

Précipitation de la fluorine et contrôle géochimique du calcium dans des sols alcalins du Niger. Conséquences pour une estimation quantitative de l'évolution géochimique des sols

C.R. Acad. Sci. Paris,
t. 321, série II a,
p. 1147 à 1154,
1995

Laurent Barbiero, Vincent Valles et Annick Régeard

Fonds Documentaire ORSTOM

Cote : BX 4176 Fv. 1

Résumé La précipitation de la fluorine a été identifiée dans des sols alcalins non salés du Niger. Celle-ci renforce le contrôle géochimique du calcium initié par la précipitation de la calcite. La précipitation de ces deux minéraux présentant un ion commun conduit à utiliser le concept d'alcalinité résiduelle généralisée pour toute estimation quantitative de l'évolution de ces sols sous irrigation. L'évolution chimique d'un sol alcalin sous l'influence d'une culture fourragère est traitée en exemple.

Mots-clés : Fluorine, Calcite, Sols alcalins, Irrigation, Niger.

L. B. et A. R. : Laboratoire INRA/ENSA
des Sciences du Sol et Bioclimatologie,
65, rue de Saint-Brieuc,
35042 Rennes Cedex, France ;

V. V. : Laboratoire INRA
des Sciences du Sol,
domaine Saint-Paul,
BP n° 91, 84143 Montfavet Cedex,
France.

Abstract Fluorite precipitation and geochemical control
of calcium in alkali soils of Niger.
Consequences for a quantitative estimation
of the geochemical evolution of soil solution

Fluorite precipitation was identified in non-saline alkali soil of Niger. The phenomenon strengthens the geochemical control of calcium, initiated by calcite formation. The precipitation of these two minerals leads us to use the generalised residual alkalinity concept to assess quantitatively the soil evolution under irrigation. The chemical evolution of an alkali soil under the influence of a silage irrigated cultivation is presented.

Keywords: Fluorite, Calcite, Alkali soils, Irrigation, Niger.

**Abridged
English
Version**

THE qualitative prediction of chemical evolution of soils submitted to irrigation, in arid or semi-arid area, is generally based on the calcite residual alkalinity concept (ARG_c, Eaton, 1950; Hardie and Heugster, 1970; Van Beek and Van Breemen, 1973; Droubi *et al.*, 1980). When the ARG_c is positive, the soil solution evolves in an alkaline way; in the contrary case, it evolves in a neutral saline way (Cheverry, 1974).

When the precipitating minerals are identified, the generalised residual alkalinity concept (ARG, Droubi, 1976; Droubi *et al.*, 1980) can be used for a quantitative predic-

tion or estimation of soil evolution, like degradation by alkalisation or salinisation (Vallès *et al.*, 1991). A recent study (Ribolzi *et al.*, 1993) shows that ARG_c can be considered as a conservative tracer in sites where the saturation with respect to calcite is obtained, and used for quantitative studies.

A study realised on soils of a Sahelian valley bottom in Niger (fig. 1) reveals an abrupt juxtaposition of alkali soils and sub-arid soils (Barbiéro and Berrier, 1994). Soil samples were taken in the transition zone, before and after growing a local silage (*Echinochloa stagnina*). Chemical analyses were performed on

Note

présentée par
Georges Pédro.

remise le 13 mars 1995,
acceptée après révision
le 23 octobre 1995.

ORSTOM Documentation



010004176

saturated paste extracts. Equilibria computations were performed using the "Aqua" software package (Vallès and de Cockborne, 1992) derived from the "Gypsol" model (Vallès and Bourgeat, 1988).

The results show a saturation with respect to calcite and fluorite of the soil solutions before cultivation (figs. 2 and 3). The soil solutions are in equilibrium with respect to calcite although they seem oversaturated (Vallès, 1987; Ribolzi *et al.*, 1993). Calcite and fluorite precipitation are the two main processes affecting calcium concentration and inducing a change in the chemical facies of soil solution, between alkali soils and sub-arid soils.

After the crop growing, soil solutions are more diluted and undersaturated with respect to calcite and fluorite.

The chemical evolution of soils may be assessed using the sodium concentration in the solution, if the sodium amounts participating in exchange with soil complex are neglected. Fluorite precipitation involving calcium perturbs the conservative behaviour of calcite residual alkalinity (ARG_C). It is then necessary to resort to calcite plus fluorite residual alkalinity (ARG_{C+F}), that presents a better proportionality with sodium (fig. 4). Thus, estimation of the chemical evolution of cultivated soils was done using sodium and Calcite plus fluorite residual alkalinity.

After one year of cultivation, the relation between sodium and ARG_{C+F} has changed (fig. 5). The data are distributed in the range of sub-arid soils and soils of the transition

zone. From a chemical point of view, alkaline soils have disappeared. The relation is no longer linear; some points depart from the straight line. These points correspond to samples from plant root zone. It is suggested that alkali soils have evolved under salt lixiviation process and consumption of ARG_{C+F} by the plant in the root zone. In detail, this evolution expresses a decrease of alkalinity and fluoride concentration without noticeable increase of calcium concentration (Barbiéro, 1995).

Alkali soils developed near the Niger river present high fluoride concentration, which probably comes from the bedrock weathering (Machens, 1967). This phenomenon is unusual in non-saline soils (Lindsay, 1979; Darraji *et al.*, 1983; Gueddari, 1984; Chenet and Travi, 1993; Jacks and Sharma, 1995). Fluorite precipitation amplifies the geochemical control of calcium initiated by calcite formation. Generalised residual alkalinity concept is adequate for separating and quantifying the main processes responsible for soil evolution during crop growing.

However, there is a limitation in the application of the ARG concept: the micro analysis shows that the calcite contains 2% of Mg. This should be accounted for in the calculation of ARG. In this case, the formation of Mg-silicate, observed in other Sahelian sites (Gac *et al.*, 1977; Valles *et al.*, 1989) must be considered. This increases the geochemical control of Mg and complicates significantly the expression and the use of the ARG concept.

I. INTRODUCTION

L'alcalinisation des sols est considérée comme un processus d'expression rapide en pédologie. Elle peut se manifester sur une zone aménagée et irriguée par l'homme en quelques dizaines d'années, voire même quelques années, affectant considérablement les propriétés physiques et hydriques des sols. Ces problèmes peuvent se manifester pour de faibles concentrations des solutions du sol, comme c'est le cas dans l'exemple qui sera traité. Les travaux s'appuient généralement sur le concept

d'alcalinité résiduelle calcite (ARG_C), pour prévoir qualitativement l'évolution géochimique des sols en fonction de la signature chimique des eaux d'irrigation (Hardie et Eugster, 1970 ; Van Beek et Van Breemen, 1973). On estime ainsi le sens d'évolution vers une voie saline neutre ou une voie alcaline (Cheverry, 1974 ; Droubi *et al.*, 1980).

Depuis quelques années, le caractère conservatif (Vallès *et al.*, 1991) de l'alcalinité résiduelle généralisée (ARG, Droubi *et al.*, 1980) est introduit pour une prévision quantitative des problèmes et une meilleure gestion, par exemple, des parcelles irriguées



Fig. 1 Localisation du site d'étude (+).

Location of the study site (+).

(traçage de l'eau). Ceci nécessite cependant, sur chaque site, une meilleure connaissance des mécanismes géochimiques qui interviennent lors du processus de concentration des solutions, et donc de dégradation des sols. On peut alors définir et utiliser une ARG comme un traceur, dont la teneur augmente proportionnellement à la réduction du volume d'eau.

Le but de cette Note est de montrer, à partir d'un exemple, qu'une estimation quantitative de l'évolution des sols n'est possible qu'à partir d'un choix adéquat des paramètres entrant dans le calcul de l'ARG. Ce choix doit être fait en fonction des contrôles géochimiques identifiés sur le site. On montre que, dans le cas présenté, la précipitation concomitante de calcite et de fluorine rend nécessaire la prise en compte de l'ion F^- dans le calcul de l'ARG.

II. ALCALINITÉ, ALCALINITÉ RÉSIDUELLE ET ALCALINITÉ RÉSIDUELLE GÉNÉRALISÉE

L'alcalinité se définit comme la somme algébrique des équivalents de cations conjugués de bases faibles et d'anions conjugués d'acides faibles (Stumm et Morgan, 1970 ; Bourrié, 1976). En considérant comme

négligeables les anions organiques, les ions complexes du phosphore, du silicium et de l'aluminium..., on peut écrire :

$$\text{Alc.} = (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{--}) + (\text{OH}^-) - (\text{H}^+)$$

ou () désignent les concentrations en équivalent par litre.

Dans les milieux où la calcite précipite, Van Beek et Van Breemen (1973) ont repris le concept de carbonates résiduels (Eaton, 1950) et introduit l'alcalinité résiduelle calcite définie comme la différence entre l'alcalinité et les équivalents de calcium présents dans la solution :

$$\text{ARG}_c = (\text{Alc.}) - (\text{Ca}^{++})$$

Lorsqu'une solution se concentre par évaporation et atteint le point de saturation avec la calcite, il y a deux évolutions possibles : si les équivalents de calcium excèdent l'alcalinité carbonatée dans la solution initiale, l'alcalinité va diminuer et la molalité en calcium va continuer de croître ($\text{ARG}_c < 0$, voie saline neutre) ; si l'alcalinité excède les équivalents de calcium dans la solution initiale, celle-ci va augmenter et la molalité en calcium va diminuer ($\text{ARG}_c > 0$, voie alcaline). Selon le cas, la concentration des solutions mène à des sols salins neutres

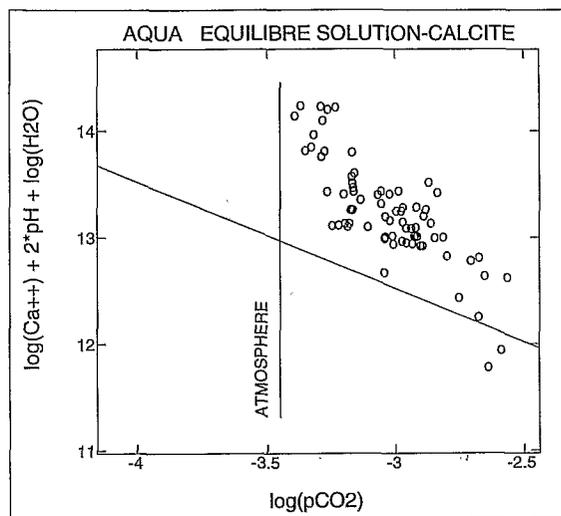


Fig. 2 Saturation par rapport à la calcite des extraits de pâte saturée issus des sols alcalins et des sols bruns subarides avant culture.

Saturation with respect to calcite of saturated paste extracts from alkali soils and sub-arid soils before cultivation.

ou bien à des sols alcalins. L'exploitation agricole de ces derniers peut devenir très problématique, même pour de très faibles facteurs de concentration des solutions.

Droubi (1976) a étendu ce concept à la précipitation successive de plusieurs minéraux. Par exemple, dans le cas de la précipitation successive de calcite et de fluorine, l'alcalinité résiduelle généralisée calcite + fluorine s'écrit :

$$\text{ARG}_{C+F} = \text{Alc.} - (\text{Ca}^{++}) + (\text{F}^-)$$

Caractère conservatif

Si l'on concentre une solution initiale (*i*) sous saturée par rapport à la calcite, tant que l'équilibre (*e*) avec le minéral n'est pas atteint, le calcium et l'alcalinité se comportent comme des traceurs de l'état de concentration de la solution. Lorsque l'équilibre est atteint, on a :

$$(\text{Alc.})_e = \xi (\text{Alc.})_i$$

$$(\text{Ca}^{++})_e = \xi (\text{Ca}^{++})_i$$

avec ξ facteur de concentration. La différence entre ces équations donne :

$$(\text{ARG})_e = \xi (\text{ARG})_i$$

Si on poursuit la concentration, d'un facteur supplémentaire ξ' , au-delà de la précipitation de la calcite (*f*), on soustrait à la solu-

tion une quantité « *q* » d'équivalents de calcium et d'alcalinité carbonatée :

$$(\text{Alc.})_f = \xi' [(\text{Alc.})_e - q]$$

$$(\text{Ca}^{++})_f = \xi' [(\text{Ca}^{++})_e - q]$$

La différence entre ces équations donne :

$$(\text{ARG})_f = \xi' (\text{ARG})_e$$

d'où :

$$(\text{ARG})_f = \xi \cdot \xi' (\text{ARG})_i$$

Ainsi, l'ARG_C obtenue par différence de deux grandeurs non conservatives reste conservative après précipitation de la calcite. Elle augmente proportionnellement à la réduction du volume d'eau. Si la précipitation de la calcite s'accompagne ensuite de la précipitation de la fluorine, la précipitation de ce minéral va consommer du calcium sans consommer d'alcalinité carbonatée après avoir atteint l'équilibre avec la fluorine (*l*). Si l'on précipite une quantité « *t* » de fluorine :

$$(\text{ARG})_f = \xi'' [(\text{ARG})_l + t]$$

$$(\text{F}^-) = \xi'' [(\text{F}^-)_l - t]$$

La somme donne :

$$(\text{ARG})_{C+F} = \xi'' (\text{ARG})_l$$

Le caractère conservatif de l'ARG_C disparaît, mais l'ARG_{C+F} reste conservative. Ce caractère peut être altéré cependant par de nombreux phénomènes, en-dehors des autres précipitations chimiques, tels que, par exemple, les échanges avec le complexe argilo-humique du sol, ou l'absorption des éléments par les végétaux.

III. LE SITE D'ÉTUDE

Le travail a été mené sur un petit bassin versant situé sur la rive gauche du fleuve Niger à 75 km au NW de Niamey (fig. 1). Une station de recherche, gérée par l'Institut National de Recherches Agronomiques du Niger (INRAN), a été aménagée sur la bas-fond de ce bassin versant. On y observe à la fois des sols alcalins non salés et des sols bruns subarides. Une prospection pédolo-

gique détaillée a permis de délimiter le contact abrupt entre les deux unités de sol (Barbiero et Berrier, 1994). 72 échantillons de sol ont été prélevés le long de ce contact. Un bilan ionique a été mené sur chaque échantillon, à partir de l'extrait de pâte saturée, par la technique de chromatographie ionique. Les ions décelés et quantifiés sont Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{--} , SO_4^{--} , ainsi que les ions oxalates, formates et acétates. La silice a été dosée par colorimétrie et l'alcalinité n'a pu être quantifiée par titration que sur 3 échantillons de la série, faute de solution. Elle a été estimée à partir de l'équation de neutralité électrique.

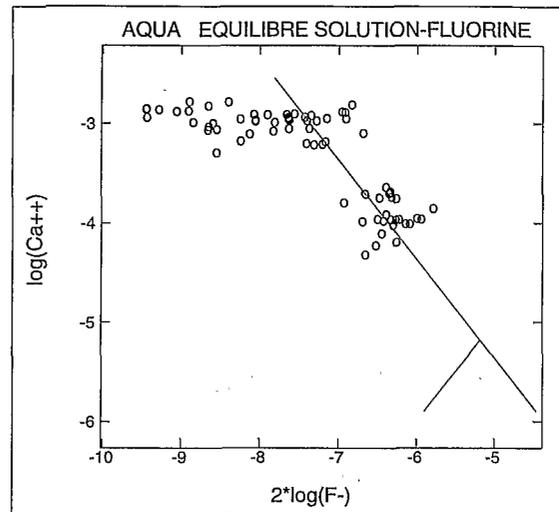
Une seconde série d'échantillons a été prélevée après 1 an de culture d'un fourrage sahélien semi-aquatique (*Echinochloa stagnina*). Les parcelles ont été soumises à l'irrigation par l'eau du fleuve Niger puisée à proximité du site (Ribolzi et al., 1993). Les échantillons ont été traités comme précédemment.

Les résultats d'analyses obtenus ont été étudiés à l'aide du modèle d'association ionique « AQUA » (Valles et De Cockborne, 1992) dérivé de « GYPSOL » (Vallès et Bourgeat, 1988), pour tester l'état de saturation par rapport à la plupart des minéraux susceptibles de se former dans le milieu.

IV. RÉSULTATS

Géochimie des sols avant culture

Les résultats des analyses chimiques des extraits de pâte saturée replacés dans le diagramme de saturation par rapport à la calcite (fig. 2) s'organisent suivant un nuage allongé, globalement en position de sursaturation et suivant une pente voisine de 2. Ribolzi et al. (1993) ont présenté ce phénomène dans le cas de solutions prélevées sur un petit bassin versant méditerranéen. Ils ont montré que le seul contrôle géochimique de la solution par la précipitation de la calcite peut s'accompagner d'une telle disposition du nuage. Cette organisation du nuage de points, observée par différents auteurs, peut être expliquée par un dégazage



en CO_2 des solutions lors des manipulations (Vallès, 1987) sans remise à l'équilibre pour des raisons de cinétique.

La saturation vis-à-vis de la fluorine est également atteinte (fig. 3).

Géochimie des sols après culture

Après 1 an de culture de fourrage, les solutions du sol approchées par les pâtes saturées sont sous-saturées par rapport à la calcite et à la fluorine.

V. DISCUSSION

Géochimie des sols avant culture

Les précipitations de cette calcite, très légèrement magnésienne, et de la fluorine sont les principales précipitations qui affectent la solution du sol et provoquent son changement de faciès chimique, lors du passage latéral des sols bruns subarides aux sols alcalins. Ces précipitations provoquent un contrôle géochimique sévère du calcium dans la solution, et par conséquent conduisent à des proportions élevées de sodium sur le complexe d'échange.

De fortes teneurs en ion fluorure ont été observées dans les saumures alcalines de l'Est africain (Darragi et al., 1983 ; Gueddari, 1984 ; Chernet et Travi, 1993), mais la précipitation de la fluorine dans des sols alcalins

Fig. 3 Saturation par rapport à la fluorine des extraits de pâte saturée issues des sols alcalins et des sols bruns subarides avant culture.

Saturation with respect to fluorite of saturated paste extracts from alkali soils and sub-arid soils before cultivation.

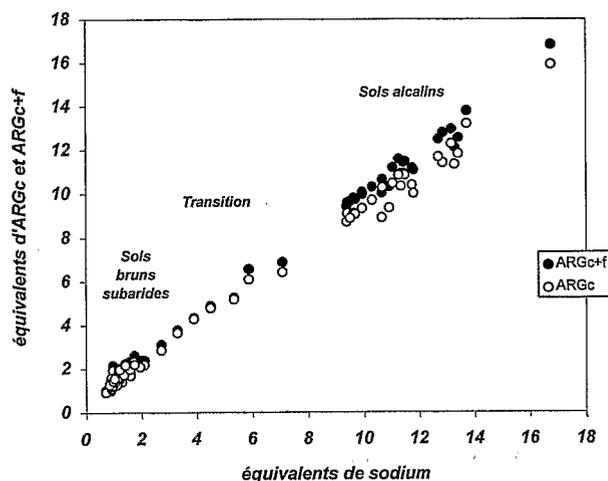


Fig. 4

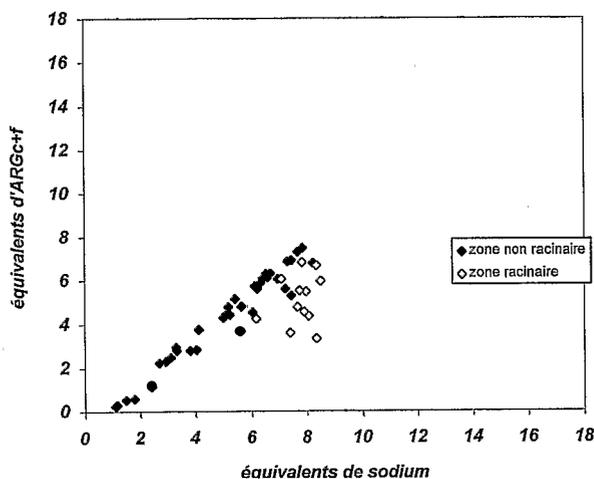


Fig. 5

Fig. 4 Relation existant entre le sodium et l'ARG_C et l'ARG_{C+F} avant culture.

Relationship between sodium and ARG_C and between sodium and ARG_{C+F} before cultivation.

Fig. 5 Relation existant entre sodium et l'ARG_{C+F} après un an de culture fourragère.

Relationship between sodium and ARG_{C+F} after one year of crop growing.

non salés est un fait original. Les ions fluorures proviennent ici probablement de la nature vulcano-sédimentaires des matériaux du substrat (Machens, 1967). Plus récemment, Jacks et Sharma (1995) ont soupçonné la formation de la fluorine dans un bas fond du Sud de l'Inde.

La teneur en fluorures est généralement maintenue faible dans les solutions, en raison de la constante de solubilité de la fluorine, qui lie les teneurs en ions calcium et fluorures (Lindsay, 1979). Le contrôle du calcium dans la solution évoluant dans une voie alcaline carbonatée permet d'observer

ici des teneurs en fluorures de l'ordre de la millimole, malgré une faible force ionique.

En considérant que les proportions de sodium qui participent aux échanges avec le complexe argilo-humique sont faibles devant les teneurs en solution, le sodium peut être considéré comme un indicateur de la concentration des solutions et de l'état de dégradation des sols.

L'ARG_C peut être utilisé également comme indicateur de la concentration sur des sites où la saturation vis-à-vis de la calcite est atteinte. Son caractère conservatif a été vérifié par Ribolzi *et al.* (1993). Dans notre cas, la précipitation de la fluorine, mettant en jeu un ion commun avec celle de la calcite, vient perturber le caractère conservatif de l'ARG_C. Pour une estimation quantitative de l'évolution de la chimie de ces sols, l'ARG_C ne suffit plus. Il faut avoir recours à l'ARG_{C+F} déjà définie.

Ceci se traduit par une relation de proportionnalité bien meilleure entre les teneurs en sodium et l'ARG_{C+F} qu'entre les teneurs en sodium et l'ARG_C (fig. 4).

Géochimie des sols après culture

Au bout d'un an de culture, on observe que la relation qui lie le sodium et l'ARG_{C+F} a évolué (fig. 5). Les prélèvements ne se répartissent plus dans la gamme qui correspondait initialement aux sols alcalins, mais dans celles des sols bruns subarides et des sols de transition. D'un point de vue chimique, les sols alcalins n'existent donc plus.

La relation n'est plus linéaire. Un certain nombre de points s'écartent de la relation initiale. Ces points correspondent aux prélèvements effectués dans la zone racinaire des plants de fourrage. On peut donc avancer que la parcelle a évolué chimiquement sous l'action, d'une part, d'un lessivage, qui fait évoluer les deux indicateurs proportionnellement, et, d'autre part, d'une consommation d'ARG_{C+F} par le fourrage. Dans le détail, cette évolution traduit une diminution de l'alcalinité et des teneurs en fluorures, sans augmentation décelable des teneurs en calcium (Barbiéro, 1995).

VI. CONCLUSION

Les solutions issues des sols alcalins non salés des bordures du fleuve Niger présentent des teneurs élevées en ions fluorures. Le contrôle du calcium par la calcite est renforcé par la précipitation de la fluorine, phénomène relativement original dans les sols. Ces deux précipitations sont responsables de la chute des teneurs en calcium (et d'une augmentation du sodium échangeable), lorsque l'on passe latéralement des sols bruns subarides aux sols alcalins. La précipitation de la fluorine, comportant un ion commun avec la calcite, perturbe le caractère conservatif de l'alcalinité résiduelle calcite (ARG_C). En revanche, l'alcalinité résiduelle calcite + fluorine (ARG_{C+F}) reste conservative. Cette caractéristique conservative de l'alcalinité résiduelle généralisée (ARG) se présente donc

comme un excellent indicateur de l'état de dégradation des sols alcalins. Ceci ouvre des perspectives dans l'utilisation de l'ARG comme traceur pour estimer quantitativement l'évolution de ces sols, et pour leur gestion sous irrigation.

On notera cependant, tout comme dans le cas présenté par Jacks et Sharma (1995), que la fluorine n'a pu être détectée dans le sol en raison des faibles quantités précipitées. De surcroît, la formation de la calcite met en jeu un faible pourcentage de magnésium (2 %). L'ARG pourrait donc être affinée en prenant en compte l'ion Mg⁺⁺, ce qui conduit à envisager la formation éventuelle de silicates magnésiens tels que stévensite, sépiolite, ou montmorillonite-Mg (Gac et al., 1977 ; Valles et al., 1989). Nous touchons, là, à une limite pratique dans l'utilisation de l'ARG, dont l'expression devient alors particulièrement complexe

L. B. : Travail réalisé en allocation de recherche ORSTOM.

BARBIERO, L., 1995. Les sols alcalinisés sur socle dans la vallée du fleuve Niger. Origines de l'alcalinisation et évolution des sols sous irrigation, *Trav. et Docum. Microf. ORSTOM*, 138, 209 p.

BARBIERO, L. et BERRIER, J., 1994. Mise en évidence d'une désalcalinisation naturelle de sols en milieu tropical - Transformation de sols alcalins en sols bruns subarides sur un bas fond Sahélien au Niger, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 319, série II, p. 659-665.

BEEK, C. G. E. Van et BREEMEN, N. Van, 1973. The alkalinity of alkali soils, *J. Soil Sci.*, 24, p. 129-136.

BOURRIE, G., 1976. Relations entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO₂ dans les eaux naturelles, *Science du sol*, 3, p. 141-159.

CHERNET, T. et TRAVI, Y., 1993. Preliminary observations concerning the genesis of high fluoride contents in the Ethiopian Rift. In THORWEIHE, U. et SCHANDELMEIER, H., éd., *Geoscientific Research on the Northeast Africa*, Balkema, Rotterdam, p. 651-655.

CHEVERRY, C., 1974. Contribution à l'étude pédologique des polders du lac Tchad. Dynamique des sels en milieu continental subaride dans les sédiments argileux et organiques, *Thèse Sci.*, ULP, Strasbourg, 257 p., en dépôt à la Soc. géol. France.

DARRAGI, F., GUEDDARI, M. et FRITZ, B., 1983.

Mise en évidence d'un fluoro-sulfate de sodium, la Kogarkoïte, dans les croûtes salines du lac Natron en Tanzanie, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 297, série II, p. 141-144.

DROUBI, A. Al, 1976. Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation.

Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tchad, *Sci. Géol. Mém.*, 46, 177 p.

DROUBI, A. Al, FRITZ, B., GAC, J. Y. et TARDY, Y., 1980. Generalized residual alkalinity concept; Application to prediction of the chemical evolution of natural waters by evaporation, *Amer. J. Sci.*, 280, p. 560-572.

EATON, F. M., 1950. Significance of carbonates in irrigation waters, *Soil Sci.*, 69, p. 123-133.

GAC, J. Y., DROUBI, A. Al, FRITZ, B. et TARDY, Y., 1977. Geochemical behaviour of Silica and Magnesium during the evaporation of water in Tchad, *Chemical Geology*, 19, p. 215-228.

GUEDDARI, M., 1984. Géochimie et thermodynamique des évaporites continentales. Étude du lac Natron en Tanzanie et du Chott el Jerid en Tunisie, *Sci. Géol. Mém.*, 76, 143 p.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- HARDIE, L. A. et EUGSTER, H. P., 1970.
The evolution of closed-basin brines, *Miner. Soc. Am. Spec. Pap.*, 3, p. 273-290.
- JACKS, G. et SHARMA, V. P., 1995. Geochemistry of calcic horizons in relation of hillslope processes, Southern India, *Geoderma*, 67, p. 203-214.
- LINDSAY, W. L., 1979. *Chemical equilibria in soils*, Wiley-interscience publication, New York, 449 p.
- MACHENS, E., 1967. *Notice explicative de la carte géologique du Niger occidental à l'échelle 1/200 000*, Ministère des travaux publics, des transports, des mines et de l'urbanisme de la République du Niger, BRGM, 36 p.
- RIBOLZI, O., VALLES, V. et BARBIERO, L., 1993.
Contrôle géochimique des eaux par la formation de calcite en milieu méditerranéen et en milieu tropical. Arguments d'équilibre et argument de bilan, *Science du Sol*, 31, 1/2, p. 77-95.
- STUMM, W. et MORGAN, J. J., 1970. *Aquatic chemistry - An introduction emphasising chemical equilibria in natural waters*, Wiley Interscience, New York, 583 p.
- VALLES, V., 1987. Étude et modélisation des transferts d'eau et de sel dans un sol argileux. Application au calcul de doses d'irrigation, *Sci. Géol. Mém.*, 79, 148 p.
- VALLES, V. et BOURGEAT, F., 1988. Geochemical determination of the gypsum requirement of cultivated sodic soils. I. Development of the thermodynamic model "gypsol" simulating the irrigation water-soil chemical interactions, *Arid soil research and rehabilitation*, 2, p. 165-177.
- VALLES, V., N'DIAYE, M. K., BERNADAC, A. et TARDY, XX, 1989. Geochemistry of water in the Kouroumari region, Mali - Al, Si and Mg in waters concentrated by evaporation: development of a model, *Arid Soil Research*, 3, p. 21-39.
- VALLES, V., PACHEPSKY, Y. A. et PONIZOVSKY, A. A., 1991. Invariant criteria for irrigation water quality assessment in arid and semi-arid regions. Genesis and control of fertility of salt affected soils, *ISSS Subcommission on salt affected soils Science*, USSR, V.V. Dokuchaev Soil Institute, Moscow, p. 330-333.
- VALLES, V. et DE COCKBORNE, A. M., 1992. Élaboration d'un logiciel de géochimie appliqué à l'étude de la qualité des eaux, *Colloque « Altération et restauration de la qualité des eaux continentales »*, Port Leucate, 1 et 2 oct. 1992, p. 27-30.