

# Contributions à l'étude du complexe absorbant des sols acides à charges mixtes

## Application aux Andosols du Velay (1)

Pierre ESPIAU

Centre d'Etudes Ecologiques et Phytosociologiques L. Emberger - C.N.R.S., BP 5051, 34033 Montpellier

### RÉSUMÉ

Le complexe absorbant des sols présente des charges permanentes et variables. Ces dernières dépendent du pH et de la force ionique de la solution en contact. Les andosols du Velay sont choisis comme modèles de sols à charges mixtes. Le but fixé est la détermination des charges négatives qui se manifestent dans le contexte naturel des sols et des cations échangeables qui lesaturent, c'est-à-dire qui assurent l'électroneutralité que l'on peut exprimer par la relation  $\Sigma M^{x+} = C.E.C.$  effective.

Les problèmes qui surgissent dans l'étude des deux membres de cette égalité sont successivement abordés.

MOTS-CLÉS : Aluminium échangeable — Andosols — Cations échangeables — Capacité d'échange cationique effective — Charges mixtes — Sols acides.

### ABSTRACT

#### STUDY OF THE EXCHANGE COMPLEXE IN ACIDIC SOILS WITH MIXED CHARGES - EXAMPLE OF THE ANDOSOLS FROM VELAY (FRANCE)

Andosols from Velay (France) were chosen as model of soils with mixed charges (permanent and variable). The objective was to determine the negative charges occurring in a natural context of soils and the exchangeable cations which saturate them or insure electrical neutrality.

With exchangeable cations, difficulties which are mainly due to aluminium are of two kinds :

- determination of strictly exchangeable aluminium,
- expression of an average charge to this aluminium.

A review of the literature shows that in a very diluted solution ( $C < 10^{-5} M$ ), the hydroxyaluminium cations only present monomer types. Precipitation of polymers of a partially neutralised solution is activated by clay (montmorillonite) which shows that in the soil solution, in equilibrium, the presence of only monomer is even more probable. In addition, for concentration and pH of acidic soils, adsorbed Al is mainly in trivalent form.

Experiment done with silicium shows the easy development of silico-aluminic complex moving towards crystallin forms which are little soluble in neutral reactants.

All these informations tend to prove that a mild treatment with a neutral reactant only extracts exchangeable Al.

The methods of setting potentiometric titration and ionic adsorption curves are applied to the determination of the surface charges. The fact that the charge at the zero point titration is unknown, the dissolution processes and the competition between protons and  $K^+$  ions are as many difficulties that can be by-passed only in the case of ionic adsorption and at the zero point titration.

In conclusion, the classical method already proposed gives a good estimation of exchangeable Al and the cumulated of all exchangeable cations extracted in the defined conditions of our experiment gives a good approximation of the effective C.E.C.

KEY WORDS : Exchangeable aluminium — Andosols — Exchangeables cations — Effective cation exchange capacity — Mixed charges — Acid soils.

(1) Ce travail a fait l'objet d'une thèse de Doctorat es Sciences soutenue le 26 novembre 1986 devant l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

## INTRODUCTION

Le complexe absorbant des sols présente des *charges permanentes* et des *charges variables*. L'exemple classique des premières est celui des argiles : les substitutions isomorphiques engendrent des charges négatives. Il est également bien connu que la dissociation des groupes carboxyliques de la matière organique crée des charges variables. Dans la fraction minérale, les oxydes et hydroxydes et certains composés silico-alumineux, peuvent également présenter des charges variables.

Par sols à charges mixtes il faut entendre des sols

qui présentent à la fois des charges permanentes et des charges variables. Ici les premières sont surtout liées à la présence d'argiles 2/1.

Ces charges variables sont sous la dépendance des solutions en équilibre avec le solide. Aussi les manipulations de laboratoires effectuées pour la mesure de la Capacité d'Echange Cationique des sols, risquent-elles de nous éloigner des conditions du sol en place.

Pour illustrer ces faits, on peut examiner par exemple un tableau d'analyses (tabl.I). Les résultats concernant des andosols du Velay qui ont été pris comme modèles de sols à charges mixtes. Ils ont été étudiés par MOINEREAU (1977) ; ils concernent six profils.

TABLEAU I  
Analyse du complexe absorbant des sols étudiés

PROFILS	HORIZONS	pH KCl	pH eau	EXTR. NH <sub>4</sub> AcO K <sup>+</sup>	CATIONS ECHANGEABLES <sup>(1)</sup> EXTRACTION KCl N <sup>(2)</sup>					Σ M <sup>x+</sup>	TAUX D' ACIDITE D'ECHANGE (3)	C.E.C. <sup>(1)</sup>		
					Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> AcO pH <sub>7</sub>			CaCl <sub>2</sub> pH <sub>7</sub>	CaCl <sub>2</sub> pH <sub>4</sub>	
24	B	4.6	5.90	0.08	3.59	0.82	1.58	0	6.07	26	30.6	22.5	6.25	
107	B <sub>hs</sub>	4.9	5.9	0.12	3.99	1.31	3.20	0	8.62	37.1	43.1	37	7.9	
109	(B)	4.25	5.8	0.06	8.15	2.05	4.58	0.12	14.96	31.9	51.5	30.5	10.1	
110	(B)	4.6	6.2	0.08	4.21	0.75	2.00	0	7.04	28.4	41.3	34.5	9.1	
126	B	5.1	5.9	0.05	0.97	0.33	0.6	0	1.96	30.6	33.8	19	1.3	
127	B <sub>Fe</sub>	4.2	4.9	0.17	0.45	0.18	9.09	0.28	10.17	92.10	45.3	26.5	5.5	
	B <sub>hs</sub>	4.1	4.7	0.10	0.45	0.13	7.88	0.20	8.76	92.20	60.8	28.5	2.9	

(1) EN MÉG./100 g

(2) MOYENNE DE DEUX ANALYSES

(3)  $((Al^{3+} + H^+)/\Sigma M^{x+}) \times 100$

Il s'agit d'analyses classiques du complexe absorbant : pH KCl et pH eau : les cations échangeables sont exprimés en méq/100 g. Le potassium est extrait par l'acétate d'ammonium N a pH<sub>7</sub> ; les autres cations sont extraits avec une solution de KCl N par deux traitements successifs d'une 1/2 heure. C'est la méthode de routine proposée antérieurement pour l'extraction de l'aluminium et des protons échangeables (ESPIAU et PEYRONNEL, 1976).

Il faudrait y ajouter Na<sup>+</sup> mais ce cation n'occupe en général qu'une très faible proportion de la garniture ionique du complexe absorbant des sols acides.

L'aluminium exprimé sous la forme cationique Al<sup>3+</sup> et les protons sont les deux composants principaux de l'acidité d'échange (1).

Examinons surtout les cinq dernières colonnes : Σ M<sup>x+</sup> désigne la somme des cations des colonnes précédentes et le Taux d'Acidité d'Echange est l'expression en pourcentage du rapport de l'acidité d'échange à la somme des cations échangeables. Les trois dernières colonnes donnent les résultats de la détermination de la capacité d'échange cationique par trois méthodes différentes.

Deux points essentiels se dégagent de l'examen de ces résultats :

— C'est tout d'abord la très forte discordance qui existe entre les résultats fournis par ces trois méthodes. La comparaison des deux dernières colonnes met en relief l'influence du pH des réactifs ; nous verrons également dans la deuxième partie de cet exposé l'influence de la force ionique.

(1) Dans tous les résultats qui seront donnés dans la suite de l'exposé la charge +3 sera toujours donnée à l'aluminium dosé par colorimétrie ou absorption atomique.

— Le deuxième point à considérer concerne la différence entre les valeurs obtenues pour la C.E.C. d'une part et  $\Sigma M^{x+}$  d'autre part.

Les valeurs de C.E.C. à pH7 sont disproportionnées par rapport à  $\Sigma M^{x+}$ . La méthode à pH4 ne donne pas entière satisfaction, car certains résultats sont nettement inférieurs à  $\Sigma M^{x+}$ .

L'action des réactifs a donc pour effet soit de créer, soit d'annuler des charges négatives. Ces effets ne se produisent pas dans le contexte naturel du sol et on désigne par « Capacité d'Echange Cationique effective », la C.E.C. du sol en place.

Le souci majeur du travail a résidé dans la recherche de résultats satisfaisants aux conditions d'électroneutralité du complexe absorbant des sols dans leur contexte naturel, préoccupation qui s'exprime par la relation :

$\Sigma M^{x+} = C.E.C. \text{ effective}$ , chaque membre de l'égalité étant considéré séparément et successivement.

Avant d'exposer cette démarche examinons quelques caractéristiques supplémentaires des sols étudiés.

### 1. CARACTÉRISTIQUES DES SOLS ETUDIÉS

Aux analyses du complexe absorbant de ces sols, il faut ajouter deux autres caractéristiques qui sont utiles dans la discussion des résultats présentés. Ce sont la répartition des sesquioxydes dans les profils et la nature des minéraux argileux.

La figure 1 donne la répartition dans les profils des sesquioxydes extraits par deux traitements avec le réactif TAMM + Hydrosulfite et suivis d'un autre traitement à la soude NaOH 0,5 N.

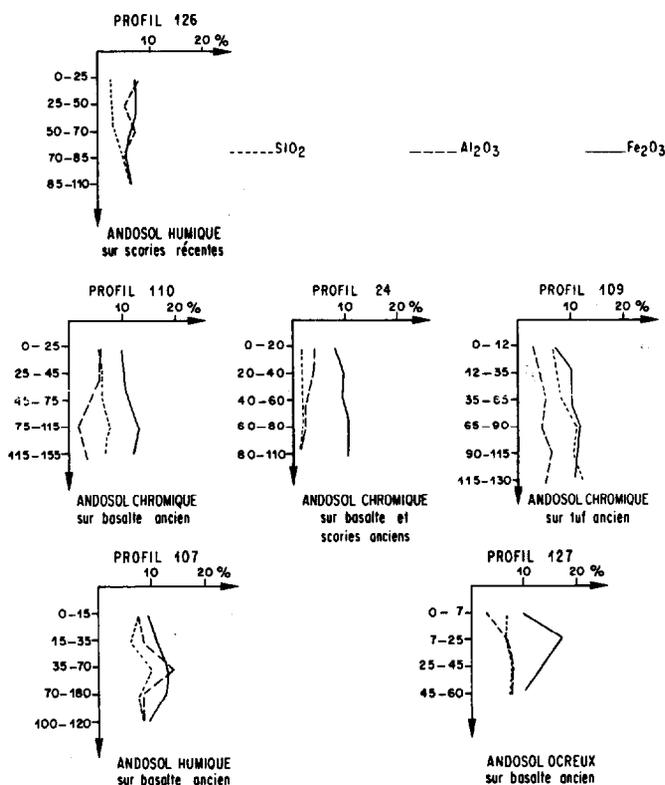


FIG. 1. — Distribution des sesquioxydes amorphes dans les profils (MOINEREAU, 1970)

L'allure de ces courbes permet de classer « grosso modo » les six profils en trois groupes. Le profil 126 développé sur scories récentes est le plus jeune et présente une répartition assez uniforme. Il faut noter en particulier que par rapport aux autres sols, les teneurs en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont plus faibles. A l'opposé les profils 127

et 107 présentent des ventres, surtout pour Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette caractéristique correspond bien à la description morphologique qui indique une tendance podzolique. Les trois andosols chromiques constituent un groupe intermédiaire.

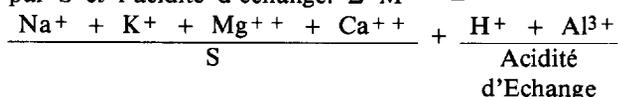
Alors que les autres sols renferment des argiles 2/1 ou 1/1, le profil 126 est très pauvre en minéraux

phyliteux. L'halloysite est très caractéristique des profils 24 et 107 tandis que la présence de beidellite est très marquée dans les profils 109, 110 et 127 ; elle est particulièrement abondante dans la fraction argileuse du profil 109.

D'après les critères de WADA (1977), le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  n'est pas caractéristique de la présence très marquée d'allophane ou d'imogolite ; toutefois l'A.T.D. indique que le profil 126 peut renfermer de l'allophane.

## 2. PROBLÈMES RELATIFS À LA DÉTERMINATION DES CATIONS ÉCHANGEABLES

La somme des cations échangeables peut se décomposer en deux parties : les bases échangeables désignées par S et l'acidité d'échange.  $\Sigma M^{x+} =$



Seule la détermination de l'aluminium échangeable présente des difficultés réelles qui sont de deux ordres :  
1) La distinction de l'aluminium strictement échangeable, c'est-à-dire sous forme de cations assurant la saturation des charges négatives développées par le complexe absorbant.

2) L'attribution d'une charge moyenne à ces cations.

La réponse à ces deux questions est étroitement liée à celle de la présence dans les sols de cations aluminiques hydroxylés et plus ou moins polymérisés, soit dans les solutions, soit à l'état adsorbé, soit encore sous forme de précipités amorphes et partiellement solubles.

Les solutions du sol interviennent par le biais des mécanismes d'échanges pour régler la composition des phases adsorbées.

Les connaissances acquises sur le comportement de l'aluminium en solution ont souvent été transposées aux solutions du sol, et cela peut-être parfois trop hâtivement, sans tenir compte des différences entre les conditions opératoires en laboratoire et les situations naturelles.

### 2.1. Les cations de l'aluminium dans les solutions du sol

Expérimentalement, l'étude du comportement de l'aluminium en solution s'effectue essentiellement selon deux voies :

— soit par hydroxylation (ou neutralisation) et précipitation

— soit par dissolution d'un trihydrate cristallisé.

Toutes les études effectuées selon la première voie reviennent à rechercher les produits formés en fonction du degré d'avancement de la neutralisation caractérisé par le rapport  $R = \frac{|\text{OH}|}{|\text{Al}|}$ .

A partir de là, deux tendances s'opposent :

— La théorie « core-links » de SILLEN (1954 a et b), à ses débuts, et des considérations structurales comme celles exposées par HSU et BATES (1964), ont contribué à accréditer l'hypothèse de la formation d'une série *continue* de produits évoluant vers un trihydrate cristallisé.

— Au contraire, avec les travaux de JOHANSSON (1960-1962), de AKITT *et al.* (1972), et plus récemment ceux de BOTTERO et CASES (1979, 1980) s'est développée la conception de la formation de produits *en nombre limité et de composition assez bien définie*. Il faut signaler tout particulièrement l'importance donnée à un polymère en «  $\text{Al}_{13}$  » =  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_n (31-n)^+$ .

Au demeurant, les deux tendances en viennent à conclure, que pour des concentrations inférieures à  $10^{-5}\text{M}$ , l'équilibre ne doit comporter que des monomères et une phase précipitée.

Dans les études conduites par neutralisation, les résultats obtenus paraissent sous la dépendance de la concentration initiale en Al, du pH, de la force ionique des solutions, de la vitesse de neutralisation, alors que dans les études conduites par dissolution, les équilibres atteints ne sont réglés que par le pH. Cette contradiction n'est qu'apparente, et elle est due à l'état *métastable* des produits formés par hydroxylation et dont l'évolution paraît devoir finalement conduire au même type d'équilibre que la dissolution, caractérisé par la seule présence des monomères en solution.

Qu'en est-il en comparaison avec les solutions du sol ?

Les variations de concentration et de pH s'y développent beaucoup plus *progressivement* que dans les manipulations de laboratoire et les concentrations en Al sont très faibles. On peut alors supposer que la tendance vers la seule présence de monomères s'y trouve accentuée. S'il y a cependant formation de polymères, la présence de phases cristallisées, en particulier les argiles ou les minéraux micacés, ne peut qu'accélérer leur précipitation. C'est la raison pour laquelle il a été réalisé une expérience sur l'adsorption de l'aluminium par une smectite, afin de rechercher le degré d'hydrolyse des cations adsorbés.

### 2.2. Adsorption de l'aluminium par une smectite : degré d'hydrolyse des cations adsorbés

#### PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

L'expérience est menée avec une montmorillonite de Camp-Bertaux, sodique, séchée à l'air. La capacité d'échange cationique est alors de 88,8 méq/100 g. La première phase consiste à échanger le sodium par du calcium. Ensuite l'argile est mise au contact de solutions d'aluminium partiellement neutralisées. Le choix des concentrations en aluminium est un compromis entre le souci de la précision analytique et celui de ne pas

trop s'écarter de la réalité des sols. Comme on se place dans la perspective de l'application des résultats aux sols acides, les essais se cantonnent dans le domaine des neutralisations allant de  $R = 0$  à  $1$  ( $0 - 0,2 - 0,5 - 1$ ).

La durée de contact solution de traitement-argile est de 72 heures et le passage à la phase d'extraction par le chlorure de potassium s'effectue après lavage, sans séchage préalable de l'argile.

Les analyses comportent les dosages effectués sur la solution d'équilibre et sur l'extrait KCl. Quelques déterminations sont pratiquées sur l'argile.

RÉSULTATS

Les cations adsorbés

Le tableau II présente les résultats du dosage des cations adsorbés. Ceux-ci sont, soit dosés directement dans l'extrait KCl (les résultats sont portés dans les 3 premières colonnes), soit calculés d'après les variations de concentrations des solutions d'équilibres (ce sont les résultats des 3 dernières colonnes).

TABLEAU II  
Détermination des cations adsorbés.  
— Montmorillonite de Camp-Bertaux.  
Cations échangeables à l'équilibre (méc./100 g)

Titre de la solution en $Al^{3+}$ , en début exp.	Cations échangeables dosés directement			Cations échangeables calculés par différence		
	Ca <sup>++</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>++</sup> +Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>++</sup> +Al <sup>3+</sup>
<b>SÉRIE I</b> R = 0						
$10^{-2}N$	3,50	83,75	87,25		89,30	
$0,5 \cdot 10^{-2}N$	11	76,40	87,40	7,40	81	
$0,25 \cdot 10^{-2}N$	42,75	46,60	89,35	39,90	45,25	
<b>SÉRIE II</b> R = 0,2						
$10^{-2}N$	3,75	85,25	89	4,30	100,30	104,60
$0,5 \cdot 10^{-2}N$	13,55	74,95	88,50	12,70	85,40	98,10
$0,25 \cdot 10^{-2}N$	44,75	42,65	87,40	47,39	48,92	96,31
<b>SÉRIE III</b> R = 1,01						
$10^{-2}N$	4,01	86,11	90,12	5,07	123,10	128,17
$0,5 \cdot 10^{-2}N$	17,13	70,25	87,38	17,32	91	108,32
$0,25 \cdot 10^{-2}N$	50,00	37,69	87,69	48,45	48,98	97,43
<b>SÉRIE IV</b> R = 0,5						
$10^{-2}N$	5	101,9	106,9	7,2	153,2	160,4
$0,5 \cdot 10^{-2}N$	27,2	63,6	90,8	28,8	97,10	125,9
$0,25 \cdot 10^{-2}N$	55,5	30,6	86,1	57,6	49,5	107,1

Les teneurs en  $Na^+$  échangeable restent très faibles, aussi sont-elles négligées dans ce tableau ( $0,4$  méq/100 g pour  $R = 1$ ).

Pour  $R = 1$ , la C.E.C. mesurée après expérience est sensiblement égale à celle de départ ( $88,1 - 88,4 - 88,5$  méq/100 g).

Pour  $R = 0 - 0,2$  et  $0,5$ , il faut attribuer la charge +3 à tout l'aluminium dosé directement, pour retrouver la C.E.C., tandis qu'avec les calculs effectués à partir des variations de concentrations des solutions d'équilibres la somme  $Ca^{++} + Al^{3+}$  donne des valeurs trop fortes. Cette discordance ne semble pouvoir s'expliquer que par la précipitation de l'aluminium excédentaire.

Pour la valeur de  $R$  égale à 1 et avec une solution d'équilibre  $10^{-2}N$ , l'aluminium extrait et dosé directement représente sur une valeur supérieure à la C.E.C. si on attribue à chaque atome la charge +3. Dans ce cas deux interprétations peuvent être données :

a) Soit Al extrait est en totalité échangeable et ses cations correspondent alors à la formule  $Al(OH)_x^{(3-x)+}$  avec  $x = 0,55$ .

b) Soit, comme pour les autres séries Al échangeable est en totalité sous forme  $Al^{3+}$  et la quantité excédentaire proviendrait d'un précipité se dissolvant légèrement.

Les résultats obtenus par BROWN et NEWMAN (1973) et le fait de retrouver la C.E.C. dans son intégralité permettent d'opter pour cette deuxième hypothèse, d'autant plus que l'extraction par KCl est effectuée immédiatement après équilibre, sans passer par une phase de dessiccation qui ne ferait que favoriser l'insolubilisation.

DOSAGE DES MONOMÈRES - DIFFRACTION R-X et A.T.D.

Le dosage des monomères montre que leur pourcentage par rapport à l'aluminium total tend à croître dans la solution d'équilibre. Autrement dit, les polymères tendent à disparaître.

Les tests de chauffage et de diffraction de rayons X indiquent qu'il n'y a pas d'intercalation de cales hydroxyalumineuses dans l'espace interfoliaire tant que  $R$  reste inférieur ou égal à  $0,5$ . Pour  $R = 1$ , on peut observer une résistance à la fermeture qui demeure toutefois assez faible puisque à  $110^\circ C$  l'équidistance est ramenée à  $12,20 \text{ \AA}$ .

Les signaux endothermiques de l'A.T.D. compris entre  $250$  et  $300^\circ C$  révèlent une précipité externe qui tend à évoluer vers la gibbsite.

Si l'extrait KCl renferme des polymères, ceux-ci peuvent provenir de la dissolution du précipité ou de l'hydrolyse des ions désorbés, comme tend à le montrer l'évolution du pH. En tout état de cause, la présence de polymères dans la solution d'extraction ne permet pas de conclure à leur présence dans la phrase adsorbée.

## CONCLUSIONS

Finalement l'interprétation à laquelle on aboutit peut se résumer en trois points :

1) Au contact d'une solution renfermant le cation  $Al^{3+}$  et ses formes hydroxylées, les smectites adsorbent préférentiellement  $Al^{3+}$ . L'adsorption des polymères hydroxylés ne devient prépondérante que lorsque ces produits constituent la fraction majeure des cations de l'aluminium.

2) Dans les échanges et des équilibres du type de ceux réalisés ici, c'est-à-dire lorsque  $Al^{3+}$  saturé les sites d'échanges, les polymères hydroxylés de la solution précipitent à l'extérieur des feuillettes sous forme amorphe avec une tendance à évoluer vers la forme cristallisée gibbsitique.

3) Comme le montrent l'analyse des monomères et l'évolution du pH, les cations  $Al^{3+}$  extraits par KCL N s'hydrolysent partiellement en cours de traitement, en l'absence de protons échangeables.

\*

Il apparaît donc que si l'aluminium était véhiculé dans le sol par des solutions aussi simples que celles expé-

mentées, toute élévation de pH ou de concentration devrait aboutir à la formation de gibbsite, mais dans le sol cette évolution peut être empêchée par la présence d'anions minéraux ou organiques en relation avec la formation de complexes. C'est là un vaste domaine qui n'a été abordé que très partiellement en se limitant à l'aspect particulier de l'interaction des cations de l'aluminium et de l'acide silicique.

Les associations aluminium-acides humiques évoluent vers des complexes insolubles qui ne peuvent être extraits spécifiquement qu'avec des réactifs tels que le pyrophosphate, c'est-à-dire nettement plus agressifs que ceux couramment utilisés pour l'extraction des éléments échangeables.

### 2.3. Réactions entre cations hydroxyalumineux et acide silicique

L'étude des réactions entre cations hydroxyalumineux et acide silicique connaît un regain d'intérêt ces dernières années, surtout à la suite des travaux de V.C. FARMER et ses collaborateurs (1977-1980).

La figure 2 représente les courbes de titration de l'aluminium dans l'eau, avec ou sans  $Si(OH)_4$ .

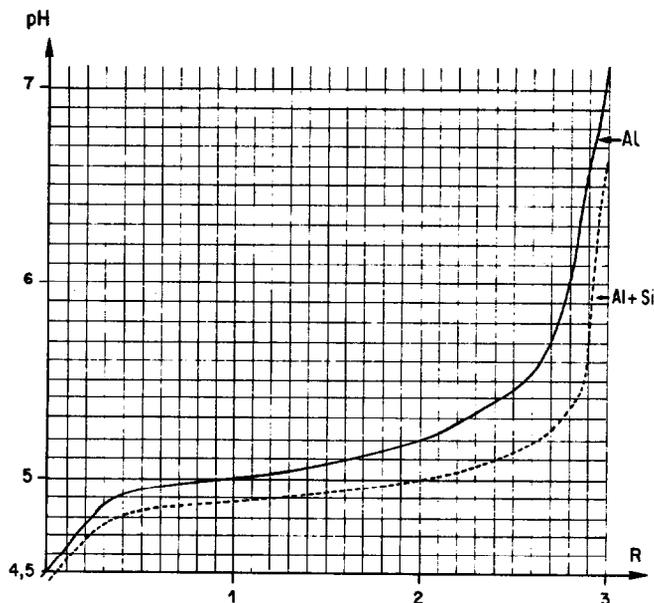


FIG. 2. — Titration de l'aluminium en présence de  $Si(OH)_4$  ( $|Al|$   $5 \mu g\ ml^{-1}$  et  $|Si|$   $10 \mu g\ ml^{-1}$ )

La courbe supérieure correspond à l'aluminium seul ( $|Al| = 5 \mu g\ ml^{-1}$ ;  $NaOH$   $0,01\ N$ - $0,01\ ml\ mn^{-1}$ ). En présence de  $Si(OH)_4$  avec un rapport  $Si/Al$  égal à 2, une nouvelle courbe est obtenue qui est située nettement au-dessous de la première (c'est-à-dire à pH inférieur).

Il a été procédé, en outre, dans les mêmes conditions, à des neutralisations partielles pour des valeurs de R égales à 0,1 — 0,2 — 0,5 — 0,9 et 2,65, chaque fois sur 200 ml de solution. Après neutralisation, les solutions ont été conservées, pendant un mois, avant d'être

analysées. Les résultats obtenus pour le pH sont consignés dans le tableau III.

Après maturation et jusqu'à  $R = 0,9$ , le pH est inférieur à celui de la solution avant neutralisation, contrairement à ce qui est enregistré avec une solution simple d'aluminium. Ces deux résultats laissent entrevoir un mécanisme supplémentaire de libération

des protons, qui ne peut correspondre qu'à des réactions entre les cations hydroxylés de l'aluminium et l'acide silicique.

Les solutions ont été filtrées sur membranes de  $0,01 \mu\text{m}$  de porosité pour récupérer les précipités éventuellement formés, qui se sont avérés être des néoformations phylliteuses (cf. P. ESPIAU et G. PEDRO, 1984).

TABLEAU III  
Evolution du pH des solutions renfermant  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , après neutralisation partielle ( $\text{Al}^{3+} = 5 \mu\text{g ml}^{-1}$ ;  $\text{Si} = 10 \mu\text{g ml}^{-1}$ )

R	0,1	0,2	0,5	0,9	2,65	3
pH avant neutralisation	4,46	4,46	4,47	4,46	4,46	4,46
pH après neutralisation	4,55	4,66 4,60	4,82 4,68	4,86 4,69	5,21	6,66
pH après maturation		4,34	4,35	4,40	4,80	

Mais ce n'est pas tant la possibilité d'obtention de minéraux bien définis que la démonstration de la réactivité de l'acide silicique ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), avec des cations hydroxylés de l'aluminium qu'il faut noter ici.

Cette expérience montre en effet que les combinaisons de l'aluminium avec la silice s'effectuent *assez facilement*, dans des délais relativement courts, lorsque les solutions restent très diluées, les rapports de neutralisation faibles et la vitesse de neutralisation très lente, c'est-à-dire lorsque les conditions tendent à se rapprocher de l'évolution des solutions *dans le contexte des sols acides*.

La réactivité très faible ou nulle avec la 8-oxyquinoléine des produits silicoalumineux formés permet de penser que ces produits restent totalement insolubles dans les réactifs neutres, même concentrés, tels que KCl N, utilisés dans l'extraction des éléments échangeables. Il est donc fort probable que l'aluminium ainsi engagé *n'interfère pas* dans la détermination de la fraction de cet élément considérée comme échangeable.

#### 2.4. Conclusions sur le comportement des formes les plus labiles de l'aluminium dans le sol

A la suite de la revue bibliographique et des expériences effectuées, l'idée générale qui se dégage quant aux processus d'hydroxylation de l'aluminium en solution, c'est que l'évolution vers l'équilibre conduit *au maintien des seuls monomères en solution*. Les hydroxopolymères tendent vers des formes de moins en moins solubles.

Au contact des phases solides, surtout micacées et

argileuses et probablement en raison d'une parenté de structure, ce phénomène s'accélère.

En outre, la présence de matière organique ou de silice en solution contribue à la formation de complexes organominéraux ou silico alumineux qui tendent à s'insolubiliser.

Enfin, la disproportion qui peut exister entre aluminium désorbé et aluminium dissous, permet de négliger cette dernière fraction lorsqu'on ne pratique que deux extractions successives d'assez courte durée, avec le réactif d'un sel neutre, comme cela a été préconisé pour la méthode de routine (ESPIAU et PEYRONNEL, 1976). Et il existe de fortes présomptions pour que la personnalité de l'aluminium soit sous forme  $\text{Al}^{3+}$  avant désorption.

Il reste maintenant à savoir si tout l'aluminium échangeable est extrait. C'est ce qu'il était nécessaire de vérifier, tout en cherchant à déterminer la C.E.C. effective. On ne peut d'ailleurs procéder que par approches successives.

#### 3. DÉTERMINATION DE LA C.E.C. EFFECTIVE

Il faut s'intéresser maintenant au deuxième membre de la relation qui exprime l'électroneutralité du complexe adsorbant. A chaque étape, il s'agit de comparer les résultats à la somme des cations évaluée dans les conditions indiquées, qui peut être considérée comme une estimation convenable de la somme des cations échangeables.

### 3. Présentation du problème

La capacité d'échange cationique d'un sol (C.E.C.) correspond aux cations retenus par adsorption (coulombienne) pour neutraliser les charges négatives et rétablir l'électroneutralité du complexe absorbant. En fait il existe deux types de charges (fig.3), qu'il est classique d'illustrer à l'aide du schéma de VAN OLPHEN (1977).

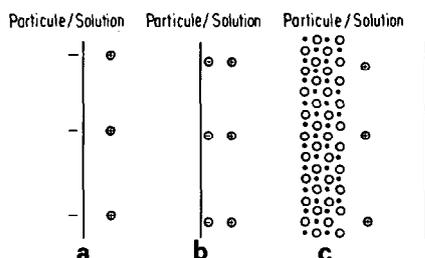


FIG. 3. — Représentation des différents types de charges (VAN OLPHEN, 1977)

Formation d'une double couche électrique. a. Charges permanentes ; b. Charges communiquées par l'adsorption spécifique d'ions (I.A.S.) [ex : F<sup>-</sup>/Goethite] ; c. Charges communiquées par l'adsorption d'ions appartenant au réseau (I.D.P.) [ex : H<sup>+</sup>-OH<sup>-</sup>/Goethite]

Les charges permanentes sont fixes et se situent à l'intérieur du solide.

Les charges variables se développent à la surface du solide à la suite, soit de l'adsorption spécifique d'un ion, soit de la chimisorption ou de la perte par dissolution d'un ion appartenant au réseau ou au solvant de la solution environnante.

Il peut donc exister deux catégories d'ions qui confèrent une charge à la surface ; ce sont :

— les ions déterminants le potentiel (I.D.P.) qui appartiennent au solide ou au solvant.

— les ions adsorbés spécifiquement (I.A.S.) qui n'appartiennent ni au solide, ni au solvant.

En fait, il existe une troisième catégorie d'ions, ce sont les ions indifférents qui ne provoquent pas l'apparition de charges de surfaces du solide, mais qui participent à l'électroneutralité par simple attraction coulombienne.

La charge de surface est conditionnée par la solution environnante et il existe une situation particulière qui sert à caractériser la surface, c'est celle pour laquelle sa charge est nulle. On écrit alors,

$$\sum z_i r_i = 0 \text{ relation dans laquelle}$$

$z_i$  = valence de l'espèce ionique  $i$   
 $r_i$  = densité d'occupation de surface de ces ions

On désigne cette situation comme étant le point de charge nulle (P.C.N. ou Z.P.C.) et on la caractérise par le pH correspondant de la solution environnante.

ILLUSTRATION DE LA RÉPARTITION DES CHARGES ET DU POTENTIEL À L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE : LES MODÈLES

Les différentes représentations de répartition de potentiel et de charges de surface peuvent très schématiquement se ramener à trois modèles (fig.4) :

- celui de Helmholtz analogue à un condensateur
- la double couche diffuse qui correspond à une répartition statistique des ions en fonction des états d'énergie.
- enfin les modèles du type Stern qui associent en quelque sorte les deux précédents et qu'il est possible d'illustrer par la représentation de BOWDEN (1973).

Les modèles du type Stern introduisent une limitation du nombre de sites d'échanges et une notion de distance d'approche des ions par rapport à la surface à l'intérieur de la couche de Helmholtz. Les ions sont alors supposés distribués sur des surfaces équipotentielles parallèles à la surface du solide. Il s'agit là d'hypothèses simplificatrices et l'une des conceptions due à GRAHAMME (1947), consiste à admettre que la couche de Helmholtz est divisée en deux zones limitées par deux plans : la couche interne et la couche externe de Helmholtz.

Dans son schéma BOWDEN considère que les I.A.S. sont répartis sur le plan interne de Helmholtz.

Notons que la relation que donne SPOSITO (1981) pour exprimer l'électroneutralité :

$\sigma_O + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{OS} + \sigma_D = 0$  introduit également la notion de couche interne et de couche externe de Helmholtz. Cette relation concerne un solide à charges mixtes ;  $\sigma_O$  représente les charges permanentes,  $\sigma_H$  les charges dues aux protons chimisorbés ;  $\sigma_{is}$  et  $\sigma_{OS}$  correspondent à la couche interne et à la couche externe ; enfin  $\sigma_D$  représente les charges de la couche diffuse. En outre SPOSITO admet que  $\sigma_{OS} + \sigma_D$  représentent les ions échangeables, ce qui revient à considérer que  $\sigma_{is}$  appartient à la surface du solide.

Cette schématisation présente au moins un intérêt méthodologique en excluant les I.A.S. pour procéder aux échanges, ce qui conduit à choisir un électrolyte indifférent.

### 3.2. Les méthodes d'étude des charges variables appliquées aux sols

Bien que conçues pour des surfaces bien définies ou relativement homogènes, les méthodes d'étude des charges variables ont largement été appliquées aux sols. Dans ce cas elles reviennent à établir, soit les courbes de titration potentiométrique, soit les courbes d'adsorption ionique.

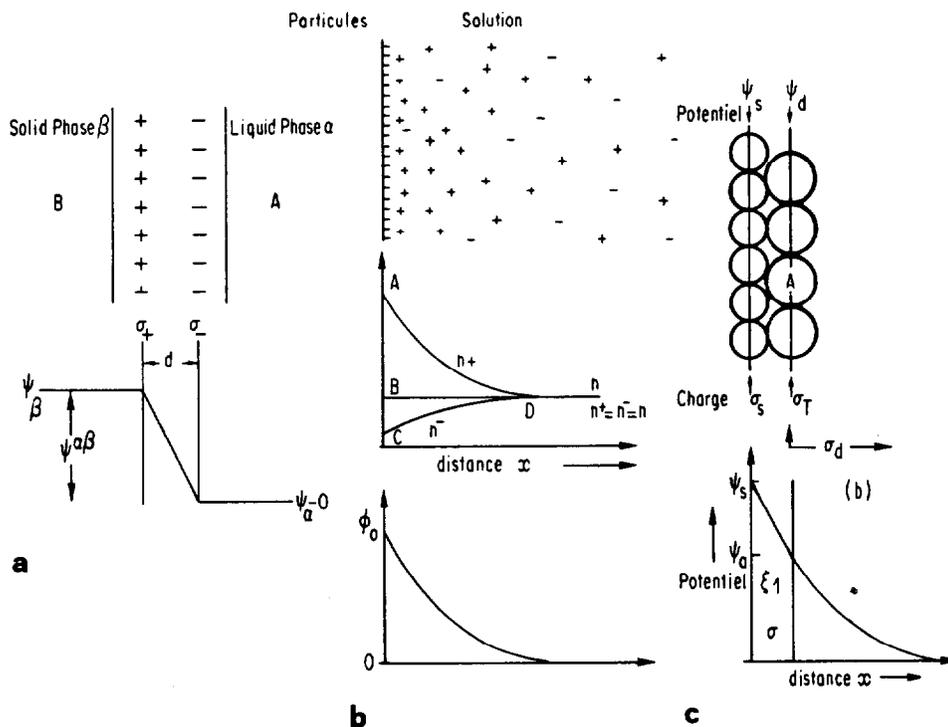


FIG. 4. — Représentation schématique des répartitions de charges et de potentiel à l'interface solide-liquide. a. Modèle de Helmholtz (BOWDEN, 1973) ; b. Modèle de la double-couche diffuse de Gouy-Chapman (Van OLPHEN, 1977) ; c. Modèle de Stern (BOWDEN, 1973)

a) COURBES DE TITRATION POTENTIOMÉTRIQUE

Les courbes de titration potentiométrique sont la représentation de la charge de surface en fonction du pH de la solution d'équilibre.

Quel que soit le modèle considéré, couche diffuse ou modèle de type Stern, on démontre qu'en l'absence d'adsorption spécifique au pH correspondant au P.C.N. toutes les courbes doivent passer par un même point, quelle que soit la concentration de l'électrolyte indifférent.

La technique revient donc à établir les courbes pour plusieurs concentrations en électrolyte indifférent et à déterminer le point d'intersection (fig.5).

Pratiquement cela consiste à amener des prises d'essai de sol à l'équilibre dans une solution d'un électrolyte indifférent (KCl-NaCl) après ajout de quantités variables de protons ou d'hydroxydes apportés sous forme d'acide (HCl) ou de bases (NaOH). La mesure du pH à l'équilibre permet de déterminer la quantité de protons (ou hydroxydes) restant en solution. La différence par rapport à la quantité ajoutée en début d'expérience est égal en principe à la quantité chimisorbée. Ces quantités chimisorbées sont reportées graphiquement en

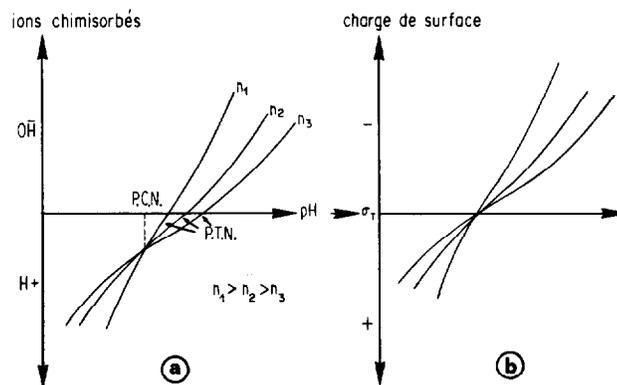


FIG. 5. — Courbes de titrations potentiométriques. Surface à charges variables

fonction du pH. La représentation des charges + et -, c'est-à-dire le passage de la figure a à la figure b s'effectue par simple translation parallèlement aux ordonnées.

Notons ici qu'à côté du P.C.N., il existe un autre point singulier, le point de titration nulle (P.T.N.) qui

est pour chaque concentration électrolytique le point de la courbe pour lequel on n'apporte ni protons ni hydroxydes. Ainsi, alors qu'il n'y a qu'un seul P.C.N. pour un ensemble de courbes, chacune de ces courbes a son P.T.N.

Le monde de construction indiqué revient à considérer qu'aux différents P.T.N., les charges sont égales. Dans ces conditions la C.E.C. peut être estimée par différence d'ordonnées entre le PTN et le PCN. Mais il y a des réserves à émettre à ce sujet, car les résultats de l'adsorption ionique vont nous montrer que la charge au P.T.N. est en réalité fonction de la force ionique de la solution d'équilibre.

Les deux techniques principalement pratiquées pour les sols sont d'une part celle de Van RAIJ et PEECH (1972), et d'autre part, celle de UEHARA et GILLMAN (1980).

La première devrait s'adresser à des sols ne présentant que des charges variables (fig.5). La seconde est conçue pour des sols présentant les deux types de charges, variables et permanentes (fig.6).

Elle procède par une saturation préalable de l'échantillon avec l'électrolyte indifférent. Dans ce cas, au point d'intersection les charges variables s'annulent également, mais la charge totale n'est pas nulle ; elle reste égale aux charges permanentes. Le pH correspondant est alors désigné pH<sub>0</sub> par UEHARA. Pour annuler la charge totale, il faut atteindre le Z.N.P.C. (P.Z.N.C.), c'est-à-dire apporter une quantité supplémentaire de protons devant compenser les charges négatives permanentes.

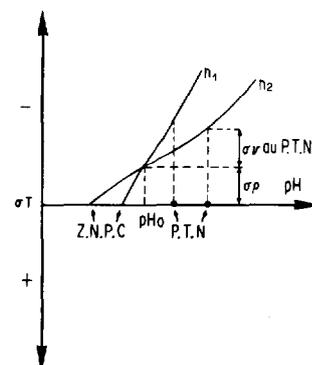


FIG. 6. — Courbes de titrations potentiométriques. Surface à charges mixtes

#### b) COURBES D'ADSORPTION IONIQUE

Pour établir les courbes d'adsorption ionique, les échantillons sont traités de la même façon et soumis aux mêmes conditions d'équilibre ; on ne s'intéresse plus à la chimisorption des protons (ou des OH<sup>-</sup>), mais à l'adsorption des ions de l'électrolyte indifférent pour établir les courbes d'adsorption cationique et anionique (fig.7).

Théoriquement, ces courbes doivent permettre d'accéder à la connaissance de plusieurs paramètres. Ainsi dans le cas où les charges permanentes sont négatives :

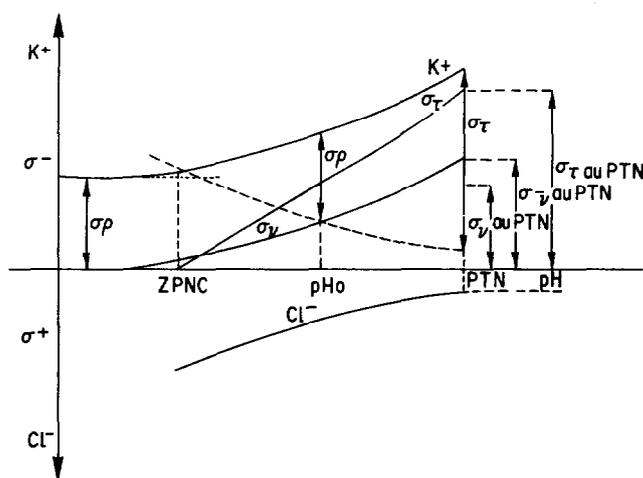


FIG. 7. — Courbes d'adsorption ionique. Surface à charges mixtes. K<sup>+</sup> = ions potassium adsorbés ; Cl<sup>-</sup> = ions chlore adsorbés ; σ<sub>p</sub> = charges permanentes ; σ<sub>v</sub>, σ<sub>v</sub><sup>-</sup>, σ<sub>v</sub><sup>+</sup> = charges variables nettes, négatives, positives ; σ<sub>T</sub> = charge nette ; P.T.N. = point de titration nulle ; Z.P.N.C. = point de charge nette nulle.

— l'adsorption des cations devrait tendre vers une asymptote correspondant à la charge permanente.

— au  $pH_0$  les charges variables s'annulent et la charge nette obtenue par différence entre l'adsorption cationique et l'adsorption anionique, est égale aux charges permanentes.

— les charges variables négatives sont égales à la différence entre l'adsorption cationique et les charges permanentes.

— Enfin, l'adsorption des ions  $K^+$  et des ions  $Cl^-$  donne respectivement pour tout pH la C.E.C. et la C.E.A. dans les conditions d'équilibre réalisé.

### 3.3. Application à l'étude des charges de sols à charges mixtes (Andosols du Velay)

Dans ce travail il s'agissait avant tout de comparer les résultats à ceux fournis par des méthodes plus classiques pratiquées sur la fraction de terre inférieure à

2 mm ; aussi a-t-on opéré de la même façon pour l'étude des charges de surface.

Pour commenter les résultats et illustrer les difficultés rencontrées, il ne sera fait état tout d'abord que du profil 109.

#### a) COURBES DE TITRATIONS POTENTIOMÉTRIQUES

Elles concernent l'application de la méthode Van Raij (fig.8).

On constate que les courbes ne s'interceptent que deux à deux, et non toutes les trois en un même point.

Ces différents points d'intersection correspondent à des valeurs différentes du pH et des protons chimisorbés. La C.E.C. déterminée, comme cela a été indiqué précédemment, est d'autant plus élevée que les concentrations électrolytiques sont plus faibles.

Les valeurs obtenues tendent vers  $\Sigma M^{x+}$  avec l'abaissement des concentrations ; autrement dit, elles se rapprochent de  $\sigma_p + \sigma_v$  (Tabl. IV).

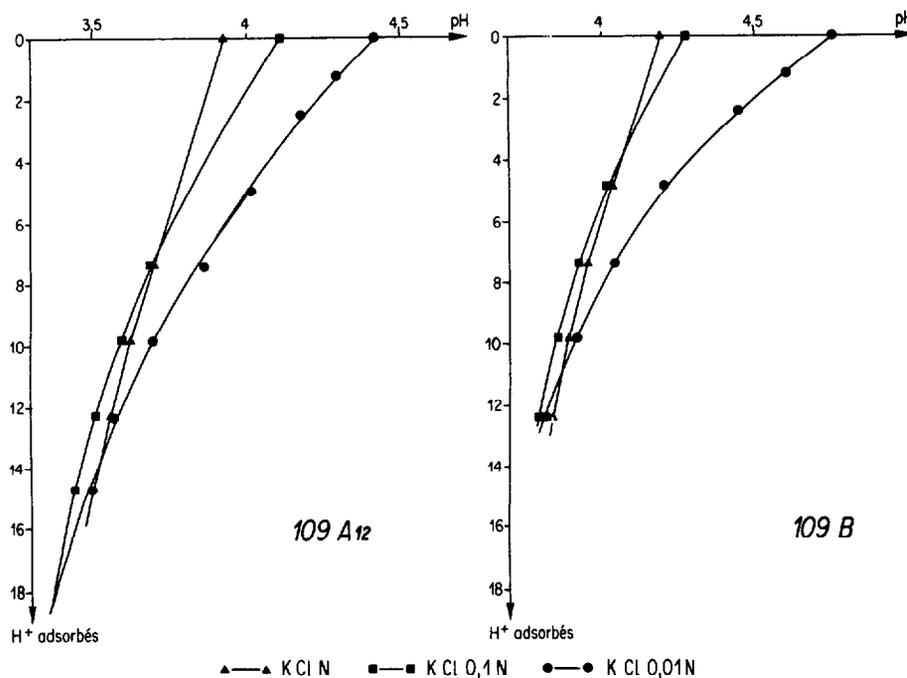


FIG. 8. — Courbes de titrations potentiométriques. Méthode Van Raij et Peech

Si l'on recherche les causes de l'existence de plusieurs points d'intersection, on peut en envisager au moins quatre :

- l'adsorption spécifique d'un ion présent dans la solution
- la méconnaissance de la charge au P.T.N. (influencé par la concentration électrolytique).

— des phénomènes de dissolution, en particulier de l'aluminium

— enfin une compétition entre protons et ions potassium pour l'occupation des sites d'échanges des charges permanentes.

De ces quatre causes c'est la dernière qui est apparue prépondérante.

TABLEAU IV  
Méthode de Van Raj - Profil 109 - Horizon B

concentration électrolytique	KCl N et 0,1 N	KCl N et 0,01 N	KCl 0,1 N et 0,01 N
P.C.N.	4,08	3,87	3,79
$\sigma^-$	3,75	10,80	12,90
$\Sigma M^{X+}$	14,96	14,96	14,96

Dans les conditions des déterminations, les ajouts de protons vont jusqu'à 6 ml de HCl 0,1 N pour un volume total de 20 ml. La concentration en protons atteint ainsi la valeur 0,03 N en début d'expérience alors que la concentration la plus faible en électrolyte indifférent est 0,01 N.

La compétition est d'autant plus importante que la concentration en électrolyte indifférent est plus faible.

Notons ici que les mêmes difficultés se rencontrent dans l'application de la méthode de Uehara.

#### b) ADSORPTION IONIQUE

La saturation préalable a été effectuée par cinq traitements successifs étalés sur 24 heures.

L'établissement des courbes d'adsorption ionique

opère par mesure directe des anions et des cations, et ne subit pas ainsi l'inconvénient de la méconnaissance de la charge au P.T.N. puisque celle-ci est mesurée directement.

Les dissolutions n'interfèrent que dans la mesure où elles créent des sites d'échanges supplémentaires.

Au demeurant, la compétition entre les ions  $H^+$  et  $K^+$  s'avère l'inconvénient majeur. Pour s'en affranchir il y a évidemment tout lieu d'opérer avec une concentration électrolytique élevée ; mais alors une autre difficulté surgit. Elle concerne la précision analytique, l'erreur relative croissant avec la concentration.

Pour chercher à concilier les deux aspects on a opéré avec une concentration 0,1 N en KCl.

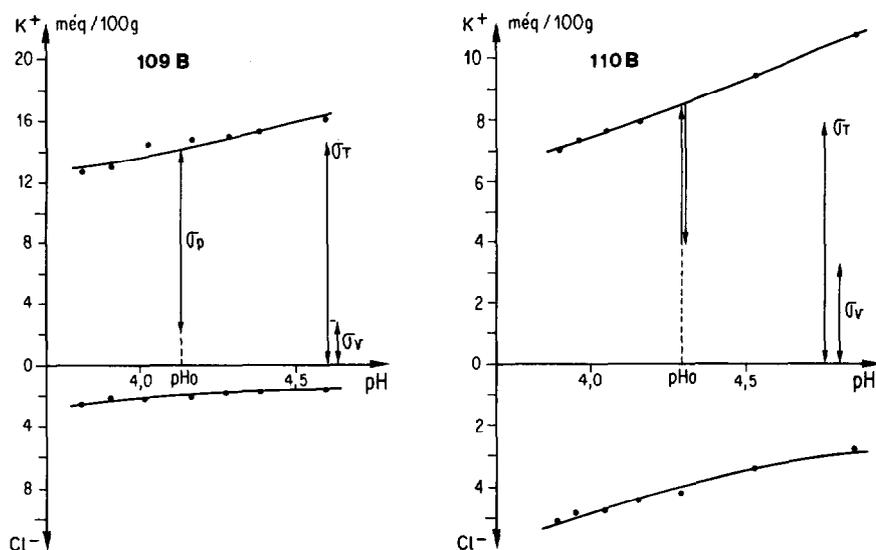


FIG. 9. — Courbes d'adsorption ionique (KCl 0,1 N)

En procédant de cette manière, les courbes obtenues pour les échantillons 109B et 110B sont présentées sur la figure 9. L'exploitation a été faite selon les règles indiquées précédemment et en prenant la valeur du

pH<sub>0</sub> déterminée selon la méthode Uehara, le tableau V donne  $\sigma_p$  et rassemble les résultats correspondants au P.T.N. pour ces deux échantillons.

A partir de là, la C.E.C. au P.T.N., qui est la

TABLEAU V  
Exploitation des courbes d'adsorption ionique (KCl 0,1 N) (méq/100 g)

échantillon	$\sigma P$	Détermination au P.T.N.						$\Sigma M^{X+}$
		$\sigma T$	$\sigma v$	$\sigma v^{-}$	C.E.C.	C.E.A.	$\sigma p / \sigma v^{-}$	
109 (B)	- 11,80	- 14,76	- 2,96	- 4,25	16,05	1,29	2,77	13,3
110 (B)	- 4,55	- 7,90	- 3,35	- 6,27	10,82	2,92	0,73	7,04

caractéristique intéressante au premier chef, est donnée par l'ordonnée de la courbe d'adsorption des ions  $K^{+}$  en ce point. On voit que cette valeur est nettement supérieure à  $\Sigma M^{X+}$ , qui est supposée ici assez proche de la C.E.C. effective.

La concentration électrolytique exhale donc les charges variables et cela même au P.T.N.

Comme en ce point, l'apport de protons est nul, il n'y a pas lieu de craindre la compétition entre les ions  $H^{+}$  et  $K^{+}$  pour l'occupation des sites permanents.

TABLEAU VI  
Rétention de  $K^{+}$  au point de titration nulle — Comparaison avec  $\Sigma M^{X+}$  « éch » et  $\Sigma M^{X+}$  « sat »

Echantillons	$\Sigma M^{X+}$ "éch"	Traitement par KCl N		Traitement par KCl 0,1 N	
		Adsorption $K^{+}$	$\Sigma M^{X+}$ "sat"	Adsorption $K^{+}$	$\Sigma M^{X+}$ "sat"
24 B	6,07 6,21	6,89	6,74	4,85	4,86
107 bhs	8,62 8,81	10,84	10,53	6,94	6,99
109 (B)	14,96 15,13	16,48	15,80	12,75	12,93
110 (B)	7,04 7,21	8,45	8,70	5,63	5,82
126 B	1,96 2,04	1,90	1,91	1,02	1,26
127 Bhs	8,76 9,02	10,33	11,84	4,69	5,83

On peut donc y opérer avec des concentrations plus faibles et en particulier se rapprochant des forces ioniques des solutions du sol. C'est la concentration 0,01 N qui a été retenue pour poursuivre les mesures.

Les résultats de l'adsorption du potassium obtenus dans ces conditions, qui seront les seuls présentés ici, sont reportés dans le tableau VI ; ils permettent ainsi de comparer l'effet du traitement préalable pratiqué, soit avec KCl N, soit avec KCl 0,1 N.

Dans chaque cas, trois valeurs sont comparées :

- La somme des cations considérés échangeables.
- L'adsorption cationique ( $K^{+}$ ) au P.T.N.

— Les cations extraits par le traitement préalable de saturation.

Pour différencier les cations, considérés jusqu'ici comme échangeables, de ceux extraits au cours du traitement préalable de saturation, c'est la désignation  $\Sigma M^{X+}$  avec en indice, l'abréviation d'échangeable pour les premiers et de saturation pour les seconds, qui est utilisée.

Lorsque la saturation est effectuée avec le réactif 0,1 N les résultats sont nettement plus faibles et ils n'atteignent même pas  $\Sigma M^{X+}$  « éch ». La différence porte essentiellement sur l'aluminium. Comme dans ce cas

l'adsorption de  $K^+$  est sensiblement égale à  $E M^{x+}$  « sat », il est très probable que le prétraitement ne déplace pas la totalité de l'aluminium échangeable.

C'est donc KCL N qui doit être retenu, et dans ce cas l'adsorption cationique est soit très proche de la somme des cations extraits par saturation, soit comprise entre les deux résultats. Aussi elle est adoptée comme valeur de la C.E.C. effective. Dans ces conditions, bien que donnant des résultats parfois plus faibles, on peut considérer que la somme des cations extraits par la

méthode de routine donne une estimation convenable de la C.E.C. effective et que par voie de conséquence, la méthode de routine fournit une assez bonne évaluation de l'aluminium échangeable.

#### c) APPLICATION À L'ÉVALUATION DU TAUX D'ACIDITÉ D'ÉCHANGE

Les valeurs ainsi obtenues pour l'aluminium échangeable permettent de calculer le taux d'acidité d'échange (tabl. VII).

Il résulte de ces données que, excepté le profil 127

TABLEAU VII

Comparaison du Taux d'acidité d'Echange à la Désaturation calculée pour les trois méthodes de détermination de la C.E.C. ( $NA_4$  AcO, pH7 -  $CaCl_2$ , pH7 et 4)

Profil	Horizons	Acidité d'échange (még/100g)	$\Sigma M^{x+}$ (még/100g)	TAUX d'acidité d'échange $\frac{Al^{+3} + H^+}{\Sigma M^{x+}}$	"Désaturation" (T-S)/T x 100		
					$NH_4$ AcO pH7	$CaCl_2$ pH7	$CaCl_2$ pH4
24	B	1,58	6,07	26	85,3	80,0	28
107	B <sub>hs</sub>	3,20	8,62	37,1	87,4	85,4	26,8
109	(B)	4,70	14,96	31,4	80,1	66,4	- 1,5
110	(B)	2,00	7,04	28,4	87,8	85,4	4,46
126	B	0,6	1,96	30,6	96	92,8	- 4,6
127	B <sub>Fe</sub>	9,37	10,17	92,10	98,2	97	85,5
	B <sub>hs</sub>	8,08	8,76	92,20	98,9	97,7	77,20

les autres profils présentent un taux d'acidité d'échange relativement bas, qui ne dépasse jamais 50 %, y compris pour le profil 107 décrit comme andosol à caractère podzolique. Il y a donc pour ce sol discordance entre les critères pédogénétiques classiques (descriptifs et analytiques) et le taux d'acidité d'échange. Cela pourrait peut être s'expliquer par une modification « récente » de la pédogenèse conduisant à un processus moins acidifiant.

On aurait pu s'attendre à trouver une valeur du taux d'acidité d'échange plus élevée pour le profil 109 qui présente une forte teneur en aluminium échangeable dans l'horizon A<sub>12</sub>. Cette caractéristique est à relier à la teneur en argiles 2/1, en particulier en beidellite. Les smectites jouent bien le rôle de piège de l'aluminium dans le complexe absorbant ; mais pour ce sol l'aluminium y est équilibré par les autres cations, surtout par le calcium.

Par contre, le taux d'acidité d'échange du profil 127 révèle bien une tendance nettement podzolique,

comme l'indiquent les autres critères analytiques.

Les trois dernières colonnes du tableau rappellent pour chaque méthode de mesure de la C.E.C. le taux de désaturation calculé selon les anciens critères. Comme l'on pouvait s'y attendre avec les deux méthodes à pH<sub>7</sub>, les valeurs de ce paramètre apparaissent excessives pour des sols qui présentent une faible acidité d'échange, tels les profils 24, 110 et 126. Avec la méthode à pH<sub>4</sub>, on obtient parfois des valeurs négatives, ce qui correspond à une sur-saturation et donc paraît aberrant pour ces sols acides. Ces anomalies montrent ainsi qu'on ne peut adopter un pH standard pour l'ensemble des sols. A pH<sub>4</sub> on s'éloigne trop du P.T.N. et on se rapproche du P.C.N.

Ce rapide examen nous indique que pour relier les caractéristiques du complexe absorbant à la pédogenèse, il ne suffit pas de considérer l'acidité d'échange seule, mais qu'il faut le faire en relation avec les autres cations qui saturent les sites d'échanges. Et pour cela, le taux d'acidité paraît constituer un bon critère.

## CONCLUSION

Les premiers traitements (3 à 5 d'après les résultats qui précèdent) par des réactifs neutres pendant une durée relativement courte (1/2 heure) n'extraient en majeure partie que de l'aluminium échangeable sous forme  $Al^{3+}$  dans sa presque totalité, et il apparaît nécessaire pour pouvoir le déplacer par un nombre limité de traitements d'utiliser un réactif concentré.

En adoptant le schéma de SPOSITO exprimé par la relation :

$$\sigma_o + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{OS} + \sigma_D = 0$$

et en considérant comme lui, que la C.E.C. correspond à  $\sigma_{OS} + \sigma_D$ , il est logique d'utiliser un électrolyte indifférent pour procéder aux échanges et aux équilibres. C'est KCl qui a été adopté.

Dans ces conditions, la première conséquence pratique est que la mesure de l'adsorption ionique (cationique) après saturation avec KCl N et mise à l'équilibre avec KCl 0,01 N semble nous fournir la meilleure valeur de la C.E.C. effective. Toutefois, on peut noter que la somme des cations échangeables en donne une bonne approximation, ce qui peut permettre de réduire le travail analytique.

Lorsque les possibilités d'analyses le permettront, la détermination de l'adsorption cationique au P.T.N. apportera une meilleure précision et constituera un critère de vérification. En outre, moyennant les dosages supplémentaires de l'anion adsorbé ( $Cl^-$ ), les mêmes opérations permettront d'accéder à la C.E.A.

Une seconde conséquence est qu'il devient nécessaire d'abandonner définitivement, pour la détermination de la C.E.C. des sols acides, les mesures à pH7, en particulier la méthode à l'acétate d'ammonium longtemps adoptée comme méthode quasi universelle et qui conduit à des valeurs excessives dans l'appréciation de la désaturation en bases (T-S).

Enfin, il paraît souhaitable de bien positionner la notion d'aluminium échangeable par rapport au but recherché. Pour illustrer cet aspect on peut faire une comparaison entre les préoccupations du pédologue et celles du physiologiste.

L'examen du taux d'acidité d'échange avec les sols étudiés a permis de montrer comment ce paramètre peut aider à préciser le type de pédogenèse « récente » ; et pour cela il est nécessaire de connaître la totalité de l'aluminium correspondant à  $\sigma_{OS} + \sigma_D$ .

L'intérêt porté par les physiologistes à l'aluminium échangeable est lié aux toxicités engendrées par cet élément dans la nutrition minérale des végétaux. Le phénomène n'est pas régi uniquement par l'état du complexe absorbant (taux d'aluminium échangeable, énergies de rétention des ions), mais également par les propriétés intrinsèques de la plante. Si celle-ci ne s'alimente qu'à partir des solutions, la meilleure corrélation sera probablement établie entre l'activité de Al dans ces solutions et la toxicité. Par contre, si le passage de l'aluminium du sol vers la plante s'effectue aussi à la faveur du contact particules-racines, amenant la liaison ou le recouvrement des interfaces sol-solution et racine-solution, il faut rechercher une corrélation avec l'aluminium échangeable ou une fraction de celui-ci. Tout revient alors à préciser si les échanges sollicitent uniquement la couche diffuse ou également la couche (OS), et à ajuster en conséquence la concentration du réactif d'extraction. Si la couche (IS) devait intervenir, il faudrait également modifier la nature du réactif et utiliser un cation A.S.

On voit donc combien la connaissance précise de l'état de l'aluminium peut s'avérer être une donnée importante dans le cas des sols acides.

*Manuscrit accepté par le Comité de Rédaction le 10 juillet 1987*

## BIBLIOGRAPHIE

- AKITT (J.W.), GREENWODD (N.N.), KHANDELWAL (B.L.), LESTER (G.D.), 1972. — A nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerisation of the hexaquo-aluminium (III). *J. of Chem. Soc. Dalton* : 604-610.
- BOTTERO (J.Y.), 1979. — Etude de l'hydrolyse des solutions aqueuses de chlorure d'aluminium. Conséquence sur la stabilité des colloïdes en vue du traitement des eaux de distribution. Thèse Doc. pro-sci, Institut National Polytechnique, Ecole Nationale Supérieure de Géologie appliquée et de prospection minière, 113 p.
- BOTTERO (J.Y.), CASES (J.M.), FIESSINGER (F.), POIRIER (J.E.), 1980. — Studies of hydroxylated aluminium chloride solution. 1. Nature of aluminium species and composition of aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 84, 22 : 2933-2939.
- BOWDEN (J.W.), 1973. — Models for ion adsorption on mineral surfaces. Thèse University of Western Australia. Institute for Agriculture. Department of Soil Science and plant nutrition, 332 p.
- BROWN (G.) et NEWMAN (A.C.D.), 1973. — The reactions of soluble aluminium with montmorillonite. *J. Soil. Sci.* 3 : 340-354.

- ESPIAU (P.), et PEYRONNEL (A.), 1976. — L'acidité d'échange dans les sols. Méthode de détermination de l'aluminium échangeable et des protons échangeables. *Sci. Sol., Bull. A.F.E.S.* 3 : 161-175.
- ESPIAU (P.) et PEDRO (G.), 1984. — Comportement des ions aluminiques et de la silice en solution : étude de la formation de la kaolinite. *Clay Mineral* 19 : 615-627.
- FARMER (V.C.), FRASER (A.R.), TAIT (J.M.), 1977. — Synthesis of imogolite. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 13 : 462-463.
- FARMER (V.C.), RUSSEL (J.D.), BERROW (M.D.), 1980. — Imogolite and protoimogolite allophane in spodic-horizons evidence for a mobile aluminium silicate complex in podzol formation. *J. Soil Sci.* 31 : 673-684.
- GRAHAME (D.C.), 1947. — *Chem. Rev.* 41 : 441.
- HSU (P.H.) et BATES (T.F.), 1964. — Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminium hydroxides. *Min. Mag.* 33 : 749-768.
- JOHANSSON (G.), 1960. — On the crystal structure of some basic aluminium salts. *Acta Chem. Scand.* 14, 3 : 771-773.
- JOHANSSON (G.), 1962. — The crystal structure of  $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SO_4) \cdot 2H_2O$  and  $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . *Acta Chem. Scand.* 16, 2 : 403-420.
- MOINEREAU (J.), 1977. — Altération des roches, formation et évolution des sols sur basalte, sous climat tempéré humide. Thèse USTL, Montpellier, 139 p.
- SILLEN (L.G.), 1954 a. — On equilibria in systems with polynuclear complex formation. I. Method for deducing the composition of the complexes from experimental data « core + links » complexes. *Acta Chem. Scand.* 8 : 299-317.
- SILLEN (L.G.), 1954 b. — II. Testing simple mechanism which give « core + links » complexes of composition  $B(A_nB)_n$ . *Acta Chem. Scand.* 8 : 318-335.
- SPOSITO (G.), 1981. — The operational definition of the zero point of charge in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45 : 292-297.
- UEHARA (G.) et GILLMAN (G.P.), 1980. — Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals : I. Theorie. *Soil Sci. Amer. J.* 44 : 250-255.
- VAN OLPHEN (H.), 1977. — An introduction to clay colloid chemistry. Second edition. John Wiley and Son, New-York.
- VAN RAIJ (B.) et PEECH (M.), 1972. — Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36 : 587-593.
- WADA (K.), 1977. — Allophane and Imogolite. In Mineral in soil environments (Dixon J.B., Weed S.B.) : 603-633.