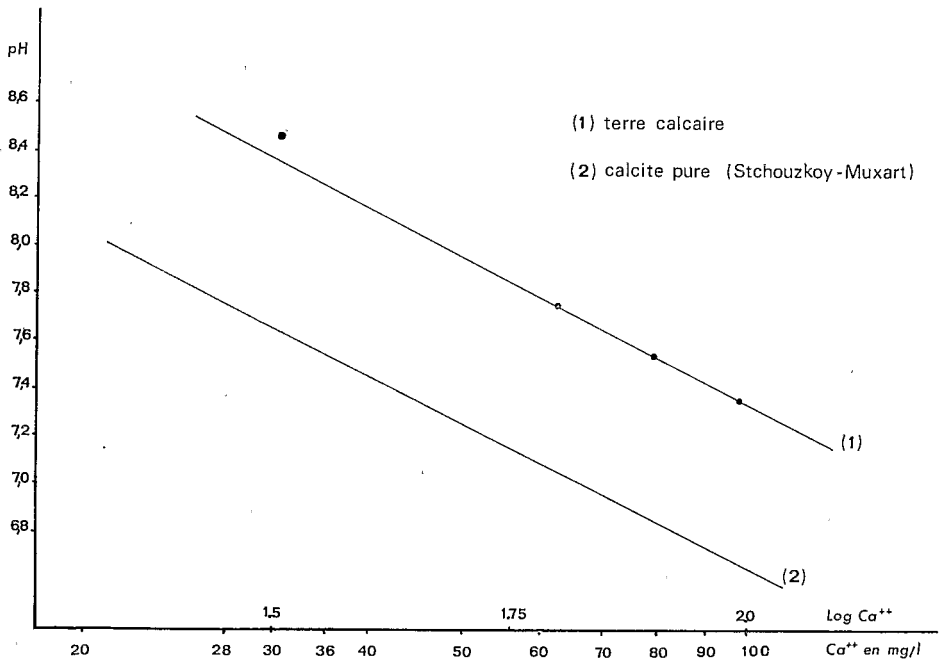


FIGURE IV. — Relation entre pH et concentration en calcium de la solution à 23° C

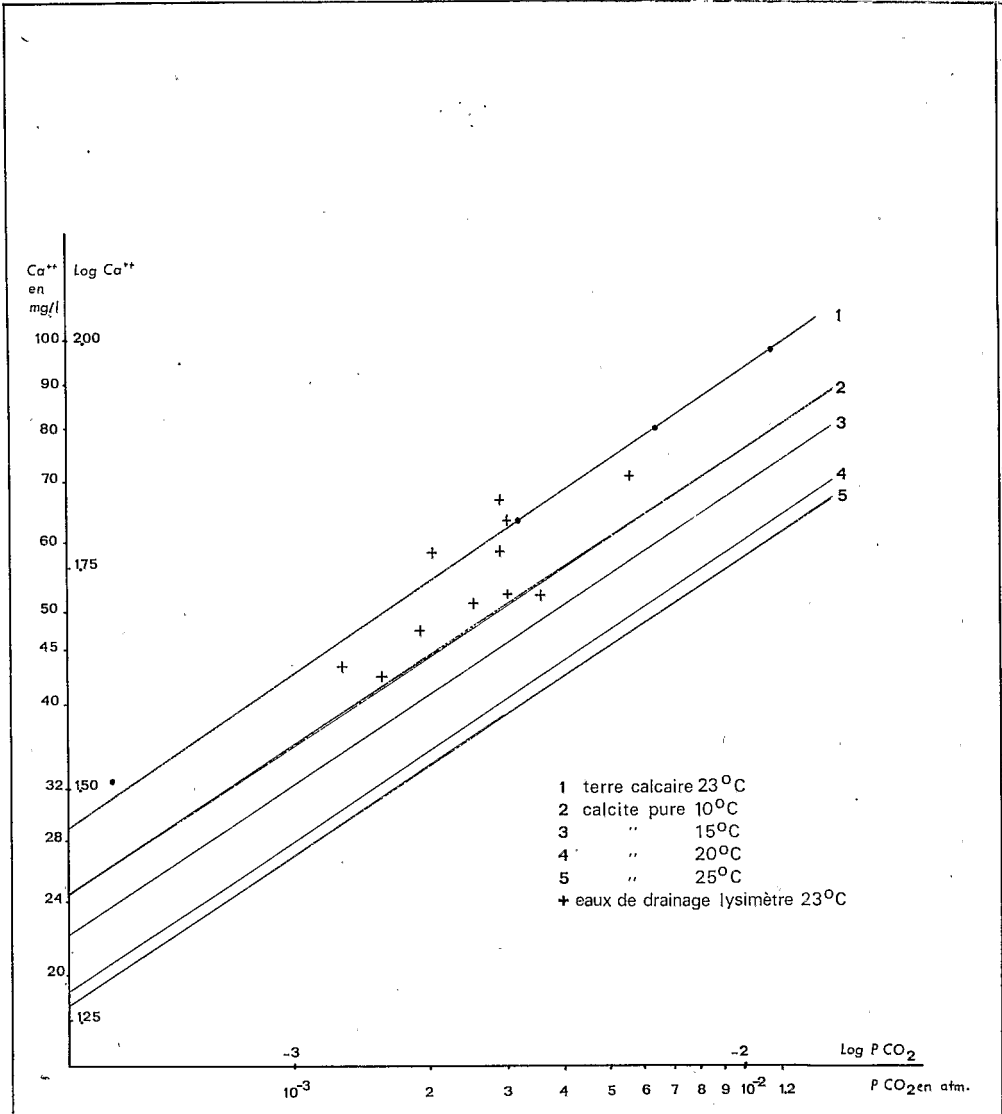


FIGURE V. — Solubilité de CaCO<sub>3</sub> en fonction de PCO<sub>2</sub>

TABLEAU 4. — Relation entre  $PCO_2$  à l'intérieur de lysimètres et  $[Ca^{++}]$  des eaux de drainage

PERIODE	$PCO_2$ EN $10^{-2}$ ATMOSPHERE	$[Ca^{++}]$ EN Mg/L
Mai-juin 1971 .....	0,25	51
	0,36	53
Septembre-octobre 1971 .....	0,29	59
	0,57	70
Mai-juin 1972 .....	0,22	59
	0,30	52
Mai-juin 1973 .....	0,13	44
	0,19	48
	0,16	42
	0,14	40
Septembre-octobre 1973 .....	0,32	62
	0,29	67

On peut constater sur la figure V que les points représentatifs sont nettement au-dessus des droites de solubilité de la calcite, établies par M<sup>me</sup> MUXART, pour la même température, alors qu'ils sont voisins de la droite expérimentale établie d'après nos résultats de laboratoire.

## 6. CONCLUSION.

En raison de l'importance pédologique et agronomique des problèmes liés à la dissolution des carbonates dans les sols calcaires, nous avons été amenés à élaborer une méthode relativement simple permettant de déterminer en laboratoire la solubilité du carbonate de calcium contenu dans un échantillon de sol calcaire donné. Les premiers résultats obtenus semblent conformes aux observations recueillies durant trois ans sur des lysimètres. On peut en déduire que chaque sol calcaire constitue un système particulier manifestant des réactions propres en présence de gaz carbonique. C'est pourquoi de grosses erreurs peuvent être faites en estimant les paramètres caractéristiques de la calcimorphie (pH et concentration en calcium des solutions) d'après les courbes expérimentales établies, une fois pour toutes, en laboratoire, à partir de la calcite pure. Il est donc important de déterminer ces paramètres directement sur le sol calcaire à l'aide d'une méthode comme celle qui a été décrite ci-dessus. Au demeurant, il reste à connaître les raisons de cet état de choses. Au stade où en sont nos recherches, nous ne pouvons qu'émettre des hypothèses. On peut invoquer les facteurs principaux suivants :

1. La taille des minéraux carbonatés. — Les expériences destinées à définir la solubilité de la calcite pure ont été réalisées avec des cristaux d'une granulométrie bien définie (entre 0,25 et 0,50 mm pour ROQUES et MUXART) tandis que, par exemple, dans le sol calcaire ayant servi à nos essais, on trouve des cristaux de calcite dans les fractions plus fines et, en particulier, dans la fraction argileuse.
2. La nature des carbonates. — Si la calcite est très souvent prédominante (comme pour le sol étudié), d'une part elle est à l'état naturel très exceptionnellement pure et, d'autre part, elle est associée, soit à d'autres variétés cristallines du carbonate de calcium, telles que l'aragonite, soit à de la dolomite.
3. L'interaction possible avec les autres constituants solides et, en particulier, avec les argiles dont la nature peut varier d'un sol calcaire à un autre sol calcaire.
4. Le rôle des ions étrangers dans la solution du sol. — Comme le souligne ROQUES (1964), de faibles quantités d'ions étrangers tels que le magnésium, peuvent accroître assez nettement la solubilité de la calcite ou de l'aragonite. Dans les expériences

précédentes, la quantité de magnésium dissous en même temps que le calcium était relativement faible (3,5 à 4 mg/l) et ne variait guère en fonction de la pression partielle de  $\text{CO}_2$ ; mais, nous avons par la suite appliqué notre méthode à des échantillons de sol contenant, outre du calcaire, des quantités importantes de magnésium. La concentration en  $\text{Mg}^{++}$  (mg/l) atteignait presque la moitié de la concentration en calcium et elle augmentait en même temps que la pression en  $\text{CO}_2$ .

Sans vouloir minimiser les trois derniers facteurs, dont le mode d'intervention nécessite des études ultérieures, on peut déjà insister sur l'importance de la granulométrie des carbonates, ce qui nous ramène à la notion du **degré de calcimorphie** des sols développés sur roches calcaires, envisagée par DUPUIS (1969) et introduite par PEDRO (1972). La répartition du carbonate de calcium dans les différentes fractions granulométriques est bien un élément important de l'évolution chimique d'un sol calcaire.

## Bibliographie

- BACHELIER G. (1969). — Problèmes relatifs à l'atmosphère du sol et utilisation possible d'un détecteur de gaz pour la mesure de la teneur en  $\text{CO}_2$ . Cah. ORSTOM ser. Pédol. Vol VI n° 1.
- CRAHET M. (1967). — Le pH des sols calcaires. Bull. A.F.E.S. juillet-août 1967 n° 1.
- DUPUIS M. (1969). — Dosage des carbonates dans les fractions granulométriques de quelques sols calcaires et dolomitiques. Ann. Agron. 1969, 20 (1), pp. 61-88.
- GARRELS R.-M., CHRIST Cl. (1967). — Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Traduction française de R. WOLLAST. GAUTHIER-VILLARS, Paris 335 p.
- GRAS F. (1973). — Preliminary results of lysimeter studies on the dynamic of calcium in the irrigated calcareous soils of South-Lebanon. Report of the FAO/UNDP regional seminar on calcareous soils. Cairo 1972. Soils bulletin 21. Rome 1973, pp. 221-231.
- PEDRO G. (1972). — Les sols développés sur roches calcaires - nature, originalité et cadre général de leur évolution à la surface du globe. Sciences du Sol, numéro spécial de l'A.F.E.S., pp. 5-18.
- ROQUES H. (1964). — Contribution à l'étude statistique et cinétique des systèmes gaz carbonique-eau-carbonates. Ann. Spéléo 10, pp. 225-484.
- STCHOUZKOY-MUXART T. (1967). — Contribution à l'étude de la solubilité de la calcite dans l'eau en présence d'anhydride carbonique, à 20° et 30°. Bull. Ass. géographes français n° 389-390.
- THIEBAUD M. (1971). — Analyse « triacide » des sols calcaires. IRAL Liban, ORSTOM Paris 11 p multigr.
- TURNER R.-C. (1958). — A theoretical treatment of the pH of calcareous soils. Soil Sciences Vol 86, pp. 32-34.
- VILAIN M., DRUELLE J.-P. (1967). — Extraction de petits échantillons de gaz du sol. Dosage par chromatographie. Ann. Agro. 1967, 18 (5), pp. 507-528.
- WHITNEY RS., GARNER RC. (1943). — The effect of carbon dioxide on soil reaction. Soil Sciences, Vol. 55, pp. 127-141.
- YAALON D. H. (1954). — Physico-chemical relationship of  $\text{CaCO}_3$  pH and  $\text{CO}_2$  in calcareous soil. Trans. intern. Cong. Soil Sci. Leopoldville n° 2, 356-369, 1954.
- YAALON D.-H. (1957). — Problems of soil testing on calcareous soils. Plant and soil VIII n° 3, mars 1957.

## AN EXPERIMENTAL METHOD TO THE DETERMINATION OF pH AND SOLUBILITY OF $\text{CaCO}_3$ IN THE CALCAREOUS SOILS

### SUMMARY

*After a recall of the theoretical laws of the equilibria in the system «  $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  », the author describes a new experimental method for the determination in laboratory of the effect of carbon dioxide on pH and solubility of calcium carbonate included in samples of calcareous soils. The first results obtained by the application of this method to the study of a brown calcareous soil of the South-Lebanon are discussed and compared with the datos of the literature. It clearly appeared that :*

- *experimental curves obtained with pure calcite cannot be used in order to estimate pH and solubility of calcium carbonate in the studied soil;*
- *this solubility is more important than solubility of calcite and more according with the results of calcium leached in lysimeters filled with the same soil.*

*Some hypothesis are done in order to explain the differences of the behaviour between calcite included in a calcareous soil and pure calcite.*



(Extrait de « Science du Sol - Bulletin de l'A.F.E.S. », n° 1 - 1974.)

**Application d'une méthode expérimentale  
à la détermination du PH  
et de la solubilité du carbonate de calcium  
dans les sols calcaires**

par **Francis GRAS**

Section de Pédologie - Mission ORSTOM, Liban  
Institut Européen d'Ecologie, 1, rue des Récollets, Metz

---

12 DEC. 1974

O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

n° 7254 Péd.