

Techniques analytiques : Valeur comparée des différentes méthodes pour la détermination du potassium assimilable des sols

B. Dabin, Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (ORSTOM), Bondy/France

Résumé

Les différentes techniques d'analyse du potassium du sol sont passées en revue: potassium total aux acides forts, potassium difficilement échangeable, potassium échangeable, équilibre K/Ca + Mg entre le sol et l'eau. En plus de ces techniques chimiques, les méthodes physicochimiques et par culture en pot, sont également décrites.

Une étude bibliographique résume l'intérêt de ces différentes méthodes pour la détermination de l'alimentation potassique des plantes, elle montre que le potassium échangeable, compte tenu de son équilibre avec les autres cations, est généralement en bonne corrélation avec les exportations à court terme, par contre, dans le cas des cultures d'épuisement ou dans les sols très pauvres, les mesures du potassium «difficilement échangeable» montrent une relation meilleure avec l'alimentation des plantes; en ce qui concerne les exportations à long terme, on connaît encore mal la vitesse de libération du potassium total.

Introduction

Une étude, même sommaire, des différentes méthodes de dosage du potassium du sol et de leur valeur comparée pour la détermination du potassium assimilable, risque fort d'amener de nombreuses redites à propos de sujets déjà traités dans d'autres communications, par ailleurs cette revue ne peut être exhaustive, vu le nombre considérable de méthodes utilisées par le monde, chaque laboratoire cherchant à adapter au mieux celle qui convient à ses propres problèmes. Cependant, dans les publications récentes, quelques groupes de méthodes paraissent être utilisées plus fréquemment, et fournissent des résultats assez concordants, nous allons tenter de les rappeler brièvement.

Le groupe le plus important est celui des méthodes utilisant des réactifs chimiques, il y a ensuite les techniques physicochimiques, puis certaines techniques isotopiques, enfin les techniques utilisant les cultures en pot. Les essais aux champs ne peuvent être considérés comme des méthodes d'analyse.

21 AOUT 1975
O. R. S. T. O. M. 103

Collection de Référence

no 7672 P. edo.

1. Les méthodes d'analyse du potassium dans les sols

1.1. Les techniques chimiques

1.1.1. Méthodes d'attaque aux acides concentrés

De nombreuses méthodes utilisent les acides concentrés pour la détermination du potassium dit «total» du sol.

Ces méthodes sont employées dans les laboratoires de pédologie pour l'étude des constituants minéraux du sol, et du bilan géochimique en fonction des différents modes d'altération ou d'évolution dans les profils.

La méthode fluorhydrique-perchlorique ne laisse pratiquement pas de minéraux non solubilisés et donne vraisemblablement une valeur assez correcte du potassium total du sol (elle se pratique en creuset de platine ou en bombe de téflon).

La méthode d'attaque dite «aux trois acides», sulfurique, nitrique, chlorhydrique, n'attaque par contre que les produits secondaires d'altération ou de néosynthèse, et n'extrait qu'une faible part du potassium des minéraux primaires (elle se pratique en béchers pyrex). Généralement on effectue une première attaque triacide, puis, sur le résidu insoluble de l'attaque que l'on recueille, on analyse le potassium des minéraux primaires par le mélange fluorhydrique, perchlorique.

M. Boyer, dans sa communication, donne un certain nombre de résultats obtenus aux SSC Bondy avec ces méthodes; généralement, le rapport du potassium trouvé par les deux méthodes est en relation avec l'importance du résidu insoluble sauf lorsque ce dernier est composé essentiellement de quartz. Les taux de potassium total trouvés, dépassent généralement 100 fois celui du K échangeable.

Une autre méthode, qui a été utilisée fort longtemps dans les laboratoires français, est l'attaque par l'acide nitrique concentré et bouillant pendant cinq heures. Sur cette même liqueur d'extraction on dosait également le phosphore total.

Alors que les résultats sont bien reproductibles dans le cas du phosphore, par contre les quantités de K extraites par cette méthode varient souvent d'une attaque à l'autre, ce qui rend les chiffres difficilement interprétables. Les résultats sont inférieurs, parfois égaux à ceux de la méthode triacide.

Laudelout [23], en 1950, a utilisé HCl à point d'ébullition constant pendant une heure. Les résultats ne sont que cinq à dix fois supérieurs à ceux du K échangeable. Siew Kee [34], Coulter [11], Mohinder-Singh et Talibudeen [24], Ahenkorah [4] utilisent HCl 6N ou concentré, pendant trois heures. Ces auteurs définissent ainsi ce qu'ils appellent le potassium «non échangeable ou fixe».

1.1.2. Méthodes d'attaque aux acides dilués

Dans ce groupe de méthodes, citons celle à l'acide sulfurique 0,1N utilisée par Hunter et Pratt [22], d'après Crisostomo et Castro [12], cette technique donne des résultats voisins du potassium échangeable.

Une méthode utilisée par Reitemeier et al. [32] et MacLean [25], consiste en une percolation continue par 0,01N HCl.

Cependant, la technique qui semble avoir été la plus utilisée est une attaque à l'acide nitrique 1N pendant 10 mn à l'ébullition. Haylock [20], Pratt [31], MacLean, MacLean et Brydon [26], Moss et Coulter [27], Binnie et Barber [7].

Des extractions répétées avec NO_3H bouillant ont permis de mettre en évidence deux formes de potassium échangeable:

- a) le «potassium de départ» qui est une fraction en excès par rapport au potassium échangeable, mais qui diminue au cours des extractions successives, et
- b) le potassium à «taux constant» qui est extrait en quantité égale à chaque extraction (figure 1).

Robinson [33] propose une extraction avec un mélange $\text{ClH } 0,1\text{N} + \text{SO}_4\text{H}_2 \text{ } 0,002\text{N}$, avec ou sans addition de charbon activé.

Ces différentes techniques aux acides dilués fournissent une mesure du potassium «difficilement échangeable».

1.1.3. Méthodes utilisant des sels neutres à concentration moyenne et des acides organiques

La plus employée est l'extraction par percolation à l'acétate d'ammonium normal à $\text{pH}=7$ qui donne par définition la valeur du «potassium échangeable» (10 g de sol dans 200 ml de réactif).

Nash [30] utilise également l'acétate d'ammonium très dilué $0,01\text{N}$; il lessive 5 g de sol à raison de 1 ml mn; et le filtrat est analysé périodiquement.

Certains auteurs utilisent un mélange de sel et d'acide organique: réactif de Morgan (acétate de Na à 10% et acide acétique à 3%).

Méthode Egmer, Riehm et Domingo [16]: mélange acide acétique + lactate d'ammonium à $\text{pH}=3,75$ (citée par *Robinson [33]*). Ces dernières méthodes sont présentées comme donnant le potassium assimilable, on n'utilise pas de percolation mais on aboutit à un équilibre sol/solution.

On peut citer également dans ce groupe la méthode au tétraphénylborate de sodium; *Vely [39]* l'applique à certains sols tropicaux; elle permet d'extraire K échangeable, mais également de réaliser des épuisements plus complets.

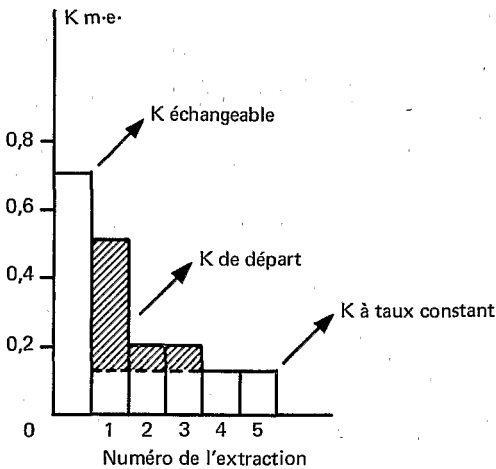


Fig. 1

1.1.4. Méthodes d'étude de la solution du sol, équilibre d'échange avec des solutions salines très diluées

De nombreux auteurs ont cherché à déterminer la teneur en potassium dans la solution du sol, en extrayant cette eau par centrifugation, ou membrane de pression, ou déplacement sur une colonne, avec de l'eau, ou encore dans un extrait de saturation (*Woodruff [40]*). Le point d'équilibre est souvent difficile à déterminer, et il se produit des perturbations liées à l'activité microbienne.

Une technique beaucoup plus employée est celle de *Beckett [6]*, qui dérive des travaux de *Woodruff [40]* et de l'application de l'équation de *Gapon*.

La formule de *Woodruff* mesure le changement d'énergie libre dans une réaction d'échange des ions K, Ca et Mg, dans un équilibre sol-eau

$$\Delta F = RT \operatorname{Ln} \frac{C_K}{\sqrt{C_{Ca} + C_{Mg}}}$$

R: constante des gaz parfaits, T: température absolue, C: concentration en moles/litre.

L'équation de *Gapon* définit l'équilibre entre le sol et la solution

$$\frac{\text{éch. K sol}}{\text{éch. Ca sol}} = k \frac{(C_K)}{\sqrt{C_{Ca}}} \text{ solution}$$

C: concentration proportionnelle aux «activités».

Beckett propose de déterminer le rapport ARK ou rapport d'activité du potassium, déterminé par la formule:

$$\text{ARK} = \frac{a(K)}{\sqrt{a(Ca + Mg)}}$$

et d'établir la relation entre les variations de ARK ou encore I_K (intensité en potassium) de la solution, et les variations de quantité Q_K des ions du sol capables de s'échanger avec une solution diluée de Ca^{++} et Mg^{++} .

Pour déterminer le rapport Q/I , c'est-à-dire la relation entre Q_K et ARK, on mesure ΔK , c'est-à-dire la variation de K labile, ou encore la proportion de K qui peut être gagnée ou perdue par le sol au cours d'équilibres avec des solutions de ARK différents de celui du sol originel.

La méthode consiste à mettre en équilibre pendant 12 heures à 25° des échantillons de 5 g de sol séché à l'air avec 50 ml de différentes solutions contenant KCl aux concentrations variant de $10^{-4}M$, à $10^{-3}M$ dans du $CaCl_2$ de concentration ($2-7 \cdot 10^{-3}M$). En plus, on ajoute des quantités variables de sol aux 50 ml de solution contenant seulement $CaCl_2$ ($2-7 \cdot 10^{-3}M$).

On dose K, Ca et Mg dans les solutions, la valeur ΔK est déterminée par la différence de concentration en K de la solution initiale et de la solution après équilibre.

Bien que cette méthode soit à présent fort connue, il convient d'en rappeler certaines des constantes dont l'interprétation sera donnée dans les paragraphes suivants.

On trace un graphique représentatif de ΔK échangeable, en milliequivalent, porté en ordonnée positive ou négative, en fonction de ARK en abscisse; pour une valeur donnée de ΔK échangeable, ARK est indépendant de $\sqrt{a(Ca + Mg)}$ et de la concentration globale de la solution, l'équilibre est par contre fonction de la température.

La courbe présente une partie linéaire, et une partie incurvée à la base qui tend à être asymptotique à l'axe ΔK (figure 2).

L'intersection avec l'abscisse pour $\Delta K = 0$ est nommée AR_0 , elle représente en principe l'équilibre de la solution avec le sol, puisqu'il n'y a ni gain ni perte.

La valeur ΔK_0 est donnée par l'intersection du prolongement de la partie linéaire avec l'ordonnée, c'est la quantité du potassium du sol retenu par des sites, dont l'équilibre d'échange obéit à la loi linéaire, c'est-à-dire la loi de *Gapon*.

La valeur KL ou potassium labile est limitée par le prolongement linéaire de la partie incurvée.

Enfin, la valeur Kx est la différence entre KL et ΔK_0 , elle correspond à la capacité des sites d'échange spécifiques pour le potassium.

Le gradient de la partie linéaire porte le nom de PBC ou en français PTP (pouvoir tampon potentiel), mais on l'appelle aussi PTL (pouvoir tampon linéaire) par opposition à PTT (pouvoir tampon tangentiel) qui correspond à une valeur donnée de AR dans la partie incurvée.

La valeur de KL est généralement inférieure ou au plus égale au potassium échangeable.

Les méthodes de *Woodruff* et de *Beckett* ont été fréquemment utilisées dans des études sur la fertilité potassique au cours des années récentes.

Tinker [37] a appliqué cette méthode à des sols latéritiques assez sableux de Nigéria, fortement acides (pH = 4 à 5), avec des taux de Al échangeable variant de 0,5 à 2 m.e. par 100 g.

Il a été constaté que dans les essais d'équilibre $\frac{K}{\sqrt{Ca + Mg}}$,

ces sols donnent des valeurs de ARK très basses.

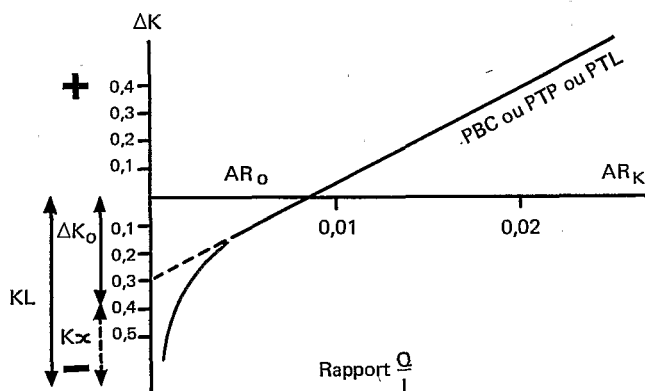


Fig. 2

En ce qui concerne la courbe représentative Q/I , on accroît la pente en ajoutant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et on la diminue en ajoutant AlCl_3 .

Tinker modifie la méthode de Beckett de la façon suivante :

Il agite 10 g de sol dans 50 ml de solution CaCl_2 0,002 M, contenant :
0-0,25-0,5-1-1,5-2-10⁻³ M KCl et 0-5-10 ppm Al (AlCl_3).

Il aboutit à une nouvelle formule d'équilibre appelée ARu

$$\frac{aK}{\sqrt{a(\text{Ca} + \text{Mg}) + P^3/\text{Al}}}$$

Si on remplace Al par Ca en ajoutant 2 m.e. de Ca pour 100 g de sol, on ne modifie pas la valeur de cet équilibre.

D'autres auteurs ont tenté de modifier cette méthode ou de la simplifier, mais sans lui apporter d'améliorations importantes.

1.1.5. Méthode d'extraction à l'eau chaude

Nash [30] utilise une méthode assez originale qui consiste à extraire le K du sol dans un soxhlet par de l'eau à l'ébullition, les extraits sont analysés au bout d'une demi-heure, puis chaque heure jusqu'à 8 heures (figure 3).

L'extrait au bout de 8 heures est très hautement corrélé avec K échangeable ($r = 0,953$), mais est supérieur au K échangeable par l'acétate d'ammonium, la différence correspond à du K difficilement échangeable. La différence de K après 8 heures et de K après une demi-heure s'appelle «K lentement extractible», elle a été mise en corrélation avec l'absorption de K par les plantes.

1.2. Méthodes physicochimiques

1.2.1. Electro dialyse

L'électrodialyse a été utilisée pour extraire K du sol. *Reitemeier et al.* [32], de même que des travaux plus récents, ont présenté cette méthode. Suivant le temps et l'intensité du courant, on extrait des formes plus ou moins difficilement échangeables ou même non échangeables.

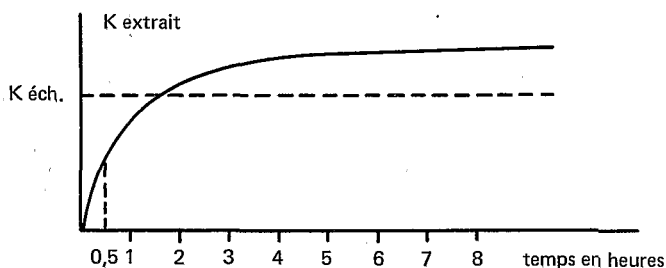


Fig. 3

1.2.2. Résines échangeuses

Les résines d'échange de cations H^+ ont été largement utilisées (*Barber et Matthews [8]*; *Arnold [5]*; *Salmon [35]*; *MacLean et Brydon [26]*; *Haagsma et Miller [21]*; *Talibudeen et Rajendran [38]*).

Certains auteurs font agir la résine pendant deux jours (*Barber et Matthews [8]*), d'autres trois jours (*Salmon [35]*), certaines expériences ont porté sur des extractions de 43 jours.

Matthews et Smith [28] ont utilisé un système de percolation à l'eau, d'un sol, suivi d'une résine. Suivant le temps d'extraction, on obtient des formes de K plus ou moins difficilement échangeables et même non échangeables.

La différence entre le K extrait par une résine en deux jours et le K échangeable, s'appelle «K modérément disponible».

1.2.3. Méthode isotopique

Une méthode de K isotopiquement échangeable est présentée par *Graham et Fox [19]*. 1 g de sol sec (70°) est placé dans un flacon fermé par un bouchon vissé, avec 4 ml de $CaCl_2$ 0,05 M, enrichi avec une certaine quantité de K^{40} , puis on complète à 25 ml avec $CaCl_2$ 0,05 M, et on agite par retournement quatre fois 15 mn, on centrifuge, on prélève 4 ml de solution surnageante, on ajoute 5,5 ml de tritium X 100, puis certains produits de complément (scintillateur), et on mesure l'activité avec un compteur à scintillation, on fait une correction pour la radioactivité due au potassium du sol. On effectue le même équilibre (sol- $CaCl_2$) sans élément radioactif et on mesure K^{39} - K^{41} , dans le surnageant, par photométrie de flamme.

On calcule la concentration de l'échangeur sur la phase sol.

La somme du potassium de la phase sol (interne) et de la solution (externe) est mise en relation avec la valeur du pool labile K_0 .

1.3. Méthodes par cultures en pot

Les cultures en pot sont pratiquées depuis fort longtemps, mais nous ne citerons que celles qui peuvent être considérées comme des tests analytiques.

Parmi ces derniers, le test de *Neubauer* est un des plus classiques; il a été utilisé en particulier par *Blanchet [9]*; il consiste à épuiser une petite quantité de sol, 20 à 50 g, par une grande densité de plantules (généralement des céréales), la quantité de K extraite en 21 jours représente une mesure du K assimilable du sol; on peut le pratiquer sur des sols diversement enrichis en K. *Crisostomo et Castro [12]* l'ont appliqué sur des sols du Brésil.

D'autres techniques d'essais employées récemment utilisent des vases d'une capacité de l'ordre du litre ou davantage, les plantes utilisées sont variées et considérées comme plantes test (le ray-grass, la luzerne, l'avoine, le blé, le riz, le maïs, le sudan-grass, le pueraria, etc.), le nombre de graines utilisées est variable mais correspond à un fort développement racinaire. On apporte généralement au sol en une fois un mélange équilibré de tous les éléments, excepté le potassium, et on rajoute de l'azote à plusieurs reprises. L'humidité est maintenue à un taux connu et constant.

On pratique assez fréquemment, dans le cas du ray-grass par exemple, une culture de 21 jours et deux repousses (*Chaminade [13]*). Certains auteurs, comme *Farina*

au Natal [17], font jusqu'à sept récoltes (dès que les meilleures plantes ont 15 cm, on analyse le potassium de chaque récolte et on trace la courbe cumulative des exportations). Le sol est analysé avant l'expérience.

Hagin et Feigenbaum [36] font plusieurs cultures de blé (six cycles successifs de 21 jours); ils pratiquent suffisamment de répétitions pour analyser sol et plante sur deux répétitions après chaque cycle, et continuent ainsi jusqu'à épuisement.

Emo Ruy de Miranda et al. [15] utilisent des pots de 2500 g (terre sèche); ils sèment 5 graines de maïs hybride et font une première récolte après 28 jours, ils recommencent ensuite deux autres cultures de maïs (au moins), après chaque récolte ils retirent la terre des vases et éliminent les racines par tamisage et ils analysent le sol après chaque période afin de déterminer la relation Q/I .

Les différents tests varient quelque peu suivant que l'on recherche un épuisement plus ou moins important, ou que l'on désire suivre d'une façon plus ou moins détaillée l'évolution du sol et l'exportation par les plantes au cours de l'épuisement.

Une autre méthode de culture un peu différente est celle préconisée par *De Ment, Stanford et Bradford* [14].

Une culture de jeunes plantules d'orge, alimentée sur sable avec une solution nutritive carencée en potassium est reportée avec son support inerte sur l'échantillon de sol à étudier. Après un temps de culture déterminé, le potassium est dosé dans le végétal, le K échangeable étant dosé avant et après culture dans le sol.

Le K non échangeable extrait du sol est

K non échangeable = K exporté — K échangeable.

D'une manière générale, la culture d'épuisement fournit une excellente méthode pour la détermination des réserves en K (échangeable et non échangeable), mais elle peut exiger plusieurs mois; les auteurs ont donc cherché à établir des corrélations entre les résultats de ces méthodes et les autres techniques par voie chimique plus rapides.

2. Valeur comparée des différentes méthodes

2.1. Techniques d'extraction du potassium total aux acides forts

Boyer, dans la communication précédente, cite plusieurs exemples de teneurs en potassium total extrait par des acides forts, le rapport K échangeable/K total est souvent inférieur à 1%, même dans des sols contenant peu de minéraux altérables, on admet que ce potassium est utilisé pour la reconstitution du stock échangeable à plus ou moins long terme, mais on connaît mal la vitesse de reconstitution. Suivant la nature des minéraux, la solubilisation peut être plus ou moins aisée, on admet le classement suivant:

Feldspath < illite < muscovite < biotite.

En ce qui concerne les sols à sesquioxides très évolués, *Graham et Fox* [19] indiquent que le potassium diffuse très difficilement au travers des agrégats latéritisés.

Si l'on a pu, dans certains cas, trouver une corrélation entre potassium total et fertilité, elle n'est valable que pour un type de sol donné.

2.2. Extraction de potassium par les autres méthodes

En ce qui concerne les autres méthodes d'extraction qui fournissent soit le potassium échangeable, soit le potassium difficilement échangeable, ou au contraire des formes plus aisément libérables, les auteurs ont cherché à comparer entre elles plusieurs de ces méthodes, et à établir des corrélations avec les exportations par les plantes.

2.2.1. K échangeable

La méthode la plus simple et la plus couramment employée est celle du K échangeable par l'acétate d'ammonium normal à pH=7.

Blanchet, en 1959, a étudié l'exportation du K échangeable dans des essais, *Neubauer* sur des sols de richesse variable. Les quantités de K absorbées varient de 16 à 250 ppm et représentent 75% du K échangeable. En ce qui concerne la réaction aux engrais potassiques, la teneur en K échangeable donne une corrélation faible, par contre

cette corrélation est nettement améliorée si l'on utilise les rapports $\frac{K}{Ca}$ ou $\frac{K}{S}$ ou $\frac{K}{T}$

La corrélation avec la concentration de la solution de sol est nulle. L'alimentation en K des plantes dépend de la densité des ions K par rapport aux autres cations échangeables du sol.

Dans les études comparatives récentes, *Farina* [17], sur des sols du Natal, *Graham et Fox* [19], sur des sols ferrallitiques des Hawaï, *Ruij de Miranda* [15], à Costa Rica, *Crisostomo et Castro* [12], au Brésil, *Nash* [30], au Mississipi, *Fernandez Caldas et Borges Perez* [18], aux Canaries [180], les auteurs ont montré que le potassium échangeable à l'acétate d'ammonium était en corrélation avec les exportations des récoltes, soit en pot, soit aux champs, et était également en corrélation étroite avec d'autres tests plus élaborés, mais plus difficiles à obtenir; ce qui fait que cette mesure restait dans de nombreux cas la plus intéressante en pratique.

2.2.2. Utilisation du rapport Q/I

Les mesures autres que K échangeable ont permis parfois d'améliorer ces corrélations, de mieux comprendre le mécanisme de la fourniture du potassium aux plantes, et d'expliquer les cas où la mesure du K échangeable était en défaut, en particulier dans les expériences d'épuisement du sol.

Les différents paramètres de la courbe Q/I de *Beckett*, ARK^0 , K_0 , PBC_K , KI , etc., ont été très fréquemment corrélés avec les exportations des récoltes.

Dans les sols des régions tempérées, en particulier les sols britanniques, assez riches en K échangeable, l'absorption du K par le ray-grass est en relation étroite avec le rapport d'activité ARK (*Addiscott et Talibudeen* [2]); par contre, dans des sols de Malaisie carencés en K, les mêmes auteurs n'ont pas trouvé de corrélation du ARK avec l'absorption par le puéraria, mais une relation très significative avec le pouvoir tampon (PBC).

Nash, sur des sols du Mississipi, montre que AR_0 est en corrélation avec l'absorption sur une courte période, en particulier la première récolte en pot, mais n'indique pas l'absorption sur une plus longue période. AR_0 en particulier est en corrélation avec le potassium extrait en 30 mn par l'eau bouillante au soxhlet, et également avec K extrait dans les 25 premiers ml de l'acétate NH_4 0,01 N. AR_0 est en corrélation haute-

ment significative avec le pour-cent de saturation en K $\left(\frac{K}{Ca+Mg} \text{ échangeable} \right)$.

Emo Ruy de Miranda (Costa Rica) montre également dans un essai d'épuisement en pot une corrélation entre AR_0 et l'exportation en K de la première récolte en pot.

Graham et Fox (sols des Hawaï) trouvent également une corrélation ($R=0,94$) entre ARK et le potassium des plantes, néanmoins ils constatent que la valeur des rapports d'activité de ces sols tropicaux sont relativement bas, comparés à ceux des sols de la zone tempérée.

Farina (Natal) ne trouve pas de corrélation entre AR_0K et l'exportation en pot par le ray-grass, par contre il trouve une corrélation hautement significative, qui se maintient à tous les stades d'épuisement (sept récoltes successives) en associant AR_0K et $PBCK$. *Tinker [37]* signale que dans les sols très acides de Nigéria, la réponse aux engrais potassiques des cultures de palmier à huile n'est pas en relation avec le AR_0 de Beckett,

par contre le rapport $AR_u \frac{K}{\sqrt{Ca+Mg+P^3/Al}}$ donne une mesure de l'assimilabilité de K.

Si l'on remplace Al par Ca, par chaulage, le nouvel $ARCa$ est en corrélation avec l'assimilabilité du potassium.

En ce qui concerne la valeur K_0 , elle est souvent corrélée avec K échangeable, en ce qui concerne KL sa valeur est voisine de K échangeable, mais souvent un peu plus faible.

Le $PBCK$ ou pouvoir tampon potentiel, est une grandeur qui définit la plus ou moins grande constance de la phase soluble au cours des variations de la phase adsorbée; généralement l'enrichissement ou l'appauvrissement normal d'un sol par la culture modifie peu le rapport Q/I , on a des séries de courbes parallèles, le gradient de la partie linéaire restant constant.

La valeur de $PBCK$ peut être en relation avec l'alimentation potassique des plantes lorsqu'on compare des sols présentant des valeurs très différentes, par exemple sols ferrallitiques des Hawaï (*Graham et Fox [19]*); plus fréquemment les corrélations directes sont faibles (*Nash [30]*, *Ruy de Miranda [15]*); par contre, on peut améliorer ces corrélations en associant $PBCK$ avec K_0 ou AR_0K (*Farina [17]*).

Généralement, $PBCK$ est en corrélation avec la capacité d'échange de bases (CEC), mais surtout la teneur en argile. La matière organique par rapport à sa CEC intervient moins que l'argile sur le PBC. De nombreux facteurs peuvent intervenir sur la valeur de $PBCK$ en modifiant les sites d'échange pour K-Ca-Mg.

Les cations Fe-Al, les produits organiques, les variations de pH, modifient la valeur du potentiel tampon, de même, l'épuisement intensif en serres accroît la valeur de PBC. Cette valeur ne peut donc être utilisée comme une donnée fixe du sol. Le seul paramètre unique est l'énergie libre standard d'échange dans des états standards bien définis.

Dans des essais d'épuisement avec le blé (six cycles de 21 jours), *Feigenbaum et Hagin [1967]* trouvent une relation linéaire entre le K extrait par les plantes et le ΔF de *Woodruff*

$$\Delta F = RT \ln \frac{C_K}{\sqrt{C_{Ca} + C_{Mg}}}$$

Il existe une relation linéaire entre ΔF et $\text{Log } \frac{K}{\text{CEC}} \%$

$$\text{Log } K/\text{CEC}\% = -0,0058 \Delta F + 3,304$$

$r = 0,80 \qquad n = 120.$

Si le PBC n'est pas toujours en relation directe avec l'exportation, par contre, on peut l'utiliser pour juger de la fréquence d'une fertilisation potassique (*Emo Ruy de Miranda [15]*); de même, la courbe PBC dans les sols ferrallitiques des Hawaï est assez caractéristique du degré d'altération des sols (*Graham et Fox [19]*).

Acquaye, MacLean et Rice [3] ont trouvé que le pouvoir tampon de quelques sols ghanéens était en corrélation avec leur pouvoir de fixation du potassium et avec les réserves en K non échangeables mesurées par la méthode à l'acide nitrique ou l'épuisement par des cultures d'avoine.

2.2.3. Réserves en potassium non échangeable

Après exportation du pool labile (généralement représenté par KL), il se produit une libération du potassium non échangeable qui tend à restaurer l'état d'équilibre

potassique du sol, il existe pour chaque sol une valeur d'équilibre $\frac{K}{\text{CEC}}$ vers laquelle

la libération (ou la fixation) du potassium tend à restaurer le sol.

La libération du K provient d'une fraction dite «potassium intermédiaire» ou «pool intermédiaire» qui est généralement retenue dans les angles dilatés des plaques d'argile. Le potassium est plus facilement libéré de ce pool intermédiaire que le potassium non désagrégé ou «K natif» qui se situe au centre des plaques d'argile ou des minéraux primaires. Ce pool intermédiaire ne contient qu'une quantité modérée qui peut être éliminée par un épuisement soutenu par une culture, ou certains réactifs chimiques. Différentes techniques ont été présentées, les meilleures sont les cultures d'épuisement, mais elles peuvent exiger plusieurs mois. L'épuisement par les résines a donné de bons résultats. *MacLean [25]* a trouvé une corrélation entre K non échangeable extrait par les résines et le K extrait par l'avoine ou le Sudan-Grass de sols canadiens. Selon *Salmon [350]*, dans des sols rhodésiens, la corrélation est presque de 1/1 du K disponible pour une culture et du K extrait par les résines H en trois jours. *Bolton [100]* a trouvé le même résultat pour des sols britanniques et malais, mais pour un épuisement de 43 jours.

L'acide nitrique N bouillant pendant 10 mn appliqué à plusieurs reprises, donne deux formes non échangeables, le «K de départ» et le «K à taux constant».

Haylock [20] a montré que les plantes peuvent puiser le «K de départ» non échangeable. *MacLean [250]* a obtenu également une corrélation entre le K non échangeable extrait par les plantes et les extraits répétés avec NO_3H N bouillant.

Nash [30] montre que le K difficilement échangeable extrait à l'eau bouillante en soxhlet pendant 8 heures est en meilleure corrélation avec la deuxième récolte en pot que le K échangeable.

Farina [17] montre que l'acide nitrique bouillant ne donne pas de corrélation avec la première exportation en pot, mais le coefficient de corrélation augmente avec les cultures successives - 2^e, 3^e, 4^e - jusqu'à la 7^e récolte.

Moss et Coulter [27] ont montré que des parcelles non fertilisées et des parcelles fertilisées avec K avaient des valeurs similaires de K libéré à taux constant, mais que

les parcelles fertilisées avec K avaient beaucoup plus de «K de départ». Donc le «K de départ» représenterait mieux le «pool intermédiaire», alors que le K à taux constant constituerait l'extraction progressive du K «natif» ou «non désagrégé».

D'autres techniques d'épuisement peuvent également rendre compte du pool non échangeable, en particulier la technique de *Hagin* qui consiste à tracer la courbe d'épuisement du sol par 14 extractions successives par CaCl_2 *N*/100 dans un rapport

$$\frac{\text{sol}}{\text{solution}} = \frac{1}{10}.$$

On a cherché à mettre en relation le K non échangeable avec la finesse des particules du sol, les résultats sont souvent contradictoires. D'après *Abed* et *Drew* [1], c'est surtout la présence d'illite et de mica qui donne des résultats positifs.

Newman et *Brown* [29] ont montré que des micas di- et trioctaédriques ont été transformés en minéraux similaires à la vermiculite lorsque K a été extrait par le tétraphénylborate de sodium.

D'une manière générale, *Reitemeier et al.* [32] et *MacLean* [25] ont montré que les différentes méthodes d'extraction du K non échangeable: NO_3H bouillant, résine H, percolation continue par 0,01 *N* HCl, électrodialyse, etc., donnaient des résultats qui étaient significativement en rapport entre eux et classaient les sols de la même manière que les techniques d'épuisement par les cultures.

3. Conclusion générale

La revue qui vient d'être exposée est loin d'être complète, cependant elle permet de montrer que les méthodes d'analyse du potassium fournissent de bons renseignements pour les diagnostics de fertilité, la technique du potassium échangeable à l'acétate d'ammonium *N*, est intéressante par sa simplicité et donne des corrélations suffisantes avec les exportations des récoltes dans un grand nombre de cas. Cependant, même

dans les sols bien pourvus en potassium, il faut tenir compte du rapport $\frac{\text{K}}{\text{Ca} + \text{Mg}}$

échangeable, qui est en corrélation avec l'intensité ARK de la solution en équilibre avec le sol et, par ailleurs, en condition d'épuisement il est indispensable de déterminer le potassium non échangeable du «pool intermédiaire» que l'on peut obtenir par différentes méthodes; il n'existe peut-être pas de méthode unique et universelle pour résoudre aisément tous les problèmes, mais l'on dispose déjà d'un arsenal suffisant de méthodes qui, joint à une connaissance de la nature du sol et de certaines de ses propriétés (nature des colloïdes, pH, type d'évolution, etc.), peut permettre une connaissance convenable du métabolisme potassique des sols.

4. Bibliographie

1. *Abed F. M. A. H.* et *Drew J. V.*: Importance of illite as a source of potassium in Nebraska soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 30, 242 (1966).
2. *Addiscott T. M.* et *Talibudeen O.*: The buffering capacity of potassium reserves in soils. *Revue de la Potasse* (Berne), sujet 4, 45, sept. (1969).
3. *Acquaye D. R.*, *MacLean A. J.* et *Rice H. M.*: Potential and capacity of K in some representative soils of Ghana. *Soil Sci.* 103, 2, 79-89 (1967).

4. *Ahenkorah Y.*: Potassium supplying power of some soils of Ghana cropped to cacao. *Soil Sci.* 109, 2, 127-135 (1970).
5. *Arnold P. W.*: Potassium uptake by cation-exchange resins from soils and minerals. *Nature*, Lond. 182, 1594 (1958).
6. *Beckett P. H. T.*: Studies on soil potassium. II. The immediate Q/I relations of labile potassium in the soil. *J. Soil Sci.* 15, 9-23 (1964).
7. *Binnie R. R.* et *Barber S. A.*: Contrasting release characteristics of potassium in alluvial and associated upland soils of Indiana. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28, 387 (1964).
8. *Barber T. E.* et *Mathews B. C.*: Release of non-exchangeable potassium by resin equilibration and significance for crop growth. *Canad. J. Soil. Sci.* 42, 266 (1962).
9. *Blanchet R.*: Energie d'absorption des ions minéraux par les colloïdes du sol et nutrition minérale des plantes. *Ann. Agron.* 10, n° 1, 5-53, n°2, 125-149, n° 3, 267-307 (1959).
10. *Bolton J.*: The distribution and availability to plants of sodium and other cations in soils Ph. D. Thesis Londres 1967.
11. *Coulter J. K.*: Soils of Malaysia. A review of investigations on their fertility and management. Committee on tropical soils. London 8-12 June 1970, 54 p.
12. *Crisostomo L. A.* et *Castro A. F.*: Poder de suprimento de potassio des solos da zonafisiografica de Baturite. Ceara, Brasil, Turrialba 20, 4, 425, 433 (1970).
13. *Chaminade R.*: Etude des carences minérales du sol par l'expérimentation en petits vases de végétation. *Science du Sol* n° 2 (1964).
14. *De Ment J. D.*, *Stanford G.* et *Bradford B. N.*: A method for measuring short term nutrient absorption by plants potassium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 23, 47-50 (1959).
15. *Emo Ruy de Miranda*, *Kozen Igue* et *Gilberto Paez*: Efeito de cultivos sucessivos Na relação Q/I de potassio. *Revista Theobroma*, An. n° 2, Outubro Alzembro, n° 4 (1972).
16. voir [33].
17. *Farina M. P.*: Fertility studies of the major soil series in Natal potassium availability in six depth increment of Avalon medium sandy loam. Landbouw Vorsing Agricultural Research, Final report (1969/70).
18. *Fernandez Caldas E. F.* et *Borges Perez A.*: Interactions entre divers indices du K assimilable dans les sols de bananeraies. *Fruits* 28, n° 3 (1973).
19. *Graham E. R.* et *Fox R. L.*: Tropical soil potassium as related to labile pool and calcium exchange equilibria. *Soil Science*, vol. 111, n° 5, p. 318 (1971).
20. *Haylock O. F.*: A method for estimating the availability of non-exchangeable potassium. *Proc. 6th int. Cong. Soil Sci.* B. 403 (1956).
21. *Haagsma T.* et *Miller M. H.*: The release of non-exchangeable soil potassium to cation exchange resins as influenced by temperature, moisture and exchanging ion. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 27, 153 (1963).
22. *Hunter A. H.* et *Pratt P. F.*: Extraction of potassium from soils by H₂SO₄. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 21, 595-598 (1958).
23. *Laudelout H.*: Etude pédologique d'un essai de fumure minérale de l'Elaeis à Yagambi. *Publ. INEAC - Série Scientifique* n° 47, 21 p. (1950).
24. *Mohinder Singh M.* et *Talibudeen O.*: Thermodynamic assessment of the nutrient status of rubber growing soils. *J. Rubb. Res. Inst. Malaya* 21, 2, 240-249 (1969).
25. *MacLean A. J.*: Potassium supplying power of some Canadian soils. *Canad. J. Soil Sci.* 41, 196 (1961).
26. *MacLean A. J.* et *Brydon J. E.*: Release and fixation of potassium in different size fractions of some Canadian soils as related to their mineralogy. *Canad. J. Soil Sci.* 43, 123 (1963).
27. *Moss P.* et *Coulter J. K.*: The potassium status of West Indian volcanic soils. *J. Soil Sci.* 15, 284 à 298 (1964).
28. *Mathews B. C.* et *Smith J. A.*: A percolation method for determining the potassium supplying power of soils. *Canad. J. Soil Sci.* 37, 21 (1957).
29. *Newman A. C. D.* et *Brown G.*: Chemical changes during the alteration of micas. *Clay Minerals* 6, 297 (1966).
30. *Nash V. E.*: Potassium release characteristics of some soils of the Mississippi coastal plain as revealed by various extracting agents. *Soil Sci.* 111, n° 5 (1971).
31. *Pratt P. F.*: Potassium in Method of soil analysis. *Madison Wisconsin. An. Soc. of Agro.* 1022-1030 (1965).
32. *Reitemeier R. F.*, *Holmes F. S.*, *Brown I. C.*, *Klipp L. W.* et *Parks R. Q.*: Release of non-exchangeable potassium by greenhouse. Neubauer and Laboratory methods. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 12, 158 (1947).

33. *Robinson J. B. et Semb C.*: Advisory soil and plant analysis and fertiliser use. I. Comparison of soil analysis methods. II: Evaluation of soil analysis methods with maize yield data. *East Africa Agric. and For.* 34, 1, 117-127, et 34, 1, 140-152 (1968).
34. *Stew Kee N.G.*: Potassium status of some Malayan soils. *Malayan agric. J.* 45, 143-161 (1965).
35. *Salmon R.C.*: Release of non-exchangeable potassium from some Rhodesian soils cropped with grass. *J. agric. Sci. Camb.* 65, 135 (1965).
36. *Hagin J. et Feigenbaum S.*: Estimation of available potassium reserves in the soil. *Potassium Symp.* 7, 219 (1962).
37. *Tinker P. B.*: Studies on soil potassium. IV. Equilibrium cation activity ratios and responses to potassium fertiliser of Nigerian oil palms. *J. Soil Sci.* 15, 35 (1964 b).
38. *Talibudeen O. et Rajendran N.*: Extraction of potassium from soils by exchange resins. *Rothamsted Exp. Stn. for 1968*, 55 (1969).
39. *Vely J.*: Fertilisation prolongée des sols tropicaux. *Agronomie Tropicale* 17, n° 9, p. 966-976 (1972).
40. *Wodruff V. M.*: The energies of replacement of calcium by potassium in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 19, 167-171 (1955).

Comparative Studies of Analytical Methods for Determining Available Potassium in Tropical Soils

B. Dabin, Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (ORSTOM), Bondy/France

Extended Summary

In the *1st part of the study* various techniques of soil potassium analysis are surveyed, without pretending to exhaust the subject. The methods may be placed in three classes, with their sub-classes, as follows:

Chemical techniques:

Attack by concentrated acids, mainly the hydrofluoric – perchloric attack which gives a fairly correct value of soil potassium and the triacid attack (sulphuric, nitric, hydrochloric) which extracts only a small part of potassium from primary minerals.

Attack by diluted acids, and more especially the Haylock method (boiling HNO_3), which permits distinction of two forms of non-exchangeable potassium: initial potassium, and 'constant rate' potassium, extracted in equal quantity at each extraction.

The methods using neutral salts at moderate concentration, and organic acids, among which the most widely used is the exchangeable potassium method with *N* ammonium acetate; methods of the Morgan type; and sodium tetraphenylborate.

Methods that study the soil solution, in particular those using very dilute salt solutions in exchange equilibrium with the soil. The Beckett method and its adaptation by Tinker to soils containing exchangeable aluminium are described in detail with precise indication of the various values which they can determine for a particular soil.

Finally the Nash extracting method with hot water. By difference from exchangeable potassium, the results of the Nash method lead to the definition of a slowly extractable potassium.

The physico-chemical techniques

including electro dialysis, which gives variable results according to the length of time and the current intensity.

The H^+ exchange resins which with various operating processes are able to extract forms of K more or less exchangeable with more or less difficulty.

The isotopic method, in particular the Graham and Fox technique using 40K .

The pot experiments which vary widely from one author to another and among which one may distinguish:

- the Neubauer classical method
- the methods utilizing a plant (generally one of the gramineae) with successive regrowths (the Chaminade type of method)
- the methods using alternate cultivation of one or several plants
- the Stanford-De Ment method utilizing seedlings previously made deficient in K.

Generally speaking pot experiments are complemented by chemical analysis. Most often, one tries to calculate the quantity of non-exchangeable potassium which has been removed by the plants.

In the 2nd part of the study, a bibliographic index compares the value of these different methods in relation to the potassic nutrition of the plants.

- The total potassium given by extraction with strong acids is often a hundred times higher than the soil exchangeable potassium. It is assumed that this potassium is used to restore the exchangeable stock, but without accurate knowledge of the reconstitution rate. In some cases there is a correlation between total K and fertility but this is only true for a given type of soil.
- The exchangeable potassium by ammonium acetate remains very often the most interesting determination for practical purposes for, as many studies have shown, in tropical soils it is in correlation with K removal by crops whether in pots or in the field and also with the results of more complicated measurements.
- The bibliographic study of work carried out with methods of the Beckett type shows that according to cases – soils or crops – it seems appropriate to utilize one or the other of the factors that this method enables us to define – for example the activity ratio at equilibrium (ARK°) or the buffering power (PBC_K) – or a combination of these factors.

The buffering power is itself in correlation with the base exchange capacity (CEC) and moreover with the clay content. The fraction of the CEC due to organic matter has less importance for the PBC_K than the one linked to clay. A case of liaison between the buffering power on the one hand, and the fixing power of K or the non exchangeable K reserves on the other hand, is mentioned.

For the estimation of these non-exchangeable K reserves the best techniques remain the K-exhausting pot experiments but unfortunately they take too much time to carry out. Some good results have been obtained with H^+ resins and also with boiling 1-N nitric acid (Haylock method).

The conclusion seems to be that, if there is no unique and universal method, the range of techniques which is at our disposal together with the knowledge of other soil characteristics may enable us to gain a fair knowledge of the dynamics of potassium in soils.