

- I.S.O., 1991. — *Soil Quality - Terminology - Soil data structuration*, AFNOR-Paris.
- JAMAGNE (M.), 1963. — *Pédologie*, XII, 2, p. 271-414.
- JAMAGNE (M.), 1964. — *Pédologie*, XIV, 2, p. 228-342.
- JAMAGNE (M.), 1967. — Bases et techniques d'une cartographie des sols. *Ann. Agro.* n° hors série, 18, 142 p.
- JAMAGNE (M.), BEGON (J.C.) et HARDY (R.), 1977. — *Pédologie XXVII*, 1, p. 9-43.
- JAMAGNE (M.), BORNAND (M.) et HARDY (R.), 1989. — *Science du Sol*, 27 (4), p. 301-318.
- JAMAGNE (M.), BEGON (J.C.), BORNAND (M.) et HARDY (R.), 1989. — *C.R. Acad. Agric. France* 89, 9, p. 33-46.
- JAMAGNE (M.), BORNAND (M.) and HARDY (R.), 1991. — EEC Meeting DGXII, Silsoe, U.K., p. 715.
- JAMAGNE (M.) and KING (D.), 1991. — *EEC Meeting DG XII*, Silsoe-UK, p. 181-196.
- KILIAN (J.), 1974. — *L'agronomie tropicale*, XXIX (2-3), p. 141, 153.
- KING (D.), 1984. — *Agronomie*, 5 (5), p. 461-472.
- KING (D.) et DUVAL (O.), 1989. — *Science du Sol*, 27 (1), p. 77-80.
- KING (D.), DAROUSSIN (J.), ARROUAYS (D.), 1989. — *Science du Sol*, 27 (1), p. 89-92.
- KING (D.), DAROUSSIN (J.), JAMAGNE (M.), 1990. — *GIS for the 90s*. Ottawa, p. 731-744.
- KING (D.), DAROUSSIN (J.), 1991. — *CARTAO91*, Paris, p. 349-360.
- LAMOTTE (M.) et al., (1990). — *Science du Sol*, 28 (2), p. 109-122.
- LEGROS (J.P.), 1978. — *Ann. Agro.*, 29, 5 : 499-519 ; 6 : 583-601.
- LEGROS (J.P.), 1987. — *Agrométéorologie des Régions de Moyenne Montagne*. INRA-Paris n° 39, p. 119-127.
- MAUCORPS (J.) et coll., 1975. — *Science du Sol*, (1), p. 65-82.
- SERVAT (E.) et coll., 1972. — *Sols, paysages, aménagements*. SES-Montpellier, n° 175, INRA, 174 p.
- SIMONSON (R.W.), 1989. — *ISRIC - Wageningen*, 83 p.
- STIPA, 1984. — BERTRAND (R.), FALIPOU (P.), LEGROS (J.P.). — *ACCT*, Paris, 136 p.
- TAVERNIER (R.) et coll., 1986. — *Soil Map of the European Communities 1/1000000*. CCE-DG VI, 124 p.
- TRICART (J.) et KILIAN (J.), 1979. — *F.M. Herodote*, Paris, p. 121-162.
- XXX, 1961. — *Soil Survey Manual - SCS - USDA Handbook* n° 18, 503 p.
- XXX, 1975. — *Soil Taxonomy. Soil Survey Staff. SCS-USDA Handbook* n° 436, 794 p.

CHAPITRE XXXI

MÉTHODES D'ANALYSES DES SOLS

J. ROUILLER, B. SOUCHIER, S. BRUCKERT[†], C. FELLER, F. TOUTAIN, J.C. VEDY

Ce chapitre présente un choix, nécessairement limité, d'analyses, à la portée de nombreux laboratoires, permettant un premier diagnostic sur les constituants organiques et minéraux du sol, basés des propriétés physicochimiques, et de l'évolution pédogénétique. Les méthodes proposées tirent les enseignements des chapitres précédents du tome II, comme des concepts développés dans le tome I « Pédologie : Pédogénèse et classification ».

Ce chapitre a des prolongements dans certains chapitres du tome II, auxquels il renvoie, notamment pour les déterminations biochimiques (chapitres VI et IX) et pour les tests proprement biologiques (chapitre VII). Les déterminations « Physique des Sols » se limitent à deux données importantes du diagnostic global du sol, la granulométrie et la capacité de rétention pour l'eau.

Sauf exception, pour des procédures originales, encore peu diffusées, nous avons volontairement adopté une formulation « mode pratique de manipulation ».

Enfin, l'ambition n'est pas de présenter un guide référentiel des analyses, mais un choix limité, que le lecteur complètera pour les analyses courantes, standardisées, en compulsant les normes AFNOR, les précis analytiques très complets, tels l'ouvrage de la Société américaine d'Agronomie : « Methods of Soils analysis » (Page et al., 1986) et plus récemment, le « Guide des analyses courantes en Pédologie » (Baize, 1988), édité par l'Institut national de la Recherche agronomique, qui allie, très opportunément, principes, procédures et applications chiffrées.

I. — PHYSIQUE DU SOL

A. — GRANULOMÉTRIE : analyse de la texture.

L'accent est mis sur deux points essentiels de la procédure :

- La destruction des agrégats organo-minéraux, sans dénaturation des particules élémentaires, argiles et limons, préalable souvent indispensable à la dispersion.

- La dispersion, où la préférence est donnée à l'effet « Résines échangeuses d'ions » : stabilisation de la suspension, sans ajout d'anion gênant pour les analyses ultérieures des particules (Rouiller et al., 1972).

- On notera enfin, sans décrire la procédure, que le fractionnement des argiles, par ultra centrifugation en continu, permet de définir et quantifier la fraction des argiles fines (< 0,2 μ), où se concentrent les minéraux gonflants les plus labiles (Rouiller et al., 1984).

1) Traitements de désagrégation

1-1. Décarbonatation : si le sol est à pH > 6,5 (sol carbonaté), sinon, on passe à 1-2 ou 1-3.

- Traiter par HCl dilué au 1/2, sous contrôle pH-métrique (pH stabilisé à 3), une prise Po de sol sec à l'air (~ 20 g).

- Centrifugation + un lavage à l'eau déminéralisée dans un pot à centrifuger de 1000 ml en polyéthylène : culot 1₁.

1-2. Dissolution des ciments ferrugineux (ou ferroalumineux) : cas des sols riches en oxyhydroxydes de fer, ou produits amorphes (sols andosoliques).

- Extraction par le réactif Mehra-Jackson (voir Analyse matière organique paragraphes II-2) : 1 ou 2 extractions à 70°C sur prise Po ou culot 1₁.

- Après chaque extraction, centrifugation maximum, puis un lavage par le réactif sans dithionite (ou encore NaCl 0,2 N). Par centrifugation on a un culot 1₂ et un surnageant pour dosages Fe, Al, Mn...

1-3. Destruction de la matière organique (Sol sec à l'air Po, culot 1₁ ou 1₂) (Rouiller et al., 1974).

- Attaque dans 100 à 500 ml d'eau de javel (NaClO 47-50 °Cl) (°Cl = degré chlorimétrique). Porter à l'étuve une nuit à 80°C. Prolonger éventuellement le contact; rajouter du réactif. A la fin, le surnageant doit être clair.

- Diluer à l'eau pour dissoudre les sels.

- Centrifugation maximum : culot 1₃ (le surnageant est éliminé).

1-4. Lavage acide (HCl) du culot 1₃, sous contrôle pH-métrique (pH stabilisé à 2,5), puis un lavage à l'eau déminéralisée.

- Centrifuger si besoin et rassembler les surnageants en fiole de 1000 ml : sur une aliquote on pourra doser les éléments dissous (s₁).

2) Tamisage — Dispersion/Sédimentation

2-1. Tamisage à l'eau sur tamis 50 μ (sables) du culot 1₃, lavé : on obtient la suspension S, et sur le tamis l'ensemble des particules > 50 μ. On pèse, secs à 105 °C, les sables grossiers (200 — 2000 μ) et sables fins (50 — 200 μ).

2-2. Dispersion : ajout à la suspension S une quantité suffisante de Résines échangeuses (Amberlite IRN 77 Prolabo) saturées Na⁺, calibrées > 500 μ. En moyenne, pour une prise Po = 20 g de sol initial, 50 ml de Résines Na⁺ (C.E.C. # 100 à 200 meq, d'où rapport des C.E.C. Résines/Sol # 20).

Après 12 heures sous agitation rotative douce, séparer les résines par tamisage à 200 μ, et la suspension S, débarrassée des résines, est mise en allonge de sédimentation de 1000 ml.

2-3. Sédimentation — Prélèvements Argiles et limons.

a) Méthode à la pipette de Robinson.

— Agiter fortement la suspension S, laisser sédimenter.

— Au temps t, prélever à 10 cm de hauteur une aliquote V de 25 ml, qui est ensuite évaporée dans une boîte à tare.

Tableau I. — VITESSE DE SÉDIMENTATION

Température °C	Temps de chute pour 10 cm en heures-minutes	Argiles (φ ≤ 2μ)			Limons (2 à 20 μ)
		Profondeur de décantation ou de prélèvement en cm après :			
		8 heures	7 heures	6 heures	
10	10,23	7,7	6,7	5,8	6,14
11	10,06	7,9	6,9	5,9	6,03
12	9,49	8,1	7,1	6,1	5,54
13	9,34	8,4	7,3	6,3	5,44
14	9,19	8,6	7,5	6,4	5,35
15	9,05	8,8	7,7	6,6	5,27
16	8,51	9,0	7,9	6,8	5,19
17	8,37	9,3	8,1	7,0	5,10
18	8,24	9,5	8,3	7,2	5,03
19	8,12	9,8	8,6	7,3	4,55
20	8,00	10,0	8,8	7,7	4,48
21	7,48	10,3	9,0	7,5	4,41
22	7,37	10,5	9,2	7,9	4,34
23	7,26	10,8	9,4	8,1	4,28
24	7,16	11,0	9,7	8,3	4,22
25	7,06	11,3	9,9	8,5	4,15
26	6,56	11,5	10,1	8,7	4,10
27	6,47	11,8	10,3	8,9	4,04
28	6,38	12,1	10,6	9,1	3,59
29	6,29	12,3	10,8	9,3	3,54
30	6,21	12,6	11,0	9,5	3,48

A 20°C,

t = 46 secondes LG + LF + A = p1 de 0 à 50 μ

t = 4 minutes 48 secondes LF + A = p2 de 0 à 20 μ

t = 8 heures A = p3 de 0 à 2 μ

(p₁, p₂, p₃ poids secs en grammes à 105°C, tare déduite)

b) Méthode par siphonage.

- Agiter la suspension S de 1000 ml, siphoner après 24 h, jusqu'à 30 cm de profondeur (à 20°C). Volume réajusté à 1000 ml.

- Répéter au moins 5 fois le siphonage.

- Centrifuger dans des pots de 1000 ml après avoir ajouté un peu de SrCl₂ (qui limite les effets de dispersion dus à la dilution).

— Calculs : dans le cas de la pipette Robinson (volume V prélevé dans 1000 ml) et Prise de sol Po.

$$\text{Argile \% A \%} = p_3 \times \frac{1000}{V} \times \frac{100}{P_o} = p_3 \times 10^5$$

$$\text{Limons fin LF \%} = \frac{p_2 - p_3}{V P_o} \cdot 10^5 \text{ et } \text{LG \%} = \frac{p_1 - p_2 - p_3}{V P_o} \cdot 10^5$$

NB. A défaut de Résines, dispersion à l'hexamétaphosphate de sodium M (102 g/l) : 20 cc/l. Un témoin hexamétaphosphate est soustrait dans la pesée des Argiles.

B. — HUMIDITÉ CARACTÉRISTIQUE : capacité de rétention maximum après ressuyage

Fondée sur les concepts simples de porosité et de potentiel matriciel, la capacité au champ est de détermination délicate, voire aléatoire. L'hétérogénéité (et l'anisotropie) du sol, à l'échelle du volume unitaire prélevé, est la cause essentielle de ces difficultés, que le pis aller des mesures, ou tests, réalisés en laboratoire sur échantillons dits « remaniés » ne résout en aucune manière.

Nous préconisons la méthode Feodoroff et Betremieux (1964), simplement adaptée à des échantillons à structure globalement conservée (prélèvement en cylindre), et pouvant comporter une charge graveleuse non négligeable. La détermination obtenue est un test de la capacité au champ, appelé *capacité de rétention normale* (CRN).

— Procédure (Laroche, 1991).

• *Prélèvements* : par enfouissement, si possible vertical, dans l'horizon (ou sous-horizon) étudié, de tubes PVC (diamètre 63 mm, hauteur ~ 50 mm, bordure inférieure aiguisée). On prélève de 8 à 10 échantillons (épaisseur moyenne 4 cm), transportés au laboratoire en emballage plastique.

• *Saturation par imbibition ascendante* des tubes disposés verticalement sur un grillage fin reposant sur le fond d'un cristalliseur alimenté progressivement en eau.

• *Séquence de ressuyage*. La batterie des tubes, précédemment saturés, est disposée directement sans grillage, sur un lit épais de terre sèche du même horizon, remaniée par homogénéisation et tamisage (au moins pour la partie superficielle). Disposer un couvercle appliqué avec une charge faible uniforme (assure le contact avec le lit de terre sèche). Réduire au maximum les risques d'évaporation pendant le suivi des pesées sur échantillons successivement prélevés : aux temps t_0 (saturation initiale) puis 3 h, 5 h, 7 h, 9 h, 12 h, 24 h, 36 h... Pesées humides P_i et, après séchage à 105°C : P_s .

On a $P_i - P_s =$ teneur en Eau $H\%$ au temps t_i de ressuyage.

— *Interprétation et calcul* : les deux graphes, $H\% = f(t)$ et $dH/dt = f(H)$ (fig. 1) montrent généralement trois phases : Ressuyage rapide – Ressuyage lent – puis Palier = CRN.

— *Calcul* :

$$1) \text{ Horizon à pierrosité nulle, } H_i \% = \frac{P_i - P_s}{P_s} \times 100$$

$$2) \text{ Horizon à pierrosité = PEG (éléments grossiers), } H_i \% = \frac{P_i - P_s}{P_s - P_{EG}} \times 100$$

La pierrosité P_{EG} est mesurée après tamisage à 2 mm de l'échantillon sec P_s .

Remarques — Avantages de la méthode :

- Image du comportement hydrodynamique de l'horizon dont la perturbation est minimum.
- Avec le même type de prélèvement (cylindre complètement rempli de terre et soigneusement arasé Volume V_i), on obtient avec P_s la densité apparente et donc la porosité.
- Enfin, on peut contrôler l'importance de l'erreur due à l'hypothèse de la porosité nulle des éléments grossiers « EG », en mesurant $H\%$ de cette fraction EG soustraite par tamisage rapide à 2 mm de l'échantillon humide (CRN). Sur certains matériaux, $H\%$ EG peut atteindre 5 à 10 % (calcaire marneux en plaquettes).

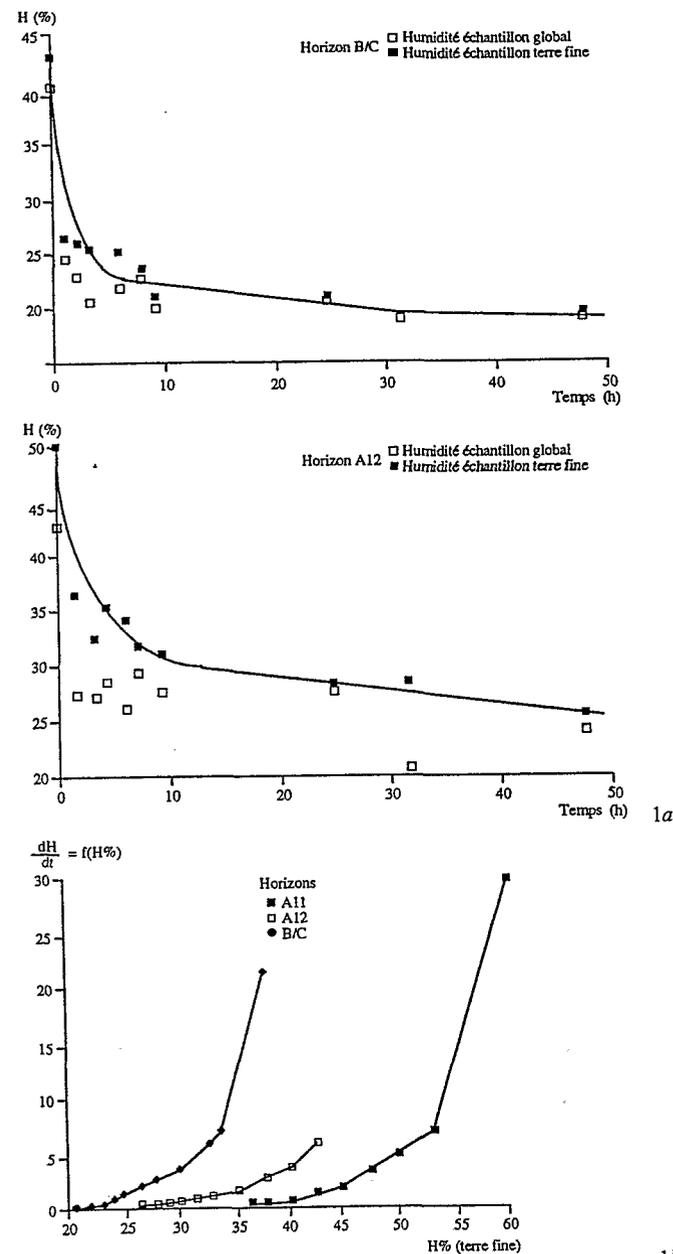


FIG. 1. — Courbes de ressuyage (Laroche, 1990).
1a. $H\% = f(t)$; 1b. $dH/dt = f(H)$.

II. — MATIÈRE ORGANIQUE

A. — ANALYSE ÉLÉMENTAIRE : carbone et azote

1) Méthodes classiques : minéralisation et titration volumétrique

1-1. Carbone organique « méthode Anne ».

• Peser 0,25 à 1 g de sol broyé, soit P_{og} (teneur en C < 30 mg).

• *Attaque oxydante* : verser dans un ballon de 100 à 150 ml avec 10 ml de solution aqueuse de bichromate de potassium à 8 % et 15 ml H_2SO_4 pur. Porter à ébullition lente. Le ballon est relié à un réfrigérant ascendant. Compter le temps à partir de la première goutte condensée. Laisser 5 mn à ébullition.

• Refroidir. Transvaser dans une fiole de 100 ml. Ajuster avec les eaux de rinçage. Prélever 20 ml (V) et verser dans un bécher de 400 ml. Diluer à 200 ml. Ajouter 1,5 g de NaF pour rendre le virage plus visible. Verser 3 à 4 gouttes de diphénylamine.

• Titrer avec une solution de sel de Mohr 0,2 N. La liqueur primitive, brun-noirâtre ou violette, vire au vert. Virage très sensible.

• Soit X ml la chute de burette, et Yml pour un essai témoin, sans sol, ou avec sable calciné.

— Calcul :

• 1 ml de solution de Mohr 0,2 N correspond à 0,615 mg de carbone C. Partant d'une prise d'essai P_{og} et d'une aliquote Vml/100, on a :

$$C \% = 6,15 \frac{Y-X}{V \cdot P_o} \quad (P_o \text{ en grammes}).$$

— Préparation de la diphénylamine et du sel de Mohr 0,2 N :

• Dissoudre 0,5 g de diphénylamine dans 100 ml de H_2SO_4 concentré et verser cette liqueur sur 20 ml d'eau.

• Dissoudre 78,5 g de sel de Mohr (sulfate double d'ammonium et fer ferreux) dans 500 ml d'eau distillée bouillie et refroidie à l'abri de l'air, contenant 20 ml H_2SO_4 . Compléter à 1 litre et conserver dans un flacon brun.

N.B. : Le titre de la solution baisse avec le temps. Pour tous les réactifs de titration utiliser les solutions commercialisées « normadose », « titrisol »...

— Méthode Anne modifiée pour des horizons riches en C :

• A une prise réduite d'échantillon ($P_o < 500$ mg) ajouter 20 ml d'eau et 3,2 g de bichromate. Dissoudre en chauffant légèrement. Compléter avec 30 ml H_2SO_4 concentré.

• Poursuivre selon le protocole précédent : ébullition sous réfrigérant, ...

1-2. Azote total : « Méthode Kjeldahl »

• A une prise P_o , 1 à 5 g de sol broyé, déposée dans un matras Kjeldahl de 250 ml, ajouter 10 à 20 ml de H_2SO_4 cc, environ 36 N, et une pincée de mélange catalyseur (décrit ci-dessous).

• *Minéralisation* : attaquer sous la hotte d'abord doucement, puis à ébullition (avec un entonnoir dans le col du ballon). Poursuivre l'attaque pendant une heure après la décoloration. Couleur verdâtre.

• Laisser refroidir, puis ajouter 20 à 50 ml d'eau. Recueillir sur filtre dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajuster avec les eaux de rinçage : soit le volume total V_o .

• Introduire une aliquote Vml (20 ml) et 10 ml de lessive de soude environ 12 N, dans un appareil Parnas et Wagner. Observation du précipité $Cu(OH)_2$.

• Distiller NH_3 par entraînement à la vapeur à 100°C, et doser NH_4OH condensée, en présence de quelques gouttes de rouge de méthyle avec H_2SO_4 0,1 N. 1 ml H_2SO_4 0,1 N correspond à 1,4 mg de N. On peut aussi faire un dosage, en retour, en ajoutant un excès d'acide sulfurique, dosé ensuite par de la soude, NaOH 0,1 N (Xml).

• Faire un témoin dans les mêmes conditions (Yml).

— Calcul : $N \%_{oo} = 1,4 \frac{V_o}{P_o \cdot V} (Y - X)$ (P_o en grammes)

— Préparation du mélange catalyseur :

• Mélanger les produits dans les proportions suivantes :

5 g de K_2SO_4 , 5 g de $CuSO_4$, 0,25 g de sélénium.

Certains catalyseurs sont commercialisés (sans sélénium).

Remarque : dans des dispositifs commercialisés, comprenant minéralisateurs et distillateurs-titreurs couplés, l'échantillon minéralisé est distillé dans sa totalité.

2) Méthodes par analyseurs à pyrolyse

Meilleures précision et reproductibilité que les méthodes manuelles de minéralisation. Seuils de détection de l'ordre de 0,01 mg.

2-1. Carbone total, Carbone organique par mesure conductimétrique (Analyseur type « carmograph »).

Le CO_2 dégagé par pyrolyse à 950°C en enceinte fermée est entraîné dans un courant de O_2 et recueilli dans une solution de NaOH diluée N/25. La variation de conductivité obtenue permet de mesurer la quantité de CO_2 libéré provenant du carbone organique et de la décomposition éventuelle des carbonates.

En présence de carbonate, il faut opérer sur deux échantillons, avant et après attaque par HCl dilué au 1/3.

2-2. Carbone et azote par chromatographie en phase gazeuse. Microanalyseurs CHN et CHONS.

Les échantillons (en nacelle : $P_o < 100$ mg) passent dans un four en condition oxydante. Les gaz obtenus sont dosés par chromatographie en phase gazeuse. Les éléments carbone et azote (et même hydrogène) sont dosés simultanément et rapidement. La détermination de l'oxygène et du soufre est aussi de pratique courante.

B. — FRACTIONNEMENT DES MATIÈRES ORGANIQUES
DES HUMUS ET DES SOLS

(C. Feller, B. Souchier, F. Toutain)

Avertissement : prenant en compte les bases fondamentales de l'humification, exposées aux chapitres VI, VII, IX, nous avons tenu à insérer ici une proposition de *Caractérisation globale des fractions organiques de l'humus et des sols, selon deux procédures de fractionnement*, tirées des travaux, menés dans les 10 dernières années, par des chercheurs du C.N.R.S. (centre de Pédologie biologique de Nancy), de l'Université de Franche Comté (Professeur S. Bruckert), et de l'ORSTOM. Enfin, un large emprunt a été fait à un *travail original de critique méthodologique* de C. Feller (ORSTOM).

Principes : en vue d'identifier ultérieurement les fractions organiques qui participent à l'organisation des humus, et à l'élaboration des microstructures organominérales, le frac-

tionnement vise à séparer en classes granulométriques (identiques à celles de l'analyse texturale), les différents produits ou phases de l'humification, tels que les débris figurés végétaux, issus de la microdivision, très faiblement ou non liés à la matière minérale, et les produits de néoformation participant à l'agrégation organominérale. Outre ces deux fractions, très distinctes par leur nature et leur taille, on décèle, incorporés dans de nombreux agrégats, des débris végétaux et microbiens à l'état particulaire très fin, plus difficiles à trier et à identifier.

Deux voies de fractionnement peuvent être proposées :

1) *Le fractionnement granulométrique, sensu stricto*, des matières organiques, symbole « FGMO » (qui complète le protocole chapitre IX titre III).

2) *Le fractionnement granulométrique combiné à la dispersion physicochimique des complexes organominéraux*, symbole « DCOM ».

• On admet, avec de nombreux auteurs, que dans le tri granulométrique généralement adopté, 200 μ , 50 μ , 20 μ , 2 μ (avec d'éventuels sous fractionnements), la fraction organique supérieure à 50 μ regroupe les débris végétaux grossiers, fraction « DVG », non liés à la matière minérale.

• Le tri granulométrique par tamisage, puis sédimentation de suspensions stabilisées, est précédé d'une phase d'agitation mécanique, et ultrasonication visant à obtenir une dispersion maximum et une altération minimum.

• On a le souci d'éviter toute dénaturation physique (microfractionnement provoqué) et chimique (notamment néoformations humiques). Pour contrôler les effets et l'efficacité du fractionnement, on préconise essentiellement les méthodes optiques microscopiques, et la mesure du C/N des fractions.

1) *Le fractionnement granulométrique S.S. « FGMO »* comprend, (fig. 2) :

• Une mise en suspension dans l'eau et désagrégation maximum des agrégats.

• Un classement granulométrique, voire densimétrique, des fractions obtenues.

— *L'effet de désagrégation* proprement dit, que l'on veut maximum et sans dénaturation, se fait en milieu aqueux, par *ultrasonication* (US), ou/et par simple agitation mécanique (retournement), en présence de *billes inertes* (B) incorporées à l'échantillon.

— *L'effet de dispersion* (suspension stable) est obtenu soit par addition d'un agent dispersant (tels sont : l'hexaméthaphosphate de sodium à 40 g/litre, ou NaCl M), soit par ajustement à pH voisin de 10 (quelques gouttes de NaOH M), soit, et mieux par *l'emploi de résines cationiques* Amberlite IRN77 H⁺, saturées Na⁺ (tamisées à 500 μ , et placées en sachets de polyamide double paroi, mailles 45 μ , et 60 μ , et à fermeture simple par élastique).

Les principales précautions sont résumées ainsi (Feller *et al.*, 1991, Feller, 1992; communication personnelle) :

• L'ultrasonication (US) est strictement appliquée à la fraction < 50 μ , sinon risques importants de transfert des « DVG » vers les fractions < 20 μ .

• Les billes (B) utilisées dans l'agitation mécanique, ont un diamètre maximum de 10 mm, et l'agitation ne dépasse pas 2 heures, pour éviter les risques de transfert de « DVG » dans les fractions < 50 μ .

• Le tri granulométrique jusqu'à 20 μ est fait par tamisage, et pour les fractions plus fines, par sédimentation sous hauteur de chute d'au moins 30 cm (2 à 4 répétitions).

• Pour concentrer la fraction « DVG » > 50 μ , on recommande un tri préalable, par entraînement, (flottation à l'eau) des fractions légères, dont la teneur en carbone est en effet couramment 100 fois celle de la fraction lourde.

Bilan du « FGMO » : sans extraction, ni altération, ce protocole de granulométrie des fractions organominérales, homologue de l'analyse texturale, permet de séparer clairement,

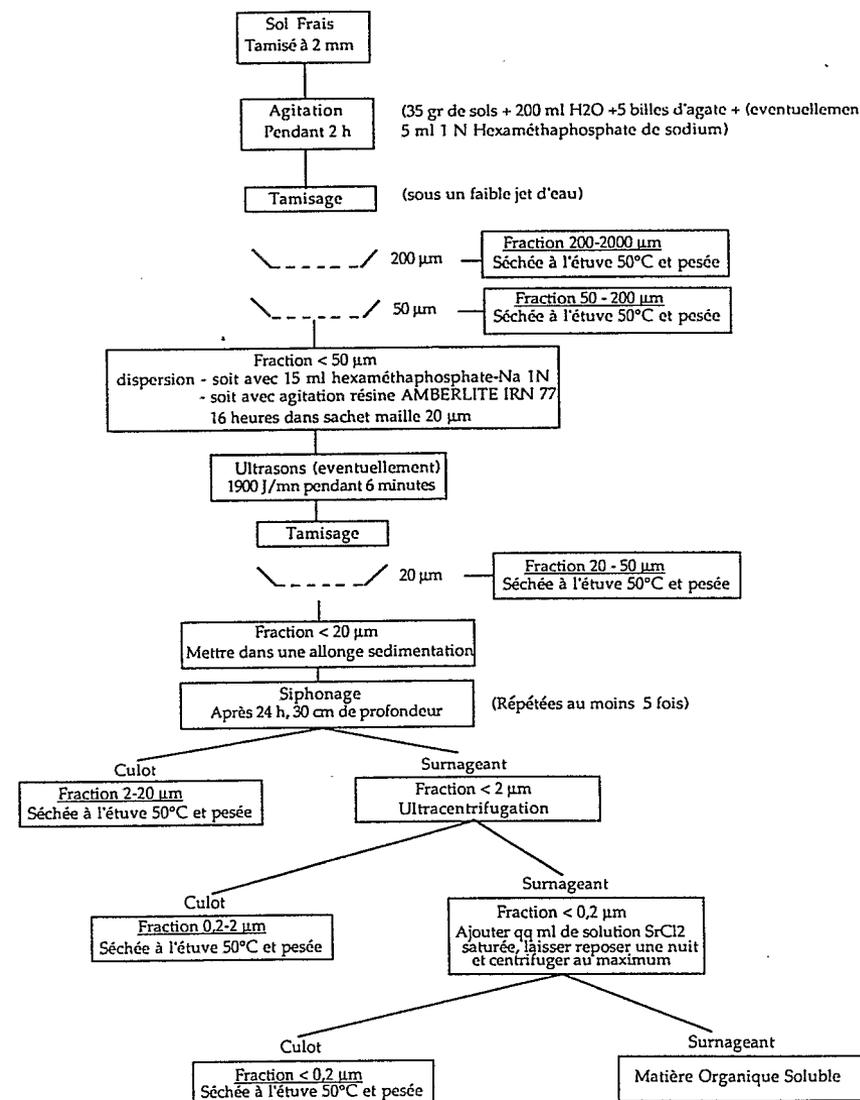


FIG. 2. — Méthode FGMO. Organigramme du fractionnement granulométrique utilisé par Suharta (1992), (d'après Bruckert *et al.*, 1978, Feller *et al.*, 1991).

à fin d'identification, la fraction figurée d'origine végétale > 50 μ , et les fractions humo-argilo-limoneuses.

2) Le fractionnement granulométrique associé à la dispersion physicochimique des complexes organominéraux : « DCOM » (fig. 3) (Bruckert et al., 1983, Bruckert, 1990).

Contrairement à la procédure « FGM », simple séparation granulométrique en milieu aqueux, la procédure « DCOM » est fondée sur la combinaison Extraction-Fractionnement.

a) 1^{re} Étape : dissolution des cations et des oxyhydroxydes qui participent à la microagrégation des sols, par les traitements sélectifs suivants :

- Décarbonation et décalcification par HCl 3N (suspension amenée à pH 3).
- Dissolution des oxyhydroxydes ferriques par le dithionite de sodium (2,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 1 g NaCl dans 40 ml d'eau à 70°C. Deux extractions d'1 heure avec agitation).

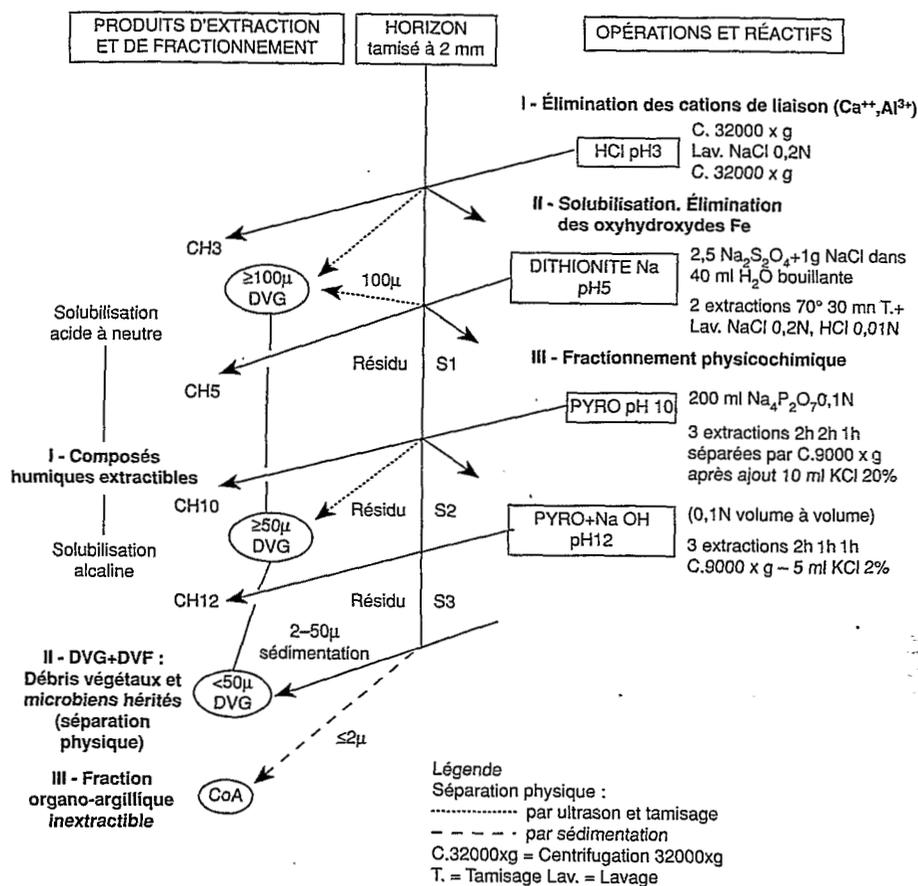


FIG. 3. — Méthode DCOM. Fractionnement des matières organiques des sols après solubilisation des liaisons organo-minérales (cations, hydroxydes, oxydes) et granulométrie en milieu dispersé. (Bruckert et Gaiffe 1983, Bruckert 1990, Michalet 1991).

Après chacune de ces opérations, on filtre sur tamis 100 μ , avec rinçages NaCl 0,2 N et HCl 0,0 1N, et centrifugation (32000 x g) des extraits : on recueille ainsi une fraction grossière « DVG », une phase soluble (carbone acidosoluble « CH_3 » et « CH_5 ») et un résidu d'extraction S_1 .

b) 2^e Étape : Fractionnement physicochimique proprement dit : Extractions alcalines à température ordinaire, successivement à pH 10 (solubilisation des ions alumineux), et pH 12, suivies de fractionnements granulométriques.

• pH 10 : résidu S_1 + pyrophosphate de sodium. Extractions par agitation dans 200 ml $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 N, 2 fois/2 heures puis 1 heure, séparées par centrifugation (9000 x g) après ajout de 10 ml KCl 20 %. On obtient un extrait CH_{10} et un résidu S_2 .

• pH 12 : résidu S_2 + [pyrophosphate de sodium 0,1 N + NaOH 0,1N]. Extraction par 100 ml du mélange alcalin (volume à volume) 2 heures, puis 2 fois 1 heure, séparées par centrifugation (9000 x g) après ajout 5 ml KCl 20 %.

On obtient ainsi l'extrait « CH_{12} » et le résidu S_3 .

• Fractionnements granulométriques.

Les deux résidus S_2 et S_3 sont remis en suspension avec ultrasonication (US) et brève agitation vigoureuse par retournement :

Sur S_2 : par tamisage à 50 μ on obtient la fraction « DVG » (à réunir avec « DVG » obtenue dans la 1^{re} Étape a).

Sur S_3 : séparation par sédimentation des limons (50 μ - 2 μ) et des argiles < 2 μ , suivant deux protocoles de manipulations possibles :

• Dispersion dans 600 ml d'eau (avec US + retournement) en pot de 1000 ml soumis ensuite à centrifugation (1000 x g) 5 mn exactement, et siphonage sur 10 cm, (Bruckert, 1990).

• Dispersion avec hexamétophosphate ou Résines Na^+ (protocole Suharta, 1992, fig. 1) : la séparation complète des argiles nécessite au moins 4 à 5 décantations de 24 heures (30 cm) : on obtient les fractions carbonées correspondantes, « COA » < 2 μ , et « DVF » > 2 μ (examen sous microscope : fins débris végétaux tissulaires, pollens et hyphes fongiques, plus ou moins adhérents aux particules minérales de limons).

Bilan de la Méthode « DCOM ».

• La dissolution préalable des « liaisons organominérales » (Calcium, Fer, Aluminium) permet :

— Une bonne séparation des débris végétaux « DVG » et « DVF » ;

— La distinction de plusieurs fractions de carbone extractible :

• CH_3 , CH_5 , acidosolubles, de faible encombrement moléculaire, facilement identifiables (chromatographie) ;

• CH_{10} et CH_{12} d'acides humiques et fulviques.

— Une réduction très sensible de la fraction non extractible, fraction « COA » de l'humine, ou des « humines organoargilliques » (au sens humine d'insolubilisation et humine microbienne, cf. Pédologie Tome I chap. II, Duchaufour 1983). En fait, les contrôles optiques révèlent, jusqu'à ces dimensions de colloïdes, la présence indéniable d'une fraction de débris végétaux micronisés, à côté d'une fraction amorphe, qui serait réellement identifiable à l'humine.

• Ainsi, la combinaison fractionnement-extractions aboutit à une répartition en fractions humiques de propriétés physiques et physicochimiques (solvation) très intéressantes en vue d'une identification biochimique plus précise (voir chap. VI).

C. — EXTRACTION ET PURIFICATION DES COMPOSÉS HUMIQUES :

(En complément aux méthodes présentées au chapitre VI)

Protocole standard adopté par la Société internationale des substances humiques (Mc Carthy 1976 Malcolm et Mc Carthy, 1983) (fig. 4).

1. Traitement acide : mettre le sol en agitation dans l'eau distillée (rapport 1g/10 ml) et ajouter HCl 1 M jusqu'à pH 1-2 stable et sans effervescence. Agiter une heure.
2. Séparer le surnageant du résidu par décantation ou centrifugation. Conserver le surnageant (acides fulviques).
3. Neutraliser le culot de sol avec NaOH dilué, jusqu'à pH 7, et ajouter NaOH 0,1 N sous azote, jusqu'à un rapport final sol/solution de 1g/10 ml.
4. Extraire sous azote et sous agitation intermittente durant 4 heures au minimum. Abandonner une nuit, puis décanter ou centrifuger.
5. Acidifier le surnageant avec HCl 6 N sous agitation constante, jusqu'à pH 1. Abandonner durant 12 à 16 heures.

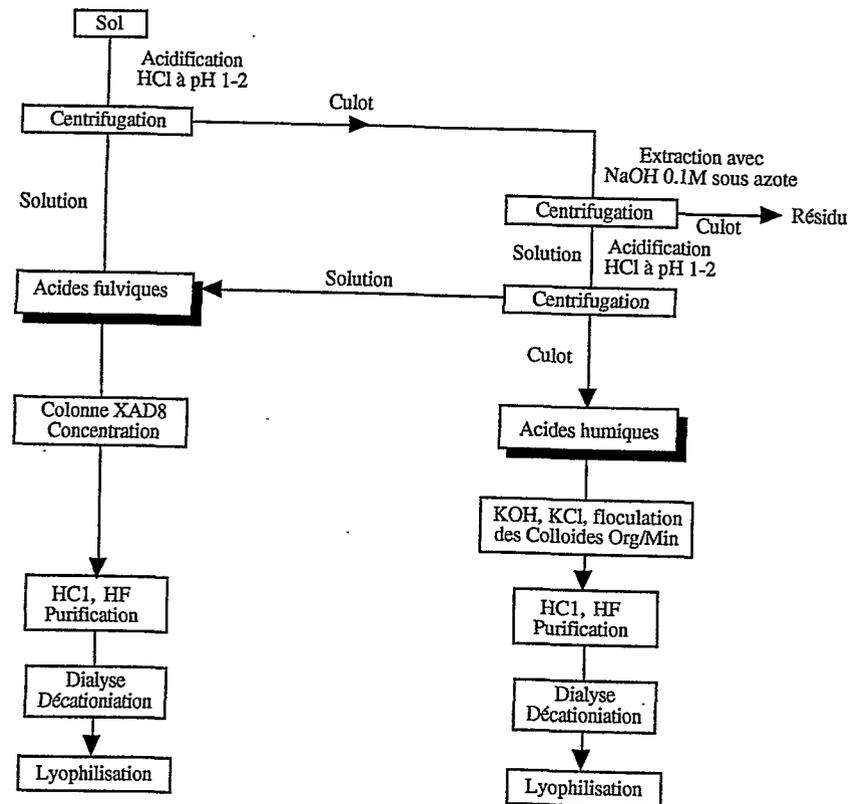


FIG. 4. — Méthodes standard d'extraction des substances humiques (IHSS).

6. Centrifuger pour séparer les acides fulviques, solubles, des acides humiques, précipités.

7. Éliminer les solides en suspension dans les acides humiques, solubilisés dans le minimum de KOH 0,1 N sous azote. Ajouter KCl pour atteindre une concentration en ions K^+ de 0,3 N. Centrifuger à 8000 g minimum, pour éliminer les particules solides (dont l'humine organo-argillique, cf. Bruckert, p. 629 et fig. 3).

8. Reprécipiter les acides humiques comme en 5. Centrifuger. Éliminer le surnageant.

9. Transvaser le précipité d'acides humiques dans un récipient en plastique contenant une solution de HCl 0,1 M, HF 0,3 M. Agiter une nuit à la température de la pièce.

10. Centrifuger et répéter 9 si besoin, pour abaisser la teneur en cendres (< 1 %).

11. Transférer dans un tube de dialyse « Visking ». Dialyser contre eau distillée jusqu'à test négatif avec $AgNO_3$.

12. Lyophiliser l'acide humique.

13. Passer le surnageant obtenu en 2 dans une colonne de résine XAD-8 dont le $k'_{0,5R}$ est de 50 (soit 0,15 ml par gramme d'échantillon initial sec à un flux de 15 volumes par heure). Éliminer l'effluent. Rincer la colonne avec 0,65 fois son volume d'eau distillée.

14. Éluer la colonne de résine avec une fois son volume de NaOH 0,1 M, puis par 2 à 3 fois son volume d'eau distillée.

15. Acidifier immédiatement avec HCl 6 N jusqu'à pH 1. Ajouter HF jusqu'à concentration finale de 0,3 M de HF. L'acide fulvique doit rester soluble.

16. Passer le surnageant provenant de 6 dans une colonne de résine XAD-8 dont le $k'_{0,5R}$ (soit 1 ml par g de poids sec de l'échantillon initial).

17. Répéter les étapes 14 et 15.

18. Combiner les éluats des étapes 15 et 17, les passer sur résine XAD-8 dans une colonne de plastique (le volume de la colonne doit être égal au 1/5 du volume de l'échantillon). Cela correspond à $k'_{0,5R} \sim 2$. Rincer avec 0,65 fois le volume de la colonne.

19. Éluer avec un volume de colonne de NaOH 0,1 N et 2 volumes de colonne d'eau distillée. Passer l'éluat sur une quantité de résine échangeuse de cations (Bio-Rad AG-MP-50) équivalente à 3 fois la concentration en ions Na^+ présente dans l'éluat.

20. Lyophiliser l'acide fulvique saturé (H^+).

III. — TESTS HYDROCHIMIQUES ET ÉLÉMENTS SOLUBLES

A. — pH : pH H_2O et pH KCl

Ces deux déterminations conjointes sont d'un grand intérêt pour la majorité des sols hormis les sols neutres et surtout carbonatés, puisque $\Delta pH = pH H_2O - pH KCl$ révèle l'acidité potentielle ou acidité d'échange. La mesure du pH dans les sols carbonatés n'aurait d'intérêt que si elle respectait la pression partielle in situ pCO_2 , ce qui n'est pas réalisable en laboratoire.

Mise en suspension : Po = 10 g de sol dans un flacon à agitation avec 25 ml de solution. Agitation (avec agitateur culbuteur) 60 minutes à température proche de 20°C.

La mesure nécessite une agitation ménagée (barreau magnétique) et une stabilisation de la lecture sur le pH-mètre.

Le choix, l'entretien et l'étalonnage des électrodes couplées au pH-mètre sont importants. L'électrode de verre dite « électrode combinée » (coaxiale à l'électrode de référence)

est souvent utilisée et doit être maintenue soigneusement en état (saturation KCl, intégrité de l'électrode de verre, lavages soigneux entre chaque mesure).

L'étalonnage tient compte de la température et se fait couramment avec deux étalons pH 4, pH 7.

B. — ALCALINITÉ ET POUVOIR TAMPON

Ces deux paramètres sont interdépendants et permettent de prévoir le comportement des solutions et/ou des sols, soumis à des ajouts de protons H_3O^+ ou d'ions OH^- . On parle d'alcalinité d'une solution (alcalinité > 0 ou alcalinité < 0 = acidité), et du pouvoir tampon d'un sol ou d'une solution.

Les concepts fondamentaux sont exposés dans les chapitres VIII, XVIII et XIX.

1) Alcalinité d'une solution

L'alcalinité est la mesure en équivalents par litre, du déficit, ou de l'excès de protons dans la solution $Alc > 0$ ou $Alc < 0$ = Acidité), par rapport à une solution de sels neutres (bases et acides forts) dont l'alcalinité est nulle. L'alcalinité d'une solution est donc due à la présence d'ions conjugués de bases ou d'acides faibles qui réagissent à des apports de protons H_3O^+ et d'ions OH^- et l'on a alors (Bourrié, 1975) :

$$[Alc] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [A^-] - [H^+] \quad (1)$$

Ainsi l'alcalinité est en fait la mesure, par titration, des fonctions acides faibles, minérales (système carbonate) et organiques (A^-). Si on ajoute des H^+ , on voit que $[Alc]$ diminue jusqu'à s'annuler pour une certaine quantité q_{H^+} (comme d'ailleurs l'acidité, ou $[Alc] < 0$, avec l'apport d'ions OH^-), telle que : $[Alc] - q_{H^+} = 0$.

Mesure : le principe est donc d'ajouter à la solution des ions H^+ (ou OH^-) pour annuler l'alcalinité $[Alc] = q_{H^+}$. La difficulté de cette titration est de préciser le pH du point d'équivalence ($Alc = 0$), qui varie, bien entendu d'une solution à l'autre.

Pour suivre la titration potentiométrique, on emploie soit :

- Un indicateur coloré, dont le virage se fait à un pH auquel, à priori, tous les acides faibles sont neutralisés.
- Le tracé de courbes dérivées dpH/dv qui précisent le, ou les points d'équivalence (cf. méthode exposée pour la titration des ions Al^{3+} échangeables, en solution, p. 639).
- Le procédé graphique de Gran (1952) qui permet, par le calcul de fonctions linéaires simples, de déterminer le point d'équivalence correspondant à l'alcalinité (fig. 5a).

On peut combiner courbes dpH/dv et fonctions de GRAN pour différencier plusieurs « alcalinités » ou « acidités » (fig. 5b).

Le dosage s'effectue, sous courant d'azote, en système fermé, à 25 °C sous agitation (pour les détails de procédure voir pouvoir tampon). La force ionique est fixée généralement avec $NaClO_4$ 0,1 M. On peut mesurer le pH avant et après dégazage de la solution (milieux neutres ou alcalins).

2) Pouvoir tampon (sol et/ou solution)

Le pouvoir tampon d'un sol est défini par $\beta = \Delta v / \Delta pH$ où Δv représente la quantité de base (ou $-\Delta v$ la quantité d'acide) nécessaire pour faire varier le pH de ΔpH . Le pouvoir

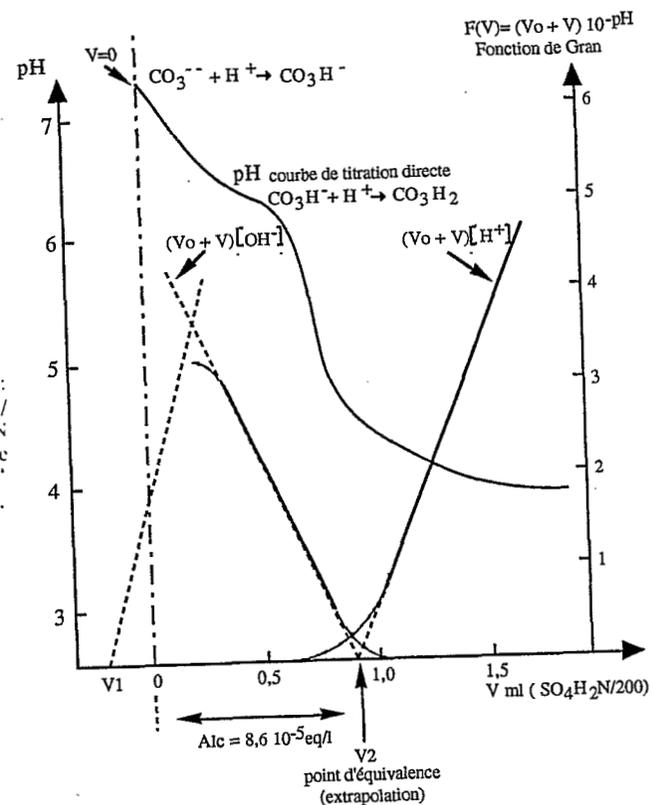
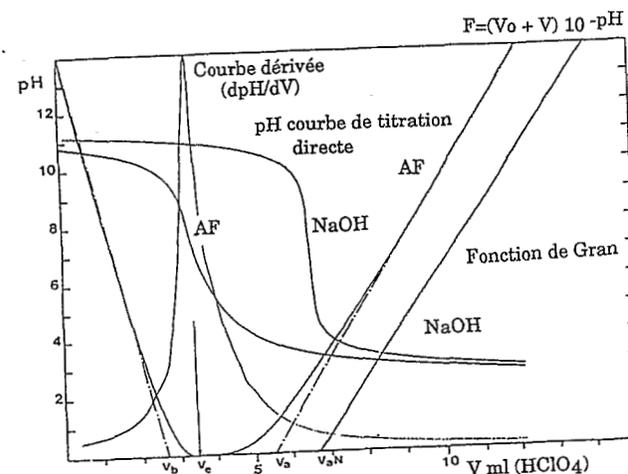


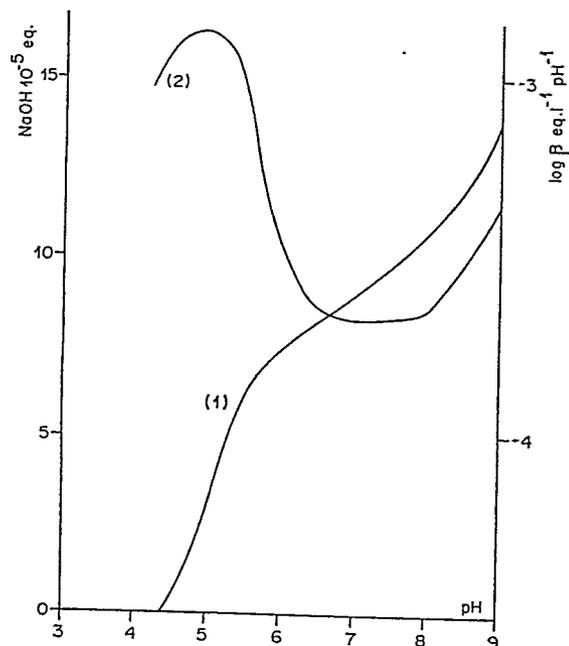
FIG. 5.b. — Titration de l'acidité d'un acide fulvique en solution sodique (AF) (d'après Brunelot et al., 1989).



tampon est d'autant plus élevé que pour un ajout donné Δv , la variation du pH est faible. Une courbe de titration potentiométrique à vitesse lente, $\text{pH} = f(v)$ donne des couples de valeurs, à l'équilibre, pH et v , (NaOH ou HCl). Ces quantités de réactif nécessaires pour atteindre les différents pH peuvent être exprimées sur graphique, β fonction de pH , ou $\log \beta$ fonction de pH .

Mode opératoire :

- Matériel : pH-mètre titrimètre relié à un enregistreur et/ou microordinateur;
- Réactifs : NaOH et HCl 10^{-2} M. 1 à 5 g de sol dans un réacteur, avec 50 ml de KCl N.
- Suivre le pH en ajoutant lentement le réactif sous agitation constante, à température contrôlée et sous azote (on évite donc l'effet CO_2 atmosphérique). *Tracé* (fig. 6).



(1) Courbe de titration potentiométrique en fonction directe du pH
(2) Courbe de $\log \beta$ en fonction du pH

FIG. 6. — Détermination du pouvoir tampon (Rouiller, 1978).

Remarques :

a) De la définition $\beta = \text{pouvoir tampon} = \frac{dv}{dpH}$ on déduit $\beta = \frac{d[A]c}{dpH}$

Notamment, en milieu bicarbonate, on démontre que $\beta = 2,3 [A]c + 2 [H_3O^+]$, formule dans laquelle on peut introduire un terme correctif pour le tampon organique $A^- H^+$.

b) Le titrage peut être effectué avec ou sans lavage KCl préalable, pour saturer la garniture ionique avec les ions K^+ et Cl^- .

c) Des courbes peuvent être tracées avec des électrolytes de différentes concentrations $1N, 10^{-1}N, 10^{-2}N$ (Méthode de détermination du Z.P.C. ou point de charge nulle). La courbe témoin est obtenue sans échantillon, dans le même volume et la même concentration.

C. — ANALYSES DE SOLUTÉS

(J.C. Vedy et S. Bruckert[†], 1979)

Les eaux de gravité et capillaires des sols représentent un milieu très complexe où les éléments minéraux sont soit libres, soit associés à des anions ou à des molécules organiques polycondensés ou polymérisés.

a) Analyse élémentaire.

La détermination du carbone total et de l'azote total s'effectue soit directement en phase liquide (avec ou sans concentration préalable de la solution), soit après lyophilisation. Le dosage en phase liquide, sans concentration préalable est de loin préférable. Certains analyseurs, dont les meilleurs fonctionnent sur le principe de la chromatographie en phase gazeuse, permettent de différencier le carbone inorganique (bicarbonates notamment) du carbone organique volatil, d'une part, et du carbone organique stable, d'autre part. Pour l'azote, la minéralisation directe de la solution évite les pertes lors des concentrations sous vide et à température réduite (Janel, 1977) ou lors de la lyophilisation.

Les éléments métalliques sont dosés par absorption atomique ou ICP, Fe^{++} et Mn^{++} , par colorimétrie, les anions ($Cl, SO_4, PO_4, NO_3...$) par colorimétrie ou chromatographie ionique ou encore potentiométrie, néphélométrie.

b) Fractionnement des solutés : sels et complexes organo-métalliques.

Les éléments métalliques en solution peuvent être soit sous forme ionique, soit sous forme associée (sels et complexes).

Les formes ioniques proviennent de la dissociation de sels (liaisons ioniques). Les sels non dissociés et les complexes mettent en jeu non seulement des liaisons ioniques, mais encore des liaisons par covalence, coordination ou même des forces attractives (forces de Van der Waals par exemple). Sels et complexes ont des stabilités chimiques et biochimiques très variables (Schnitzer, 1969; Stevenson, 1967; Bizri *et al.*, 1984).

• Fractionnement sur résines spécifiques, échangeuses d'ions : parmi de nombreux protocoles, on peut proposer, à titre d'exemple, 2 voies distinctes et complémentaires (fig. 7).

Protocole 1 : test de stabilité des complexes sur résine cationique H^+ .

Protocole 2 : on sépare les cations libres et les complexes instables, par percolations successives sur trois résines échangeuses d'ions : les deux premières, anioniques (fixation des anions simples et des polycondensats polyfonctionnels à caractère anionique, fixation des molécules simples à fonction — OH non phénolique, et des polycondensats à caractère saccharidique), la troisième, cationique. La solution effluente de la résine cationique contient les molécules complexes polycondensées, électriquement neutres ou peu chargées. Par différence entre les métaux fixés sur résine cationique dans les protocoles 1 et 2, on en déduit la teneur en métaux associés à des complexes instables.

Par filtration sur tamis moléculaire (gel Séphadex G25 pour les solutions de sols acides), on fractionne les métaux en deux groupes :

— Groupe 1 : métaux complexés à des molécules organiques d'encombrement apparent suffisamment important pour se comporter en fraction exclue.

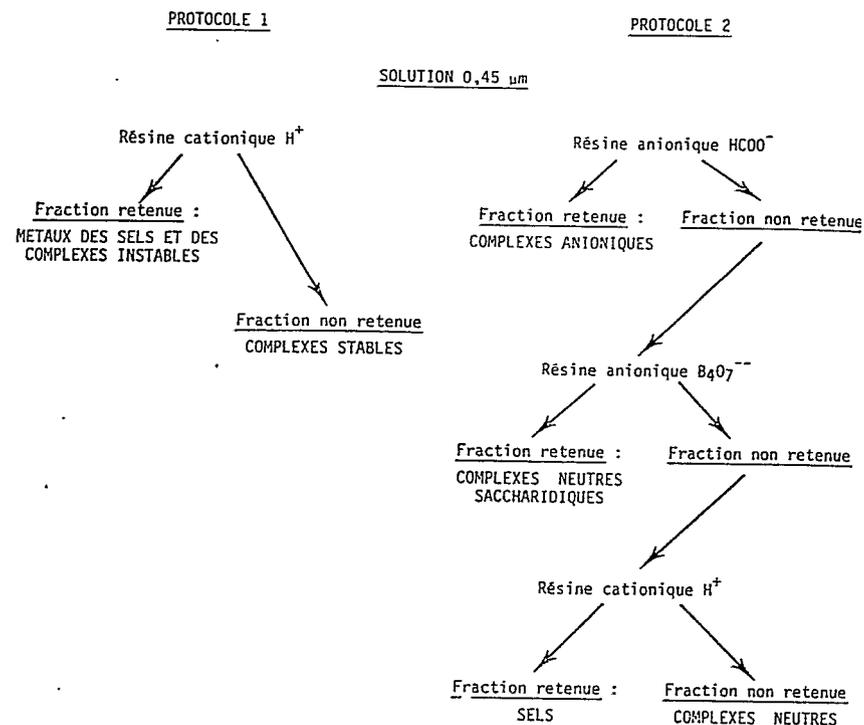


FIG. 7. — Schéma de fractionnement du carbone et des métaux par résines échangeuses d'ions.

— Groupe 2 : métaux complexés à des molécules de faible encombrement apparent et cations libres forment l'ensemble des fractions retenues.

NB. Pour la caractérisation de la matière organique proprement dite, nous renvoyons le lecteur au chapitre VI et au titre II du présent chapitre.

D. — L'AZOTE MINÉRAL $\text{NH}_4^+ \text{NO}_3^- \text{N}_2\text{O}$

L'azote minéral présent dans la solution du sol ou faiblement adsorbé peut être dosé par déplacement (ou simple solvatation) dans différentes solutions aqueuses. Les formes NH_4^+ et NO_3^- sont couramment dosées par distillation ou colorimétrie. Par contre N_2O , indicateur d'un grand intérêt, nécessite un dosage plus délicat, par chromatographie en phase gazeuse.

1) NH_4^+ et NO_3^- dans Cu SO_4 — « Méthode Clément INRA Nancy »

• Prise $P_0 = 50$ g de sol tamisé humide en tubes de centrifugation dans 200 ml (V_0) de CuSO_4 0,02 N.

• Agitation par rotation 10 mn, Centrifugation, filtration (CuSO_4 favorise la précipitation de la matière organique).

— Dosage de NH_4^+ par distillation.

• Distiller 50 ml ($=V_1$) sous vide à 60° , en milieu tamponné à pH 9,2.

• Dosage de NH_4OH dans une solution d'acide borique avec indicateur coloré, par H_2SO_4 N/500.

— Dosage de NO_3^- par l'acide 2-4 phénol disulfonique.

• Sur 100 ml ($=V_2$), ajouter 0,2 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et 0,5 g de Mg CO_3 . Agiter, centrifuger, filtrer.

• Ajouter 2 ml d'acide 2,4 phénol disulfonique sur tout le résidu sec, à froid. Diluer et dissoudre le résidu avec 15 ml d'eau.

• Attendre le refroidissement et verser 25 ml NH_4OH 6 N. Mise en fiole de 50 ml.

Colorimétrie à 420 nm, stable dans le temps.

— Préparation de l'acide 2,4 phénol disulfonique.

Dissoudre 25 g de phénol pur avec 150 ml H_2SO_4 concentré. Rajouter ensuite rapidement 75 ml de H_2SO_4 concentré fumant.

— Préparation de la gamme étalon.

0, 5, 10, 25, 50 mg de N (NO_3) dans 50 ml. Établir une courbe étalon.

— Calculs :

• pour NH_4^+

1 ml H_2SO_4 N/500 correspond à 28 μg N,

X la chute de burette en ml,

V_1 l'aliquote de solution d'extraction V_0 en ml,

Po la prise de sol en g.

$$\text{N}(\text{NH}_4) \text{ en ppm} = 28X \cdot \frac{V_0}{V_1} \cdot \frac{1}{P_0}$$

Avec $V_1 = 50$ ml et $V_0 = 200$ ml

$P_0 = 50$ g

$$\text{N}(\text{NH}_4) \text{ en ppm} = 2,24X$$

• pour NO_3^-

n le nombre de μg lu sur la courbe.

$$\text{N}(\text{NO}_3) \text{ en ppm} = n \cdot X \cdot \frac{V_0}{V_1} \cdot \frac{1}{P_0}$$

Avec $V_1 = 50$ ml et $V_0 = 200$ ml

$P_0 = 50$ g

$$\text{N}(\text{NO}_3) \text{ en ppm} = 0,08 \cdot n$$

2) NH_4^+ et NO_3^- avec CaCl_2 « Méthode Drouineau et Gouny »

• 25 g de terre séchée à l'air avec 500 ml de CaCl_2 N.

• 30 mn agitation par rotation, filtration.

— Dosage de NH_4^+ .

• Distiller 200 ml de solution extraite avec une cuillerée de MgO calcinée.

- Doser NH_4OH en présence d'indicateur coloré au fur et à mesure, par H_2SO_4 N/10.
- 1 ml H_2SO_4 N/10 correspond à 1,4 mg de N.
- Dosage de NO_3^- .
- Ajouter une pincée d'alliage de Dewarda sur le même échantillon (environ 2 g). Réduction, de NO_3^- en NH_4^+ . Puis distillation dans les mêmes conditions que la première.

3) NH_4^+ et NO_3^- dans KCl N

- 50 g de sol humide avec 500 ml KCl N. Rapport 1/10.
- 60 mn agitation par rotation, centrifugation, filtration.
- Dosage de NH_4^+ et NO_3^- par distillation (voir 2).
- Dosage de NH_4^+ et NO_3^- par colorimétrie automatique (mise au point par Clément, 1980).
- Pour NH_4^+ réaction de l'ion NH_4^+ en présence d'hypochlorite de Na, (milieu alcalin) avec le phénate de sodium. Formation d'un composé diazobléu. Colorimétrie à 625 nm.
- Ions gênants Ca^{++} et Fe^{++} . Élimination en faible quantité par complexation au tartrate double de K^+ et Na^+ . Nécessité d'une préparation fraîche d'hypochlorite de Na. Le salicylate de soude peut remplacer le phénate, la réaction peut être catalysée par le nitroprussiate de Na.
- Colorimétrie de NO_3^-
- Réduction partielle des nitrates en nitrites par une action de durée limitée du système sulfate d'hydrazine-sulfate de cuivre. En milieu basique NaOH, par action de la sulfanilamide et du dichlorure de N naphtyléthylène-diamine formation d'un composé azoïque rose colorimétré à 520 nm.
- Gamme étalon faite avec NH_4^+ et NO_3^- .

Remarques :

- Les rapports sol/solution peuvent être augmentés jusqu'à 4/10 et la concentration du KCl peut être abaissée de M à 10^{-2} M.
- La chromatographie ionique, avec des électrolytes dilués (10^{-2} M) donne de très bons résultats pour le dosage des ions NO_3^- , NH_4^+ avec des colonnes et des éluants appropriés.

IV. — COMPLEXE D'ÉCHANGE

Le choix des procédures analytiques proposées fait référence aux concepts fondamentaux de charges de surface, permanentes et variables (cf. chapitre XVIII), bases indispensables à la compréhension des phénomènes d'échanges ioniques entre sol et solution. La détermination des deux caractéristiques du complexe d'échange, S, somme des cations dits « basiques », et T, capacité totale d'échange, ou C.E.C., peut se faire, pour les sols proches de la neutralité en solution tamponnée au voisinage du pH 7. Par contre, cette procédure est inadaptée totalement, et déconseillée pour les milieux à tendance acide, que l'acidité soit d'origine minérale ou organique.

A. — MÉTHODES FONDÉES SUR LE CONCEPT DE CAPACITÉ D'ÉCHANGE EFFECTIVE CEC_{ef}

Par définition, la *CEC effective* correspond à la somme des cations compensateurs du déficit de charges du complexe absorbant du sol en place, c'est-à-dire dans des conditions de pH et de concentration de la solution d'échange (électrolyte indifférent, non créateur de charges) proches du contexte naturel. Sous ces conditions :

$$\text{CEC}_{\text{ef}} = \sum \text{M}^{x+} = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + \text{Mn}^{++} + \text{Fe}^{++} + \text{Al}^{3+} + \text{H}^+ \quad \text{ou}$$

$\text{CEC}_{\text{ef}} =$ somme des bases échangeables (S) + acidité d'échange (Ae) (chaque cation, y compris Al^{3+} et H^+ , étant déterminé directement et non pas par différence).

1) Échange au chlorure d'ammonium NH_4Cl 0,5 N

— Procédure :

- Prise de sol sec à l'air (ou sol frais) Po de l'ordre de 4 g dans 80 ml de réactif, en pots de 150 ml.
- Agiter une heure par retournement. Centrifuger 10 mn (4000 tours/min).
- Filtrer et récupérer la solution d'échange S_1 .

— Dosages :

- Tous les cations, y compris Al^{3+} , sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique, dans la même solution traitée avec 0,2 % La_2O_3 (voir gamme étalon in fine).
- Titration potentiométrique de l'acidité d'échange (Rouiller J. *et al.*, 1980).

Le principe est donc de doser successivement les ions de l'acidité H^+ et Al^{3+} (et éventuellement Fe^{++}) en fonction de leur pKa. La figure 8a permet de confronter, courbe directe $v = f(\text{pH})$, et courbe dérivée dpH/dv : le titrage, en meq/100 g, de l'acidité d'échange se fait sur la courbe dérivée, où on détecte respectivement, un pic à pH voisin de 4,4 (H^+), un second pic situé entre pH 6,7 et 7,5 (Al^{3+} ou plutôt $\text{Al}^{\#3+}$) et, éventuellement un dernier pic vers pH 8,4 (Fe^{++}) (fig. 8b).

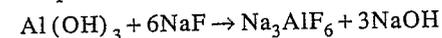
Cette titration potentiométrique de Al^{3+} confrontée avec le dosage par absorption atomique fait apparaître, d'une part le problème de la valence des ions alumineux variable autour de 3, et d'autre part la sous estimation (de l'ordre de 5 à 10 %) du dosage de ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) au pic voisin de 7, comme le montre Espiau *et al.* (1980) dans une solution synthétique (fig. 8c).

D'une manière pratique, le titrage se fait donc au dernier pic dpH/dv entre pH 7 et 8. Titration Acide-Base avec indicateur coloré (Yuan, 1959).

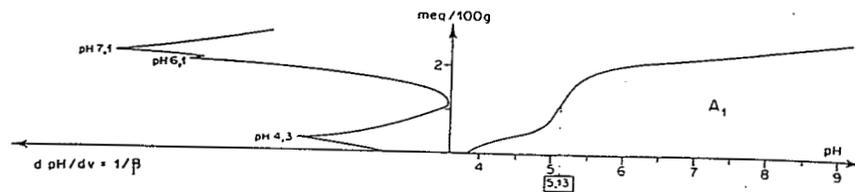
- Prendre une aliquote de 50 ml. Faire bouillir 5 mn. Amener à pH 7 avec NaOH 10^{-2} M en présence de bleu de bromothymol. On obtient x ml de NaOH pour titrer l'acidité ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$).

- Ajouter 5 ml de solution NaF à 4 % préalablement neutralisé par HCl. Faire bouillir 5 mn. Amener à pH 7 avec HCl 10^{-2} M en présence de réactif coloré.

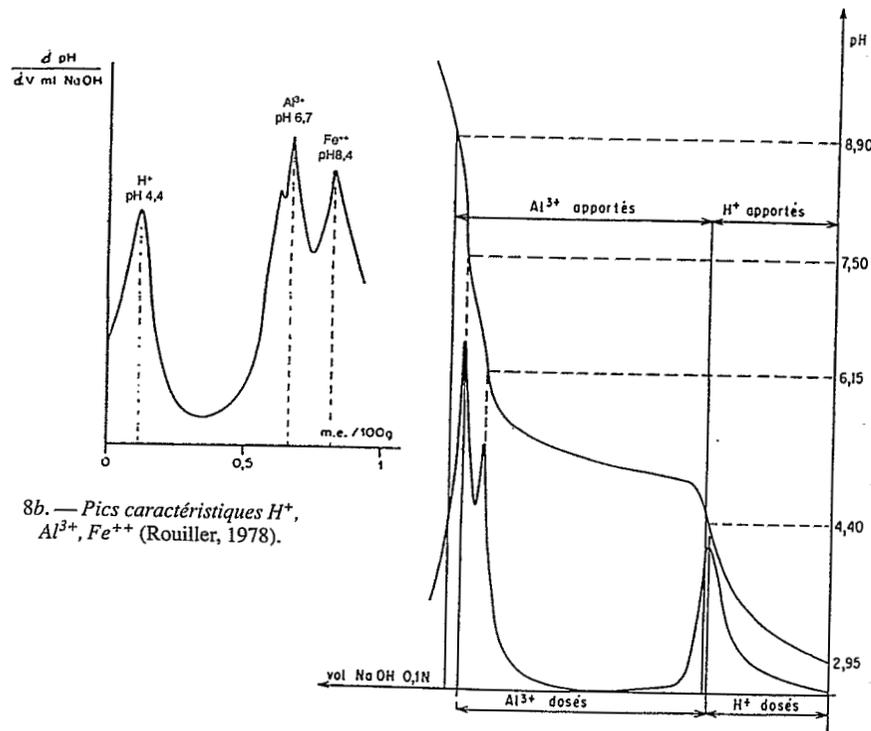
Avec NaF, Al^{3+} est complexé et des OH^- sont libérés.



- L'alcalinité libérée, y ml de OH^- correspond à la valeur de Al^{3+} , et x-y à H^+ .



8a. — Courbe de titration direct et courbe dérivée (Rouiller et al., 1980).



8b. — Pics caractéristiques H^+ , Al^{3+} , Fe^{2+} (Rouiller, 1978).

8c. — Titration d'une solution synthétique (d'après Espiau et al., 1980).

FIG. 8. — Titration des ions de l'acidité en solution.

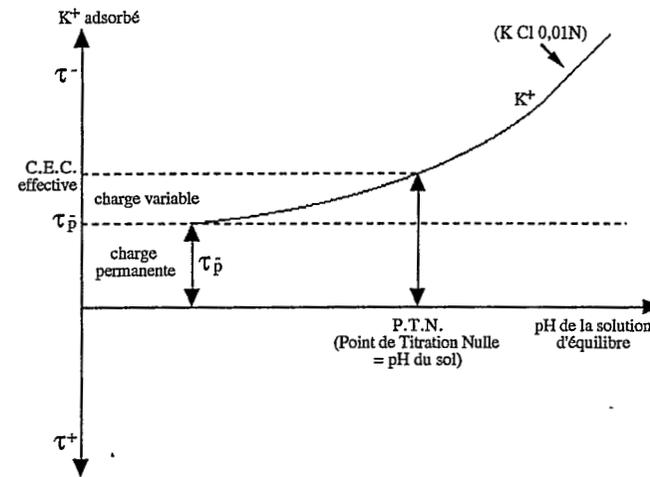


FIG. 9. — Détermination de la CEC effective. Charges permanentes et variables (d'après Espiau chap. XVIII).

2) Échange au chlorure de cobaltihexamine 0,05 M

— Même procédure qu'avec NH_4Cl 0,5 N.

La prise P_0 de sol doit tenir compte de l'ordre de grandeur présumé de la CEC, soit 2 à 20 g pour 100 ml de solution d'échange 0,05 N, pour une CEC de 10 à 100 meq/100 g.

— Dosage : soit dosage de tous les cations échangés et de l'acidité d'échange et $CEC_{ef} = \sum M^{X+}$, soit dosage global de la CEC_{ef} par différence entre le cobalt de la solution initial, 0,05 N (982 mg/l) et le cobalt restant en solution après échange.

La colorimétrie peut aussi être effectuée à 472 nm.

3) CEC_{ef} = mesure de l'adsorption ionique à l'équilibre dans KCl 0,01 N (voir protocole chapitre XVIII titre IV 3)

Ce protocole rigoureux qui permet la détermination de S et de la CEC_{ef} (ou T au pH du sol) peut être résumé comme suit.

— Saturation avec KCl M (par agitation) $P_0 = 4$ g dans 80 ml.

• Centrifuger après plusieurs agitations : on a un culot P_1 et un surnageant S_1 .

• Dans S_1 on dose les cations échangeables S (sauf K^+) et l'acidité ($Al^{3+} + H^+$) (cf. méthode de dosage et titration NH_4Cl).

• Le culot P_1 , lavé, est mis à l'équilibre dans KCl 0,01 N.

• Déplacement, par NH_4NO_3 N, des ions K^+ et Cl^- adsorbés qui permettent de déterminer la CEC_{ef} .

Ce protocole peut être complété par la mesure des charges variables (potentiométrie, ou mesure des ions adsorbés à différents pH), (fig. 9).

B. — MÉTHODES D'ÉCHANGE DANS UNE SOLUTION TAMPONNÉE A pH VOISIN DE 7

L'effet tampon et la concentration trop élevée en électrolyte conduisent à une surestimation de la CEC de tous les sols à pH inférieur à 7. De plus l'acidité d'échange est titrée par différence $Ae = T - S$.

Son emploi, pourtant très courant, doit se limiter aux sols proches de la neutralité.

1) Méthode « Metson » : échange par percolation à l'acétate d'ammonium N, pH 7

Protocole :

— Échange à l'acétate d'ammonium N à pH 7.

- Verser 10 g de sol tamisé à 2 mm dans un tube à percoler.
- Ajouter environ 50 ml de réactif. Laisser macérer une nuit.
- Effectuer une percolation lente, goutte à goutte, environ 3 heures. Rajouter du réactif jusqu'à 250 ml.

Ce percolat contient « les bases échangeables » :

$S = Ca^{++} + Mg^{++} + Mn^{++} + K^+ + Na^+$ en me/100 g qu'on dosera par méthodes spectrométriques, comme l'absorption atomique : traiter les essais, comme la gamme étalon, avec un tampon ionique, oxyde de lanthane 0,2 %, en milieu HCl environ 0,5 N (voir B § 4).

Remarque : la prise d'essai peut être abaissée à 4 g et le volume percolé ramené à 100 ml si les précautions d'homogénéité sont respectées.

— Lavage à l'alcool éthylique 95° de l'excès de réactif.

- Laver le sol et les parois du tube à l'alcool.
- Répéter 4 à 5 fois le lavage avec une vingtaine de ml.
- Vérifier l'absence d'acétate NH_4 avec le réactif de Nessler.
- Échange de NH_4^+ avec NaCl et dosage de T meq/100 g.
- Percoler au goutte à goutte avec une solution NaCl 0,1 N.
- Rajouter le réactif jusqu'à 250 ml.
- Distiller une aliquote de 25 ml. Méthode Kjeldahl. Déplacement de NH_3 en milieu soude, par la vapeur dans un dispositif « Parnas et Wagner ».
- Doser avec H_2SO_4 N/10, en présence d'indicateur coloré; chute de burette de v ml.

— Calcul :

$$1 \text{ ml } H_2SO_4 N/10 \rightarrow 0,1 \text{ me}$$

$$T \text{ en me/100 g} = v \cdot 0,1 \cdot 250 \cdot 100 / (25 \cdot 10) = 10 \cdot v$$

2) Capacité totale d'échange au $CaCl_2$, tamponné pH 7

Méthode utilisée surtout pour les sols humifères.

- Préparer la solution $CaCl_2$ N avec la triéthanolamine (30 ml/l) et HNO_3 jusqu'à pH 7.
- Verser 5 g de sol d'horizons organiques ou 10 g de sol d'horizons minéraux dans des tubes à percoler. Ajouter 5 g de sable calciné lavé à l'acide et à l'eau, pour les sols très humifères ou peu perméables.
- Percoler avec 250 ml de solution (cf. 1).
- Laver à l'eau déminéralisée jusqu'à l'absence de $CaCl_2$. Tester avec $AgNO_3$.
- Percoler à nouveau avec NaCl N jusqu'à 250 ml.
- Titrer le calcium dans la solution percolée :

— Dosage par complexométrie au complexon III N/50 sur 50 ml de percolat + 6 gouttes de solution de noir d'eriochrome et 2 ml de solution tampon ($NH_4Cl + NH_4OH$ à pH 10,1).

— Le dosage est préférable par spectrométrie d'absorption atomique.

3) Méthode « Mehlich » : capacité d'échange au $BaCl_2$ tamponné à pH 8,1

Le protocole par percolation, utilisable pour les sols calcaires, n'est pas détaillé ici. Le dosage se fait par absorption atomique.

4) Exemple de Gamme étalon pour dosage par Absorption atomique des cations échangeables dans NH_4Cl 0,5 N

Solution mère (en mg/l) :

$Na^+ 200, K^+ 200, Mg^{++} 100, Ca^{++} 500, Mn^{++} 200, Fe^{++} 50, Al^{+++} 500.$

Tableau II. — PRÉPARATION POUR 1 000 ml

n^-	Solution mère	La_2O_3 1 %	HCl 37 %	NH_4Cl N
N0	0 ml	100 ml	20 ml	250 ml
N1	5 ml	100 ml	20 ml	250 ml
N2	25 ml	100 ml	20 ml	250 ml
N3	100 ml	100 ml	20 ml	250 ml

Tableau III. — CONCENTRATIONS EN mg/l Solution étalon

n^-	Na^+	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Mn^{++}	Fe^{++}	Al^{+++}
N0	0	0	0	0	0	0	0
N1	1	1	0,5	2,5	1	0,25	2,5
N2	5	5	2,5	12,5	5	1,25	12,5
N3	20	20	10	50	20	5,0	50

Tableau IV. — CONCENTRATIONS EN m.e./100 g Sol^a

n^-	Na^+	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Mn^{++}	Fe^{++}	Al^{+++}
N0	0	0	0	0	0	0	0
N1	0,174	0,103	0,165	0,5	0,145	0,036	1,1
N2	0,87	0,51	0,82	2,5	0,73	0,179	5,55
N3	3,48	2,05	3,29	10,0	2,91	0,71	22,2

a. Le tableau IV donne les concentrations en m.e. d'ion échangeable dans 100 g de sol, si on a opéré avec 4 g de sol dans 80 ml NH_4Cl 0,5 N, et si, pour le dosage, on a mélangé, volume à volume, la prise d'essai avec une solution chlorhydrique d'oxyde de lanthane à 0,2 %.

V. — EXTRACTIONS SÉLECTIVES ET ÉLÉMENTS TOTAUX

Par des extractions sélectives, couramment pratiquées, on estime l'assimilabilité d'éléments nutritifs (phosphore, bases, manganèse, etc.) ou bien l'état, cristallin ou amorphe, d'éléments dits « libres », traceurs de l'évolution des sols (Fer, Aluminium).

A. — PHOSPHORE ASSIMILABLE ET RÉSERVES MOBILISABLES

(Bases, Fer, Manganèse, Phosphore)

1) Méthodes d'estimation du phosphore assimilable (Fardeau J.L. et Rouiller J.)

a) Phosphore isotopiquement échangeable : test cinétique (cf. chap. XXIV).

• Agiter durant une nuit, dans un flacon plastique de 250 ml, un mélange sol/solution contenant 10 g de sol et 88 ml d'eau distillée.

• Puis injecter dans le mélange, agité à raison de 200 tours par minute, environ, par un barreau magnétique recouvert de Teflon, 1 ml d'une solution contenant de 50 KBq.ml⁻¹ à 300 KBq.ml⁻¹ sous forme d'ions ³²PO₄ sans entraîneur. Mesure de la quantité R de la radioactivité injectée dans le système.

• Après 55 secondes d'agitation prélever environ 8 ml du mélange à l'aide d'une seringue médicale plastique de 10 ml.

• Filtrer immédiatement, sous pression manuelle, sur filtre à pores de 0,2 μ, pour déterminer la quantité r₁ de radioactivité restant en solution après une minute de contact entre R et le mélange sol-solution.

• Recommencer cette opération à 4, 10, 40 et 100 minutes pour obtenir les valeurs de r₁, r₄, r₁₀, r₄₀ et r₁₀₀.

• Filtrer alors, toujours sur filtre à pores de 0,2 μ, environ 10 ml de solution pour déterminer par dosage colorimétrique la concentration, c, des ions phosphate de la solution.

• Établir la droite la plus probable :

$$\text{Log}(r_{\text{min}}/R) = \text{Log}(r_1/R) - n \text{Log } t$$

pour connaître les paramètres r₁/R et n.

La quantité E₁ d'ions phosphates immédiatement assimilables a pour valeur :

$$E_1 = (R/r_1) \cdot 10 \cdot c$$

E₁ étant exprimé en mgP.kg⁻¹ sol et c en mgP.l⁻¹.

La quantité E_t d'ions disponibles en un temps t a pour valeur : E_t = E₁ · tⁿ.

N.B. : Il est possible de faire des prélèvements à n'importe quel instant (noter t_i).

b) Protocoles d'extraction du phosphore assimilable.

Pour toutes les méthodes présentées ci-dessous l'extraction et le dosage du phosphore de l'extrait font l'objet d'une description très détaillée, dans la norme AFNOR-X 31116.

N.B. : La méthode Chang et Jackson (1957), non détaillée ici, ajoute au schéma Duchaufour et Bonneau, l'emploi avant NaOH, de NH₄F 0,5 M, qui provoque la désorption du phosphore des sites alumineux.

Dans tous les cas, la séparation entre le sol et l'extractant doit être aussi rapide que possible, — les extractions possédant une certaine cinétique —, et, d'autre part, très complète, — il ne doit pas y avoir d'argile dans la solution à doser. Ce résultat est obtenu

Tableau V. — PROTOCOLES D'EXTRACTION

Méthode	Nature de l'extractif	Rapport sol/eau	Temps d'agitation
Dyer-Demolon	Acide citrique 2 %	1/5	4 h
			16 h de repos
Joret-Hébert	Oxalate NH ₄ 0,2 M	1/25	4 h
			2 h
Olsen	NaHCO ₃ 0,5 M à pH	1/20	30 mn
Duchaufour-Bonneau	H ₂ SO ₄ N/250	1/50	30 mn
	H ₂ SO ₄ N/250	1/50	30 mn
	Na OH N/10	1/50	30 mn
	Na OH N/10	1/50	30 mn

soit par centrifugation (Duchaufour-Bonneau), soit par filtration sur papier filtre ou filtre à pores calibrés à 0,2 μ.

Protocoles de dosage.

Ils ont été décrits en détail par Duval (1962) et on ne peut que conseiller à l'utilisateur de se reporter à cette publication. Le phosphore contenu dans tous les extraits sauf « Joret-Hébert » peut être dosé par une méthode unique à la condition impérative que les solutions aient été acidifiées préalablement. Il s'agit de la méthode décrite par John (1970) contenant du tartrate d'antimoine et de potassium. Le phosphore contenu dans les extraits Joret-Hébert doit impérativement être dosé par la technique décrite par Duval et nécessitant une réduction à chaud du complexe phospho-molybdique.

c) Protocole détaillé de la méthode Duchaufour et Bonneau.

Nous proposons cette méthode, très adaptée à la grande majorité des sols, sols forestiers tempérés notamment.

Extraction à l'acide sulfurique N/250 (Phosphore lié au Calcium).

• Verser 1 g de sol broyé, homogénéisé dans un tube de centrifugeuse avec 50 ml d'acide tamponné avec (NH₄)₂SO₄ 0,05 N. Agiter 30 mn. Centrifuger. Filtrer.

• Procéder à une seconde extraction avec 50 ml d'acide. Agiter 30 mn. Centrifuger. Joindre le deuxième filtrat au premier. *Liqueur A*.

Extraction à la soude N/10 (Phosphore lié à l'aluminium, et au fer, et humophosphates).

• Ajouter 50 ml de soude N/10 sur le culot. Agiter 30 mn. Centrifuger. Filtrer.

• Procéder à une seconde extraction avec 50 ml de soude N/10. Agiter 30 mn. Centrifuger. Joindre le deuxième filtrat au premier. *Liqueur B*.

Dosage colorimétrique.

• Verser 10 ml de la liqueur B dans un tube de centrifugeuse. Ajouter 2 ml H₂SO₄ N pour précipiter les acides humiques. Centrifuger. Récupérer le *surnageant S*.

• Ajouter 10 ml de liqueur A à S, avec 2 ml de *solution molybdique* et 3 gouttes de SnCl₂. Compléter en fiole de 50 ml.

• Colorimétrer à 660 nm au bout de 8 mn. La coloration jaune des acides fulviques ne gêne pas dans ces conditions.

Faire une gamme étalon préparée de la même façon.

Autre mode de dosage : chromatographie ionique (en solution diluée).

Préparation de la solution molybdique.

Dissoudre 2,5 mg de molybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ dans 20 ml, environ, d'eau déminéralisée. Mélanger 28 ml d'acide sulfurique concentré avec environ 50 ml d'eau environ. Après refroidissement, ajouter la solution molybdique à l'acide sulfurique et ajuster à 100 ml.

Préparation de la solution de chlorure stanneux.

Dissoudre 2,5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml HCl dilué à 10 % en volume. Filtrer si nécessaire. Préparer au moment de l'emploi.

2) Méthodes d'estimation des réserves mobilisables

a) « Réserves mobilisables » Ca, Mg, K.

Principe. Ca^{++} et Mg^{++} peuvent être bloqués par K^+ et NH_4^+ . Le tétraphénylborate de sodium (NaTPB) constitue un agent d'extraction puissant du K^+ . On lui adjoint l'EDTA disodique à forte concentration qui extrait alors les ions Ca^{++} et Mg^{++} , tout en stabilisant le KTPB.

Le précipité de KTPB est ensuite dissout par ébullition dans une solution de NH_4Cl qui empêche la réadsorption de K^+ . HgCl_2 ajouté, prévient la dissociation des ions TPB.

— Réactifs.

• Solution d'extraction (amenée à pH 5,8 avec NaOH).

NaTPB	0,05 M
EDTANa ₂	0,1 M
NaCl	0,75 M

• Solution de dissolution de KTPB : NH_4Cl à 5,3 g/l avec HgCl_2 6 g/l.

— Procédure.

• Peser 3 g de sol. Ajouter 20 ml de solution d'extraction, laisser en contact pendant 48 h.

• Récupérer dans un erlenmeyer de 250 ml. Ajouter 100 ml de solution de dissolution. Faire bouillir 20 mn.

• Refroidir, filtrer, mettre en fiole de 200 ml avec NH_4Cl 0,01 N comme solution de lavage.

• Doser Ca, Mg, K par absorption atomique (ou émission plasma ICP).

Remarque : la réserve totale en bases s'obtient à partir d'une analyse chimique élémentaire (cf. Éléments totaux III-4).

b) Calcaire « actif ».

Par définition, il s'agit des particules de carbonate suffisamment fines pour réagir avec l'oxalate et donner un précipité d'oxalate de Ca.

Solution d'extraction : oxalate d'ammonium approximativement N/5 soit 14,2 g.l⁻¹.

— Pour sols peu humifères « Méthode Drouineau ».

• Peser 10 g de sol, ajouter 250 ml de solution oxalate. Agiter 2 h à l'agitateur mécanique. Centrifuger, filtrer.

• Prélever 10 ml de solution. Ajouter 10 ml de H_2SO_4 0,1 N. Chauffer sans dépasser 60/70°C.

• Titrer par KMnO_4 0,1 N jusqu'à coloration rose persistante (on dose les ions oxalate qui n'ont pas réagi avec le calcium).

— Calcul : soit n le nombre de ml de KMnO_4 versés dans la solution d'extraction du sol. N pour 10 ml de la solution témoin d'oxalate d'ammonium sans sol.

1 me d'oxalate correspond à 1 me de CaCO_3 , soit 50 mg

CaCO_3 en % = 1,25 (N-n).

— Pour sols très humifères « méthode modifiée Gehu-Franck »

Il convient d'éclaircir la solution d'extraction, colorée par la matière organique, qu'on adsorbe sur un précipité gélatineux d'alumine.

• Verser 10 ml de la solution extraite dans un tube à centrifuger de 25 ml. Ajouter 2 ml d'une solution saturée de NH_4Cl avec 1 ml d'une solution à 50 % de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et avec 2 ml NH_4OH pure. Mélanger.

• Centrifuger et laver le culot. Réunir les liquides.

• Titrer après avoir acidifié avec 25 ml H_2SO_4 0,2 N.

• Autre méthode d'estimation du calcaire actif : Dosage du CO_2Ca de la fraction < 50 μm (séparée par tamisage).

Remarque : on peut aussi doser l'oxalate d'ammonium par un appareil doseur de carbone élémentaire. La différence avant et après l'échange correspond à l'oxalate de Ca précipité.

c) Fer et Manganèse sous formes « facilement réductibles ». (Déterminations complémentaires de l'analyse du complexe d'échange).

• Au réactif d'échange (KCl N, ou NH_4Cl N) on ajoute 0,2 % de chlorhydrate d'hydroxylamine (NH_2OH , HCl).

• Agiter une nuit (16 h).

• Doser les éléments par absorption atomique.

d) Phosphore « semi total » : attaque par HCl 25 % à ébullition 1 heure (1 g de sol broyé). Opération qui peut être précédée d'une attaque par déferrification (voir paragraphe suivant). On obtient ainsi la réserve minérale de Phosphore dit « occlus ».

B. — FER, ALUMINIUM, SILICE LIBRES

Dans la terre fine du sol, les formes dites « libres », c'est-à-dire non intégrées au réseau cristallin des silicates, constituent un ensemble très complexe du point de vue physicochimique (état amorphe et/ou cristallin) et concerne à la fois des combinaisons minérales et des associations organominérales (Jeanroy, 1983).

Deux modes d'extraction sélective sont proposés pour différencier l'état amorphe (voire microcristallin) et l'état cristallin, états dont la frontière reste néanmoins difficile à préciser, si ce n'est par la taille (de l'ordre de 100 Å pour le fer) et, plus encore, par la réactivité de surface des particules ou cristallites. Le rapport amorphe/cristallin, du fer notamment, est un diagnostic utile du mode et degré d'évolution du sol, qui peut être complété, notamment dans les pédogenèses du mode « biochimique » (Duchaufour, 1983), par des extractions sélectives des formes organominérales, dont le protocole est précisé au chapitre IX (tétraborate de sodium, pyrophosphate de sodium). Au chapitre II (titre IV), l'identification analytique des aluminosilicates hydratés, type allophanes, est précisée.

1) Formes amorphes (et cryptocristallines)

— Réactif de Tamm. Tampon oxalate pH 3.

Le réactif est 0,2 M en oxalate = acide oxalique (10,92 g de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + oxalate d'ammonium (16,11 g de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) par litre.

• Agiter 1 g de sol broyé modérément avec 40 ml de réactif pendant 4 h, à froid (20°C), à l'obscurité.

• Centrifuger, filtrer.

• *Doser par absorption atomique.* Dosage direct pour Si. Pour Fe et Al diluer au préalable dans une solution NaCl 0,66 M (39 g.l⁻¹) : 20 ml dans une fiole de 50 ml.

— *Calcul* : x la concentration de Fe ou Al mg.l⁻¹.

$$\% \text{ Fe ou Al} = \frac{x}{1000} \times 50 \times \frac{40}{20} = 0,1 \cdot x.$$

Remarques : pour le dosage de Fe ou Al dans des extraits oxalate, citrate-bicarbonate, pyrophosphate... sels de sodium, on préconise le fond matriciel NaCl comme celui de la gamme d'étalonnage NaCl 0,4 N + HCl 0,5N.

2) Formes « libres » cristallisées

Réactif de Mehra-Jackson. Citrate, bicarbonate, dithionite de sodium.

Solution d'extraction : trisodium citrate (78,42 g de Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O) + sodium bicarbonate (9,34 g NaHCO₃ par litre).

• Agiter 1 g de sol broyé modérément avec 50 ml de solution d'extraction dans un tube centrifugeuse contenant un barreau magnétique.

• Porter à 80°C dans un agitateur bain-marie.

• Ajouter 1 g de dithionite de sodium (1 dose) après un quart d'heure. Laisser au bain-marie 1/2 heure.

• Centrifuger, filtrer, laver le culot avec 25 ml de solution d'extraction. Regrouper en fiole de 200 ml.

• Doser directement par absorption atomique.

— *Calcul* : y la concentration : de Fe ou Al en mg.l⁻¹

$$\% \text{ Fe ou Al} = y \cdot 200/1000 = 0,2 \cdot y.$$

Remarque : les éléments Si, Mg, Mn, K sont dosés accessoirement.

C. — ÉLÉMENTS TOTAUX

1) CaCO₃ total (pour les sol à pH > 6,5)

a) Méthode volumétrique « Calcimètre Bernard ».

• Peser un poids Po de terre broyée de 1 à 10 g.

• Placer l'échantillon dans un flacon à doigt. Humidifier légèrement.

• Introduire dans le doigt 5 ml de HCl dilué au 1/2, soit 5 à 6 N, à l'aide d'une pipette.

• Fermer le flacon à l'aide d'un bouchon de caoutchouc portant le tube de dégagement et un petit tube fermé par une pince.

• Régler l'appareil à 0 à l'aide de l'ampoule à eau, en maintenant la pince ouverte. Ensuite, fermer la pince.

• Verser progressivement HCl en inclinant le flacon. Maintenir la pression égale à la pression atmosphérique en abaissant l'ampoule. Soit V le volume dégagé, lu.

• Étalonner l'appareil pour chaque série de mesure avec 0,3 g de CaCO₃ pur et sec, par le même procédé. Soit v le volume obtenu.

— *Calcul* : % CaCO₃ = 30.V/v.Po.

Remarques :

V et v doivent être du même ordre de grandeur.

Le dégagement du CO₂ peut être long et dépasser 1 h pour les calcaires dolomitiques.

b) *Méthode conductimétrique ou chromatographique (microanalyseur).*

— *Technique conductimétrique (cf. dosage du carbone).*

• Attaquer 0,5 g de sol broyé par HCl dilué au 1/3 dans un erlen bouché, sous courant d'oxygène.

• Ne pas dépasser 60 mg de C, soit 500 mg de CaCO₃ dans la prise d'essai pour le modèle courant d'analyseur adapté aux sols (type carmograph 8).

Remarque : si l'échantillon ne renferme pas de C organique, une pyrolyse à 1000°C peut remplacer l'attaque acide.

2) Phosphore total

Par digestion acide HClO₄, HF.

• Prendre 1 g de roche finement broyée dans un récipient téflon. Ajouter 5 ml HClO₄ 70 % + 20 ml HF 40 %.

• Amener à sec sur plaque chauffante (70 à 100°C).

• Reprendre par HClO₄ environ 1 à 2 N et compléter en fiole de 250 ml. Solution A, éclaircie après 1 jour.

• Prélever 20 ml de la solution A. Ajouter 10 ml de la solution *molybdovanadique*. Mettre en fiole de 50 ml.

• Colorimétrer à 430 nm. Colorimétrie au jaune, stable 48 h.

— *Solution molybdovanadique.*

• Dissoudre 1,25 g de métavanadate d'ammonium NH₄VO₃ dans 400 ml de HNO₃ à 50 % en volume. Ajuster à 500 ml.

• Dissoudre 50 g de molybdate d'ammonium (NH₄)₂Mo₂O₇ dans 400 ml d'eau. Chauffer pour dissoudre. Bien agiter. Amener à 500 ml.

• Préparer la solution molybdovanadique au moment de l'emploi en mélangeant volume à volume les 2 solutions, en versant la solution de molybdate dans celle de métavanadate.

— *Gamme étalon.*

• Préparer une gamme d'étalons à partir d'une solution de KH₂PO₄ contenant 15 mg.l⁻¹ de P₂O₅.

• Prélever 0, 1, 5, 10, 20 ml de solution mère avec 5 ml HClO₄ 70 % et 10 ml de solution molybdovanadique. Compléter à 50 ml. Colorimétrer comme pour les essais.

Remarques :

a) Pour les échantillons organiques, attaquer 1 g broyé avec 10 ml HClO₄ concentré en fiole de Fourneau avec un couvercle « doigt de gant ». Après une nuit de contact à froid, chauffer à ébullition jusqu'à décoloration. Refroidir. Diluer à l'eau. Filtrer. Mettre en fiole de 100 ml. Colorimétrer comme précédemment ou doser par ICP. Le soufre peut aussi être dosé dans cette solution d'attaque. (ICP = inductively coupled plasma quantometer).

b) La méthode par fusion alcaline Na₂CO₃ donne aussi le P total. Il faut dissoudre 1 g d'échantillon avec 4 à 5 g de fondant; la teneur en P est faible par rapport au sel dissous nécessaire à la fusion.

3) Fer ferreux total

• Verser 2 g de sol frais finement pulvérisés et frais dans 1 tube de centrifugeuse contenant 1 barreau magnétique avec 30 ml HCl pur au 1/2 soit 5 à 6 N.

• Mettre au bain-marie à 80°C pendant 2 h à l'abri de l'air.

- Centrifuger, filtrer, laver le culot avec 20 ml HCl N et mettre les filtrats en fiole de 200 ml.
- Faire le dosage colorimétrique à l'orthophénanthroline.
- Prélever 10 ml de solution. Ajouter 20 ml d'eau distillée bouillie et refroidie. Ajouter 1 ml de chlorhydrate d'orthophénanthroline 1,5 % en solution aqueuse. Compléter à 50 ml.
- Colorimétrer à 490 nm au bout de 15 mn. Gamme de concentration de 0,1 à 6 mg.l⁻¹.

Remarques :

- Opérer le plus rapidement possible pour éviter l'oxydation à l'air.
- Veiller aux ions gênants Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, SCN⁻, CH₃COO⁻, alcalins, alcalino terreux qui ne doivent pas dépasser 500 mg.l⁻¹.

4) Analyse des « éléments totaux » « Méthode Jeanroy » (1974)

Mise en solution solide par fusion au métaborate de strontium.

Dosages par spectrométrie d'absorption atomique ou d'émission plasma ICP.

- Peser 100 mg d'échantillon pulvérulent (roche, sol, argile...) avec 1 g de métaborate de Strontium anhydre Sr (BO₂)₂, dans un creuset de graphite.
 - Homogénéiser intimement le mélange et porter à 1000 – 1100 °C dans un four protégé de l'air. Le four H.F. est préférable au four à moufle. Pour des échantillons contenant du C organique passer d'abord à 600°, à l'air, pendant 10 à 15 mn.
 - Couler la perle obtenue, après 5 mn de fusion, dans un bécher contenant une solution nitrique 1 ml HNO₃ 65 % pour 100 ml d'eau préchauffée à 80 °C.
 - Agiter à l'aide d'un barreau aimanté jusqu'à dissolution intégrale soit environ 30 mn. Amener à 200 ml en fiole jaugée.
 - Doser tous les majeurs directement par absorption atomique ou émission plasma ICP, déterminer Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti en ‰.
- L'étalonnage est réalisé à partir de roches, standards internationaux.
- Réaliser la perte au feu, au four, à 1000 °C pendant 1 heure, sur une autre prise d'échantillon de 0,5 g à 2 g en creuset réfractaire comme l'alumine fondue.

BIBLIOGRAPHIE

- AFNOR 1987. — *Qualité des Sols. Méthodes d'analyse. Recueil de normes françaises*. Paris, 135 p.
- BAIZE (D.), 1984. — *Les planosols de champagne humide. Pédogenèse et fonctionnement*. Thèse Doct. État. Université de Nancy, INRA public. 286 p.
- BAIZE (D.), 1988. — *Guide des analyses courantes en Pédologie*. Édit. INRA, 172 p.
- BIZRI (Y.), CROMER (M.), SCHARFF (J.P.), GUILLET (B.), ROULLER (J.), 1984. — Constantes de stabilité de complexes organominéraux. Interactions des ions plombes avec les composés organiques hydrosolubles des eaux gravitaires de podzol. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, vol. 48 : 227-234.
- BOURRIE (G.), 1976. — Relations entre le pH, l'alcalinité et des équilibres de CO₂ dans les eaux naturelles. *Science du Sol*, 3 : 145-159.

- BRUCKERT (S.), 1990. — Séparation des principales formes de matières organiques des sols après dispersion des complexes organo-minéraux. *Ann. sci. Univ. Fr.-Comté, Besançon, Biol.-Écol.*, 5 (2) : 51-56.
- BRUCKERT (S.), ANDREUX (F.), CORREA (A.), AMBOUTA (K.J.M.) et SOUCHIER (B.), 1978. — Fractionnement des agrégats appliqué à l'analyse des complexes organo-minéraux des sols. *Note technique Centre pédologie biologique*, n° 22.
- BRUNELOT (G.), ADRIAN (P.), ROULLER (J.), GUILLET (B.), ANDREUX (F.), 1989. — Determination of dissociable acid groups of organic compounds extracted from soils, using automated potentiometric titration. *Chemosphère*, Vol. 19, n° 8-9 : 1 413-1 429.
- CHANG (S.G.) et JACKSON (M.L.), 1957. — Fractionation of soil phosphorus. *J. Soil Sci.*, 8 (2) : 133-144.
- CHAPMAN (S.L.), SYERS (J.V.), JACKSON (M.L.), 1969. — Quantitative determination of quartz in soils sediments and rocks by pyrosulfate fusion and hydrofluosilici acide treatment. *Soil Science*, 107 (5) : 348-356.
- DUVAL (L.), 1962. — Dosage céruléomobydique de l'acide phosphorique dans les sols, les végétaux et les engrais. *Ann. Agron.*, 5 : 469-482.
- ESPIAU (P.) et PEDRO (G.), 1980. — Caractérisation du complexe d'échange des sols acides. *Ann. Agron.*, 31 (4) : 363-383.
- FELLER (C.), BURTIN (G.), GERARD (B.), BALESDENT (J.), 1991. — Utilisation des résines sodiques et des ultrasons dans le fractionnement granulométrique de la matière organique des sols. Intérêt et limites. *Sciences du sol*, vol. 29, 2 : 77-93.
- FEODOROFF (A.) et BETREMIEUX (R.), 1964. — Une méthode de laboratoire pour la détermination de la Capacité au champ. *Science du Sol*, 2 : 109-118.
- GEE (G.W.) and BAUDER (J.W.), 1986. — Particle size analysis. In : Krute (Editor), methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods. *Agronomy n° 9* (2nd edition), American Society of Agronomy, Soil Science Society of American, Madison, pp. 383-411. *Science*, 27 : 451-459.
- GEPPA — *Travaux de la Commission « Données analytiques et interprétations agronomiques »*, Rapport.
- JACKSON (M.L.), MAHMUT (S.) and CLAYTON (R.N.), 1976. — Hexafluorisilicic acid magent. Modification for quartz isolation. *Soil Science Soc. Am. J.*, T.40, (6) : 958-906.
- JEANROY (E.), 1974. — Analyse totale par spectrométrie d'absorption atomique des roches, sols minéraux, ciments, après fusion au métaborate des strontium. *Analysis*, 2 (10-11) : 703-712.
- JEANROY (E.), 1983. — *Diagnostic des formes du fer dans les pédogenèses tempérées. Évaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mössbauer*. Doctorat de l'Université de Nancy, 168 p.
- JOHN (M.K.), 1970. — Colorimetric determination of phosphorus in soil and plant material with ascorbic acid. *Soil Science*, 4 : 214-220.
- KIELY (P.V.), JACKSON (M.L.), 1965. — Quartz, felds par, and mica determination for soils by sodium pyrosulfate fusion. *Soil Science Soc. Proceedings* : 159-163.
- LAROCHE (H.), 1991. — *Les sols sur matériaux d'altération et d'érosion dérivés des marnes noires (Toarcien-Aalénien) d'un bassin versant reboisé dans les Alpes du Sud*. DEA Université Joseph Fourier et CEMAGREF, Grenoble, 102 p.
- MICHALET (R.), 1991. — *Une approche synthétique biopédoclimatique des montagnes méditerranéennes : exemple du Maroc septentrional*. Thèse d'Université, Université Joseph Fourier Grenoble I, 79 fig., 31 tabl., 1 carte h.t., 273 p.
- NYS (C.), 1987. — *Fonctionnement du sol d'un écosystème forestier. Conséquences des enrésinements*. Thèse Doct. État, Université de Nancy. 207 p.

PAGE (A.), MILLER (R.H.) et KEENEY (DR.), 1986. — *Methods of Soil analysis*. Part. 2 : chemical and microbiological properties. Soil Science Society of America, 1159 p. (Agronomy monograph n° 9).

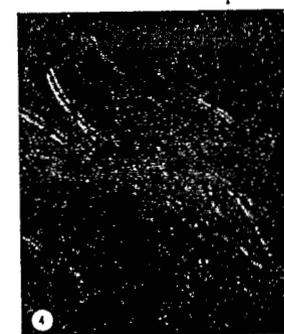
ROUILLER (J.), BRETHES (A.), BURTIN (G.) et GUILLET (B.), 1984. — Fractionnement des argiles par ultracentrifugation en continu. Évolution des illites en milieu podzolique. *Sciences Géologiques*, 37 : 319-331.

ROUILLER (J.), BURTIN (G.) et SOUCHIER (B.), 1972. — La dispersion des sols dans l'analyse granulométrique. Méthode utilisant les résines échangeuses d'ions. *Bulletin de l'ENSAIA*, Nancy, XIV : 193-205.

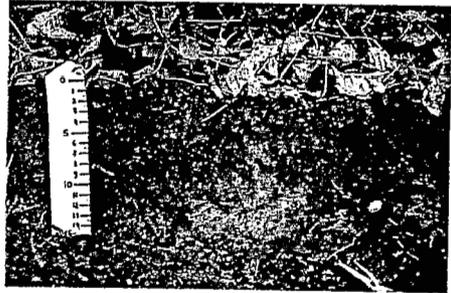
ROUILLER (J.), GUILLET (B.), BRUCHERT (S.), 1980. — Cations acides échangeables et acidités de surface. *Science du sol*, n° 2 : 161-175.

ROUILLER (J.), BURTIN (G.) et SOUCHIER (B.), 1974. — Note sur l'utilisation de l'hypochlorite de sodium dans l'analyse granulométrique des sols. *Bulletin de l'ENSAIA*, Nancy, XVI : 89-98.

SUHARTA (N.), 1992. — *Caractérisation des fractions granulométriques des horizons A1 de trois humus forestiers modèles par datation au ^{14}C* . Thèse Université, Université de Nancy.



- (1) Arbuscule fongique coloré en bleu dans une racine d'oignon endomycorhizée. (2) Spores de champignon endomycorhizogène (50 à 250 μm). (3) Racine de pin ectomycorhizée par *Pisolithus tinctorius* (x 10). (4) Bactéries oxydant le fer : pédonculées (*Gallionella*) et à gaines (*Leptothrix*) (x 1000). (5) Colmatage ferrique d'un drain lié à l'activité de bactéries oxydant le fer. (6) Bactéries ferrireductrices sporulantes (*Bacillus*) (x 1500). (7) Colonie bactérienne solubilisant les phosphates (halo de dissolution du phosphate tricalcique). (8) Corrosion de pyrite par *Thiobacillus ferrooxidans* (x 1000). (9) Sulfato-réduction bactérienne dans la rhizosphère du maïs (précipités de sulfure de fer).



MULL à forte activité des vers de terre (PADOUX, 88)



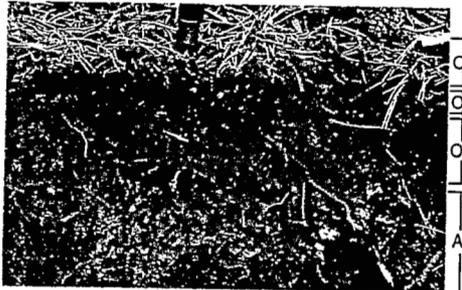
MULL à forte activité de pourriture blanche (Ste MARIE, 57)



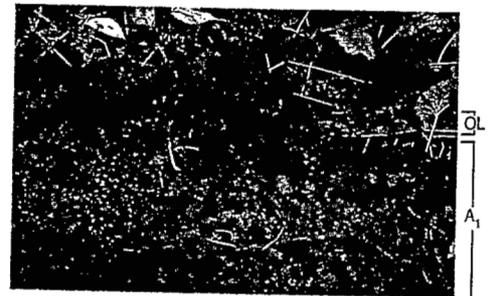
DYSMODER (forêt de FOUGÈRES, 35)



MOR (bois de THIAVILLE, 88)



MULL à litière épaisse (vallée de NÉVACHE, Briançonnais, 05)



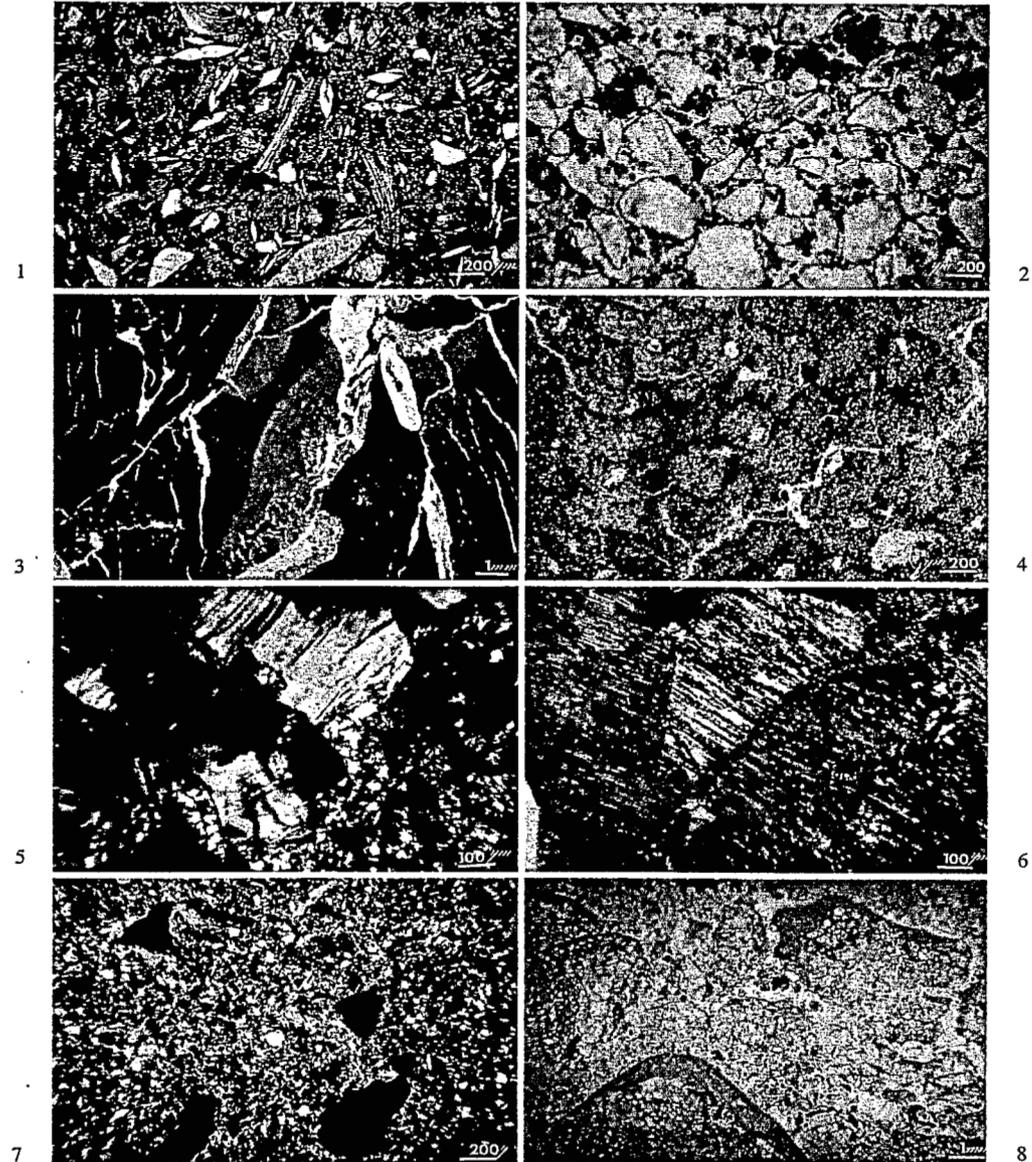
HYDROMULL (VILLEY LE SEC, 54)



HYDROMODER (bois de la Peine, 54)

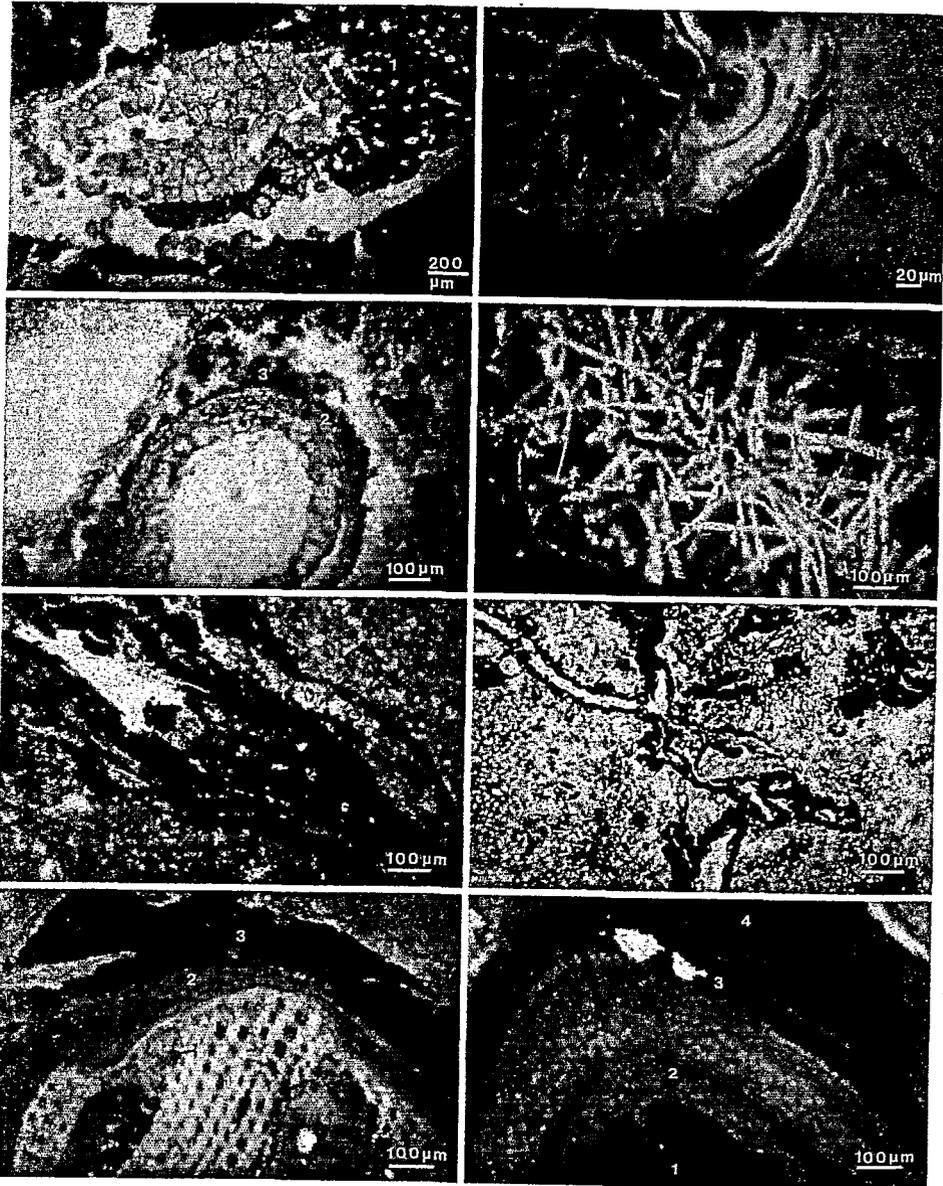


ANMOOR (bois de BERTRICHAMPS, 88)



Légendes des photographies en page 653.

PLANCHE IV. — MICROMORPHOLOGIE II



Légendes des photographies en page 653.

PLANCHE III. — MICROMORPHOLOGIE I

Photographie 1. — *Gypse en fer de lance (lumière polarisée).
Dépôt éolien en bordure de sebkha (Algérie).*

Photographie 2. — *Revêtement de matière organique dans un horizon Bfe de podzol en forêt de
Rambouillet (lumière naturelle). Noter l'aspect craquelé de ce revêtement.*

Photographie 3. — *Trait d'appauvrissement en carbonates autour de chenaux renfermant des
excréments calcitiques isogranulaires (lumière naturelle).
En gris foncé, la masse basale calcitique et en brun les auréoles de décarbonation.*

Photographie 4. — *Déjection de vers de terre géophages (lumière naturelle).
Ces vers rejettent des déjections grossières enrobées d'une pellicule organo-argileuse et qui
se fondent rapidement dans une masse continue.*

Photographie 5. — *Altération par pseudomorphose d'une biotite en kaolinite. Noter la biré-
fringence dans les gris de la kaolinite, il reste un résidu de minéral à 10 Å polarisant dans
les jaunes. Les cristaux blancs accolés à la biotite altérée sont de la gibbsite.*

Photographie 6. — *Altération d'un orthoclase le long des lignes de clivage (lumière polarisée).
Noter l'absence de minéraux secondaires et en jaune les argiles d'illuviation.*

Photographie 7. — *Organisation argilique typique (lumière polarisée).
Horizon Bt de sol lessivé développé sur loess (Bassin parisien).*

Photographie 8. — *Organisation texturale à coiffes (lumière naturelle) sur une arène d'une
roche ultra-métamorphique (Laponie finlandaise).*

PLANCHE IV. — MICROMORPHOLOGIE II

Photographie 9. — *Chenal rempli de cristaux calcitiques isogranulaires en assemblage hypo-
diotopique non suturé (lumière naturelle).
Noter sur la droite de ce chenal et en relation avec celui-ci une auréole de décalcification
(1).*

Photographie 10. — *Détail d'un cristal isogranulaire en fond noir.
Noter l'accrétion de CO_2Ca en lamelles concentriques.*

Photographie 11. — *Pseudomorphose d'une racine par la calcite (lumière naturelle).
Les cellules du parenchyme sont encore reconnaissables (1) et certaines de l'écorce (2).
Noter la micrite secondaire à la surface de l'écorce (3).*

Photographie 12. — *Enchevêtrement d'aiguilles de calcite (lumière polarisée).*

Photographie 13. — *Fragment végétal imprégné d'oxyhydroxydes de fer (lumière naturelle).*

Photographie 14. — *Revêtements et imprégnations ferrugineuses de la masse basale (lumière naturelle).*

Photographie 15. — *Nodule ferrugineux complexe provenant d'un sol ferrallitique de Cuba constitué de : (1) un noyau résultant d'une pseudomorphose ferrugineuse d'un tissu ligneux aérien préalablement carbonisé, (2) un premier cortex brun jaune concentrique, (3) un second cortex rouge discontinu (lumière naturelle).*

Photographie 16. — *Nodule ferrugineux complexe provenant d'un sol ferrallitique de Cuba constitué de couches concentriques de l'intérieur vers l'extérieur : (1) rouge, (2) brun jaune, (3) rouge, (4) brun jaune foncé (lumière naturelle).*

INDEX

A

- absorption racinaire 414
- acariens 154
- accumulation 531
- acide aliphatique 169, 176
 - aminé 165, 166, 169, 182
 - aromatique 169
 - citrique 190
 - coumarique 165
 - crénique 109
 - diaminopimélique 209
 - fulvique 109, 110, 119, 120, 164, 200, 286, 289
 - galacturonique 111
 - gras 114
 - humique 109, 110, 119, 120, 126, 200
 - — brun 120, 130
 - — gris 120, 130
 - hymato-mélanique 114
 - malique 190
 - nucléique 114
 - organique 182, 190
 - oxalique 173, 190
 - parahydroxybenzoïque 167
 - phénolique 128
 - polygalacturonique 111
 - tartrique 190
 - uronique 111
- acidification du sol 97
- acidité carboxylique 123
 - — matricielle des composés humiques 118
 - d'échange 500, 505
 - — des molécules humiques 131
 - totale 123
- acidocomplexolyse 72
- acidolyse 67, 73, 74, 169, 189, 191, 507
- actinomycètes 145, 147, 161, 164
- ADN 114
- adsorption 114, 573, 559
 - chimique 496
 - des pesticides 133
 - physique 496
 - spécifique 25, 492, 497
- aération du sol 467, 472
- affinité 497
- âge moyen 297
- agrégation 149, 160
 - micellaire des composés humiques 122
- agrégats 160, 188, 275, 276, 277, 281, 282, 284, 291, 292
- alcalinité 243, 522
- alcool coniférylique 111
- algues 145, 149, 161
- allitisation 68, 69, 70, 71, 75, 251
- allophane 278, 279, 288
 - alumineux 35
 - siliceux 35
- allophaniques 284
- altération 83, 95, 167, 485, 531
 - (couvertures d') 83
 - biologique 95
 - des minéraux 168, 188
- aluminisation 76, 77
 - et aluminosiallisation 75
- aluminium 174, 190, 278, 279, 284, 289, 514, 517, 583
 - échangeable 505
- aluminosiallisation 73
- aluminosilicates hydratés 33
- amendements calcaires 535
- amensalisme 161
- amibes 148
- amino-acides 116
 - non protéiques 111
- ammonification 158, 486, 548
- ammonium 186
- analyse 589
 - structurale 593
 - texturale 80
 - thermique différentielle des composés humiques 129

PÉDOLOGIE

SOUS LA DIRECTION DE

Philippe DUCHAUFOUR

Directeur honoraire
Centre de Pédologie Biologique
CNRS Nancy

Bernard SOUCHIER

Professeur émérite
Université Joseph Fourier
Grenoble

C. FELLERS

2 CONSTITUANTS ET PROPRIÉTÉS DU SOL

PAR

Maurice BONNEAU et Bernard SOUCHIER

OUVRAGE COLLECTIF

rédigé par

des chercheurs de l'INRA (Institut National de la Recherche Agronomique),
du CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique),
du CEA (Commissariat à l'Énergie atomique),
de l'ORSTOM (Office de la Recherche Scientifique
et Technique Outre-Mer),

des enseignants chercheurs des UNIVERSITÉS
et de l'ENSEIGNEMENT AGRONOMIQUE
(liste nominative des auteurs en page XIX)

DEUXIÈME ÉDITION

MASSON

Paris Milan Barcelone

1994

7 OCT. 1994

ORSTOM Fonds Document

N° : 40507