

Sodium Adsorption Ratio et estimation du pouvoir alcalinisant des eaux

Michel RIEU

Mission ORSTOM, Casilla 1199, Cochabamba, Bolivie

RÉSUMÉ

Le calcul du SAR_a à partir des activités des ions dissociés permet de tenir compte de l'existence des associations ioniques en solution ou, en d'autres termes, de l'influence des anions sur le pouvoir alcalinisant des eaux. L'estimation de ce pouvoir, exprimé par une corrélation statistique entre le SAR et un paramètre traduisant la proportion de Na échangeable dans le sol, est ainsi améliorée. Si le paramètre utilisé est EFR ($EFR = Na / CEC \cdot (1 - Na / CEC)^{-1/2}$), et si l'on admet que Ca et Mg ont un comportement identique dans l'échange avec Na, on démontre que EFR est lié à SAR_a dans une relation linéaire où intervient le coefficient de sélectivité de l'échange Na — Ca, Mg pour le sol étudié.

ABSTRACT

SODIUM ADSORPTION RATIO AND ESTIMATION OF THE ALKALINIZATION HAZARD OF WATERS

The calculation of SAR_a from the activities of dissociated ions allows us take into account the existence of ionic associations in solution or, in other words, the influence of anions on the alkalization hazard of waters. The estimate of this hazard, expressed by a statistical correlation between SAR and a parameter expressing the proportion of exchangeable Na in the soil, is thus improved. If the parameter used is EFR ($EFR = Na / CEC \cdot (1 - Na / CEC)^{-1/2}$), and if an identical behaviour of Ca and Mg in the exchange with Na is admitted, then SAR_a enters into a linear relation with EFR, where the selectivity coefficient of the exchange Na — Ca, Mg for this soil appears.

L'étroite relation entre la teneur en Na échangeable d'un sol et le Sodium Adsorption Ratio (SAR)⁽¹⁾ d'une solution en équilibre avec ce dernier a été mise en évidence depuis des années et est couramment utilisée pour évaluer le pouvoir alcalinisant des eaux d'irrigation (RICHARDS, 1954). Cette relation, le plus souvent exprimée sous la forme d'une corrélation

statistique entre le SAR des eaux et le ESP⁽²⁾ des sols, reste peu précise : à SAR identique, le pouvoir alcalinisant d'une eau est différent selon l'anion dominant ; or les concentrations anioniques n'interviennent pas dans l'expression du SAR.

Les travaux de LONGENEKER (1960), DUTT et DONEEN (1963) et BABCOCK et SCHULTZ (1963) ont

(1) On a $SAR = Na^+ \cdot 1/2 (Ca^{2+} + Mg^{2+})^{-1/2}$, en utilisant les mé/litre
 $SAR = Na^+ \cdot (Ca^{2+} + Mg^{2+})^{-1/2}$ en utilisant les millimoles/1 000 g de solution
 $SAR = 10^{1.5} \cdot Na^+ \cdot (Ca^{2+} + Mg^{2+})^{-1/2}$ en utilisant les moles/1 000 g de solution.

(2) ESP (Exchangeable Sodium Percentage) est défini par $ESP = 100 \cdot Na/CEC$, CEC étant la capacité d'échange, Na et CEC exprimés en mé/100 g.

expliqué cette influence de l'anion par la formation d'associations ioniques en solution qui rendent une fraction des cations dissous indisponibles pour les réactions d'échange. L'étude de la chimie des solutions aqueuses en équilibre avec une masse minéralisée (GARRELS et CHRIST, 1965) montre que l'anion bicarbonate a plus tendance que l'anion sulfate à s'associer aux cations bivalents tandis que l'anion chlorure

et les cations monovalents restent presque totalement dissociés. Ces associations ioniques sont d'autant plus abondantes que la force ionique I (1) de la solution est élevée. Il en résulte que les valeurs de Ca^{++} et Mg^{++} dissous sont d'autant plus surestimées que l'anion dominant est $\text{SO}_4^{=}$, HCO_3^- ou $\text{CO}_3^{=}$; le SAR étant couramment calculé à partir des concentrations ioniques totales est alors sous-estimé (Tabl. I, eau du

TABLEAU I

Eau bicarbonatée sodique. $EC = 1,840 \text{ mmhos/cm}$; $I = 0,0213$

Cations	Concentrations totales (molalités)	Activité ions dissociés (molalités)	Activité ions associés (molalités)
Ca^{++}	$0,56 \cdot 10^{-3}$	$0,11 \cdot 10^{-3}$	$\text{NaCO}_3^- : 0,55 \cdot 10^{-4}$
Mg^{++}	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$	$\text{CaCO}_3^0 : 0,83 \cdot 10^{-4}$
Na^+	$16,35 \cdot 10^{-3}$	$14,23 \cdot 10^{-3}$	$\text{CaHCO}_3^+ : 0,89 \cdot 10^{-5}$
K^+	$2,23 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$\text{MgCO}_3^0 : 0,46 \cdot 10^{-3}$
			$\text{MgHCO}_3^+ : 0,45 \cdot 10^{-5}$
SAR = 10,9		SAR _a = 24,05	

lac Tchad à Kindjéria le 17/09/74). SPOSITO et MATRIGOD (1977) distinguent entre le SAR calculé à partir des concentrations des ions libres et un SAR pratique ou (SAR)_p établi en fonction des concentrations totales des cations en solution. Ils établissent une corrélation entre les deux paramètres tout en précisant que cette corrélation ne peut être que statistique du fait que les quantités respectives des anions en solution sont indépendantes des proportions des différents cations et ne sont pas prises en compte dans le calcul de (SAR)_p. RAO *et al.* (1968), VAN BEEK et BOLT (1973), BINGHAM *et al.* (1979) proposent de calculer le SAR à partir des activités des ions dissociés en solution. Cette correction permet de distinguer entre la fraction des cations dissociés, effectivement disponibles pour les réactions d'échange, et celle qui participe aux associations ioniques avec les différents anions dont il est ainsi tenu compte. Cette méthode requiert la détermination des activités de toutes les espèces présentes dans la solution, opération qui ne peut être réalisée que si l'on dispose d'une analyse chimique complète des solutions étudiées et qui est suffisamment complexe pour devoir être effectuée sur ordinateur (Programme EQUIL; DROUBI, FRITZ et TARDY, 1976). L'objet du travail présenté ici est de vérifier que le SAR_a calculé à partir des activités des ions dissociés permet de déterminer sans équivoque le pouvoir alcalinisant des eaux, quel que soit l'anion dominant.

EXPÉRIMENTATION

Une série d'équilibres d'échange a été réalisée en faisant percoler des eaux soit naturelles, soit concentrées par évaporation, provenant du lac Tchad et des nappes phréatiques de ses rives à travers des échantillons extraits de 4 horizons du profil Matafo (Polders de la rive N.E. du lac Tchad). Il s'agit d'un matériau fortement argileux (60 à 80 %) et organique (5 à 8 %). La fraction argileuse est essentiellement constituée de montmorillonite avec un peu de kaolinite et des traces d'illite (Tabl. II). Le sol, séché à l'air et tamisé à 2 mm, a été placé dans un récipient fermé et relié par une tubulure PVC à deux récipients identiques situés de part et d'autre. Après avoir rempli l'un de ces récipients avec la solution de percolation on le soulève avec une cale; la solution s'écoule alors à travers le sol vers le récipient vide. Le diamètre des tubulures et un filtre de gaze disposé à leur raccord avec la boîte centrale contenant le sol ont été choisis de manière que le passage de 3 000 ml d'eau à travers 300 g de sol se produise en une dizaine d'heures. En surélevant alternativement les récipients latéraux on a réalisé quatre percolations successives. Le sol et une aliquote de la solution ont alors été récupérés pour analyses et le restant de solution utilisé pour la percolation suivante. En effet, de manière à rester

(1) La force ionique d'une solution est définie par : $I = 1/2 \cdot \sum m_i \cdot Z_i^2$ où m_i est la molalité des espèces ioniques et Z_i leur valence.

TABLEAU II
Sol initial et solutions initiales

Horizons du sol	EC (*) mmhos/cm	SO ₄ ⁼ /HCO ₃ ⁻ (*) mé/litre	pH (eau)	CEC mé/100 g	EFR
1	0,351	1,00	7,7	38,00	0,0218
2	0,555	2,80	7,75	33,20	0,0198
3	0,710	9,14	7,30	35,90	0,0248
4	0,472	23,33	6,80	32,80	0,0256

Eaux	EC mmhos/cm	SO ₄ ⁼ /HCO ₃ ⁻ mé/litre	pH	SAR	SAR _a
1	1,080	0,044	7,9	4,38	5,191
2	3,240	0,301	9,0	19,065	30,473
3	0,359	0,130	8,2	0,377	0,420
4	1,081	0,143	7,9	1,561	1,862
5	1,750	18,230	4,6	1,151	1,485
6	4,500	51,420	5,1	1,839	2,550
7	0,673	0,053	8,2	1,749	2,029
8	2,020	0,082	8,2	8,741	11,114

(*) Extrait 1/10.

TABLEAU III
Équilibres d'échange

SO ₄ ⁼ /HCO ₃ ⁻ mé/litre	SAR	SAR _a	EFR	ESP %
0,015	3,339	4,321	0,0569	5,53
0,138	6,237	9,505	0,1079	10,22
0,260	1,355	1,664	0,0225	2,22
0,371	4,106	5,437	0,0743	7,16
0,408	1,179	1,502	0,0246	2,43
0,477	0,627	0,741	0,0134	1,33
0,733	1,445	1,857	0,0190	1,88
1,267	9,456	13,320	0,1319	12,35
1,460	2,236	2,846	0,0387	3,79
1,465	3,548	4,601	0,0467	4,56
1,865	10,470	14,547	0,1475	13,70
3,202	2,817	3,638	0,0431	4,22
3,283	4,337	5,092	0,0696	6,72
7,188	1,109	1,448	0,0157	1,56
7,342	1,250	1,652	0,0147	1,46
14,613	3,193	4,437	0,0381	3,74
20,440	2,470	3,445	0,0426	4,17

$$\text{EFR} = \text{ESP}/100 \cdot (1 - \text{ESP}/100)^{-1/3}$$

$$\text{ESP} = 50 \cdot \text{EFR} (\sqrt{\text{EFR}^2 + 4} - \text{EFR})$$

dans des conditions proches de celles de la percolation d'une eau d'irrigation à travers un profil, les eaux initiales ont été mises en contact avec l'échantillon provenant de l'horizon de surface, l'excédent de solution après percolation avec l'horizon suivant, etc. Un rapport pondéral sol/eau de 1/10 a été maintenu. Les 8 ions principaux ont été dosés dans les solutions ainsi que les cations échangeables dans les sols.

Les bases échangeables et la CEC ont été mesurées par $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ M à pH 7 et NO_3NH_4 M à pH 7 sur le sol ayant déjà subi l'extrait 1/2. L'excès de cations provenant des sels solubles restant dans le sol a été corrigé après dosage des anions dans les extraits acétate et nitrate. Les sels solubles ont été dosés par les méthodes habituelles des laboratoires de l'ORSTOM : carbonates, bicarbonates et chlorures par titrimétrie, sulfates par turbidimétrie automatisée (Technicon), Ca et Mg par complexométrie, Na et K par spectrophotométrie.

7 équilibres correspondant à un système nettement bicarbonaté et 10 équilibres caractérisés par l'anion sulfate ont été sélectionnés. Pour chacun, on a calculé le SAR et SAR_a de la solution d'équilibre ainsi que le ESP et EFR du sol (1) (Tabl. III). On a enfin cherché les corrélations linéaires pour les groupes de données suivants :

Système bicarbonaté : SAR-EFR et SAR_a -EFR
Système sulfaté : SAR-EFR et SAR_a -EFR
Système bicarbonaté et sulfaté : SAR_a -EFR.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La représentation graphique des différents équilibres dans un diagramme SAR/EFR fait apparaître un déplacement vers les fortes valeurs de EFR des points représentant les équilibres du système bicar-

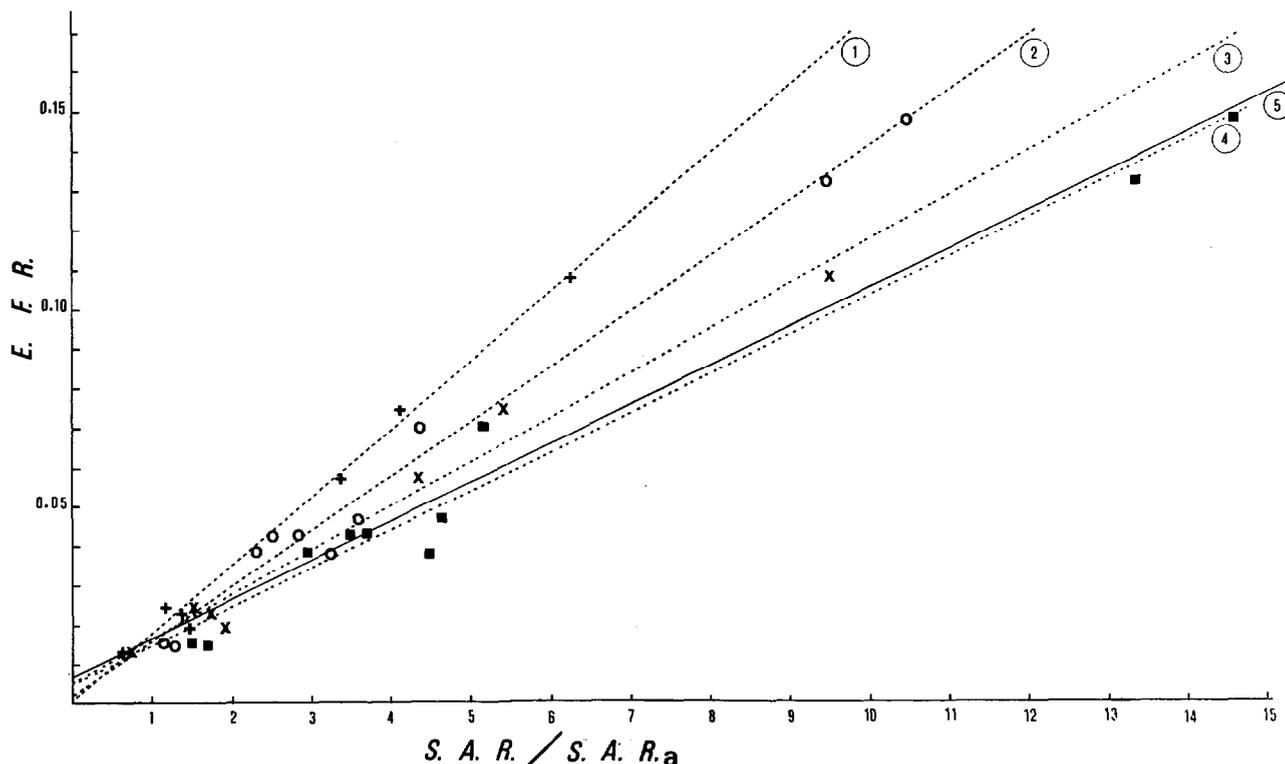


FIG. 1 — Étude de la relation entre le EFR du sol et le SAR de la solution d'équilibre.

Système à bicarbonate dominant : + EFR = f (SAR). (Droite 1).
x EFR = f (SAR_a). (Droite 3).
Système à sulfate dominant : o EFR = f (SAR). (Droite 2).
■ EFR = f (SAR_a). (Droite 4).
Système mixte (bicarbonate + sulfate) : EFR = f (SAR_a). (Droite 5).

(1) Exchangeable Fraction Ratio. $\text{EFR} = \text{Na}/\text{CEC} \cdot (1 - \text{Na}/\text{CEC})^{-1/2}$, Na et CEC en mé/100 g.

bonaté. Les équations des régressions linéaires obtenues pour les deux systèmes confirment ce résultat (fig. 1) :

$$\begin{aligned} \text{Système bicarbonaté} &: \text{EFR} = 0,0174 \text{ SAR} + 0,0002 \\ &\quad (r = 0,995) \\ \text{Système sulfaté} &: \text{EFR} = 0,0139 \text{ SAR} + 0,0021 \\ &\quad (r = 0,990) \end{aligned}$$

Pour un même SAR, la valeur de EFR calculée pour le système bicarbonaté est de 25 % plus élevée que celle correspondant à une eau sulfatée.

Si l'on utilise le SAR_a, les régressions linéaires deviennent (fig. 1) :

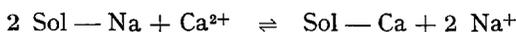
$$\begin{aligned} \text{Système bicarbonaté} &: \text{EFR} = 0,0113 \text{ SAR}_a + 0,0052 \\ &\quad (r = 0,993) \\ \text{Système sulfaté} &: \text{EFR} = 0,0098 \text{ SAR}_a + 0,0052 \\ &\quad (r = 0,988) \end{aligned}$$

A SAR_a égal, une eau bicarbonatée apparaît 15 % plus alcalinisante qu'une eau sulfatée.

Bien que l'incertitude sur le pouvoir alcalinisant des eaux ait été réduite de 10 %, elle reste encore élevée. Or il est théoriquement possible de démontrer qu'il existe une relation linéaire unique entre SAR_a et EFR. Pour les équilibres étudiés dans ce travail, la régression linéaire générale est : $\text{EFR} = 0,0099 \text{ SAR}_a + 0,0066$ ($r = 0,984$) ; l'écart obtenu entre les deux équations précédentes propres à chaque système et l'équation générale est interprété ici comme un artéfact dû au petit nombre d'équilibres étudiés et à l'imprécision des dosages analytiques.

SPOSITO et MATTIGOD (1977) ont démontré que, selon la convention de GAPON (1933), il existait une relation mathématique non linéaire entre le ESP et le SAR calculé à partir des ions libres en solution.

Pour LAUDELOUT (1970), la réaction d'échange :



est caractérisée par son coefficient de sélectivité défini par :

$$K_c = \frac{N_{\text{Ca}} \cdot \{\text{Na}^+\}^2}{N_{\text{Na}}^2 \cdot \{\text{Ca}^{2+}\}} \quad (1)$$

LAUDELOUT *et al.* (1968) ont mesuré une variation d'enthalpie de 1,22 kcal/équivalent pour le remplacement de Na⁺ par Ca²⁺ sur une montmorillonite, alors que que celui de Na⁺ par Mg²⁺ correspond à une variation de 1,30 kcal/équivalent. La similitude du comportement de Ca²⁺ et Mg²⁺ dans l'échange avec Na⁺ est aussi remarquée par CHAN *et al.* (1979) qui notent toutefois que pour des pH élevés, Mg²⁺ devient moins échan-

geable que Ca²⁺. En admettant cette similitude de comportement, on peut écrire le coefficient de sélectivité de la réaction d'échange entre Na⁺ et un cation bivalent, M²⁺, indifféremment égal à Ca²⁺ ou Mg²⁺ (2) :

$$K_c = \frac{N_M \cdot \{\text{Na}^+\}^2}{N_{\text{Na}}^2 \cdot \{\text{M}^{2+}\}}$$

Si l'on ne distingue pas entre Ca²⁺ et Mg²⁺, le SAR_a de la solution d'équilibre est défini par :

$$\text{SAR}_a = 10^{1,5} \cdot \frac{\{\text{Na}^+\}}{\{\text{M}^{2+}\}^{1/2}}$$

les activités des ions étant exprimées en molalités, et l'on a pour l'échangeur : $N_M = 1 - N_{\text{Na}} = 1 - \frac{\text{Na}}{\text{CEC}}$

L'expression du coefficient de sélectivité peut être ainsi réécrite sous la forme :

$$K_c = 10^{-3} \cdot \frac{\text{SAR}_a^2}{\text{EFR}^2}$$

Le coefficient de sélectivité n'est pas une constante. Il varie suivant la force ionique de la solution d'équilibre (LAUDELOUT *et al.*, 1968), les proportions de cations adsorbés (GAST, 1972) et le type d'argile. Toutefois, dans la mesure où les solutions sont moyennement salées et où la garniture cationique est éloignée des pôles homoioniques, K_c varie peu et peut être considéré constant dans le domaine médian (RIEU et CHEVERRY, 1976). Ces conditions étant généralement réunies dans les milieux naturels, il est justifié de considérer l'expression : $\text{EFR} = m \cdot \text{SAR}_a$, avec $m = 10^{-1,5} \cdot K_c^{-1/2}$, K_c étant la valeur moyenne du coefficient de sélectivité pour les échanges Na⁺-Ca²⁺ et Na⁺-Mg²⁺.

Dans les conditions de l'expérimentation présentée dans ce travail, la valeur approchée de K_c serait telle que $10^{-1,5} \cdot K_c = 0,0099$, soit K_c = 10,2.

Si la linéarité de la relation entre EFR et SAR_a est démontrable, ce n'est pas le cas pour la relation entre ESP et SAR_a. Dans le cas d'un sol saturé, on a $\text{ESP} = 100 \cdot \text{Na}/\text{CEC}$ et EFR est alors égal à $(\text{ESP}/100) \cdot (1 - \text{ESP}/100)^{-1/2}$. Cette expression peut aussi s'écrire :

$$(\text{ESP}/100)^2 + \text{EFR}^2 \cdot \text{ESP}/100 - \text{EFR}^2 = 0$$

La racine positive de l'équation précédente permet d'exprimer ESP en fonction de EFR et en remplaçant

(1) où les {} signifient l'activité des ions dans la solution d'équilibre (molalités) et N les fractions ioniques équivalentes sur l'échangeur.

(2) Une fois l'équilibre calculé, Ca²⁺ et Mg²⁺ peuvent être répartis dans les sites d'échange au prorata de leurs proportions dans la solution (LAUDELOUT, 1980).

ce dernier par sa valeur en fonction de SAR_a , on parvient à la relation :

$$ESP = 50 \cdot 10^{-3} \cdot SAR_a / K_e \cdot \{ (SAR_a^2 + 4 \cdot 10^3 \cdot K_e)^{1/2} - SAR_a \}$$

CONCLUSION

Bien que les conditions expérimentales n'aient pas permis d'atteindre le résultat théoriquement prévisible, l'utilisation de l'activité des ions dissociés en solution pour le calcul de SAR_a a permis de réduire sensiblement l'incertitude sur le pouvoir alcalinisant des eaux lié au rôle des anions. Dans la mesure où l'on ne distingue pas entre le Ca et le Mg échangeable, il est aisé d'établir une relation linéaire entre le EFR du sol, paramètre caractéristique de sa teneur en Na échangeable, et le SAR_a de la solution d'équilibre. Le coefficient liant EFR et SAR_a faisant intervenir le coefficient de sélectivité de l'échange, K_e , la relation entre les deux paramètres ne peut être considérée unique que dans un domaine médian où la force ionique des solutions varie peu et où la composition de la garniture adsorbée est éloignée des pôles homioniques.

*Manuscrit reçu au Service des Éditions de l'ORSTOM
le 20 janvier 1981*

BIBLIOGRAPHIE

- BABCOCK (A. L.) and SCHULZ (R. K.), 1963. — Effect of anions on the sodium-calcium exchange in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 27 : 630-632.
- BINGHAM (F. T.), MAHLER (R. J.) and SPOSITO (G.), 1979. — Effects of irrigation water composition on exchangeable sodium status of a field soil. *Soil Sci.*, 127 : 248-252.
- CHAN (K. Y.), DAVEY (B. G.) and GEERING (H. R.), 1979. — Adsorption of magnesium and calcium by a soil with variable charge. *Soil Sci. Soc. Amer. Jour.*, 43 : 301-304.
- DROUBI (A.), FRITZ (B.) et TARDY (Y), 1976. — Équilibres entre minéraux et solutions. Programmes de calcul appliqués à la prédiction de la salure des sols et des doses optimales d'irrigation. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. XIV, n° 1 : 13-38.
- DUTT (G. R.) and DONEEN (L. D.), 1963. — Predicting the solute composition of the saturation extract from soil undergoing salinization. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 27 : 627-630.
- GAPON (E. N.), 1933. — Theory of exchange adsorption in soils. *J. Gen. Chem. (URSS)*, 19 : 114-158.
- GARRELS (R. M.) and CHRIST (C. L.), 1965. — Solutions, minerals and equilibria. 450 p., *Library of Congress*. Catalog Card number 65-126-74.
- GAST (R. G.), 1972. — Alkali metal cation exchange on Chambers Montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36 : 14-19.
- LAUDELOUT (H.), VAN BLADEL (R.), BOLT (G. H.) and PAGE (A. L.), 1968. — Thermodynamics of heterovalent cation exchange reactions in a montmorillonite clay. *Trans. Faraday Soc.*, 64 : 1477-1488.
- LAUDELOUT (H.), 1970. — Cation exchange in soils. *S.C.I. Monograph.*, 37 : 33-39.
- LAUDELOUT (H.), DUFÉY (J. E.) and SHETA (T. H.), 1980. — Ionic equilibria in semi-arid soils (in press).
- LONGENECKER (D. E.), 1960. — Influence of soluble anions on some physical and physicochemical properties of soils. *Soil Sci.*, 90 : 185-191.
- RAO (T. S.), PAGE (A. L.) and COLEMAN (M. T.), 1968. — The influence of ionic strength and ion-pair formation between alkaline-earth metals and sulfate on Na-divalent cation exchange equilibria. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32 : 639-643.
- RICHARDS (L. A.) *et al.*, 1954. — U. S. Salinity Laboratory Staff — Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. *USDA — Agriculture Handbook*, number 60.
- RIEU (M.) et CHEVERRY (Cl.), 1976. — Mise au point bibliographique sur quelques recherches récentes en matière de sols salés. *Cah. ORSTOM, Sér. Pédol.*, vol. XIV, n° 1 : 39-61.
- SPOSITO (G.) and MATTIGOD (S. V.), 1977. — On the chemical foundation of the sodium adsorption ratio. *Soil Sci. Soc. Amer. Jour.*, 41 : 323-329.
- VAN BEEK (C. G. E. M.) and BOLT (G. H.), 1973. — The relationship between the composition of the exchange complex and the composition of the soil solution. In A. Hadas *et al.* (eds), *Physical aspects of soil water and salt in ecosystems*. Springer-Verlag, New York : 379-388.