

INTERACTIONS ENTRE OXYDORÉDUCTION ET DYNAMIQUES SALINES DANS UN VERTISOL IRRIGUÉ PAR SUBMERSION

THÈSE N° 2132 (2000)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE GÉNIE RURAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Fabienne FAVRE

Ingénieure en génie rural diplômée EPF
de nationalité suisse et originaire de Vex (VS)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. J.-C. Védý, directeur de thèse

Dr P. Boivin, rapporteur

Prof. B. Delvaux, rapporteur

Dr V. Ernstsén, rapporteur

Prof. A. Mermoud, rapporteur

Prof. L. Sigg, rapporteur

Dr D. Tessier, rapporteur

Lausanne, EPFL
2000

*A Marie Claude Thuriot
et
Rokhaya Diene Samba*



—

Moustapha Abdelmoula (LCPE, CNRS Nancy), Abou Sy, Adeline, Aissata Sall, Alain et Michèle Bernard, Alexandre, Aliou, Amédine Sall, Andrée, Anne-Claude, Anne-Laure, Anne-Marie, Anne-Michèle, Augustin, Badione, Badji, Balla, Bamba, Samba Barry, Pascal Boinin (chercheur à l'IRD, encadreur de ce travail, membre du jury), Guilhem Bourrié (INRA Rennes), Brigitte, Philippe Cambier (INRA Versailles), Cédric, Sylvain Charpentier (INRA Angers), Claire Chenu (responsable du laboratoire de science du sol de l'INRA de Versailles), Claude Cheverry (professeur à l'ENSAR, membre du comité de pilotage), Claire, Claude, Daniel, Daniel, Danoucha, Bruno Delvaux (professeur à l'Université Catholique de Louvain la Neuve, rapporteur), Dominique, Will P. Gates (CSIRO Adélaïde), Jean-Pascal Dubois (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne), Edem, Eric, Vibeke Ernstsén (Institut de géologie de Copenhague, rapporteur), Fabrice, Faye, Florence, François, Je remercie du fond du l'EPFL, président du jury), Isabelle, François, Fredo, cœur tous ceux qui par leur du jury), Isabelle, Jean-Marie Génin (directeur de recherche au LCPE, CNRS Nancy), Hamida, soutien, leur confiance, leur Isabelle, Isabelle, travail ou leur amitié ont Jean, Jean-Christophe, Jean-David, contribué à l'aboutissement Jean-Luc, Jean-Pascal, de cette thèse : 189 pages, cal, Jean-Pierre, 1.3 kilo, 40'000 km, beau-Jerônimo, Joël, coup de découvertes et Karin, Karine, beaucoup de bonheur. Landing, Lou, Mamadou Wane, Marco, Marguerite, Marie-Claude, Matthieu, Myra, André Mermoud (professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, rapporteur), Miguel, Moustapha, Nadia, Naziron Sall, Nicolas, Norberto (docteur en science du sol ET professeur de salsa), Olivier, Oumar Li, Oumar Ndiaye, Pascal, Pauline, Philippe, Pierre, Pierre, Raphaël, Réda, à la mémoire de Michel Rieu (directeur de recherche à l'IRD, membre du comité de pilotage), Robert, Robhaya, Laura Sigg (professeur à l'EAWAG, rapporteur), Siliya Tiene, Suleiman, Tahar, Daniel Tessier (directeur de recherche à l'INRA de Versailles, encadreur de ce travail et rapporteur), Thérèse, Tidiane Wade, Fabienne Tralard (INRA Rennes), Vanessa, Jean-Claude Vedy (professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, directeur de thèse), Véro, Véro, Marco Wopereis (ADRAO Senegal), Yvette... et tous les sources de Danang.

Summary

This research was made possible as a result of collaboration between the Research Institute for Development (IRD), the Earth and Water Planning Institute (Soil Science), the Swiss Federal Polytechnic at Lausanne and the Versailles soil science station of INRA (National Agronomical Research Institute)¹.

The issue the research set out to examine was that of the durability of irrigation systems in arid and semi-arid zones, particularly in relation to the conservation of soil resources. More specifically, we were interested in the threat of salinisation in irrigated soils. This is a question of vital importance both for developing countries and for the long-term security of international food supplies. As a result of continuing growth in the need for food, agricultural production will necessarily increase considerably over the coming decades. Only the extension and intensification of irrigated production seems liable to be able to meet this increase. But the fact is that while food production is actually stagnating, water resources are becoming ever rarer. Irrigated crops, which are infamously profligate consumers of water, have not produced the increased yields that were hoped from them. Soil salinisation is one of the major causes of this stagnation and even, in some cases, of the complete abandonment of some irrigated areas. The process appears to be inevitable in any situation where the adjunction of large quantities of water — necessarily containing salts — to the soil takes place in conditions of high levels of evaporation. If there is no system for draining these plots by seaward evacuation, then an accumulation of residual salts is the inevitable consequence.

Existing research into the salinisation of soils lacks any predictive capability concerning the processes triggered by irrigation, or of the risks implied. So much so, that often no impact study of any kind is carried out prior to the implementation of a new irrigated area. We have examined the problem in the context of clay soils irrigated by submersion — vertisols — located in the middle valley of the Senegal River. These soils are irrigated for rice production. The principal threats to them are the deterioration by sodisation and alkalinisation due to the quality of the river water used for irrigation. Predicting how these soils will evolve under irrigation poses a particularly complex research problem, as they are constituted of clays and swelling clays. Soils of this type are very impermeable when saturated but highly fissured when dry. This is significant, as it is a soil's hydraulic properties that condition its saline functioning. When suddenly submerged, the fissures occasion high — but unquantifiable — rates of preferential run off. Nor do we understand the dynamics by which the fissures come to close up. Furthermore, swelling clays present considerable reactive surfaces through which large quantities of ions can be absorbed and which then interact with the soil solution. If the saline diagnostic of a given soil is established principally on the basis of its soluble salt content, its saline functioning can depend to a great extent on its constituent minerals. General understanding of these processes has been evolving over the last few years. In particular, laboratory experiments — not yet confirmed in the field — have demonstrated that the exchange properties of clay are significantly modified when their crystalline structure contains iron, and the iron's valency is altered by oxydo-reduction. Our aim in this research has been to combine traditional observation of the saline functioning of a vertisol with a detailed mineralogical study that seeks to describe the reactive qualities of the clays in question. The most original part of our work is committed to describing the evolution of the exchange properties of the clays under the effects of the reduction of iron caused during agricultural exploitation. We then attempt to link this information to the soils' geo-chemical functioning in order to arrive at a model of the soil's evolution under conditions of agricultural exploitation.

The first part of our study then, reviews the theoretical scientific bases of the procedures undertaken, giving particular importance to the surface reactivity properties of clays. Significantly, we attempt to make clear how recent research into cationic exchange capacity (CEC) has both brought into question certain notions that are too rigidly accepted in current soil science and opened up new avenues for the understanding of how irrigated soils work. This bibliographical approach incites us to think about how the temporary flooding of the soil along with its consequences on the properties of clays and oxides might act as a possible factor for ion and proton accounting. To this end we have introduced the description of those mineralogical processes dependent on oxydo-reduction into our approach.

General characteristics of the soils of the region under study along with a preliminary diagnosis of the perceptible changes that have taken place within pre-existent irrigated plots allowed us to identify a representative experimental plot. Within this area, we then ascertained the precise mineralogical composition of the soil, and, using a new approach, we established the soil cracks closing kinetics after flooding. The soil in question is constituted for the most part of a ferriferous beidellite that is partially coated with oxy-hydroxides. This swelling clay rehumidifies very slowly after being flooded. On the other hand, as a result of the very significant swelling of the prism faces, the fissures close up in a few hours. Air is therefore trapped in the soil between the water table and the submersion surface. This slows the already very slight rate of infiltration and even further also reduces the fall in oxydo-reduction potential. This in turn accounts for the findings obtained by micro-biological soil research in the region: namely that aerobic micro-biotic activity was to be discovered after several weeks of submersion following natural flooding. In the third part, the observation of saline functioning under irrigation conditions allowed us to demonstrate that hydraulic and saline transfers in the soil profile in fact play no role whatsoever. We were surprised, on the other hand, to discover an important fall in chloride contents although the area was cut off from any possibility of drainage. When they are considered two by two, anions and cations often behave incoherently. Taken globally, the implicated processes — water imports, chemical balances and exchanges — do not allow any explanation of the alterations to the facies of the soil solution, which seems to be highly dependent on the oxydo-reduction potential. It becomes necessary therefore to suppose that some formation or transformation of the mineral phases — the source of cations and anions — must take place. Finally, the observed functioning is cyclical: the soil solution becoming very alkaline during agricultural exploitation, but returning to the initial facies after irrigation has ceased.

We demonstrate that the soil's CEC doubles during the period of submersion and that this alteration can be attributed to the reduction in the levels of free and structural iron, which liberates the access to exchange sites in the case of the former and creates new ones in the latter. This process appears to be reversible. It has been described here for the first time *in situ* within the context of a rapid and dynamic system. As such, numerous pieces of laboratory research have been confirmed and illustrated. The cation responsible for the saturation of exchange sites appears to be ferrous iron, though we have not provided any direct proof of this. The process thus illustrated differs significantly from ferrolisis, which is the chief hydromorphic pedogenesis to have been defined to date.

We would therefore propose a model of functioning, part of which still remains to be validated and will constitute paths of research in the future. We believe that the amount of ferrous iron in solution is limited at a low level by an unstable ferrous mineral and that this explains the falls in chlorure contents during submersion.

In conclusion, with regard to a possible alkaline threat to the soils under investigation, our research mainly sheds light on those processes susceptible to significantly control proton and ion counts in irrigated or temporarily flooded soils. The usefulness of this research could well exceed the limits of irrigated soils and extend to the more general case of soils liable to temporary flooding and, more particularly, to problems of transference and to the dynamics of pollutants in soil.

Version abrégée

Ce travail s'est déroulé dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de Recherche pour le Développement¹, l'Institut d'Aménagement des Terres et des Eaux (Pédologie) de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, et l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) (Station de Science du Sol de Versailles).

La question traitée relève de la durabilité des systèmes irrigués en zones arides ou semi arides, par rapport à la conservation de la ressource en sols. Il s'agit plus précisément du risque de salinisation encouru par les sols irrigués. Cette question est d'une importance majeure pour les pays émergents, et pour la sécurité alimentaire mondiale. En effet, la croissance des besoins alimentaires mondiaux impose une augmentation considérable des productions agricoles dans les décennies à venir, que seule l'extension et l'intensification des cultures irriguées semble pouvoir assurer. Or ces productions stagnent, tandis que la ressource en eau se raréfie. Les cultures irriguées, grandes consommatrices d'eau, ne fournissent pas les rendements espérés. L'une des causes majeures de la stagnation des productions, voire de l'abandon des périmètres irrigués, est la salinisation des terres. Le processus paraît inévitable, dans la mesure où l'on apporte de grandes quantités d'eau contenant nécessairement des sels, dans une situation de forte demande évaporatoire. Faute d'un drainage des parcelles et d'une évacuation de ces eaux vers la mer, une accumulation résiduelle de sels est certaine.

La recherche sur les sols salés manque de capacité de prédiction des processus enclenchés par l'irrigation, et des risques encourus, à tel point que bien souvent aucune étude d'impact n'accompagne la création d'un nouveau périmètre irrigué. Nous avons abordé ce problème dans le cas de l'irrigation par submersion de sols argileux – des vertisols – en moyenne vallée du fleuve Sénégal. Ces sols sont irrigués pour la riziculture. Ils risquent principalement une dégradation par alcalinisation et sodisation, en raison de la qualité de l'eau du Fleuve, utilisée pour irriguer. Prévoir leur évolution sous irrigation pose une question de recherche particulièrement complexe, dans la mesure où ce sont des sols argileux à argiles gonflantes. Au plan hydrique, ces sols sont très peu perméables à saturation, mais profondément fissurés à l'état sec, or le régime hydrique conditionne le fonctionnement salin. En cas de mise en eau, les fissures occasionnent d'importants écoulements préférentiels que l'on ne sait pas quantifier, et on ne connaît pas la cinétique de fermeture des fissures. D'autre part, les argiles gonflantes offrent des surfaces réactives considérables, sur lesquelles s'adsorbent de grandes quantités d'ions, qui interagissent avec la solution du sol. Si le diagnostic salin s'établit essentiellement à partir de la composition en sels solubles, le fonctionnement salin peut dépendre fortement des constituants minéraux. Or les connaissances sur ces processus évoluent depuis quelques années. En particulier, des études conduites au laboratoire, mais n'ayant pas encore trouvé d'illustration *in situ*, montrent que les propriétés d'échange des argiles peuvent se trouver fortement modifiées lorsque la structure cristalline contient du fer et que ce dernier voit sa valence modifiée par l'oxydo-réduction.

Le parti pris de cette thèse est de joindre à l'observation classique du fonctionnement salin d'un vertisol, une étude minéralogique détaillée, visant à caractériser les propriétés de réactivité des argiles. La partie la plus originale est consacrée à la caractérisation de l'évolution des propriétés d'échange des argiles sous l'action de la réduction des formes du fer au cours de la culture, phénomènes que l'on tente ensuite de relier aux fonctionnements géochimiques pour parvenir à un modèle d'évolution du sol sous culture.

La première partie rappelle donc les fondements scientifiques des démarches engagées, en insistant particulièrement sur les propriétés des argiles en tant que surfaces réactives. On essaye notamment

d'expliciter en quoi les approches récentes de la capacité d'échange cationique (CEC) remettent en cause certaines notions trop figées dans leur acception courante en pédologie, et de montrer les ouvertures que cela constitue pour la compréhension du fonctionnement des sols irrigués. Cette approche bibliographique nous conduit à considérer l'engorgement temporaire du sol, et ses conséquences sur les propriétés des argiles et des oxydes, comme un facteur potentiel de contrôle des bilans d'ions et de protons. A ce titre, nous introduisons la caractérisation des processus minéralogiques dépendants de l'oxydo-réduction dans notre approche.

La deuxième partie précise le cadre de travail à travers trois articles. La définition des caractéristiques générales des sols de la région étudiée et un premier diagnostic des évolutions perceptibles dans les périmètres irrigués existants, nous permettent de retenir une parcelle représentative. Sur cette parcelle, nous établissons la composition minéralogique précise du sol, et par une approche originale nous précisons la cinétique de fermeture des fissures lors de la mise en eau du sol. Le sol est constitué essentiellement d'une beidellite ferrique partiellement revêtue d'oxydes et hydroxydes. Cette argile gonflante se réhumecte très lentement à la mise en eau, mais en revanche, suite à un gonflement extrêmement important des parois des prismes, les fissures se referment en quelques heures. De l'air est donc piégé dans le sol, entre la nappe phréatique et la lame d'eau de submersion. Ceci ralentit l'infiltration déjà faible, et ralentit également la chute du potentiel d'oxydo-réduction. On trouve ici une explication des résultats obtenus par les microbiologistes du sol dans cette région : ils avaient trouvé un fonctionnement microbien aérobie après plusieurs semaines de submersion sous crue naturelle.

En troisième partie, l'observation du fonctionnement salin sous irrigation permet de montrer que les transferts hydriques et salins dans le profil de sol ne jouent effectivement aucun rôle. En revanche, on est très surpris dans ces conditions de découvrir une chute importante de la teneur en chlorures, bien que le milieu soit confiné. Considérés deux à deux, les comportements des anions et des cations sont souvent incohérents. Globalement, les processus a priori concernés (apports d'eau, équilibres chimiques et échanges) ne permettent pas d'expliquer le changement de faciès de la solution du sol qui semble fortement dépendant du potentiel d'oxydo-réduction. Il devient nécessaire de supposer la formation ou la transformation de phases minérales, source ou puits de cations et anions. Enfin, le fonctionnement observé est cyclique : la solution du sol devient très alcaline en cours de culture, mais retrouve le faciès initial à l'arrêt de l'irrigation.

On montre alors que la CEC du sol double durant la submersion, et que l'on peut attribuer cette transformation de l'argile à la réduction du fer libre et du fer structural, qui libère l'accès à des sites d'échange dans le premier cas, en crée de nouveaux dans le second. Ce processus paraît réversible, et est décrit ici pour la première fois *in situ* dans le cadre d'un système à dynamique rapide. De nombreux travaux réalisés au laboratoire trouvent ici confirmation et illustration. Le cation saturant des sites d'échange ainsi créés semble être le fer ferreux, bien que nous n'en apportions pas de preuve directe. Le processus ainsi illustré diffère sensiblement de la ferrolyse, principale pédogenèse hydromorphe jusqu'ici définie.

Nous proposons alors un modèle de fonctionnement, dont une part reste à valider et constitue autant de voies de recherche futures. Nous pensons que la teneur en fer ferreux en solution est contrôlée à des valeurs faibles par un minéral ferreux instable, expliquant ainsi les chutes de teneurs en chlorures lors de la submersion.

Si nous concluons quant à un risque alcalin pour les sols étudiés, notre recherche met surtout en lumière des processus susceptibles de contrôler fortement les bilans d'ions et de protons dans les sols irrigués ou à engorgement temporaire. Les applications de ce travail pourraient dépasser le cadre des sols irrigués, pour concerner plus généralement les milieux à engorgement temporaire, et principalement les problèmes de transfert et de contrôle des polluants dans les sols.

Table des matières

Introduction générale	1
<i>1.1 Enjeux et thèmes de recherche abordés</i>	<i>1</i>
<i>1.2 Déroulement de la recherche</i>	<i>1</i>
<i>1.3 Contenu du mémoire de thèse</i>	<i>2</i>
Partie I: Cadre théorique	3
Chapitre 1 : Contexte général	5
Sols irrigués et sols salés	5
<i>1.1 Sols irrigués : futurs sols salés ?</i>	<i>5</i>
<i>1.2 Un risque difficile à gérer</i>	<i>5</i>
<i>1.3 Les enjeux de l'irrigation</i>	<i>5</i>
<i>1.4 Les sols irrigués et les sols salés dans le monde</i>	<i>6</i>
<i>1.5 Conséquences de la salinisation</i>	<i>6</i>
<i>1.6 Mais que fait la Recherche?</i>	<i>7</i>
Chapitre 2 : Risques liés à l'irrigation	9
Risques de dégradations liés à l'irrigation : salinisation et engorgement	9
<i>2.1 Les différents types de salinité et leurs conséquences</i>	<i>9</i>
<i>2.1.1 La salinité neutre</i>	<i>9</i>
<i>2.1.2 La salinité alcaline</i>	<i>9</i>
<i>2.1.3 La sodisation</i>	<i>10</i>
<i>2.1.4 Outils de diagnostic du risque de sodisation : notion de SAR</i>	<i>10</i>
<i>2.2 Autres conséquences de l'irrigation : l'engorgement des sols</i>	<i>11</i>
<i>2.3 Conclusion</i>	<i>11</i>
Chapitre 3 : Constituants minéraux et solution du sol	13
Concepts et approches pour l'étude des constituants minéraux, de la solution du sol et de leurs interactions	13
<i>3.1 Etude des minéraux argileux</i>	<i>13</i>
<i>3.1.1 Conditions et difficultés de mise en oeuvre</i>	<i>13</i>
<i>3.1.2 La capacité d'échange cationique et les bases échangeables</i>	<i>14</i>
<i>3.1.2.1 Définition</i>	<i>14</i>
<i>3.1.2.2 Intérêt</i>	<i>14</i>
<i>3.1.2.4 Evolution récente des concepts de charges permanentes et de charges variables</i>	<i>15</i>
<i>3.1.2.5 Relations à l'interface solide/solution</i>	<i>17</i>
<i>3.1.2.6 Mesure de la capacité d'échange cationique</i>	<i>18</i>
<i>3.1.3 La sélectivité d'échange de l'argile</i>	<i>20</i>
<i>3.1.3.1 Principe de sélectivité d'une surface argileuse pour les cations compensateurs</i>	<i>20</i>
<i>3.1.3.2 Différentes méthodes de calcul du coefficient de sélectivité</i>	<i>21</i>
<i>3.1.4 Conclusion</i>	<i>21</i>
<i>3.2 Etude de la géochimie des solutions</i>	<i>22</i>

3.2.1 Les interactions entre ions dans la solution du sol	22
3.2.2 Le produit ionique, le produit de solubilité et la loi du T	22
3.2.2.1 Application au cas de la calcite, le risque de sodisation	24
3.2.2.2 Signification de la sursaturation vis-à-vis d'un minéral	24
3.2.3 Alcalinité, alcalinité résiduelle, alcalinité résiduelle généralisée	25
3.2.3.1 L'alcalinité	25
3.2.3.2 Mesure de l'alcalinité	25
3.2.3.3 Alcalinité résiduelle	26
3.2.3.4 Alcalinité résiduelle généralisée	26
3.2.3.5 Relations pCO ₂ , pH et alcalinité	27
3.2.3.6 Contrôle géochimique d'une solution en cours de concentration par évaporation	27
3.3 Conclusion	27
Synthèse de la première partie	29

Partie II: Milieu naturel 31

Introduction à la deuxième partie.....33

Chapitre 4 : Les sols de la moyenne vallée du fleuve.....

Sénégal35

Caractéristiques et évolution sous irrigation. 35

Soils of the Senegal river middle valley : properties and evolution under

irrigation 35

4.1 Introduction 38

4.2 Caractéristiques générales des sols 39

4.2.1 Conditions de mise en place. 39

4.2.2 Caractéristiques morphologiques 39

4.2.3 Caractéristiques physiques 40

4.2.4 Caractéristiques chimiques 40

4.2.5 Minéralogie 41

4.3 Aménagements 44

4.4 Qualité de l'eau 45

4.5 Fonctionnement naturel..... 45

4.6 Impact de l'irrigation 45

4.6.1 Comparaisons sol nu / sol cultivé 45

4.6.2 Salinité 45

4.6.3 Bases échangeables 46

4.6.4 pH du sol 46

4.6.5 Carbonates 46

4.7 Bilan hydrique et salin sous culture. 47

4.8 Discussion 47

4.9 Conclusion 48

Chapitre 5 49

Composition minéralogique du sol de Donaye IT1 cultivé et non cultivé. 49

5.1 Introduction 49

5.2 Matériel et méthodes 49

5.2.1 Analyses effectuées 49

5.2.2 Méthodes utilisées	49
5.2.2.1 Mesures de pH	49
5.2.2.2 Granulométrie	49
5.2.2.3 Protocole d'extraction et de préparation de l'argile	49
5.2.2.4 CEC et cations échangeables	50
5.2.2.5 Analyse chimique totale	50
5.2.2.6 Diffraction des rayons X	51
5.2.2.7 Modélisation des spectres RX	51
5.2.2.8 Analyse thermique	51
5.3 Résultats et discussion	51
5.3.1 Caractéristiques granulométriques, pH, teneurs en matière organique et caractéristiques chimiques d'échange	51
5.3.1.1 Granulométrie et matière organique	51
5.3.1.2 pH eau et pH KCl	54
5.3.1.3 Caractéristiques chimiques d'échange	55
5.3.1.4 Discussion des caractéristiques d'échange	56
5.3.2 Etude de la composition minéralogique du sol	58
5.3.2.1 Diffraction des rayons X sur sol entier en poudre	58
5.3.2.2 Diffraction des rayons X sur dépôt d'argile	59
5.3.2.3 Modélisation des diagrammes de rayons X	61
5.3.2.4 Analyse chimique totale de l'argile	66
5.3.2.5 Les différents états du fer dans le sol	66
5.3.2.6 Etablissement de la formule structurale de la smectite	69
5.3.2.7 Analyse thermique	72
5.3.2.8 Discussion des caractéristiques minéralogiques	75
5.4 Conclusion	77
Chapitre 6	79
Water movement and soil swelling in a dry, cracked vertisol	79
6.1 Introduction	80
6.2 Materials and methods	81
6.2.1 Site description	81
6.2.2 Soil linear shrinkage mapping	81
6.2.3 Experimental design	81
6.3 Results and discussion	82
6.3.1 Bulk linear shrinkage maps	82
6.3.2 Crack closure and infiltration	83
6.4 Conclusions	88
Synthèse de la deuxième partie	89
Partie III: Etude des processus	91
Introduction à la partie III	93
Chapitre 7 : Fonctionnement géochimique d'un vertisol cultivé en riziculture irriguée	95
7.1 Introduction	95
7.2 Matériel et méthodes	98
7.2.1 Dispositif de prélèvement de la solution du sol	98
7.2.2 Prélèvement de la solution	98

7.2.3 Méthodes d'analyses	100
7.2.4 Calcul d'équilibre de la solution du sol avec différents sels et minéraux	100
7.3 Résultats	100
7.3.1 Evolution de la solution du sol	100
7.3.2 Contrôle géochimique de la solution par des constituants minéraux : calculs d'équilibres de saturation	114
7.4 Discussion	115
7.4.1 Evolution de la composition de la solution du sol lors du prélèvement par bougie poreuse	115
7.4.1.1 Influence de la pression partielle de CO ₂	115
7.4.1.2 Influence du potentiel d'oxydoréduction	115
7.4.2 Effet saisonnier	115
7.4.3 Rôle des transferts	116
7.4.4 Corrélation avec le régime hydrique	116
7.4.5 Bilan salin calculé et bilan salin mesuré	117
7.4.6 Importance du potentiel d'oxydoréduction	120
7.5 Conclusion	121
Chapitre 8	123
Iron reduction and CEC changes in a temporarily reduced irrigated soil. 123	
8.1 Introduction	124
8.2 Material and methods	125
8.2.1 Study site and soil	125
8.2.2 Oxidized soil characterization	125
8.2.3 Soil reduction in the field	126
8.2.4 Experimental reduction in the laboratory	129
8.3 Results and discussion	129
8.3.1 The initial state (inter crop and outside scheme)	129
8.3.2 Soil evolution upon reduction, field and laboratory experiments	132
8.3.2.1 Redox-potential evolution	132
8.3.2.2 Redox-induced CEC changes	133
8.3.2.3 Mössbauer spectra	133
8.3.2.4 Other possible factors for CEC increase	137
8.4 Conclusions	139
Chapitre 9	141
Evolution de la composition du complexe d'échange en relation avec l'évolution de la CEC sous submersion	141
9.1 Introduction	141
9.2 Matériel et méthode	142
9.3 Résultats	143
9.3.1 Evolution de la CEC du sol	143
9.3.2 Somme des cations échangeables	143
9.3.3 Taux de saturation du complexe d'échange	145
9.3.4 Evolution des proportions de cations échangeables	145
9.3.5 Evolution de la solution du sol	145
9.4 Discussion	149
9.4.1 Evolution de la CEC et du taux de saturation	149
9.4.2 Quantité de cations présents dans la solution du sol	152
9.4.2.2 Présence de fer ferreux échangeable :	153

9.4.2.3 Autres cations éventuellement disponibles dans le sol :	154
9.4.3 Evolution qualitative du complexe d'échange en fonction de la CEC	155
9.5 Conclusion	156

Discussion générale159

II.1 Connaissance du fonctionnement des sols irrigués 159

II.1.1 Mise en évidence d'une évolution cyclique des cations et des anions de la solution du sol

II.1.1.1 Cycle saisonnier et inter saisonnier

II.1.2 Mise en évidence d'une insolubilisation des chlorures au cours de la culture

II.1.3 Evolution de la capacité d'échange cationique au cours de la submersion

II.1.3.1 Modification des propriétés physiques du sol

II.1.3.2 Modification du bilan de protons

II.1.3.3 Modification de la sélectivité d'échange

II.1.4 Essai de formulation d'un modèle de fonctionnement de la parcelle irriguée

II.1.5 Evolution observée : voie saline alcaline?

II.1.6 Mise en évidence d'une pédogenèse hydromorphe différente de la ferrolyse

II.2 Apport méthodologique de cette recherche 163

II.2.1 Intérêt d'une approche fondée sur l'observation au champ

II.3 Perspectives de recherche 164

II.3.1 Identification de l'échangeur anionique

II.3.2 Identification et mesure des différentes formes du fer et de leur localisation

II.3.3 Evolution de la CEC et ferrolyse : quelles frontières?

II.3.4 Etude de la modification de la sélectivité en fonction de l'augmentation de la charge des feuillets argileux sous l'effet de l'oxydoréduction :

II.4 Champs d'application de cette recherche 165

II.4.1 Flux d'éléments (sels, polluants) dans les milieux à engorgement temporaire

Bibliographie167

Annexes 179

Liste des figures

Partie I: Cadre théorique	3
<i>Figure 3.1 – Origine des charges variables d'un feuillet argileux. Tiré de Sposito (1989). ...</i>	<i>15</i>
<i>Figure 3.2 – Origine des charges dépendantes du potentiel d'oxydoréduction d'un feuillet argileux 2 : 1 (A) état oxydé et (B) état réduit.</i>	<i>16</i>
<i>A l'état réduit, deux charges négatives supplémentaires apparaissent sous l'effet de la réduction du fer ferrique en fer ferreux.</i>	<i>16</i>
<i>Figure 3.3 – Illustration de la " loi du T " : les différents cheminements de la solution lors de sa concentration suivant sa composition initiale. (Premier cas $A>B$; deuxième cas $A<B$; troisième cas $A=B$). Tiré de Valles et al., 1989.</i>	<i>23</i>
<i>Figure I.1 - Schéma de principe du fonctionnement du système étudié.</i>	<i>29</i>
Partie II: Milieu naturel	31
<i>Figure 4.1 - Carte de situation générale</i>	<i>38</i>
<i>Figure 4.2 - Carte de situation du secteur étudié, moyenne vallée aval.</i>	<i>39</i>
<i>Figure 4.3 - Relations entre les proportions des anions et cations majeurs sur extrait aqueux 1/5 de sol.</i>	<i>42</i>
<i>Figure 4.4 - Histogramme de fréquence de la CEC en meq par gramme d'argile pour un lot d'échantillons du secteur de référence.</i>	<i>43</i>
<i>Figure 4.5 - Variation de la CEC par gramme d'argile sur un transect est - ouest à travers deux sous-cuvettes de la cuvette de Pongary.</i>	<i>43</i>
<i>Figure 4.6 - Relations entre teneurs en eau à pF 3 et 4.2, et teneur en argile ou CEC, pour les sols de la cuvette de Pongary.</i>	<i>44</i>
<i>Figure 4.7 - Relation entre pH sur extrait aqueux et écart entre pH sur extrait aqueux et sur extrait KCl. Sols du secteur de référence Nianga-Podor.</i>	<i>46</i>
<i>Figure 4.8 - Evolution de la solution du sol, prélevée par bougies poreuses, au cours d'une campagne de riziculture. Hivernage 1994, périmètre de Donaye IT1.</i>	<i>47</i>
<i>Figure 5.1 (A) – Diffraction des rayons X du sol en poudre, horizon 5-25 du sol cultivé.</i>	<i>58</i>
<i>Figure 5.1 (B) – Diffraction des rayons X du sol en poudre, horizon 3-35 du sol non cultivé.</i>	<i>59</i>
<i>Figure 5.2 – Diffraction des rayons X sur la phase argileuse de l'horizon 5-25 du sol cultivé (A) et de l'horizon 3-35 du sol non cultivé (B). Argile Ca, argile Ca chauffée à 200° C et argile saturée à l'éthylène glycol.</i>	<i>60</i>
<i>Figure 5.3 (A) – Déconvolution des spectres de diffractions des rayons X de la fraction argileuse saturée au calcium de l'horizon 5-25 du sol cultivé.</i>	<i>61</i>
<i>Figure 5.3 (B) – Déconvolution des spectres de diffractions des rayons X de la fraction argileuse saturée au calcium de l'horizon 3-35 du sol non cultivé.</i>	<i>62</i>
<i>Figure 5.4 - Déconvolution des spectres de diffraction des rayons X de la fraction argileuse saturée à l'éthylène glycol de l'horizon 5-25 du sol cultivé (A) et de l'horizon 3-35 du sol non cultivé (B). Les chiffres inclus dans le graphique indiquent les distances (Å) correspondant au sommet du pic modélisé.</i>	<i>64</i>

Figure 5.5 – Représentation de l'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle de la fraction argileuse extraite de l'horizon 5-25 du sol cultivé (A) et de l'horizon 3-35 du sol non cultivé (B).....	72
Figure 6.1 - Simple 3:1 gauge used to measure lateral movement of soil islands due to soil swelling upon irrigation (changes in distance E are monitored, magnifying changes in the distance D between the two pins of the gauge by a factor 3); C is initial crack width. Initial situation and gauge readings at time t , before crack closure (A) and initial situation and gauge readings at time c , after crack closure (B) are shown.	83
Figure 6.2 - Normalized semi-variogram (data points and fitted spherical model) of bulk linear shrinkage (%) at 0.02 m depth determined for the 36m x 21m study site.	84
Figure 6.3 - Kriged map of bulk linear shrinkage (%) at 0.02 m depth and location of subplots B1 and B2 for the 36m x 21m study site.	84
Figure 6.4 - Tensiometer readings as a function of time after the start of simulated rainfall on a cracked subplot of 2.25m ² (subplot B1).	86
Figure 6.5 - Dynamics of swelling of soil islands in time for subplot B1 (average values obtained for 12 cracks). Average initial crack width was 0.0125m.	87

Partie III: Etude des processus 91

Figure 7.2 (A) – Evolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996	99
Figure 7.1 – Evolution de la hauteur d'eau (cm) sur la parcelle irriguée de Donaye IT1 au cours de la contre saison de culture 1998.	99
Figure 7.2 (B) – Evolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997	99
Figure 7.2 (C) – Evolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant la culture de contre saison 1998	100
Figure 7.3 (B) – Evolution des concentrations en magnésium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997	101
Figure 7.3 (C) – Evolution des concentrations en magnésium dans la solution du sol durant la culture de contre saison 1998	101
Figure 7.3 (A) – Evolution des concentrations en magnésium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996	101
Figure 7.4 (A) et (B) – Droite de corrélation de l'évolution du magnésium en fonction de l'évolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant les saisons de culture d'hivernage 1996 (A), d'hivernage 1997 (B) et de contre saison 1998 (A).	102
Figure 7.5 (B) – Evolution des concentrations en calcium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997	103
Figure 7.5 (C) – Evolution des concentrations en calcium dans la solution du sol durant la culture de contre saison 1998	103
Figure 7.5 (A) – Evolution des concentrations en calcium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996	103
Figure 7.6 (A) et (B) – Droite de corrélation de l'évolution du calcium en fonction de l'évolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant les saisons de culture d'hivernage 1996 (A), d'hivernage 1997 (B) et de contre saison 1998 (A).....	104
Figure 7.7 (B) – Evolution des concentrations en sodium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997	105

Figure 7.7 (A) – Evolution des concentrations en sodium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996	105
Figure 7.7 (C) – Evolution des concentrations en sodium dans la solution du sol durant la culture de contre saison 1998	105
Figure 7.8 (A) et (B) – Droite de corrélation de l'évolution du sodium en fonction de l'évolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant les saisons de culture d'hivernage 1996 (A), d'hivernage 1997 (B) et de contre saison 1998 (A).	106
Figure 7.9 (B) – Evolution des concentrations en potassium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997	107
Figure 7.9 (A) – Evolution des concentrations en potassium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996	107
Figure 7.10 (A) – Evolution des concentrations en alcalinité carbonatée dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996	108
Figure 7.10 (B) – Evolution des concentrations en alcalinité carbonatée dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997	108
Figure 7.9 (C) – Evolution des concentrations en potassium dans la solution du sol durant la culture de contre saison 1998	108
Figure 7.11 (A) – Droite de corrélation de l'évolution de l'alcalinité carbonatée en fonction de l'évolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996 et de contre saison 1998	109
Figure 7.11 (B) – Droite de corrélation de l'évolution de l'alcalinité carbonatée en fonction de l'évolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997	109
Figure 7.10 (C) – Evolution des concentrations en alcalinité carbonatée dans la solution du sol durant la culture de contre saison 1998	109
Figure 7.12 (A) – Evolution des concentrations en sulfates dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996	110
Figure 7.12 (C) – Evolution des concentrations en sulfates dans la solution du sol durant la culture de contre saison 1998	111
Figure 7.12 (B) – Evolution des concentrations en sulfates dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997	111
Figure 7.13 (A) – Evolution des concentrations en chlorures dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996	111
Figure 7.13 (B) – Evolution des concentrations en chlorures dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997	112
Figure 7.13 (C) – Evolution des concentrations en chlorures dans la solution du sol durant la culture de contre saison 1998	112
Figure 7.15 (A) – Droite de corrélation de l'évolution des chlorures et des sulfates en fonction du potentiel d'oxydoréduction du sol durant la contre saison 1998	113
Figure 7.14 – Evolution du potentiel d'oxydoréduction du sol durant la contre saison de culture 1998, l'interculture et l'hivernage 1998	113
Figure 7.15 (B) – Droite de corrélation de l'évolution du magnésium et de la conductivité électrique en fonction du potentiel d'oxydoréduction durant la contre saison 1998	113
Figure 7.16 – Evolution de l'indice de saturation de la goethite, de la calcite, de la magnésite, du gypse, de la kaolinite et de la beidellite dans la solution du sol au cours de la contre saison de culture 1998	114
Figure 8.1(a) - Mössbauer Spectra of ApOx sample	130
Figure 8.1(b) - Mössbauer Spectra of IApOx sample	131

<i>Figure 8.2 - In situ field monitoring of soil Redox potential during one crop cycle, cropping season 1998. 20 cm (a) and 40 cm (b).</i>	132
<i>Figure 8.3 (a) - Mössbauer spectra of A sample.</i>	134
<i>Figure 8.3 (b) - Mössbauer spectra of L1 sample.</i>	135
<i>Figure 8.3 (c) - Mössbauer spectra of L3 sample.</i>	136
<i>Figure 8.4 - In situ field monitoring of soil pH during one crop cycle, cropping season 1998.</i>	138
<i>Figure 9.1 – Evolution de la CEC du sol en fonction du potentiel d'oxydoréduction in situ (A) et au laboratoire (B)</i>	144
<i>Figure 9.2 – Evolution de la somme des cations échangeables Ca, Mg, Na et K en fonction de la CEC in situ (A) et au laboratoire (B)</i>	146
<i>Figure 9.3 – Evolution du taux de saturation du complexe d'échange en fonction de la CEC in situ (A) et au laboratoire (B)</i>	147
<i>Figure 9.4 – Evolution des cations Ca, Mg, Na, K, normés par la somme des cations échangeables (Ca+Mg+Na+K) en fonction de la CEC in situ (A) et au laboratoire (B)</i>	148
<i>Figure 9.5 – Evolution de la somme des cations (Ca+Mg+Na+K) dans l'extrait aqueux des échantillons du laboratoire</i>	149

Liste des tableaux

Partie I: Cadre théorique	3
Tableau 3.1: Méthodes couramment utilisées pour déterminer la capacité d'échange d'un sol. Principales étapes de la méthode et composantes de la charge de surface ainsi mesurées. I indique la force ionique de la solution saturante du sol. Tiré de Charlet et Schlegel, 1999.	19
Partie II: Milieu naturel	31
Tableau 5.1 - Granulométrie 5 fractions sans décarbonatation du sol cultivé et du sol non cultivé	52
Tableau 5.2 - Analyse chimique totale du sol cultivé et du sol non cultivé	53
Tableau 5.3 - pH eau et pH KCl du sol cultivé et du sol non cultivé.....	54
Tableau 5.4 - Capacité d'Echange Cationique (CEC), Cations échangeables (Ca, Mg, Na, K), Sommes des cations échangeables (S) et taux de saturation (S/T) du sol cultivé et du sol non cultivé mesurés avec les méthodes à l'acétate d'ammonium (AA) et au chlorure de cobalthexamine (COHEX)	56
Tableau 5.5 - Paramètres de déconvolution des spectres de la fraction argileuse saturée au calcium de l'horizon 5-25 cm du sol cultivé et de l'horizon 3-35 cm du sol non cultivé.	63
Tableau 5.6 - Paramètres de déconvolution des spectres de la fraction argileuse saturée à l'éthylène glycol de l'horizon 5-25 du sol cultivé et de l'horizon 3-35 du sol non cultivé.	65
Tableau 5.7 - Analyse chimique totale de la fraction argileuse du sol cultivé et du sol non cultivé.	67
Tableau 5.8 - Concentration des différentes formes du fer [gr / 100 gr de sol] dans l'horizon 5-25 du sol cultivé et de l'horizon 3-35 du sol non cultivé.	68
Tableau 5.9 - Formule structurale calculée d'un feuillet de smectite moyen du sol cultivé et du sol non cultivé.	70
Tableau 5.10 - Comparaison entre la valeur de CEC mesurée par kilo de smectite et la valeur de CEC théorique obtenue à partir de la formule structurale calculée de la smectite.	71
Tableau 5.11 - Pourcentages de smectite et de kaolinite calculés à partir de l'analyse thermogravimétrique pour le sol cultivé et le sol non cultivé. Différences entre pourcentages calculés à partir de la modélisation des spectres de rayons X (MRX) et à partir de l'analyse thermique (AT).....	74
Tableau 5.12 - Comparaison des charges et des CEC calculées d'une argile contenant du fer ferrique et de cette même argile dont 50 % du fer structural est réduit. ...	76
Table 6.1 - Contribution of soil island border expansion and soil island swelling (%) to crack closure in subplots B1 and B2. Data are shown for measurements conducted 4.5 and 24 hours after the start of irrigation (moment of crack closure and end of experiment respectively). Data are average values of measurements conducted on 12 soil cracks.	88

Partie III: Etude des processus	91
Tableau 7.1 – Composition chimique moyenne de l'eau d'irrigation	97
Tableau 7.2 – Calcul de l'apport d'une irrigation en éléments Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Al, SiO ₂ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ et HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻ sur la parcelle.	118
Tableau 7.3 – Concentrations mesurées en calcium, magnésium, sodium et alcalinité carbonatée en début et en fin de campagne de culture. Différence entre les concentrations finales et initiales.	119
Table 8.1 - CEC values, flooding length, EH values and color of field and laboratory reduced soil samples.	127
Table 8.2 - Analytical results for bulk soil and clay fraction	128
Table 8.3 (a) - Hyperfine parameters of Mössbauer spectroscopie. Sample ApOx	130
Table 8.3 (b) - Hyperfine parameters of Mössbauer spectroscopie. Sample IApOx	131
Table 8.4 (a) - Hyperfine parameters of Mössbauer spectroscopie. Sample A.	134
Table 8.4 (b) - Hyperfine parameters of Mössbauer spectroscopie. Sample L1.	135
Table 8.4 (c) - Hyperfine parameters of Mössbauer spectroscopie. Sample L3.	136
Tableau 9.1 – Augmentation de la CEC et de la somme des cations entre l'état oxydé du sol et l'état réduit au champ et au laboratoire. Quantité de cations manquant pour saturer le complexe d'échange à l'état oxydé et à l'état réduit. Augmentation relative de la CEC.	143
Tableau 9.2 (A) – Concentration en Ca, Mg, Na et K dans la solution du sol in situ au début et à la fin de la saison de culture et différence	150
Tableau 9.2 (B) – Concentration en Ca, Mg, Na et K dans la solution du sol au laboratoire dans l'essai A au début et à la fin de l'incubation et différence	150
Tableau 9.2 (C) – Concentration en Ca, Mg, Na et K dans la solution du sol au laboratoire dans l'essai B au début et à la fin de l'incubation et différence	150
Tableau 9.2 (D) – Concentration en Ca, Mg, Na et K dans la solution du sol au laboratoire dans l'essai C au début et à la fin de l'incubation et différence.	151
Tableau 9.2 (E) – Concentration en Ca, Mg, Na et K dans la solution du sol au laboratoire dans l'essai AB au début et à la fin de l'incubation et différence.	151
Tableau 9.3 – pH des solutions d'échange résultant de la mesure de la CEC et des bases échangeables réalisées sur les échantillons au laboratoire et au champ.	154

Introduction générale

1.1 Enjeux et thèmes de recherche abordés

Au début de ce travail, la question qui était posée concernait l'évolution des sols irrigués et la durabilité des systèmes irrigués du point de vue de la ressource en sol dans la moyenne vallée du fleuve Sénégal. Le contexte clairement identifié de cette étude était la riziculture irriguée, l'irrigation en zone aride de sols argileux et le risque salin (et ici alcalin) lié à ces conditions.

Cette question est communément abordée par la géochimie des solutions salines et l'étude des transferts salins. Les lois qui traduisent les équilibres entre les sels et les minéraux en solution, ainsi que celles qui permettent de calculer les transferts de solutés dans un sol sont assez bien connues. Il est courant de réfléchir à un risque de dégradation saline en simulant à l'aide d'un modèle de transferts d'eau et de solutés l'évolution et le déplacement de la solution du sol dans le profil. Or, il nous est d'emblée apparu qu'avec les outils développés pour ce type d'étude, on ne parvenait pas à expliquer les observations réalisées in situ, encore moins à les reproduire par modélisation.

La représentation du sol, constitué d'un compartiment solution évoluant et d'un compartiment minéral avec des caractéristiques d'échange figées ne convenait visiblement pas. Il est apparu nécessaire alors d'adopter une autre démarche.

C'est vers la compréhension des interactions entre le sol et la solution, et en particulier vers la compréhension de l'évolution des caractéristiques des propriétés d'échange des minéraux secondaires au cours de l'irrigation que s'est orientée notre recherche. Il s'est avéré que la variation quantitative de ces propriétés de surface était fortement liée à l'évolution des formes du fer, oxyde ou structural, au cours de l'irrigation. **Il est apparu dans ce cas que pour pouvoir discuter d'une voie saline, il fallait élargir le champ de notre recherche en y incluant l'étude des propriétés des minéraux secondaires et de leur évolution sous l'action des dynamiques rapides d'oxydoréduction.** Ce thème est au centre de notre recherche, même si la question de la salinité en est resté le cadre et la source de questionnements. **Abordant un sujet relevant a priori de la géochimie des solutions salines, cette recherche s'est donc orientée vers la minéralogie et les interactions entre minéraux secondaires et solution du sol en situation d'engorgement temporaire.**

1.2 Déroulement de la recherche

Le travail a été réalisé en trois parties.

- Dans un premier temps, notre attention s'est portée sur l'observation du fonctionnement in situ d'un vertisol irrigué durant plusieurs cultures successives. Le suivi de la solution du sol, de la composition de l'eau d'irrigation, des paramètres physico-chimiques du sol s'est étendu sur deux ans, soit trois saisons de culture. Ceci dans le but de saisir les dynamiques d'évolution rapide du sol sous l'effet des cycles de riziculture submergée.
- Dans un deuxième temps, nous avons analysé ces observations à l'aide des outils et des concepts développés par la recherche dans le domaine de la géochimie des solutions salines et dans le domaine des transferts de solutés. Un premier constat a réorienté notre étude : l'évolution saline observée ne s'expliquait pas par les transferts hydriques ou la géochimie des solutions tels qu'ils sont classiquement envisagés dans ce type d'étude.

- Nous nous sommes alors questionnés sur le rôle joué par les minéraux secondaires dans l'évolution du processus salin et nous avons dès lors centré nos observations sur les dynamiques rapides d'évolution des minéraux secondaires au cours de l'irrigation.

Enfin, pour répondre à la question de la durabilité des systèmes irrigués, nous avons essayé de saisir au travers de ces dynamiques d'évolution rapides, les traces d'une pédogenèse plus lente à travers l'étude des minéraux secondaires. Cette question a été abordée par une réflexion sur la réversibilité des changements rapides qu'ils subissent au cours de la culture.

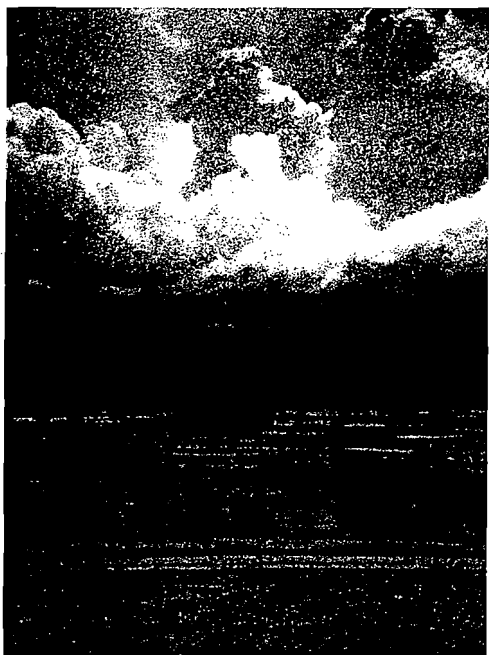
Dans ce travail, nous avons donc sollicité plusieurs domaines de recherche, auxquels nous n'avons pas porté le même intérêt ni apporté la même contribution. Nous avons par exemple utilisé les outils et les concepts de la géochimie des solutions pour les possibilités d'interprétation qu'ils nous offrent, sans apporter aucun développement à ce domaine de recherche. En revanche, pour l'étude des constituants minéraux secondaires, nous avons contribué à développer au plan fondamental des connaissances préexistantes.

Ceci se traduira dans ce manuscrit par des niveaux d'investigation bibliographique variables selon l'emploi qui en fut fait ensuite, du simple rappel du cadre scientifique général à une synthèse bibliographique qui se veut exhaustive lorsque cela nous a semblé justifié.

1.3 Contenu du mémoire de thèse

Ce mémoire de thèse est composé d'articles scientifiques et de chapitres rédigés en format libre qui sont regroupés en quatre parties.

- Dans la **première partie** sont exposés la problématique générale des sols salés, le contexte scientifique général lié à cette thématique et à celle des sols engorgés ainsi que les concepts que nous avons utilisés dans notre étude de la solution du sol, des minéraux primaires et de leurs interactions.
- Dans la **deuxième partie**, un article publié dans *Etude et Gestion des Sols* fait la synthèse des observations récoltées sur les sols de la région de la moyenne vallée du fleuve Sénégal et le point sur les risques de dégradation liés à leur mise en culture. Cet article fait l'objet du **chapitre 4**. C'est sur la base des observations relatées dans cet article que nous avons réalisé le choix de notre site d'étude, un vertisol cultivé en riziculture submergée. Dans le **chapitre 5**, sont exposés les résultats de l'analyse minéralogique du sol de la parcelle cultivée que nous avons observée tout au long de cette étude. Dans le **chapitre 6**, un article publié dans *Geoderma* traite du fonctionnement hydrique des vertisols.
- La **troisième partie** est consacrée à l'étude du fonctionnement du vertisol sous irrigation. Le **chapitre 7** décrit l'évolution de la solution du sol. Ce chapitre fera l'objet d'un article qui sera prochainement soumis pour publication à *European Journal of Soil Science*. Le **chapitre 8** est consacré à l'étude de l'évolution des propriétés d'échanges (CEC) des minéraux argileux au cours de la culture du sol. Ce chapitre est soumis à *European Journal of Soil Science*. Le **chapitre 9** est lui aussi consacré à l'étude de l'évolution des propriétés d'échange des minéraux argileux. L'accent est cette fois-ci porté sur l'évolution de la composition du complexe d'échange au cours de la culture du sol, confrontée à l'évolution de la composition de la solution du sol analysée en parallèle. Ce chapitre fait l'objet d'un article en préparation pour soumission à *European Journal of Soil Science*.
- La discussion générale de ces résultats fait l'objet d'une **quatrième et dernière partie** dans laquelle sont également discutées la portée de cette recherche et ses perspectives.



Partie I: Cadre théorique



Chapitre 1 : Contexte général

Sols irrigués et sols salés

D'après Szabolcs (1994), Brown (1996), Robert (1996), Cheverry et Robert (1998), Cheverry et Bourrié (1998)

1.1 Sols irrigués : futurs sols salés ?

La pratique de l'irrigation est bien souvent tenue responsable de dégradations des sols. Elle provoque l'engorgement mais aussi certaines formes d'érosion des sols. L'irrigation est aussi souvent cause de salinisation parce qu'elle permet une mobilisation des sels solubles vers les horizons cultivés. Ceci se produit si différentes conditions sont réunies. Dans des conditions de confinement (absence de drainage, faible perméabilité des sols, engorgement par une nappe), l'eau d'irrigation apporte des sels solubles qui se concentrent sur la parcelle irriguée sous l'effet de l'évapotranspiration. Dans des conditions de lixiviation, l'irrigation, pour peu qu'elle se fasse au dessus d'une nappe même profonde, provoque la remontée de celle-ci qui s'évapore à la surface du sol et y laisse les sels qu'elle contient.

Le risque de salinisation est d'autant plus fort que le climat est aride car alors, non seulement le besoin en eau d'irrigation est plus important mais en plus l'évapotranspiration étant intense, le processus de concentration de la solution est accéléré et extrême. Dans ces conditions, la culture exige davantage d'eau ce qui aboutit à davantage de sels précipités sur la parcelle.

1.2 Un risque difficile à gérer

La gestion du risque de salinisation demande une grande maîtrise de l'eau tout au long de la culture. Cette maîtrise passe souvent par la mise en place d'infrastructures coûteuses de gestion de l'eau telles que des systèmes de drainage des eaux du sol. De plus, la conduite d'une culture irriguée demande aussi la connaissance et la maîtrise technique des systèmes irrigués et...une attitude professionnelle et impliquée des agriculteurs. Ni les moyens financiers, ni la maîtrise technique ne sont toujours réunis lors de la mise en place de périmètres irrigués, en particulier dans les pays où le développement de l'agriculture irriguée s'est imposé aux exploitants sous l'impulsion d'une volonté politique et où les transferts de connaissance se sont faits très artificiellement et très rapidement (CHEVERRY ET BOURRIÉ, 1998). C'est le cas de la plupart des grands périmètres irrigués créés dans les pays en voie de développement. Même lorsque la maîtrise technique de l'irrigation est acquise depuis longtemps par les fermiers, même lorsque les moyens techniques ont été investis dans les aménagements, cette menace progresse. On constate donc que bien souvent, irriguer revient à dégrader le sol, polluer les aquifères et endommager un écosystème.

1.3 Les enjeux de l'irrigation

L'irrigation est aujourd'hui en plein essor. Durant les 50 dernières années, les surfaces irriguées ont plus que doublé sur la planète, passant de 92 à 265 millions d'hectares (SZABOLCS, 1994). C'est que sur l'irrigation repose la possibilité d'autosuffisance alimentaire de nombreux pays, en

particulier dans la zone aride. On prévoit que pour les 30 prochaines années, 80 % des disponibilités vivrières supplémentaires nécessaires à nourrir la population mondiale devront provenir des cultures irriguées. Bien que les cultures pluviales représentent le double de surface cultivée, on ne peut attendre d'elles une intensification et une régularisation de la production. Leurs rendements sont entièrement dépendants des caprices des climats. C'est sur l'irrigation que tout repose.

On l'a vu, la gestion de l'irrigation est délicate d'un point de vue technique mais ce n'est pas la seule difficulté. D'un point de vue économique et politique, l'irrigation doit satisfaire des demandes contradictoires. D'une part il est nécessaire d'assurer une production importante et régulière, principalement dans les zones arides. D'autre part, il s'agit de ne pas dégrader la ressource en sol et en eau. Or, l'irrigation se pratique avec un risque fort de dégradation des sols, particulièrement dans les zones arides. De plus, la pression économique est forte pour les producteurs puisque l'installation de systèmes irrigués est un investissement très important qu'il faut rentabiliser en assurant une production agricole importante ou...en réalisant des économies sur l'entretien des périmètres irrigués. L'intensification de la production induit un risque de dégradation des sols et de pollution des aquifères. Les économies d'entretien entraînent petit à petit des dysfonctionnements des périmètres. Tout ceci provoque une baisse de rendement et désécure la production agricole. Entre toutes ces contraintes économiques et environnementales, le juste équilibre est difficile à trouver.

Créer ce nouvel équilibre est d'autant plus impératif que l'agriculture irriguée est une grande consommatrice d'eau, mise en concurrence dans les pays où la ressource en eau est rare avec d'autres secteurs tels que l'industrie ou la santé publique (CHEVERRY ET ROBERT, 1998). Il devient difficile d'admettre que de l'eau si précieuse et si rare, lorsqu'elle est mal utilisée, devienne un vecteur de dégradation des sols et de l'environnement.

Face à ces pressions et à ces problèmes, l'attitude des acteurs du développement et des chercheurs doit évoluer vers une meilleure compréhension des contraintes sociales pour les uns et une meilleure compréhension des phénomènes de dégradation pour les autres.

1.4 Les sols irrigués et les sols salés dans le monde

La moitié des systèmes irrigués existants sont déjà concernés par la salinisation et l'abandon annuel de surfaces irriguées équivaut pratiquement à la création annuelle de surfaces (BROWN *et al.*, 1996). Les exemples ne manquent pas, en zone aride comme en climat tempéré. En Irak, 40 % des sols cultivés sont touchés par une salinisation neutre secondaire. Au Pakistan, des millions d'hectares de systèmes irrigués sont devenu impropres à la culture pour cause de salinisation neutre secondaire (TABET, 1999), en Argentine, 50 % des 40000 ha irrigués depuis 100 ans sont dégradés... Dans les périmètres irrigués du Mali, des phénomènes inquiétants d'alcalinisation suite à une remontée de 40 m de la nappe phréatique sont décrits par BERTRAND *et al.* (1993) et N'DIAYE (1998). Les mêmes processus ont lieu en Australie (CHARTRES C.J., 1993) (SCHULLA *et al.*, 1999), au Canada, aux USA (CHEVERRY ET BOURRIÉ, 1998).

1.5 Conséquences de la salinisation

Les conséquences de la salinisation des sols ne sont pas seulement agronomiques. Certes, la salinisation d'un sol peut provoquer une baisse du rendement des cultures, une baisse de la fertilité du sol mais aussi la pollution des écosystèmes et des déplacements de population. Les sels solubles se déplacent facilement dans l'environnement et peuvent contaminer les ressources en eau potable. Dans les écosystèmes devenus salés, non seulement les plantes doivent s'adapter mais également les micro-organismes, la faune et les êtres humains. Si cette adaptation ne peut se réaliser, la salinisation provoque l'abandon de régions entières et la migration de population. On sait que

ceci s'est déjà produit dans l'antiquité en Mésopotamie, en Chine, pour aboutir à la formation de déserts (SZABOLCS, 1994).

1.6 Mais que fait la Recherche?

On peut distinguer quatre types d'approches scientifiques différentes de la question des sols salés. Une approche focalisée sur les transferts de solutés, une approche centrée sur les équilibres de formation des sels solubles dans le sol et dans la solution du sol, une approche consacrée aux caractéristiques chimiques et aux comportements des minéraux primaires dans les milieux salés et une approche plus naturaliste consacrée à l'identification et à la description des différents types de salinité.

Dans chacune de ces approches, des concepts et des outils ont été développés permettant d'analyser une part du processus de salinisation. Cependant, une difficulté majeure demeure, à savoir de connecter, de faire interagir ces différents domaines de connaissance pour parvenir à saisir les processus de salinisation dans leurs fonctionnements globaux.

Des efforts d'intégration de ces connaissances «multidisciplinaires» ont abouti à l'écriture de modèles numériques de prédiction des phénomènes de salinisation. Cependant, ces modèles fournissent des résultats parfois bien loin de la réalité observée sur le terrain. Les écarts entre les évolutions observées sur le terrain et les modélisations effectuées sont provoqués par différentes difficultés partiellement résumées par VAUCLIN (1993) dont on retiendra:

- une connaissance encore incomplète des processus mis en jeu.
- l'impossibilité de reproduire par une écriture mathématique la complexité des phénomènes observés sur le terrain. Ceci conduit à utiliser des représentations simplifiées des phénomènes observés.
- des difficultés d'obtention des valeurs de calage des paramètres utilisés dans les équations.
- des difficultés de résolution numérique conduisant à des simplifications qui peuvent aboutir à des résultats non conformes aux observations.

Face à ce constat, nous avons choisi d'aborder l'étude d'un sol salé dans sa globalité en nous rapportant d'abord à l'observation *in situ* de l'évolution de la salinité d'un vertisol irrigué. Nous avons ensuite appliqué à ces observations les raisonnements et/ou les outils développés par la recherche en géochimie des solutions et en transferts de solutés. A la suite d'une première confrontation de ces approches théoriques avec les observations du terrain, et à la suite d'une étude de la nature des constituants argileux du sol, il nous est apparu que, dans le cas de figure étudié, il était opportun de se focaliser sur l'évolution des phases minérales, en particulier les argiles, et de leur réactivité au cours de l'irrigation. Notre travail a dès lors été consacré à établir le lien entre l'évolution des constituants primaires et de leurs caractéristiques d'échange et l'évolution de la solution du sol.

Pour aborder le cœur de ce travail, nous allons d'abord devoir préciser certains concepts généraux liés à l'étude des sols salés/irrigués, puis détailler et préciser les outils et les concepts utilisés dans les domaines de recherche que nous avons abordés.

Chapitre 2 : Risques liés à l'irrigation

Risques de dégradations liés à l'irrigation : salinisation et engorgement

Dans ce chapitre, nous allons brièvement préciser les notions de salinisation et d'engorgement ainsi que les conséquences de ces processus sur le sol. Nous n'aborderons pas l'érosion – un autre risque de dégradation lié à l'irrigation – car elle n'apparaît pas dans le cadre de notre étude, un vertisol rizicultivé par submersion.

2.1 Les différents types de salinité et leurs conséquences

Les études descriptives des sols salés et des dégradations salines ont permis d'identifier trois types de salinité : neutre, alcaline et acide. Nous ne nous attarderons pas sur la salinité sulfatée acide qui concerne uniquement les régions littorales de mangroves mais nous allons brièvement nous remettre en mémoire les caractéristiques et les conséquences d'une salinité neutre et d'une salinité alcaline.

2.1.1 La salinité neutre

La salinité neutre est une accumulation de sels neutres. On entend par sels neutres, des sels qui résultent de l'interaction entre une base forte et un acide fort (par exemple NaCl). Leur précipitation ou leur dissolution dans une solution ne modifient donc pas le pH. Une salinisation neutre se traduit en premier lieu par une augmentation de la conductivité électrique du sol.

Les conséquences de la salinité neutre sont d'ordre agronomique et pédologique.

Agronomique : d'une part, l'accumulation de sels provoque un stress hydrique sur les plantes du fait de l'augmentation de la pression osmotique de la solution du sol. Ceci peut aller jusqu'à rendre l'alimentation en eau des plantes impossible. Chaque plante a un seuil de tolérance qui lui est propre vis à vis de la salinité. D'autre part, en présence d'une forte concentration de certains ions, des toxicités ou des carences apparaissent que ce soit vis-à-vis d'éléments majeurs ou d'éléments traces.

Pédologique : une accumulation de sodium sur le complexe d'échange affecte les propriétés physiques et chimiques du sol. Ce phénomène est appelé sodisation. Il fera l'objet d'un paragraphe particulier ci-après.

2.1.2 La salinité alcaline

La salinité alcaline est une accumulation de sels alcalins. Un sel alcalin résulte de l'association d'une base forte et d'un acide faible (par exemple CaCO_3). La présence de sels alcalins en solution provoque une augmentation du pH du sol. En général, la salinisation alcaline est carbonatée.

L'augmentation du pH du sol a des conséquences agronomiques. Elle induit des carences par insolubilisation de certains éléments, les rendant indisponibles à la culture. La voie ultime de la dégradation alcaline est souvent la sodisation. Nous expliquerons plus bas comment sont liés ces processus.

2.1.3 La sodisation

Ce phénomène et ses implications sur la structure du sol sont décrits de façon très complète dans les ouvrages de SHAINBERG and SHALHEVET (1984) et dans AUSTRALIAN JOURNAL OF SOIL RESEARCH, vol 31, 1993, consacré aux sols sodiques.

Le sodium joue un rôle particulier vis-à-vis de la structure du sol. Lorsque le sodium s'accumule sur le complexe d'échange des argiles, elles se dispersent et le comportement physique du sol est fortement affecté. La dispersion des argiles a lieu en fonction de deux facteurs : la quantité de sodium sur le complexe d'échange et la conductivité électrique de la solution du sol. Grossièrement – mais l'intensité du phénomène varie en fonction de chaque type de sol – plus le milieu est dilué et le complexe sodique, plus l'argile est dispersée et les propriétés physiques du sol dégradées. Ces phénomènes ont essentiellement été étudiés en laboratoire, sur des échantillons de sol mélangé à du sable, mis en présence de solutions salines de SAR (Sodium Adsorption Ratio) et conductivité électrique déterminée. On constate une diminution de la conductivité hydraulique des échantillons à mesure que le SAR de la solution augmente ou que sa conductivité électrique diminue (SHAINBERG, 1984, SUMNER, 1993). On attribue cette diminution à trois phénomènes : (1) l'explosion des agrégats ou " slaking " (AMEZKETA et ARAGUES, 1995, ABU-SHARAR, 1995) sous l'effet des différences de pression osmotique qui aboutit à une destruction de la porosité, (2) l'augmentation du phénomène de gonflement due à la présence de sodium sur le complexe (TESSIER, 1984, KEREN, 1984, CRESCIMANNO *et al.*, 1995) qui aboutit à une diminution de l'espace poral et (3) la dispersion des argiles (CURTIN *et al.*, 1994, ABU-SHARAR, 1987) qui aboutit au colmatage de la porosité. Sur le terrain, on constate que les sols sodiques ont effectivement une conductivité hydraulique à saturation (K_s) très faible.

La sodisation est souvent accompagnée d'une hausse du pH de la solution du sol, soit parce qu'elle est l'aboutissement d'un phénomène d'alcalinisation, soit parce qu'elle s'accompagne d'une protonation des argiles.

2.1.4 Outils de diagnostic du risque de sodisation : notion de SAR

Face au risque de dégradation saline des sols, en particulier en pratiquant l'irrigation, on a voulu pouvoir se prononcer sur la qualité d'une eau d'irrigation. Les critères qui ont été choisis tiennent compte des risques de dégradation exposés ci-dessus. Une classification des eaux a été établie par RICHARDS *et al.* (1954), tenant compte de la concentration de la solution mesurée par sa conductivité électrique et de la teneur en sodium représentée par le SAR (sodium absorption ratio). Le SAR (GAPON, 1933) est une expression de la quantité de sodium disponible dans une solution par rapport aux cations divalents Ca et Mg. Pour une série de sols donnée, le SAR est relié de façon linéaire à l'ESP (Exchangable Sodium Percentage) (LE BRUSQ, 1982). En fonction de ces deux critères, SAR et EC, les eaux d'irrigation sont classées par importance du risque de dégradation qu'elles génèrent.

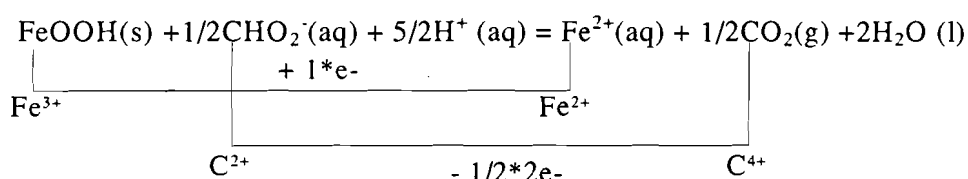
Cette façon d'aborder le risque de salinisation est critiquable pour au moins deux raisons : le SAR n'offre qu'une vision statique de la composition d'une eau à un moment donné. Le SAR et le faciès d'une solution changent lorsqu'il y a évaporation. Le SAR et le faciès d'une solution évoluent en fonction des échanges avec le complexe d'échange de la matrice argileuse.

Le concept d'alcalinité résiduelle et d'alcalinité résiduelle généralisée développé dans les années 1970 (VAN BEEK AND VAN BREEMEN, 1973) permet de tenir compte de l'évolution du faciès d'une eau soumise à l'évaporation. Il sera expliqué et discuté ci-après.

2.2 Autres conséquences de l'irrigation : l'engorgement des sols

D'après VIZIER, (1983) et SPOSITO (1989)

L'engorgement du sol impose des conditions d'hydromorphie pour le sol et pour la culture. La conséquence directe de la saturation en eau est la diminution et la disparition de l'oxygène. Ceci induit une spécialisation de la flore microbienne : les micro-organismes présents dans les sols engorgés sont capables de travailler en anaérobiose ou sont facultatifs (VIZIER, 1983). La matière organique du sol continue à être décomposée par la microflore du sol qui l'oxyde. Cette oxydation correspond à une consommation de protons neutralisée électriquement par une consommation égale d'électrons. Ces électrons sont "capturés" par des accepteurs d'électrons. L'équation de cette réaction s'écrit pour un composé ferrique :



Le donneur d'électron est le carbone de la matière organique et l'accepteur d'électron est le fer.

Le principal accepteur d'électrons dans l'environnement est l'oxygène. Dans les sols engorgés, le système est clos et l'oxygène consommé n'est pas remplacé par l'oxygène atmosphérique car la saturation du sol, ainsi que la lame d'eau qui le recouvre, provoquent un défaut de circulation de l'oxygène. Celui-ci vient rapidement à manquer et ce sont successivement les espèces N (V), Mn (IV), Fe (III) et S (VI) qui se réduisent. Le potentiel d'oxydoréduction diminue dans le sol sous l'effet de la dégradation de la matière organique par les bactéries qui la consomment. Ceci a pour conséquence de modifier la solubilité de certaines espèces (Fe, Mn en particulier) et les équilibres entre la solution et les minéraux contenant du fer (oxydes principalement). Notons que des réactions d'oxydoréduction purement chimiques, indépendantes de la présence de micro-organismes peuvent également avoir lieu (VIZIER, 1983).

En plus d'un effet sur les oxydes, le potentiel d'oxydoréduction influence également l'état du fer inclus dans le réseau cristallin des argiles. Ceci a des conséquences sur leur comportement physique et chimique (STUCKI, 1997). Ceci sera détaillé ci-après.

2.3 Conclusion

L'irrigation en milieu à fort déficit hydrique impose un changement de régime hydrique très important aux sols, dont les conséquences varient d'un type de milieu à l'autre.

- Dans un milieu riche en sels neutres (provenant souvent d'un héritage marin), elle peut conduire à une salinisation neutre.
- Dans un milieu riche en sels alcalins, elle peut conduire à une alcalinisation.
- Enfin, dans un milieu peu perméable ou dans un milieu où la nappe phréatique est très haute, elle provoque un engorgement du sol qui modifie les conditions d'oxydoréduction.
- Elle a donc un impact à la fois sur les solutions salines, sur les minéraux primaires mais également sur les minéraux secondaires. Les interactions entre ces différentes phases sont donc également modifiées.

Ajoutons qu'en définitive, on peut considérer que même **les conditions de pédogénèse du sol sont modifiées**, ce qui justifie d'autant plus de considérer non seulement les conséquences de l'irrigation (lixiviation, lessivage, altération et pédogénèse) au niveau des minéraux secondaires (argiles et oxydes en particulier) mais aussi de la chimie de la solution.

Dans la moyenne vallée du fleuve Sénégal, les vertisols cultivés en riziculture irriguée représentent tous ces cas de figure à la fois. Cette combinaison multiple de risque rend leur gestion complexe et la question de la durabilité des systèmes irrigués à long terme ou moyen terme est difficile à traiter du point de vue de la ressource en sol.

Dans le chapitre suivant, nous allons développer les approches, les concepts et les outils que nous pourrons utiliser pour l'étude de la solution du sol, des constituants minéraux et de leur interactions.

Chapitre 3 : Constituants minéraux et solution du sol

Concepts et approches pour l'étude des constituants minéraux, de la solution du sol et de leurs interactions

La compréhension de l'évolution d'un vertisol irrigué par submersion passe par la prise en compte de l'évolution de la solution du sol, des minéraux primaires et secondaires et de leurs interactions. Dans ce chapitre, nous allons porter notre attention sur des notions nécessaires à l'étude de l'évolution d'un sol salé irrigué en abordant successivement les concepts concernant les constituants argileux et des concepts concernant la solution du sol.

3.1 Etude des minéraux argileux

Etant donné la nature du sol étudié, un vertisol, l'étude minéralogique a été focalisée sur la fraction argileuse.

3.1.1 Conditions et difficultés de mise en oeuvre

Les difficultés de mise en oeuvre résident dans:

- Les conditions d'étude standardisées au laboratoire : on travaille dans des conditions de température, d'humidité, d'oxydoréduction qui diffèrent des conditions *in situ*. Ces variations peuvent influencer les propriétés étudiées comme nous le verrons ci-après.
- Les changements d'échelle : beaucoup d'analyses et d'observations se réalisent sur des quantités de sol minimales à des échelles micrométriques. La question de la représentativité de l'échantillon se pose.
- La spatialisation des résultats : les observations réalisées sont représentatives d'un échantillon provenant d'un horizon de sol. L'extrapolation de ces résultats à l'échelle par exemple d'un profil ou d'une parcelle pose problème.

L'étude des constituants fins vise d'une part à identifier les minéraux argileux et établir leur structure et d'autre part à identifier leurs propriétés de réactivité vis à vis des autres phases et des autres constituants du sol. Nous laisserons ici de côté la partie liée à l'identification des minéraux argileux : ces méthodes seront développées lors de la présentation de l'analyse minéralogique de notre site d'étude (chapitre 5). Nous allons maintenant nous attarder sur les concepts utilisés pour caractériser le comportement des minéraux en relation avec leur milieu : la capacité d'échange cationique et la sélectivité d'échange.

3.1.2 La capacité d'échange cationique et les bases échangeables

3.1.2.1 Définition

La capacité d'échange cationique (CEC) exprimée en cmole⁺/kilo de sol, est la mesure de la quantité de cations échangeables neutralisant la charge négative du sol (RHOADES, 1982)

3.1.2.2 Intérêt

TESSIER *et al.* (1999) rapportent que la capacité d'échange en cations a surtout été utilisée comme donnée permettant de raisonner la fertilité du sol. Elle peut aussi être utilisée comme outil de diagnostic pour interpréter et prévoir les propriétés physiques d'un sol. Dans notre travail, elle sera utilisée comme un outil de quantification des charges de surface des minéraux argileux et comme un outil d'interprétation de l'évolution de ces matériaux argileux au cours de la culture.

3.1.2.3 Signification

D'après CHARLET ET SCHLEGEL (1999), SPOSITO (1984), CHAMAYOU ET LEGROS (1989).

Dans les sols argileux – comme ceux de la moyenne vallée du fleuve Sénégal – les propriétés des sols sont étroitement liées aux constituants divisés, en particulier les argiles. C'est pourquoi nous cadrerons généralement nos explications sur les spécificités des constituants de la fraction < 2 µm incluant les argiles minéralogiques, les oxydes et les matières organiques.

Les ions disponibles dans la solution du sol, provenant de l'altération des roches, de la dissolution des engrais, de la décomposition de la matière organique ou de l'irrigation sont retenus par les surfaces réactives de certains constituants du sol de façon plus ou moins transitoire et réversible. Entre les deux compartiments – solution et minéraux argileux- un équilibre se crée. Ces ions peuvent repasser dans la solution du sol lors de la croissance des plantes ou consécutivement à une évolution des propriétés de surface des minéraux ou une évolution de la composition du milieu.

La capacité de stockage en cations d'un sol est nommée Capacité d'Echange Cationique (CEC) et la capacité d'échange anionique est nommée CEA .

La capacité d'échange d'un sol provient du déficit ou de l'excès de charge des constituants. Ceci peut résulter de substitutions hétérovalentes dans une structure cristalline ou par exemple d'une déprotonation.

Le déficit de charge d'un sol argileux provient des charges négatives situées sur les feuillets d'argile. On distingue communément les charges permanentes (s_0) et les charges variables avec le pH (s_H) .

La CEC est la quantité de charges négatives compensées par des cations déplaçables du feuillet vers la solution du sol. Certaines charges du feuillet sont compensées d'une autre façon, par exemple par des oxydes positivement chargés ou des cations définitivement fixés (par exemple K^+ dans le cas de l'illite). Il se peut donc que le déficit de charge soit supérieur à la CEC.

a) Les charges permanentes

Les charges permanentes résultent de substitutions d'ion Si^{4+} ou Al^{3+} situés dans le réseau argileux en position tétraédrique ou octaédrique par des ions de valence différente comme par exemple Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} . Du point de vue des substitutions, on différencie les smectites des vermiculites et illites. Dans une smectite, des substitutions des éléments trivalents par Mg^{2+} ou Fe^{2+} ont lieu dans la couche octaédrique. Dans une illite ou une vermiculite, les Si^{4+} de la couche tétraédrique sont en général substitués par Al^{3+} (CAILLÈRE *et al.*, 1982 b). Ceci introduit une différence majeure entre ces deux types de minéraux. Le déficit de charge des vermiculite et illite étant plus proche

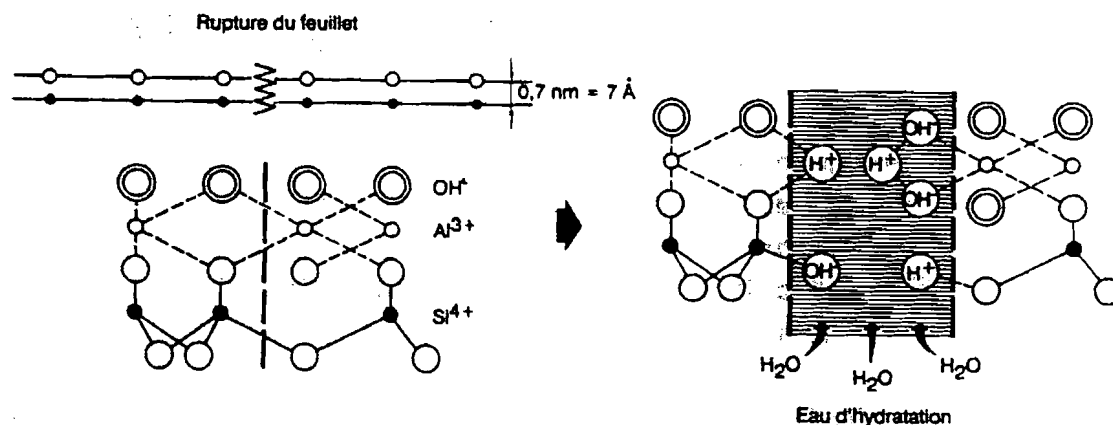


Figure 3.1 – Origine des charges variables d'un feuillet argileux. Tiré de Sposito (1989).

de la surface externe du feuillet, les liaisons chimiques qui seront créées avec les cations compensateurs de charge peuvent être plus fortes et plus spécifiques que pour une smectite (TALIBUDEEN, 1981). Quelle que soit la position du déficit de charge dans le feuillet argileux, on admet que ces charges sont situées sur les faces des feuillets argileux.

b) Les charges variables

Les charges variables, elles, sont situées sur les bordures des feuillets argileux. Lors de la rupture d'un feuillet, des atomes (Si et Al) dont les électrons ne sont plus liés apparaissent sur les bordures. Ces atomes forment des groupement SiOH ou AlOH avec les protons et hydroxyles de l'eau d'hydratation. Le groupement SiOH a un comportement acide dans l'eau, de sorte que la bordure du feuillet acquière une charge négative supplémentaire SiO^-/H^+ . La dissociation du groupement silanol augmente avec le pH. Les groupements AlOH sont soit positifs (Al^+/OH^-) à pH acide, soit négatif ($\text{AlO}_2^-/\text{H}^+$) à pH alcalin.

Ainsi, plus la texture du matériaux est fine, plus le nombre de charges de bordure est important, plus la contribution de la charge variable est importante.

3.1.2.4 Evolution récente des concepts de charges permanentes et de charges variables

Ces concepts sont depuis longtemps définis et employés en science du sol. Cependant, des recherches récentes ont montré que certaines de leurs acceptions courantes étaient à remettre en cause. Premièrement, l'idée selon laquelle la CEC causée par les charges dites permanentes est une valeur constante. Deuxièmement, l'idée selon laquelle la modification de la CEC causée par les charges de bordure sous l'action d'une modification du pH est négligeable par rapport aux charges dites permanentes dans un minéral 2:1.

a) La notion de charge permanente

L'appellation de "charge permanente" adoptée depuis fort longtemps porte à controverse actuellement car de nombreux auteurs (STUCKI AND ROTH, 1977, KHALED AND STUCKI, 1991) ont montré que la charge "permanente" pouvait changer en fonction du potentiel d'oxydoréduction pour des argiles contenant du fer ferrique dans leur réseau (ou fer structural). En effet, sous l'effet d'une chute du Eh, le fer ferrique du réseau peut se réduire en fer ferreux, ce qui correspond à une augmentation de la charge du la maille (figure 3.2). La charge augmente lorsque le potentiel d'oxydoréduction baisse et lorsque le fer se réduit.

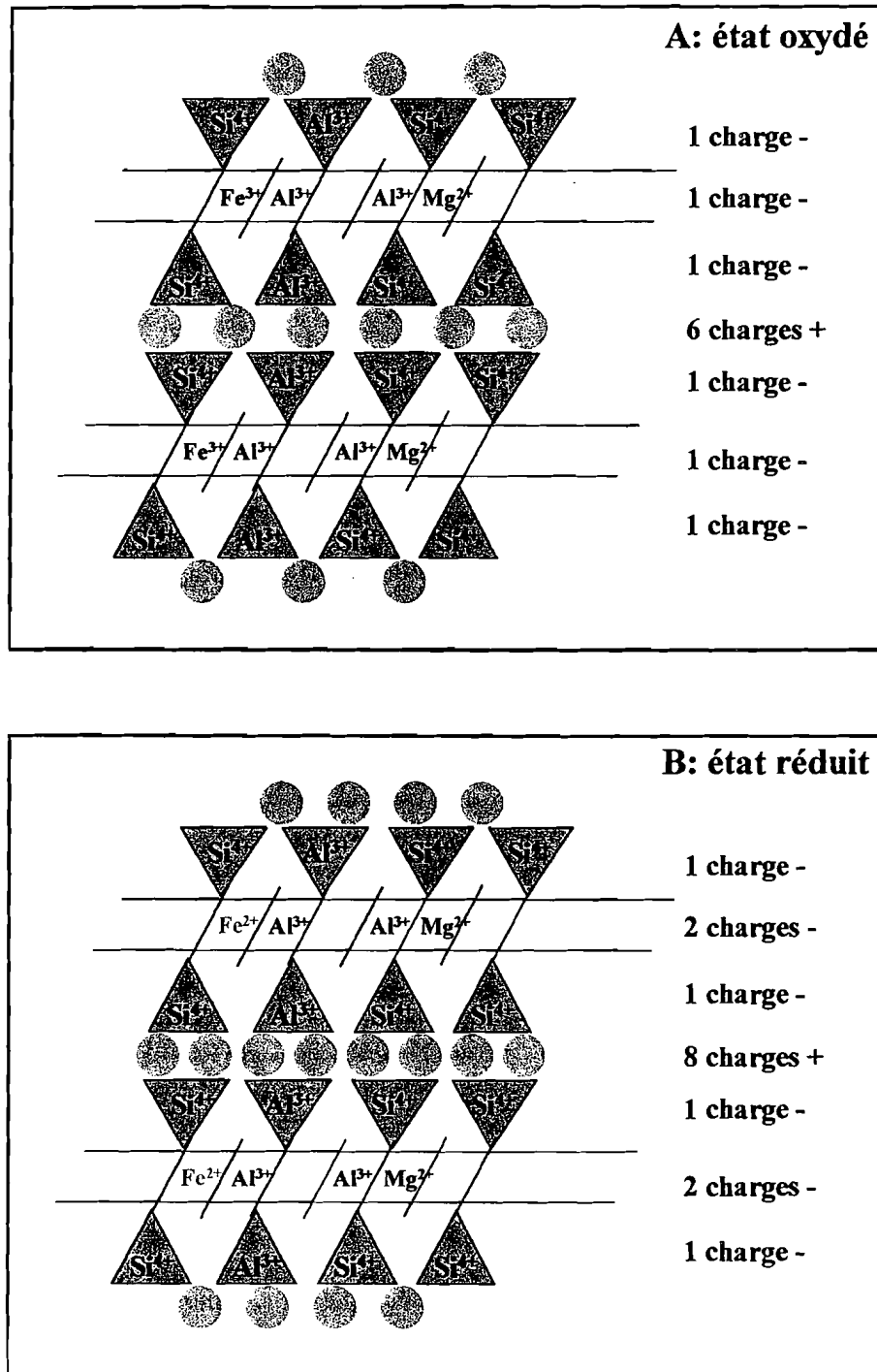


Figure 3.2 – Origine des charges dépendantes du potentiel d'oxydoréduction d'un feuillet argileux 2 : 1 (A) état oxydé et (B) état réduit. Les triangles représentent les tétraèdres du réseau argileux. Les parallélogrammes représentent les octaèdres du réseau argileux. Les disques représentent les cations compensateurs.

A l'état réduit, deux charges négatives supplémentaires apparaissent sous l'effet de la réduction du fer ferrique en fer ferreux.

L'augmentation du déficit de charge du feuillet d'argile doit être compensée par des cations. Ceci aboutit en général à une augmentation de la CEC. Cependant, l'augmentation de charge peut aussi être compensée par des cations qui seront définitivement fixés et ne seront plus échangeables (KHALED AND STUCKI, 1991). D'autres auteurs (STUCKI AND ROTH, 1977) montrent que parfois, le réseau argileux cristallin se réorganise en expulsant des OH⁻ pour compenser l'augmentation de la charge négative des feuillets. **Les charges liées aux substitutions hétérovalentes ne sont donc permanentes que pour un état d'oxydoréduction donné du fer structural.**

b) Amplitude de l'évolution des charges variables

Dans des travaux récents, TESSIER *et al.* (1999) rappellent et montrent que la nature des sites de surface des constituants des sols est très variable et que la CEC varie fortement en fonction du pH du sol. On doit tenir compte de la structure cristallochimique de la phase solide, de la présence ou non de charges permanentes, de la taille des constituants argileux qui sont tout autant de facteurs déterminant l'amplitude des changements de CEC avec le pH du sol. Ces auteurs montrent qu'un doublement de la CEC peut se produire lorsque l'on passe d'un pH de 3 à un pH de 8 pour des sols finement divisés même constitués d'une forte proportion de minéraux 2:1. La texture du matériau joue un rôle important tout comme sa structure cristallochimique.

La charge du feuillet argileux est donc la somme $\sigma_0 + \sigma_H$ des charges dites " permanentes " et des charges dites " variables ". Elle varie d'un type d'argile à l'autre, en fonction de la taille des particules, du nombre de substitutions ayant eu lieu dans le réseau argileux, du pH et du potentiel d'oxydoréduction. Mais c'est encore une vision macroscopique et simplifiée que nous avons exposée ci-dessus. Les processus microscopiques ayant lieu à l'interface solide/solution sont abordés par exemple dans les travaux de CHARLET ET SCHLEGEL (1999), de SPOSITO (1984), TALIBUDEEN (1981), McBRIDE (1989). Nous allons nous y intéresser dans l'optique de comprendre à quelle information une mesure de CEC nous donne réellement accès.

3.1.2.5 Relations à l'interface solide/solution

À la surface d'une particule argileuse, trois types de liaisons chimiques peuvent se créer :

- Une interaction électrostatique entre l'ion hydraté et la surface. L'ion est alors situé dans la couche diffuse. Il suit les lois de comportement décrites par les équations de Gouy et Chapman. La somme de ces liaisons constitue une densité de charge σ_D .
- Une liaison de type hydrogène ou électrostatique avec un groupe réactionnel de surface qui a pour effet d'immobiliser le cation au niveau du site réactionnel un temps supérieur à celui qu'il utilise pour migrer par diffusion. Les ions restent hydratés. On appelle ce type de complexe, un complexe hors sphère (CHS). La somme de ces liaisons constitue une densité de charge σ_{HS} .
- Une liaison chimique par partage d'atome d'oxygène entre la particule et la sphère de coordination de l'ion sorbé. On appelle ce type de complexe un complexe de sphère interne (CIS). La somme de ces liaisons constitue une densité de charge σ_{IS} . Ces liaisons sont trop fortes pour que les cations qui y participent soient encore échangeables. Elles n'ont pas le caractère réversible des liaisons décrites plus haut.

La somme de ces charges doit compenser la charge totale des feuillets argileux de sorte que

$$\sigma_0 + \sigma_H = \sigma_{IS} + \sigma_{HS} + \sigma_D$$

Somme des charges variables et permanentes = Somme des charges de compensation.

3.1.2.6 Mesure de la capacité d'échange cationique

Les différentes méthodes de mesure de la capacité d'échange cationique donnent accès à la connaissance d'une partie ou de la totalité des charges de surface, selon la méthode utilisée. Parmi les méthodes, on distingue celles dont le but est d'approcher au mieux la capacité d'échange du sol en place (elles sont réalisées à l'aide de solutions non tamponnées) de celles dont le but est de déterminer la CEC dans des conditions standardisées pour établir des comparaisons selon des critères identiques (elles sont réalisées à l'aide de solutions dont le pH est fixé).

Dans une revue des différentes méthodes, RHOADES (1982) et CHARLET ET SCHLEGEL (1999) résument les différentes méthodes de la mesure d'une CEC ainsi :

- Méthode de la somme : les cations échangeables sont déplacés avec une solution salée saturante et la CEC est considérée comme la somme des cations déplacés présents dans le percolat. L'utilisation de cette méthode suppose que l'on connaisse toutes les espèces constituant la CEC.
- Méthode de déplacement : après avoir saturé le sol par une solution saline et un cation de référence, celui-ci est déplacé par une autre solution. Les cations et anions saturants sont ensuite mesurés et leur différence représente la CEC.

Dans le tableau 3.1 tiré de CHARLET ET SCHLEGEL (1999) sont reportées les principales méthodes de mesure de la CEC et leurs caractéristiques. Pour plus de détails sur l'une ou l'autre méthode d'analyse de la CEC, on pourra se référer à Ciesielski et Sterckman (1997 a et b) pour la mesure de la CEC au chlorure de cobaltihexamine (COHEX), à HENDERSHOT AND DUQUETTE (1986) pour la méthode au chlorure de baryum et aux normes AFNOR (1994), ouvrages et publications sur lesquelles nous nous sommes appuyés pour réaliser nos travaux.

Le choix d'une méthode d'analyse n'est pas indépendant du problème que l'on veut étudier. D'une méthode à l'autre, le cation saturant, la nature de la solution saline et les temps d'échange varient, autant de paramètres qui peuvent modifier les renseignements obtenus par la mesure de la CEC et des bases échangeables. Il faut en résumé tenir compte de plusieurs points :

a) Le choix du cation compensateur

Le choix du cation compensateur n'est pas sans conséquence car les ions ont une affinité qui diffère en fonction des sites qu'ils rencontrent. Autrement dit, pour un même site de charge à compenser, les ions seront différemment adsorbés et liés en fonction de leur taille, leur valence, leur polarisabilité, leur capacité à se complexer, leur énergie d'hydratation.

b) Le choix de la solution saline saturante

De plus, le choix de la solution saline saturante a aussi une incidence sur le résultat de la mesure de CEC. En fonction du pH de cette solution, les charges variables du sol vont réagir et varier. La mesure de la CEC sera dépendante non plus seulement de l'équilibre régnant dans le sol mais aussi du nouvel équilibre acido-basique créé avec la solution d'échange. Comme nous l'avons vu ci-dessus, les modifications de CEC en fonction du pH peuvent être très importantes. Ceci n'est pas le cas d'un sel neutre, comme le cobaltihexamine.

Tableau 3.1: Méthodes couramment utilisées pour déterminer la capacité d'échange d'un sol. Principales étapes de la méthode et composantes de la charge de surface ainsi mesurées. I indique la force ionique de la solution saturante du sol. Tiré de CHARLET ET SCHLEGEL, 1999.

Méthode	Cation saturant	Rinçage	Cation déplaçant	pH	σ_{int}	Remarques
NH ₄ OAc (19)	NH ₄ ⁺	Alcool éthylique	Na ⁺ (excès)	7	$\sigma_o + (\sigma_H)_{pH 7}$	Risques de dissolution de calcite
BaCl ₂ (12)	Ba ²⁺	BaCl ₂ (0.01 M)	MgSO ₄ (BaSO ₄ précipite)	4,8	$\sigma_o + (\sigma_H)_{pH 4,8}$	Risques de dissolution de calcite
Co(NH ₃) ₆ Cl ₂ (20)	Co(NH ₃) ₆ ³⁺ (I = 0.01 M)	—	—	pH et I du sol (extrait 1:5)	CEC _{eff} = $\sigma_o + \sigma_H$	Pour sols très altérés (I = 0,01 M)
NaOAc (21)	Na ⁺	—	Mg ²⁺	8,2	$\sigma_o + (\sigma_H)_{pH=8,2}$	Pour des sols calcaires (8,2 ≈ pH d'équilibre avec la calcite et l'atmosphère)
CsCl (1)	Cs ⁺	Alcool éthylique (puis séchage)	NH ₄ ⁺ (après Li ⁺)	7	σ_o	Pour isoler la charge permanente

c) Le temps d'échange entre la solution et l'échangeur

TALIBUDEEN (1981), CHARLET ET SCHLEGEL (1999) rapportent que l'échange entre une solution et un feuillet d'argile suit deux cinétiques différentes : une première cinétique rapide d'adsorption et de désorption d'un cation hydraté avec une argile, de l'ordre d'une milliseconde. A cette phase d'échange très rapide s'ajoute une cinétique plus lente de diffusion des cations dans l'interfeuillet. Pendant cette période, les ions rapidement adsorbés peuvent être relargués si d'autres réactions ont lieu dans la solution du sol qui mettent en jeu l'équilibre de la solution avec le complexe d'échange. Or, les protocoles de mesure de la CEC et des bases échangeables prévoient des temps d'échange de l'ordre de 24 h. C'est la somme des phénomènes ayant lieu durant cette période qui constitue une mesure de la capacité d'échange cationique. Au champ, les équilibres peuvent avoir lieu sur une période de temps extrêmement variable.

3.1.3 La sélectivité d'échange de l'argile

La répartition des différents cations entre la solution du sol et le complexe d'échange d'une argile dépend à la fois de la composition de la solution du sol et des caractéristiques de la surface des feuillets (déficit de charge, position de la charge dans le réseau) d'argile. Pour calculer cette répartition, on définit un coefficient de sélectivité de l'argile qui intègre à la fois les caractéristiques du milieu et de l'argile. La valeur de ce coefficient est obtenue de façon expérimentale. Le calcul de la répartition des cations entre les deux compartiments différents du sol est ensuite traduit de façon mathématique par plusieurs auteurs qui se sont basés sur une expression de la loi d'action de masse, corrigée par le coefficient de sélectivité de l'argile mesuré. On peut cependant définir des règles absolues de préférences des différents types d'argiles pour les différents cations. Nous allons développer brièvement dans les paragraphes suivants les principes de sélectivité des surfaces argileuses et les différentes méthodes de calcul du coefficient de sélectivité.

3.1.3.1 Principe de sélectivité d'une surface argileuse pour les cations compensateurs

Les propriétés de la surface des feuillets argileux dépendent de la position de la charge (octaédrique ou tétraédrique) et de sa grandeur. Ceci conditionne la sélectivité.

McBRIDE (1994) résume les différentes possibilités ainsi :

Lorsque la charge est présente au centre du feuillet, c'est à dire dans les octaèdres, c'est l'état d'hydratation des cations échangés qui influence la sélectivité : les cations peu hydratés sont préférés tels que K^+ , Cs^+ au détriment de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ . Lorsque la charge est située proche de la surface des feuillets, en position tétraédrique, les cations de petite taille seront préférés. Ce cas de sélectivité n'a jamais été étudié sur des argiles mais uniquement sur des oxydes pour lesquels on remarque la série de sélectivité suivante : $Li^+ > K^+ > Cs^+$. De plus, pour des cations de charge différente, la préférence de la surface négative se porte toujours sur les cations de charge la plus élevée. Soit M, le cation compensateur, on a les séries de sélectivité $M^{3+} > M^{2+} > M^+$ (McBRIDE, 1994). En résumé, un cation très chargé déplace un cation qui l'est moins. Lorsque la charge est tétraédrique, les petits cations sont préférés. Lorsque la charge est octaédrique, les cations peu hydratés sont préférés.

Notons qu'il n'existe pas d'étude de l'évolution de la sélectivité de l'argile en fonction de l'augmentation de sa charge intrinsèque sous l'effet de l'oxydoréduction. On a jusqu'à présent considéré la sélectivité de l'argile comme une valeur variant avec la composition de la solution du sol uniquement mais pas sous l'effet de la variation de la charge du feuillet.

3.1.3.2 Différentes méthodes de calcul du coefficient de sélectivité

Lorsqu'on modélise des transferts de solutés dans un sol, on tient compte de la sélectivité de l'argile pour les différents composés de la solution du sol. Plusieurs auteurs ont transcrit sous forme mathématique les échanges sélectifs entre la solution du sol et la capacité d'échange cationique de l'argile. Une synthèse de ces différents modèles est présentée dans les travaux de DELVAUX (1988). Pour un exposé plus détaillé, on se référera aux travaux de SPOSITO (1989), McBRIDE (1989, 1994) et TALIBUDEEN (1981).

3.1.4 Conclusion

On peut désormais garder à l'esprit les idées suivantes :

- Les charges liées au déficit électrique du réseau cristallin peuvent fortement évoluer sous l'influence de l'oxydoréduction et la CEC peut s'en trouver modifiée.
- Les charges variables en fonction du pH peuvent être aussi nombreuses que les charges permanentes dans les minéraux 2:1 en particulier lorsqu'ils sont finement divisés.
- Les cations échangés sont fixés sur des sites de charge et " d'architecture " variées, avec des forces de liaison qui diffèrent en fonction de ces sites.
- La sélectivité de l'argile dépend principalement de la position du déficit de charge à compenser et de sa taille.
- Lorsque la charge du feuillet varie, la sélectivité du feuillet peut également varier.
- Les cinétiques d'échange varient également en fonction des sites : le temps de fixation est de l'ordre d'une milliseconde pour les cinétiques rapides et de l'ordre de plusieurs heures pour les cinétiques lentes.
- La méthode de mesure de la capacité d'échange cationique donne accès à des renseignements différents en fonction du cation saturant choisi et du temps d'échange appliqué.

Dans notre cas, nous voulons avoir accès à la mesure de la CEC et des cations échangeables susceptibles d'être mobilisés dans le milieu, fixés de façon réversible sur le complexe d'échange de l'argile et compensant les charges de surface de type $s_0 + s_H$. La méthode d'analyse de la CEC au COHEX que nous avons choisi d'utiliser, donne accès à cette mesure car l'ion cobaltihexamine, très gros et très stable, ne peut participer à une liaison de type CIS contrairement à d'autres ions comme NH_4^+ ou Cs^+ .

3.2 Etude de la géochimie des solutions

L'étude géochimique des solutions est l'étude de l'interaction entre les phases minérales précipitées, les phases gazeuses dissoutes et les ions en solution. C'est un outil qui peut être prédictif : en étudiant le faciès géochimique d'une eau, on peut dans une certaine mesure connaître son évolution en fonction d'une concentration, d'une dilution ou d'un mélange. Cependant, lorsqu'il s'agit de se prononcer sur l'évolution d'un sol, l'étude se complique des interactions entre la solution du sol et la phase minérale et des cinétiques de transferts dans un profil de sol. Cette approche permet donc de connaître l'évolution d'une solution mais de là, il paraît abusif d'en déduire l'évolution d'un sol sans coupler cette réflexion géochimique avec des questions de chimie des interfaces liquides et solides et des questions de transferts.

Dans cette recherche, nous n'avons pas tenté d'approfondir les concepts généraux utilisés dans l'étude de la géochimie des solutions mais nous avons simplement voulu utiliser les outils développés dans ce domaine pour porter un diagnostic sur les équilibres minéraux existant dans la solution du sol et l'eau d'irrigation. Nous présentons ci-après les concepts dont nous avons eu besoin pour mener notre raisonnement.

3.2.1 Les interactions entre ions dans la solution du sol

D'après VALLÈS (1989)

Diverses interactions peuvent avoir lieu entre les ions dans une solution : des formations de complexes incluant des liaisons chimiques, des interactions à longue distance impliquant des liaisons électrostatiques et des interactions à courte distance mettant en jeu des forces de polarisation, des forces de Van der Waals. En fonction de ces différentes forces, les ions ont plus ou moins d'énergie pour réagir. C'est pourquoi c'est l'activité et non la concentration d'un ion que l'on utilise pour les calculs d'équilibre entre les minéraux et la solution du sol.

3.2.2 Le produit ionique, le produit de solubilité et la loi du T

D'après DROUBI (1976), VALLÈS (1989)

L'équilibre d'un sel avec l'anion et le cation qui le composent obéit à la loi d'action de masse. Cet équilibre est caractérisé par une constante thermodynamique d'équilibre appelée (K_{ps}).

$$(A^+) \times (B^-) / (AB) = Q = K_{ps} \text{ à saturation} \quad (1)$$

avec Q appelé produit ionique.

Pour des espèces solides pures, $(AB) = 1$ par convention. On a alors :

$$(A^+) \times (B^-) = K_{ps} \quad (2)$$

Si le produit ionique Q d'un sel AB ($Q = (A^+) \times (B^-)$) atteint la valeur K_{ps} , la solution atteint l'équilibre avec ce sel. Si la concentration de l'une ou l'autre espèce augmente, le sel précipite pour respecter l'équilibre avec K_{ps} . Si l'augmentation de concentration est très rapide, on peut avoir sursaturation ($Q > K_{ps}$). C'est à dire que la concentration est plus rapide que la cinétique de formation du sel considéré. La solution est dite sursaturée.

Si $Q < K_{ps}$, la solution est dite sous saturée par rapport au sel considéré.

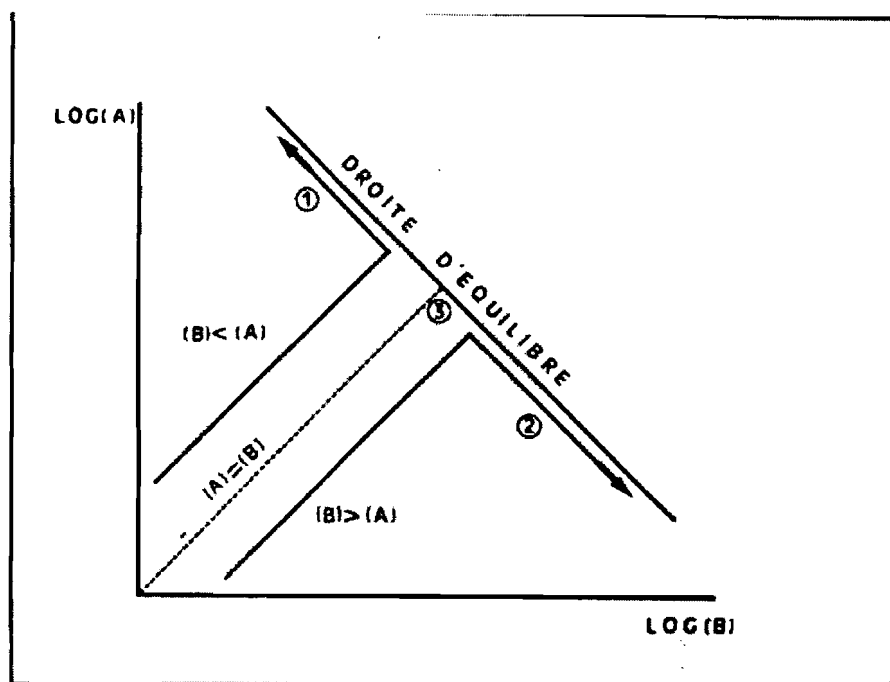


Figure 3.3 – Illustration de la “ loi du T ” : les différents cheminements de la solution lors de sa concentration suivant sa composition initiale. (Premier cas $A > B$; deuxième cas $A < B$; troisième cas $A = B$). Tiré de VALLES et al., 1989.

L'équilibre (1) peut s'écrire en utilisant le logarithme des activités :

$$\log (A^+) + \log (B^-) = \log K_{ps} \quad (3)$$

et

$$\log (A^+) = \log K_{ps} - \log (B^-) \quad (4)$$

Selon l'équation (3) on voit que lorsque l'activité de l'ion A augmente, pour respecter l'équilibre, l'activité de l'ion B doit diminuer.

On distingue alors trois cas lorsque la solution se concentre :

A^+ initial = B^- initial : le sel précipite et la concentration dans la solution des deux espèces évoluent parallèlement.

A^+ initial > B^- initial : deux phénomènes se produisent simultanément. La solution se concentre, provoquant l'augmentation relative des ions. Le sel précipite, soustrayant des ions à la solution. (B^-) évolue inversement proportionnellement à (A^+) (équation (2)).

Inversement, lorsque A^+ initial < B^- initial, (B^-) augmente sous l'effet de la concentration et (A^+) doit diminuer d'autant. L'évolution de (A^+) est inversement proportionnelle à l'augmentation de (B^-) (équation (2)).

La précipitation s'arrête lorsque A^+ est épuisé.

Cette loi de comportement des activités des ions les uns par rapport aux autres est appelée loi du T. En effet, si l'on rapporte sur un graphique l'évolution des ions lors de la concentration de la solution en équilibre avec un sel, cette évolution décrit un T (figure 3.3).

3.2.2.1 Application au cas de la calcite, le risque de sodisation

La calcite est le sel le moins soluble le plus couramment présent dans le milieu naturel. C'est le premier sel qui va précipiter. On s'intéresse au cas de la calcite car sa précipitation modifie le rapport des ions Ca et Na dans la solution. Or ce rapport est un indice fort du risque de dégradation des sols par la sodisation, comme nous l'avons vu plus haut. Supposons une solution du sol composée de Ca^{2+} et de CO_3^{2-} principalement. On a :

$$[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{CaCO}_3] = K_{ps} \text{ calcite}$$

Si $[\text{Ca}^{2+}] > [\text{CO}_3^{2-}]$, lorsque la solution se concentre, la quantité de calcium va augmenter et l'alcalinité carbonatée diminuer.

Si $[\text{Ca}^{2+}] < [\text{CO}_3^{2-}]$, lorsque la solution se concentre, la quantité de carbonates va augmenter et la quantité de calcium diminuer dans la solution.

Dans le dernier cas de figure, la solution acquiert des caractéristiques très défavorables par rapport à la culture. D'une part, elle devient alcaline. D'autre part, elle peut provoquer la sodisation du sol. En effet, le complexe d'échange se met à l'équilibre avec la solution du sol. Si le calcium disparaît de la solution, le complexe d'échange va fixer les cations encore présents, dont le sodium. C'est ainsi que la précipitation de calcite peut aboutir à la sodisation.

La loi du T nous intéresse tout particulièrement dans la cas de l'étude de l'alcalinité d'une eau et donc du risque de salinisation alcaline et de sodisation qu'elle représente. A partir de la loi du T, on a défini le concept d'alcalinité résiduelle (paragraphe suivant) qui permet ce diagnostic.

3.2.2.2 Signification de la sursaturation vis-à-vis d'un minéral

On a vu qu'une solution pouvait être sursaturée vis-à-vis d'un minéral ou d'un sel. Dans le milieu naturel, de nombreux facteurs interviennent en même temps que le processus de précipitation de sels qui peuvent entraîner des sursaturations. La principale cause est due aux cinétiques différentes entre les processus de précipitation ou dissolution des minéraux et les autres processus susceptibles d'interférer et de modifier les activités des ions en solution.

Dans le cas particulier de la précipitation de calcite, cas qui nous intéresse dans l'étude de la salinisation, plusieurs hypothèses d'explication du phénomène de sursaturation sont exposés par AMRHEIN *et al.* (1993).

La calcite a une cinétique de formation lente. Lorsque elle est en situation de précipiter, d'autres processus de cinétique plus rapide peuvent intervenir, modifier les activités des ions Ca et CO_3^{2-} de sorte que l'on constate des sursaturations. Parmi ces processus on signale, une concentration très rapide de la solution du sol, une activité biologique intense qui augmente la pression de CO_2 , des échanges de calcium avec le complexe d'échange de l'argile.

Si la concentration de la solution est plus rapide que la cinétique de formation de la calcite, la solution sera sursaturée par rapport au minéral.

La pression de CO_2 est liée à la concentration en CO_3^{2-} comme nous le verrons plus bas.

Les échanges de calcium entre la solution du sol et la phase argileuse ont des cinétiques très rapides également. Ces échanges peuvent provoquer une modification de l'activité de calcium en solution.

De ce chapitre, nous retiendrons les idées suivantes : nous disposons d'un outil théorique de calcul de l'équilibre des minéraux avec la solution, le produit ionique comparé aux constantes de solubilité des minéraux. Cet outil nous donne un indice de la saturation de la solution vis-à-vis d'un minéral. Cependant, lorsque le calcul montre la saturation du minéral, ceci n'implique pas sa réelle existence dans le milieu car des phénomènes de sursaturation ont lieu. Cet outil permet d'obtenir un indice et non pas la démonstration de la formation d'un minéral dans un milieu donné. Cette démonstration se réalise par des observations des minéraux précipités dans la solution.

3.2.3 Alcalinité, alcalinité résiduelle, alcalinité résiduelle généralisée

D'après DROUBI (1976), BOURRIÉ (1978), VALLÈS (1989)

3.2.3.1 L'alcalinité

L'alcalinité d'une solution peut se définir de deux façons. C'est la quantité d'ions H^+ qu'il faut ajouter à la solution jusqu'à ce que toute nouvelle diminution de pH corresponde exactement à toute nouvelle addition d'ion H^+ (DROUBI, 1976). Elle est la somme des concentrations des bases faibles, multipliées par le nombre de protons que chacune de ces bases faibles peut neutraliser, moins la concentration en protons de la solution (BOURRIÉ, 1978). Dans le milieu naturel, l'acide faible le plus fréquent est CO_2 présent dans l'atmosphère et dans les sols (produit de la décomposition de la matière organique) (BOURRIÉ, 1978) dont la dissociation fournit de l'alcalinité :



Et

$$\log pCO_2 - \log H_2CO_3 = cste \quad (8)$$

$$\log HCO_3^- + \log H^+ - \log H_2CO_3 = cste \quad (9)$$

$$\log HCO_3^- + \log H^+ - \log pCO_2 = cste \quad (10)$$

Nous voyons ici que les valeurs d'alcalinité, de pH et de pCO_2 sont liées. Nous en reparlerons plus loin.

Dans un milieu carbonaté, l'alcalinité (Alc) s'écrit, en mole:

$$Alc = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (11)$$

Dans la plupart des milieux naturels, l'alcalinité s'écrit, en utilisant l'équation de neutralité électrique, comme la somme des équivalents de cations moins la sommes des équivalents d'anions autres que les carbonates (VAN BEEK AND VAN BREEMEN, 1973) soit , en équivalents:

$$Alc = \Sigma cations - [Cl^-] - [SO_4^{2-}] \quad (12)$$

si aucun autre anion n'est présent.

3.2.3.2 Mesure de l'alcalinité

On mesure l'alcalinité dans une solution de deux façons. Soit par titration, soit par mesure de tous les autres éléments et calcul.

On titre l'alcalinité d'une solution à l'aide d'un acide fort. Elle est la quantité d'ions H^+ qu'il faut ajouter à une solution jusqu'à ce que toute nouvelle diminution du pH corresponde exactement à toute nouvelle addition d'ions H^+ (DROUBI, 1976).

En tenant compte de l'équation (12), on peut déduire l'alcalinité d'une solution de tous les autres anions et cations analysés. On comprend dès lors que si tous les cations et anions ne sont pas analysés, l'alcalinité est sous-estimée dans le cas de l'oubli d'un cation et surestimée dans le cas de l'oubli d'un anion.

Les dissolutions ou précipitations de minéraux carbonatés peuvent entraîner des modifications de l'alcalinité puisque des espèces vont être soustraites (en cas de précipitation) ou fournies (en cas de dissolution) à la solution du sol. On définit la notion d'alcalinité résiduelle pour caractériser l'alcalinité d'une solution suite à la précipitation de sels ou de minéraux.

3.2.3.3 Alcalinité résiduelle

L'alcalinité résiduelle est définie par rapport à un minéral donné. Nous nous intéresserons ici au cas de la calcite. L'alcalinité résiduelle calcite (ARC) est définie par :

$$ARC = \text{Alcalinité} - [Ca^{2+}] \text{ en équivalent}$$

Dans le cas d'une solution se concentrant par évaporation et où seule la calcite précipite, le signe de ARC détermine l'évolution du faciès de la solution. En effet, trois cas peuvent alors se produire :

Lorsque le signe de l'alcalinité résiduelle est positif, c'est à dire si l'alcalinité est supérieure au calcium, l'alcalinité croît avec le facteur de concentration de l'eau et le calcium diminue (cf. loi du T). Parallèlement, le pH augmente et Ca diminue. On dit qu'il y a contrôle du calcium dans la solution. Cette eau, comme nous l'avons expliqué plus haut, peut devenir sodique et alcaline. On dit qu'elle suit une évolution sur une voie saline alcaline (CHEVERRY, 1974). L'utilisation de cette eau pour l'irrigation entraîne des risques de sodisation et d'alcalinisation du sol.

Lorsque le signe de l'alcalinité résiduelle est négatif, c'est à dire lorsque l'alcalinité est inférieure au calcium, le calcium croît avec le facteur de concentration de l'eau et l'alcalinité diminue. Le pH diminue. On dit que l'eau suit une évolution sur une voie saline neutre (CHEVERRY, 1974). L'utilisation de cette eau pour l'irrigation entraîne des risques de salinisation neutre du sol.

Lorsque l'alcalinité résiduelle est nulle, les teneurs en calcium et en carbonates évoluent avec le facteur de concentration jusqu'au seuil de saturation de la calcite puis restent constantes dès que ce seuil est atteint. DROUBI (1976) s'est intéressé au signe de l'alcalinité lors de la précipitation successive de plusieurs minéraux. Il a défini pour cela le concept d'alcalinité résiduelle généralisée.

3.2.3.4 Alcalinité résiduelle généralisée

Le concept d'alcalinité résiduelle généralisée, développé par DROUBI (1976) est l'alcalinité résiduelle que l'on calcule pour la précipitation successive de plusieurs minéraux. On la calcule à chaque étape en soustrayant de l'alcalinité les équivalents de cations ou en ajoutant à l'alcalinité les équivalents d'anions qui participent aux précipitations (GONZALEZ BARRIOS, 1992). Dans le cas d'une précipitation successive de calcite et de gypse, l'alcalinité résiduelle en équivalent devient :

$$\text{Alc résiduelle calcite + gypse} = \text{Alc} - [Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}]$$

Le signe de l'alcalinité résiduelle calcite + gypse va déterminer l'évolution de la solution lors de sa concentration de la même façon que ci-dessus.

RIBOLZI *et al.* (1993) rappellent la démonstration du caractère conservatif de l'alcalinité résiduelle et la propose comme traceur d'une solution qui se concentre.

Contrairement à la notion de SAR, la notion d'alcalinité résiduelle généralisée permet de prédire l'évolution du faciès d'une eau en cas de concentration. Les risques de sodisation et d'alcalinisation sont liés au signe de l'alcalinité résiduelle. Son utilisation adéquate suppose la connaissance des minéraux qui vont précipiter dans la solution et l'ordre dans lequel se produisent les précipitations successives. Elle reste cependant, une caractérisation de l'eau et non pas du mélange sol eau qui nous intéresse. En effet, les échanges cationiques entre la solution et le sol peuvent fortement modifier le signe de l'alcalinité résiduelle et il paraît abusif d'étendre son utilisation à la prédiction de l'évolution d'un sol, particulièrement dans un système ouvert.

3.2.3.5 Relations pCO_2 , pH et alcalinité

D'après DROUBI (1976) et BOURRIÉ (1978)

Une eau d'irrigation est en contact avec l'atmosphère. Les équilibres chimiques qui s'y établissent se réalisent dans un système ouvert vis à vis de la pCO_2 puisque l'atmosphère constitue un réservoir infiniment grand. Par contre, dans un sol saturé, les équilibres chimiques se réalisent dans un système fermé vis à vis de la pCO_2 . Nous avons vu comment pCO_2 , pH et alcalinité sont des grandeurs reliées dans les équations (5) à (10). On en déduit que :

(1) Dans un système ouvert, la pCO_2 étant constante, toute augmentation de l'alcalinité entraîne une augmentation de pH.

(2) Dans un système fermé, si la pCO_2 augmente le pH diminue.

En pratique, la rizière est un système fermé. Au cours de la culture, la pCO_2 augmente sous l'effet de la décomposition de la matière organique et de la respiration du riz par ses racines.

3.2.3.6 Contrôle géochimique d'une solution en cours de concentration par évaporation

Nous venons d'expliquer quelques concepts intervenant dans le calcul des équilibres des minéraux avec une solution. On retient de cette partie théorique que lorsqu'un sel précipite, l'un des cations ou des anions qui le compose est contrôlé dans la solution. C'est à dire que sa concentration va diminuer au dépend de l'autre espèce. Ce contrôle s'observe sur le diagramme du T.

On retient également que si le produit ionique de deux espèces atteint le produit de solubilité du sel qu'elles composent, cela ne signifie pas forcément que cette espèce est précipitée puisqu'il existe des phénomènes de sursaturation. L'utilisation de la notion d'alcalinité résiduelle généralisée doit s'accompagner de l'observation des minéraux précipités. En couplant ces deux outils, on parvient à expliquer le comportement des éléments dans la solution du sol de façon qualitative mais toujours pas de façon quantitative puisque ni les méthodes d'observation ni les calculs de saturation ne sont des approches permettant la quantification des espèces précipitées.

3.3 Conclusion

Nous avons vu dans ce qui précède les moyens à notre disposition pour étudier l'évolution des minéraux argileux, de la solution du sol et de leurs interactions.

Nous voulons particulièrement insister sur les limites de ces méthodes. Dans le cas de l'étude des minéraux argileux, les conditions standardisées d'analyses ne respectent pas les conditions physicochimiques du sol *in situ*. On pense en particulier aux conditions d'oxydoréduction qui peuvent influencer la charge des minéraux argileux. On pense également aux méthodes de mesures de la CEC ne respectant pas le pH du sol.

Dans la suite de ce travail, nous choisirons d'adapter nos protocoles de mesure de la CEC pour pouvoir conserver les paramètres physicochimiques initiaux du sol au laboratoire. Ceci sera exposé dans le chapitre 8.

Dans le cas de l'étude de la solution du sol, nous serons particulièrement attentifs aux modifications des paramètres physicochimiques de la solution du sol induites par le mode de prélèvement. Nous pensons en particulier au changement de la pression de CO₂ dans les solutions prélevées et à son influence sur le pH et l'alcalinité. Nous garderons à l'esprit ces faits lors de la discussion de nos résultats.

Synthèse de la première partie

Irriguer un sol engendre un risque de dégradation saline. Lorsqu'un sol est salé, la solution du sol est salée. Cependant, la composition de la solution du sol résulte de l'interaction entre différents compartiments du sol, eux-mêmes transformés par l'irrigation.

On se représente le sol dans une vision simplifiée sous forme de trois compartiments : la solution du sol, les espèces solubles qu'elle contient et les minéraux secondaires (dans notre cas, principalement des minéraux argileux et des oxydes).

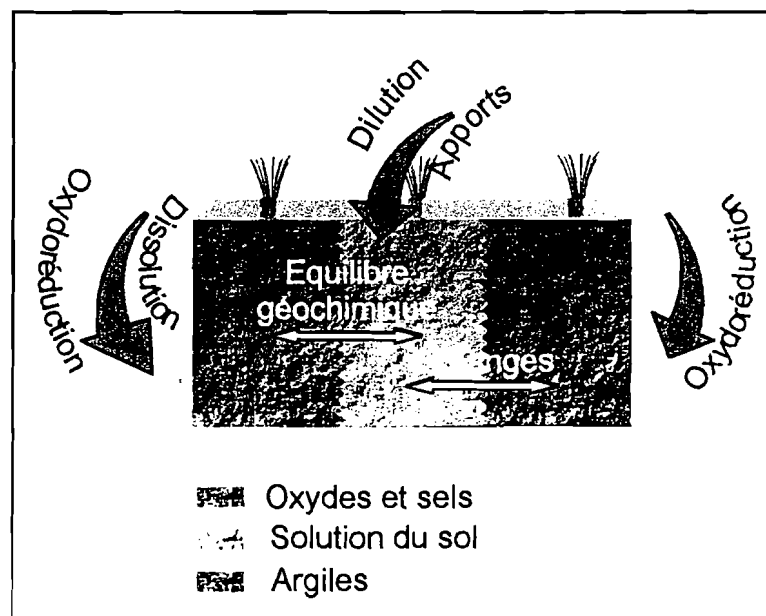
La solution du sol évolue en fonction de l'évaporation ou des apports d'eau : c'est alors par la géochimie des sels solubles que l'on peut prévoir sa composition.

Les constituants argileux sont caractérisés par une garniture cationique en équilibre avec la solution du sol. L'irrigation peut entraîner une modification des conditions d'oxydoréduction. Celles-ci peuvent à leur tour entraîner une modification des caractéristiques d'échange de l'argile. Un nouvel équilibre avec la solution du sol doit alors s'établir.

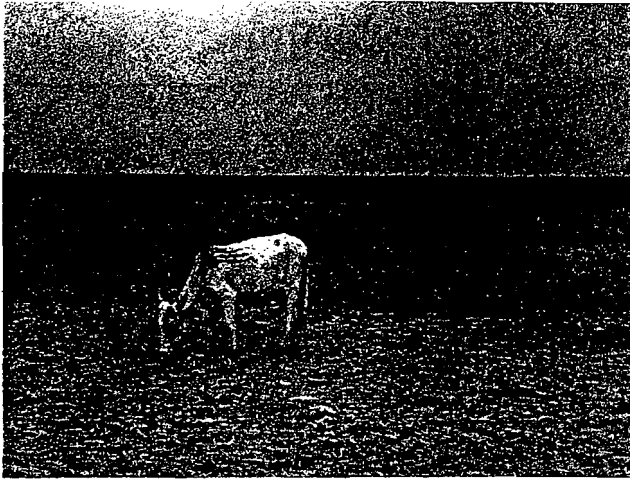
Les sels et les oxydes peuvent se dissoudre respectivement sous l'effet d'une dilution par l'eau d'irrigation ou sous l'effet d'une modification du potentiel d'oxydoréduction. Ces éléments apparaissent alors dans la solution du sol qui acquiert une nouvelle composition.

L'évolution d'un vertisol irrigué résulte donc d'interactions complexes que l'on a essayé de schématiser dans la figure I.1. Les processus d'évaporations n'ont pas été représentés. Le drainage est négligeable dans les sols étudiés.

Figure I.1 - Schéma de principe du fonctionnement du système étudié. Les flèches rouges représentent les modifications induites par l'irrigation. Les flèches blanches représentent les processus d'équilibre entre les différents éléments.



Dans un vertisol, les teneurs en argiles gonflantes sont importantes. Il en est de même des surfaces réactives qu'elles développent. Les transferts dans un vertisol saturé sont négligeables du fait des propriétés de gonflement des argiles. Dans ces conditions, on peut considérer que la phase argileuse constitue le compartiment le plus réactif de tous. C'est pourquoi nous avons choisi dans ce travail de consacrer une attention particulière à la fraction argileuse, à son évolution sous irrigation, à son interaction avec la solution du sol et en définitive, de porter un jugement sur la relation entre ces modifications et l'évolution saline d'un vertisol irrigué.



Partie II: Milieu naturel



Introduction à la deuxième partie

Cette deuxième partie est composée de trois chapitres.

Le premier, chapitre (n° 4), est un article publié dans *Étude et Gestion des Sols : Les sols de la moyenne vallée du Fleuve Sénégal : caractéristiques et évolution sous irrigation*. Il présente les sols de la moyenne vallée du fleuve Sénégal de façon générale dans leur état naturel non cultivé et dresse un premier bilan global de leur évolution sous irrigation. Ce travail constitue une synthèse des premières observations réalisées sur les sols de la moyenne vallée du fleuve Sénégal. C'est à partir de ces informations qu'on été formulés les premiers questionnements quant au devenir des systèmes irrigués. C'est également en contribuant à cette synthèse que nous avons pu décider de l'orientation de ce travail.

Les caractéristiques morphologiques physiques, chimiques et minéralogiques générales des sols non cultivés sont présentées dans un premier temps ainsi que les caractéristiques des aménagements agricoles.

Dans un deuxième temps, un bilan hydrique et salin d'une parcelle sous culture est réalisé. Une étude comparative est effectuée entre les sols nus et les sols cultivés du point de vue de leur salinité, de la composition du complexe d'échange.

Le chapitre 5 s'intitule : *Étude de la composition minéralogique du sol de Donaye IT1 cultivé et non cultivé*.

Pour cette étude, notre intérêt s'est porté sur une parcelle représentative des sols cultivés en riziculture de la région tels que décrits dans le chapitre 4. La parcelle est située sur le périmètre IT1 de Donaye, dans une cuvette de décantation sur un sol très argileux. On se propose d'identifier les constituants minéraux de ce sol et en particulier, de préciser la nature des argiles qui le composent pour discuter ensuite leurs propriétés d'échange. Dans un but comparatif, la démarche est appliquée au sol cultivé et au sol non cultivé appartenant à la même unité géomorphologique (FAO, Sedagri, 1973). Deux objectifs sont poursuivis : premièrement, préciser la nature des constituants secondaires, en particulier des minéraux argileux et les oxydes de fer, pour comprendre le rôle qu'ils jouent dans le fonctionnement des sols irrigués. Deuxièmement, préciser l'effet du système de culture sur l'évolution minéralogique du sol, en comparant le sol cultivé et le sol témoin non cultivé.

On apprend dans les articles précédents que les sols irrigués sont situés pour la plupart dans des cuvettes de décantation, sur des sols argileux vertiques. Le fonctionnement hydrique d'un vertisol est complexe et mal connu du fait notamment de sa capacité à se fissurer à l'état sec et de sa capacité à gonfler lorsqu'il se réhumecte. Or, le fonctionnement hydrique du sol irrigué est déterminant dans l'évolution du faciès chimique de la solution. C'est pourquoi le chapitre 6 apporte des résultats originaux sur le fonctionnement hydrique du vertisol, et en particulier sur la cinétique de fermeture des fissures lorsqu'il se réhumecte par irrigation ou sous pluie simulée. Cet article est publié dans *Geoderma*.

Chapitre 4 : Les sols de la moyenne vallée du fleuve Sénégal

Caractéristiques et évolution sous irrigation.

Soils of the Senegal river middle valley : properties and evolution under irrigation

EGS, 1998, vol 5, pp 235-246

Pascal Boivin (1), Fabienne Favre (1) (2) et Jean Luc Maeght (1)

*(1) Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement
en Coopération (ORSTOM), BP 1386, Dakar, Senegal*

*(2) Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, IATE Pédologie, 1015
Lausanne, Switzerland.*

Abstract

The Senegal river middle valley soils, developed on alluvial deposits, are now widely concerned by irrigation projects, mainly cropped with flooded rice. The deposits are distributed in geomorphological units : mainly river banks, made of a silt, clay and sand mixture, and basins, made of clay deposits.

Due to the development of swelling clay, the basins soils are mainly vertisols. Soil clay minerals are smectite (60 % of clay fraction) and kaolinite (30 % of clay fraction), in all the geomorphological units, irrelevant to the total clay content of the soil. Poor relations between CEC and water content suggest the presence of variable layer charge clay minerals.

Due to a primary salinity inherited from a recent marine transgression, the soils have a descending saline profile. Nevertheless, salts are now highly variable in composition. Anions can be either chloride or sulfate, and cations can be sodium, calcium or magnesium, mixed in any proportion.

Predicting the soil evolution under irrigation appears to be very complex. The water regime is strongly modified and the clay minerals evolution can be changed consequently. Primary marine salts tend to transfer to the topsoil layer under evaporating conditions. Flooding water, pumped in the river, has a positive residual alkalinity, that may induce sodication and alkalinisation. All those processes can interact. Some of them are very slow and have threshold effects. Moreover, there are now initial soil data for the oldest irrigation schemes. Thus diagnosis and prediction of the soil evolution is difficult.

Several investigation methods were tested as an attempt to give an answer. By comparing systematically cultivated and non cultivated soils, indicators of soil evolution have been defined, such as total carbonate content. Water and salt balance monitoring have been performed, to give quantitative information on the on going processes.

Résumé

Les sols alluviaux de la moyenne vallée du fleuve Sénégal, développés en climat aride, sont l'objet d'aménagements hydro-agricoles visant à développer les productions irriguées. Pour l'instant, la riziculture est la production principale, complétée par du maraîchage. Ces dépôts fluviaux et fluvio-marins récents sont organisés en unités géomorphologiques, parmi lesquelles on distingue principalement les bourrelets de berge des multiples bras du fleuve Sénégal qui sont des formations de texture argilo-sablo-limoneuse, et, les cuvettes de décantation des eaux de crue qui sont des formations argileuses, où les sols présentent des caractères vertiques prononcés. Leur minéralogie fait apparaître un mélange de smectites et de kaolinites. De relativement mauvaises relations entre CEC et teneurs en eau laissent quelques doutes sur les proportions de minéraux à charges variables.

Ces sols sont naturellement salés selon un profil descendant, hérité du passé marin récent. Les sels sont très variables en composition et sans type dominant : chlorures et sulfates pour les anions, sodium, magnésium et calcium pour les cations.

Estimer leur évolution sous irrigation pose une gamme de questions très large. La modification du régime hydrique est très importante et susceptible à elle seule de créer des conditions de pédogénèse différentes. Les sels neutres d'origine marine migrent dans les profils vers la surface. L'eau du fleuve, d'influence continentale, présente une alcalinité résiduelle calcite positive, qui fait craindre une alcalinisation. Les difficultés d'approche sont nombreuses, en particulier du fait de l'absence de données anciennes, mais aussi en raison de la relative jeunesse des périmètres irrigués, et de la nécessité de diagnostiquer des évolutions complexes et encore peu marquées.

Un ensemble de travaux ont été conduits, pour préciser ces dynamiques et tenter de reconstituer l'évolution du sol sous culture depuis l'aménagement. Des approches comparatives sols nus / sols cultivés ont permis de définir dans le cas des carbonates des indicateurs du fonctionnement du sol. Des suivis du fonctionnement hydro-salin des sols irrigués permettent de compléter ces approches et de définir les conditions générales d'évolution des sols en fonction de l'aménagement, de la culture et du type de sol.

La faiblesse du lessivage sur les sols argileux fait craindre un processus d'alcalinisation, qui semble en cours. Les nappes superficielles sont bien drainées par le fleuve pour les sols plus perméables, mais le maraîchage

qui y est généralement pratiqué ne permet pas de lessivage. Les recommandations en termes de système de culture par type de sol sont donc complexes. De nouvelles recherches nous semblent nécessaires, qui associent une approche de la géochimie des solutions, une analyse des constituants minéraux, et des essais de modélisation des transferts.

4.1 Introduction

Le projet de réguler le cours du fleuve Sénégal et d'irriguer les terres de la vallée alluviale est ancien (BOIVIN *et al.*, 1995a). Si des cultures irriguées ont été pratiquées dès 1940, la mise en service des barrages de Diama en 1986 et Manantali en 1990 (figure 4.1) a permis de généraliser l'implantation de périmètres irrigués en amont du delta. Les objectifs d'aménagement ont été de 375 000 hectares pour les rives sénégalaises et mauritaniennes, et de 240 000 hectares pour la seule rive sénégalaise. La connaissance des sols de la vallée repose essentiellement sur la carte dressée par Sedagri pour FAO (1973) au 1/50 000^e, et sur quelques études plus anciennes pour ce qui concerne la moyenne vallée, en particulier sur les travaux de MAYMARD (1960).

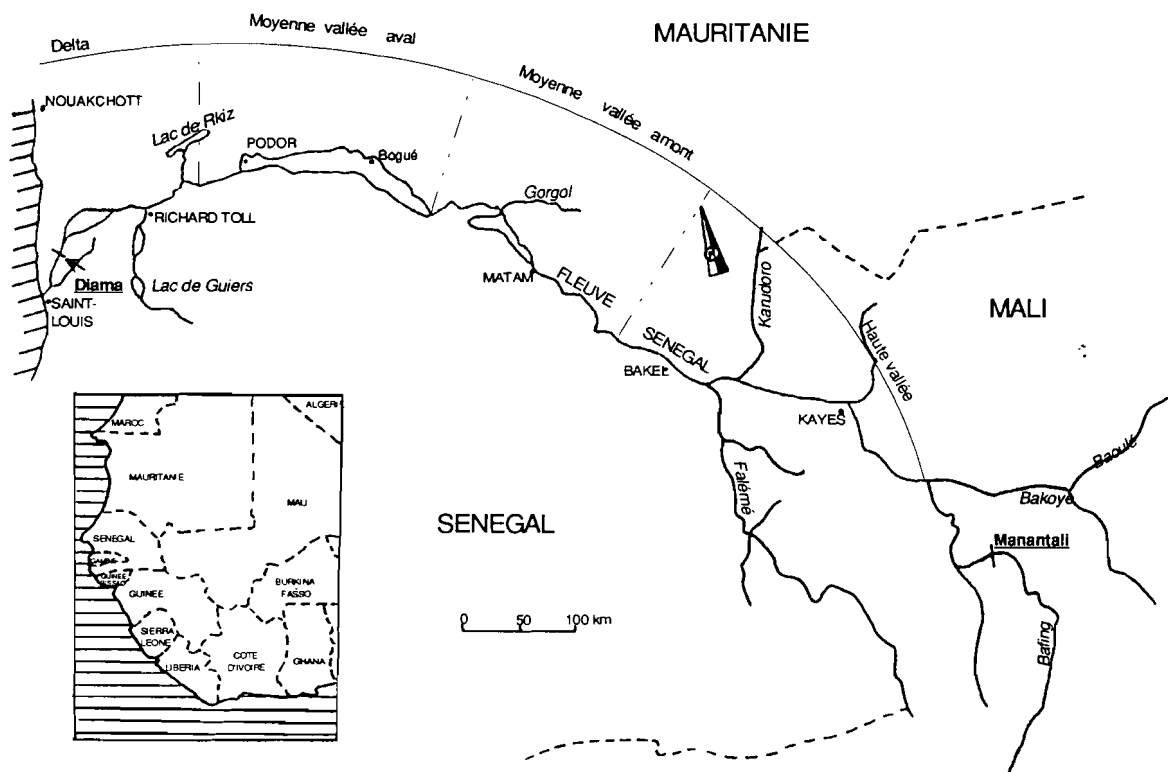


Figure 4.1 - Carte de situation générale

Si l'on excepte l'étude de LE BRUSQ ET LOYER (1983) dans le delta du fleuve, aucune étude d'impact de l'irrigation sur les sols n'a été réalisée. Or le climat est extrêmement aride (environ 2500 mm d'évaporation annuelle), et les sols sont peu perméables. Un programme d'évaluation des voies d'évolution des sols irrigués a donc été initié par le laboratoire de pédologie de l'ORSTOM au Sénégal. Une étude détaillée des caractéristiques des sols a été produite, puis différentes démarches ont tenté de préciser quelle était l'évolution des sols irrigués. Une synthèse de ces résultats et des questions posées est présentée dans cet article.

4.2 Caractéristiques générales des sols

4.2.1 Conditions de mise en place.

La dernière transgression (8000 BP) a permis au golfe marin de remonter jusqu'à Bogué (Figure 1). Au cours de son recul, la mer a laissé en place des sédiments sablo-limoneux et des sels (MICHEL, 1973). Une mangrove littorale s'est développée, puis des sédiments fluviaux ont été déposés. En raison de la très faible pente, le fleuve a un parcours sinueux et se divise en de nombreux bras, dont le plus important est le Doué (figure 4.2). Les différents bras ou marigots ont édifié des bourrelets de berge de texture mélangée, et des cuvettes de décantation des eaux de crue se sont formées.

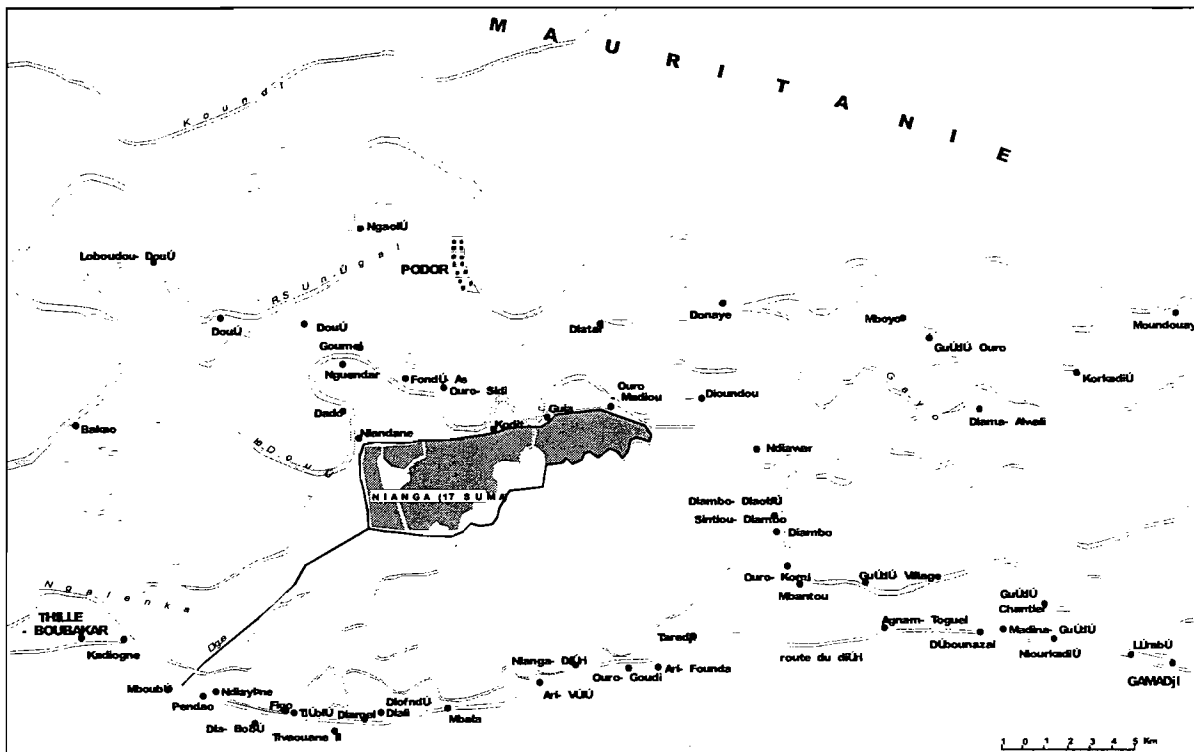


Figure 4.2 - Carte de situation du secteur étudié, moyenne vallée aval.

4.2.2 Caractéristiques morphologiques

On distingue principalement deux types : les sols de bourrelets et les sols de cuvettes. Les sols de bourrelets, de texture mélangée, présentent des profils hydromorphes, de faible porosité. Des horizons appauvris en argile et en fer apparaissent fréquemment en profondeur et parfois en surface. Ils semblent correspondre à des circulations d'eau latérales. La transition avec les sols de cuvette se fait sur quelques mètres à quelques dizaines de mètres. Les profils deviennent progressivement argileux, sur environ un mètre de profondeur, avec des caractères verticaux prononcés. A leur base se trouve un horizon sableux blanchi qui atteint généralement plusieurs mètres de profondeur et est constitué de sables éoliens remaniés par la dernière transgression marine. Au sommet de cet horizon et à la transition avec l'argile, on trouve des *iron pipes*, témoins de la présence d'une mangrove littorale lors du recul de la mer.

4.2.3 Caractéristiques physiques

Les premières informations sur la structure du sol et son comportement sous culture sont dues à MAYMARD (1960) et MAYMARD ET COMBEAU (1960). Nous avons systématiquement inventorié les propriétés des sols en analysant au total plus de 300 fosses sur sols non cultivés (BOIVIN *et al.*, 1995b). Les résultats de ces études concordent sur les points suivants :

- les sols argileux (plus de 45 % d'argile) sont les plus représentés (environ 75 % des surfaces cultivées en moyenne vallée aval, DE POITVIN, 1993);
- les sols à dominante sablo-limoneuse contiennent en général une proportion non négligeable d'argile (environ 25 %), sont compacts, peu perméables et hydromorphes;
- la fraction argileuse est composée de 45 à 60 % d'argiles gonflantes (smectites et interstratifiés), ce qui explique le comportement de gonflement / retrait observé au contact de l'eau, et l'importance des caractères vertiques des sols de cuvettes;
- tous les sols manifestent une certaine instabilité structurale, amplifiée par la submersion ou la mise en culture, et caractérisée par un important foisonnement aux fortes teneurs en eau, ainsi que de fortes pentes des courbes de retrait. Ceci correspond à un affaissement de la structure lorsque le sol se dessèche;
- les perméabilités des sols sont faibles en général : de 2500 mm/j pour les sols de bourrelet de berge les plus perméables à 1 mm/j pour les sols vertiques (DE LUCA, 1996 ; DIAW, 1996). La perméabilité des sols de bourrelets est souvent modifiée par la formation d'un important encroûtement superficiel.

4.2.4 Caractéristiques chimiques

Le complexe d'échange des argiles est essentiellement saturé par du calcium et du magnésium en proportions égales. MAYMARD (1960) émet l'hypothèse que la relative instabilité des sols pourrait être due aux teneurs élevées en magnésium échangeable. Le sodium échangeable est très variable mais atteint fréquemment des teneurs suffisamment élevées pour être également responsable d'instabilités (BOIVIN *et al.*, 1995b).

Les pH sur extrait aqueux sont acides. On note une importante réserve d'acidité d'échange qui se traduit par un écart moyen de 1.5 unité pH entre pH eau et pH KCl.

Les sols non cultivés sont salés en profondeur, en général à partir de 80 cm. Cette salinité est souvent d'origine marine, mais elle est parfois à dominante sulfatée-calcique (gypse). On peut trouver dans certains profils argileux, à partir de 80 cm-1m de profondeur, des carbonates. On trouve de grandes quantités de nodules de calcite localement, dans les profils de bourrelets de berges, au niveau de la nappe. La salinité chloruré - sodique est répartie en bandes étroites dans les cuvettes et en bordure des bourrelets de berge (GASCUEL-ODOUX ET BOIVIN, 1994, DIBA, 1995). Seule une prospection au conductivimètre électromagnétique (RHOADES ET CORWIN, 1981) permet d'en identifier la répartition.

Sur les figures 4.3a à 4.3f, on peut constater que les anions dominants (sulfate et chlorure) sont indifféremment associés aux cations sodium, calcium et magnésium (ces derniers étant presque toujours en proportions égales). Ceci suppose que les solutions salines aient été redistribuées dans le paysage. BARBIERO *et al.* (1998) émettent l'hypothèse d'une redistribution éolienne au cours du recul du delta.

4.2.5 Minéralogie

La composition minéralogique de l'argile paraît constante dans les sols, indépendamment de l'unité géomorphologique sur laquelle ils se sont développés. Il y a environ 30 % de kaolinite, 60 % de smectites et interstratifiés, un peu d'Illite et de Chlorite. La CEC moyenne est de l'ordre de 25 meq pour 100 g de sol sec. La CEC par gramme d'argile varie essentiellement entre 35 et 60 meq pour 100 g d'argile (fig 4.4). Ces valeurs semblent distribuées dans l'espace : ainsi, en figure 4.5, on constate sur un transect est - ouest en cuvette de Pontgary que la partie est de la cuvette présente des CEC de 40 à 60 meq / 100 g d'argile, tandis que la partie ouest présente une CEC de 40 meq / 100 g d'argile. Nous ne disposons pas d'éléments d'interprétation de ces répartitions.

Les relations entre pF (mesurés à la presse à membrane) et teneur en argile sont bonnes (figure 4.6), meilleures que les relations pF / CEC, ce qui paraît surprenant. Les écarts entre pH sur extrait aqueux et pH sur extrait KCl sont d'autant plus importants que le pH sur extrait aqueux est élevé (figure 4.5). Tout ceci suggère la présence de minéraux à charge variable susceptibles d'induire des variations de CEC lorsque le pH varie.

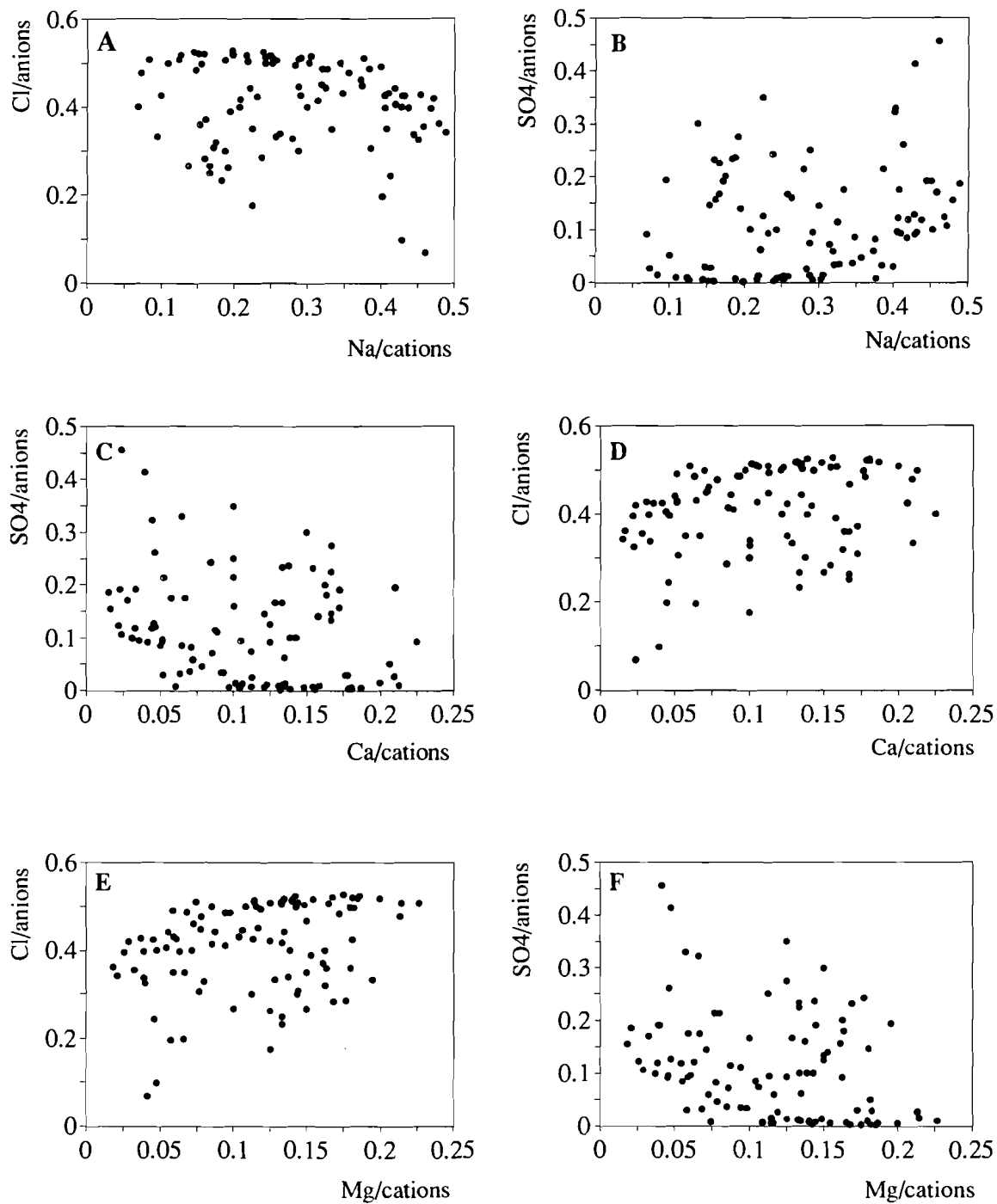


Figure 4.3 - Relations entre les proportions des anions et cations majeurs sur extrait aqueux 1/5 de sol.

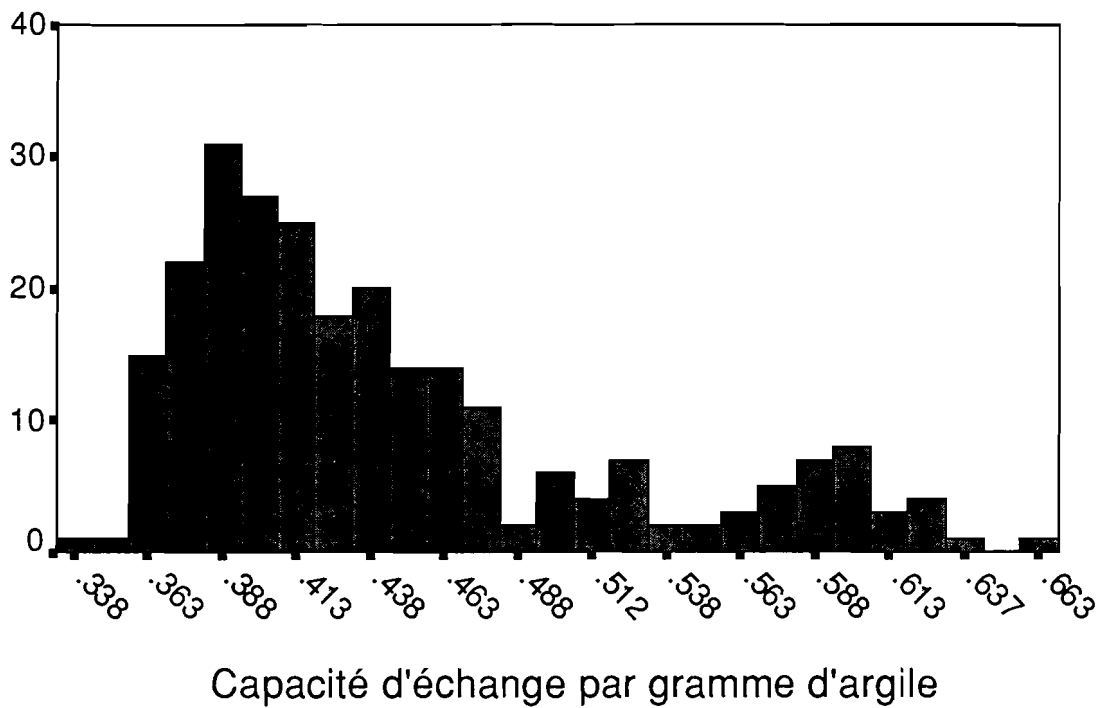


Figure 4.4 - Histogramme de fréquence de la CEC en meq par gramme d'argile pour un lot d'échantillons du secteur de référence.

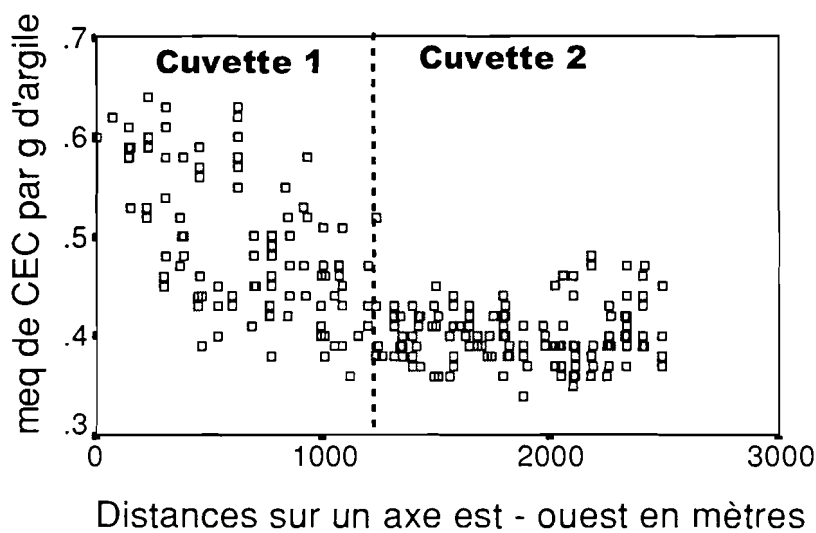


Figure 4.5 - Variation de la CEC par gramme d'argile sur un transect est - ouest à travers deux sous-cuvettes de la cuvette de Pongary.

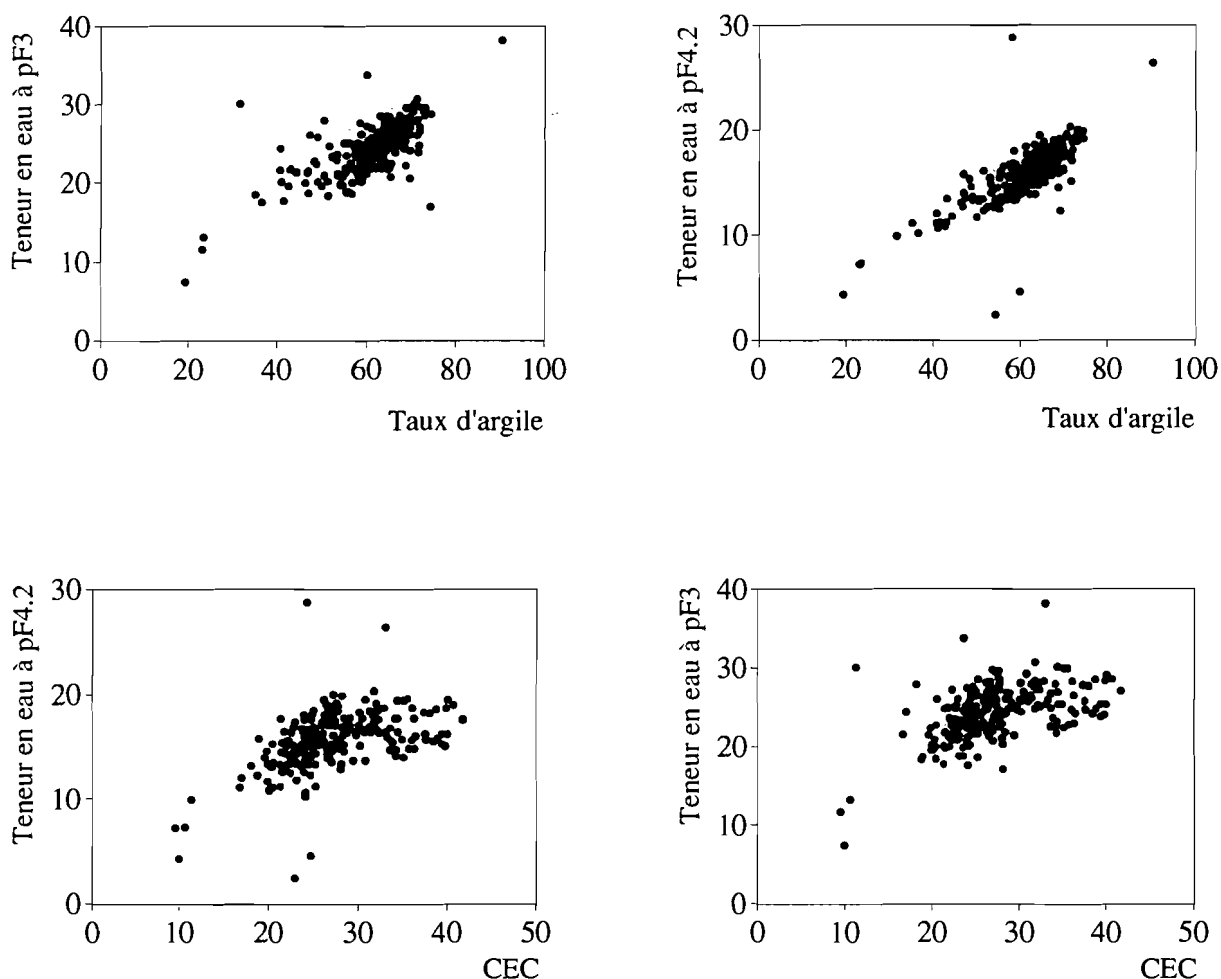


Figure 4.6 - Relations entre teneurs en eau à pF 3 et 4.2, et teneur en argile ou CEC, pour les sols de la cuvette de Pongary.

4.3 Aménagements

Ces sols sont aménagés en périmètres irrigués dont la superficie varie de 10 à 2000 hectares. Les infrastructures réalisées sont très variables. On distingue (i) les Périmètres Irrigués Villageois (PIV) et les périmètres privés assimilés, (ii) les périmètres intermédiaires (IT) et (iii) les grands aménagements. Les PIV sont de petits périmètres (10 à 50 hectares) réalisés très sommairement. Ils sont mal planés, mal endigués (débordements fréquents), et ne disposent pas de drains. Les IT ont une superficie de 50 à 200 hectares. Ils sont bien planés (du moins lors de la réalisation, l'entretien laissant parfois à désirer), protégés par une digue de ceinture, mais non drainés en général. Les grands aménagements disposent d'infrastructures complètes, y compris un réseau de drains hiérarchisé. Cependant, il s'agit de drains à ciel ouvert utilisés plutôt comme fossés de collature, et non entretenus : leur efficacité est généralement très faible à nulle.

La plupart des périmètres se situe sur des sols argileux (40 % et plus de teneur en argile), et 90 % des surfaces annuelles sont cultivées en riziculture. Il s'agit d'une culture par submersion :

une lame d'eau de 10 à 15 cm est maintenue pendant environ 90 jours par cycle de riz, deux fois par an en cas de double riziculture.

4.4 Qualité de l'eau

L'eau d'irrigation semble de qualité constante. Très peu minéralisée (58 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de conductivité électrique), de pH neutre, elle a un SAR inférieur à 1. Toutes les études d'aménagement l'ont classée comme excellente et sans danger pour l'irrigation. D'influence continentale, elle présente une alcalinité résiduelle calcite positive (DROUBI, 1976). Sa concentration par évaporation conduit à une élévation du pH par accumulation résiduelle de carbonates, et à un SAR élevé par contrôle du calcium.

4.5 Fonctionnement naturel

Les sols non cultivés sont caractérisés par des coefficients de ruissellement très élevés, voisins de 100% (FAVRE *et al.*, 1997). Les eaux pluviales ont donc tendance à s'accumuler dans les dépressions, où elles assurent une recharge en eau du sol. Les mécanismes de gonflement - retrait produisent alors une fissuration, qui favorise à son tour l'infiltration des eaux de ruissellement et la recharge en eau du profil. Sous culture, les sols subissent toujours des cycles d'humectation-dessiccation et sont donc toujours fissurés à l'état sec, dès que leur teneur en argile excède 40 à 45 %.

La fissuration se développe nettement lorsque les premiers décimètres de sol sont fortement desséchés (vers 15 % de teneur en eau pour un sol vertique, soit au voisinage du point de flétrissement). A partir de 60 cm de profondeur environ, les sols argileux sont compacts et ne se dessèchent que très lentement, car la fissuration atteint rarement ces profondeurs, et les racines du riz ne prospectent pas cette zone.

4.6 Impact de l'irrigation

4.6.1 Comparaisons sol nu / sol cultivé

En règle générale, les aménagements ont moins de quinze années d'histoire en moyenne vallée. Ne disposant d'aucune étude préalable à l'aménagement, ni d'aucun suivi de la qualité des eaux et des sols, nous avons développé différentes méthodes pour tenter d'apprécier l'évolution du sol sous culture. Une base de données sur les périmètres aménagés (une centaine) a été constituée, et renseigne sur l'ancienneté du périmètre et son historique (type et nombre de cultures pratiquées). Les différentes unités géomorphologiques sont assez homogènes du point de vue de leurs caractéristiques pédologiques. Lorsque les périmètres n'occupent pas la totalité d'une unité, on a fait l'hypothèse que les sols nus environnants représentent l'état du sol avant culture. Sur d'importantes séries de mesures, on a comparé ainsi les sols des périmètres et les sols environnants : salinité, bases échangeables, pH, carbonates totaux.

4.6.2 Salinité

Selon DE POITEVIN (1993), la salinité globale des périmètres estimée au conductivimètre électromagnétique est de 7 à 10 fois plus élevée que celle des sols non aménagés. On constate effectivement des remontées salines dans presque tous les périmètres. Lorsque des drains existent, ils sont peu fonctionnels (SALVIGNOL, 1993). Dans certains cas, il se forme en moins d'un an une croûte de sel, en particulier dans le cas de cultures maraîchères billonnées (DIBA, 1995). La riziculture submergée est a priori la culture la moins sensible aux sels, mais le moindre assèchement (pour le désherbage par exemple, ou en cas de retard d'apport d'eau) peut lui être fatal.

4.6.3 Bases échangeables

Aucune tendance générale d'évolution du complexe d'échange n'a pu être identifiée (CHAROLLAIS ET WEBER, 1994). Chaque périmètre présente une évolution particulière. Ceci résulte de la diversité des situations initiales d'un point de vue ESP et salinité (BOIVIN *et al.*, 1995b). L'irrigation avec une eau de bonne qualité peut dans un premier temps améliorer le ESP du sol, si les remontées salines sont modérées. Mais en cas de processus d'alcalinisation (ci-après), le ESP va à nouveau croître, selon l'ancienneté de mise en culture (compte tenu du fait que pratiquement aucun sol n'est drainé) et la perméabilité du sol. Dans le cas des bases échangeables, nous avons donc provisoirement conclu qu'elles ne pouvaient pas être un bon indicateur de comparaison sols nus / sols cultivés. Remarquons également que pour les sols riches en sels solubles, et contenant à la fois des chlorures et des sulfates, nous ne disposons pas de méthode efficace pour différencier les bases échangeables des sels solubles.

4.6.4 pH du sol

Alors que le pH des sols nus est acide en moyenne (figure 4.7), il devient neutre à alcalin dans la plupart des rizières (SCHIESS, 1995). En interculture, il est neutre, mais en fin de cycle il est fréquemment en équilibre avec la calcite (8.4 environ), des valeurs extrêmes de 9 ont été rencontrées. Ces résultats ne permettent pas de conclure quand aux processus en cours.

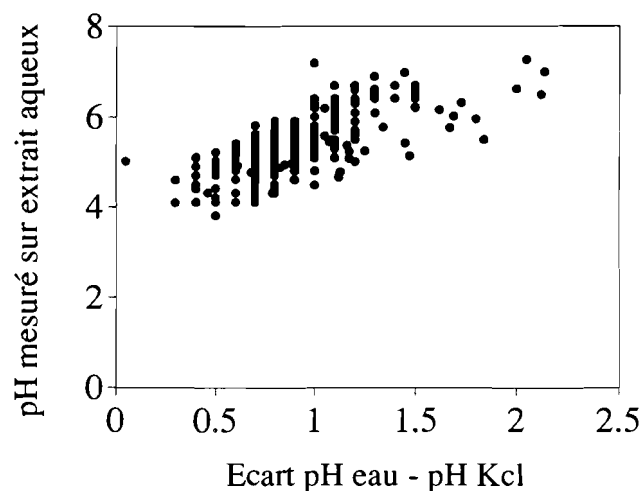


Figure 4.7 - Relation entre pH sur extrait aqueux et écart entre pH sur extrait aqueux et sur extrait KCl. Sols du secteur de référence Nianga-Podor.

4.6.5 Carbonates

Les sols non cultivés contiennent généralement peu de carbonates sur le premier mètre de sol. Ces derniers sont apportés par l'eau d'irrigation, et en cas de faible lessivage sont susceptibles de s'accumuler dans le profil de sol. SCHIESS (1995) montre qu'une titration d'un extrait de sol au 1/50^e (agitation sous azote) permet de mesurer les carbonates totaux dans la plupart des échantillons. On montre alors que les sols sont d'autant plus enrichis en carbonates que (i) le nombre de cycles culturaux pratiqués est élevé, (ii) le sol est peu perméable, (iii) l'aménagement n'est pas drainé et ne permet pas l'évacuation de l'eau de surface.

On conclue que la quantité de carbonates accumulés peut être un bon indicateur du régime hydrique sous culture (BOIVIN *et al.*, 1999) : en cas de faible lessivage, une accumulation résiduelle se produit. Elle est quantitativement liée au régime hydrique.

4.7 Bilan hydrique et salin sous culture.

Le bilan hydrique et salin de rizières au cours du cycle cultural a été établi, pour deux types de sols et deux aménagements différents. Les entrées et sorties d'eau (cas d'un périmètre drainé), les variations du niveau piézométrique, l'ETR et l'infiltration ont été mesurées. La composition chimique des eaux a été analysée (bougies poreuses pour la solution du sol, prélèvements de la nappe, des eaux d'irrigation et de drainage).

Dans tous les cas, l'infiltration verticale, et donc le lessivage, se sont montrés négligeables. Soit en raison de la très faible perméabilité du sol, soit en raison de la remontée de la nappe et de son faible écoulement.

La solution du sol (figure 4.8) évolue depuis une salinité chlorurée sodique et sulfatée calcique vers une salinité carbonatée sodique en fin de culture. La conductivité électrique et le pH augmentent, ce dernier atteint une valeur de 8.4 pour un sol initialement à pH 6. Au cycle cultural suivant, la solution du sol semble avoir retrouvé son état initial et la même évolution a lieu.

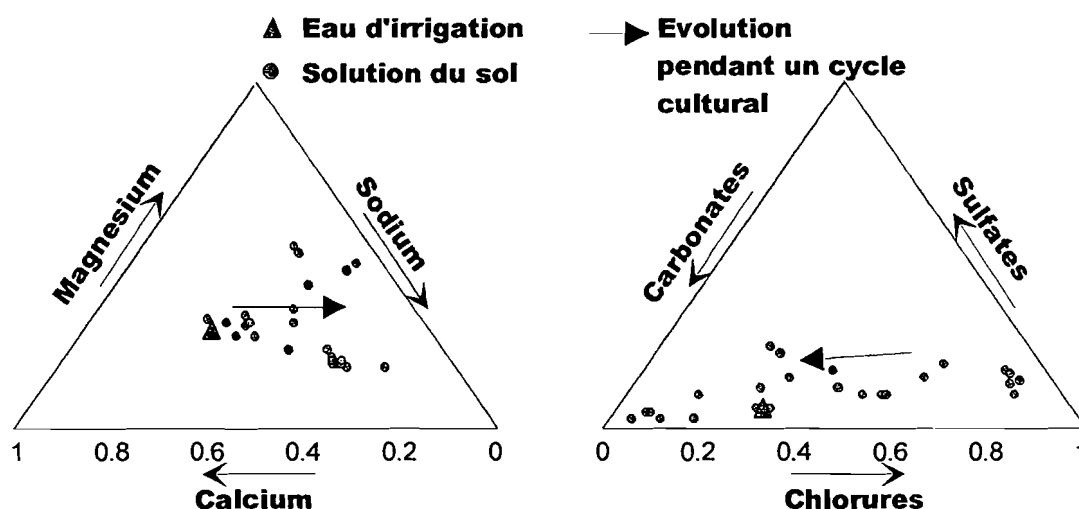


Figure 4.8 - Evolution de la solution du sol, prélevée par bougies poreuses, au cours d'une campagne de riziculture. Hivernage 1994, périmètre de Donaye IT1.

4.8 Discussion

Les remontées de sels marins fossiles posent de réels problèmes de toxicité. Cependant, ils peuvent être relativement bien contrôlés par une bonne maîtrise de la lame d'eau en riziculture. Le cas du maraîchage est plus délicat. Il semble néanmoins que ces remontées salines surviennent très rapidement (après une à deux cultures), puis stagnent, comme si le stock de sel disponible en profondeur était limité. Un drainage à ciel ouvert correctement pratiqué devrait donc permettre de contrôler cette situation.

La question du devenir des sols est donc essentiellement liée à la présence des carbonates et à la compréhension de l'évolution des constituants minéraux du sol irrigué. Dans la plupart des cas sous riziculture, tout se passe comme si le périmètre était un récipient fermé dans lequel la totalité

de l'eau s'évapore. Les évolutions cycliques de la composition de la solution du sol peuvent avoir plusieurs causes : mouvements descendants puis ascendants des sels (infiltration et évaporation), variation de la CEC des minéraux à charge variable, variations de la CEC dues à la réduction du fer, interventions de phénomènes géochimiques comme la précipitation de silicates magnésiens.

L'accumulation de carbonates est donc un indicateur du régime hydrique et non d'un état d'alcalinisation (BOIVIN *et al.*, 1999). Pour préciser les tendances évolutives à long terme, il convient de faire la part des phénomènes que nous venons d'évoquer.

A l'échelle des petits périmètres, le fonctionnement est très différencié selon qu'il s'agit d'une riziculture sur sol de cuvette (aucun lessivage), d'une riziculture sur sol de bourrelet (fort lessivage et drainage de la nappe par le fleuve) ou de maraîchage sur sol de bourrelet (pas d'infiltration jusqu'à la nappe, accumulation des sels à faible profondeur). Les recommandations en terme d'assolements sont donc plus complexe qu'il n'avait été envisagé. Ainsi, des cycles de riziculture sur sols de bourrelets sont recommandables de temps à autre. En revanche, il est encore difficile de dégager l'impact relatif des systèmes simple ou double riziculture.

A l'échelle d'un ensemble de périmètres, il apparaît que les mouvements de la nappe jouent un rôle très important. Si une trop grande surface est cultivée, le drainage par la nappe n'est plus suffisant, et l'accumulation de sels se produit. Enfin, faute d'un rejet des eaux usées vers la mer, on assiste à une échelle encore plus large à de vastes mouvements de sels dans les paysages (SÉGUIE ET DUBÉE, 1994), d'une zone aménagée vers une autre.

4.9 Conclusion

Pour tenter de répondre à la question de l'impact des cultures irriguées sur la ressource en sols, et en l'absence de toute autre étude, nous avons partiellement reconstitué l'évolution des sols sous culture par une comparaison sol nu / sol cultivé. Nous avons précisé les bilans hydriques et les évolutions géochimiques des solutions par des analyses détaillées du fonctionnement. Les résultats acquis font craindre que les sols ne soient partiellement engagés sur une voie saline alcaline. Mais les phénomènes sont suffisamment lents, et rendus complexes par le fonctionnement géochimique particulier des sols argileux rizicultivés, pour que ce résultat reste sujet à questions.

Si les bilans hydriques peuvent être établis et modélisés à certaines échelles (DLAW, 1996), l'effet cumulatif des périmètres dans le paysage pose des problèmes de prévision. Les interactions, les problèmes de transfert d'échelle, limitent les possibilités d'une analyse à l'aide de modèles hydrodynamiques. Il reste également à comprendre la nature exacte des évolutions pédogénétiques en cours, ce qui suppose d'étudier les constituants minéraux du sol et leurs transformations, en complément de la dynamique des sels solubles.

Chapitre 5

Composition minéralogique du sol de Donaye IT1 cultivé et non cultivé.

5.1 Introduction

Pour pouvoir interpréter les propriétés chimiques et physiques des sols, il est nécessaire de tenir compte des constituants minéraux, de la solution et de leurs interactions. Dans ce chapitre, on se propose d'étudier la composition minéralogique du sol de la parcelle, et en particulier d'étudier les minéraux argileux et leurs propriétés de surface et d'échange. On se propose également de comparer la minéralogie du sol cultivé à celle du sol non cultivé appartenant à la même unité pédologique (FAO, SEDAGRI, 1973). Pour ce faire, nous considérons que le sol prélevé à environ 80 m de la parcelle et dans la même unité géomorphologique hors périmètre de culture constitue le sol témoin avant irrigation.

5.2 Matériel et méthodes

5.2.1 Analyses effectuées

Les deux profils sont échantillonnés sur trois profondeurs : sol cultivé 5-25 cm, 25-45 cm et 45-55 cm et sol non cultivé 3-35 cm, 35-45 cm et 45-55 cm. Les échantillons sont prélevés puis séchés à l'air ambiant, broyés et tamisés à 2 mm. On pratique sur les échantillons les analyses chimiques et minéralogiques suivantes : granulométrie 5 fractions, pH, CEC et cations échangeables, analyse totale du sol et de l'argile, observations du sol et de l'argile en diffraction des rayons X (XRD), analyse thermodifférentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) de l'argile. La modélisation des spectres RX observés est effectuée.

5.2.2 Méthodes utilisées

5.2.2.1 Mesures de pH

Le pH du sol dans l'eau est mesuré selon la norme AFNOR ISO 10390 (AFNOR, 1996).

Le pH du sol dans une solution de KCl est mesuré selon la norme AFNOR ISO 10390 (AFNOR, 1996).

5.2.2.2 Granulométrie

La granulométrie 5 fractions est réalisée sans décarbonatation préalable selon la norme AFNOR X 31-107 (AFNOR, 1996).

5.2.2.3 Protocole d'extraction et de préparation de l'argile

La caractérisation de l'argile ne peut se réaliser qu'après son extraction de l'échantillon du sol. Nous rappelons ici les principales étapes de l'extraction de l'argile d'un échantillon de sol entier détaillées par ROBERT ET TESSIER (1974).

L'extraction de l'argile de l'échantillon est réalisée par sédimentation après destruction des ciments maintenant les particules agrégées. Dans notre cas, ces ciments peuvent être des carbonates ou de la matière organique.

a) Destruction des carbonates

La destruction des carbonates est réalisée par ajout d'acétate de sodium et d'acide acétique. Le mélange sol/acide tamponné est chauffé au bain marie à 90°C pendant 30 minutes. Le traitement est répété jusqu'à disparition complète des carbonates (test négatif avec du HCl concentré).

b) Destruction de la matière organique

La destruction de la matière organique est réalisée par oxydation à l' H_2O_2 et chauffage à 50°C. Le traitement est répété jusqu'à disparition des grosses bulles provoquées par la minéralisation de la matière organique. L'eau oxygénée est ensuite éliminée par élévation de la température et lavage de l'échantillon.

c) Récupération de l'argile

Après avoir subi les traitements expliqués ci-dessus, le sol est dispersé par agitation dans l'eau. La suspension est mise dans une allonge et l'argile est récupérée par sédimentation à un temps et à une profondeur définis par la loi de Stokes. On répète plusieurs fois la dispersion et la sédimentation jusqu'à obtenir une suspension résiduelle claire.

d) Saturation en calcium du complexe d'échange de l'argile

Dans la suspension d'argile récupérée, on ajoute du sel de chlorure de calcium jusqu'à provoquer la floculation des particules d'argile. Le surnageant est ensuite éliminé après centrifugation et la saturation de l'argile en calcium est poursuivie à raison de 3 échanges de deux heures avec un solution de $CaCl_2$ 1M. On choisit de saturer l'argile à l'aide d'un cation divalent car alors, les distances interfoliaires sont parfaitement connues et les raies de diffractions des rayons apparaissent aux distances de 15 Å pour les minéraux gonflants, de 14 Å pour les chlorites et de 10 Å pour l'illite pour une humidité relative de 50 %. L'excès de chlorure est éliminé par lavage de l'argile jusqu'à disparition totale de Cl (test au nitrate d'argent).

On prélève de l'argile dans la suspension pour effectuer sur une plaque de verre un dépôt orienté destiné à l'observation en XRD. La plaque est séchée à l'air. Le reste de l'argile, destiné à l'analyse thermique et à l'analyse chimique est séché à 40° C puis broyé.

5.2.2.4 CEC et cations échangeables

Les propriétés chimiques d'échange du sol et de l'argile (CEC et cations échangeables) sont mesurées par deux méthodes : à l'acétate d'ammonium (AA) (Norme AFNOR NF X 31-130) (AFNOR, 1996) et au chlorure de cobalthexamine (COHEX) (Norme AFNOR NF X 31-130) (AFNOR, 1996). La première méthode mesure les caractéristiques d'échange du sol à pH 7. La deuxième méthode mesure les caractéristiques d'échange du sol au pH du sol.

5.2.2.5 Analyse chimique totale

Les compositions chimiques de l'argile et du sol sont déterminées en réalisant une analyse totale du matériau après digestion à l'acide fluorhydrique (HF). Les éléments mesurés sont : Ca, Mg, Na, K, Fe, P_2O_5 , Mn par adsorption atomique et Si, Al, Ti par fluorescence X. Le carbone total et l'azote total sont déterminés sur le sol entier par combustion. Le fer libre est analysé sur la fraction argileuse par le méthode de MEHRA ET JACKSON (1960).

5.2.2.6 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (radiation $K\alpha$ de longueur d'onde 1.7902 Å provenant d'une source de cobalt) est effectuée à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D 5000. L'observation minéralogique du sol est réalisée sur une poudre (dépôt non orienté) et l'observation minéralogique de l'argile est pratiquée sur un dépôt orienté. Les échantillons préparés en dépôt orientés subissent deux tests de comportement:

- le test de gonflement à l'éthylène glycol qui permet de mettre en évidence des minéraux gonflants.
- le test de chauffage à 200° C qui permet d'identifier les smectites dont les feuillets se ferment à 10 Å à cette température (ROBERT ET TESSIER, 1975).

5.2.2.7 Modélisation des spectres RX

La déconvolution des spectres RX obtenus sur l'argile est calculée à l'aide du modèle DECOMPX de LANSON ET BESSON (1992). Ce modèle déconvolue la courbe des intensités diffractées en pics distincts. Pour se faire, on lui propose un nombre de pics avec une intensité et une largeur. Il ajuste les pics calculés à la courbe diffractée par XRD. On déduit de la surface des pics, la proportion de chaque type de feuillets ainsi identifié.

5.2.2.8 Analyse thermique

Les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles sont réalisées sur 100 mg d'argile sur une thermobalance " Simultaneous Thermal Analyzer STA 409 EP ". La vitesse de chauffage est fixée à 2°C par minute.

Lorsqu'un minéral est porté à haute température, son réseau cristallin subit des réarrangements qui se traduisent par des pertes de poids et/ou des réactions endothermiques ou exothermiques. Chaque minéral est caractérisé par des réactions ayant lieu à des températures connues. On trouvera dans BRINDLEY (1980) ou CAILLÈRE *et al.* (1982 a) les comportements caractéristiques des minéraux argileux en fonction de l'augmentation de la température. On peut identifier la nature d'un minéral en suivant les variations de son poids et de sa température au cours du chauffage.

5.3 Résultats et discussion

L'étude des six horizons a donné lieu à de nombreuses observations. Pour des raisons de concision, seules les représentations graphiques de l'horizon 5-25 cm du sol cultivé et 3-35 cm du sol non cultivé seront reportées. On trouvera en annexe les graphiques concernant les quatre autres horizons.

5.3.1 Caractéristiques granulométriques, pH, teneurs en matière organique et caractéristiques chimiques d'échange

5.3.1.1 Granulométrie et matière organique

Sur le tableau 5.1 sont reportés les résultats de l'analyse granulométrique. Les deux sols sont très argileux (en moyenne 63 % d'argile). Sur le sol non cultivé et sur le sol cultivé, la composition granulométrique est constante sur tout le profil et sur les deux sols. Dans l'horizon 5-25 cm du sol cultivé, on note une légère accumulation de limon grossier et de sable fin. On observe sur les parcelles un mulch de 3 cm d'épaisseur environ de ces éléments provenant des apports éoliens. On peut faire l'hypothèse suivante pour expliquer l'enrichissement en sable fin de l'horizon 5-25 cm du sol cultivé : le labour du sol cultivé permet l'incorporation de ce mulch dans le profil alors que sur le sol non cultivé, il reste à la surface. Cette hypothèse est cohérente avec les observations de Boivin (communication personnelle) qui conclut de l'analyse granulométrique de 300 fosses

Tableau 5.1 - Granulométrie 5 fractions sans décarbonatation du sol cultivé et du sol non cultivé

<i>Profondeur</i>	<i>Argile [%]</i>	<i>Limon fin [%]</i>	<i>Limon grossier [%]</i>	<i>Sable fin [%]</i>	<i>Sable grossier [%]</i>
<i>Sol non cultivé</i>					
3-35	62,3	17,4	11,2	9	0,1
35-45	64,1	16,3	10,8	8,8	0
45-55	63,5	16,2	11,6	8,7	0
<i>Sol cultivé</i>					
5-25	57,4	15,9	15,2	11,4	0,1
25-45	65,5	16,7	9,9	7,7	0,2
45-55	66,2	17,3	9,4	7,1	0

de sol non cultivé de la moyenne vallée du fleuve Sénégal qu'il n'y a effectivement aucune accumulation d'éléments grossiers dans l'horizon supérieur des sols non cultivés.

Les teneurs en carbone total et azote total sont plus élevées dans le premier horizon du sol cultivé correspondant à l'horizon de labour que dans les autres horizons. Elles sont reportées dans le tableau 5.2. Même dans cet horizon, elles sont peu élevées et légèrement inférieures aux teneurs moyennes mesurées dans un vertisol (DUCHAUFOR, 1995).

Tableau 5.2 – Analyse chimique totale du sol cultivé et du sol non cultivé

<i>Sol entier</i>	<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>Ctot</i>	<i>Ntot</i>	<i>C/N</i>
<i>Profondeur</i>	<i>[g/100g]</i>										<i>[mg/g]</i>		
<i>Sol non cultivé</i>													
3-35	28.1	9.26	0.6	0.37	0.52	0.93	0.19	5.57	0.079	0.079	2.95	0.32	9.21
35-45	28.39	9.73	0.56	0.31	0.49	0.86	0.21	5.51	0.07	0.08	-	-	-
45-55	26.94	9.09	0.55	0.32	0.48	0.85	0.23	5.53	0.08	0.08	-	-	-
<i>Sol cultivé</i>													
5-25	28.84	8.49	0.52	0.36	0.49	0.93	0.20	4.87	0.06	0.06	5.28	0.46	11.47
25-45	26.27	9.33	0.58	0.39	0.53	0.89	0.16	5.56	0.09	0.06	2.81	0.28	10.04
45-55	26.55	9.34	0.60	0.37	0.53	0.89	0.16	5.51	0.07	0.07	-	-	-

Tableau 5.3 - pH eau et pH KCl du sol cultivé et du sol non cultivé

<i>Profondeur</i>	<i>pH eau</i>	<i>pH KCl</i>	<i>pH eau-pH KCl</i>
<i>Sol non cultivé</i>			
3-35	6,5	4,8	1,7
35-45	5,7	4,7	1,0
45-55	5,7	4,8	0,9
Moyenne	5,97	4,77	1,20
Ecart type	0,46	0,06	0,44
S.V	7,74	1,21	36,32
<i>Sol cultivé</i>			
5-25	6,8	5,5	1,3
25-45	7,4	5,7	1,7
45-55	6,6	4,9	1,7
Moyenne	6,93	5,37	1,57
Ecart Type	0,42	0,42	0,23
S.V	6,00	7,76	14,74

5.3.1.2 pH eau et pH KCl

Les pH du sol cultivé et du sol non cultivé sont reportés dans le tableau 6.3. Le pH du sol cultivé (de 6.8 à 7.4, en moyenne 6.9) est plus élevé que le pH du sol non cultivé (de 5.7 à 6.5, en moyenne 6.0). Rappelons que BOIVIN *et al.* (soumis) montrent que le sol cultivé contient du carbonate de calcium et que les quantités trouvées sont directement liées au nombre d'années de culture. On a vu plus haut (BOIVIN *et al.*, 1998) que l'eau d'irrigation a un faciès carbonaté calcique et la nappe phréatique un faciès chloruré sodique ou sulfaté sodique. Hors du périmètre de culture, l'ambiance chimique du sol est celle de la nappe dont le pH est neutre. Dans le périmètre de culture, c'est l'eau d'irrigation qui impose son faciès: les anions dominants y sont les carbonates. Lorsque cette eau se concentre, son alcalinité et son pH augmentent et de la calcite précipite. Or le pH qu'atteint une solution saturée en calcite est de 8.4, valeur bien supérieure à celle obtenue dans le sol cultivé. PONNAMPERUMA (1972) montre que dans les sols submergés, le pH converge vers une valeur de 7 pour les sols acides comme pour les sols alcalins. Il relie cette évolution avec l'augmentation de la pression de CO₂ causée par la respiration des microorganismes aérobies. Le pH KCl du sol non cultivé varie très peu avec la profondeur et vaut en moyenne 4.8. Sur le sol cultivé, la variation est plus importante (4.9 à 5.7, moyenne 5.3).

La différence entre le pH eau et le pH KCl renseigne sur la réserve acide du sol. La réserve acide est plus importante dans les horizons profonds du sol cultivé qu'en surface. Elle vaut en moyenne 1.56. La valeur moyenne de la réserve acide sur les horizons non cultivés est 1.2. Sa variabilité est plus importante sur le sol non cultivé que sur le sol cultivé.

La différence entre l'horizon supérieur du sol cultivé et ses horizons sous-jacents peut s'expliquer par l'apport de carbonates consécutivement à l'irrigation. La valeur moyenne de réserve acide du sol cultivé est équivalente à la valeur moyenne de 150 échantillons prélevés sur sol non cultivé (BOIVIN *et al.*, 1998). La valeur moyenne pour le sol non cultivé est inférieure. Il est ici difficile d'expliquer ces différences par des processus de fonctionnement du sol. L'accumulation de carbonates est la seule explication que l'on peut avancer. L'augmentation de la réserve acide avec la profondeur pourrait s'expliquer par un phénomène de ferrolyse (BRINKMAN, 1974) (fixation de H^+ dans les sols à engorgement temporaires) mais cela supposerait des conditions de non confinement (drainage) ce qui n'est pas le cas des sols cultivés étudiés qui sont totalement confinés (BOIVIN *et al.*, 1999).

5.3.1.3 Caractéristiques chimiques d'échange

Les CEC et les cations échangeables du sol non cultivé et du sol cultivé sont reportés dans le tableau 5.4.

Les valeurs mesurées à la méthode COHEX donnent des CEC de 26.6 à 27.3 cmol/kilo de sol pour le sol non cultivé et 26.1 à 29.9 cmol/kilo de sol pour le sol cultivé. Les valeurs mesurées à la méthode AA donnent des CEC de 23.9 à 24.6 cmol/kilo de sol pour le sol non cultivé et de 23.3 à 25.8 cmol/kilo de sol pour le sol cultivé. Dans le sol cultivé, pour les deux méthodes utilisées, la CEC est plus forte en profondeur. La méthode COHEX conduit toujours à des résultats de CEC supérieurs aux résultats de CEC mesurés à la méthode AA.

Les CEC calculées par kilo d'argile sont rapportées dans le tableau 5.4. Avec la méthode COHEX, les valeurs de CEC du sol non cultivé sont de 43 cmol/kilo d'argile et elles sont comprises entre 43.8 et 45.6 cmol/kilo sur le sol cultivé. Avec la méthode AA, on mesure sur le sol non cultivé des valeurs entre 37.6 et 39.5 cmol/kilo d'argile et sur le sol cultivé des valeurs comprises entre 38.5 et 40.6 cmol/kilo d'argile. Avec les deux méthodes, il n'y a pas de différence entre les horizons.

Le complexe d'échange est composé principalement de Ca et Mg à parts égales. Na et K sont inférieurs d'un ordre de grandeur. Cette répartition se retrouve sur tous les horizons analysés quelle que soit la méthode de mesure utilisée.

Sur le sol non cultivé, les teneurs en sodium augmentent avec la profondeur et atteignent des valeurs importantes de 3 cmol/kilo de sol dans le sol non cultivé. Ceci représente plus de 10 % des cations échangés, valeur au-delà de laquelle le comportement physique du sol peut être modifié (SHAINBERG, 1984).

Le taux de saturation du complexe d'échange est toujours supérieur à 100 avec la méthode AA et toujours inférieur à 100 avec la méthode COHEX.

Ces observations appellent un certain nombre de commentaires.

Tableau 5.4 - Capacité d'Echange Cationique (CEC), Cations échangeables (Ca, Mg, Na, K), Sommes des cations échangeables (S) et taux de saturation (S/T) du sol cultivé et du sol non cultivé mesurés avec les méthodes à l'acétate d'ammonium (AA) et au chlorure de cobalthexamine (COHEX)

Profondeur	CEC AA		Bases échangeables AA				S [cmol/kilo]	S/T [%]
	sol [cmol/kilo]	argile [cmol/kilo]	Ca éch. [cmol/kilo]	Mg éch. [cmol/kilo]	Na éch. [cmol/kilo]	K éch. [cmol/kilo]		
<i>Sol non cultivé</i>								
3-35	24.6	39.5	12.1	11.4	0.9	0.4	24.8	100.9
35-45	24.6	38.4	11.8	11.0	2.6	0.3	25.7	104.5
45-55	23.9	37.6	11.9	11.2	3.4	0.3	26.7	111.8
<i>Sol cultivé</i>								
5-25	23.3	40.6	13.0	10.0	0.3	0.2	23.5	100.9
25-45	25.8	39.4	15.0	12.1	0.7	0.2	28.0	108.5
45-55	25.5	38.5	13.8	11.7	0.8	0.2	26.5	104.0

Profondeur	CEC COHEX		Bases échangeables COHEX				S [cmol/kilo]	S/T [%]
	Sol [cmol/kilo]	Argile [cmol/kilo]	Ca éch. [cmol/kilo]	Mg éch. [cmol/kilo]	Na éch. [cmol/kilo]	K éch. [cmol/kilo]		
<i>Sol non cultivé</i>								
3-35	26.6	42.7	13.2	10.5	0.8	0.4	25.0	90.8
35-45	27.3	42.6	13.5	10.9	3.1	0.3	27.7	90.1
45-55	27.2	42.8	13.3	10.9	3.3	0.3	27.7	89.9
<i>Sol cultivé</i>								
5-25	26.1	45.5	14.3	9.7	0.3	0.2	24.5	93.9
25-45	29.9	45.6	15.9	11.5	0.7	0.2	28.3	94.7
45-55	29.0	43.8	14.4	11.3	0.9	0.2	26.7	92.2

5.3.1.4 Discussion des caractéristiques d'échange

a) Interprétation des différences observées entre les méthodes de mesure AA et COHEX

Les cations échangés sont identiques quelle que soit la méthode de mesure utilisée.

Par contre, la méthode COHEX conduit à des CEC plus grandes que la méthode AA.

Ceci se reporte sur la valeur du taux de saturation comme définit par ESPIAU ET PÉDRO (1980) . En effet :

$$S_{AA}/T_{AA} > S_{COHEX}/T_{COHEX}$$

Rappelons ce qui différencie ces deux méthodes de mesure de la CEC.

La CEC AA, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, est réalisée à un pH fixé de 7. Pour un sol dont les constituants argileux sont finement divisés, les charges de bordure représentent une part importante de la CEC. Or ces charges de bordure évoluent avec le pH. Cependant, les pH du sol non cultivé et du sol cultivé observés sur nos sites ne sont pas très différents de la valeur de 7, la contribution des charges de bordure peut devenir significative pour des pH vraiment différents de 7.

Le cation saturant utilisé pour la CEC AA est l'ammonium. On mesure les bases échangées déplacées dans la solution par l'ammonium qui se fixe à leur place sur l'argile. L'ammonium est ensuite rééchangé avec du sodium. On calcule la CEC en mesurant la quantité d'ammonium déplacé dans la solution par le sodium qui se fixe à sa place sur l'argile.

La CEC COHEX est mesurée au pH du sol dans une solution non tamponnée. Aucune modification intervient au niveau des charges de bordure entre l'échantillon au champ et l'échantillon au laboratoire. Le cation saturant utilisé est le chlorure de cobaltihexamine qui n'est pas rééchangé avec un autre cation.

Cette dernière méthode semble donc plus adaptée.

b) Le rôle du pH

Remarquons tout d'abord qu'étant donné que tous les pH sont très voisins de 7, l'influence de celui-ci sur la grandeur de la CEC ne peut être importante. Pour les échantillons dont le pH est inférieur à 7, la CEC AA surestime la CEC réelle du sol en modifiant les charges de bordures. On devrait donc obtenir une mesure de CEC AA supérieure à la mesure de CEC COHEX. Or, on observe l'inverse. Soit l'effet du pH est inférieur à l'effet du cation saturant, soit les charges de bordures sont peu nombreuses dans le sol et l'effet du pH ne se fait alors pas sentir, soit les pH sont trop voisins de 7 pour pouvoir entraîner une modification de CEC mesurable.

c) Le rôle du cation saturant

La sélectivité d'un feuillet d'argile est différente d'un cation compensateur à l'autre, en fonction de sa valence, de sa taille et de sa sphère d'hydratation. La sélectivité de l'argile dépend aussi de la géométrie du feuillet. On sait que l'affinité d'un feuillet est plus forte pour l'ion NH_4^+ que pour l'ion Na^+ (TALIBUDEEN, 1981). Cette préférence s'affirme d'autant plus que le feuillet comporte une forte charge. Ceci implique que lors du second échange dans la mesure de la CEC AA, des ions NH_4^+ peuvent rester fixés sur l'argile au lieu d'être échangés par l'ion sodium. Il s'en suit une sous-estimation de la CEC.

La conclusion de ce raisonnement est que la méthode COHEX est plus adéquate pour la mesure de la CEC, d'autant plus si le sol est composé de feuillets argileux de forte charge.

d) Taux de saturation < 100

On remarque encore qu'avec la méthode COHEX, le taux de saturation défini par ESPIAU ET PÉDRO (1980) comme la somme des cations Ca, Mg, Na, K divisée par la CEC est toujours légèrement inférieur à 100. Cela signifie qu'une faible quantité de cations dont nous n'avons pas mesuré la teneur se trouve dans la solution. Il pourrait s'agir de Fe^{2+} , NH_4^+ , Mn^{2+} ou Al^{3+} . Ceci démontre en outre que le sol ne contient pas ou très peu de sels puisqu'aucun excès de cations n'apparaît dans les cations échangés.

e) Répartition du sodium sur le complexe d'échange

GASCUEL-ODOUX ET BOIVIN (1994) ont montré que la variabilité spatiale de la salinité est très forte dans le paysage et répartie en bandes étroites. De plus, au sein d'une même bande de salinité, les types de sels présents sont très variables (BARBIERO, 1998, BOIVIN *et al.*, 1998). Hors du périmètre, le sol est en contact avec l'eau de la nappe phréatique au faciès chloruré et sulfaté sodique

(BOIVIN *et al.*, 1998). Ceci pourrait expliquer un enrichissement en sodium avec la profondeur dans le sol non cultivé. Cependant, ce type d'interprétation est délicate puisqu'en comparant des sols non cultivés et des sols cultivés, BORVIN *et al.* (soumis) montrent que la variabilité de situations trouvées est telle sur les sols non cultivés et sur les sols cultivés que l'on ne peut pas relier la composition du complexe d'échange à une pratique culturale.

f) Valeurs de la CEC

Les valeurs de CEC par gramme d'argile laissent supposer que la fraction argileuse du sol est un mélange. En effet, les valeurs de CEC que nous mesurons se situent entre les valeurs référencées par GRIMM (1953) pour une smectite (80-150 cmol/kilo d'argile) et pour une kaolinite (3-15 cmol/kilo d'argile) ou une illite (10-40 cmol/kilo d'argile). Les méthodes thermiques et de diffraction des rayons X permettent de déterminer la composition minéralogique du mélange d'argile.

5.3.2 Etude de la composition minéralogique du sol

5.3.2.1 Diffraction des rayons X sur sol entier en poudre

Les diagrammes de diffraction sont reportés sur la figure 5.1.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés sur les six échantillons de sol et sont tous concordants. On y distingue les raies de diffraction du quartz à 4.25, 3.34 et 2.46 Å (BRINDLEY, 1980, ROBERT ET TESSIER, 1975). Un pic mal défini à 7.2 Å (CAILLIÈRE *et al.*, 1982 b, BRINDLEY 1980, ROBERT ET TESSIER 1976) témoigne de la présence de kaolinite. On devine encore un pic très grossier aux alentours de la valeur 14.5 Å témoignant de la présence d'un minéral 2:1.

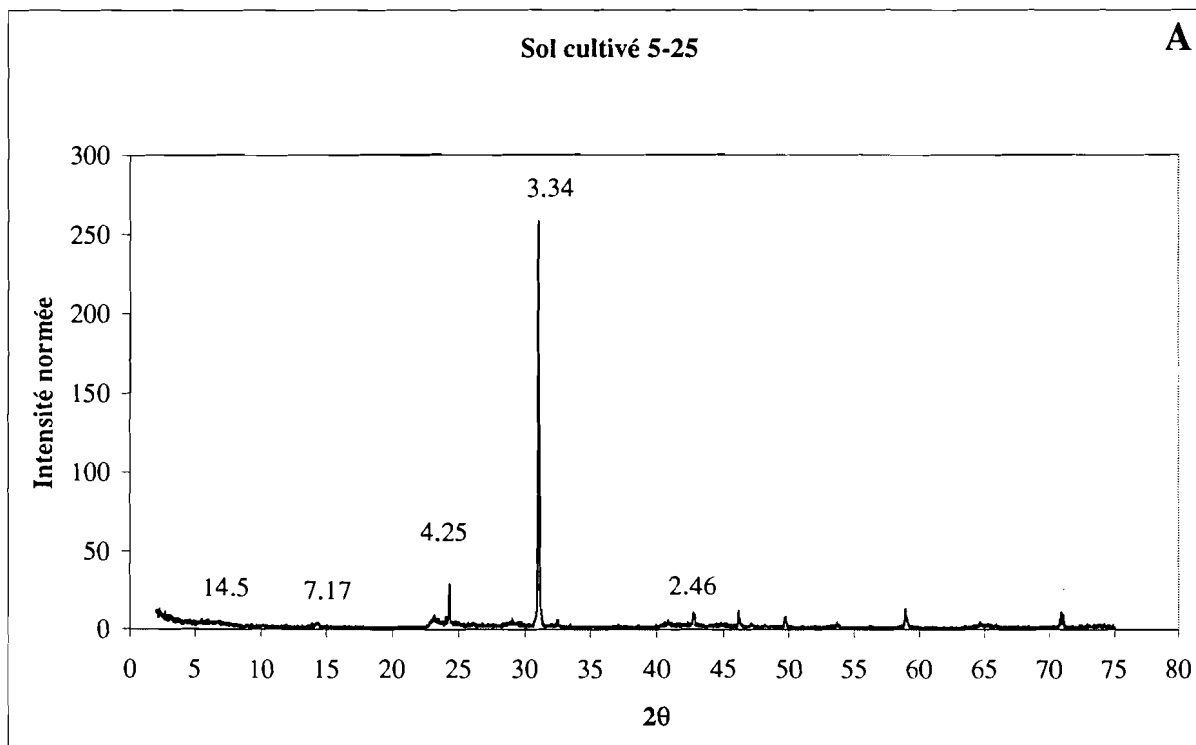


Figure 5.1 (A) – Diffraction des rayons X du sol en poudre, horizon 5-25 du sol cultivé.

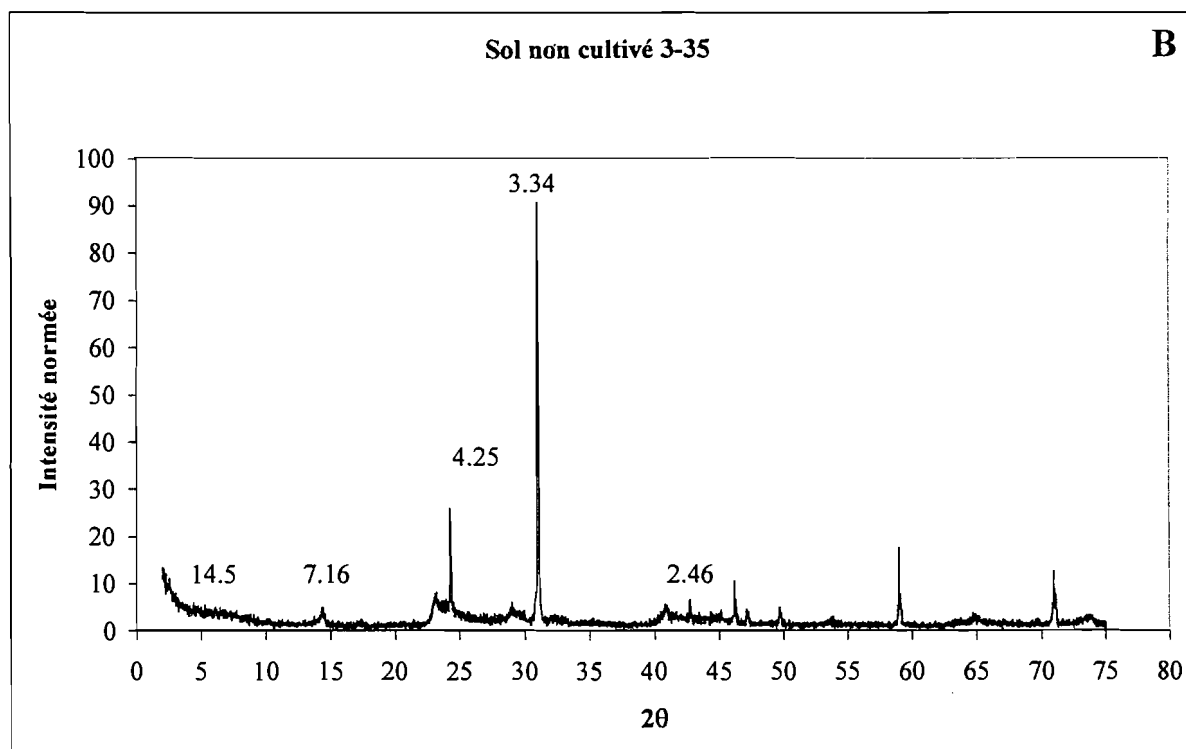


Figure 5.1 (B) – Diffraction des rayons X du sol en poudre, horizon 3-35 du sol non cultivé.

5.3.2.2 Diffraction des rayons X sur dépôt d'argile

Rappelons que l'argile a été saturée en calcium. Les diagrammes de diffraction des rayons X sur le dépôt d'argile sont reportés dans la figure (5.2). Le dépôt est analysé à l'humidité ambiante, après saturation à l'éthylène glycol (EG) et après chauffage à 200 °C. Les résultats sont identiques sur tous les échantillons. Le dépôt analysé à l'humidité ambiante laisse apparaître un pic bien formé entre 7.10 et 7.19 Å attribuable à la kaolinite (BRINDLEY, 1980) et un pic mal formé aux distances 14.8 à 15 Å attribuable à un minéral 2:1 (CAILLIÈRE *et al.*, 1982 b). Avec l'EG, le pic se déplace vers des distances plus grandes de 17.5 à 18.9 Å. Après chauffage, à 200 °C, le pic se referme à 10 Å. Ceci montre la présence d'une smectite (SUQUET, 1978, ROBERT ET TESSIER 1976). La fermeture à 10 Å montre qu'il n'y a pas d'intergrade à cations hydroxylés (Al, Fe) car le feuillet ne se fermerait alors pas complètement (ROBERT ET TESSIER, 1976).

L'allure arrondie du pic de smectite nous permet de penser que celle-ci est à empilement de feuillets désordonnés et la largeur du pic nous permet de penser que les feuillets smectitiques sont fortement distordus ou que la smectite contient des feuillets de distances interfoliaires différentes et donc de charge différente (SUQUET 1978, ROBERT ET TESSIER 1976). La modélisation des spectres de diffraction RX (par déconvolution des courbes) nous permet de préciser la distribution des distances au sein d'une catégorie de pic et de calculer la proportion des différents types de feuillets.

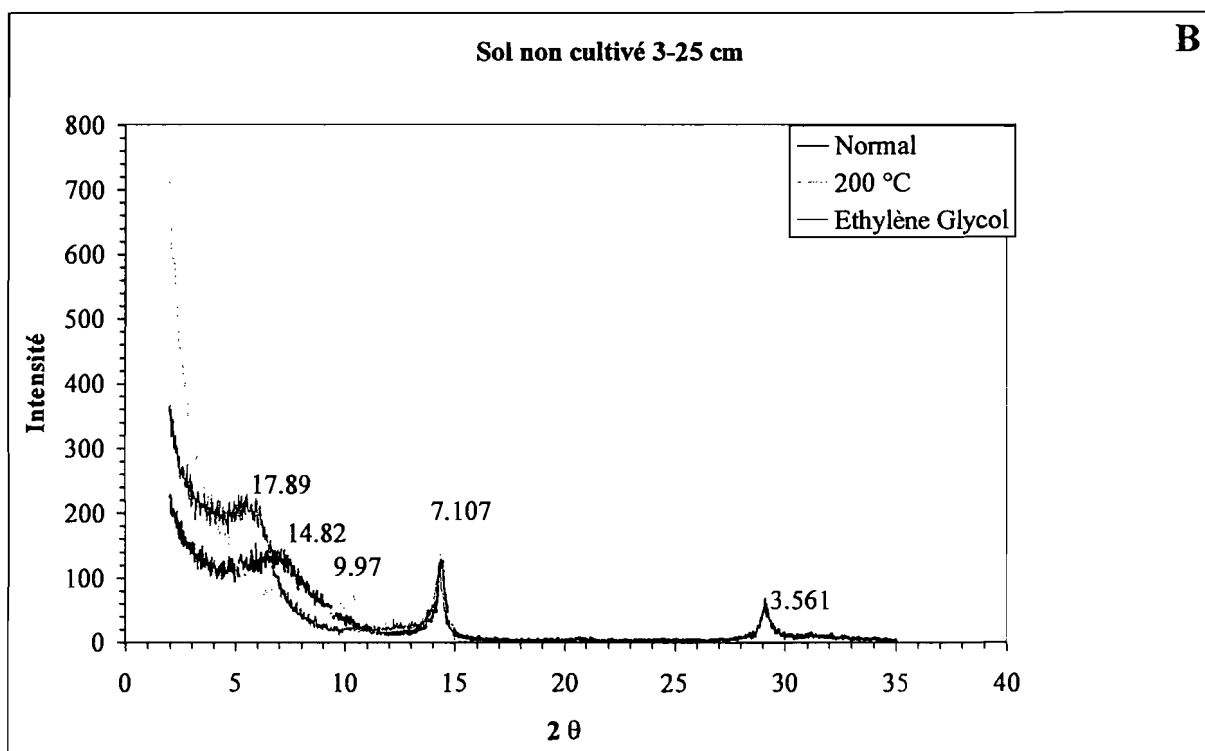
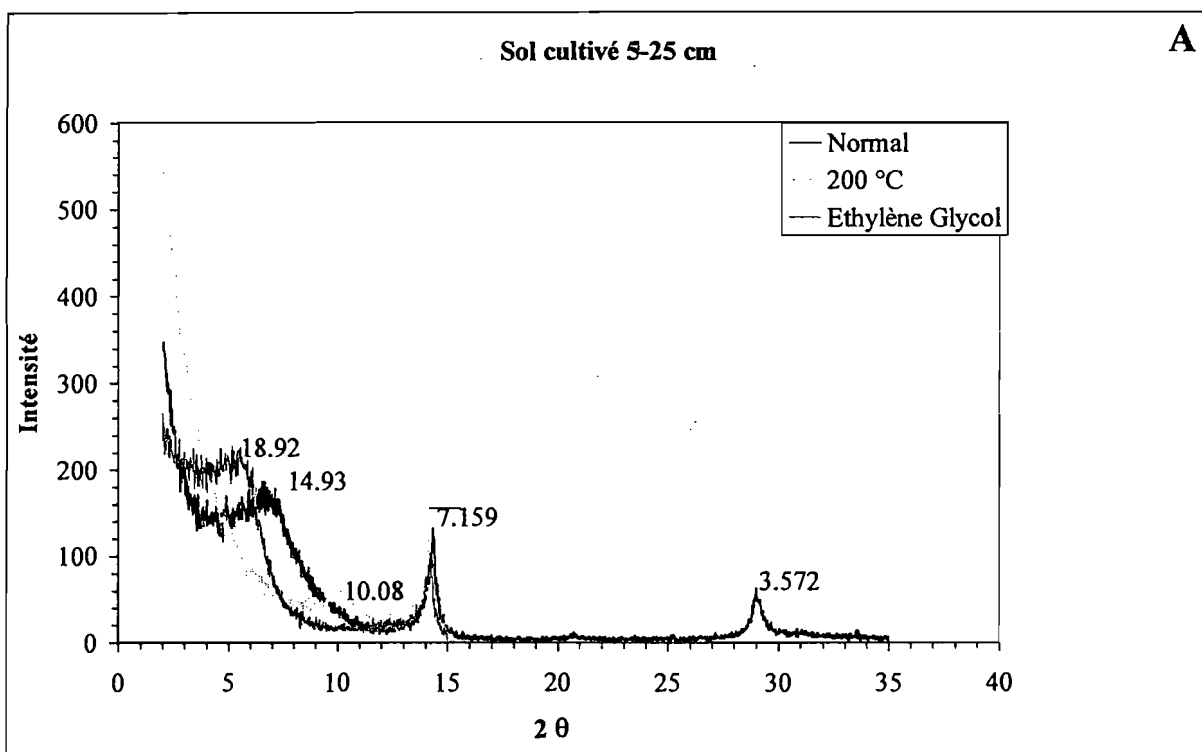


Figure 5.2 – Diffraction des rayons X sur la phase argileuse de l'horizon 5-25 du sol cultivé (A) et de l'horizon 3-35 du sol non cultivé (B). Argile Ca, argile Ca chauffée à 200° C et argile saturée à l'éthylène glycol. Les chiffres inclus dans le graphique indiquent les distances (Å) interfoliaires moyennes correspondant à chaque pic de diffraction.

5.3.2.3 Modélisation des diagrammes de rayons X

Les graphiques obtenus et les paramètres de déconvolution sont reportés dans la figure 5.3 et le tableau 5.5. Les graphiques de déconvolution des spectres des échantillons saturés à l'EG sont reportés dans la figure 5.5. Les paramètres de déconvolution des spectres à l'éthylène glycol sont reportés dans le tableau 5.6.

Sur les spectres de diffraction des échantillons d'argile non traitée, à l'humidité ambiante, on distingue deux familles de pics de diffraction : l'une, aux distances inférieures à 10 Å, aux alentours de 7 Å et l'autre, aux distances supérieures à 12 Å.

Deux pics aux distances proches de 7 Å, sont centrés l'un sur les valeurs de 7.1 Å correspondant à de la kaolinite bien cristallisée et l'autre à 7.3 Å représentant de la kaolinite mal cristallisée. Sur les échantillons saturés à l'éthylène glycol, le pic large se déplace légèrement vers les grandes distances (petits angles). Ceci confirme la présence de kaolinites mal cristallisées, avec des cristallites de petite taille (TESSIER, 1984).

Aux plus grandes distances, la déconvolution du spectre fait apparaître plusieurs familles de distances correspondant aux feuillets de type smectite. Trois pics apparaissent pour le sol non cultivé à 18 Å, 15 Å et 13 Å environ et quatre pics apparaissent pour le sol cultivé à 19 Å environ, 15 Å, 13 Å et 11 Å environ. Ces différentes familles témoignent de la présence de feuillets 2:1 de charge différente.

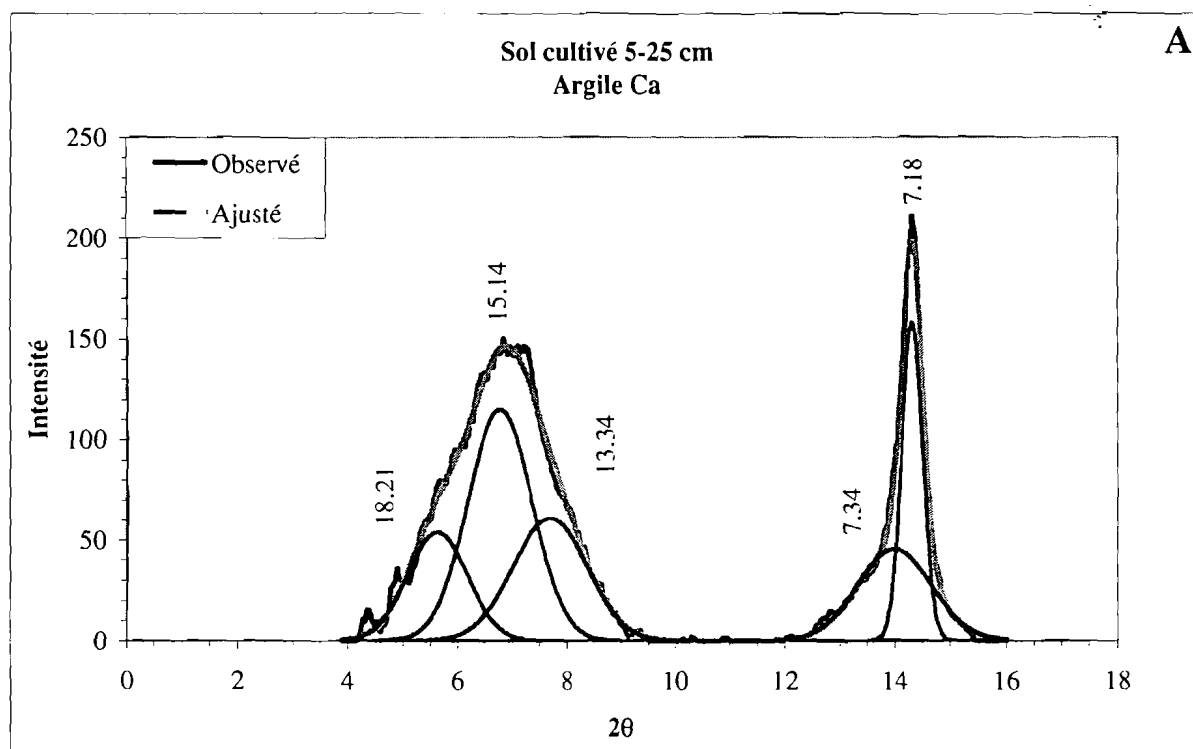


Figure 5.3 (A) – Déconvolution des spectres de diffractions des rayons X de la fraction argileuse saturée au calcium de l'horizon 5-25 du sol cultivé. Les chiffres inclus dans le graphique indiquent les distances (Å) interfoliaires correspondant à chaque pic modélisé.

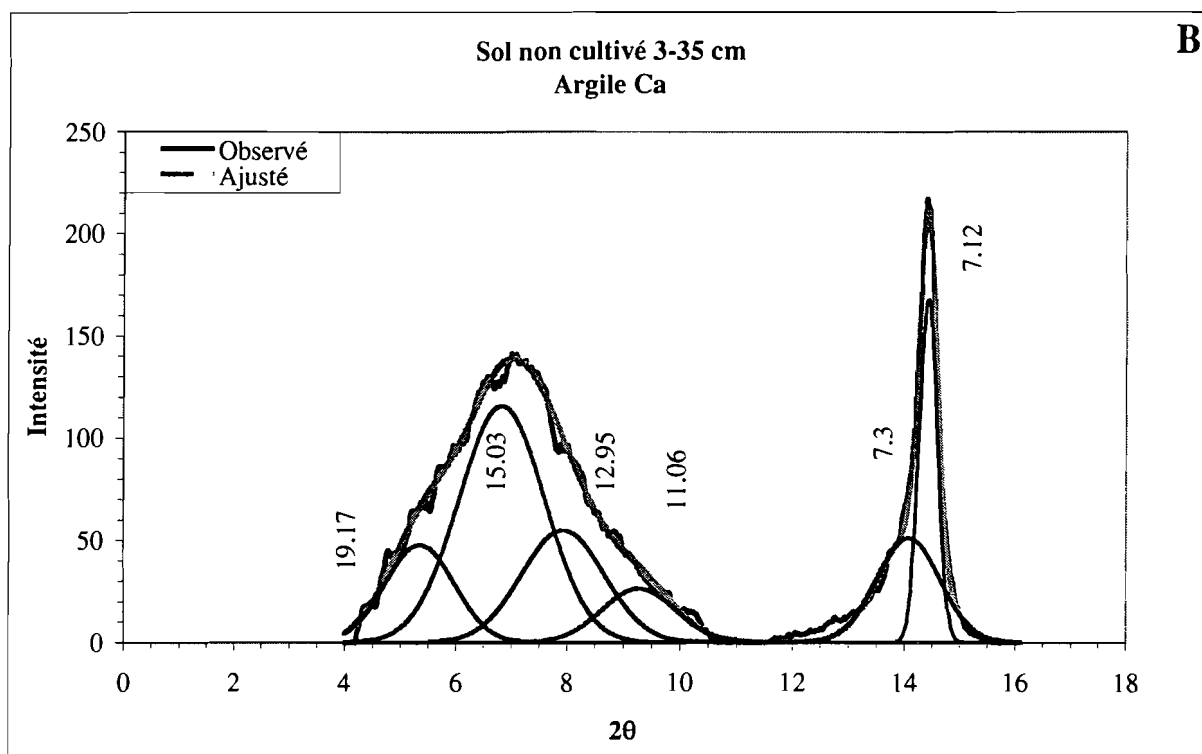


Figure 5.3 (B) – Déconvolution des spectres de diffractions des rayons X de la fraction argileuse saturée au calcium de l'horizon 3-35 du sol non cultivé. Les chiffres inclus dans le graphique indiquent les distances (Å) interfoliaires correspondant à chaque pic modélisé.

Tableau 5.5 – Paramètres de déconvolution des spectres de la fraction argileuse saturée au calcium de l'horizon 5-25 cm du sol cultivé et de l'horizon 3-35 cm du sol non cultivé.

<i>Sol non cultivé 3-35</i>			<i>Sol non cultivé 35-45</i>			<i>Sol non cultivé 45-55</i>		
Position 2θ	Distance Å	Surface [%]	Position 2θ	Distance Å	Surface [%]	Position 2θ	Distance Å	Surface [%]
5.349	19.17	12.0	5.797	17.69	25.0	5.873	17.46	25.0
6.824	15.03	38.0	6.820	15.04	17.0	6.850	14.97	26.0
7.924	12.95	17.0	7.547	13.59	29.0	7.766	13.21	22.0
9.274	11.06	7.0	14.105	7.29	16.0	14.109	7.28	14.0
14.083	7.30	12.0	14.329	7.17	13.0	14.337	7.17	12.0
14.432	7.12	12.0						

Type de feuillets	%	Type de feuillets	%	Type de feuillets	%
Feuillets 2:1	74	Feuillets 2:1	71	Feuillets 2:1	73
Feuillets 1:1	24	Feuillets 1:1	29	Feuillets 1:1	26

<i>Sol cultivé 5-25</i>			<i>Sol cultivé 25-45</i>			<i>Sol cultivé 45-55</i>		
Position 2θ	Distance Å	Surface [%]	Position 2θ	Distance Å	Surface [%]	Position 2θ	Distance Å	Surface [%]
5.630	18.21	15.0	5.351	19.16	16.0	5.236	19.59	11.0
6.775	15.14	34.0	6.641	15.44	37.0	6.724	15.25	42.0
7.692	13.34	21.0	7.656	13.40	21.0	8.023	12.78	21.0
13.996	7.34	15.0	14.051	7.31	14.0	14.022	7.38	13.0
14.317	7.18	15.0	14.287	7.19	12.0	14.313	7.18	13.0

Type de feuillets	%	Type de feuillets	%	Type de feuillets	%
Feuillets 2:1	70	Feuillets 2:1	74	Feuillets 2:1	74
Feuillets 1:1	30	Feuillets 1:1	26	Feuillets 1:1	26

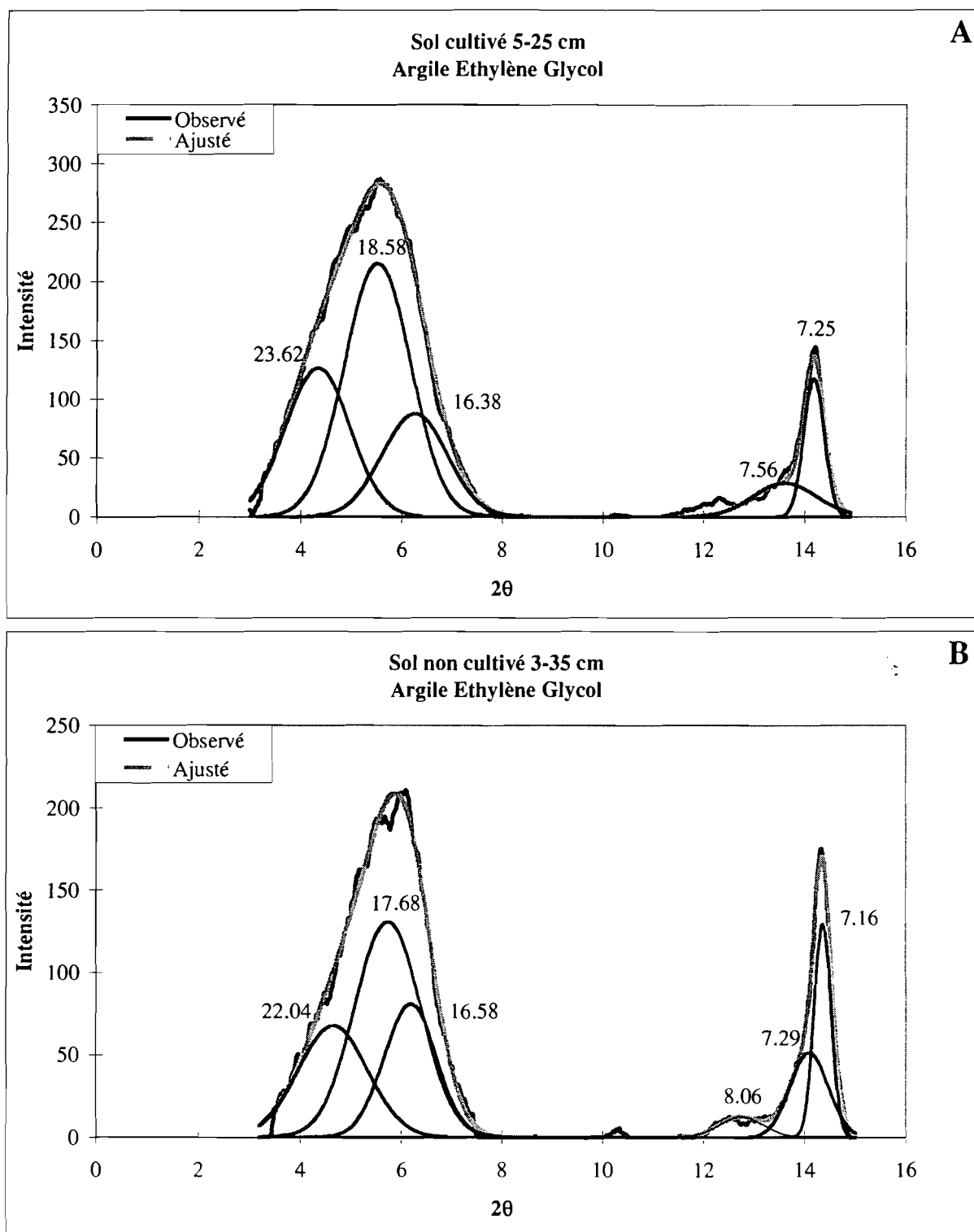


Figure 5.4 - Déconvolution des spectres de diffraction des rayons X de la fraction argileuse saturée à l'éthylène glycol de l'horizon 5-25 du sol cultivé (A) et de l'horizon 3-35 du sol non cultivé (B). Les chiffres inclus dans le graphique indiquent les distances (Å) correspondant au sommet du pic modélisé.

Tableau 5.6 – Paramètres de déconvolution des spectres de la fraction argileuse saturée à l'éthylène glycol de l'horizon 5-25 du sol cultivé et de l'horizon 3-35 du sol non cultivé.

<i>Sol non cultivé 3-35 EG</i>			<i>Sol non cultivé 35-45 EG</i>			<i>Sol non cultivé 45-55 EG</i>		
<i>Position</i>	<i>Distance</i>	<i>Surface</i>	<i>Position</i>	<i>Distance</i>	<i>Surface</i>	<i>Position</i>	<i>Distance</i>	<i>Surface</i>
<i>2θ</i>	<i>Å</i>	<i>[%]</i>	<i>2θ</i>	<i>Å</i>	<i>[%]</i>	<i>2θ</i>	<i>Å</i>	<i>[%]</i>
4.652	22.04	21.0	4.677	21.92	22.0	4.387	23.37	26.0
5.735	17.68	39.0	5.726	17.91	41.0	5.701	17.99	45.0
6.182	16.58	19.0	6.425	15.96	17.0	6.260	16.38	10.0
12.748	8.06	3.0	13.142	7.82	2.0	12.782	8.04	4.0
14.088	7.29	9.0	13.897	7.39	4.0	14.099	7.29	8.0
14.352	7.16	10.0	14.334	7.17	14	14.327	7.17	7

<i>Type de feuillets</i>	<i>%</i>	<i>Type de feuillets</i>	<i>%</i>	<i>Type de feuillets</i>	<i>%</i>
Feuillets 2:1	79	Feuillets 2:1	80	Feuillets 2:1	81
Feuillets 1:1	19	Feuillets 1:1	18	Feuillets 1:1	15

<i>Sol cultivé 5-25 EG</i>			<i>Sol cultivé 25-45 EG</i>			<i>Sol cultivé 45-55 EG</i>		
<i>Position</i>	<i>Distance</i>	<i>Surface</i>	<i>Position</i>	<i>Distance</i>	<i>Surface</i>	<i>Position</i>	<i>Distance</i>	<i>Surface</i>
<i>2θ</i>	<i>Å</i>	<i>[%]</i>	<i>2θ</i>	<i>Å</i>	<i>[%]</i>	<i>2θ</i>	<i>Å</i>	<i>[%]</i>
4.34	23.62	25.0	4.671	21.95	19.0	4.779	21.45	17.0
5.52	18.58	44.0	5.893	17.40	48.0	5.678	18.06	37.0
6.26	16.38	18.0	6.306	16.26	11.0	6.311	16.25	24.0
13.6	7.56	6.0	13.781	7.46	8.0	13.260	7.75	9.0
14.18	7.25	7.0	14.315	7.18	13.0	14.310	7.18	13.0

<i>Type de feuillets</i>	<i>%</i>	<i>Type de feuillets</i>	<i>%</i>	<i>Type de feuillets</i>	<i>%</i>
Feuillets 2:1	87	Feuillets 2:1	78	Feuillets 2:1	78
Feuillets 1:1	13	Feuillets 1:1	21	Feuillets 1:1	22

Sur les échantillons saturés à l'éthylène glycol, le gonflement des feuillets de type 2:1 n'est pas homogène. Il fait apparaître trois populations différentes de feuillets. Les feuillets les moins gonflés ont une distance interfoliaire $d = 16 \text{ \AA}$ environ, puis on trouve des feuillets à 18 \AA environ et pour les plus grands gonflements $d > 22 \text{ \AA}$ environ. Le gonflement différentiel des feuillets est causé par leurs charges différentes. Les feuillets de plus haute charge gonflent moins que les feuillets de basse charge (SUQUET 1978, ROBERT ET TESSIER, 1976). En effet, une charge forte des feuillets rend l'édifice plus rigide qu'une charge faible. La smectite qui compose l'argile du sol contient 11 à 24 % de feuillets fortement chargés et non gonflants. Un pic large apparaît à la distance de 8 \AA . Il correspond au deuxième ordre de la smectite de forte charge.

Remarquons encore que l'horizon du sol cultivé est celui qui contient les feuillets les plus gonflants donc les moins chargés.

Les proportions de feuillets 1:1 et 2:1 dans le sol non cultivé et dans le sol cultivé sont identiques. On a de 24 % à 30 % de feuillets 1:1 pour 74 % à 70 % de feuillets 2:1.

La présence de feuillets fortement chargés dans la smectite supporte notre interprétation de la différence de résultats de CEC entre les méthodes AA et COHEX. En effet, l'affinité du cation NH_4^+ est plus forte que l'affinité du cation Na^+ pour les feuillets fortement chargés (MCBRIDE, 1984). Lorsque NH_4^+ est fixé par l'argile il n'est plus rééchangé par Na^+ puisque l'affinité du minéral pour cet ion est moindre. Ceci implique une sous estimation de la CEC.

Nous avons pu grâce à la déconvolution des spectres RX par le modèle DECOMPX calculer une répartition des feuillets de type kaolinite et des feuillets de type smectite. Nous pourrions comparer cette répartition avec celle obtenue à partir des méthodes thermiques (ci-après). Nous pouvons dès maintenant établir une formule structurale de la smectite identifiée aux rayons X.

5.3.2.4 Analyse chimique totale de l'argile

La composition chimique de la phase argileuse est constante avec la profondeur et identique pour le sol non cultivé et pour le sol cultivé. Les analyses sont reportées dans le tableau 5.7.

5.3.2.5 Les différents états du fer dans le sol

En comparant les résultats de l'analyse chimique totale du sol et les résultats de l'analyse chimique de l'argile, on constate que le fer est présent à la fois dans le sol sous forme d'oxyde et à la fois intégré dans le réseau cristallin de l'argile. On a en effet, par exemple pour l'horizon 3-35 cm du sol non cultivé :

Pour 100 gr d'argile granulométriques, on trouve 2.4 g de fer sous forme d'oxyde sur un total de 7.2 g de fer. On calcule donc que $7.2 - 2.4 = 4.8$ g de fer sont dans le réseau cristallin de l'argile pour 100 g d'argile et ainsi de suite pour chaque horizon.

On remarque également qu'une partie des oxydes est contenue dans la fraction granulométrique inférieure à $2 \mu\text{m}$.

En tenant compte de la granulométrie du sol, on fait un bilan pour 100 g de sol des différentes formes du fer présentes dans l'échantillon. Dans le tableau 5.8 sont reportées les différentes formes du fer présentes dans le sol.

On tire de ce bilan qu'il y a autant de fer sous forme d'oxydes dans le sol que de fer dans le réseau cristallin. On remarque aussi que plus de la moitié des oxydes sont dans la fraction inférieure à $2 \mu\text{m}$.

On remarque également que les teneurs en fer structural et sous forme d'oxydes sont plus faibles dans le sol cultivé que dans le sol témoin.

Tableau 5.7 – Analyse chimique totale de la fraction argileuse du sol cultivé et du sol non cultivé.

Argile Profondeur	Si	Al	Ti	Ca	Mg	K	Na	Fe	Fe libre	Mn	P	F
	[g/100g d'argile]											
<i>Sol non cultivé</i>												
3-35	21.29	13.26	0.52	0.80	0.48	0.74	0.06	7.23	2.41	0.05	0.09	0.03
35-45	21.04	13.08	0.52	0.80	0.47	0.71	0.06	7.35	2.44	0.05	0.09	0.03
45-55	21.10	13.13	0.52	0.81	0.46	0.68	0.06	6.82	2.34	0.05	0.09	0.02
<i>Sol cultivé</i>												
5-25	21.46	13.60	0.54	0.77	0.50	0.68	0.05	7.01	2.55	0.04	0.09	0.03
25-45	21.16	13.24	0.51	0.82	0.49	0.65	0.05	6.71	2.04	0.04	0.07	0.03
45-55	21.29	12.78	0.52	0.80	0.48	0.65	0.05	6.78	2.10	0.05	0.08	0.02

Tableau 5.8 – Concentration des différentes formes du fer [gr / 100 gr de sol] dans l'horizon 5-25 du sol cultivé et de l'horizon 3-35 du sol non cultivé.

<i>Profondeur</i>	<i>Fe total</i> ⁽¹⁾ [gr / 100 gr de sol]	<i>Fe oxyde</i> ⁽²⁾ [gr / 100 gr de sol]	<i>Fe structural</i> ⁽³⁾ [gr / 100 gr de sol]	<i>Fe oxyde contenu dans la fraction < 2 μm</i> ⁽⁴⁾ [gr / 100 gr de sol]
<i>Sol non cultivé</i>				
3-35	5.6	2.6	3.0	1.5
35-45	5.5	2.4	3.1	1.6
45-55	5.5	2.8	2.8	1.5
<i>Sol cultivé</i>				
5-25	4.9	2.3	2.6	1.5
25-45	5.6	2.5	3.1	1.3
45-55	5.5	2.4	3.1	1.4

⁽¹⁾ Analyse chimique totale du sol

⁽²⁾ Fe total – Fe structural

⁽³⁾ Analyse chimique totale de l'argile – Fe libre (MEHRA AND JACKSON, 1960) dans la fraction argileuse

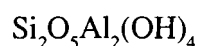
⁽⁴⁾ Fe libre dans la fraction argileuse

A partir de l'analyse chimique totale de l'argile, de la connaissance des différentes formes du fer dans le sol et de la connaissance des proportions des différentes phases argileuses on peut calculer la formule structurale de la smectite identifiée aux rayons X.

5.3.2.6 Etablissement de la formule structurale de la smectite

Le calcul d'une formule structurale se réalise en choisissant un modèle de minéral argileux et en répartissant les atomes analysés lors de l'analyse chimique totale selon le modèle choisi. Cette étape de l'étude des minéraux argileux ne peut avoir lieu qu'après une étape d'observation des différentes phases présentes dans l'argile, et des principaux paramètres des argiles (CEC, cations échangeables). On peut ensuite choisir en connaissance de cause un modèle de réseau argileux correspondant au mieux aux différentes observations réalisées.

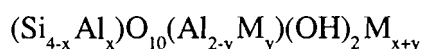
Dans notre cas, une phase gonflante smectitique et une phase kaolinite ont été identifiées. On soustrait à la quantité de cations analysés par l'analyse totale ceux inclus dans le réseau de la kaolinite correspondant à la formule chimique d'une demi maille idéale suivante :



On soustrait le fer des oxydes mesurés dans la fraction argileuse.

On attribue le potassium présent dans l'analyse totale de l'argile à des feuillets de type illite dont on soustrait la formule chimique aux éléments totaux.

Nous calculons la formule structurale de la phase smectitique en choisissant un modèle de minéraux 2:1 de type:



Il contient donc 11 charges négatives par demi maille. Nous aboutissons à six formules du même type reportées dans le tableau 5.9.

La formule calculée correspond à une moyenne des feuillets identifiés par le modèle de déconvolution des rayons X. Notons (1) que la charge du feuillet est faible (0.3 éq / demi maille) mais tout de même comprise dans les grandeurs attendues pour les smectites (0.25 à 0.6) (TESSIER, 1984), (2) que le déficit de charge est tétraédrique (charge T dans le tableau 5.9) et (3) que la charge de l'octaèdre (charge O dans le tableau 5.9) est positive. Ceci se rencontre dans le cas d'une vermiculite mais n'est pas habituel dans le cas d'une smectite. Ce point sera discuté par la suite.

A partir de cette formule structurale moyenne, on calcule une CEC théorique en rapportant le déficit de charge total du feuillet à la masse de la maille du feuillet ce qui donne pour le cas de l'échantillon de sol non cultivé 3-35 cm:

$$\begin{aligned} (0.26 \text{ éq/mole de demi-maille}) / (372.05 \text{ gr/ mole de demi-maille}) &= 6.72 \times 10^{-4} \text{ éq/g} \\ &= 67.2 \text{ cmol/kilo} \end{aligned}$$

Dans le tableau 5.10 sont reportées les valeurs de CEC par kg de smectite calculées à partir de la formule structurale et les valeurs de CEC obtenues par des mesures à la méthode COHEX ramenées à 1 kg de smectite ainsi que les différences entre les deux valeurs. Les différences sont inférieures à 10 % pour le sol cultivé et supérieures à 10 % pour le sol non cultivé. Cette différence provient soit d'une mauvaise mesure de la CEC, soit d'une mauvaise interprétation des spectres de RX. Nous discuterons ces différences plus bas.

Le modèle qui correspond le mieux aux résultats de composition théorique de la formule structurale est celui d'une beidellite. Il en existe deux variétés : le type ferrifère, et le type chromifère. L'argile étudiée contient moins de 0.7 Fe³⁺ par demi maille, ce qui est insuffisant pour être assimilée à une

Tableau 5.9 – Formule structurale calculée d'un feuillet de smectite moyen du sol cultivé et du sol non cultivé.

<i>Profondeur</i>	<i>Charge T</i> <i>[méq/ mole de maille]</i>	<i>Charge O</i>	<i>Charge totale</i>	<i>Formule structurale</i>	<i>Masse</i> <i>gr</i>	<i>CEC calculée</i> <i>cmole/kilo</i>
<i>Sol non cultivé</i>						
3-35	-0.425	0.175	0.26	(Si _{3.575} Al _{0.425})(Al _{1.395} Fe ³⁺ _{0.57} Mg _{0.13} Mn _{0.01})Ca _{0.12} Na _{0.02}	372.05	67.2
35-45	-0.384	0.108	0.28	(Si _{3.616} Al _{0.384})(Al _{1.276} Fe ³⁺ _{0.66} Mg _{0.14} Mn _{0.01})Ca _{0.14} Na _{0.02}	374.16	73.8
45-55	-0.387	0.109	0.28	(Si _{3.613} Al _{0.387})(Al _{1.383} Fe ³⁺ _{0.56} Mg _{0.13} Mn _{0.01})Ca _{0.13} Na _{0.02}	371.21	74.9
<i>Sol cultivé</i>						
5-25	-0.378	0.116	0.26	(Si _{3.622} Al _{0.378})(Al _{1.342} Fe ³⁺ _{0.59} Mg _{0.15} Mn _{0.01})Ca _{0.13} Na _{0.02}	372.28	70.4
25-45	-0.408	0.156	0.25	(Si _{3.592} Al _{0.408})(Al _{1.372} Fe ³⁺ _{0.58} Mg _{0.14} Mn _{0.01})Ca _{0.13} Na _{0.02}	372.25	67.7
45-55	-0.367	0.109	0.24	(Si _{3.663} Al _{0.337})(Al _{1.349} Fe ³⁺ _{0.59} Mg _{0.14} Mn _{0.01})Ca _{0.12} Na _{0.01}	372.27	63.9

Tableau 5.10 – Comparaison entre la valeur de CEC mesurée par kilo de smectite et la valeur de CEC théorique obtenue à partir de la formule structurale calculée de la smectite.

<i>Profondeur</i>	<i>CEC / Smectite</i>		<i>(Calculée-Mesurée)/ Mesurée [%]</i>
	<i>Calculée [cmole/kg smectite]</i>	<i>Mesurée*</i>	
<i>Sol non cultivé</i>			
3-35	67.19	61.0	10.1
35-45	73.77	60.9	21.1
45-55	74.89	61.1	22.6
<i>Sol cultivé</i>			
5-25	70.4	65.0	8.3
25-45	67.7	65.2	3.8
45-55	63.9	62.6	2.1

* méthode COHEX

nontronite ($\text{Fe}^{3+} > 1$ par demi maille) (CAILLÈRE *et al.*, 1982 b, MILLOT, 1964, STUCKI, 1988). Il s'agit donc d'une beidellite ferrique.

5.3.2.7 Analyse thermique

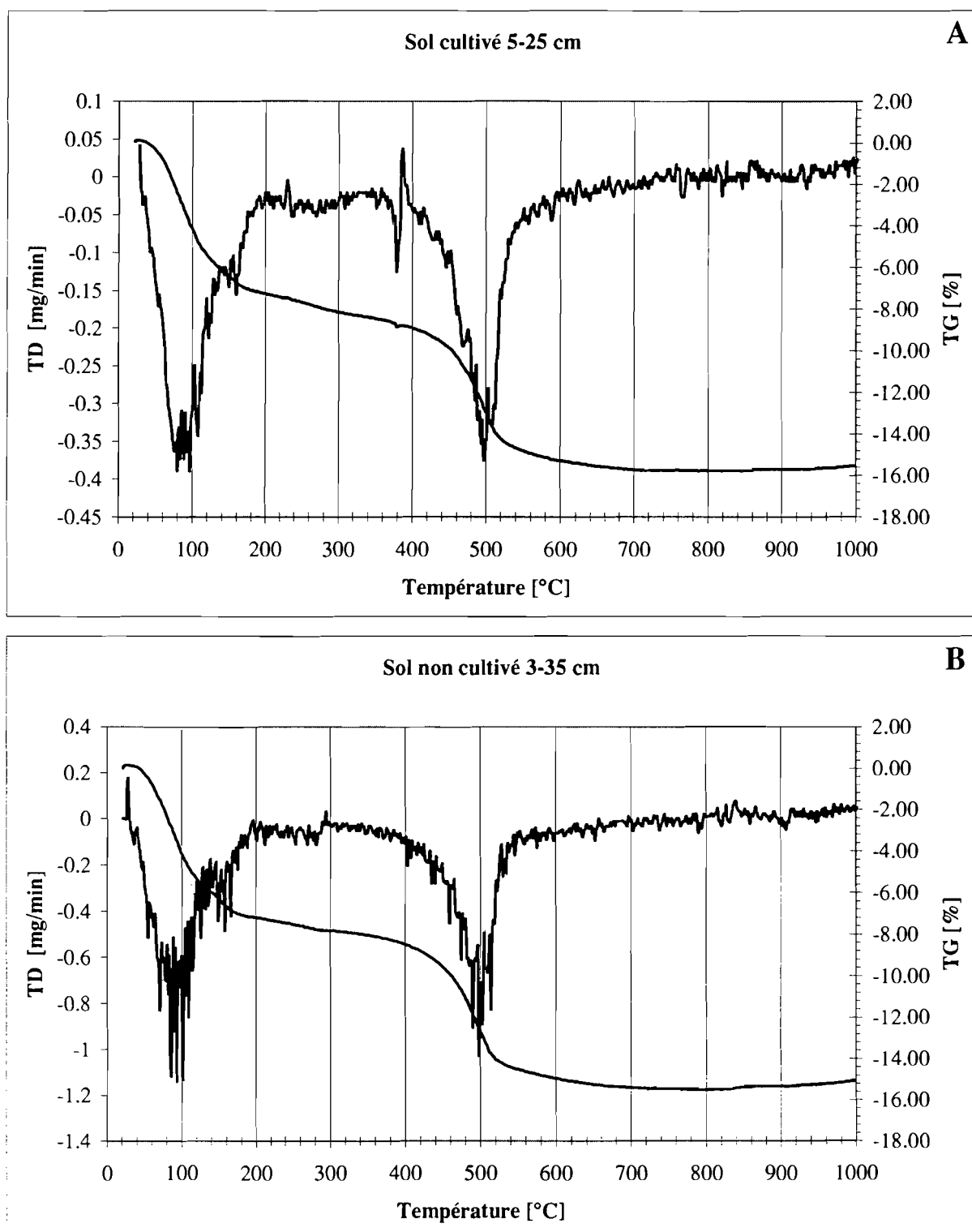


Figure 5.5 – Représentation de l'analyse thermogravimétrique et thermogravimétrique de la fraction argileuse extraite de l'horizon 5-25 du sol cultivé (A) et de l'horizon 3-35 du sol non cultivé (B).

L'utilisation de la diffraction des rayons X et d'un modèle mathématique de déconvolution nous a permis de calculer une répartition des différents types d'argile dans le sol. L'analyse thermique nous permet également de calculer cette répartition, par un autre type de mesure et de raisonnement.

Les courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) sont reportées sur les figures 5.5.

Les courbes ATD montrent deux pics endothermiques : l'un aux basses températures correspondant à la perte de l'eau d'hydratation des minéraux argileux et l'autre proche de 500° C correspondant à la perte des hydroxyles des minéraux 1:1.

On note que sur les courbes d'ATD, aux températures proches de 180° C, un épaulement apparaît sur le pic correspondant aux basses températures. DELVAUX (1988) explique que ceci montre que certaines molécules d'eau sont liées à des sites chargés. Ceci est concordant avec le fait que l'argile étudiée comporte deux phases : une phase de smectite et une phase de kaolinite.

La perte de poids mesurée aux températures proches de 500° C correspond directement à la quantité de kaolinite présente dans la phase argileuse. Lorsque une kaolinite est chauffée jusqu'à déshydratation complète, elle perd 13.8 % de sa masse (ROBERT, 1977). On a en effet la réaction suivante :

$\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$ devient après chauffage $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Elle perd 36 g pour une masse de 258 g, soit 13.8 % de sa masse.

A la même température, les minéraux 2:1 de type nontronite perdent environ 4.2 % de la masse, selon le même principe énoncé ci-dessus (ROBERT, 1977). Il nous est possible d'affiner ce chiffre en tenant compte des masses des formules structurales que nous avons estimées. Etant donné que la composition du réseau que nous avons calculée comporte moins de fer qu'une nontronite, sa masse est inférieure (TESSIER, 1984) et donc la perte de poids rapportée à la masse plus importante. Chaque maille de minéral 2 : 1 qui chauffe perd une mole d' H_2O .

La perte d'un H_2O ramenée à la masse des formules structurales calculée représente une perte de poids de 4.8 % pour tous les échantillons analysés. On calcule ainsi que la perte totale de poids entre 300° et 500° C ($\text{PP}_{300-500}$) est causée par une quantité X de minéral 2:1 et une quantité Y de minéral 1:1. Ceci s'écrit :

$$\text{PP}_{300-500} (\%) = X*4.8 + Y*14 \quad (1)$$

On sait que

$$X + Y = 100 \quad (2)$$

Puisque le mélange d'argile contient deux phases. De (1) et (2) on déduit la proportion X de minéral 2:1 et la proportion Y de minéral 1:1. Les pourcentages de smectite et de kaolinite calculés par analyse thermique sont reportés dans le tableau 5.9.

Les valeurs sont très proches de celles trouvées par la modélisation des spectres de rayons X. Les différences sont reportées dans le tableau 5.11. Les différences trouvées ne dépassent jamais 6 %.

Tableau 5.11 – Pourcentages de smectite et de kaolinite calculés à partir de l'analyse thermogravimétrique pour le sol cultivé et le sol non cultivé. Différences entre pourcentages calculés à partir de la modélisation des spectres de rayons X (MRX) et à partir de l'analyse thermique (AT)

<i>Profondeur</i>	<i>Analyse thermique (AT)</i>			<i>Modélisation des spectres RX (MRX)</i>		<i>AT - MRX</i>	
	<i>Perte de poids [%]</i>	<i>Quantité 2:1 [%]</i>	<i>Quantité 1:1 [%]</i>	<i>Quantité 2:1 [%]</i>	<i>Quantité 1:1 [%]</i>	<i>Δ 2:1 [%]</i>	<i>Δ 1:1 [%]</i>
<i>Sol non cultivé</i>							
3-35	7.3	73	27	74	24	-1	3
35-45	7.6	70	30	71	29	-1	1
45-55	7.7	68	32	73	26	-5	6
<i>Sol cultivé</i>							
5-25	7.1	75	25	70	30	5	-5
25-45	7.1	75	25	74	26	1	-1
45-55	7.6	70	30	74	26	-4	4

5.3.2.8 Discussion des caractéristiques minéralogiques

a) Fer sous forme d'oxyde dans la fraction $< 2 \mu\text{m}$

Ces oxydes, contenus dans la fraction argileuse, sont susceptibles de modifier la valeur de la CEC de l'argile. En effet, on peut trouver des oxydes positivement chargés en revêtement des feuillets argileux (ROTH *et al.*, 1969). Ces oxydes ne sont pas échangés lors de la mesure de la CEC et les charges qu'ils compensent ne peuvent être comptabilisées dans la CEC. Ceci entraîne une sous-estimation de la CEC. Dans notre étude, on aboutit en effet systématiquement à une CEC calculée à partir de la formule structurale supérieure à la CEC mesurée (tableau 5.10). On peut vérifier analytiquement la présence d'oxydes positivement chargés en revêtement en effectuant une mesure de CEC après avoir effectué un traitement pour déferrier la fraction argileuse (ROBERT ET TESSIER, 1974).

b) Rôle potentiel du fer structural et du fer oxyde dans la fraction $< 2 \mu\text{m}$

L'argile contient du fer dans son réseau cristallin qui apparaît dans le calcul de la formule structurale sous forme oxydée. La charge O du feuillet peut varier en fonction de la valence du fer. On peut calculer en effet, que pour chaque mole de fer réduite, la charge du feuillet augmente d'un méq.

Il paraît opportun de se poser la question des variations potentielles des formes du fer structural car le sol étudié est soumis à des cycles d'irrigation et d'engorgement temporaire susceptibles de modifier fortement son potentiel d'oxydoréduction.

Pour exemple, on calcule l'effet de la réduction de 50 % de fer ferrique octaédrique de l'argile en fer ferreux sur le calcul de la formule structurale, de la charge T, de la charge O, de la charge totale et de la CEC pour l'échantillon 3-35 du sol non cultivé. Ce calcul est reporté dans le tableau 5.12.

On observe que le déficit de charge totale augmente et que la CEC fait plus que doubler sous l'effet de la réduction de 50 % du fer structural. De plus, la charge de l'argile n'est alors plus hyperoctaédrique.

Ceci implique des modifications importantes dans le comportement physique (propriétés de gonflement, distances interfoliaires) et chimique (CEC, sélectivité d'échange). Ces considérations ainsi que des observations d'évolution de la solution du sol reportées au chapitre 4 ont motivé les recherches présentées au chapitre 8.

c) Formule structurale de la smectite

Les formules moyennes calculées sont particularisées par un fort déficit de charge tétraédrique (charge T) et une charge positive octaédrique (charge O). En effet, par sa charge T et par le fait qu'elle possède une charge hyperoctaédrique, cette argile s'apparente aux minéraux de type vermiculite, provenant de l'altération des micas. Cependant, les distances interfoliaires observées aux RX sont celles d'un minéral de la famille des smectites.

La forte charge tétraédrique implique une sélectivité importante pour les cations bivalents et pour les cations de petite sphère d'hydratation (MCBRIDE, 1994). Ceci confirme la possibilité d'une non rétrogradation de l'ammonium en présence de sodium lors de la mesure de la CEC.

Il paraît important de tenter d'expliquer la contradiction entre le caractère hyperoctaédrique de la charge dans la formule structurale que nous avons calculée, la ressemblance de cette formule à celles des minéraux de la famille des vermiculites et les observations réalisées aux rayons X. On vient d'évoquer la possibilité de revêtement des feuillets argileux par des oxydes chargés positivement, ceci entraînant une sous-estimation de la CEC. D'autre part, dans la formule structurale que nous avons calculée, tout le fer structural est arbitrairement considéré comme trivalent alors qu'il se pourrait qu'une part de ce fer soit inclus dans la formule structurale sous

Tableau 5.12 – Comparaison des charges et des CEC calculées d'une argile contenant du fer ferrique et de cette même argile dont 50 % du fer structural est réduit.

<i>Profondeur</i>	<i>Charge T</i>	<i>Charge O</i>	<i>Charge totale</i>	<i>Formule structurale</i>	<i>Masse</i>	<i>CEC calculée</i>
	<i>[méq/ mole de maille]</i>				<i>gr</i>	<i>cmole/kilo</i>
<i>Sol non cultivé</i>						
3-35 100% Fe ³⁺	-0,425	0,175	-0,25	(Si _{3.575} Al _{0.425}) (Al _{1.395} Fe ³⁺ _{0.57} Mg _{0.13} Mn _{0.01})Ca _{0.12} Na _{0.02}	372.05	67.2
3-35 50 % Fe ³⁺ 50 % Fe ²⁺	-0,425	-0,11	-0,535	(Si _{3.575} Al _{0.425}) (Al _{1.395} Fe ³⁺ _{0.285} Fe ²⁺ _{0.285} Mg _{0.13} Mn _{0.01})Ca _{0.12} Na _{0.02}	372.05	143.8

forme divalente (comme dans la plupart des minéraux 2 :1 ferreux) (TESSIER, 1984). Ceci impliquerait une augmentation de la charge octaédrique du feuillet, et de sa charge totale également. Dans le calcul que nous avons réalisé, la CEC mesurée ramenée à 100 g de smectite est comparée à la CEC calculée théoriquement, pour valider la formule. Nos calculs ont montré que le réseau ne pouvait pas contenir de fer ferreux sans dépasser la valeur de CEC mesurée. Mais si la CEC mesurée est sous-estimée à cause des revêtements d'oxydes, si elle est réellement plus élevée, alors on peut construire une formule structurale contenant du fer ferreux, avec une charge octaédrique négative ou du moins nulle, plus ressemblante à la charge d'une smectite.

d) Différences observées entre CEC calculées à partir de la formule structurale et CEC mesurées
On remarque que les différences entre la CEC calculée et la CEC mesurées sont systématiquement plus importantes pour le sol non cultivé que pour le sol cultivé. On remarque également que les CEC calculées sont toujours supérieures aux CEC mesurées.

On a vu de plus que les teneurs en fer sont plus importantes dans le sol non cultivé que dans le sol cultivé. Ceci va dans le sens de l'hypothèse de revêtements d'oxydes conduisant à une sous-estimation de la CEC, hypothèse qui sera réexaminée au chapitre 8.

Une autre interprétation de ces différences s'appuyant sur l'observation des RX peut être avancée. On pourrait supposer que systématiquement, le signal de diffraction RX des échantillons provenant du sol cultivé est plus précis et moins atténué que celui provenant du sol non cultivé. Ceci serait causé par un meilleur arrangement des feuillets ou par des particules cristallisées de plus petite taille. La précision du signal permettrait un calcul de formule structurale plus proche de la réalité et donc une bonne estimation calculée de la CEC. Cependant, nous ne connaissons pas de moyen de juger de la précision des spectres de diffraction des Rx.

5.4 Conclusion

Nous avons montré comment à l'aide des techniques d'analyse chimique et d'observation des argiles il est possible de caractériser un sol et sa fraction argileuse. Les différentes approches que nous avons utilisées nous ont permis d'identifier une phase argileuse gonflante importante proche de la famille des beidellites. Nous avons pu également préciser les formes du fer présentes dans le sol : la moitié est sous forme d'oxyde, l'autre moitié incluse dans le réseau argileux.

Nous avons montré que le sol cultivé et le sol non cultivé sont très homogènes et sont identiques du point de vue de leur composition chimique, à l'exception de leurs teneurs en fer dans le premier horizon. Les teneurs en fer structural et oxyde du sol non cultivé 3-35 cm sont supérieures à celles du sol cultivé 5-25 cm. Du point de vue de leur composition minéralogique, quelle que soit la profondeur, le sol cultivé et le sol non cultivé sont identiques.

Ces résultats soulèvent plusieurs questions quant au comportement et au devenir de ce sol cultivé et irrigué :

a) Comportement du sol en fonction des cycles d'humectation et de dessiccation

Le sol est composé d'une grande quantité de minéraux gonflants ce qui lui confère un caractère vertique. Sa structure et sa porosité se modifient en fonction de son état d'humectation (WILDING AND PUENTES, 1988). Ceci conditionne la rapidité et l'importance des transferts hydriques. Ceci n'est pas sans influence sur la qualité de l'eau d'irrigation, sur la qualité de la solution du sol, et sur l'engorgement du sol par la nappe phréatique. La question de la déformation du sol est donc d'une grande importance dans ce milieu à fort risque de dégradation saline.

b) Variation possible de la CEC et interaction avec la solution du sol

Ce sol est irrigué et soumis à des cycles d'engorgement temporaire (Boivin *et al.*, 1998). Dans ces conditions, on peut s'attendre à observer une diminution du potentiel d'oxydoréduction. Ceci pourrait entraîner des modifications de la CEC soit par la réduction du fer structural induisant une augmentation de la charge du feuillet, soit par la dissolution des oxydes en revêtements, induisant une libération de sites d'échange. L'augmentation de la CEC modifierait la grandeur des flux de cations entre la solution du sol et l'argile. L'augmentation de la charge, en induisant des modifications de la sélectivité de l'argile (McBRIDE, 1994) changerait la nature des cations échangés entre la solution du sol et l'argile. On peut se demander jusqu'à quel point la modification de la phase argileuse sous l'effet de l'oxydoréduction pourrait influencer voire contrôler l'évolution saline du sol.

c) Effet de la culture sur le sol

On peut interpréter les différences de teneurs en fer entre les deux sols comme un effet de la culture, d'autant plus que cette différence est fortement marquée entre l'horizon supérieur du sol cultivé, le plus réactif vis à vis des pratiques culturale, et l'horizon supérieur du sol non cultivé. Il se pourrait aussi qu'une différence apparaisse entre horizons cultivés et horizons non cultivés dans l'observation aux rayons X. Elle serait causée par un arrangement des feuillets plus ordonné pour le sol cultivé ou par des particules de plus grande taille. On peut se poser la question du rôle joué par le fer dans l'organisation des feuillets et dans la taille des particules et on se demande en effet si les différences observées au RX sont causées directement par la culture ou si elles sont une conséquence de l'appauvrissement en fer de l'horizon cultivé. Ces hypothèses pourraient être infirmées ou affirmées à l'aide d'observations en microscopie électronique.

Chapitre 6

Water movement and soil swelling in a dry, cracked vertisol

Geoderma 78 (1997) 113-123

F. Favre^{1,2}, P. Boivin¹ and M.C.S. Wopereis³

¹*Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération (ORSTOM), BP 1386, Dakar, Senegal*

²*Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, IATE Pédologie, 1015 Lausanne, Switzerland*

³*West Africa Rice Development Association (WARDA), BP 96, St. Louis, Senegal*

Summary

Vertisols are widely used for irrigated rice in the Senegal River Basin, where farmers are increasingly reporting problems with soil salinisation. Water movement at the onset of the growing season, when soils are dry and cracked, may have a large impact on soil salinity and water economy. Water movement and soil swelling processes were studied in a dry, cracked vertisol in the Senegal River Valley. Surface irrigation and simulated rainfall (intensity 88 mm hr⁻¹) on cracked 2.25 m² plots (crack width 0.01 - 0.02 m; crack depth 0.3 m) resulted in crack closure within 4.5 hours, starting at the soil surface. Soil swelling was separated into two components: (i) swelling of the 0.01 - 0.02 m border zone of a soil island (soil mass distinctively separated by cracks) and (ii) swelling of the rest of the soil island as a whole. Soil swelling was heterogeneous, with a very rapid expansion of the border zone. At the moment of crack closure, the relative contributions of these two components to crack closure were respectively 80-90% and 10-20%; 24 hours later these percentages changed slightly only. Maximum bulk linear shrinkage determined at the field level was only 7%. Results indicate the importance of rapid, local, heterogeneous swelling processes to water flow into cracked vertisol, resulting in limited bypass flow. Use of bulk shrinkage curves and assumptions on isotropy of shrinkage and swelling processes when modeling water and solute flow in cracked vertisols should therefore be done with great care.

Key Words : Vertisols, Cracks, Swelling, Bypass flow, Infiltration

6.1 Introduction

The low percolation rate of vertisols under water-saturated conditions makes this type of soil very suitable for irrigated rice cultivation. At the onset of a rice growing season large cracks are often visible in the field, as vertisols shrink to form deep vertical cracks in the dry state. Upon rewetting, soil swelling occurs due to the presence of expanding clay minerals (WILDING AND PUENTES, 1988). Flood irrigation of cracked soil induces rapid water flow into large cracks (MITCHELL AND VAN GENUCHTEN, 1993). Water may move downward without being absorbed into the soil matrix, similar to macropore bypass flow processes (BOUMA AND DEKKER, 1978; BOUMA AND DE LAAT, 1981; BEVEN AND GERMANN, 1982). Infiltration occurs in the subsoil matrix via the bottom of the cracks and along the crack faces, a process that has been named 'internal catchment' (VAN STIPHOUT *et al.*, 1987). Most work on preferential flow to date has focused on soils with a relatively stable macroporosity within the range of the moisture contents studied (e.g. BOUMA *et al.*, 1981; KNEALE AND WHITE, 1984; VAN STIPHOUT *et al.*, 1987). Studies on bypass flow are often conducted on detached soil cores (e.g. BOUMA *et al.*, 1981; KNEALE AND WHITE, 1984; BOOLTINK AND BOUMA, 1991; WOPEREIS *et al.*, 1994). A major disadvantage of this technique is the disturbance of vertical and lateral continuity of macropores in the field. Recently TUONG *et al.* (1996) proposed a field method to quantify flow processes during land soaking of dry cracked soils. BOUMA AND WÖSTEN (1984) characterized ponded infiltration in large detached blocks of dry, cracked clay soil, but limited measurements to the first 10 minutes of infiltration to exclude effects of soil swelling. In practice, changes in macroporosity cannot be ignored, however, if a dry, cracked vertisol is irrigated (WILDING AND PUENTES, 1988).

Vertisols are among the major soil types present in the Senegal River Valley and Delta (FAO, 1973) and are widely used for irrigation (approximately 70,000 ha of mainly rice based cropping on both the Mauritanian and Senegalese sides of the river). Farmers' fields are surrounded by bunds (walls of soil, about 0.25m high and wide) to allow for ponding of irrigation water. Land preparation usually involves one superficial pass with a disk plough. Water is brought into the field from the irrigation canal via an inlet installed in the bund. At the onset of the growing season in July, farmers' fields have dried out for about 7 months and show wide and deep cracks. It is important to quantify the importance of bypass flow processes as a result of the presence of such cracks on the field water balance. This is especially true for northern Senegal, where water is expensive and often the main economic constraint to irrigated rice production. Another constraint to irrigation in arid climates is the risk of land degradation due to salinisation processes (VALLÈS *et al.*, 1992). Alarming observations of alkalinization and salinisation have been made in the Niger River Valley (BERTRAND *et al.*, 1993). BOIVIN *et al.* (1995) have expressed concern about the extent of soil degradation due to salinisation, sodification and alkalinization in irrigated cropping systems in the Senegal River Valley. Salts brought into the field with the irrigation water tend to accumulate in the topsoil, due to the high evaporation rates associated with the Sahelian climate. Because of the very low percolation rate of vertisols, bypass flow in cracks at the onset of the growing season may play an important role in redistribution of salts in the soil profile. The occurrence of bypass flow under such dry soil conditions may, however, be limited in time as cracks may gradually close due to soil swelling.

To our knowledge, very little information is available on the dynamics of crack closure with time, and corresponding water distribution in the soil profile, upon re-wetting of a cracked vertisol. Quantification of the importance of vertisol cracking and swelling processes on water economy and soil salinity requires focused field experimental work, the results of which should eventually be taken into account in water and solute transfer simulation models. Development of alternative water management techniques for salinity control also require detailed studies on soil-water movement. The objectives of this study were to relate crack closure to water dynamics and soil

swelling over time upon re-wetting of a dry cracked vertisol and to investigate implications for modeling of water and solute flow.

6.2 Materials and methods

6.2.1 Site description

The experiments were conducted in December 1994 and sited on a non-cropped vertisol near the rice irrigation scheme of Nianga (16°33'N, 14°57'W), Northern Senegal. The climate at the study site is characterized by a wet season (approximately 200 mm rainfall) from July to September; a cold dry season from October to February and a hot dry season from March to June. Rainfall comes in heavy showers with a maximum intensity of 100-150 mm hr⁻¹ (Sadio, 1993). The soil at the study site was a vertic Xerofluvent (Soil Survey Staff, 1975) and a typical 'topovertilsol' according to the French soil classification system (A.F.E.S., 1988). Topography was slightly undulating, i.e. about 0.2-0.5m over a distance of 20-100m. The soil surface at the elevated parts was covered with a runoff crust, lower parts were deeply cracked. During the wet season, the lower parts are sometimes flooded due to direct rainfall and virtually complete runoff from the elevated parts (Favre, 1995). Experiments were sited on a small area of cracked soil (36m x 21m). Cracks reached a depth of about 0.3 m and a width of 0.01 - 0.02 m. Average diameter of soil masses separated by cracks (*soil islands*) was about 0.6 m.

6.2.2 Soil linear shrinkage mapping

Bulk linear soil shrinkage at different depths at the study site was determined using the methodology of Abedine and Robinson (1971). They measured width and depth of cracks intersecting a transect of 20 m. Crack width at different depths was estimated assuming sections of cracks to be isosceles triangles. A cumulative diagram of the cracks intersecting the transect allowed them to compute bulk linear shrinkage of the soil at different depths. We modified the Abedine and Robinson method in order to compute bulk linear shrinkage of the soil at different depths on a regular 3m x 3m grid. For each grid cell, we measured the cracks intersecting the cell borders. Crack cumulative volume and bulk linear shrinkage were then estimated and attributed to the centre of each grid cell. This method tends to smoothen the estimations somewhat, as measurements for a cell border separating two grid cells are attributed to the centre of both grid cells. Maps of bulk linear shrinkage at different depths were then computed using kriging (Journel, 1977).

6.2.3 Experimental design

Two small representative subplots of 2.25 m² of cracked soil (B1, B2) were selected. Subplots were hydrologically isolated from their surroundings with metal sheets. To install the sheets, a trench of 0.5 m depth was carefully dug around the plots. Care was taken to follow boundaries of soil islands to leave the soil structure intact as far as possible. A plaster of mud was applied to the trench wall to smooth out surface irregularities before installing the metal sheet and backfilling the trench.

Water was applied using simulated rainfall (plot B1) and surface irrigation (plot B2). Rainfall was simulated using a high precision setup (± 1 mm rainfall, ± 0.1 mm runoff) described by Asseline and Valentin (1978), with an intensity of 88 mm hr⁻¹. This intensity takes into account the characteristics of the rainfall distribution in the region and runoff from the elevated towards the cracked lower parts. As soon as water in the cracks reached the soil surface, irrigation was stopped. Small quantities of water were applied afterwards to ensure that cracks were filled, while avoiding the build-up of a water film on the soil surface. The experiment was continued for 24 hours.

Ultra-thin tensiometer cups (2 mm diameter) were installed in the topsoil to follow the wetting front. The topsoil at the start of the experiment was very dry, i.e. the soil-water potential was clearly below the pressure potential at which dissolved gases in the tensiometer cup will come out of solution, water in the cup will start boiling or air will be drawn into the cup (Cassel and Klute, 1986). Tensiometers were, therefore, placed only 30 minutes before the start of irrigation. Soil-water pressure potentials measured with each tensiometer at the start of irrigation had reached values between -15 and -60 kPa and were monitored at intervals of 0.5 kPa. A sudden rise in soil-water potential indicated the arrival of the wetting front.

Two sets of tensiometers were installed in each soil subplot. Three tensiometers were inserted in the centre of a soil island at 2.5, 4.5 and 5.5 cm depth. A second set of 5 tensiometers was installed laterally in the same soil island at 2, 4, 6, 8 and 10 cm distance from the crack face and at a depth of 15 cm below the soil surface.

Dynamics of crack closure in time was monitored using 12 simple 3:1 swelling gauges (Figure 6.1) in each subplot. The two pins of each 3:1 gauge were carefully installed at opposite sides from a soil crack, i.e. in two neighboring soil islands, down to a depth of 5 cm. By monitoring distance D (Figure 6.1), the swelling movement of the two soil islands at opposite sites of a crack are multiplied by a factor 3, allowing an accurate estimation of the variations in distance D. The pins of gauge were installed at about 0.015-0.020 m from the border of cracks. The swelling of the immediate border of the crack (i.e. D - C) was, therefore, not measured: variations in distance B show the global contribution of the islands (prisms) of soil to crack closure only. However, once cracks are closed, border swelling can be derived easily, as it is the difference between initial crack width and soil island swelling. Linear swelling of the soil island border zone (LSW in %) from crack closure onwards was estimated as: $LSW = 100 * (\text{increase in border zone width due to swelling}) / (\text{initial border zone width})$.

Suppose for example that initial crack width (C) is 0.015 m, initial width of the soil island border zone is 0.03 m (i.e. 0.015 m for each pin) and the gauge reading at crack closure (D) is 0.006 m. This implies that the contribution to crack closure of soil island swelling as a whole was $0.006/3 = 0.002$ m. As a result, soil island border zone swelling is $0.015 - 0.002 = 0.013$ m. Swelling of the two soil islands as a whole contributes, therefore, $(0.002/0.015) * 100\% = 13\%$, whereas swelling of the border zone contributes 87%. LSW can be calculated as $(0.013 / 0.03) * 100\% = 43\%$.

6.3 Results and discussion

6.3.1 Bulk linear shrinkage maps

For reasons of brevity, only map and semi-variogram of bulk linear shrinkage at 0.02m depth are shown here (Figures 6.2 and 6.3). The fitted semi-variogram was a spherical model with a range of 12m. The zero-nugget indicates that sampling method and density were appropriate. Linear shrinkage determined using the Abedine and Robinson method varied from 0 to 7%. Similar results were obtained in the laboratory using the method of Braudeau (1989) on undisturbed soil cores taken close to the B1 and B2 sites. The total volume of cracks ranged from 0 to $0.012 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}$. The B1 and B2 subplots were sited in areas with maximum linear shrinkage (Figure 6.3).

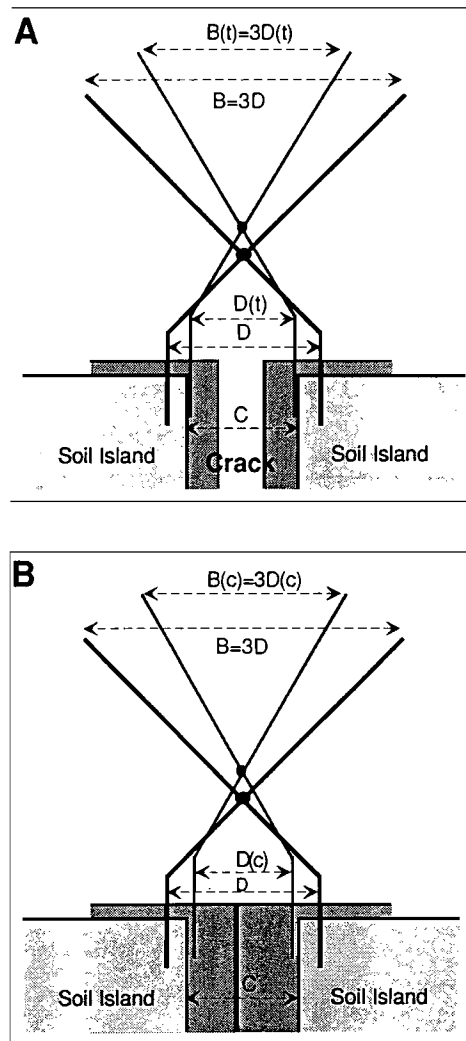


Figure 6.1 - Simple 3:1 gauge used to measure lateral movement of soil islands due to soil swelling upon irrigation (changes in distance E are monitored, magnifying changes in the distance D between the two pins of the gauge by a factor 3); C is initial crack width. Initial situation and gauge readings at time t , before crack closure (A) and initial situation and gauge readings at time c , after crack closure (B) are shown.

6.3.2 Crack closure and infiltration

Vertical and lateral tensiometer readings for the plot under rainfall (subplot B1) as a function of time after the start of application are shown in Figures 6.4a and 6.4b. The water front moved at about the same speed both vertically and laterally. After about 4 hours, the first 4 cms of both topsoil (vertical readings) and crack faces (lateral readings at 15 cm depth) was wetted. At the end of the experiment (after 24 hours), the wetting front had reached a depth of more than 10 cm. Similar results were obtained for the plot under surface irrigation (subplot B2).

Soil cracks in both subplots closed at the soil surface after approximately 4.5 hours, when most of the soil matrix was still unsaturated. Closer observations at the end of the experiment (after 24 hours), revealed that some cracks in both subplot B1 and B2 were not yet completely closed at

greater depth. This indicates that the rapid swelling of the unconfined soil island border zone led to closure of the crack from the soil surface downwards. These results deviate from the classic concept of crack closure as a result of bypass flow. It is generally assumed that swelling starts at the bottom of soil cracks (e.g. Bouma and Loveday, 1988).

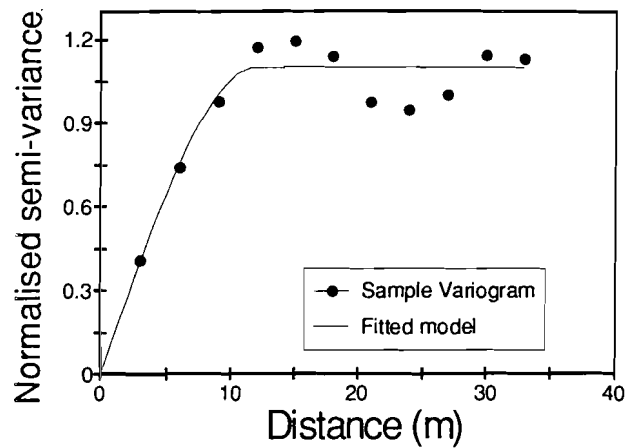


Figure 6.2 - Normalized semi-variogram (data points and fitted spherical model) of bulk linear shrinkage (%) at 0.02 m depth determined for the 36m x 21m study site.

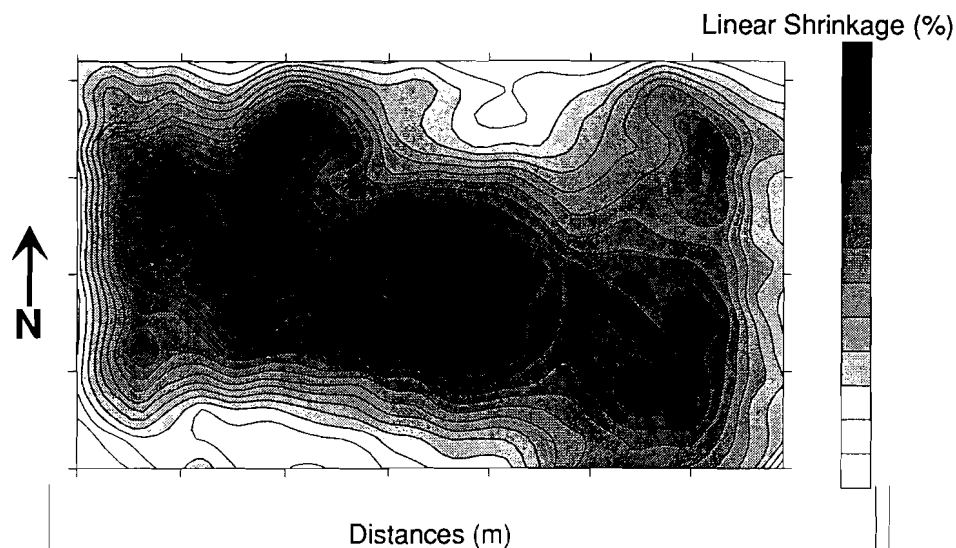


Figure 6.3 - Kriged map of bulk linear shrinkage (%) at 0.02 m depth and location of subplots B1 and B2 for the 36m x 21m study site.

In our experiments, bypass flow occurred only during the initial phase, while the cracks were being filled up with water. For the plots under surface irrigation this was a matter of minutes; for the plot under rainfall, water started ponding after 15 minutes, i.e. after application of about 0.050 m³ of water. Crack volume in the 2.25m² experimental plots was about 0.023 m³. Total

infiltration amounted, therefore, to 0.027 m³. Total surface area of soil islands (including crack faces) in the experimental plots was 5.5 m². Assuming an increase in volumetric soil-water content of 40% from dry to saturated soil conditions, this would correspond to a thin saturated soil island border zone of about 1.25 cm. This is in good agreement with our tensiometer readings (Figures 6.4a and 6.4b). Lateral bypass flow losses were blocked by the metal sheets installed around the plots. Under normal field conditions lateral losses would have stopped somewhere in between 15 minutes and 4.5 hours, depending on incoming rainfall and runoff from the surrounding more elevated parts at the study site.

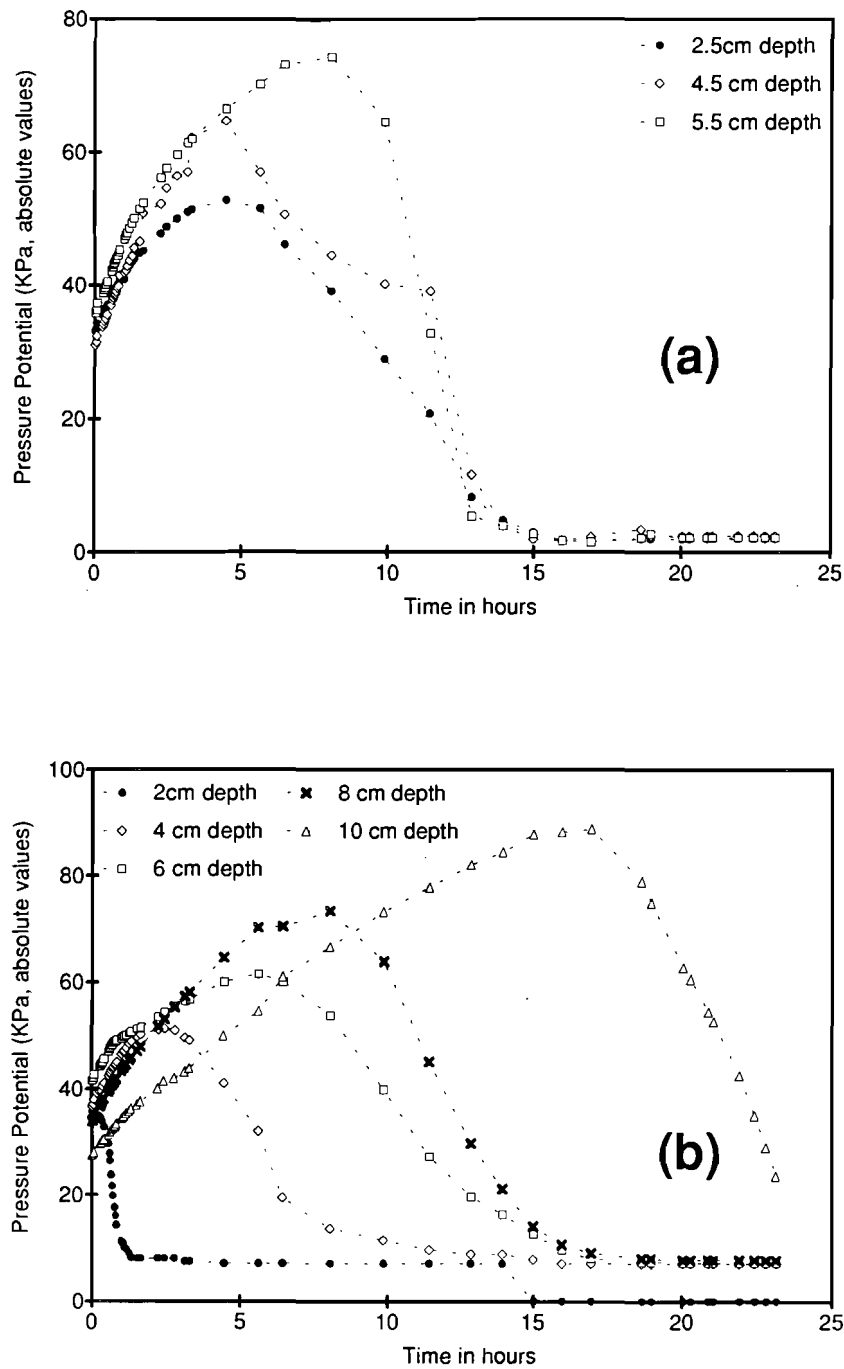


Figure 6.4 - Tensiometer readings as a function of time after the start of simulated rainfall on a cracked subplot of 2.25m² (subplot B1).

A: Tensiometers installed vertically in a soil island at 2.5, 4.5 and 5.5 cm depth.

B: Tensiometers installed laterally in a soil island at 0.15 m depth and at 2, 4, 6, 8 and 10 cm from the soil island border.

Soil swelling with time is shown in Figure 6.5 for subplot B1. Swelling of soil islands as a whole contributed only marginally to crack closure as is shown in Table 6.1 for subplot B1 and B2 (i.e. 19% and 9% at crack closure after 4.5 hours; 27% and 12% at the end of the experiment). Expansion of the soil island border zone was far more important (i.e. 81% and 91% at crack closure after 4.5 hours; 73% and 88% at the end of the experiment for B1 and B2, Table 6.1). The soil island border zone was, therefore, compressed only slightly by soil island swelling as a whole after crack closure (8% and 3% change in 17.5 hours for B1 and B2). These results indicate the importance of rapid expansion of the soil island border zone, relative to the swelling of the soil island as a whole, which is determined by extremely slow vertical and lateral infiltration.

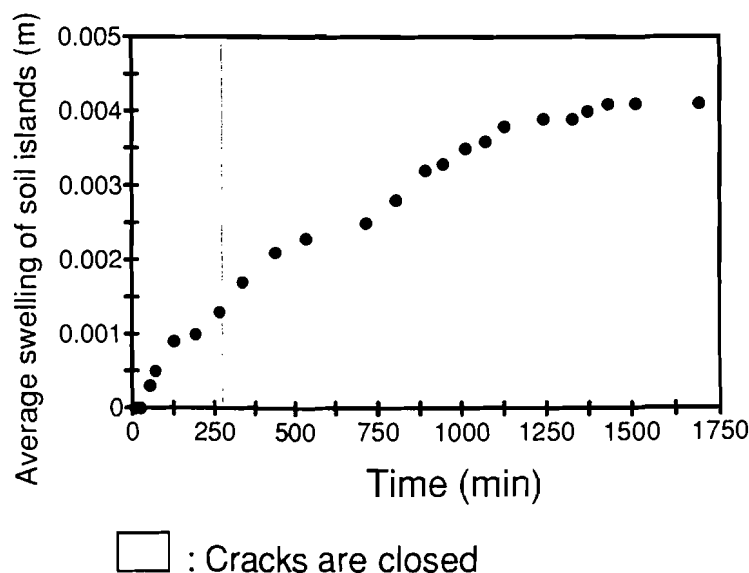


Figure 6.5 - Dynamics of swelling of soil islands in time for subplot B1 (average values obtained for 12 cracks). Average initial crack width was 0.0125m.

Average linear swelling of the border zone (LSW) calculated at crack closure was 24% for the plot under rainfall (B1) and 41% for the plot under flood irrigation (B2). These values are exceptionally high. Bulk measurement of linear shrinkage resulted in much lower values (Figure 6.3: 0-7%; corresponding linear swelling varied from 0 to 8%). We also observed extreme volume expansion in undisturbed soil cores taken in vertisols in the laboratory, if brought close to saturation. Maynard and Combeau (1960) mentioned similar phenomena in the field for the vertisols studied here. They attributed this extreme soil swelling near saturation to weak soil structural stability due to a high exchangeable Mg value (up to 50% of the cation exchange capacity). Extreme expansion results in clearly visible fragmentation of soil aggregates. Remnants of such fragmentation were generally observed on all crack faces at the study site. Similar experiments could be conducted on vertisols with a different composition of the cation exchange complex to verify if the phenomena reported can be considered valid across vertisols.

Rapid expansion of the soil island border zone upon wetting will induce strong spatial and temporal variability of soil island bulk density. Many authors (e.g. Woodruff, 1936; Jamison and Thompson, 1967; Hallaire, 1987; Bronswijk, 1991; Cabidoche et Ozier-Lafontaine, 1992; Coquet, 1995) measured in-situ soil shrinkage / swelling. Except for Cheng Yann and Pettry (1993), they use one-dimensional (vertical) measurements assuming isotropic shrinkage as reviewed by Coquet

(1995). Soil shrinkage curves are usually determined for a whole horizon or soil profile. Our results show that soil swelling is a very local process with rapid changes in time. This leads to difficulties with (i) the interpretation of bulk shrinkage curves and (ii) the appropriateness of assumptions on isotropy or anisotropy of shrinkage at the field or soil profile level.

Preferential flow in the vertisol studied here will occur during a very short time, due to rapid crack closure from the soil surface downwards and will have little impact on the seasonal field water balance. Further research is needed to investigate if such a short time is sufficient to leach salts from the soil surface and crack faces.

Table 6.1 - Contribution of soil island border expansion and soil island swelling (%) to crack closure in subplots B1 and B2. Data are shown for measurements conducted 4.5 and 24 hours after the start of irrigation (moment of crack closure and end of experiment respectively). Data are average values of measurements conducted on 12 soil cracks.

Time (hours)	Soil island border expansion (%)		Soil island swelling (%)	
	B1	B2	B1	B2
4,5	81	91	19	9
24	73	88	27	12

6.4 Conclusions

Surface irrigation and high intensity rainfall on dry, cracked soil induced rapid crack closure at the soil surface within 4.5 hours, mainly due to swelling of soil island borders. Cracks closed from the soil surface downwards. Swelling of the soil islands continued after crack closure, but its contribution to crack closure did not exceed 30% after 24 hours. Results indicate that local, very rapid swelling processes may be of great importance to water flow into cracked vertisols. Due to rapid crack closure, bypass flow processes were a matter of hours only. Bulk measurements of soil shrinkage and swelling behavior will give little insight in the dynamics of crack closure and water redistribution with time and may be of limited value for modeling of preferential solute and water flow. Further research is needed to verify if the phenomena reported here can be considered valid across vertisols.

Acknowledgements

We wish to thank Mr. A. Bernard for assistance with the installation and use of the rainfall simulator. This work was partly financed by the research program Bas-fond of CORAF (Conférence des Responsables de la Recherche Agronomique Africaine).

Synthèse de la deuxième partie

On retiendra de ces exposés sur le milieu, les fonctionnements hydriques du sol et la minéralogie du sol les points suivants :

1. La salinité est doublement présente dans le sol : en profondeur, sous forme de sels hérités d'un passé marin et en surface, sous forme de sels alcalins apportés par l'eau d'irrigation dont l'alcalinité résiduelle calcite est positive.
2. Le fonctionnement hydrique du sol non cultivé montre que l'infiltration est proche de zéro, et que l'eau s'accumule dans les cuvettes de décantation dont les sols ont un caractère vertique : au contact de l'eau, ils gonflent et empêchent dès lors les transferts hydriques.
3. Les parcelles cultivées en riziculture sont situées sur les cuvettes de décantation. Elles présentent le même fonctionnement hydrique.
4. Le sol qui compose ces cuvettes et un sol très argileux, dont l'étude minéralogique révèle la présence d'environ 70 % de beidellite ferrifère (argile de la famille des smectites) et de 30 % de kaolinite. La quantité de fer incluse dans le réseau cristallin est égale à celle présente dans le sol sous forme d'oxydes.
5. Toutes ces conditions font craindre une dégradation par alcalinisation des sols en cas d'irrigation : apport d'eau à alcalinité résiduelle calcite positive et absence de lessivage sur la parcelle au cours de la culture qui favoriseraient une concentration de l'eau d'irrigation sur place et précipitation de carbonates de calcium.
6. On cumule également les difficultés pour prévoir le fonctionnement salin de ce sol car il faut pouvoir intégrer dans la prévision l'effet de la salinité d'origine marine, l'effet de la salinité d'origine continentale et l'effet de la dynamique fissurale et de gonflement du vertisol. La question de la déformabilité du sol pose particulièrement problème dans l'écriture des modèles de transferts.
7. A cette problématique saline se greffe la question de l'évolution des formes du fer au cours de la culture et de leur impact sur les propriétés de surface des minéraux argileux.
8. On constate sur le suivi de la solution du sol au cours d'une culture que celle-ci acquiert un faciès carbonaté sodique ce qui semble confirmer les craintes de dégradation. Il convient de comprendre le déterminisme de cette évolution. De plus, elle semble réversible entre deux saisons de culture puisqu'à la saison de culture suivante, la solution du sol a retrouvé son faciès initial chloruré sodique et sulfaté calcique. On se demande alors si ce retour à la situation initiale est complet ou si à chaque cycle de culture, la solution du sol est engagée petit à petit sur une voie d'évolution saline et/ou pédogénétique.

A ce stade, il convient donc de :

- confirmer l'aspect cyclique de l'évolution du sol entre deux cultures et au cours d'une même saison de culture.

- comprendre les dynamiques déterminant cette évolution en identifiant les processus mis en jeu et susceptibles d'être réversibles lorsque la parcelle est mise à sec. On pense aux transferts verticaux entre l'eau d'irrigation et l'eau de la nappe phréatique (infiltrations et remontées capillaires), aux contrôles géochimiques des éléments de la solution du sol par précipitation et dissolution de minéraux secondaires, à l'évolution des constituants minéraux sous l'effet de l'engorgement temporaire du sol.
- d'étudier la réversibilité des processus identifiés pour pouvoir se prononcer sur la durabilité des sols irrigués de la moyenne vallée du fleuve Sénégal.



Partie III: Etude des processus



Introduction à la partie III

La troisième partie de ce travail est consacrée à l'observation de l'évolution de la solution du sol au cours de l'irrigation et à l'étude des processus susceptibles de la déterminer.

Dans le chapitre 7, le suivi de l'évolution de la solution du sol au cours de trois cultures consécutives est présenté. Le caractère cyclique de cette évolution est confirmé. On discute l'évolution de la solution et son caractère cyclique à partir de l'étude géochimique de la solution, à partir d'une expérimentation sur le rôle des transferts hydriques et à partir du calcul du bilan salin d'une campagne d'irrigation.

Dans le chapitre 8 sont rassemblés les résultats concernant l'évolution des minéraux argileux au cours de la culture. La capacité d'échange cationique est analysée au cours de la culture *in situ* et au cours de l'incubation au laboratoire à des potentiels d'oxydoréduction donnés.

Dans le chapitre 9 est reportée l'étude de l'évolution des cations échangeables en relation avec l'évolution des minéraux argileux et le lien entre cette évolution et la composition de la solution du sol.

Chapitre 7 : Fonctionnement géochimique d'un vertisol cultivé en riziculture irriguée

Geochemical evolution of a flooded rice cropped vertisol : soil solution monitoring and analysis of controlling processes.

En préparation pour EJSS

Favre F. (1,4), Hammecker C. (2), Maeght J.L. (2), Delarivière J. (2), Wopereis M. C. S. (3) and Boivin P. (4)

²*Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération (IRD), BP 1386, Dakar, Senegal*

¹*Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, IATE Pédologie, 1015 Lausanne, Switzerland*

³*West Africa Rice Development Association (WARDA), BP 96, St. Louis, Sénégal*

⁴*Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération (IRD), BP 5045, 34032 Montpellier Cedex 1, France*

7.1 Introduction

Increasing irrigated yields is a major challenge for food security, particularly in arid or semi-arid regions. But among a lot of limiting factors, soil degradation and mainly soil salinisation has put in failure a lot of irrigation projects. Induced by poor drainage and low water quality, salinisation is considered to affect more than 10 % of irrigated lands (SZABOLCS, 1994, CHEVERRY, 1996, BROWN *et al.*, 1996). Irrigated rice is considered as the most dangerous crop for soils, involving an important salinisation hazard (MADELEY, 1993). This is due to flooding which rises up water tables and saturates the soil profile during months.

Soil salinisation is induced by evaporation. Soil solution and salts rise up to topsoil, and salt concentration increases as water evaporates. This process is favoured by the rising up of the water table to topsoil. Salts can be initially present in the soil or the water table, and this salinity is called primary salinity (CHEVERRY, 1974). Salts more often come from irrigation water and the resulting salinity is called secondary salinity. That is why irrigation water quality should be taken into account in irrigation impact evaluation, prior to irrigation decision. RICHARDS classification of waters (1954) has been widely used. It separates waters into quality classes through their electrical conductivity and their Sodium Adsorption Ratio (SAR). SAR is not linearly related to water concentration ratio when evaporating a saline solution, and is also modified when salts precipitate. As the irrigation water evaporates in the field, its quality according to Richards classification may be sharply changed. In order to take this into account, parameters such as residual alkalinity (VAN BEEK AND VAN BREMEN, 1973), Residual Sodium Carbonates (RSC) (VAN BEEK AND VAN BREMEN, 1973) and adjusted calcite SAR have been formulated. A water with

positive residual alkalinity becomes alkaline and sodic upon evaporation (RIBOLZI *et al.*, 1993). Irrigating with such a water involve an alkalisation and sodication hazard. This occurred for example in Mali (BERTRAND *et al.*, 1993), where 30'000 ha of rice fields were turned into alkaline and sodic soils after 40 years of irrigation. SZABOLCS (1994) AND PECORARI (1998) reported similar situations in Argentina. Soil alkalisation has threshold effects, and is hardly reversible (PETROSIAN AND TCHICHIAN, 1969). It is thus particularly important to avoid it.

Nevertheless, considering solely water quality doesn't allow to foresee the field-evolution of an irrigated soil. Soil components – clay minerals, exchangeable cations and soluble salts – may have a buffer effect on soluble salts brought in by irrigation water, and the water and solute transfers due to infiltration, drainage or water losses modify the salt balance. It is thus necessary to combine all these factors, which is theoretically one of the possibilities offered by simulation models. Unfortunately, rice fields generally have clayey soils, where water transfers are particularly difficult to simulate.

Clayey soils and particularly vertisols are shrinking and often cracked at low water content (WILDING AND PUENTES, 1988). Cracks allow preferential or by-pass flows to occur (MITCHELL AND VAN GENUCHTEN, 1993, VAN STIPHOUT *et al.*, 1987, TUONG *et al.* 1996, FAVRE *et al.*, 1997). But FAVRE *et al.* (1997) also showed very rapid crack closure under irrigation or simulated rain. Shallow water table and surge flooding are cause to air entrapment (DIXON AND LINDEN, 1972, 1973, 1977) which may block infiltration (TOUMA, 1984). Temporary flooding lead to iron reduction, which can modify proton balance, soil CEC (e.g. STUCKI, 1988, FAVRE *et al.*, submitted paper). These processes are not well known ore even observed in field conditions. They are contradictory with preliminary assumptions of most solute and water transfers simulation models, and generally neglected or under estimated.

For such soils, we obviously need more field monitoring data of water and salt balance, and related processes. This monitoring should address simultaneously all parameters in concern, for evaluating soluble salts and clay minerals geochemical equilibrium, oxidoreduction reactions and transfers. Most of these phenomenon are related to rapid changes in temperature, microbial activity or plant growth. For both experimental and theoretical reasons, very few studies report such data sets. PONNAMPERUMA (1972) reported studies focused on Redox processes, with few informations on geochemical equilibria with minerals or transfers. Other studies discussed plant nutrition aspects (e.g. HUSIN *et al.*, 1987, NARTEH AND SAHRAWAT, 1999), or simply described soil solution evolution without interpretation at processes level (FEREYRA AND COELHO, 1984).

In this paper, simultaneous redox and soil solution monitoring of a rice cropped vertisol are presented. The chemical evolution is discussed on the basis of the observed water regime. Geochemical equilibria with soluble salts and iron oxyhydroxides are discussed. The relative contribution of the various processes controlling the ionic soil solution content is experimentally and theoretically discussed.

Tableau 7.1 – Composition chimique moyenne de l'eau d'irrigation

Eau d'irrigation	<i>pH</i>	<i>EC</i> <i>dS/m</i>	<i>Alc carb</i> <i>meq/l</i>	<i>Cl</i> <i>meq/l</i>	<i>SO₄⁻</i> <i>meq/l</i>	<i>NO₃⁻</i> <i>meq/l</i>	<i>HPO₄⁻</i> <i>meq/l</i>	<i>K⁺</i> <i>meq/l</i>	<i>Ca⁺⁺</i> <i>meq/l</i>	<i>Na⁺</i> <i>meq/l</i>	<i>Mg⁺⁺</i> <i>meq/l</i>	<i>Al</i> <i>mg/l</i>	<i>SiO₂</i> <i>mg/l</i>
<i>Valeur Moyenne †</i>	7.26	0.060	0.47	0.06	0.02	0.01	0.00	0.07	0.25	0.11	0.21	1.01	5.65
<i>Ecart type</i>	0.3	0.02	0.07	0.05	0.01	0.01	0.00	0.03	0.04	0.04	0.04	2	2.6

† : moyenne de 18 valeurs

7.2 Matériel et méthodes

Le site d'étude est situé dans la vallée du fleuve Sénégal, dans la région de Podor (16°40'N, 15°W) au nord du Sénégal, dans le périmètre irrigué IT1 du village de Donaye. Cultivé en riziculture inondée, ce site est représentatif de la majeure partie des périmètres irrigués de la région par son aménagement et par son sol. La parcelle étudiée couvre une surface de 0.8 ha. Les aménagements sont sommaires, le sol est plané mais non drainé. L'eau d'irrigation provient du fleuve Sénégal. L'irrigation se fait par pompage depuis le fleuve dans le canal principal et par gravité depuis le canal jusque dans les parcelles. L'eau d'irrigation a un faciès carbonaté calcique, avec une alcalinité résiduelle calcite positive (VAN BEEK AND VAN BREEMEN, 1973). La composition chimique moyenne de l'eau d'irrigation est reportée dans le tableau 7.1.

Le sol est cultivé deux fois par an depuis 1986. Chaque culture dure de 90 à 140 jours selon la saison et la variété de riz repiquée. La première saison de culture, appelée contre-saison chaude, a lieu de mars à juin. La seconde, appelée hivernage, a lieu de juillet à octobre. La culture se réalise par submersion de la parcelle avec une lame d'eau qui varie de 5 à 15 cm selon la croissance du riz. Pour une saison de culture, 13000 à 18000 m³ d'eau par hectare sont amenés sur la parcelle (BOIVIN *et al.*, 1995).

Le sol est un vertisol nommé localement Hollaldé. Ses caractéristiques analytiques et morphologiques moyennes sont celles d'un vertisol comme décrit par WILDING AND PUENTES (1988). Il contient 70 % de smectites et 30 % de kaolinites comme décrit par FAVRE *et al.* (1998).

7.2.1 Dispositif de prélèvement de la solution du sol

La solution du sol est étudiée durant 3 saisons de culture : l'hivernage 1996, l'hivernage 1997 et la contre-saison 1998. Elle est prélevée par la méthode des bougies poreuses "à pression variable". Les bougies poreuses sont placées à 20 cm de profondeur. Le nombre de prélèvements varie selon les saisons. En 1996, la solution du sol est prélevée une fois par semaine. En 1997 et 1998, la solution du sol a été prélevée chaque quatre jours. Pour les saisons 96 et 97, afin de mettre en évidence le rôle des transferts latéraux et verticaux sous l'action de l'irrigation et de l'évaporation, le dispositif de bougie poreuse a été complété par un deuxième dispositif. Une fosse de 60 cm de côté et de 25 cm de profondeur a été creusée, en enlevant le sol horizon par horizon. Le fond et les faces de la fosse ont été recouverts d'un film plastique de façon à la rendre étanche et à empêcher tout transfert d'eau. Le sol a été remis en place en respectant l'ordre des horizons. Le film plastique est installé au départ de la saison 96 et est laissé dans le sol jusqu'à la fin de la saison 97, sans être déplacé. Une bougie est placée à 20 cm dans la fosse. Les observations provenant de ce site imperméabilisé à 25 cm sont appelés NT (no transfers) dans la suite de ce travail. Les observations réalisées sur le sol normal sont appelées T (transfers).

Durant la contre saison 1998, le pH et le potentiel d'oxydoréduction sont suivis in situ comme décrit dans FAVRE *et al.* (soumis). Le suivi du potentiel d'oxydoréduction a été prolongé durant l'inter-saison puis la campagne de culture suivante (hivernage 1998). Les hauteurs de lame d'eau sont également mesurées dans la parcelle durant la contre saison 1998 à l'aide de deux échelles fixes.

7.2.2 Prélèvement de la solution

Les bougies poreuses ont été mises en dépression à -750 mb. Après 24 heures, la solution du sol a été prélevée. En 1997 et 1998, le pH de la solution a été mesuré au moment du prélèvement à l'aide d'une électrode à référence au calomel. Le prélèvement a été stocké au frigo à 4° C jusqu'au moment de l'analyse.

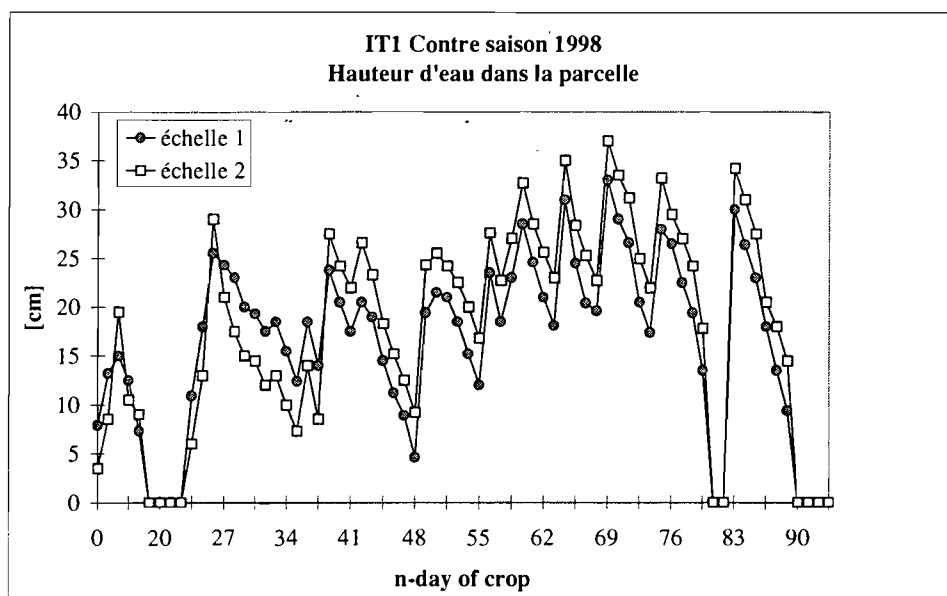


Figure 7.1 – Evolution de la hauteur d'eau (cm) sur la parcelle irriguée de Donaye IT1 au cours de la contre saison de culture 1998.

Figure 7.2 (A) – Evolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996

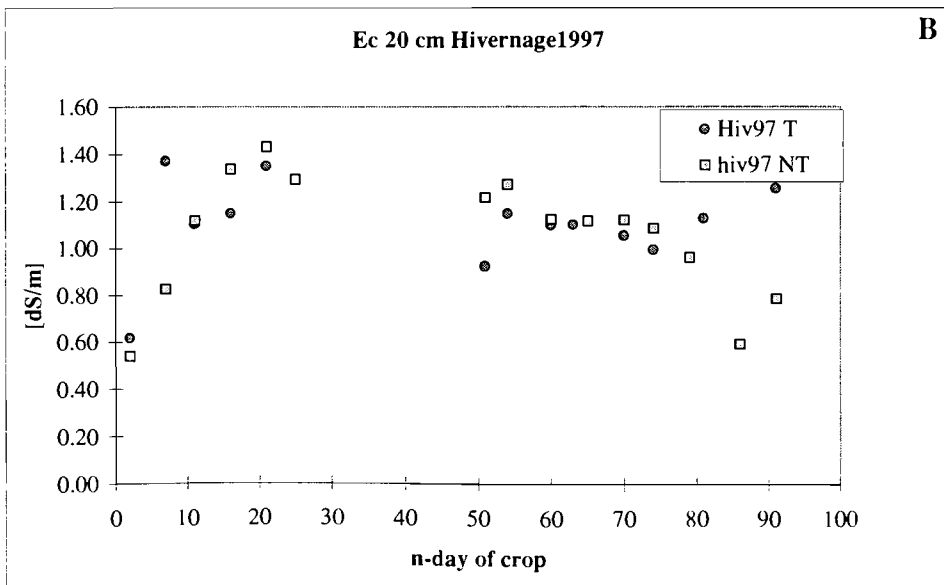
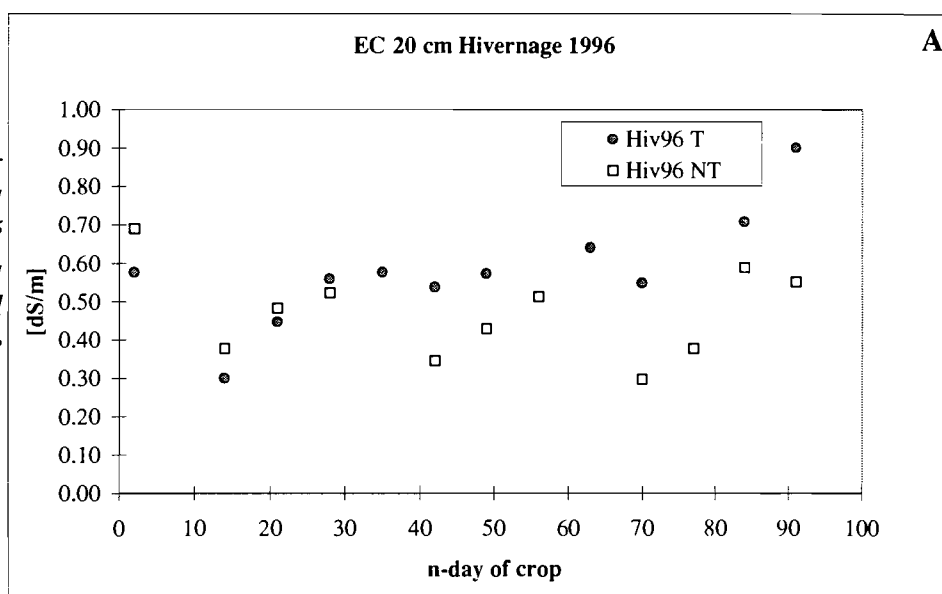


Figure 7.2 (B) – Evolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997

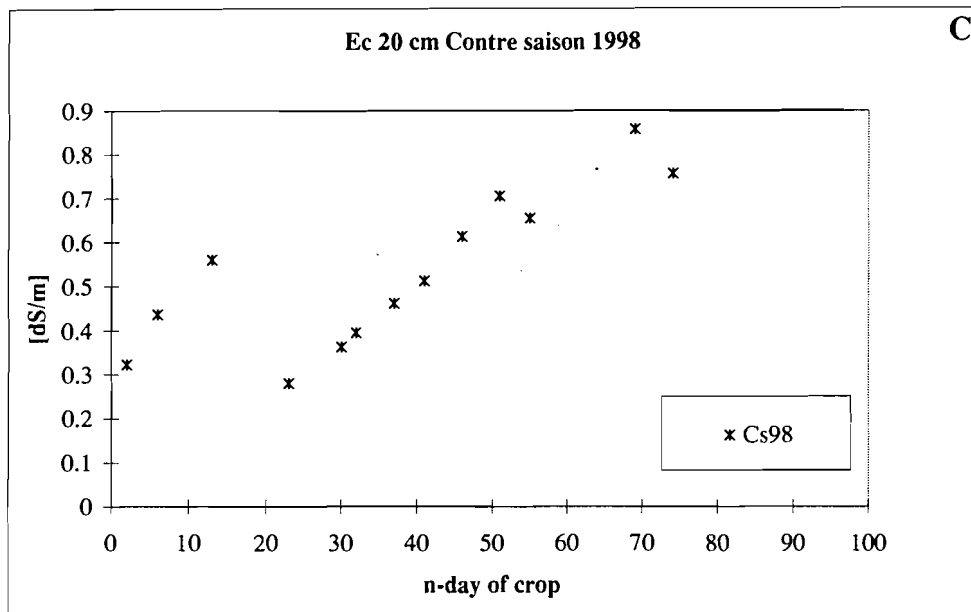


Figure 7.2 (C) – Evolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant la culture de contre saison 1998

7.2.3 Méthodes d'analyses

La solution du sol prélevée a été filtrée à 0,45 μm avant analyse. Les carbonates ont été titrés à l'aide d'un acide fort (HCl) et la conductivité électrique a été mesurée pour les saisons 1997 et 1998. En 1996, l'alcalinité a été calculée par différence entre la somme des équivalents de cations et la somme des équivalents d'anions. Les éléments Ca, Mg, Na, K, Si, Al, Fe, Cl, SO₄ ont été analysés chaque saison. Plusieurs méthodes de mesure ont été utilisées. La chromatographie ionique à plasma (ICP) est utilisée pour l'analyse des cations et la chromatographie ionique (IC) pour l'analyse des anions des saisons hivernage 1996 et contre saison 1998. L'électrophorèse capillaire pour les cations et anions de la saison hivernage 1997.

7.2.4 Calcul d'équilibre de la solution du sol avec différents sels et minéraux

L'équilibre de la solution du sol avec différents minéraux et différents sels est calculé avec le modèle KINDIS (MADÉ, 1991). La spéciation ionique est calculée par une procédure itérative et l'activité ionique est calculée selon la loi de Debye-Huckel étendue. Le produit ionique (Q) est ensuite calculé et comparé au produit de solubilité (K).

7.3 Résultats

7.3.1 Evolution de la solution du sol

Sur le graphique 7.1 est représentée l'évolution de la hauteur d'eau sur la parcelle pour 1998. On y distingue une succession de périodes d'assèchement immédiatement suivies de périodes d'irrigation en fonction de la gestion de l'eau pratiquée par l'agriculteur sur la parcelle. L'à sec complet apparaissant aux environs du 20^{ième} jour de culture correspond à une opération de fertilisation.

Sur le graphique 7.2 est représentée l'évolution de la conductivité électrique de la solution du sol prélevée sur les emplacements aux conditions de transfert naturelles (T) ainsi que sur les emplacements avec transferts bloqués (NT) durant les trois campagnes de culture. L'évolution est la même pour les trois saisons observées. La conductivité électrique augmente au cours de la saison de culture. Elle passe d'une valeur de 0,3 dS/m environ à une valeur de 0,9 dS/m environ.

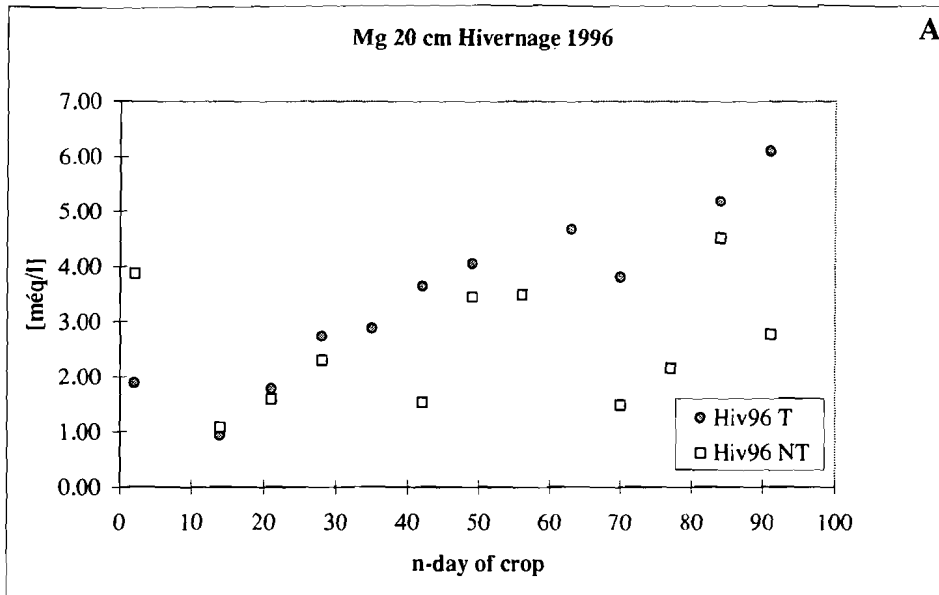


Figure 7.3 (A) – Evolution des concentrations en magnésium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996

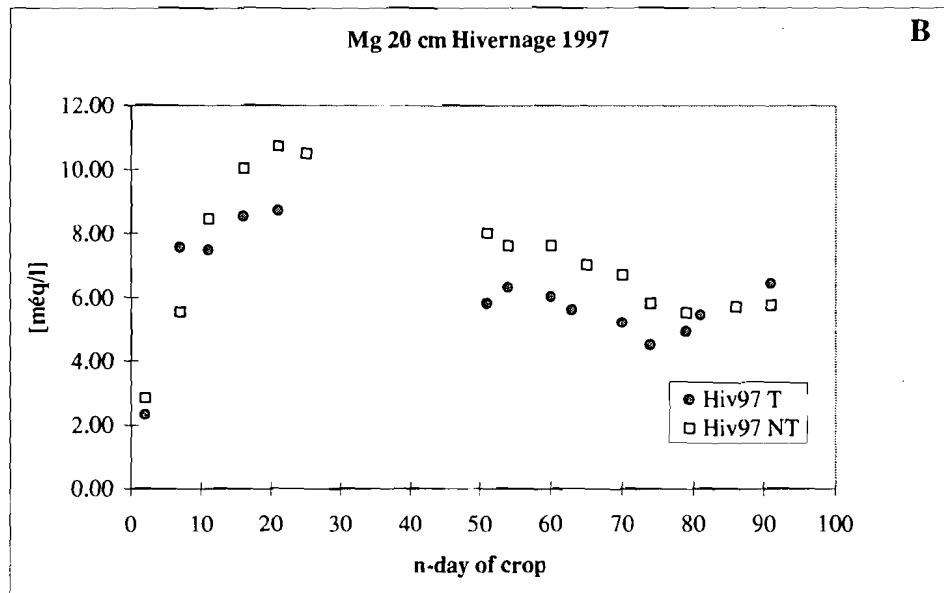


Figure 7.3 (B) – Evolution des concentrations en magnésium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997

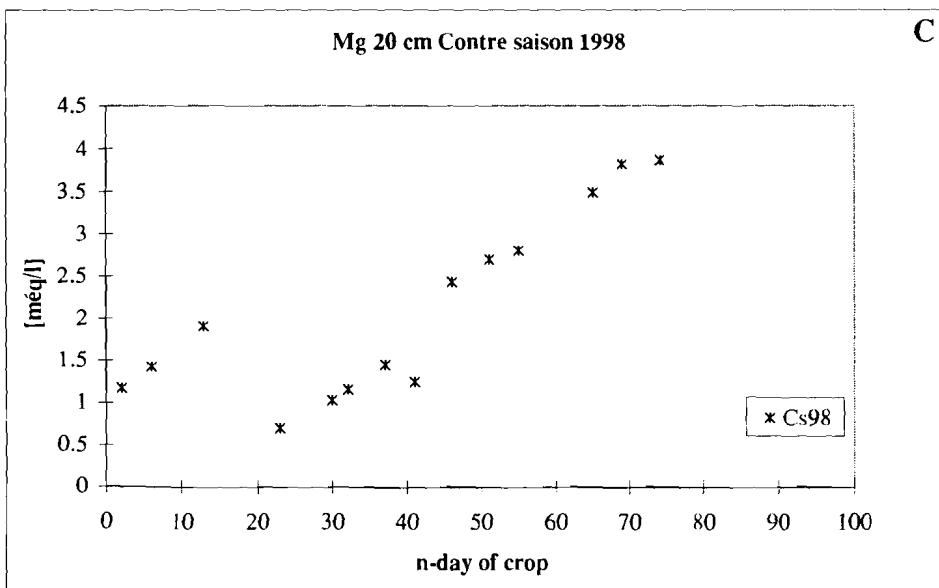


Figure 7.3 (C) – Evolution des concentrations en magnésium dans la solution du sol durant la culture de contre saison 1998

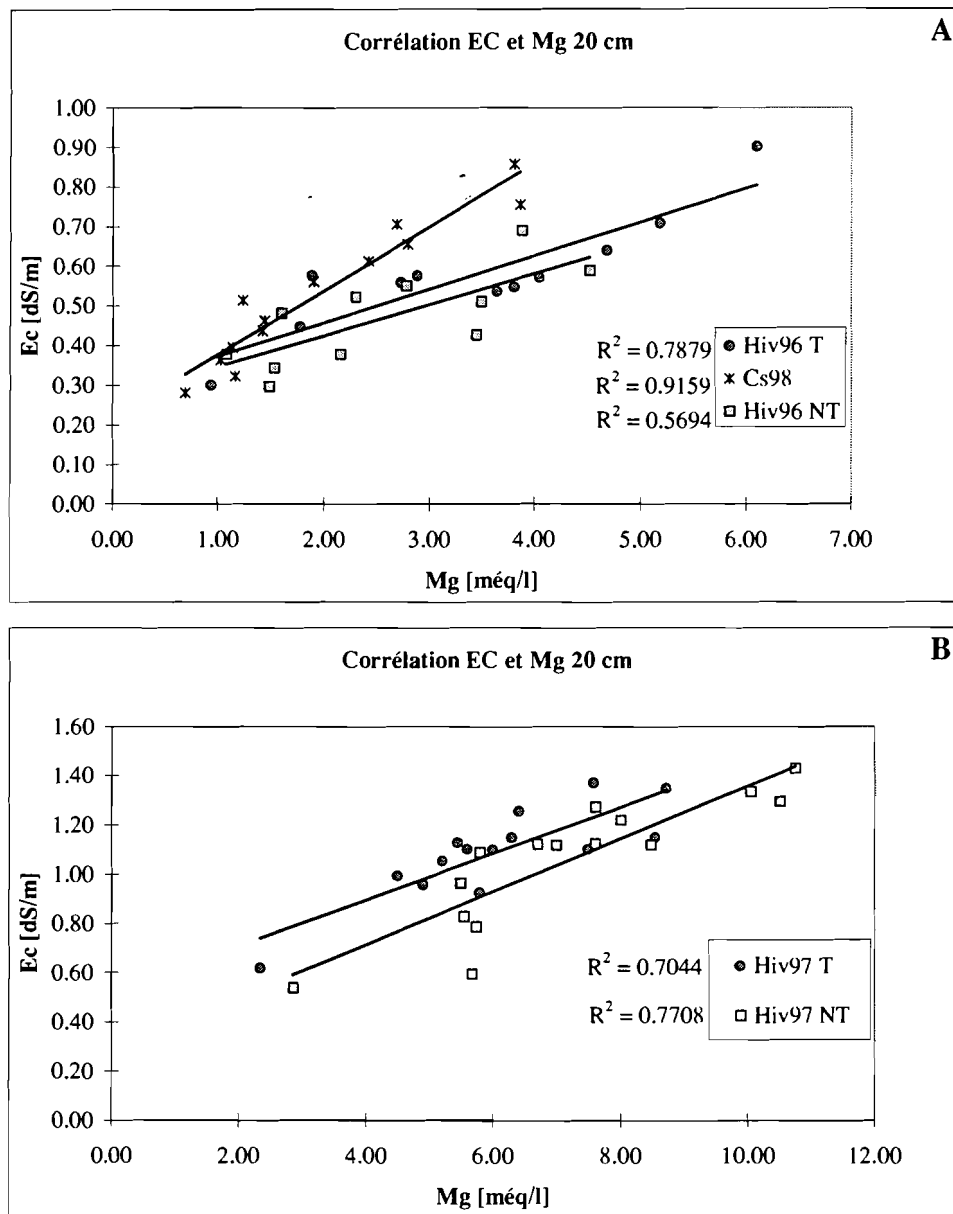


Figure 7.4 (A) et (B) – Droite de corrélation de l'évolution du magnésium en fonction de l'évolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant les saisons de culture d'hivernage 1996 (A), d'hivernage 1997 (B) et de contre saison 1998 (A).

Elle marque quelques diminutions brutales correspondant à de fortes irrigations suivant une période de mise à sec de la parcelle après 20 jours de culture en particulier. L'évolution est identique lorsque les transferts sont bloqués.

Sur le graphique 7.3 est représentée l'évolution du magnésium. La concentration en magnésium augmente dans la solution du sol au cours de la saison de culture. L'augmentation est régulière au cours du temps en 1996 et 1998 et asymptotique en 1997. Le magnésium passe d'une valeur de 1 meq l⁻¹ environ à une valeur de 5 meq l⁻¹ environ. L'évolution est identique pour les emplacements T et NT mais les concentrations atteintes sont différentes : plus faibles pour les emplacements NT que pour les emplacements T en 1996 et l'inverse pour 1997. L'évolution du magnésium est fortement corrélée à la conductivité électrique pour l'emplacement T de la saison 1996 ($R^2 = 0.79$), les sites NT et T de la saison 1997 ($R^2 = 0.77$ et 0.70) et pour la saison 1998 ($R^2 = 0.92$) (graphique 7.4).

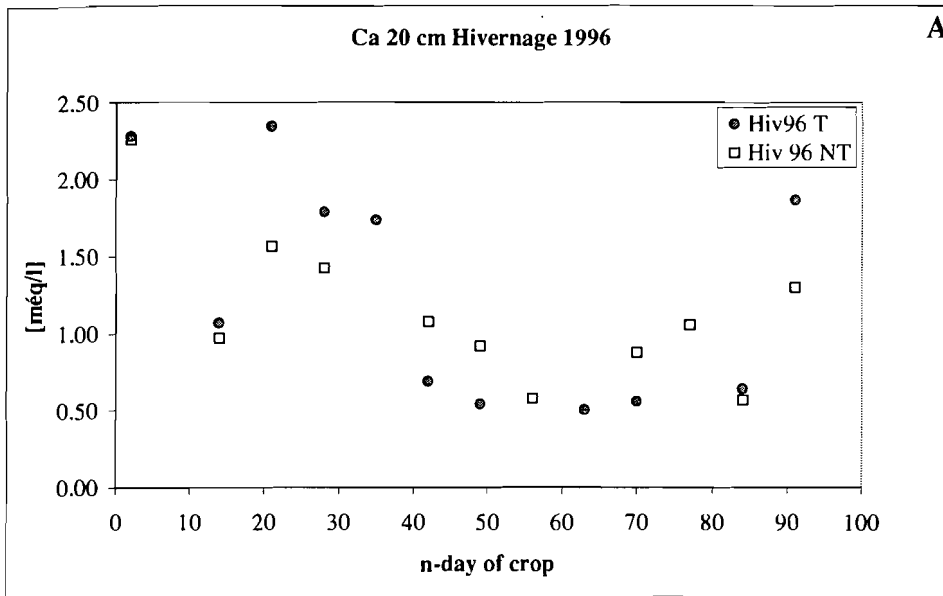


Figure 7.5 (A) – Evolution des concentrations en calcium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996

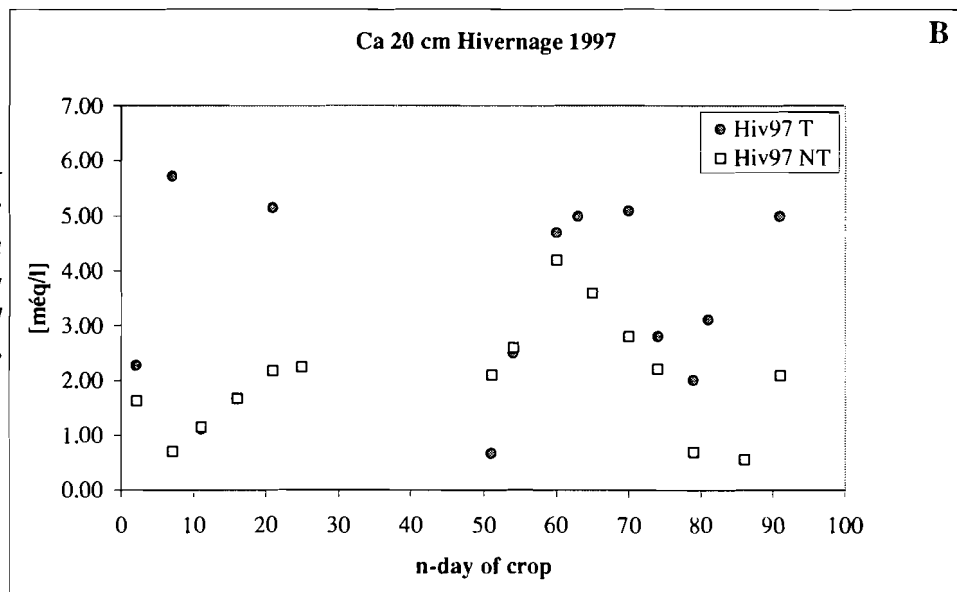


Figure 7.5 (B) – Evolution des concentrations en calcium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997

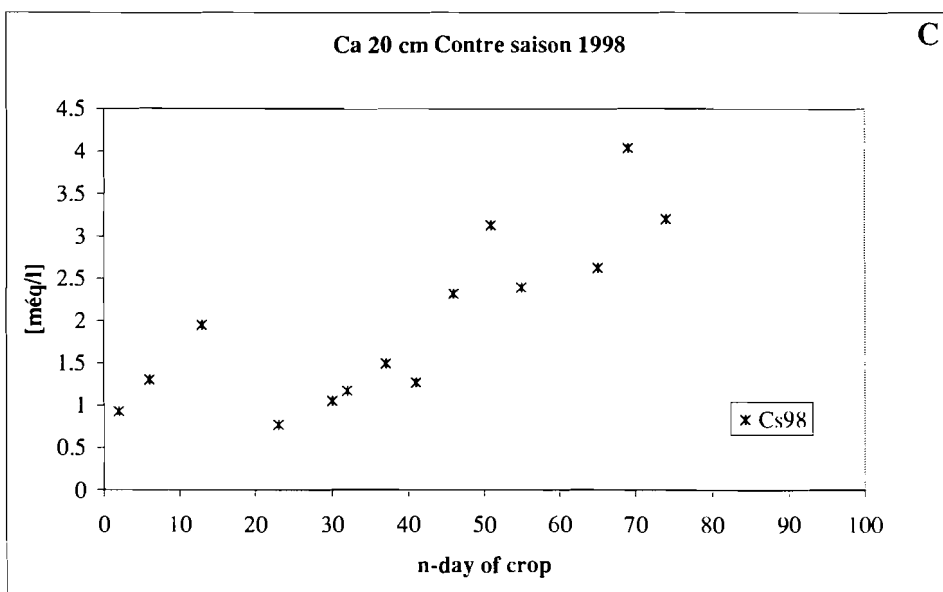


Figure 7.5 (C) – Evolution des concentrations en calcium dans la solution du sol durant la culture de contre saison 1998

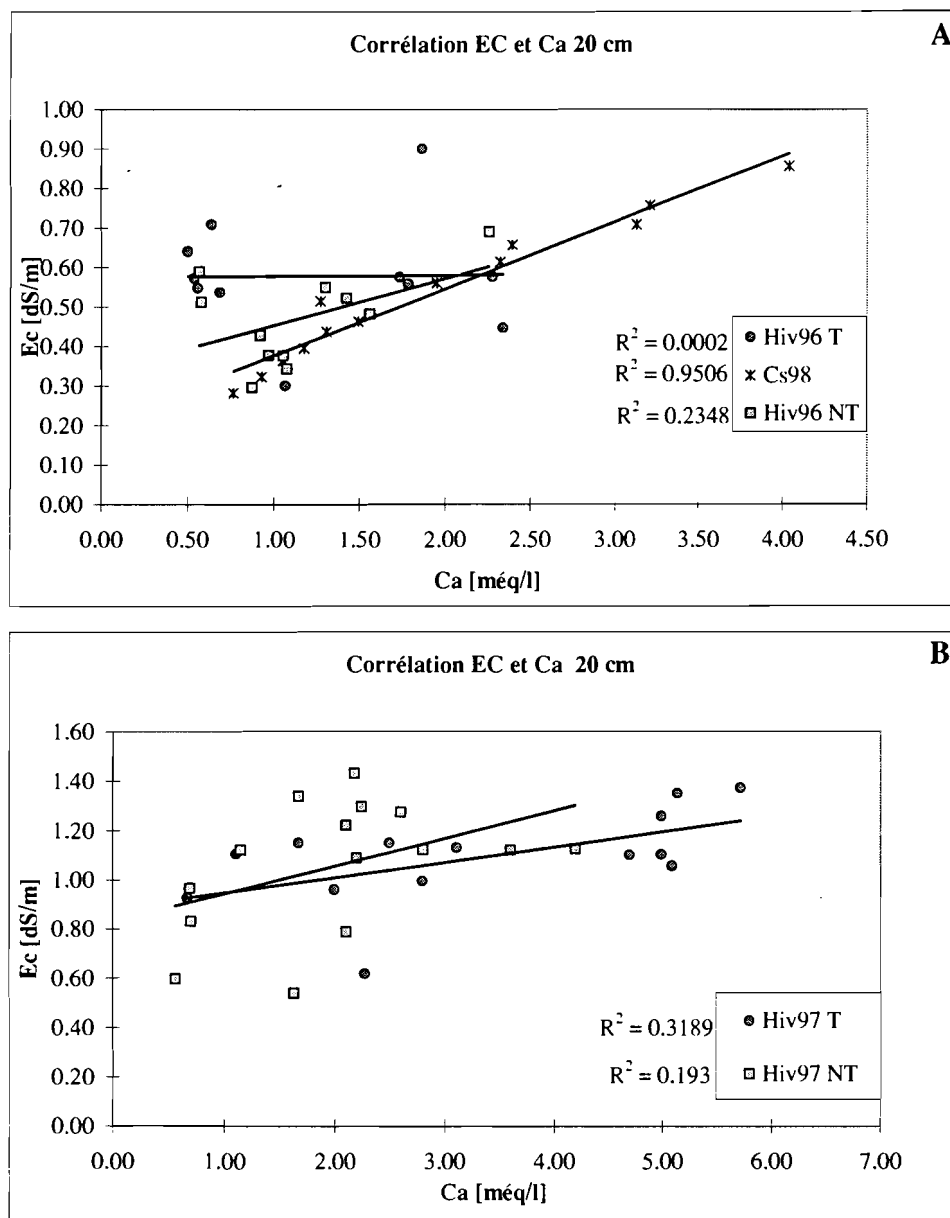


Figure 7.6 (A) et (B) – Droite de corrélation de l'évolution du calcium en fonction de l'évolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant les saisons de culture d'hivernage 1996 (A), d'hivernage 1997 (B) et de contre saison 1998 (A)

Sur le graphique 7.5 est représentée l'évolution de la teneur en calcium. Elle est difficile à décrire et diffère d'une saison à l'autre. En 1996, le calcium a tendance à diminuer dans la solution. En 1997, la tendance est à l'augmentation mais les teneurs chutent pour les dix derniers jours de culture. En 1998, les teneurs augmentent au cours de la culture. Les valeurs de concentration en calcium dans la solution du sol oscillent entre 1 meq l⁻¹ et 4 meq l⁻¹ au maximum. L'évolution et les teneurs sont identiques sur les emplacements T et NT. Les teneurs en calcium sont fortement corrélées avec la conductivité électrique durant la saison 1998 ($R^2 = 0.95$) mais non en 1996 et 1997 (graphique 7.6).

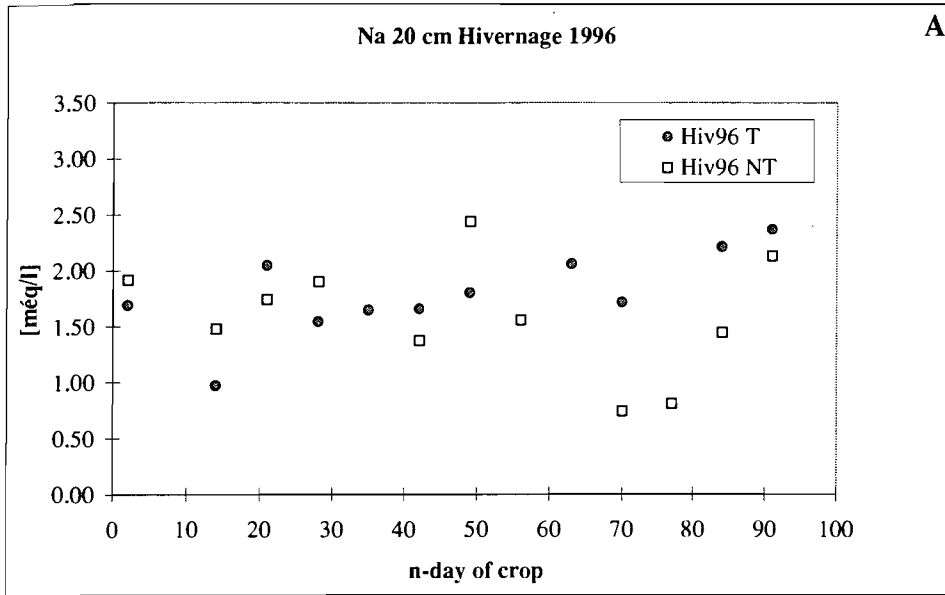


Figure 7.7 (A) – Evolution des concentrations en sodium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996

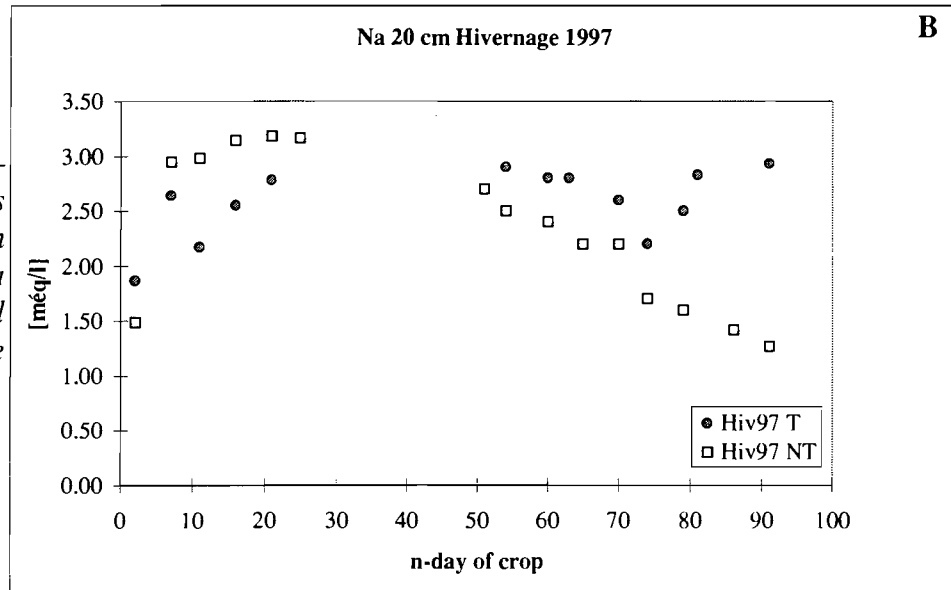


Figure 7.7 (B) – Evolution des concentrations en sodium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997

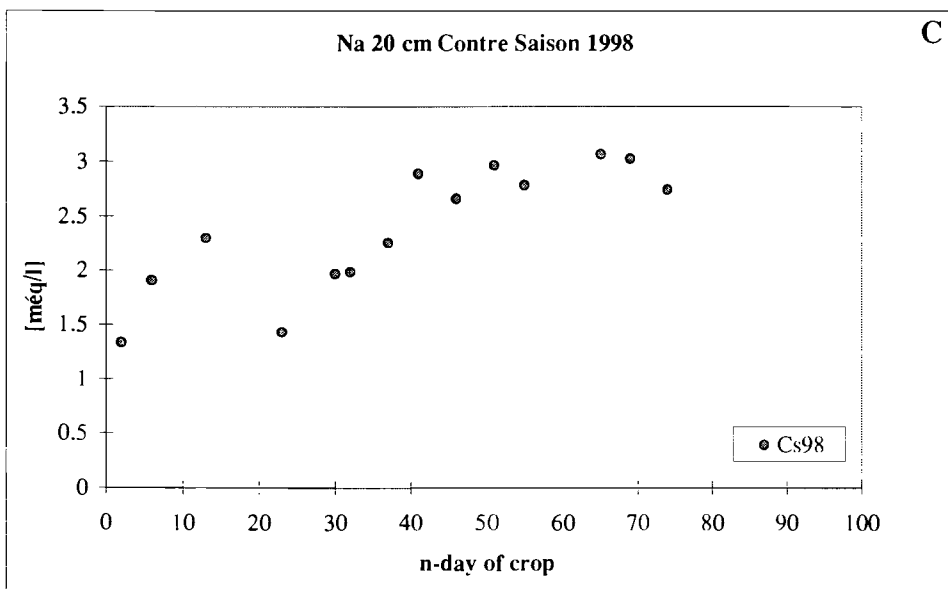


Figure 7.7 (C) – Evolution des concentrations en sodium dans la solution du sol durant la culture de contre saison 1998

L'évolution du sodium est représentée sur le graphique 7.7. Le comportement du sodium est identique pour la saison 1996 et la saison 1998. Durant ces deux saisons, la concentration du sodium dans la solution du sol augmente légèrement. Elle passe de 1.3 à 1.8 meq l⁻¹ pour l'augmentation la plus petite et de 1.3 à 2.7 pour l'augmentation la plus importante. Lorsque les transferts sont bloqués, l'augmentation est très légère et les valeurs plus dispersées. Les teneurs passent de 1.92 à 2.13 meq l⁻¹. Une diminution brutale a lieu après 20 jours de culture, que l'on peut également relier à une irrigation importante après une période d'à sec. Durant la saison 1997, une forte augmentation a lieu durant les 30 premiers jours puis les teneurs diminuent pour l'emplacement NT et se stabilisent pour l'emplacement T. L'évolution du sodium est fortement corrélée avec la conductivité électrique pour la saison 1998 (R²= 0.8) uniquement (graphique 7.8).

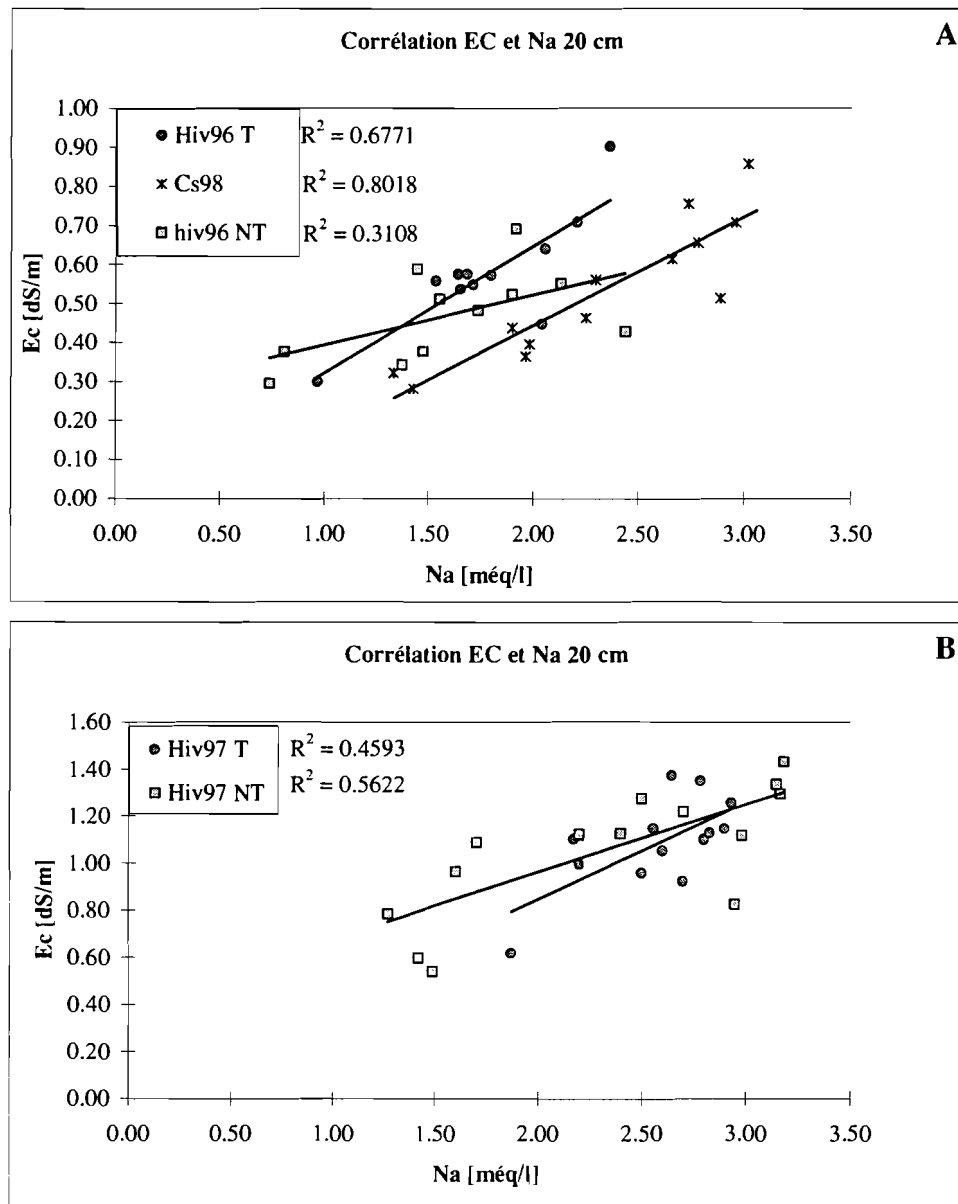


Figure 7.8 (A) et (B) – Droite de corrélation de l'évolution du sodium en fonction de l'évolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant les saisons de culture d'hivernage 1996 (A), d'hivernage 1997 (B) et de contre saison 1998 (A).

L'évolution du potassium est représentée sur le graphique 7.9. Durant les trois saisons, les teneurs en potassium sont très faibles et diminuent. Elles évoluent d'une valeur maximale de 0.15 meq l⁻¹ environ jusqu'à une valeur minimum de 0.02 meq l⁻¹. L'évolution est identique sur les sites T et NT mais les teneurs en potassium sont plus élevées pour les sites T en 1997.

L'évolution de l'alcalinité carbonatée durant les campagnes de culture 1996, 1997 et 1998 est représentée sur le graphique 7.10. L'alcalinité augmente au cours de la culture pour toutes les saisons. Les valeurs mesurées sont de 4 meq l⁻¹ environ en début de saison pour arriver à 10 meq l⁻¹ environ en fin de saison. Sur les emplacements dont les transferts sont rendus impossibles, l'évolution est identique mais moins marquée durant la saison 1996 et plus marquée durant la saison 1997. L'évolution de l'alcalinité est fortement corrélée avec l'évolution de la conductivité électrique pour l'emplacement T de la saison 1996 ($R^2 = 0.91$), pour l'emplacement NT et T de la saison 1997 ($R^2 = 0.84$ et 0.90) et pour la saison 1998 ($R^2 = 0.94$) (graphique 7.11).

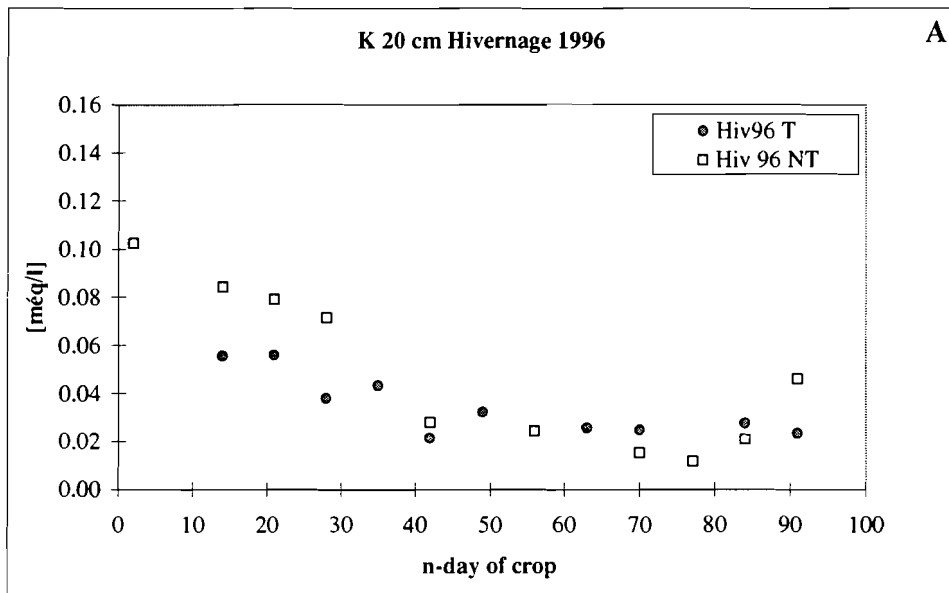


Figure 7.9 (A) – Evolution des concentrations en potassium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996

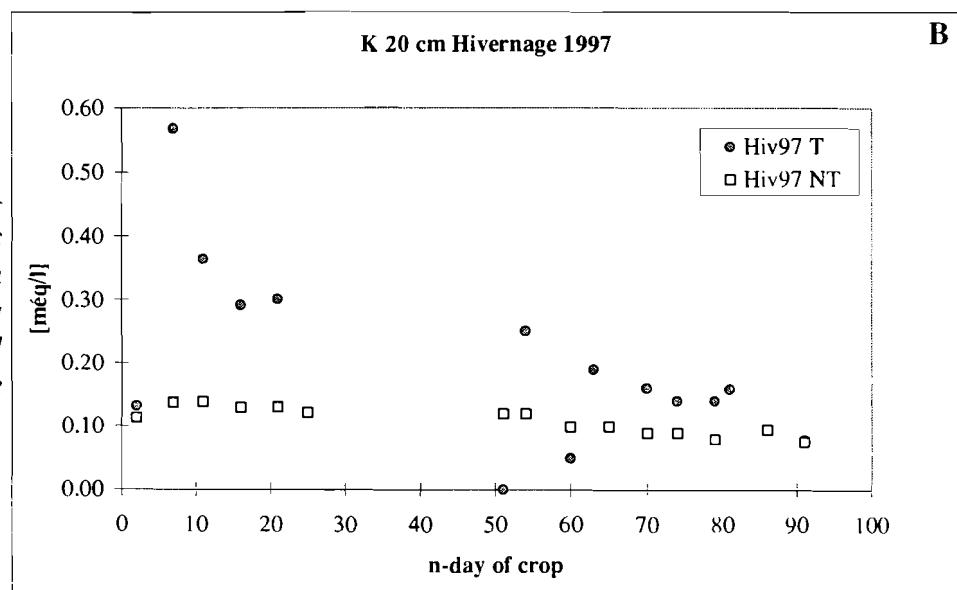


Figure 7.9 (B) – Evolution des concentrations en potassium dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997

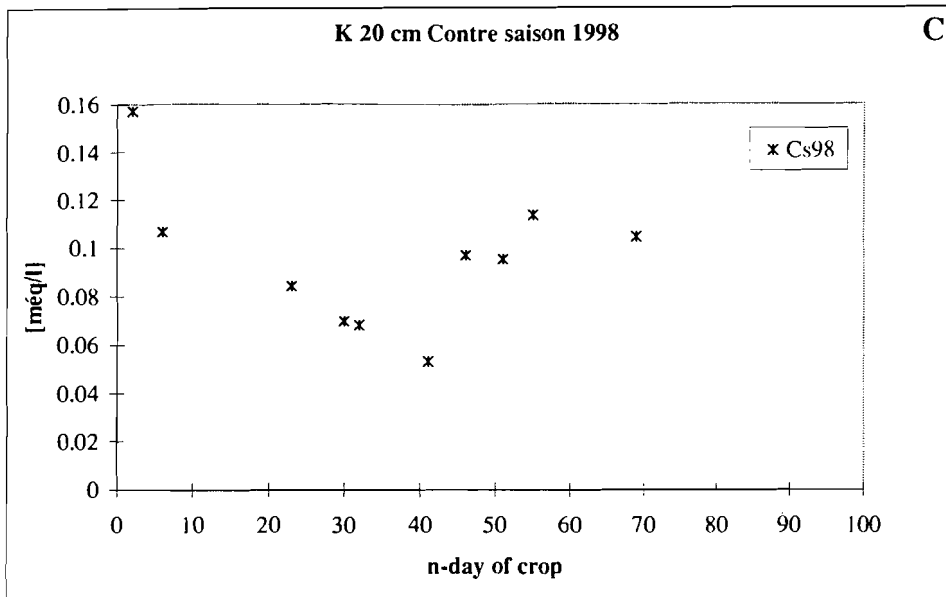


Figure 7.9 (C) – Evolution des concentrations en potassium dans la solution du sol durant la culture de contre saison 1998

Figure 7.10 (A) – Evolution des concentrations en alcalinité carbonatée dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996

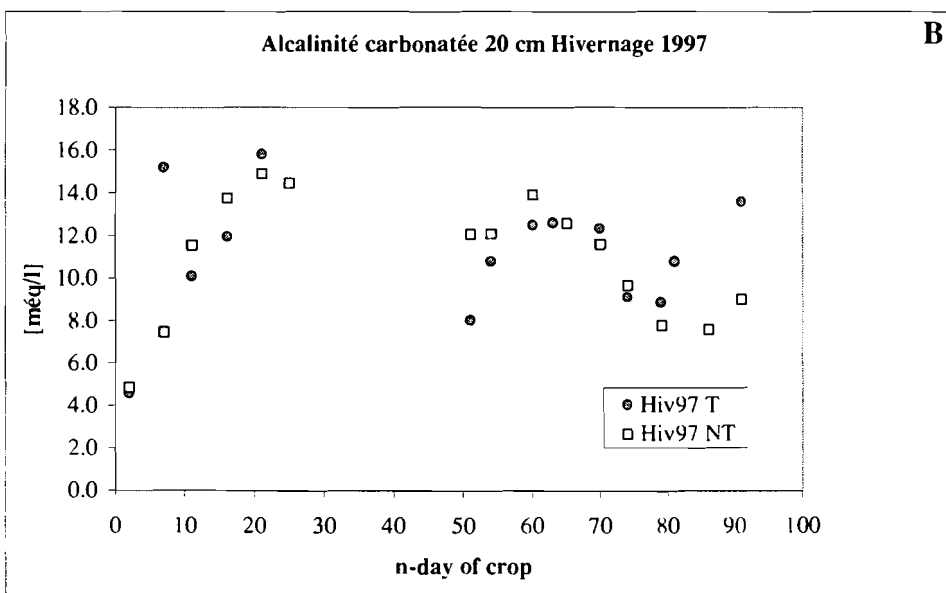
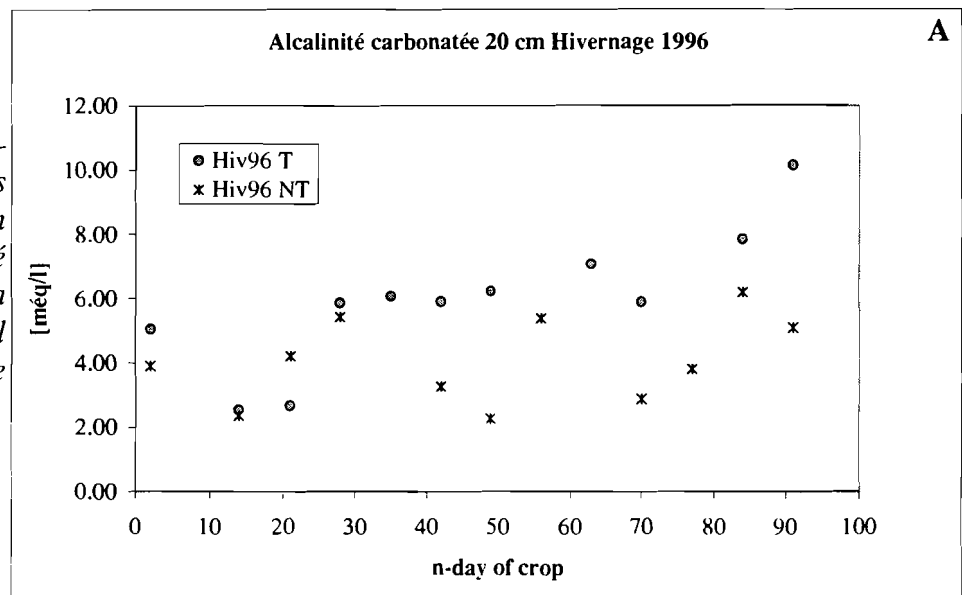


Figure 7.10 (B) – Evolution des concentrations en alcalinité carbonatée dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997

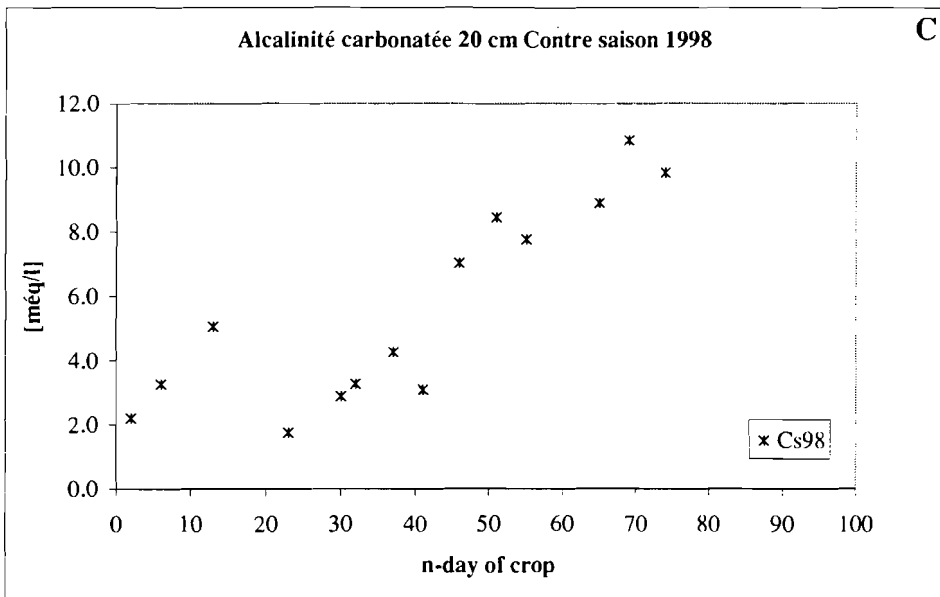


Figure 7.10 (C) – Evolution des concentrations en alcalinité carbonatée dans la solution du sol durant la culture de contre saison 1998

Figure 7.11 (A) – Droite de corrélation de l'évolution de l'alcalinité carbonatée en fonction de l'évolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996 et de contre saison 1998

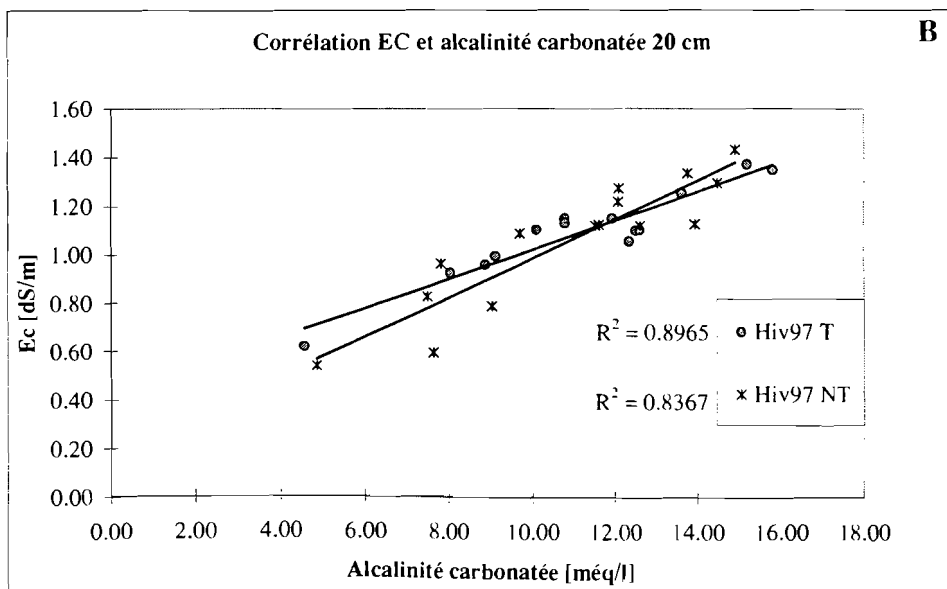
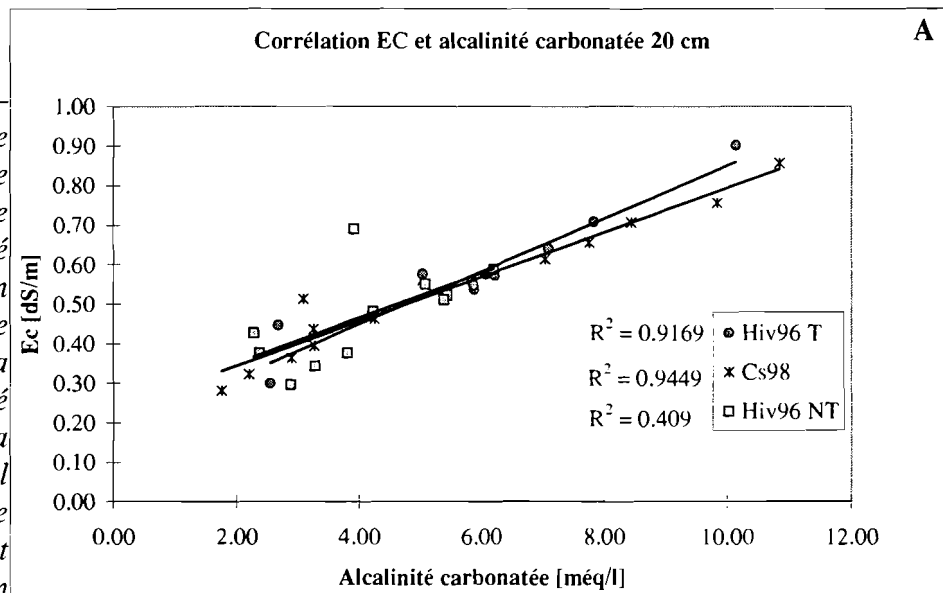


Figure 7.11 (B) – Droite de corrélation de l'évolution de l'alcalinité carbonatée en fonction de l'évolution de la conductivité électrique de la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997

L'évolution des sulfates est représentée sur le graphique 7.12. Les teneurs en sulfates dans la solution du sol sont très faibles et diminuent au cours de la saison pour toutes les saisons observées. Elles sont de 0.3 meq l⁻¹ environ au début de la saison et tombent à 0.05 meq l⁻¹ en fin de saison de culture. L'évolution est identique pour les sites T et NT.

L'évolution des chlorures est représentée sur le graphique 7.13. Pour toutes les campagnes observées, les chlorures disparaissent de la solution du sol au cours de l'irrigation. Sur les emplacements où les transferts sont bloqués, les chlorures disparaissent également. En début de saison, les valeurs sont de 1.4 meq l⁻¹ au maximum et de 0.6 meq l⁻¹ au minimum pour tomber à 0.1 meq l⁻¹ environ en fin de saison de culture. Il n'y pas de différences entre les sites T et NT.

L'évolution des chlorures et dans une moindre mesure des sulfates est extrêmement surprenante. On pourrait craindre une erreur expérimentale mais ce résultat est confirmé sur les trois saisons observées dont les analyses ont été réalisées avec trois méthodes différentes. D'autre part, ce comportement des chlorures a déjà été rapporté par d'autres auteurs dans des situations d'engorgement du sol au Mali (Comdom, communication personnelle) et au Brésil (FERREYRA AND COHELO, 1984). Ces derniers ne livrent aucun commentaire mais il présentent comme nous des situations de riziculture inondée, avec des sols considérés comme imperméables. Dans ces conditions, les chlorures devraient augmenter dans la solution du sol en raison des apports (irrigation) et de l'évapotranspiration. Ceci est particulièrement évident pour les sites NT.

Les chlorures, le sodium et la conductivité électrique évoluent donc très différemment les uns des autres.

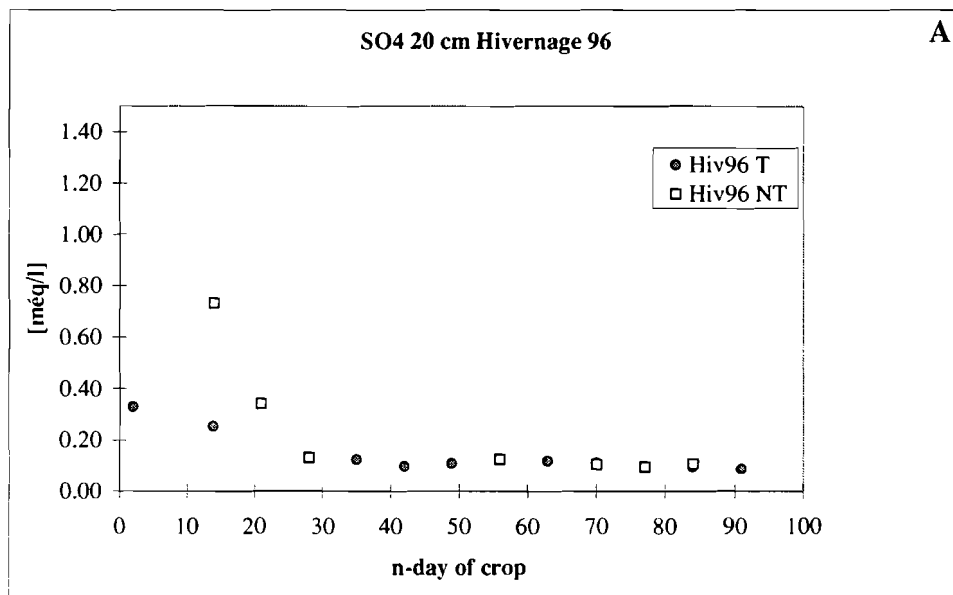


Figure 7.12 (A) – Evolution des concentrations en sulfates dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996

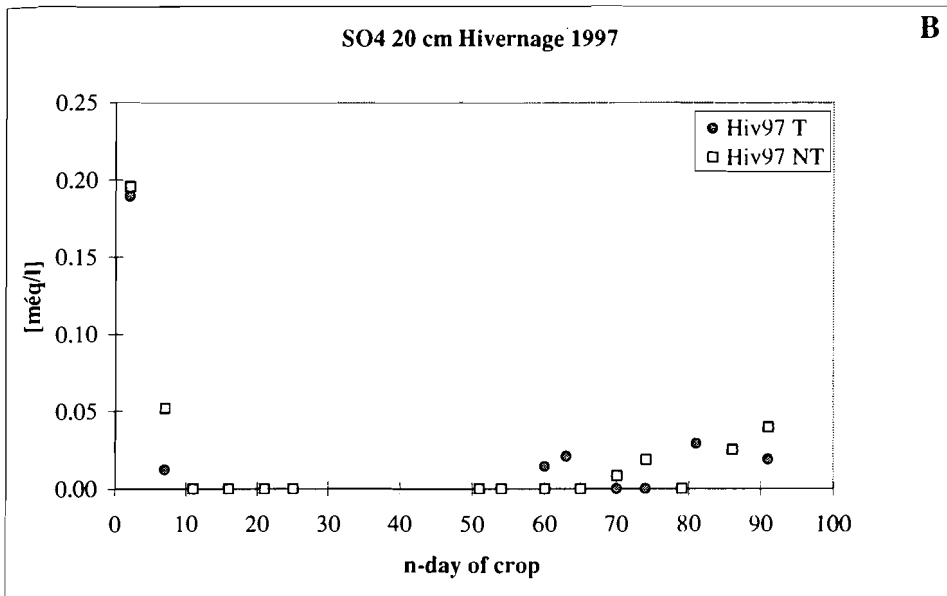


Figure 7.12 (B) – Evolution des concentrations en sulfates dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997

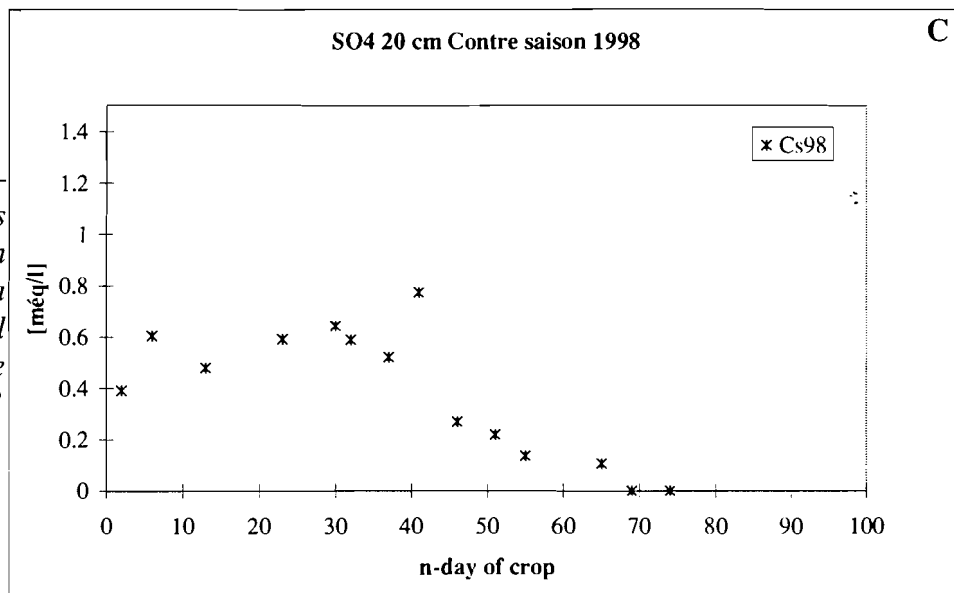


Figure 7.12 (C) – Evolution des concentrations en sulfates dans la solution du sol durant la culture de contre saison 1998

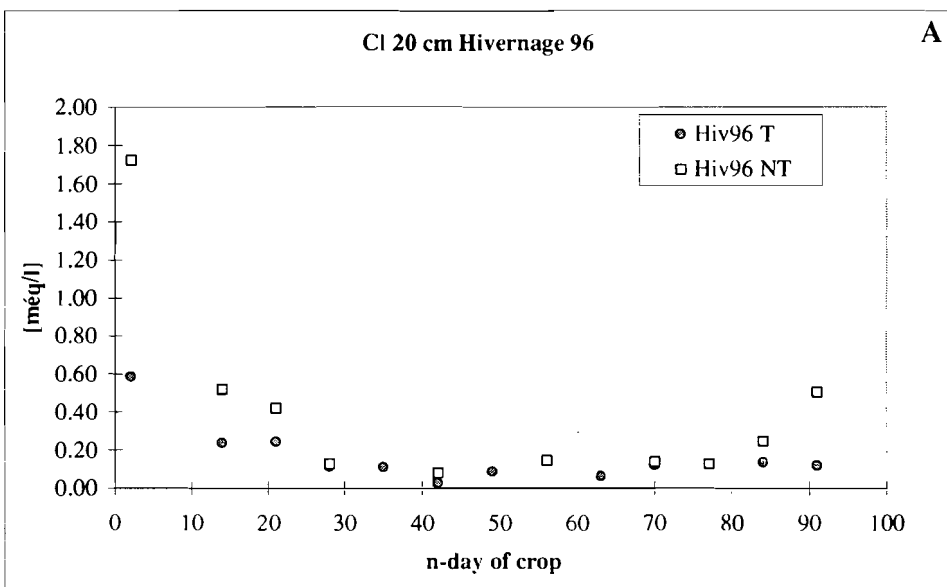


Figure 7.13 (A) – Evolution des concentrations en chlorures dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1996

Figure 7.13 (B) – Evolution des concentrations en chlorures dans la solution du sol durant la culture d'hivernage 1997

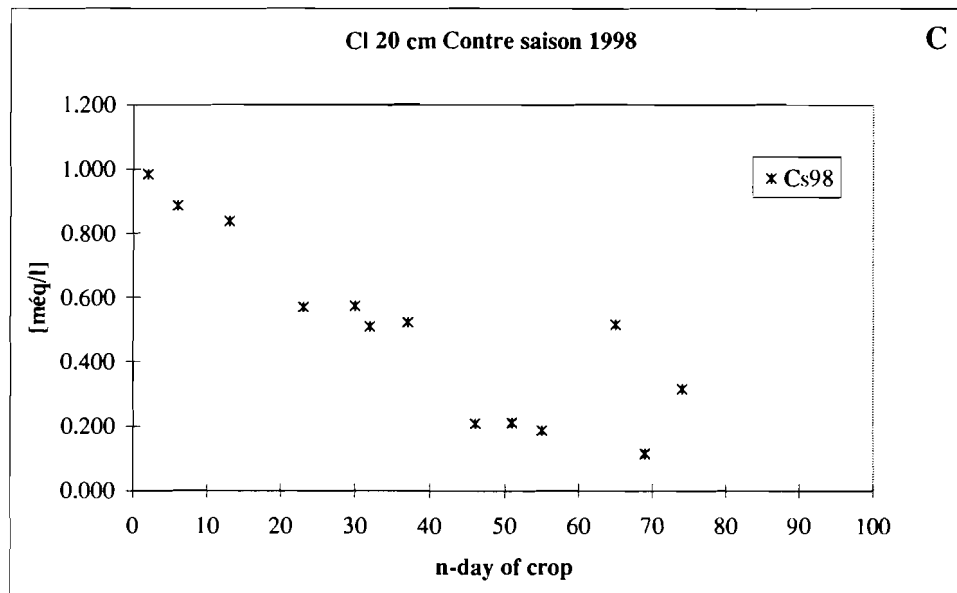
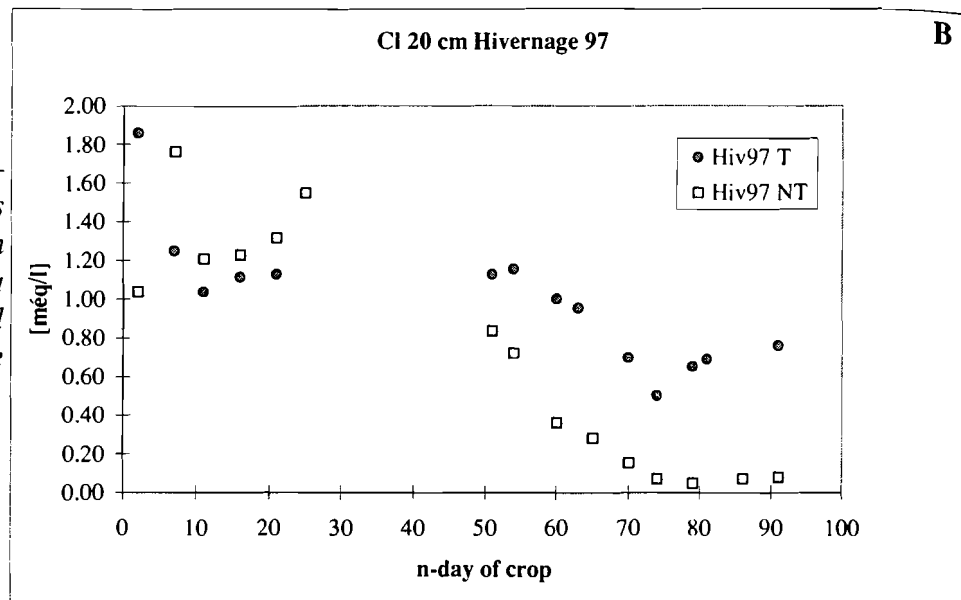


Figure 7.13 (C) – Evolution des concentrations en chlorures dans la solution du sol durant la culture de contre saison 1998

Sur la figure 7.14 est reportée l'évolution du potentiel d'oxydoréduction du sol au cours de la contre saison de culture 1998 et au cours de la saison d'hivernage 1998. Au cours de chaque saison, le potentiel diminue au cours de la culture. Pour la contre saison 1998, il part d'une valeur de 600 mV environ jusqu'à atteindre les valeurs de 186 à -30 mV. Aux valeurs de potentiel d'oxydoréduction atteintes, les nitrates, les oxydes et oxyhydroxydes de fer et de manganèse sont réduits (VAN BREEMEN, 1988).

Sur le graphique 7.15 a et b sont reportées les évolutions des chlorures et des sulfates ainsi que de la conductivité électrique et du magnésium en fonction du potentiel d'oxydoréduction pour la contre saison 1998. La conductivité électrique et le potentiel d'oxydoréduction sont corrélés négativement avec un coefficient de corrélation de 0.79. Le magnésium et le potentiel d'oxydoréduction sont corrélés négativement avec un coefficient de corrélation de 0.72. Les chlorures et le potentiel d'oxydoréduction sont corrélés positivement avec un coefficient de 0.76. Les sulfates et le potentiel d'oxydoréduction sont corrélés positivement avec un coefficient de 0.87.

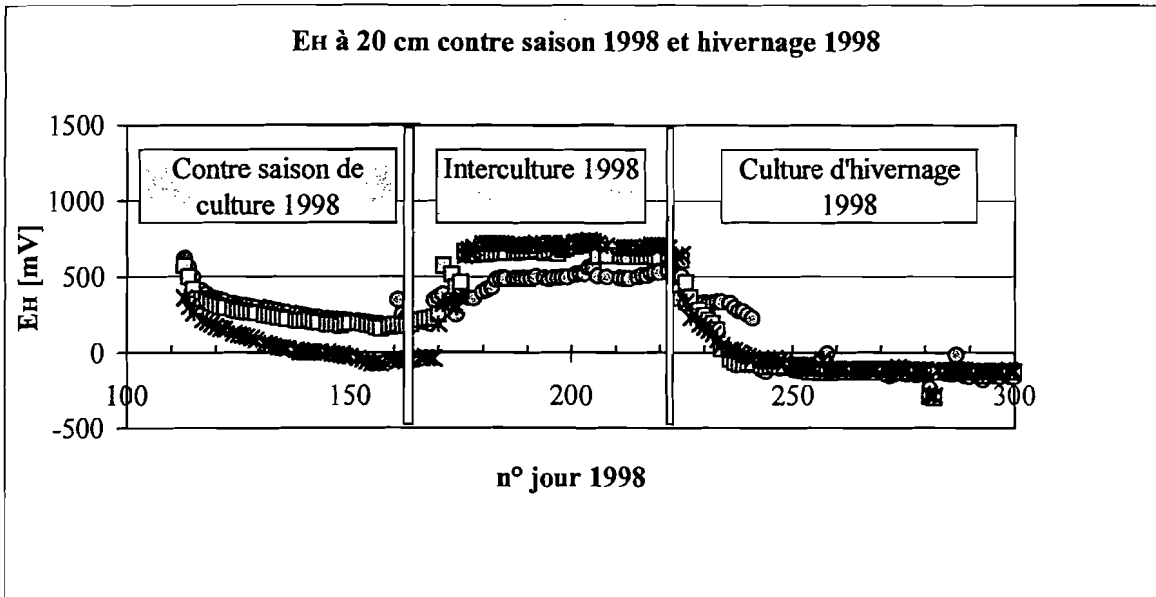


Figure 7.14 – Evolution du potentiel d'oxydoréduction du sol durant la contre saison de culture 1998, l'interculture et l'hivernage 1998

Figure 7.15 (A) – Droite de corrélation de l'évolution des chlorures et des sulfates en fonction du potentiel d'oxydoréduction du sol durant la contre saison 1998

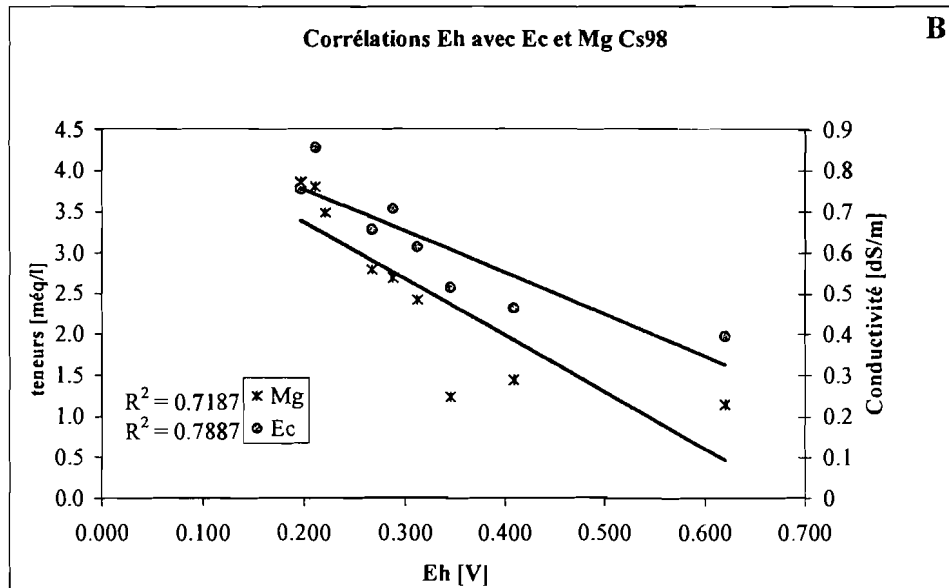
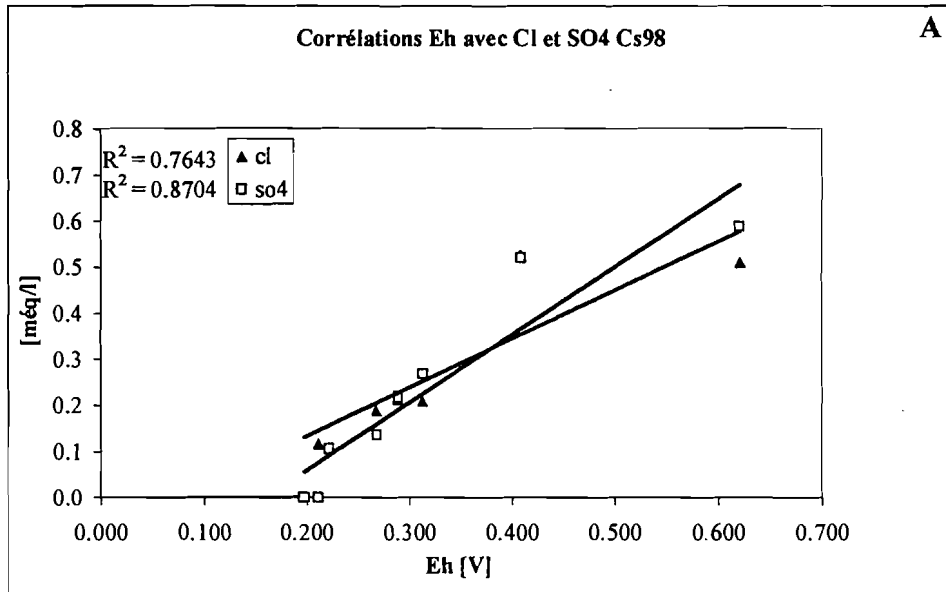


Figure 7.15 (B) – Droite de corrélation de l'évolution du magnésium et de la conductivité électrique en fonction du potentiel d'oxydoréduction durant la contre saison 1998

En observant la succession des années de culture, on constate qu'entre deux cultures, la solution du sol retrouve sa composition initiale pour tous les éléments analysés. On constate également que sur les emplacements où les transferts (latéraux, ascendants et descendants) sont rendus impossibles durant la culture et durant l'inter-culture, la solution retrouve également sa composition initiale entre les deux saisons. De même, le potentiel d'oxydoréduction retrouve sa valeur initiale entre deux cultures.

On conclut que l'évolution de la composition de la solution du sol ainsi que le potentiel d'oxydoréduction du sol ont un comportement cyclique d'une saison de culture à l'autre en passant par une période de non culture du sol et que cette évolution n'est pas due aux transferts.

7.3.2 Contrôle géochimique de la solution par des constituants minéraux : calculs d'équilibres de saturation

La précipitation de sels solubles ou de minéraux primaires peut provoquer un "contrôle" géochimique et une diminution de la teneur en solution des espèces concernées. FAVRE *et al.* (1998) ont montré que le sol contient 60 % d'argile dont 70 % est une beidellite contenant du fer. FAVRE *et al.* (soumis) montrent par une analyse en spectroscopie Mössbauer que le sol contient de la goethite. L'équilibre de la solution prélevée est testé vis-à-vis de ces minéraux en utilisant le modèle KINDIS (MADE, 1991). Comme les teneurs en fer n'ont pas été mesurées, on évalue la quantité de fer dans la solution du sol en supposant l'équilibre atteint avec la goethite au début de la culture, en conditions oxydantes. L'équilibre avec les autres minéraux est ensuite calculé en fonction du potentiel d'oxydoréduction mesuré au champ et en fonction de la composition de la solution du sol mesurée.

On calcule également l'équilibre de la solution vis-à-vis des sels de calcite, gypse et magnésite, susceptibles de se former dans ces eaux.

Les calculs d'équilibre sont réalisés en tenant compte du pH mesuré dans le sol, au champ. Sur le graphique 7.16 sont reportés les calculs d'équilibre réalisés en tenant compte du pH mesuré dans la parcelle.

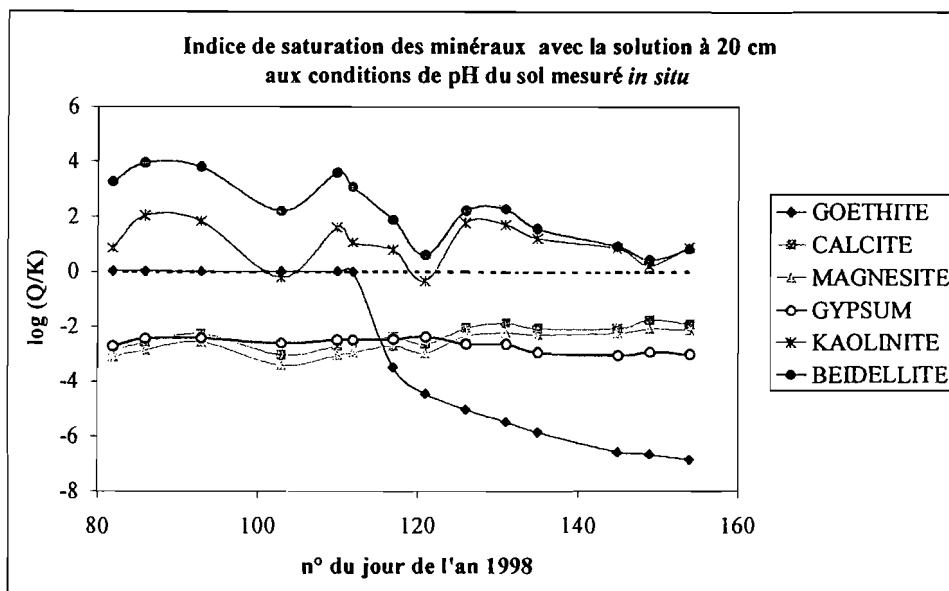


Figure 7.16 – Evolution de l'indice de saturation de la goethite, de la calcite, de la magnésite, du gypse, de la kaolinite et de la beidellite dans la solution du sol au cours de la contre saison de culture 1998

Il apparaît que dans ces conditions, les minéraux argileux kaolinite et beidellite sont cristallisés à partir de la solution du sol. On reconnaît sur la courbe de saturation de ces minéraux l'effet des fortes irrigations après 20 jours de culture et après 50 jours de culture environ.

La goethite ne reste pas longtemps à l'équilibre avec la solution du sol. Lorsque le potentiel d'oxydoréduction baisse, elle se dissout.

Les sels solubles calcite, magnésite et gypse sont largement sous saturés dans la solution du sol. Il ne peut donc pas y avoir de contrôle pour CO_3^{2-} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- et Mg^{2+} .

7.4 Discussion

7.4.1 Evolution de la composition de la solution du sol lors du prélèvement par bougie poreuse

7.4.1.1 Influence de la pression partielle de CO_2

Le prélèvement de la solution du sol avec une bougie poreuse se réalise en exerçant une dépression dans la céramique poreuse. La pression partielle en CO_2 à l'intérieur de la bougie est inférieure à celle du sol. Lorsque la solution pénètre dans la bougie poreuse, elle s'équilibre avec cette nouvelle pression en CO_2 .

Ceci entraîne une augmentation du pH, une augmentation des carbonates par rapport aux bicarbonates dans la solution et peut s'accompagner d'une précipitation de calcite (Michard, 1989) et donc d'une diminution de la concentration en Ca^{++} dans la solution. Il est donc possible que les teneurs en Ca trouvées dans les bougies sous-estiment celles de la solution du sol.

7.4.1.2 Influence du potentiel d'oxydoréduction

Lorsque le sol est réduit, il est probable qu'une réoxydation partielle de la solution du sol ait lieu lors du prélèvement de la solution. Ceci peut entraîner la précipitation d'espèces qui étaient solubles à des potentiels d'oxydoréduction bas. On pense en particulier aux formes réduites du fer et du manganèse dont les teneurs seraient alors sous-estimées. Cette réoxydation s'accompagne d'une libération de protons et donc d'un abaissement du pH de la solution prélevée.

On gardera présent à l'esprit ces restrictions lors de la discussion de nos résultats.

7.4.2 Effet saisonnier

Les cations et les anions reproduisent une évolution identique durant chaque saison observée, excepté le calcium durant la saison 1998 qui augmente clairement alors que dans les autres saisons, il reste aux mêmes teneurs. Cependant, durant la saison 1997, les éléments semblent obéir à une cinétique d'évolution différente des deux autres saisons de culture, aussi bien sur les emplacements dont les transferts sont bloqués que sur les emplacements dont les transferts ne sont pas modifiés. Les évolutions des éléments dans la solution du sol sont plus rapides et plus marquées au début de la saison. Il s'agit ici sans doute d'un effet lié aux conditions climatiques dans lesquelles s'est déroulée la campagne de culture ou à l'itinéraire technique appliqué. On note en effet qu'en 1997 une très forte pluie a eu lieu au début de la saison. Les conditions hydriques du sol lors de la mise en eau étaient donc différentes.

7.4.3 Rôle des transferts

Aucune différence d'évolution n'est perceptible entre les emplacements où les transferts sont bloqués (NT) et les emplacements où les transferts ne sont pas modifiés (T). La concentration de la solution prélevée sur les emplacements dont les transferts sont bloqués est supérieure à la concentration des éléments sur les emplacements où les transferts ne sont pas modifiés. On conclut que le rôle des transferts est négligeable dans l'évolution du faciès de la solution du sol au cours de la saison mais qu'ils jouent éventuellement un rôle limité sur la concentration de la solution du sol. En particulier, aussi bien sur les emplacements T que NT, on observe également une disparition des chlorures et des sulfates de la solution du sol au cours de la saison de culture. Il est important de noter que cette disparition ne peut pas s'expliquer par un transfert vertical vers les horizons sous-jacents ou sus-jacents puisque ces éléments disparaissent et apparaissent aussi sur les emplacements dont les transferts sont bloqués.

Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par BOIVIN *et al.* (1999) qui montrent que l'infiltration au niveau de la parcelle est inférieure à 1 mm j^{-1} et HAMMECKER *et al.* (soumis), qui confirment ce résultat en montrant que l'air bloqué entre la nappe peu profonde et la lame d'eau en surface empêche la réhumectation des horizons médians (40-60 cm de profondeur) et limite l'infiltration en surface à moins de 0.25 mm j^{-1} . Ces auteurs en déduisent un fonctionnement hydro-salin indépendant entre les horizons de surface de la parcelle et les horizons profonds.

BOIVIN *et al.* (1999) et SAEJIEW (1999) étudient également par simulation numérique le rôle éventuel de la diffusion des ions entre la lame d'eau de surface et la solution du sol à 20 cm de profondeur. Ils montrent en utilisant le code LEACHM (HUTSON *et al.*, 1992) que l'évolution des ions observée dans la solution du sol ne peut pas s'expliquer par une combinaison calculée de processus de transferts, d'échanges, de diffusion et de précipitation/dissolution de gypse et calcite.

7.4.4 Corrélation avec le régime hydrique

L'évolution de la conductivité électrique est influencée par le régime hydrique lié lui-même aux pratiques d'irrigation. On observe l'influence des périodes de mise à sec et d'irrigations sur les évolutions de la conductivité électrique. On constate que selon les saisons, l'évolution de certains éléments est corrélée avec l'évolution de la conductivité électrique. On a vu que les transferts jouent un rôle négligeable, on peut donc comprendre l'évolution des éléments dont la teneur augmente au cours de la culture en partie par l'accumulation résiduelle de cations apportés par l'irrigation.

Les éléments qui se comportent systématiquement ainsi sont l'alcalinité carbonatée et le magnésium à chaque saison observée et occasionnellement, le calcium et le sodium pour la contre saison de culture 1998. On en déduit que ces éléments sont dépendants du régime hydrique.

7.4.5 Bilan salin calculé et bilan salin mesuré

D'après la composition moyenne de l'eau d'irrigation (tableau 7.1) et le calcul du bilan hydrique réalisé sur la parcelle d'IT1 par BOIVIN *et al.* (1994 et 1999), on fait le bilan des éléments amenés sur la parcelle à chaque irrigation. Ces auteurs montrent qu'à chaque campagne, 13000 m³ d'eau d'irrigation par hectare sont amenés sur la parcelle. Ils calculent également une teneur en eau pondérale du sol de 33% et mesurent une densité du sol à saturation de 1.5 g/cm³. HAMMECKER *et al.* (soumis) montrent que lors de l'irrigation, les 30 premiers centimètres de sol sont saturés. On calcule donc ce que chaque irrigation peut apporter dans la solution du sol de la façon suivante, en prenant pour exemple l'alcalinité carbonatée :

$$13'000'000 \text{ (l/ha)} \times 0.47 \text{ (meq l}^{-1}\text{)} \times 0.8 \text{ (ha)} = 4'888'000 \text{ meq}$$

La parcelle d'étude fait une surface de 8000 m². On a, pour une profondeur de 30 cm :

$$4'888'000 \text{ (meq)} / 8000 \text{ (m}^2\text{)} / 0.3 \text{ (m)} = 2036.7 \text{ meq m}^{-3} \text{ de sol saturé.}$$

La densité du sol saturé est de 1.5. On a donc :

$$2036.7 \text{ (meq)} / 1500 \text{ kg de sol} = 1.36 \text{ meq kg}^{-1} \text{ de sol}$$

qui correspondent à

$$1.36 \text{ (meq)} / 0.33 \text{ litre de solution du sol} = 4.12 \text{ meq l}^{-1} \text{ de solution du sol.}$$

On peut estimer que chaque campagne de culture amène sur la parcelle 4.12 meq d'alcalinité carbonatée par litre de solution du sol. Dans le tableau 7.2 sont calculées selon le même principe les valeurs moyennes des autres espèces apportées au cours d'une irrigation.

On compare les valeurs calculées aux augmentations mesurées dans la solution du sol pour les éléments corrélés avec le régime hydrique. Dans le tableau 7.3 sont reportées les teneurs en Ca, Mg, Na, alcalinité carbonatée pour la contre saison 1998, et Mg et alcalinité carbonatée pour les autres saisons en début et en fin de campagne ainsi que la différence de teneur entre la fin et le début de la campagne de culture.

Pour la saison 1998, les augmentations observées au cours de la culture dans la solution du sol sont du même ordre de grandeur que les apports calculés pour une période d'irrigation. Cependant, on note que l'apport d'alcalinité carbonatée dans la solution du sol n'explique que le 60 % de l'augmentation observée dans la solution du sol.

Pour la saison 1996, les augmentations observées au cours de la culture dans la solution du sol sont du même ordre de grandeur que les apports par irrigation. Cependant, l'apport par l'eau d'irrigation n'explique respectivement que 67 et 56 % de l'augmentation de magnésium observée dans la solution du sol au cours de la culture.

Pour la saison 1997, l'augmentation d'alcalinité carbonatée et de magnésium est dans le même ordre de grandeur que l'apport par l'irrigation. L'apport en magnésium par la solution du sol sur le site T représente cependant seulement le 71 % de l'augmentation.

Il apparaît donc que le bilan hydro-salin d'une culture ne permet pas d'expliquer entièrement l'évolution des carbonates et du magnésium dans la solution et encore moins d'expliquer les diminutions des teneurs en Cl⁻ et SO₄²⁻, ni les augmentations non proportionnelles des cations entre eux et des anions entre eux.

Certaines de ces observations, en particulier l'augmentation de Mg et la diminution de Cl et SO₄, ne semblent donc pouvoir s'expliquer **qu'en faisant intervenir des réactions de précipitation, de fixation ou de désorption d'éléments dues à des espèces minérales autres que celles envisagées jusqu'alors.**

Tableau 7.2 – Calcul de l'apport d'une irrigation en éléments Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Al , SiO_2 , Cl^- , SO_4^{2-} et $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ sur la parcelle.

Apport pour une campagne de culture d'irrigation [meq/l solution du sol]	<i>Alc carb</i>	<i>Cl</i>	<i>SO₄⁻</i>	<i>NO₃⁻</i>	<i>HPO₄⁻</i>	<i>K⁺</i>	<i>Ca⁺⁺</i>	<i>Na⁺</i>	<i>Mg⁺⁺</i>	<i>Al</i>	<i>SiO₂</i>
	<i>meq/l</i>	<i>meq/l</i>	<i>meq/l</i>	<i>meq/l</i>	<i>meq/l</i>	<i>meq/l</i>	<i>meq/l</i>	<i>meq/l</i>	<i>meq/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>
Valeur Calculée †	4.12	0.53	0.18	0.09	0.00	0.61	2.19	0.96	1.84	8.85	49.52

† : concentration moyenne de l'eau * quantité d'eau apportée.

Tableau 7.3 – Concentrations mesurées en calcium, magnésium, sodium et alcalinité carbonatée en début et en fin de campagne de culture. Différence entre les concentration finales et initiales.

<i>Campagne de culture 1998</i>	<i>Début de la campagne de culture</i>	<i>Fin de la campagne de culture</i>	<i>Différence de teneurs Fin – début de campagne</i>
	<i>[meq/l]</i>	<i>[meq/l]</i>	<i>[meq/l]</i>
<i>Na</i>	1.3	2.5	1.2
<i>Ca</i>	0.9	3.2	2.3
<i>Mg</i>	1.2	3.9	2.7
<i>Alcalinité carbonatée</i>	2.2	10.8	8.6

<i>Campagne de culture 1996 NT</i>	<i>Début de la campagne de culture</i>	<i>Fin de la campagne de culture</i>	<i>Différence de teneurs Fin – début de campagne</i>
	<i>[meq/l]</i>	<i>[meq/l]</i>	<i>[meq/l]</i>
<i>Na</i>	1.0	2.1	1.1
<i>Mg</i>	1.1	4.5	3.4
<i>Alcalinité carbonatée</i>	4	6.2	2.2

<i>Campagne de culture 1996 T</i>	<i>Début de la campagne de culture</i>	<i>Fin de la campagne de culture</i>	<i>Différence de teneurs Fin – début de campagne</i>
	<i>[meq/l]</i>	<i>[meq/l]</i>	<i>[meq/l]</i>
<i>Na</i>	1.5	2.4	0.9
<i>Mg</i>	1.9	6	4.1
<i>Alcalinité carbonatée</i>	5.1	10.2	5.1

<i>Campagne de culture 1997 NT</i>	<i>Début de la campagne de culture</i>	<i>Fin de la campagne de culture</i>	<i>Différence de teneurs Fin – début de campagne</i>
	<i>[meq/l]</i>	<i>[meq/l]</i>	<i>[meq/l]</i>
<i>Mg</i>	2.9	5.7	2.9
<i>Alcalinité carbonatée</i>	3.7	6.8	3.1

<i>Campagne de culture 1997 T</i>	<i>Début de la campagne de culture</i>	<i>Fin de la campagne de culture</i>	<i>Différence de teneurs Fin – début de campagne</i>
	<i>[meq/l]</i>	<i>[meq/l]</i>	<i>[meq/l]</i>
<i>Mg</i>	2.3	6.4	4.1
<i>Alcalinité carbonatée</i>	4.9	9.4	4.5

7.4.6 Importance du potentiel d'oxydoréduction

Les seules explications que l'on peut encore avancer sont liées à l'évolution du potentiel d'oxydoréduction, dont on rappelle qu'il est corrélé avec l'évolution de Cl^- et SO_4^{2-} et inversement corrélé au magnésium.

Notons encore que lorsque le potentiel d'oxydoréduction baisse, la goethite est solubilisée dans la solution du sol, comme le montre le graphique 10. Ceci est attesté par FAVRE *et al.* (soumis) qui montrent par une analyse en spectroscopie Mössbauer que la quantité de goethite diminue au cours de la saison, avec la baisse du potentiel d'oxydoréduction.

Ces observations sont à rapprocher des études réalisées dans des conditions d'hydromorphie.

PONNAMPERUMA (1971), VIZIER (1983), montrent que dans des conditions d'engorgement temporaire, les oxydes de fer se réduisent. La réduction d'un oxyde de fer est une réaction chimique qui produit de l'alcalinité (ROWELL, 1981).

STUCKI AND ROTH (1977) montrent que dans des conditions de réduction, le fer structural des minéraux argileux se réduit. La réduction du fer structural provoque un réarrangement du réseau argileux qui libère des hydroxyles dans le milieu. LEAR AND STUCKI (1985) calculent que le ratio fer structural réduit / OH^- relargué est de $\frac{1}{2}$. Cette réaction entraîne donc à la fois une augmentation de la charge du feuillet, une augmentation de la CEC et une augmentation de l'alcalinité. FAVRE *et al.* (1998) montrent que l'argile du sol contient 70 % de beidellite environ et que celle-ci contient du fer. FAVRE *et al.* (soumis) montrent que la CEC de l'horizon supérieur de la rizière augmente au cours de la culture et que ce phénomène est réversible.

Ceci pourrait expliquer une part de l'augmentation de l'alcalinité et le fait que cette augmentation est régulière tout au long de la culture et réversible entre deux saisons de culture.

Une autre conséquence de la réduction du fer structural est l'augmentation de la charge des feuillets et une modification de la sélectivité de l'argile pour le potassium. KHALED AND STUCKI (1991) montrent que lorsque l'argile se réduit et que la charge du feuillet augmente, la quantité de potassium fixée définitivement sur l'argile augmente également. Les teneurs en potassium ont tendance à diminuer au cours de la saison. Ceci peut s'expliquer et par la consommation du potassium par les plantes, et par l'augmentation de la fixation du potassium dans le sol.

La dissolution de goethite aboutit à une production de fer ferreux dans la solution du sol. La présence de fer ferreux dans la solution du sol vient modifier la répartition des cations échangeables sur le complexe d'échange de l'argile comme le rapportent PONNAMPERUMA (1971) et BRINKMAN (1969). Ces auteurs montrent que lorsque du fer ferreux apparaît dans la solution du sol, les cations alcalins et alcalino-terreux présents sur le complexe d'échange de l'argile peuvent être relargués dans la solution du sol. Ce phénomène pourrait expliquer pour une part l'augmentation lente et progressive de magnésium dans la solution du sol, inversement corrélée au potentiel d'oxydoréduction.

Plusieurs auteurs (FREDRICKSON *et al.*, 1998, GÉNIN *et al.*, 1998) montrent qu'en présence de fer ferreux et de fer ferrique, un minéral de type rouilles vertes peut se former, provenant de la réduction d'oxydes de fer en particulier par des microorganismes. Ce minéral a des propriétés d'échange anionique. On en connaît les formes chlorurées, sulfatées et carbonatées.

La diminution des chlorures et des sulfates dans le milieu est corrélée à la baisse du potentiel d'oxydoréduction qui elle-même est liée à la dissolution de la goethite et donc à la production de fer ferreux dans le milieu. On pourrait expliquer la disparition progressive des chlorures par la formation progressive d'un minéral de type rouilles vertes chlorurées ou rouille vertes sulfatées.

L'apparition de ce minéral serait réversible, comme la baisse du potentiel d'oxydoréduction, ce qui expliquerait les diminutions cycliques et réversibles observées des chlorures et des sulfates.

Toutefois, nous ne faisons qu'avancer une hypothèse, également supportée par TROLARD *et al.*, (1997) dans une autre situation d'hydromorphie. La mise en évidence de ce minéral supposerait des analyses complémentaires de fer ferreux dans la solution du sol, des calculs d'équilibre du minéral avec la solution du sol, une identification en spectroscopie Mössbauer ou Raman du minéral dans des échantillons réduits provenant de la rizière.

7.5 Conclusion

Dans cette étude, à partir du suivi durant trois années consécutives de la solution d'une parcelle irriguée, nous avons montré que dans un sol argileux irrigué, la solution du sol et le potentiel d'oxydoréduction du sol évoluent fortement selon un cycle, d'une culture à l'autre, en passant par une période de jachère de la parcelle.

Nous avons montré que durant la culture, la solution du sol s'enrichit en carbonates et en magnésium alors que l'enrichissement en sodium est moindre. Curieusement, les chlorures disparaissent de la solution du sol au cours de la culture, ainsi que les sulfates. Durant l'inter-culture, la solution du sol retrouve sa composition initiale.

Nous avons montré que le rôle des transferts verticaux ou latéraux entre l'eau de surface et l'eau de la nappe phréatique est négligeable et ne peuvent pas expliquer ces évolutions. De même, nous écartons l'hypothèse d'un contrôle géochimique des éléments dans la solution du sol par la calcite, le gypse ou la goethite. Aucun équilibre avec ces minéraux ne peut expliquer l'évolution du faciès chimique de la solution.

Nous avons montré que les évolutions de l'alcalinité, du magnésium et pour une moindre part du calcium sont liées au régime hydrique et aux apports d'éléments par l'eau d'irrigation. Ceux-ci ne permettent d'expliquer qu'une partie de la dynamique des ions. Une part de l'apport d'alcalinité et de magnésium s'explique par les apports successifs d'eau d'irrigation en l'absence de tout lessivage.

Nous avons montré que l'évolution du magnésium est fortement corrélée négativement à l'évolution du potentiel d'oxydoréduction et que Cl^- et SO_4^{2-} sont fortement corrélés positivement à l'évolution du potentiel d'oxydoréduction. Nous avons montré également par calcul que la goethite se dissout avec la diminution du potentiel d'oxydoréduction.

Ceci conduit à imaginer un modèle de fonctionnement dans lequel l'oxydoréduction et les minéraux autres que le gypse et la calcite jouent un rôle majeur. La réduction du fer de la goethite et la réduction du fer structural auraient pour conséquences une augmentation de l'alcalinité du milieu, une augmentation de la CEC, une fixation du fer ferreux sur le complexe d'échange et un relargage de magnésium dans le milieu : ceci pourrait expliquer une part de l'augmentation de l'alcalinité et du magnésium dans la solution du sol.

La diminution des chlorures ainsi que des sulfates dans la solution du sol pourrait être liée à la formation d'un minéral échangeur anionique de type rouille verte, dont la garniture anionique peut se composer de sulfates et de chlorures. Une mise en évidence et une quantification de la formation de rouille verte permettraient de corroborer ce dernier point. Cette hypothèse paraît être la seule envisageable.

Quoiqu'il en soit, nous sommes en présence d'une dynamique saline manifestement non expliquée par des transferts, ni par la géochimie des sels solubles, mais pour laquelle la dynamique des différentes formes du fer avec l'oxydoréduction est à prendre en compte. Nous attirons particulièrement l'attention sur le fait que **la concentration en chlorure dans la solution du sol diminue d'un facteur 10 au cours de la saison alors qu'il n'y a pas de transferts de solutés de l'intérieur du système vers l'extérieur. Par conséquent, dès lors qu'il y a engorgement temporaire, le chlore n'est pas un traceur conservatif** et ne peut être utilisé comme espèce de référence par exemple pour élaborer un diagramme de concentration.

Chapitre 8

Iron reduction and CEC changes in a temporarily reduced irrigated soil

Soumis à EJSS

Fabienne FAVRE^{1,2()}, Daniel TESSIER³, Jean LARVY DELARIVIÈRE⁴, Jean Luc MAEGHT⁴, Mustapha ABDELMOULA⁵, Jean Marie GÉNIN⁵, Claude HAMMECKER⁴, Will P. GATES⁶ and Pascal BOIVIN¹*

(1) *IRD, Institut de Recherche pour le Développement, BP 5045, 34032 Montpellier Cedex 1, France.*

(2) *EPFL, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Institut d'Aménagement des Terres et des Eaux/Pédologie, 1015 Lausanne, Suisse.*

(3) *INRA, Route de St Cyr, 78026 Versailles, France*

(4) *IRD, Institut de Recherche pour le Développement, BP 1386 Dakar, Sénégal*

(5) *Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement, UMR 7564 CNRS-Université H. Poincaré, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villiers-Lès-Nancy, France*

(6) *CSIRO Land and Water, PMB No 2, Glen Osmond, SA 5064, Australia*

(*) *Corresponding author. E-mail : Favre@mpl.ird.fr*

Acknowledgments : Authors acknowledge Jean Pascal Dubois, IATE-P EPF Lausanne, for performing the ICP analysis.

Abstract

Rice cropping has a growing importance as a crop for human consumption. The development of rice production is mainly based on flood-irrigation. But salinisation hazard as well as soil evolution under temporary flooding may jeopardize soil quality. In this study, the consequences of temporary flooding on soil redox potential, soil pH, iron forms and related clay minerals and bulk soil cation exchange properties were monitored in a rice field on a vertisol. The dominant clay minerals were smectite and kaolinite. We found that soil bulk CEC

of reduced soil was twice that of oxidised soil. Mössbauer spectroscopy showed an increase in smectite structural Fe^{II} content upon reduction, which explained only a part of the CEC increase. The other part of the CEC increase was attributed to the removal of clay oxyhydroxide coatings by reductive-dissolution. The redox-induced evolution of the CEC was found to be highly reversible after 22 cycles of rice cropping. Nevertheless, the structural iron and free iron content of the Ap rice field horizon was lower than that of non cropped neighboring soils, suggesting an ongoing weathering and eluviation of the minerals. The observed changes in the CEC, and related redox reactions, may substantially modify the proton, anion and cation balance, as well as field pollutant transfer properties in irrigated fields. It is thus important to consider these processes for field solute transfers and modeling when temporary reduction occurs.

8.1 Introduction

With 1.35 Mha of rice fields and 150 Mt harvested each year, rice is an important crop for human consumption. In arid or semi-arid regions, rice fields must be irrigated, and, in many countries, rice cropping has to be extensively developed in the future to ensure self sufficiency. But irrigated rice systems are considered to jeopardise soil and water quality by inducing soil salinisation (MADELEY, 1993). While the salinity hazard related to rice cropping is well known and has been intensively studied, little work has focused on the long term effects of temporary reduction of soils due to flooding and the resulting hydromorphic conditions.

At each crop cycle, the soil is flooded and saturated over a period of about one hundred days. Micro-organisms oxidise soil organic matter (SOM), reducing the various electron acceptors of the soil and decreasing the redox-potential. The SOM is oxidised first by O₂, and successively by Mn, Fe and S when all soil O₂ has been consumed (VAN BREMEN 1988a). Because Fe is the fourth most abundant element in the Earth's crust (COTTON & WILKINSON, 1988), when anoxic conditions are established in saturated soils, Fe has the potential to become the major electron acceptor for SOM oxidation.

Mineral Fe occurs as Fe^{III} oxides and oxyhydroxides, or in the structure of clay minerals (STUCKI, 1988). PONNAMPERUMA (1967) proposed a synthesis of the main reduction equations for iron oxides. Iron oxide reduction releases hydroxyls in the soil solution; iron oxidation releases protons. BRINKMAN (1979) considered that iron reduction in temporary saturated soils is responsible for ferrolysis, a major soil degradation process. This acidification process occurs in leached soils and proceeds in two stages, as summarised by VAN BREMEN (1988b). When the soil becomes reduced, ferrous ions displace other exchangeable cations and saturate the exchange sites of clay minerals. During oxidation, Fe^{II} is oxidised to Fe^{III} insoluble oxides, and H⁺ takes the place of adsorbed Fe^{II}. Then, the unstable H⁺-clay converts to a clay with appreciable amounts of exchangeable Al.

Structural iron reduction has been described by many authors. Part of those studies are gathered in Stucki's reviews (STUCKI, 1988; 1997). Structural iron reduction can be induced by chemical reducing agents (ROZENSON & HELLER-KALLAI, 1976, STUCKI & ROTH, 1977, STUCKI, 1988), or by incubating a clay suspension inoculated with micro-organisms, which can be selected bacterial strains (STUCKI *et al.* 1987, VEMPATI *et al.* 1995, KOSTKA *et al.* 1996, GATES *et al.* 1993, ERNSTSEN *et al.* 1998) or soil natural bacteria (WU *et al.*, 1988). It is well established that reduction of

structural iron modifies the chemical and physical properties of clays (STUCKI, 1997). With Na suspensions, layer charge and cation exchange capacity (CEC) increase (STUCKI & ROTH, 1977, KHALED & STUCKI, 1991). Some studies show a decrease of specific surface area (LEAR & STUCKI, 1989), interlayer distances (WU *et al.*, 1989) and swelling properties upon reduction (STUCKI *et al.*, 1984b, LEAR & STUCKI, 1989, STUCKI & TESSIER, 1991, GATES *et al.*, 1998). CEC increase is not linearly related to the number of moles of reduced iron. STUCKI & ROTH (1977) explained this non linearity by a loss of hydroxyls, which contributed to increase suspension solution alkalinity. This interpretation has recently been confirmed in a synthesis paper by HELLER-KALLAI (1997).

STUCKI *et al.* (1984a) and KOMADEL *et al.* (1995), using chemical reducing agents and obtaining high reduction levels (>90% of total Fe as Fe²⁺), observed from the infrared spectra of nontronites that structural iron reduction was not fully reversible. Conversely, GATES *et al.* (1996) observed a complete reversibility of the ²⁹Si chemical shift in the NMR of both biologically and chemically reduced montmorillonite, but the amount of reduction never exceeded about 70% of total Fe. Except for the studies of ERNSTSEN (1996) and ERNSTSEN *et al.* (1998), who worked on clays separated from till deposits, all the investigations were carried out on suspensions of reference clay minerals in the laboratory.

This paper focuses on a soil temporarily reduced by flooding associated with rice culture. In order to discern the long term evolution of an irrigated rice field flooded twice a year for eleven years, the evolution of CEC and iron forms upon reduction were monitored. The reversibility of these redox-induced processes will be discussed by comparing cropped and non cropped neighbouring soils.

8.2 Material and methods

8.2.1 Study site and soil

Field experiments were conducted in an irrigated rice field, located in the Senegal valley, region of Podor (16°40'N, 15°W) (northern Senegal), in the IT1 irrigation scheme of Donaye village. The soil is an arid Vertisol (SOIL SURVEY STAFF, 1981), locally known as Hollaldé soil and is representative of the soils and irrigated rice schemes of the Senegal valley. Flooded rice is cropped twice a year. The first crop takes place during the hot-dry season (from March to June) and the second crop takes place during the rainy season (from July to October). The field is flooded over one hundred days at each crop season, from rice emergence to rice maturity (BOIVIN *et al.*, 1995). The field was laser-leveled, but lacks drainage facilities, and is located at the border of the irrigation scheme. The neighboring soil, outside the scheme, belongs to the same soil mapping unit according to FAO-SEDAGRI (1973), but has never been cultivated. Thus, it is considered to be representative of the non-cropped initial state of the soil.

8.2.2 Oxidized soil characterization

Between two crop cycles, the soil dries up and oxidizes. Two soil samples, ApOx and ABOx, were collected between cropping seasons in their oxidized state from the Ap horizon (0-20 cm depth) and AB horizon (20-45 cm depth) respectively. The neighboring oxidized soil was also sampled from the Ap horizon (sample IApOx : Initial state of Ap horizon, Oxidized).

On each sample, mechanical analysis, total organic carbon, total Fe in soil, Fe in the <2µm fraction (by digestion in HF), and free Fe in the <2µm fraction (MEHRA & JACKSON, 1960) analyses were performed. Clay mineralogy was determined by X-ray diffraction (XRD), and the percentages of the various clay minerals were calculated from X-ray diffractograms using the DECOMPXR model (LANSON & BESSON, 1992).

Iron states were studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy at 78 K and 15 K. Mössbauer spectra can reveal the presence of minute amounts of iron oxides associated with phyllosilicates, but moreover, they enable an unequivocal identification of these mineral and their quantification down to 1%. Examples of such associations, containing only minor quantities of iron oxides, have been given by MURAD & WAGNER (1994). In contrast, the paramagnetic nature of most phyllosilicates, is revealed by Mössbauer spectra which consist of one or more quadrupolar doublets. Transmission Mössbauer spectroscopy was carried out using a ^{57}Co source embedded in an Rh matrix mounted on a constant acceleration drive. Metallic α -iron was used for calibration and the cryostat was a closed cryogenic workstation from Cryo Industries of America®. Moreover, low temperature measurements minimised any reoxidation of the samples. Spectra were recorded at 12 K, 15 K and 78 K. Computer fittings (χ^2 minimization) were done using Lorentzian-shape lines with variable widths for taking into account the spectral asymmetry.

The CEC of soil samples were analyzed using the cobalt-hexamine trichloride (Cohex) non pH-buffered method (AFNOR standard NFX 31-130, AFNOR, 1994). Cobalt ion concentrations in the exchange solutions were determined by ICP-AES. The Cohex method was compared recently by CIESIELSKI & STERCKEMAN (1997) and found to be equivalent to other CEC measurement methods. This method measures the CEC at native soil pH, and is simple and rapid so that it allowed for better conservation of anoxic conditions when working with reduced soil samples as described below. CEC values and all other analyses are expressed on the basis of air dried soil weight.

8.2.3 Soil reduction in the field

The status of soil reduction in the field was monitored *in situ* as redox-potential (E_{H}), pH, CEC and $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ratio. The E_{H} was monitored at the bottom of the Ap horizon and in the central part of the AB horizon, using platinum combination probes (Schott Geräte Metal Elektrode PT 1800) placed permanently at 20 and 40 cm depths. Three probes were placed at each depth and the E_{H} was then measured daily throughout the whole crop cycle.

In situ soil pH was monitored with the same frequency, using pH combination glass membrane probes with a Calomel internal reference system (Schott Geräte, pH Einstabmesskette H 9080). The pH probes have a lateral pipe allowing periodic renewal of the internal solution during monitoring, without necessitating extraction of the probe. Two pH probes were placed at 20 cm and at 40 cm depth.

The evolution of the CEC and state of Fe upon reduction were analyzed on soil samples collected at different redox potentials during the cropping cycle. The A and B soil samples were collected in Ap horizon after 85 days of flooding, sample C was collected in AB horizon after 63 days of flooding and sample D in AB horizon after 85 days of flooding. Samples were immediately packed in an air tight box filled with N_2 gas, and stored at 4° C in order to limit microbial activity, to stabilize E_{H} and to prevent oxidation. Soil CEC and iron forms were then determined using the same methods as described above, under N_2 gas atmosphere.

Table 8.1 - CEC values, flooding length, E_H values and color of field and laboratory reduced soil samples.

Sample	CEC	n-day of flooding	E_H	Color (dry) [†]	Δ CEC ‡
	cmol kg ⁻¹		V		cmol kg ⁻¹
A	62.3	85	-0.137	-	36.2 §
B	57.4	85	-0.137	-	31.3 §
C	40.2	63	0.175	-	10.3 ¶
D	50.1	85	0.152	-	20.2 ¶
L1	26.1	-	0.46	2.5 Y 7/3	
L2	37.1	-	0.27	2.5 Y 5/3	10.0#
L3	55.8	-	-0.030	7.5 Y 6/2	29.7#

†: standard soil color charts

‡: CEC of reduced sample minus CEC of oxidized sample

§: oxidized sample is ApOx

¶: oxidized sample is ABOx

#: oxidized sample is L1

Table 8.2 - Analytical results for bulk soil and clay fraction

Sample	Clay	Fine Silt	Coarse Silt	Fine Sand	Coarse Sand
	----- % -----				
ApOx	57.4	15.9	15.2	11.4	1
ABOx	65.5	16.7	9.9	7.7	2
IApOx	62.3	17.4	11.2	9	1

Sample	Total Fe in soil †	Fe oxide in soil ‡	Total Fe in clay †	Fe oxide in clay †	Structural Fe §	Structural Fe ¶
	----- cmol kg ⁻¹ of air dried soil -----					cmol kg ⁻¹ of smectite
ApOx	87.2	41.4	71.9	26.1	45.8	114.0
ABOx	99.6	44.8	78.6	23.8	54.8	119.5
IApOx	99.7	46.0	80.6	26.9	53.7	123.1

†: measured value

‡: calculated value. Fe oxide in soil = Total Fe minus Structural Fe

§: calculated value. Structural Fe in soil = Total Fe in clay minus Fe oxide in clay

¶: calculated value. Structural Fe in smectite = Structural Fe * (smectite ratio in clay (0.7))* (clay ratio in soil)

Sample	Fe oxide in soil	Structural Fe in soil
	% of total iron content in soil	
ApOx	47.5	52.5
ABOx	45.0	55.0
IApOx	46.1	53.9

8.2.4 Experimental reduction in the laboratory

Three kilograms of soil from the Ap horizon were dried up, sieved at 4mm, and mixed with distilled water with a 1:1 ratio. This water / soil mixture (L) was incubated at 30° C under N₂ atmosphere and continuously mixed with a blade propeller during the experiment. The E_h and pH were continuously monitored with, respectively, platinum and KCl probes.

Three weighed subsamples (L1, L2, L3) of mixture L were taken, according to changes in the value of E_h and soil colour with time (table 8.1). From each mixture L subsample, weighed subsamples were taken for CEC measurement with Cohex under N₂ gas atmosphere, gravimetric water content measurement and Mössbauer spectroscopy (samples L1 and L3 only). Mossbauer spectroscopy was used to determine the FeII/FeIII ratio as well as to provide an indication of the mineral (oxide or smectite) and the crystal site (octahedral or tetrahedral) where Fe resided in. All experiments were conducted under N₂ gas atmosphere in order to prevent oxidation.

8.3 Results and discussion

8.3.1 The initial state (inter crop and outside scheme)

The characteristics of the oxidised soil are presented in table 8.2, for the intercrop samples ApOx, ABOx and the neighboring soil outside the irrigation scheme, IApOx. The mechanical, CEC, total carbon content and pH values are very close to the mean characteristics of a vertisol according to WILDING & PUENTES (1988). The CEC values divided by clay content are about 45 cmole kg⁻¹ of clay for the three samples. Structural iron was calculated from total clay iron content minus clay-free iron content as determined by chemical analysis. Free iron content in soil was then calculated using total iron in soil minus structural iron in clay. This calculation assumes that the silt and sand structural iron content is negligible, which is supported by COLLEUILLE observations (1993) who showed that silt and sand are composed of quartz coated with iron oxyhydroxides in those soils. The free iron content in soil ranged from 41.4 to 46.0 cmole Fe kg⁻¹ of air-dried soil, while the structural iron content ranged from 45.8 to 54.8 cmole Fe kg⁻¹ of air-dried soil.

The clay fraction is composed of smectite and kaolinite according to XRD. Spectral fitting of diffraction patterns gave ratios of 70% of smectite and 30% of kaolinite in mineral clay fraction. The large amount of smectite explains the amount of structural iron observed from chemical analysis. Up to 50% of the Fe in the oxidised samples exists as oxyhydroxides. These oxyhydroxides can be positively charged and coat the clay surfaces (ROTH *et al.*, 1969; TESSENS & ZAUYAH, 1982), which could explain the low CEC values obtained if compared to the smectite content. The three samples were identical according to their XRD pattern, but differences in the various iron forms content could be observed. For example, the cultivated Ap horizon had lower iron contents than the non cultivated neighbouring soil (table 8.2). The ApOx sample contains 45.8 cmole structural Fe kg⁻¹ of air-dried soil, while the IApOx contains 51.4 cmole Fe kg⁻¹ of air-dried soil. If we consider that all structural Fe is associated with the smectite fraction, and that 70% of the clay fraction is smectite, the structural Fe content of ApOx smectite is 114.0 cmole Fe kg⁻¹ of smectite, and the structural Fe content of IApOx smectite is 123.1 cmole Fe kg⁻¹ of smectite. These differences can be interpreted as a weathering effect of irrigation, as discussed below.

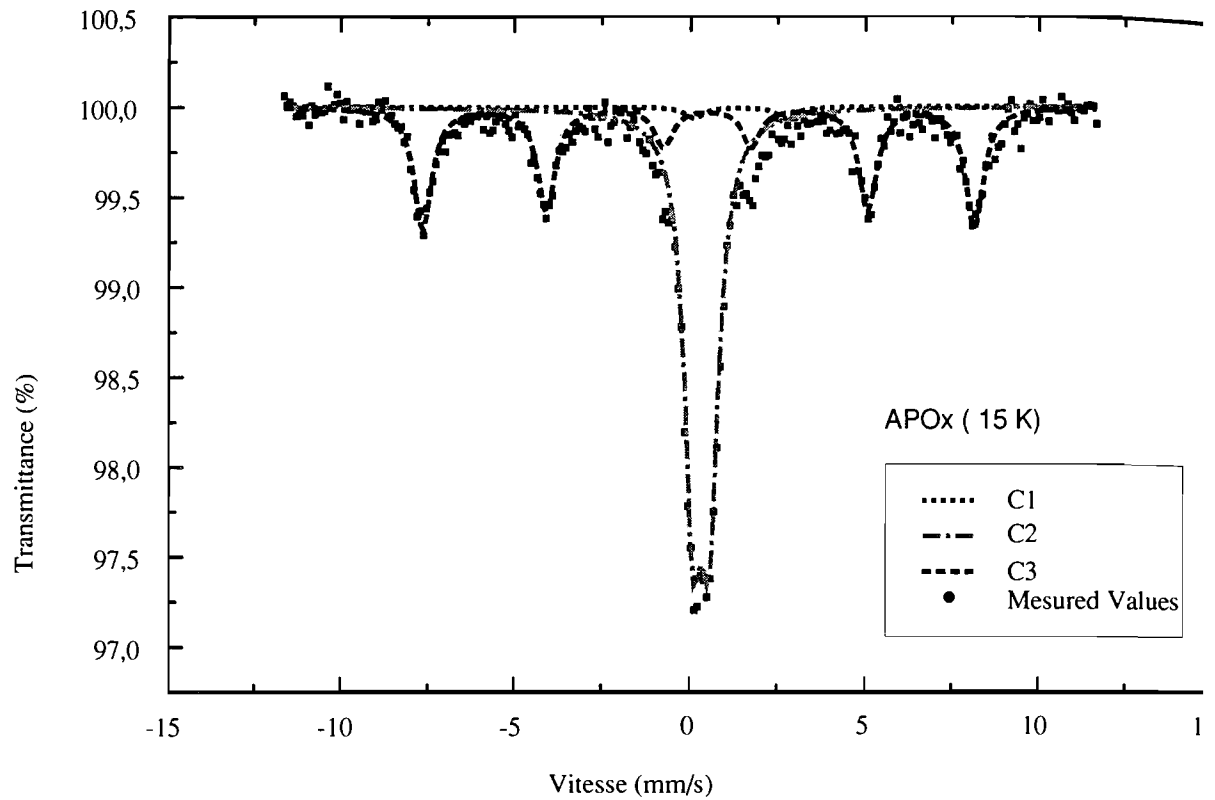


Figure 8.1(a) - Mössbauer Spectra of ApOx sample.

Sample ApOx 15 K				
Iron Form	δ relative fer α [mm/s]	H(kOe)	ΔE_Q [mm/s]	RA [%]
C1	1.57		2.59	2
C2	0.49		0.47	57
C3	0.48	490	-0.25	41

Table 8.3 (a) - Hyperfine parameters of Mössbauer spectroscopie. Sample ApOx
 d = isomer shift with respect to metallic α -iron at room temperature in mms^{-1} ; DEQ = quadrupole splitting in mm s^{-1} ; H is the hyperfine field in kOe ; RA = relative area in %

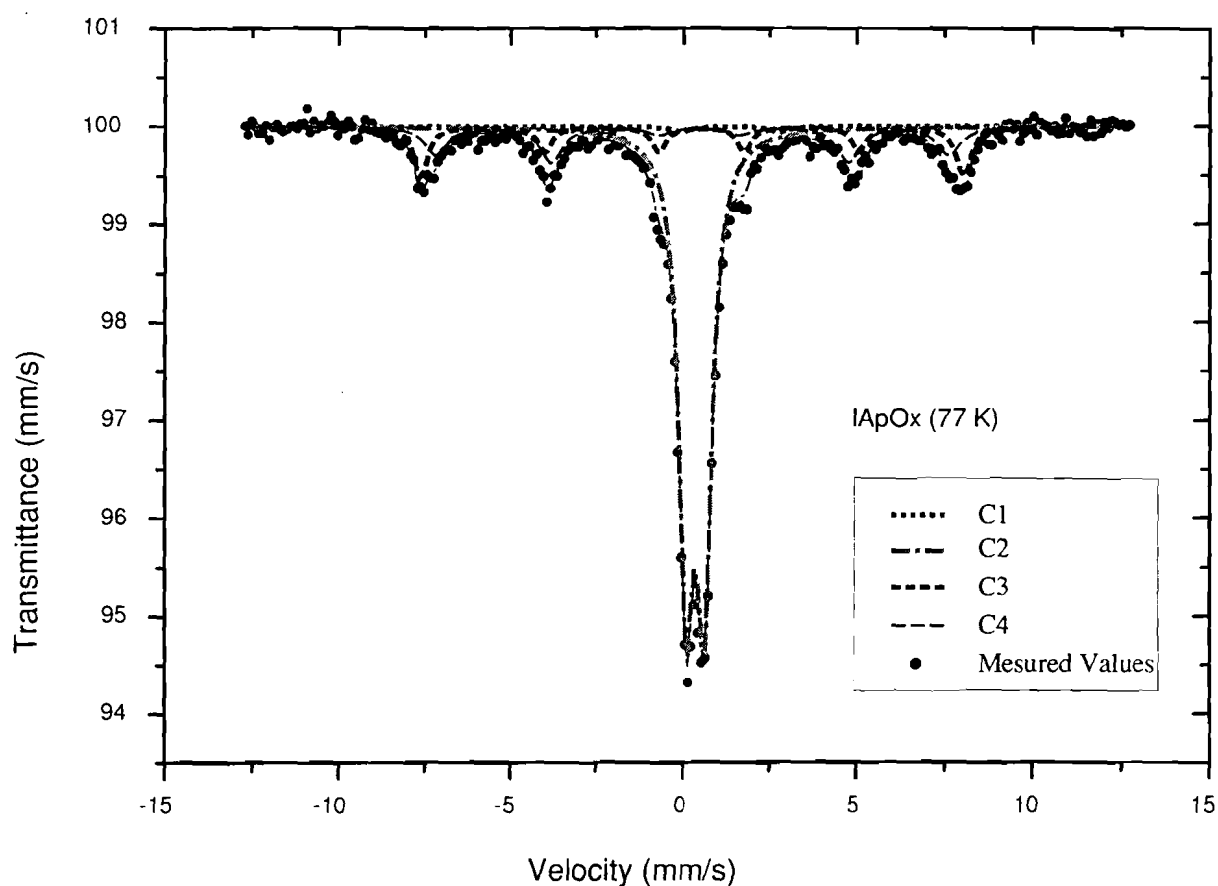


Figure 8.1(b) - Mössbauer Spectra of IApOx sample.

Sample IapOx 77 K				
Iron Form	δ relative for α [mm/s]	H(kOe)	ΔE_Q [mm/s]	RA [%]
C1	1.48		2.84	1
C2	0.52		0.53	68
C3	0.47	486	-0.33	15
C4	0.45	460	-0.25	16

Table 8.3 (b) - Hyperfine parameters of Mössbauer spectroscopy. Sample IApOx
d = isomer shift with respect to metallic α -iron at room temperature in mms^{-1} ; *DEQ* = quadrupole splitting in mm s^{-1} ; *H* is the hyperfine field in kOe ; *RA* = relative area in %

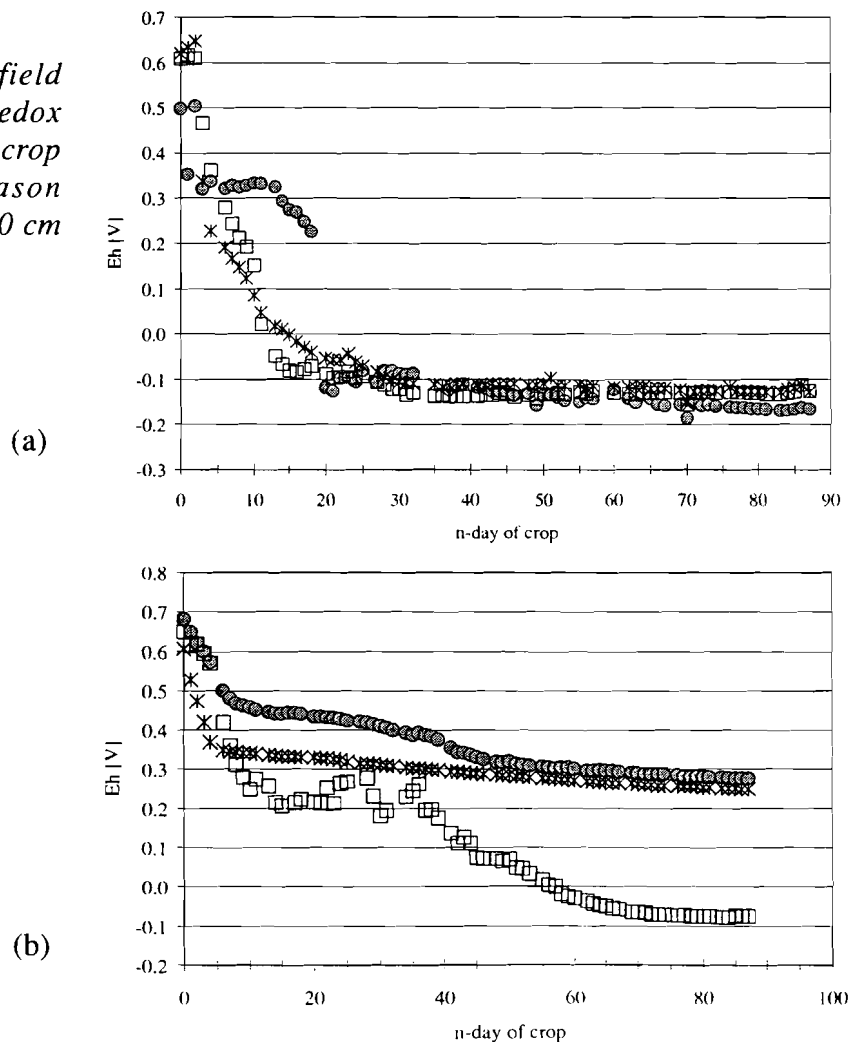
The Mössbauer spectra of samples ApOx and IApOx are shown in figure 8.1 and the hyperfine parameters are presented in table 8.2. In each case, the Mössbauer spectra were fit with two doublets (smectites) and one or two sextets with parameters characteristic of goethite (C3 and C4) (MURAD & JOHNSTON 1987). Spectra display two quadrupole doublets, C1 and C2, where C1 corresponds to ferrous ions in octahedral site with a large isomer shift (d) and quadrupole splitting (DE_Q) (1.5 mm/s and 2.6 or 3.3 mm/s respectively) whereas C2 corresponds to ferric ions in octahedral site with a low d and DE_Q around 0.5 mm/s.

8.3.2 Soil evolution upon reduction, field and laboratory experiments

8.3.2.1 Redox-potential evolution

The in situ redox-potentials, decreased during flooding to values indicating the onset and continuation of reducing conditions (figure 8.2). The three probes located in Ap horizon (20 cm) showed a drop in the redox-potential with duration of flooding, from 0.6 V to -0.14 V. In a laboratory experiment, ERNSTSEN *et al.* (1998) observed a similar decrease to a value of -0.15 V due to microbial reduction of till deposits. The redox potential measured at two of the probes located in the AB horizon; (40cm depth) decreased over time, from 0.6 V to 0.26 V. The redox potential at the third probe decreased only to -0.07 V (figure 8.2). The redox values observed in the Ap horizon are lower than in the AB horizon and are indicative of processes that occur during surface flooding: rapid Ap horizon saturation and oxygen consumption, and very low soil saturation of the interiors of vertisol prisms (AB horizon), as shown by FAVRE *et al.* (1997). In the AB

Figure 8.2 - In situ field monitoring of soil Redox potential during one crop cycle, cropping season 1998. 20 cm (a) and 40 cm (b).



horizon, flooding water enters rapidly in the cracks and spaces between peds, but then very slowly into the prisms, because air is entrapped in the prisms, DOMMARGUES (1961) and MOUREAUX (1968) showed that under natural flooding, the microbial activity in the AB horizons of those soils remains aerobic over 40 days after flooding. As shown by KOTSKA *et al.* (1996), oxygen inhibits microbial reduction of the soil.

Laboratory E_h values obtained when collecting subsamples L1, L2 and L3 are reported in table 8.1. The E_h dropped from 0.46 V to -0.03 V during the experiment. The minimum value reported from laboratory measurements was higher than those from the field.

8.3.2.2 Redox-induced CEC changes

The redox processes induced by flooding resulted in significant increases in CEC of field soils (Table 8.4). The CEC value of dry and oxidized Ap horizon (ApOx) between two cropping seasons was 26.1 cmole kg⁻¹. CEC values for samples A and B are respectively 62.3 and 57.4 cmole kg⁻¹ of soil, thus, the CEC of the Ap horizon increased by more than 30 cmole kg⁻¹ of soil for samples A and B during flooding (table 8.4). Likewise, the CEC of samples from soils C and D increased, respectively, by 10 and 20 cmole kg⁻¹ above the CEC of ABOx sample (29.9 cmole kg⁻¹ of soil).

In the laboratory experiment, the CEC value of mixing L increased from 26.1 cmole kg⁻¹ (L1 sample, oxidized) to 37.1 cmole kg⁻¹ (L2 sample, partly reduced) and 55.8 cmole kg⁻¹ (L3 sample, reduced) (table 8.1). Between L1 and L3, CEC increased of 29.7 cmole kg⁻¹.

Thus, the results of both field and laboratory experiments indicate a strong relation between the reduction in the redox potential and the increase in CEC following flooding.

Stucki and coworkers (STUCKI & ROTH., 1977, STUCKI *et al.*, 1984b, KOMADEL *et al.*, 1995) have correlated increases in CEC (or layer charge) with increasing levels of reduction of structural Fe in smectites. However, the magnitude of the increases in CEC reported are much lower than observed here. While it is difficult to imagine, perhaps experimental artifacts from the use of dithionite as a reducing agent induce an underestimation of clay layer charge, as has recently been discussed by HELLER-KALLAI (1997).

8.3.2.3 Mössbauer spectra

Mössbauer spectra (figure 8.3), fitted hyperfine parameters and calculated relative percentages of different iron states (table 8.5) were determined for samples A, L1 and L3.

The Mössbauer spectrum of reduced field soil sample A showed the same iron forms, namely octahedral Fe^{II}, octahedral Fe^{III} and goethite Fe^{III} forms than the oxidized sample ApOx. However, the relative percentage of octahedral Fe^{II} is 2% in oxidized sample ApOx and 10% in the reduced sample. Because ferric oxihydroxides are unstable upon reduction (LINDSAY, 1988), and the Mossbauer spectrum shows no evidence of free Fe²⁺, all the octahedral FeII observed in the reduced sample is probably smectite FeII. If 10% of soil total iron is octahedral Fe^{II}, then 19% of the smectite structural iron is reduced. If we neglect sampling errors due to the short-scale spatial variability of structural Fe in the field, this 8% increase would correspond to a reduction of 6.98 cmole kg⁻¹ of air dried soil of octahedral iron. Assuming a simple mole-per-mole increase in CEC with reduction of FeIII to FeII, this should result in an increase of the negative clay layer charge of 6.98 cmole kg⁻¹ of soil, which is only 19.3 % of the measured CEC increase. Spectra of laboratory samples L1, L2 and L3 showed the same octahedral Fe^{III}, octahedral Fe^{II} and goethite Fe^{III} forms, but the relative percentage of octahedral Fe^{II} is only 1.5% in L1 (oxidized sample), and 4% in L3 (reduced sample) (table 8.5). Incubating soil in the laboratory induced the reduction of approximately 2.2 cmole kg⁻¹ of soil of octahedral Fe^{III}. This represented 7.6 % of reduced octahedral Fe in smectite. This increase leads to a 2.2 cmole kg⁻¹ of soil increase of clay layer

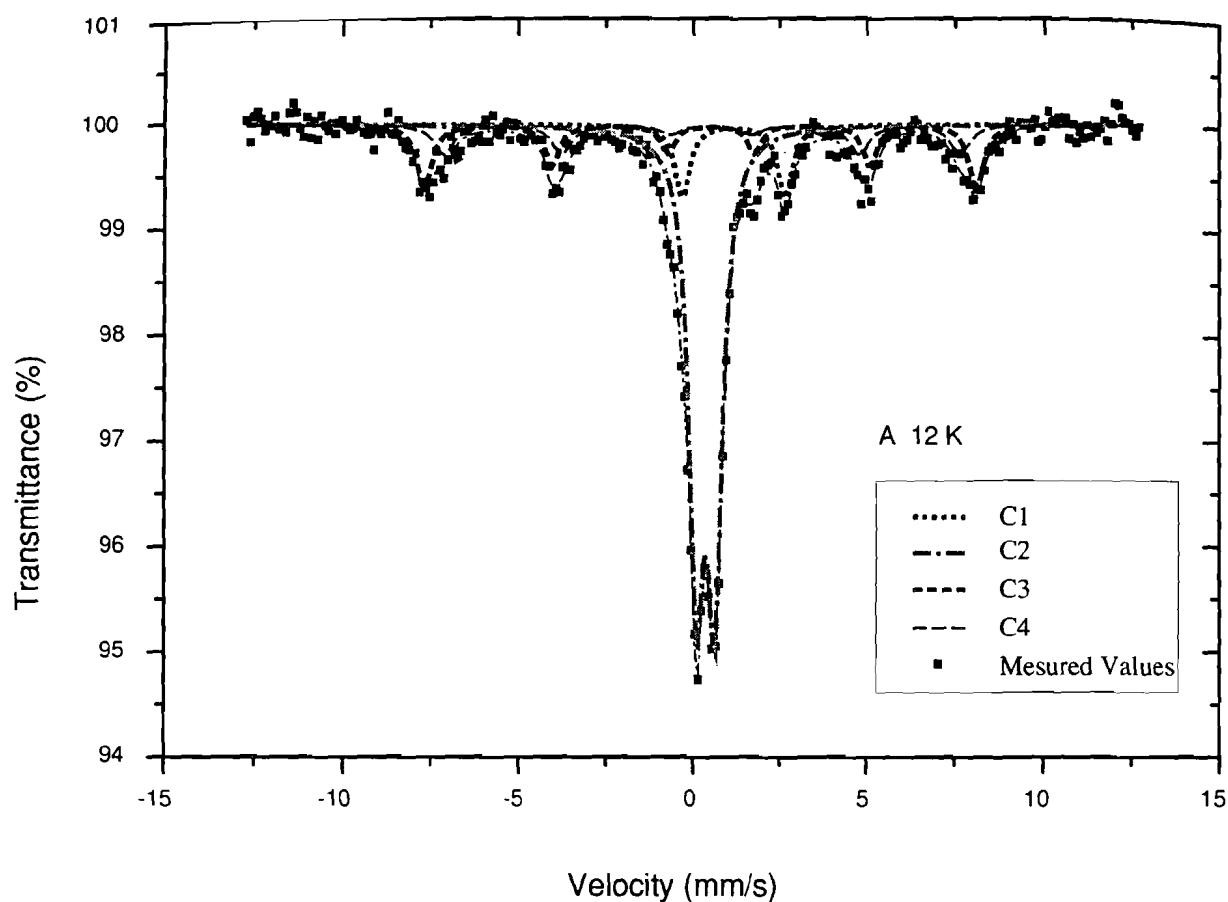


Figure 8.3 (a) - Mössbauer spectra of A sample.

Sample A: CEC = 62.3 cmol kg ⁻¹				
Iron Form	δ relative for α	H(kOe)	ΔE_Q	RA
	mm s ⁻¹		mm s ⁻¹	%
C1	1.31		2.96	10
C2	0.53		0.53	60
C3	0.48	491	-0.30	18
C4	0.49	459	-0.25	12

Table 8.4 (a) - Hyperfine parameters of Mössbauer spectroscopy. Sample A.
d = isomer shift with respect to metallic α -iron at room temperature in mms⁻¹ ; *DEQ* = quadrupole splitting in mm s⁻¹ ; *H* is the hyperfine field in kOe ; *RA* = relative area in % .

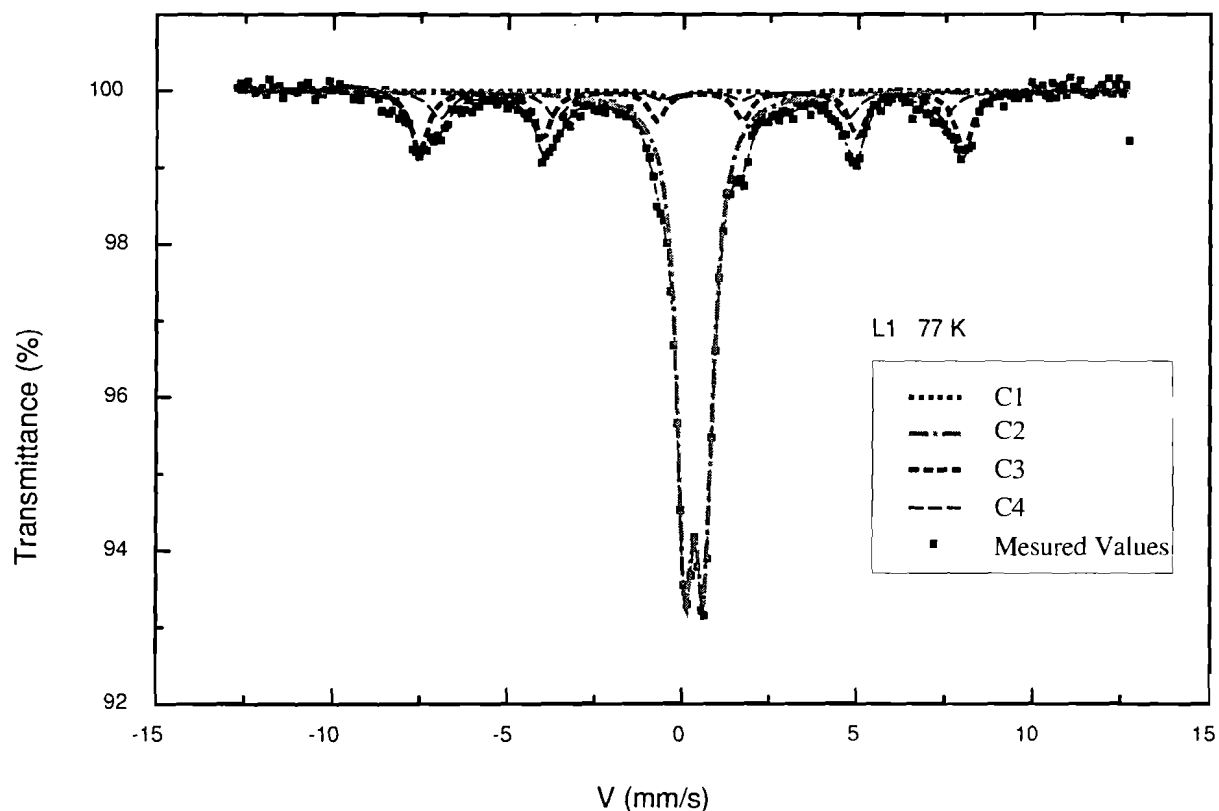


Figure 8.3 (b) - Mössbauer spectra of L1 sample.

Sample L1: CEC = 32.0 cmol kg ⁻¹				
Iron Form	δ relative fer α	H(kOe)	ΔE_Q	RA
	mm s ⁻¹		mm s ⁻¹	%
C1	1.48		3.3	1.5
C2	0.52		0.55	66
C3	0.47	482	-0.25	21
C4	0.49	446	-0.29	11.5

Table 8.4 (b) - Hyperfine parameters of Mössbauer spectroscopie. Sample L1.

d = isomer shift with respect to metallic α -iron at room temperature in mms-1 ; DEQ = quadrupole splitting in mm s-1 ; H is the hyperfine field in kOe ; RA = relative area in % .

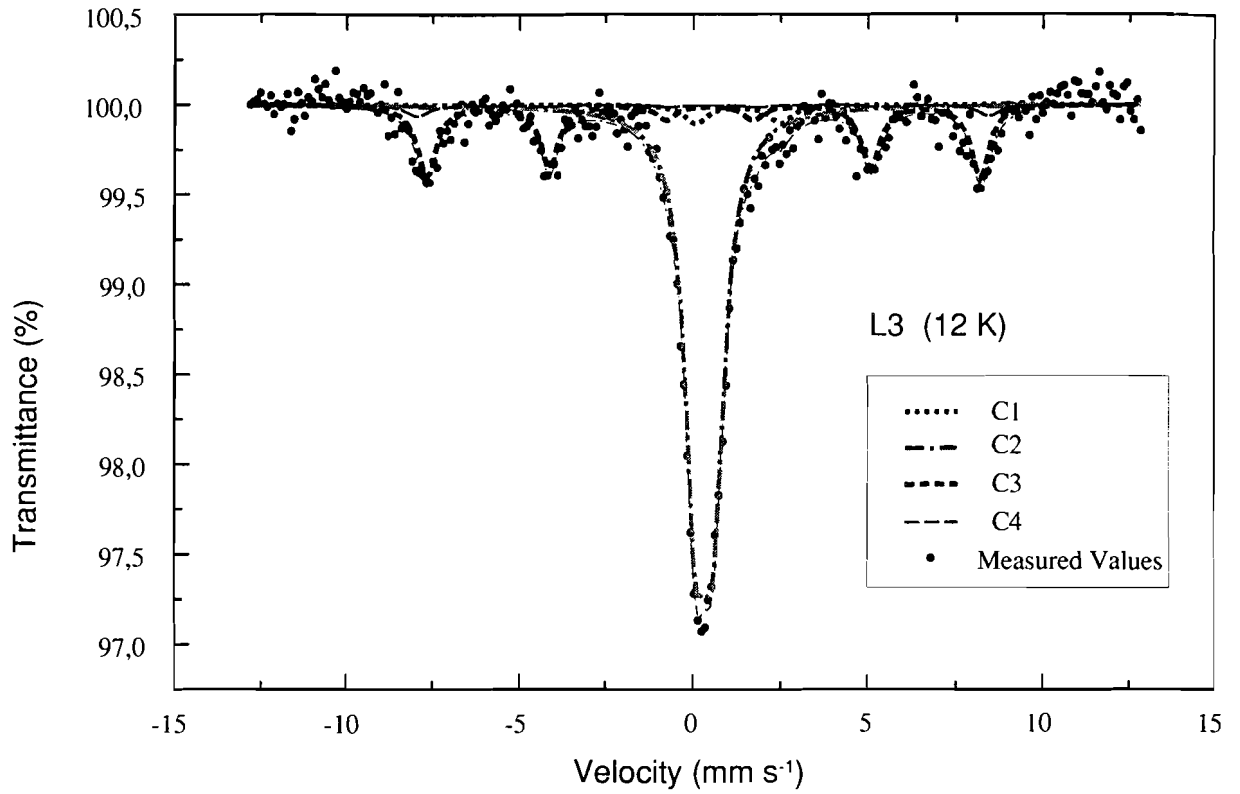


Figure 8.3 (c) - Mössbauer spectra of L3 sample.

Sample L3: CEC = 55.8 cmol kg ⁻¹				
Iron Form	δ relative for α	H(kOe)	ΔE_Q	RA
	mm s ⁻¹		mm s ⁻¹	%
C1	1.44		2.42	4
C2	0.5		0.51	68
C3	0.53	509	-0.34	3
C4	0.47	492	-0.21	25

Table 8.4 (c) - Hyperfine parameters of Mössbauer spectroscopy. Sample L3.

d = isomer shift with respect to metallic α -iron at room temperature in mms-1 ; ΔE_Q = quadrupole splitting in mm s-1 ; H is the hyperfine field in kOe ; RA = relative area in % .

charge, which is only 8 % of the observed CEC increase. Note that in the laboratory experiment case, the soil was homogeneous, and that there is no assumption on spatial variability.

The influence of Fe^{II}/Fe^{III} ratio on the observed increase in CEC can be discussed on different bases. The ApOx contains 45.8 cmole kg⁻¹ of structural Fe^{III} which is enough to allow an increase in the soil CEC of 36.2 cmole kg⁻¹ upon Fe^{III} reduction. But according to STUCKI. (in STUCKI *et al.*, 1988), when smectite structural iron is reduced, hydroxyls ions are expelled from the clay structure, and partly balance the increase of the layer negative charge. LEAR & STUCKI (1985) estimated the ratio of expelled hydroxyls per reduced iron as 0.32.

It follows that the CEC changes can be expressed as:

$$CEC_{Red} - CEC_{Oxy} = (Fe^{III}_{StructuralRed} - Fe^{III}_{StructuralOxy}) - (OH_{StructuralRed} - OH_{StructuralOxy}) \quad (2)$$

and

$$(OH_{StructuralRed} - OH_{StructuralOxy}) / (Fe^{III}_{StructuralRed} - Fe^{III}_{StructuralOxy}) = 0.32 \quad (3)$$

which leads to :

$$CEC_{Red} - CEC_{Oxy} = (Fe^{III}_{StructuralRed} - Fe^{III}_{StructuralOxy}) * 0.68 \quad (4)$$

With :

CEC_{Red} = CEC of reduced soil [cmole kg⁻¹ of soil]

CEC_{Oxy} = CEC of oxidized soil [cmole kg⁻¹ of soil]

Fe^{III}_{StructuralRed} = number of structural Fe^{III} moles in reduced soil [cmole kg⁻¹ of soil]

Fe^{III}_{StructuralOxy} = number of structural Fe^{III} moles in oxidized soil [cmole kg⁻¹ of soil]

OH_{StructuralRed} = number of structural OH moles in reduced soil [cmole kg⁻¹ of soil]

OH_{StructuralOxy} = number of structural OH moles in oxidized soil [cmole kg⁻¹ of soil]

By applying this stoichiometry to sample ApOx, the observed CEC increase would correspond to the reduction of 53 cmole kg⁻¹ which is more than 100% of the octahedral Fe in the smectite fraction. KOMADEL *et al.* (1995), observed a maximum iron reduction of 94% (338 cmole kg⁻¹) for a smectite reduced by a chemical reducing agent. With biological reduction, the maximum octahedral Fe^{II} / total octahedral Fe observed by STUCKI *et al.* (1987), GATES *et al.* (1996) and KOTSKA *et al.* (1996) were respectively 51% (28 cmole kg⁻¹), 19% (10 cmole kg⁻¹) and 30% (108 cmole kg⁻¹) of Fe²⁺. Whatever the ancillary chemical reactions that occur during structural iron reduction may be, the CEC increases we observed are much greater compared to the amount of structural iron reduction determined from chemical analysis.

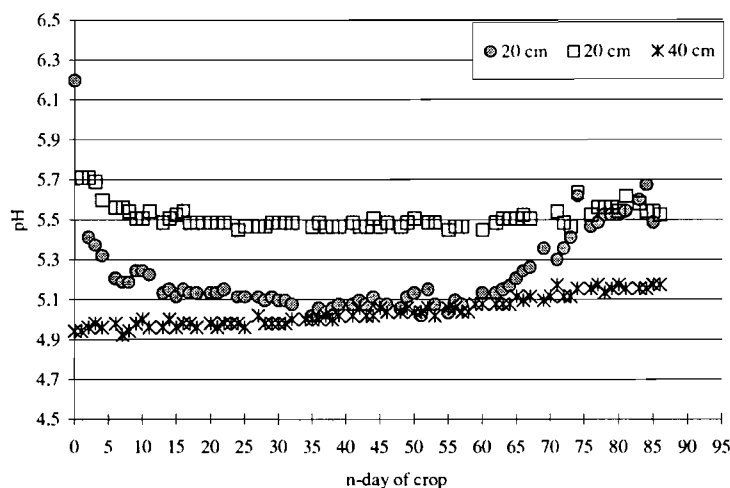
8.3.2.4 Other possible factors for CEC increase

a) Variable charges

The layer charge of kaolinite and other minerals is pH-dependent due to edge charges. If the soil pH is modified, those charges can also be modified. As shown in figure 8.4, the maximum pH increase was 0.5 pH unit at 20 cm depth and pH remained constant at 40 cm depth in the rice field during the crop cycle. This pH evolution is similar to that reported by ERNSTSEN *et al.* (1998) for the bacterial reduction of a clay deposit. The changes in charge in this range of pH can only have a small contribution to CEC variations. As presented in McBRIDE (1994), a 0.5 pH increase (from 5 to 5.5) would induce less than a 1 cmole kg⁻¹ (air dried soil) decrease in positive charge for

kaolinite and oxides, and no changes in smectite charges. We thus estimate that variable charges are unlikely to account for the observed CEC increase upon reduction.

Figure 8.4 - In situ field monitoring of soil pH during one crop cycle, cropping season 1998.



b) Organic matter

During flooding, organic matter is transformed by soil micro-organisms. Total carbon represents 5% of the soil mass of the soils studied. We can estimate that humic substances represent from 0.77 to 1.1 % of the soil mass according to the usually allowed values of 45-65% of carbon in humic substances (CHAMAYOU ET LEGROS, 1989). These authors reported CEC values due to humus varying between 100 to 200 cmole kg⁻¹. The equation given by McBRIDE (1994) estimates a CEC value of 215 cmole kg⁻¹ for the 5.5 in situ pH value measured. These estimations indicate that humus CEC can reach a maximum value of only 2.4 cmole kg⁻¹ in the studied soil. As soil pH is nearly constant, variations in humus content cannot account for the CEC variations.

c) Oxyhydroxides coatings

Observations by transmission electron microscopy (TME) revealed that the smectite surface of soils are often coated by iron oxyhydroxides (ROTH *et al.*, 1969 ; unpublished results). ROTH *et al.* (1969) showed that negatively charged exchange sites of clay surface are blocked by positively charged oxyhydroxide coatings. These oxyhydroxide coatings are readily removed by biological and chemical reductive-dissolution (OTTOW, 1973, BLOOMFIELD 1951). The Mössbauer spectra we obtained on reduced samples (A and L3) show a decrease in goethite content from 30 to 40 % (table 8.3 and 8.4). ROTH *et al.* (1969) attributed increases of 10 to 30% of the clay CEC to this phenomenon, for various clay types with various free iron and structural iron content. If we apply the 30% increase result, we can attribute up to 12 cmole kg⁻¹ of air dried soil of CEC increase to iron oxyhydroxide coatings dissolution.

Combining the various factors possibly responsible for the increase in CEC with reduction for A sample: structural iron reduction according to Mössbauer spectroscopy (6.98 cmole kg⁻¹ of air dried soil CEC increase); estimation of variable charges (1 cmole kg⁻¹ of air dried soil CEC increase); and coating removal (12 cmole kg⁻¹ of air dried soil CEC increase), we can explain an increase in CEC of about 20 cmole kg⁻¹ of air dried soil. Thus, about 12 cmole kg⁻¹ of air dried soil of the observed increase in CEC as measured by COHEX still remains unexplained. This discrepancy is discussed below.

d) Factors of discrepancy in CEC increase estimation

For the field experiment, CEC monitoring was performed on different soil samples, even though they were collected at the same sampling location. Though vertisols are particularly homogeneous, total iron, oxyhydroxide iron content and oxidation state might change from a sample to another, as well as from microsite to microsite (ERNSTSEN *et al* 1998). Nevertheless, this sampling error is likely not to occur in the laboratory experiment, because the subsamples are taken from an homogenized sample. Furthermore, the great similarity in the Mössbauer spectra obtained on the oxidized sample (field and laboratory experiment) allow us to exclude variations in Fe^{II}/Fe^{III} ratio in the field under oxidized conditions. Therefore, it is unlikely that the observed discrepancy between the measured increase in CEC and the amount of structural iron reduced can be explained solely by a small-scale variability in iron content.

We more likely suspect a partial reoxidation of samples before Mössbauer spectra determination. Indeed, in spite of all packing precautions used, up to 30 days of elapsed time between sampling and Mössbauer analysis.

e) Reversibility of structural iron reduction and CEC increase in the field

Over the course of 11 years, 22 temporary reduction / re-oxidation cycles were induced during flooded rice cultivation, with similar water management and cropping practices. Samples ApOx (cropped field) and IApOx (initial soil, outside the scheme) have nearly identical mechanical analysis (Table 8.2), CEC, chemical and clay mineralogy characteristics, except for structural and free iron content. The modifications in CEC appear to be completely reversible, through years of temporary flooding and drying of soil. GATES *et al.* (1996) came to the same conclusion when studying one cycle of biological reduction and re-oxidation of smectite suspensions in the laboratory. However, SHEN & STUCKI (in STUCKI's 1997 review) observed substantial changes in the CEC with redox cycling if K was present. Reversibility is probably related to many factors other than reduction mode, such as clay type, amount of total Fe present, its native oxidation state, interlayer cation, amount of reduction achieved or reduction duration.

Iron states varied from non cultivated to cultivated horizons. Particularly the structural iron content (smectite) decreased in the cultivated Ap horizon, from 114.0 to 123.1 cmole kg⁻¹. This eluviation of smectites from the Ap is probably a weathering effect of irrigation, but should be verified by spatial variability studies of iron content and electron microscopy observations, in order to distinguish between the effects of weathering and the effects of spatial variations in the iron forms.

8.4 Conclusions

We found that the CEC of a temporary flooded rice field increased considerably, from 26 to more than 60 cmole kg⁻¹ of soil during soil reduction. The Fe^{II}/Fe^{III} ratio also increased upon reduction, and the CEC increase is attributed to octahedral iron reduction and Fe oxyhydroxide coating solubilisation. Such phenomena has never before been observed in the field. The structural and free iron reduction, and resulting CEC increase are due to human practice, i.e. flooding of soil for irrigated rice cropping.

Comparing oxidized samples from the irrigated field and samples from non irrigated neighboring soil, we found that CEC characteristics of the samples were identical. Therefore, the CEC increase upon reduction is a reversible phenomena upon re-oxidation, even after 22 cropping cycles. This reversibility has been studied in the laboratory in previous studies, but has never been established in field conditions over long-time oxidation-reduction cycle experiments. Nevertheless, a decrease in structural and free iron content of the cultivated horizon was observed, which may be interpreted

as an ongoing irrigation-induced weathering process. This would account for as much as 0.4 cmole of iron kg⁻¹ of smectite clay lost from the Ap horizon at each crop cycle.

Under arid or semi-arid climates, irrigation practices can significantly increase salt transfers and salinization hazard. More generally, irrigation is often related to environmental problems and pollutant transfers. In the case of rice cropping, where the fields are often flood-irrigated, temporary subsurface reducing conditions usually occur in some part of the soil profile. If temporary reduction induces the reduction of structural iron, and an increase in the CEC, this will strongly modify soil exchange properties, soil proton balance, and even soil physical properties. Therefore this phenomenon may be of major importance for redoximorphic diagnosis as well as the prediction or modeling of soil processes under irrigation.

Chapitre 9

Evolution de la composition du complexe d'échange en relation avec l'évolution de la CEC sous submersion

En préparation pour EJSS

Coauteurs actuels: Favre F. (1,4), Hammecker C. (2), Delarivière J. (2), Tessier D. (3) and Boivin P. (4)

²Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération (IRD), BP 1386, Dakar, Senegal

¹Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, IATE Pédologie, 1015 Lausanne, Switzerland

³Institut National de Recherche en Agronomie (INRA), Laboratoire de science du sol, route de St. Cyr, 78026 Versailles Cedex

⁴Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération (IRD), BP 5045, 34032 Montpellier Cedex 1, France

9.1 Introduction

L'augmentation de la charge de surface des argiles lors de la réduction du fer structural a été observée par de nombreux auteurs (STUCKI AND ROTH, 1977, STUCKI *et al.*, 1984, LEAR AND STUCKI, 1989, KHALED AND STUCKI, 1991). ROTH *et al.* (1969) constatent que la CEC augmente également lorsque des oxydes de fer en revêtement des particules argileuses se réduisent et libèrent des sites d'échange. Ceci suscite plusieurs questions : comment les propriétés de surface des argiles vont-elles à leur tour évoluer ? Quelles autres modifications ces évolutions vont-elles induire ? Quels constituants du sol vont être concernés par ces changements ?

Sous l'effet de l'augmentation de la charge de surface des feuillets, plusieurs changements vont intervenir simultanément dans le comportement de l'argile : des modifications de comportement chimique et des modifications de comportement physique qui sont rappelées dans STUCKI *et al.* (1988), STUCKI AND TESSIER (1991) et FAVRE *et al.* (soumis). Les modifications de charge du feuillet s'accompagnent selon certains auteurs (i) d'une augmentation de la somme des cations échangeables ou (ii) d'une augmentation de la CEC et d'une restructuration du réseau argileux par expulsion d'hydroxyles dans le milieu (STUCKI AND ROTH, 1977), ou (iii) d'une augmentation de la CEC et des cations fixés de façon irréversible sur les feuillets (LEAR AND STUCKI, 1989, KHALED AND STUCKI, 1991). Cependant, on sait peu de choses sur la modification de la sélectivité d'échange lorsque la charge intrinsèque des feuillets argileux augmente. KHALED AND STUCKI (1989) étudient l'évolution de la fixation avec la réduction d'une argile pour un seul élément à la fois. Les éléments théoriques établis sur la sélectivité d'échange des minéraux argileux à charge permanente sont rappelés par McBRIDE (1989) : lorsque le déficit de charge se trouve en position octaédrique, c'est l'énergie d'hydratation du cation qui conditionne l'échange en faveur des cations faiblement hydratés. Lorsque le déficit de charge se trouve en position tétraédrique, ce sont les cations de petite taille qui sont fixés préférentiellement.

D'autre part, l'augmentation de la CEC par réduction des formes du fer s'accompagne d'une solubilisation du fer des oxydes sous forme de Fe^{2+} dans la solution du sol (VIZIER, 1983). De nombreux auteurs considèrent alors que le fer ferreux se fixe préférentiellement sur les argiles, au dépend des cations alcalins et alcalino-terreux Ca, Na, Mg, et K qui sont expulsés des sites d'échanges dans la solution du sol (PONNAMPERUMA, 1972, BRINKMAN, 1979). Ce phénomène est considéré comme la base de la principale pédogenèse en milieu hydromorphe à engorgement temporaire, la ferrolyse, définie par BRINKMAN (1979). Cependant, nous n'avons pas connaissance de résultats mettant directement en évidence la présence de Fe^{2+} échangeable au champ et à la faveur d'un engorgement temporaire.

Nous allons ici nous intéresser en particulier aux modifications des propriétés d'échange en relation avec l'augmentation de la charge du feuillet argileux à travers l'évolution au champ et au laboratoire du complexe d'échange d'un vertisol irrigué de la vallée du fleuve Sénégal. Sur ce site, FAVRE *et al.*, (soumis) ont montré qu'au cours de la culture, la CEC du sol étudié augmente très fortement en même temps que le potentiel d'oxydoréduction du sol diminue. L'augmentation de CEC correspond à une quantité de sites libérés beaucoup plus importante que la somme des cations disponibles dans la solution du sol pour les compenser. On se pose maintenant la question de la nature et de l'origine des cations compensant l'augmentation de la CEC lors de la réduction du sol.

9.2 Matériel et méthode

Le site d'étude et son mode de gestion sont décrits dans le chapitre 8. L'expérimentation est menée en parallèle au laboratoire et au champ.

On étudie au champ les horizons 5-25cm et 25-45cm de profondeur d'une parcelle rizicultivée du périmètre IT1 de Donaye. Les caractéristiques minéralogiques de ce sol sont détaillées dans le chapitre 5. Rappelons qu'il contient en moyenne 63 % d'argile dont 70 % environ de beidellite ferrière. La CEC du sol cultivé mesurée au chlorure de cobaltihexamine (norme AFNOR NF X 31-130) est de 26.1 cmol/kg de sol pour l'horizon supérieur et de 29.9 cmol/kg de sol pour l'horizon sous-jacent. On prélève des échantillons à plusieurs reprises au cours de la culture. Au début de la culture, sur le sol sec, on prélève dans l'horizon 5-25 et dans l'horizon 25-45 du sol de la parcelle. En fin de culture, après 96 jours de submersion, deux échantillons sont prélevés dans l'horizon 5-25 (Pa et Pc) et deux échantillons dans l'horizon 25-45 (Pb et Pd). Nous avons veillé à empêcher la réoxydation ou la réduction des échantillons au moment du prélèvement en plaçant les échantillons dans des récipients étanches, saturés d'azote et conservés à 4°C. Au moment du prélèvement, le potentiel d'oxydoréduction du sol a été mesuré à 20 cm et 40 cm de profondeur.

Au laboratoire, on étudie un volume de sol prélevé à la profondeur 20 cm dans la rizière de Donaye IT1 juste avant la culture. Il est ensuite séché, broyé, tamisé, mélangé à un poids égal d'eau déminéralisée et est mis à incuber dans des pots sous atmosphère d'azote à une température de 30° C. Cinq répétitions sont réalisées (A, B, C, AB, G). Des prélèvements sont effectués à différents potentiels d'oxydoréduction.

Sur les échantillons provenant du terrain ou du laboratoire, on mesure la CEC et les cations échangeables avec la méthode de mesure au COHEX. Toute les étapes du protocole de mesure de la CEC et des cations échangeables sont réalisées dans une boîte à gant, à l'abri de l'oxygène, sous atmosphère d'azote. Les solutions d'échange sont analysées par ICP pour le cobalt, le calcium,

le magnésium, le sodium et le potassium. Simultanément, le pH de la solution d'échange est mesuré.

Sur le terrain, la solution du sol est prélevée à 20 cm de profondeur à l'aide de bougies poreuses à pression variable, sous une dépression initiale de 75 kPa. La solution du sol des essais mis à incuber au laboratoire est extraite par centrifugation pour les essais A, B, C, AB. La solution du sol n'est pas prélevée sur l'essai G. La solution du sol est filtrée à 0.45 μm avant analyse. Les cations Ca, Mg, Na et K sont analysés à l'ICP-AES.

9.3 Résultats

9.3.1 Evolution de la CEC du sol

Les évolutions de la CEC en fonction du potentiel d'oxydoréduction *in situ* et au laboratoire sont reportées sur les graphiques 9.1 (A) et 9.1 (B). Avec la diminution du potentiel d'oxydoréduction, la CEC du sol augmente pour tous les échantillons au laboratoire ou *in situ*. Pour un même potentiel d'oxydoréduction, on observe que les CEC mesurées peuvent être différentes. L'augmentation observée est importante (tableau 9.1): au minimum, elle représente 35 % d'augmentation relative soit 9 cmol/kg de sol (mesure au laboratoire) et au maximum 140 % d'augmentation relative soit 36 cmol/kg de sol (mesuré *in situ*). L'augmentation de CEC est plus importante *in situ* qu'au laboratoire.

9.3.2 Somme des cations échangeables

Sur les graphiques 9.2 (A) et 9.2 (B) et dans le tableau 9.1 sont reportées les évolutions de la somme des cations échangés Ca, Mg, Na et K (Σ) en fonction de la CEC pour les différents échantillons analysés. On examine le comportement de chaque cation et de leur somme par horizon.

Au champ, à 20 cm, Σ passe de 24.5 à 27.2 pour une CEC de 55 cmol/kg de sol. Au delà de cette valeur de CEC, Σ diminue à nouveau jusqu'à 23 cmol/kg de sol. A 40 cm Σ augmente légèrement

Tableau 9.1 – Augmentation de la CEC et de la somme des cations entre l'état oxydé du sol et l'état réduit au champ et au laboratoire. Quantité de cations manquant pour saturer le complexe d'échange à l'état oxydé et à l'état réduit. Augmentation relative de la CEC.

	Etat oxydé			Etat réduit			Augmentation de charge [cmole/kilo]	Augmentation relative [%]
	CEC	Somme des cations [cmole/kilo]	Cations manquant	CEC	Somme des cations [cmole/kilo]	Cations manquant		
A	32	27.9	4.1	38.8	33.7	5.1	6.8	21.3
B	32	27.9	4.1	34.2	33.9	0.3	2.2	6.9
AB	32	27.9	4.1	44.5	28.9	15.6	12.5	39.1
C	32	27.9	4.1	44.9	28.2	16.7	12.9	40.3
G	32	27.9	4.1	55.8	32	23.8	23.8	74.4
Pa	26.1	24.5	1.6	57.4	27.2	30.2	31.3	119.9
Pc	26.1	24.5	1.6	62.3	23	39.3	36.2	138.7
Pb	29.9	28.3	1.6	50.1	31.6	18.5	20.2	67.6
Pd	29.9	28.3	1.6	40.2	31	9.2	10.3	34.4

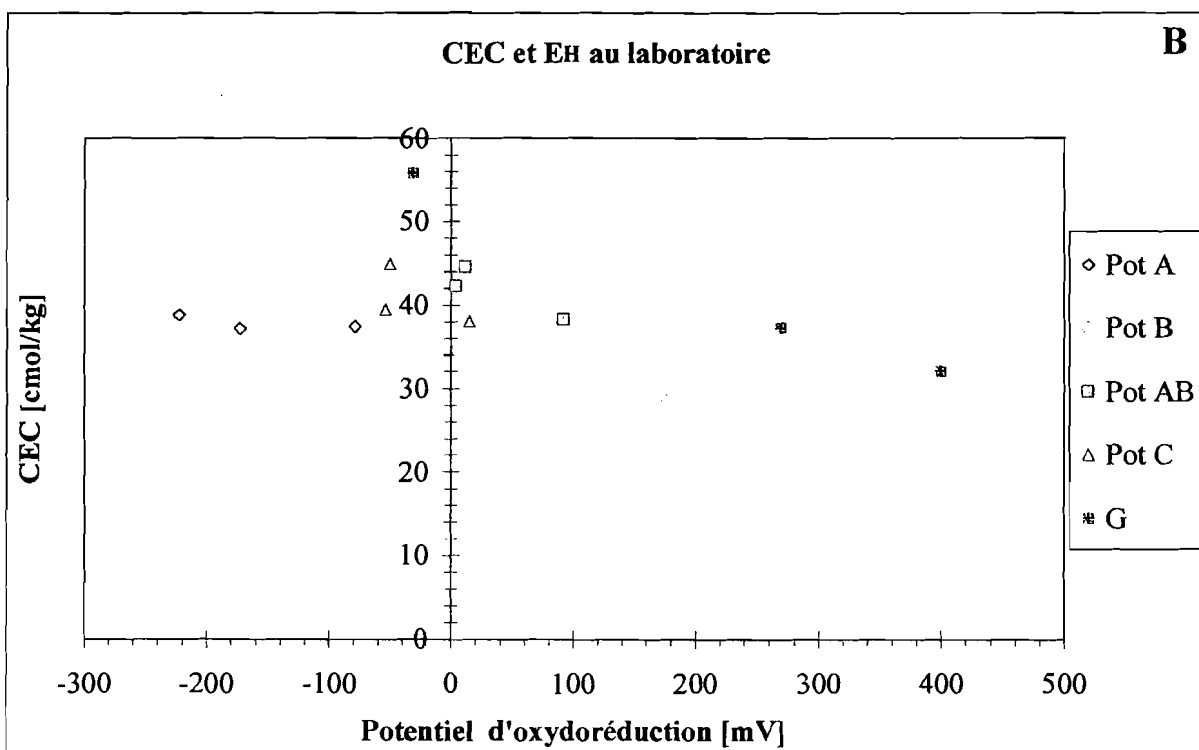
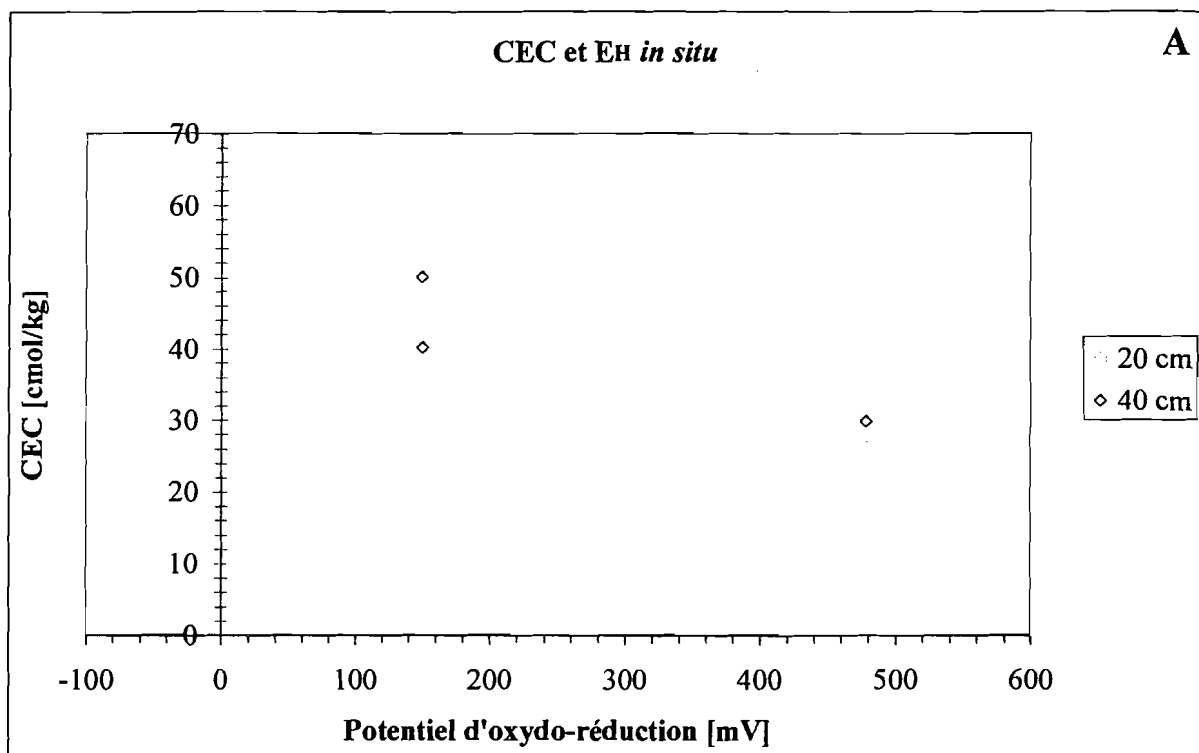


Figure 9.1 – Evolution de la CEC du sol en fonction du potentiel d'oxydoréduction *in situ* (A) et au laboratoire (B)

de 3.3 cmol/kg de sol. Toutefois, dans tous les cas, l'augmentation de Σ est inférieure à l'augmentation de CEC.

Au laboratoire, Σ augmente très légèrement (de 1 cmol/kg de sol environ) pour les valeurs de CEC supérieures à 35 cmol/kg (dans les essais AB et essai C) et plus fortement pour les valeurs de CEC inférieure à 35 cmol/kg (dans les essais A et B) (augmentation de 6 cmol/kg de sol environ). L'essai G couvre ces deux gammes de valeurs de CEC et reproduit ce comportement: pour les points situés à une CEC inférieure à cmol/kg, Σ augmente de 4 cmol/kg de sol environ. Pour le point situé au delà d'une CEC de cmol/kg, Σ n'augmente plus. Toutefois, l'augmentation de Σ est toujours inférieure à celle de la CEC.

9.3.3 Taux de saturation du complexe d'échange

La notion de taux de saturation en cations alcalins et alcalino-terreux est rappelée par ESPIAU ET PÉDRO, (1980) comme étant le ratio de la somme des cations Ca, Mg, Na et K échangeables et de la CEC. Les évolutions du taux de saturation du complexe d'échange en fonction de la CEC sont reportées sur les graphiques 9.3 (A) et 9.3 (B).

La CEC augmente mais Σ reste constant, donc le taux de saturation diminue à partir des valeurs de CEC de 35 cmol/kg au laboratoire comme *in situ*. En dessous de cette valeur seuil, le taux de saturation est constant et proche de 100 %. *In situ*, le taux de saturation baisse jusqu'à une valeur de 40 %. Au laboratoire, le taux de saturation chute jusqu'à la valeur minimale de 60 %.

9.3.4 Evolution des proportions de cations échangeables

Nous allons observer l'évolution des proportions relatives des cations échangeables en fonction de la CEC. Sur les graphes 9.4 (A) et 9.4 (B) est reportée l'évolution de chaque cation échangé (Mg, Ca, Na, K) normée par la somme des cations échangés, en fonction de la CEC. On fait les observations suivantes :

Quelle que soit la valeur de CEC, le calcium est le cation dominant sur le complexe d'échange, suivi de près du magnésium. Le sodium puis le potassium sont présents en proportions 10 fois inférieures.

Au champ, la proportion de magnésium et de calcium sur le complexe d'échange diminue faiblement lorsque la CEC augmente. La proportion de sodium augmente et la proportion de potassium reste constante. Au laboratoire, les proportions de magnésium et de calcium augmentent faiblement avec l'augmentation de la CEC jusqu'à un palier situé à une valeur de CEC de 38 cmol/kg de sol. Elles n'évoluent plus ensuite sauf pour la valeur de CEC la plus élevée où les proportions de Ca et Mg diminuent alors que celles en sodium augmentent. Les proportions de potassium sont stables.

On peut conclure que les modifications des proportions de cations sur le complexe d'échange sont toujours inférieures à 5 % *in situ* et inférieure à 10 % au laboratoire.

9.3.5 Evolution de la solution du sol

Sur le tableau 9.2 (A) sont reportées les concentrations en cations Ca, Mg, Na et K dans la solution du sol au début et à la fin de la saison de culture. Seule l'évolution de la solution du sol à 20 cm *in situ* a été reportée ici. Sur le tableau 9.2 (B, C, D et E) et la figure 9.5 sont décrites les concentrations en cations Ca, Mg, Na et K dans la solution du sol au cours de l'incubation. Pour pouvoir par la suite comparer les compositions en cations de la solution du sol à la composition du complexe d'échange, les valeurs sont exprimées en cmole/kg de sol en tenant compte d'une teneur en eau pondérale de 33 % pour les échantillons du terrain et de 50 % pour les échantillons

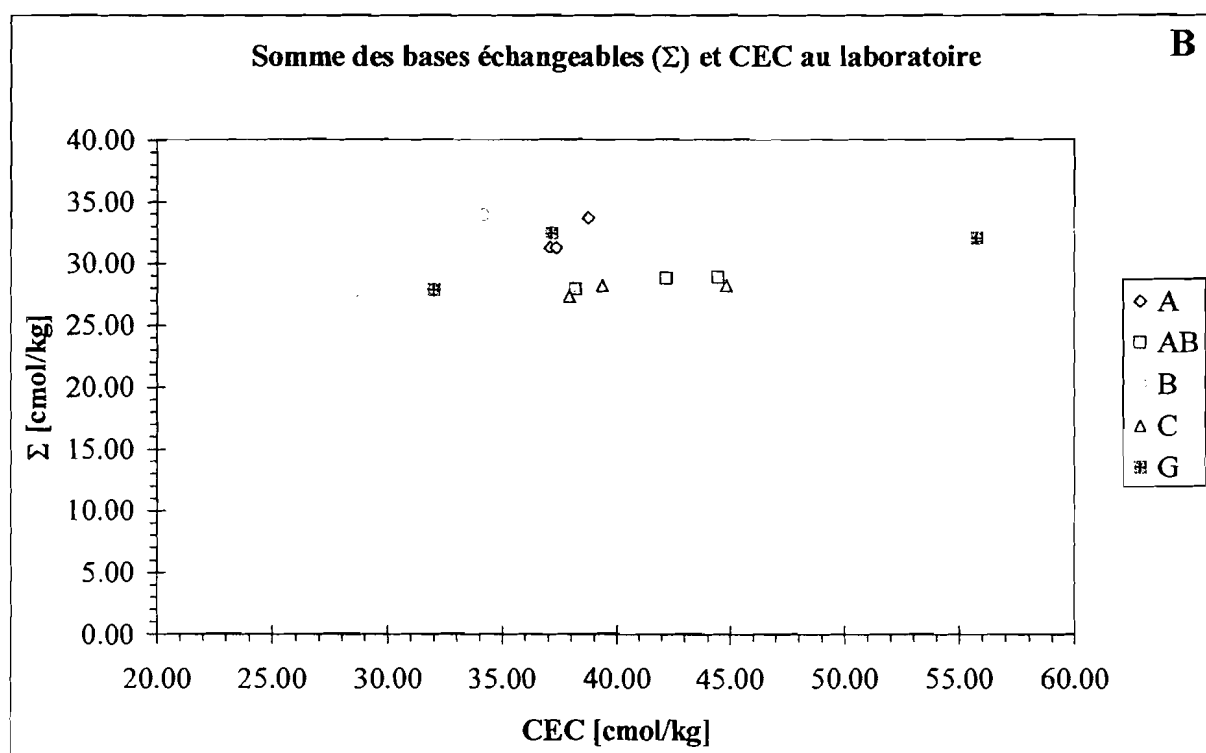
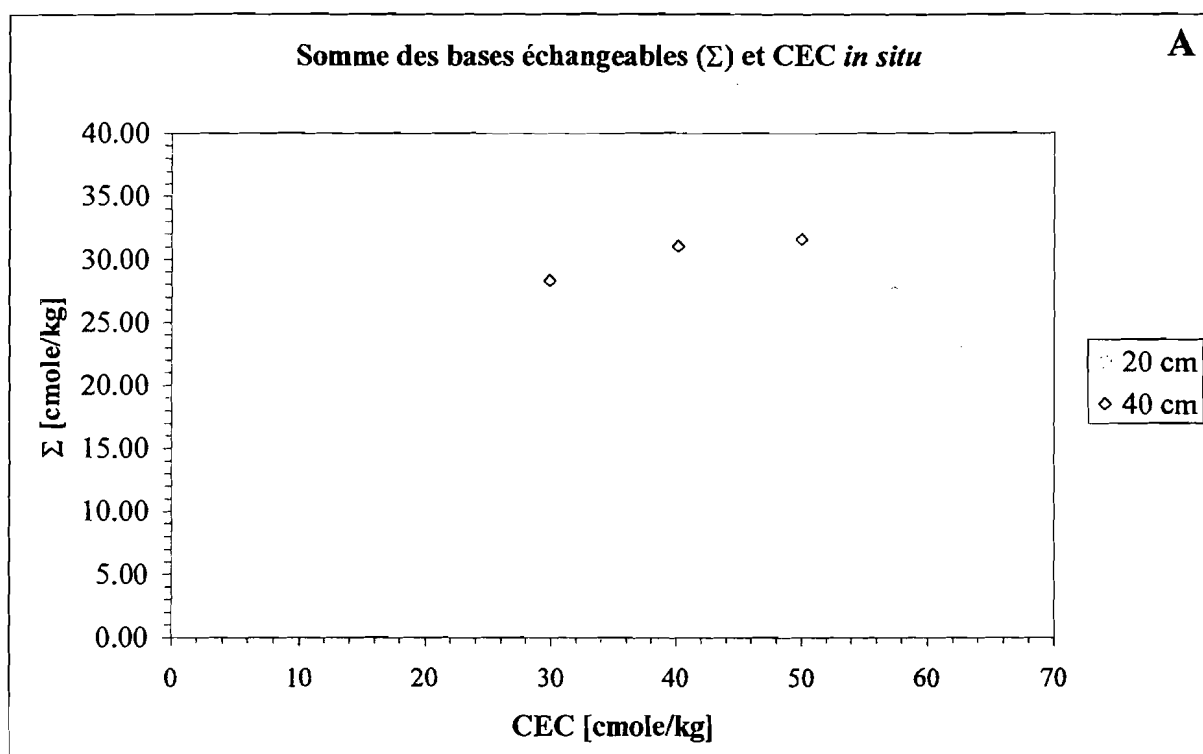


Figure 9.2 – Evolution de la somme des cations échangeables Ca, Mg, Na et K en fonction de la CEC *in situ* (A) et au laboratoire (B)

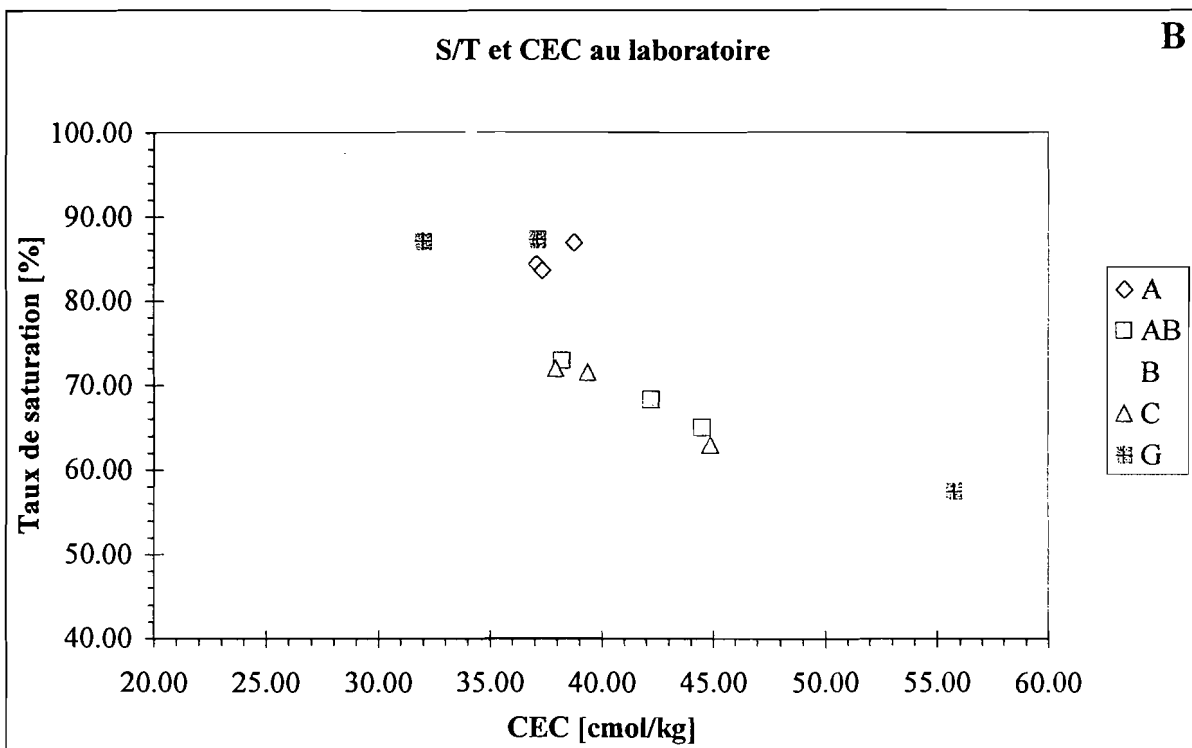
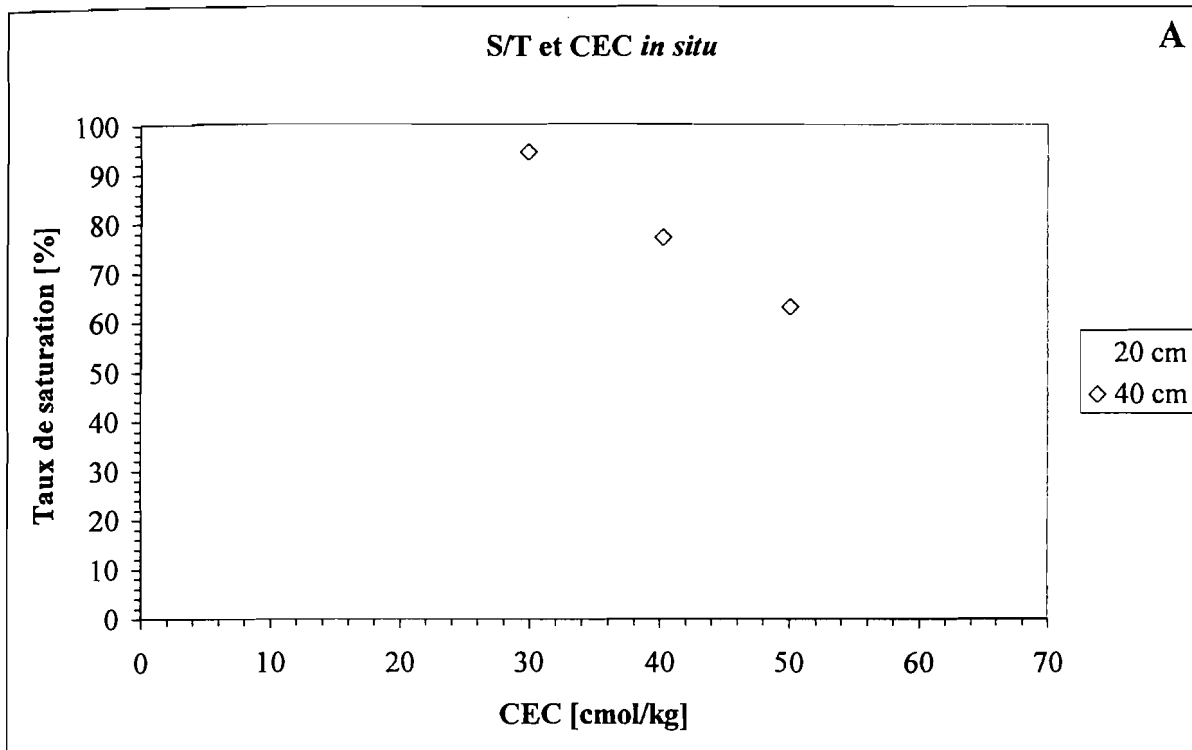


Figure 9.3 – Evolution du taux de saturation du complexe d'échange en fonction de la CEC *in situ* (A) et au laboratoire (B)

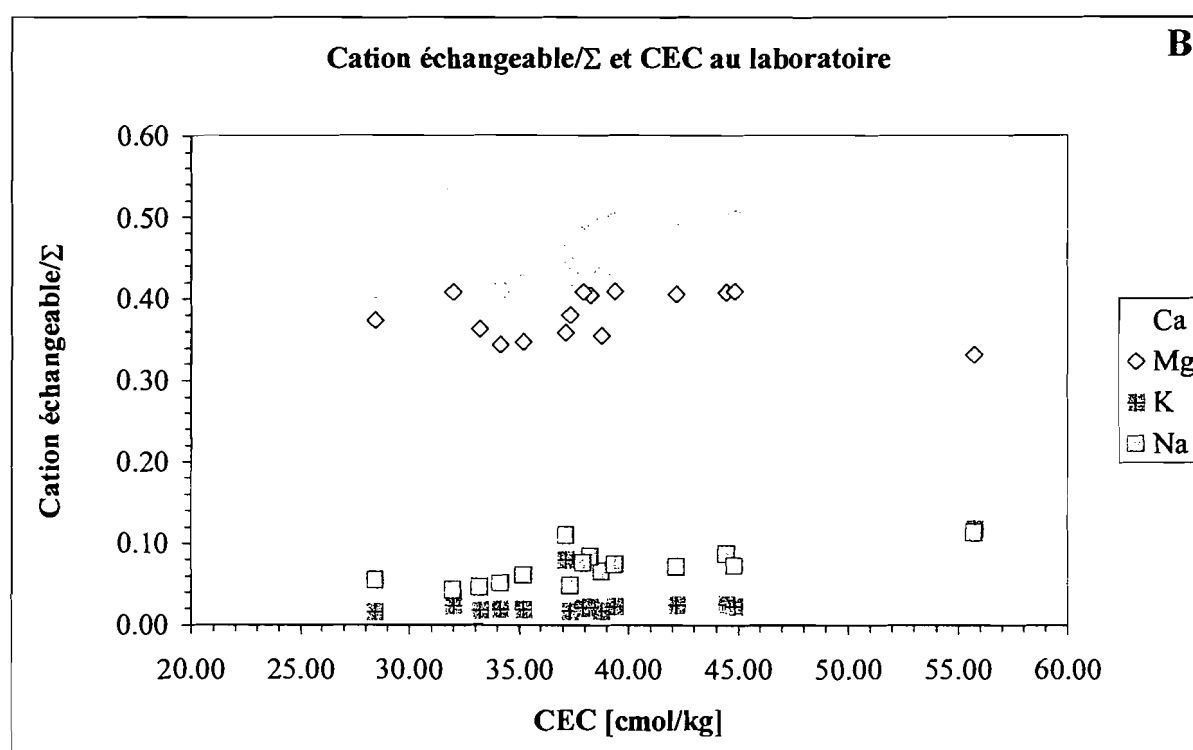
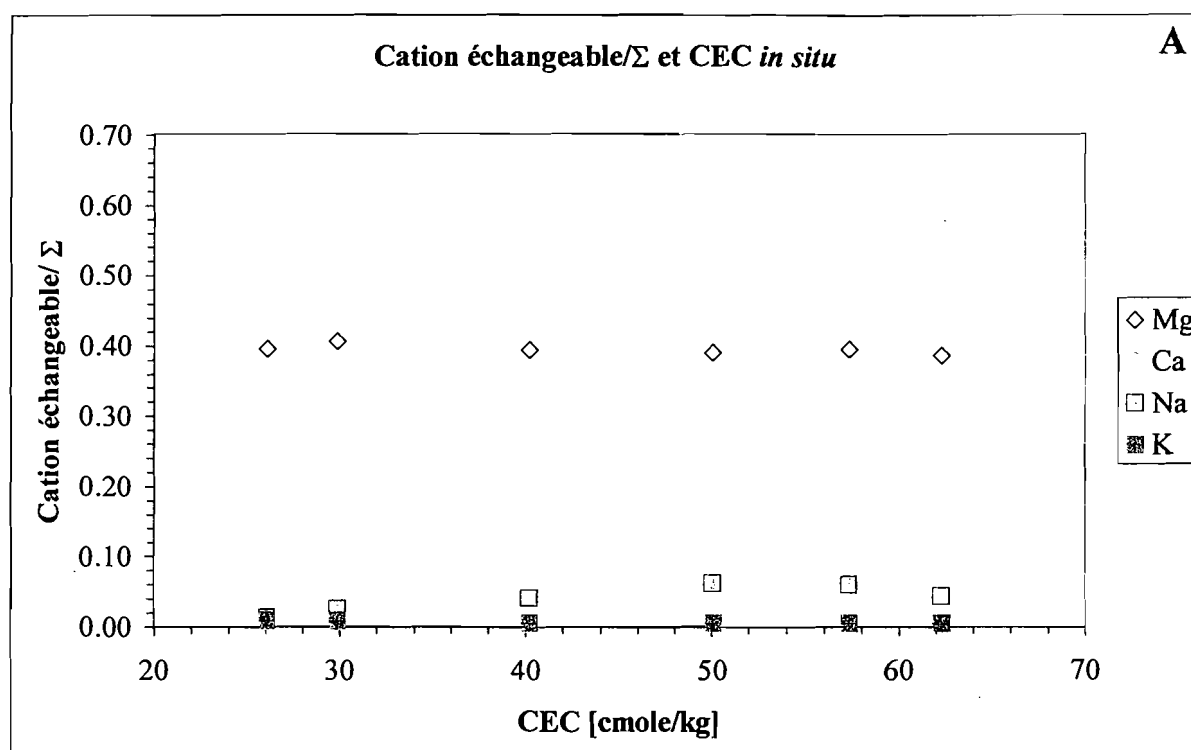


Figure 9.4 – Evolution des cations Ca, Mg, Na, K, normés par la somme des cations échangeables (Ca+Mg+Na+K) en fonction de la CEC *in situ* (A) et au laboratoire (B)

du laboratoire. Notons qu'une description complète de l'évolution de la solution du sol in situ à 20 cm de profondeur est présentée dans le chapitre 7. Nous ne nous intéressons ici qu'aux cations.

Sur le terrain, la solution du sol s'enrichit en Ca, Mg, Na et K au cours de la culture. La concentration en cations dans la solution fait plus que doubler en passant de 1.79 cmol/kg de sol à 3.28 cmol/kg de sol. L'augmentation la plus importante est causée par le magnésium puis viennent le calcium, le sodium et le potassium.

Au laboratoire, les comportements varient d'une répétition à l'autre mais l'évolution des concentrations est toujours très faible. L'évolution des concentrations est inférieure ou égale à 10 %.

9.4 Discussion

On observe une augmentation de CEC et paradoxalement Σ reste constante, ce qui pose la question de la nature du cation compensateur. De plus, alors que les concentrations en Ca, Mg, Na et K augmentent dans la solution du sol au fur et à mesure de la réduction, les quantités de ces mêmes cations n'augmentent pas sur le complexe d'échange. On se pose alors la question de l'évolution de la sélectivité de l'argile.

9.4.1 Evolution de la CEC et du taux de saturation

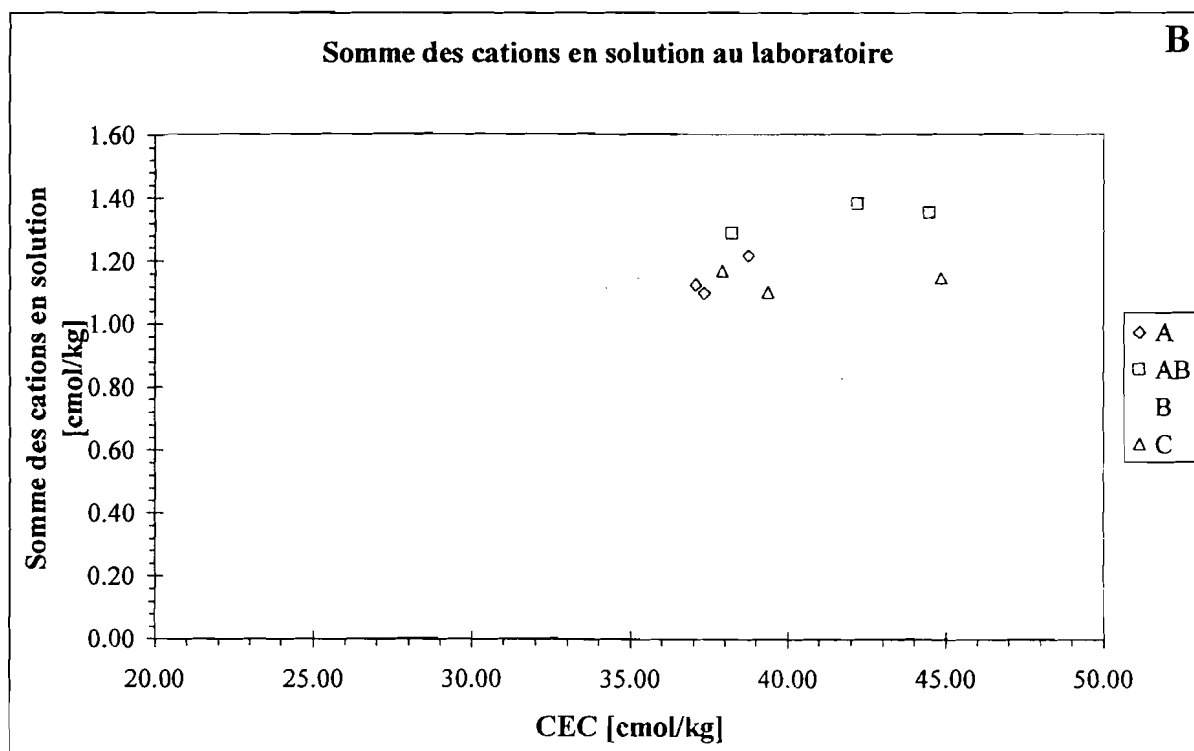


Figure 9.5 – Evolution de la somme des cations (Ca+Mg+Na+K) dans l'extrait aqueux des échantillons du laboratoire

Tableau 9.2 (A) – Concentration en Ca, Mg, Na et K dans la solution du sol *in situ* au début et à la fin de la saison de culture et différence

<i>Comparaison in situ</i>		[cmol/kg de sol]					Σ des cations	
		Ca	Mg	Na	K	CEC		
<i>Bougie poreuse</i>	<i>Début de saison</i>	0.46	0.58	0.67	0.08		1.79	
	<i>Fin de saison</i>	1.61	1.93	1.37	0.17		5.08	
	<i>Différence</i>	1.15	1.35	0.70	0.09		3.29	
<i>Complexe d'échange</i>	<i>Pa</i>	<i>Début de saison</i>	14.33	9.69	0.31	0.17	26.10	24.50
		<i>Fin de saison</i>	14.74	10.77	1.61	0.13	57.37	27.25
		<i>Différence</i>	0.41	1.08	1.30	-0.04	31.27	2.75
	<i>Pc</i>	<i>Fin de saison</i>	12.95	8.83	0.99	0.11	62.30	22.88
		<i>Différence</i>	-1.38	-0.86	0.68	-0.06	36.20	-1.62

Tableau 9.2 (B) – Concentration en Ca, Mg, Na et K dans la solution du sol au laboratoire dans l'essai A au début et à la fin de l'incubation et différence

<i>Comparaison in vitro Essai A</i>		[cmol/kg de sol]					Σ des cations
		Ca	Mg	Na	K	CEC	
<i>Extrait aqueux A</i>	<i>Début d'incubation</i>	0.28	0.28	0.523	0.02		1.10
	<i>Fin d'incubation</i>	0.33	0.30	0.56	0.03		1.22
	<i>Différence</i>	0.05	0.02	0.04	0.01		0.12
<i>Complexe d'échange A</i>	<i>Début d'incubation</i>	14.68	11.37	1.18	0.63	32.02	27.86
	<i>Fin d'incubation</i>	14.41	11.95	2.18	0.57	38.77	29.11
	<i>Différence</i>	-0.27	0.58	1.00	-0.06	6.75	1.25

Tableau 9.2 (C) – Concentration en Ca, Mg, Na et K dans la solution du sol au laboratoire dans l'essai B au début et à la fin de l'incubation et différence

<i>Comparaison in vitro Essai B</i>		[cmol/kg de sol]					Σ des cations
		Ca	Mg	Na	K	CEC	
<i>Extrait aqueux B</i>	<i>Début d'incubation</i>	0.32	0.30	0.53	0.02		1.17
	<i>Fin d'incubation</i>	0.31	0.29	0.47	0.02		1.09
	<i>Différence</i>	-0.01	-0.01	-0.06	0.00		-0.08
<i>Complexe d'échange B</i>	<i>Début d'incubation</i>	14.68	11.37	1.18	0.63	32.02	27.86
	<i>Fin d'incubation</i>	13.91	11.65	1.72	0.62	34.17	27.90
	<i>Différence</i>	-0.77	0.28	0.54	-0.01	2.15	0.04

Tableau 9.2 (D) – Concentration en Ca, Mg, Na et K dans la solution du sol au laboratoire dans l'essai C au début et à la fin de l'incubation et différence.

Comparaison in vitro Essai C		[cmol/kg de sol]					Σ des cations
		Ca	Mg	Na	K	CEC	
Extrait aqueux C	Début d'incubation	0.34	0.32	0.49	0.02		1.17
	Fin d'incubation	0.32	0.31	0.45	0.02		1.10
	Différence	-0.02	-0.01	-0.04	0.00		-0.07
Complexe d'échange C	Début d'incubation	14.68	11.37	1.18	0.63	32.02	27.86
	Fin d'incubation	14.02	11.54	0.62	2.03	44.86	28.21
	Différence	-0.66	0.17	-0.56	1.40	12.84	0.35

Tableau 9.2 (E) – Concentration en Ca, Mg, Na et K dans la solution du sol au laboratoire dans l'essai AB au début et à la fin de l'incubation et différence.

Comparaison in vitro Essai AB		[cmol/kg de sol]					Σ des cations
		Ca	Mg	Na	K	CEC	
Extrait aqueux AB	Début d'incubation	0.33	0.30	0.61	0.05		1.29
	Fin d'incubation	0.35	0.37	0.06	0.60		1.38
	Différence	0.02	0.07	-0.55	0.55		0.09
Complexe d'échange AB	Début d'incubation	14.68	11.37	1.18	0.63	32.02	27.86
	Fin d'incubation	14.41	11.67	2.03	0.68	42.22	28.79
	Différence	-0.27	0.30	0.85	0.05	10.20	0.93

L'augmentation de la CEC est attribuée à la réduction du fer structural dans le réseau argileux et au départ d'oxydes de fer recouvrant les sites d'échange comme argumenté par FAVRE *et al.* (soumis). L'importance de la réduction du fer lorsque le potentiel d'oxydoréduction chute dépend de quatre facteurs : la teneur initiale en fer réduit de l'échantillon, la valeur du potentiel d'oxydoréduction, la densité des micro-organismes réducteurs du fer et la disponibilité de la matière organique. Or, au champ, tous ces paramètres ont une grande variabilité spatiale : ceci explique que pour un même potentiel, la CEC observée sur des échantillons *in situ* peut être différente. Au laboratoire, par contre, le potentiel est uniformément réparti dans l'échantillon qui est homogénéisé par un brassage. Cependant, les teneurs en fer, la biodisponibilité de la matière organique et la densité des micro-organismes sont éventuellement variables d'un essai à l'autre. Or, KOSTKA *et al.* (1996) montrent que sur des échantillons de smectites en présence de cultures de *Shewanella Putrefaciens* de densité différente, la quantité de fer réduit est plus importante pour les échantillons dont les densités de bactéries sont plus fortes. ERNSTSEN *et al.* (1998) montrent que la teneur en fer ferreux de départ conditionne l'intensité de la réduction. Pour des échantillons contenant peu de fer réduit initialement, la réduction de Fe^{3+} est plus importante. Il n'est donc pas surprenant de rencontrer des valeurs de CEC différentes pour des valeurs de potentiel d'oxydoréduction identiques au champ comme au laboratoire.

Au laboratoire, l'activité microbienne est limitée par le fait que le milieu est clos et la quantité de nutriment n'est pas renouvelée au cours de l'expérience. Au champ, on considère que le stock de nutriment est infini. Dans ces conditions, on ne s'étonne pas de trouver une augmentation de CEC plus importante au champ qu'au laboratoire.

L'augmentation de CEC mesurée au champ atteint 36 cmol/kg de sol. La même quantité de cations compensateurs devrait être fournie par l'environnement de l'argile. On calcule en tenant compte d'une teneur en eau du sol à saturation de 33% les quantités de cations par kilo de sol que l'on doit trouver dans l'environnement direct de l'argile pour compenser son augmentation de charge. Dans le cas d'une augmentation de CEC mesurée de 36 cmol/kg de sol, on a :

1 kilo de sol saturé contient 33 % d'eau, soit 0.33 litres de solution pour 670 gr de sol sec. Pour compenser une augmentation de charge de 36 cmol/kg de sol sec, il faudrait donc trouver dans la solution du sol $36 \times 0.67 / 0.33 = 73$ meq par litre de solution du sol.

L'augmentation de la CEC observée au laboratoire représente 23.8 cmol/kg de sol supplémentaires soit en tenant compte d'une humidité de l'échantillon de 100 %, 23.8 cmoles de cations compensateurs à fournir pour 1 litre de solution du sol.

Grossièrement, on peut dire qu'au champ, chaque cmole de CEC de plus par unité de masse de sol correspond à 2 cmoles de cations compensateurs à trouver dans la solution environnante. Au laboratoire, le ratio est de 1. Ceci peut influencer fortement l'évolution du faciès de la solution du sol.

9.4.2 Quantité de cations présents dans la solution du sol

Dans le chapitre 7, on montre qu'au champ, dans la solution du sol, la somme des cations augmente au cours du temps pour passer de 3 meq/l à 10 meq/l en fin de saison de culture. L'évolution de la somme des cations dans les extraits aqueux des essais menés au laboratoire est présentée dans le graphique 9.5. Elle augmente avec l'augmentation de la CEC également pour deux essais et diminue légèrement pour deux autres. L'évolution est très faible et la somme des cations ne dépasse jamais la valeur de 1.4 cmol/kg de sol sec, soit 2.8 meq/l de solution du sol. Dans les tableaux 9.2 (A, B, C, D et E) sont reportées les compositions des solutions du sol *in situ* et au laboratoire, rapportée à 100 gr de sol sec.

La solution du sol est à l'équilibre avec les sites chargés des argiles. Les cations passent de l'un à l'autre. Lorsque le complexe d'échange se sature en cations, ceux-ci proviennent de la solution.

In situ, la concentration de la solution du sol augmente au cours de la culture. Ceci peut s'expliquer soit par un enrichissement provenant des cations échangés de l'argile, soit par un apport extérieur. Dans le chapitre 7, on calcule à partir de la composition chimique moyenne de l'eau d'irrigation, qu'à chaque campagne d'irrigation, environ 4.1 meq de cations par litre de solution du sol sont apportés sur la parcelle. Cette quantité amenée par chaque culture sur la parcelle est du même ordre de grandeur que l'augmentation de la somme des cations dans la solution du sol.

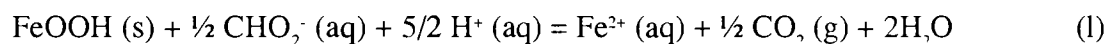
Au laboratoire par contre, toute modification dans la concentration de la solution ne peut provenir que d'un déplacement de l'équilibre entre la solution et la capacité d'échange cationique, ou d'une dissolution de minéraux. Cette dernière hypothèse est écartée car on a montré que la solution du sol est sous saturée vis-à-vis de tous les minéraux solubles susceptibles de se trouver dans ce milieu (chapitre 7). Cependant, la somme des cations dans l'extrait aqueux mesurée au laboratoire reste constante au cours de la réduction malgré l'augmentation de la CEC.

Il apparaît donc que (1) : la solution du sol ne peut servir de réservoir de cations compensateurs à elle seule à aucun moment de la saison car les eaux ne sont pas suffisamment chargées en solutés; (2) : paradoxalement, les solutions du sol sont plus concentrées durant la période où elles auraient à fournir le plus de cations au complexe d'échange ; (3) l'augmentation de 7 meq/l de cations dans la solution du sol *in situ* à la fin de la culture est de l'ordre de grandeur de la quantité de cations apportés sur la parcelle par l'irrigation.

Tout se passe comme si l'augmentation de la CEC n'avait pas d'incidence sur les cations majeurs mesurés sur le complexe et dans la solution du sol. Il y a donc bien un autre cation qui vient compenser l'augmentation de charge de l'argile. Ce cation peut éventuellement être du fer ferreux, de l'ammonium ou des protons (ce que nous discuterons ci-après), aucun autre élément n'étant en quantité significative dans le milieu (chapitre 5).

9.4.2.2 Présence de fer ferreux échangeable :

Les faibles taux de saturation correspondent à un potentiel d'oxydoréduction inférieur à 150 mV (figures 9.3 (A) et figures 9.3 (B)). Au laboratoire, tous les échantillons sous-saturés ont un potentiel d'oxydoréduction inférieur à 100 mV. Cependant, à cette valeur de potentiel, il existe aussi des échantillons dont le complexe d'échange est saturé en cations alcalins et alcalino-terreux. Ceci correspond à une gamme de potentiel où le fer structural ainsi que le fer des oxydes et hydroxydes du sol ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH , Fe_2O_3) se réduisent. Lorsqu'un oxyde ou un hydroxyde se réduit, il se produit une libération de Fe^{2+} dans la solution du sol (TROLARD, 1996) selon une équation de type:



Dans ce sol, FAVRE *et al.* (soumis) évaluent la quantité de fer sous forme d'oxydes à 41.4 cmol/kg de sol sec. Ces auteurs montrent à partir de mesures en spectroscopie Mössbauer qu'au cours de la réduction du sol et de l'incubation au laboratoire, le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ augmente dans les échantillons analysés.

Lorsque le potentiel d'oxydoréduction dépasse les seuils de réduction des différents oxydes, le fer trivalent se réduit et peut fournir à la solution du sol des cations compensateurs Fe^{2+} jusqu'à 82.8 cmole/kg de sol de Fe^{2+} . Lorsque le sol est saturé en eau, 0.1 kg de sol sec correspond à environ 0.033 litre de solution en tenant compte d'une teneur en eau à saturation de 33 %. Pour 82.8 cmol/kg de sol sec de Fe^{2+} on a 2509 meq/l de solution du sol de Fe^{2+} potentiellement mobilisable. Ceci représente un réservoir de charges positives susceptible de compenser l'augmentation de la CEC si les seuils d'oxydoréduction du fer sont atteints. Si l'affinité de

L'argile est plus grande pour le fer réductible que pour le calcium ou le magnésium, ou simplement si ces deux derniers sont absents du milieu, la compensation de l'augmentation de la charge peut s'effectuer par fixation de Fe^{2+} . De plus, dès lors que la concentration de Fe^{2+} n'est plus négligeable dans la solution du sol, il est immédiatement adsorbé car absent du complexe d'échange au départ de la culture. Ceci est avéré car les analyses de solution du sol sont équilibrées (chapitre 7). Plusieurs auteurs rapportent que la sélectivité de l'argile pour le fer réductible est plus forte que pour le magnésium et le calcium (PONNAMPERUMA 1972, BRINKMAN 1970). Parallèlement, FAVRE *et al.* (soumis) montrent qu'au cours de la culture, lorsque le potentiel d'oxydoréduction baisse, l'alcalinité du milieu augmente. Ceci est rapporté par ROWELL (1981) comme un phénomène lié à la réduction du fer ferrique en fer ferreux.

Nous expliquons donc le palier marqué par le taux de saturation ainsi : le fer ferreux apparaît en solution pour un potentiel d'environ 100 mV. Il est ensuite fixé préférentiellement aux autres espèces, qui se trouvent dans le milieu en toutes petites quantités. La somme des cations alcalins et alcalinoterreux mesurée n'augmente plus mais le complexe d'échange fixe Fe^{3+} .

9.4.2.3 Autres cations éventuellement disponibles dans le sol :

a) Protons

Lorsque dans un sol, le complexe d'échange argileux n'est pas saturé en cations majeurs, on s'attend à trouver des ions H^+ sur le complexe d'échange. Les pH des solutions d'échange des échantillons étudiés ont été mesurés et sont reportés dans le tableau 9.3. Le pH de la solution d'échange n'est jamais inférieur à 7. Cela signifie que la quantité de protons dans la solution d'échange ne dépasse jamais 10^{-7} mole/l de H^+ . La quantité de protons dans la solution d'échange est négligeable, le complexe d'échange du sol n'est pas saturé avec des ions H^+ .

Tableau 9.3 – pH des solutions d'échange résultant de la mesure de la CEC et des bases échangeables réalisées sur les échantillons au laboratoire et au champ.

Laboratoire	A2	A3	A4	B2	B3	B4	B5	AB7	AB8	AB9	C7	C8	C9	G1	G2	G0
pH	7.5	*	*	7.9	*	8.2	*	7.4	7.5	7.8	7.6	8.3	8.5	9	7.8	*

Champ	Pa	Pb	Pc	Pd
pH	7.6	7.7	8.6	7.7

* Valeur manquante

b) Ammonium

Lors de la culture du sol *in situ* ou de l'incubation au laboratoire, la matière organique du sol est minéralisée. Au cours de la minéralisation dans un sol réductible, NH_4^+ est produit. Dans le chapitre 5 sont reportées les valeurs de N total en %. On trouve en moyenne 0.41 mg/g de N total dans le sol. Dans une synthèse des processus se développant dans les sols submergés, PONNAMPERUMA (1972) cite des travaux selon lesquels, on minéralise sous forme de NH_4^+ au maximum 30 % de l'azote total (BROADBENT ET REYES, 1971). Au champ, sur le même sol, des mesures de minéralisation de l'azote ont été réalisées. Poussin (communication personnelle), mesure NH_4^+ sur le complexe par un extrait KCl et constate qu'au maximum 0.06 cmol/kg de sol de NH_4^+ sont fixées sur le complexe d'échange au cours de la culture. Il n'y a donc pas suffisamment d'ammonium disponible dans le sol *in situ* pour compenser l'augmentation de la charge de l'argile.

Le sol étudié au laboratoire n'étant pas cultivé, on ne peut extrapoler les résultats observés au champ car la culture de riz consomme du NH_4^+ . D'après les chiffres annoncés par PONNAMPERUMA (1972), on peut s'attendre à trouver au maximum 3 cmol/kg de sol de NH_4^+ minéralisé, ce qui est insuffisant pour compenser l'augmentation de charge des échantillons réduits.

En conclusion, le seul cation présent dans la solution du sol en quantité suffisante pour saturer le complexe d'échange lorsque le sol est réduit est le fer ferreux.

9.4.3 Evolution qualitative du complexe d'échange en fonction de la CEC

L'évolution de la composition du complexe d'échange dépend à la fois de la composition de la solution du sol et des propriétés de surface des argiles. La sélectivité d'un feuillet d'argile vis-à-vis des cations compensateurs varie en fonction de la valeur et de la position (octaédrique ou tétraédrique) des déficits de charge. La concentration dans le milieu des différents cations va également conditionner la proportion de ces espèces sur le complexe d'échange selon une loi d'action de masse, comme écrit par exemple par GAPON (1933). On rappelle qu'au chapitre 5, nous avons pu calculer la formule structurale de l'argile du sol. On aboutit à une formule du type de la beidellite, dont la particularité est d'avoir un déficit de charge tétraédrique et un excès de charge octaédrique. Dans ce même chapitre, on note enfin qu'une réduction du fer structural modifierait cette dernière caractéristique en créant un déficit de charge octaédrique. Ceci nous donne toutes les raisons de croire à une variation de la sélectivité de l'argile au cours de la réduction.

Il faut garder en mémoire que les cations situés sur le complexe d'échange sont de l'ordre de 100 fois plus nombreux que ceux situés dans la solution du sol lorsque le sol est saturé (Chapitre 7). Ceci a deux implications : (i) si la sélectivité d'échange se modifie très légèrement, cela peut modifier très fortement la composition de la solution du sol. (ii) à l'inverse, un changement dans la composition de la solution du sol doit être très important pour que son effet se fasse sentir sur la composition du complexe d'échange.

La variation des proportions de cations Ca, Mg, Na et K échangeables au champ est plus faible qu'au laboratoire au cours de la réduction (figures 9.4 (A) et (B)). Au champ, on analyse des échantillons différents même s'ils proviennent d'un même horizon d'un même sol. Or, BOIVIN *et al.* (1998) et BARBIERO *et al.* (1998) montrent que la salinité est répartie en fines bandes dans le paysage. A l'intérieur de ces bandes, le type de salinité varie et on retrouve également cette variabilité verticalement, à l'échelle d'un profil de sol (BOIVIN *et al.*, 1993). Les sels solubles et la composition du complexe d'échange étant interdépendants, il est difficile de comparer des compositions de complexe d'échange provenant d'échantillons différents. On risquerait alors de confondre variabilité spatiale et variabilité temporelle.

Sur les mesures faites au laboratoire, les proportions relatives des cations se modifient très faiblement ce qui ne fait apparaître aucune modification évidente de la sélectivité d'échange de l'argile en fonction de l'augmentation de la charge par rapport à Ca, Mg, Na et K. Le fait que ces cations ne sont pas désorbés du complexe d'échange conduit à penser que soit la sélectivité de l'argile pour le fer ferreux est plus faible que pour ces éléments, soit que le fer ferreux est présent en quantités très faibles dans la solution. Ceci est possible soit si la dissolution d'oxydes est tout à fait synchrone avec l'augmentation de la charge du feuillet, soit si les teneurs en fer sont contrôlées par la formation d'un minéral de type rouille verte, comme nous en avons formulé l'hypothèse au chapitre 7.

9.4.4 Evolution des cations dans la solution du sol

Sur le tableau 9.2 sont comparées les concentrations de cations dans la solution du sol et les concentrations de cations sur le complexe d'échange au début et à la fin de la saison de culture au champ ou de l'incubation au laboratoire. On peut essayer de comprendre ce tableau en appliquant un raisonnement de flux entre le compartiment sol et le compartiment solution du sol depuis le stade oxydé jusqu'au stade réduit.

Au champ, d'un échantillon à l'autre, les flux observés sont différents. On constate que pour l'échantillon A, les gains en cations se réalisent à la fois dans la solution du sol et sur le complexe d'échange. L'approvisionnement en cations vient visiblement d'un troisième compartiment. Ce gain est cohérent avec les quantités de cations apportées par l'irrigation calculées au chapitre 7. On attribue cette augmentation de cations dans la solution aux apports par l'irrigation.

Pour l'échantillon C, on observe un appauvrissement du complexe d'échange en Ca, Mg et K du même ordre de grandeur qu'un enrichissement en ces mêmes éléments de la solution du sol. Le complexe et la solution du sol s'enrichissent en même temps en sodium. Cependant, nous ne disposons d'aucun argument pour attribuer ces flux de cations plutôt à un apport à la solution du sol par les flux liés à l'irrigation ou à un enrichissement de la solution par une désorption du complexe d'échange. Cette argumentation est d'autant plus hasardeuse du fait de la variabilité spatiale de la composition du complexe d'échange et de la salinité, comme expliqué ci-dessus. On retiendra que les ordres de grandeur sont compatibles soit avec les quantités désorbées ou adsorbées par le complexe d'échange dans la solution du sol, soit avec les quantités amenées par l'eau d'irrigation.

Au laboratoire, l'évolution de la composition de la solution du sol est minime voire nulle au cours de l'incubation et toujours inférieure à 1 meq/100 gr de sol. On en déduit que les cations majeurs ne sont jamais désorbés dans la solution du sol pour des raisons de modification de sélectivité ni adsorbés sur le complexe d'échange pour compenser l'augmentation de la CEC. Les modifications de CEC ne se répercutent pas sur les cations mesurés dans la solution du sol.

9.5 Conclusion

Nous avons pu montrer au champ et sur plusieurs essais au laboratoire que la CEC mesurée à la méthode au COHEX (AFNOR, 1996) augmente avec la diminution du potentiel d'oxydoréduction. Pour un même potentiel d'oxydoréduction, la CEC peut différer d'un échantillon à l'autre. Ceci correspond au fait que l'intensité de la réduction du fer est liée à plusieurs facteurs dont la variabilité spatiale peut être importante : teneur en fer initiale, densité des micro-organismes, disponibilité de la matière organique.

Lorsque la CEC augmente, la somme Σ des bases échangeables Ca, Mg, Na et K reste constante. Au champ et au laboratoire, le complexe d'échange reste saturé jusqu'à la valeur de CEC de 35 cmol/kg puis diminue.

Le seuil de diminution du taux de saturation du complexe d'échange correspond aussi à une valeur de potentiel d'oxydoréduction de 100 mV, valeur à laquelle le fer ferrique est réduit sous forme de fer ferreux. Il est démontré que dans ce sol, du fer ferreux passe en solution (FAVRE *et al.*, soumis). Seul cet élément est disponible en quantité suffisante pour compenser l'augmentation de charge du feuillet. En accord avec BRINKMAN (1970, 1979) et PONNAMPERUMA (1972) nous concluons que l'augmentation de la capacité d'échange cationique du sol est compensée par du fer ferreux, seul cation présent en quantité suffisante dans le milieu. Il convient de confirmer cette déduction par une mesure du fer ferreux échangeable.

Cependant, nous n'y sommes pas parvenu dans ce travail. La mesure des cations échangeables au chlorure de cobaltihexamine ne paraît pas adaptée à la mesure du fer ferreux. Nous pensons que le fer ferreux échangé par l'ion cobaltihexamine est immédiatement oxydé par les molécules de chlorure de cobaltihexamine restant en solution. Le fer ferrique est insoluble et précipite. Il n'est par recueilli dans la solution d'extraction qui est filtrée. Cette hypothèse doit cependant être examinée expérimentalement.

Au champ ou au laboratoire, la contribution des cations majeurs de la solution du sol à la saturation du complexe d'échange semble nulle. Bien qu'un changement de sélectivité de l'argile soit probable, on ne peut en observer l'effet vis-à-vis des cations lors de l'augmentation de CEC. Les quantités de Fe^{2+} apportées à la solution sont vraisemblablement beaucoup plus importantes que les quantités de Ca et Mg disponibles. Dans ces conditions, il n'est pas possible de voir un effet de la sélectivité de l'argile, le fer ferreux étant immédiatement fixé sur les sites libérés. Le fait que les bases Ca, Mg, Na et K ne soient pas expulsées suggère que la teneur en Fe^{2+} reste faible en solution. Ceci pourrait s'expliquer d'une part si l'augmentation de la CEC et la solubilisation du fer sont synchrones et d'autre part si un équilibre avec un minéral ferreux est en jeu. La question de la modification de la sélectivité de l'argile en fonction de la CEC du sol reste donc entièrement ouverte.

Dans un milieu qui serait dépourvu de fer libre, l'augmentation de la CEC devrait être compensée par les cations présents Ca, Mg, Na, K. L'augmentation de la CEC pourrait donc provoquer une modification du faciès de la solution du sol importante car la somme des équivalents de cations échangés est beaucoup plus importante que la somme des équivalents de cations en solution. Inversement, dans un milieu où le fer ferreux serait excédentaire, on assisterait à une expulsion des cations alcalins et alcalino-terreux du complexe d'échange.

Dans les milieux hydromorphes, BRINKMAN (1970) identifie un processus d'évolution pédogénétique du sol nommé ferolyse. La fixation de fer ferreux sur le complexe d'échange en est la première étape. Cette fixation s'accompagne, selon BRINKMAN (1970), d'une désorption des bases échangeables. Ceci constitue une première différence majeure avec le fonctionnement que nous venons de décrire. Elle se poursuit par un lessivage des cations alcalins et alcalino-terreux expulsés du complexe, ce qui ne se produit pas non plus dans notre cas puisque le sol est très peu perméable et s'enrichit en cations lors de l'irrigation.

Discussion générale

Nous allons reprendre point par point les principales observations effectuées au cours de ce travail. Nous allons ensuite réfléchir à l'impact de cette recherche et à ses développements potentiels.

Les résultats de cette thèse ont été acquis par l'étude d'un vertisol irrigué par submersion, dans le cadre de l'étude du risque salin encouru. Pour aborder cette question, notre recherche s'est focalisée sur l'évolution des propriétés de surface des argiles en relation avec l'évolution des formes du fer (structural, oxydes et hydroxydes) en fonction du potentiel d'oxydoréduction. Ces résultats sont donc applicables non seulement aux sols argileux subissant un risque de dégradation saline mais aussi généralisables aux sols soumis à un engorgement temporaire.

Nous avons pu observer des fonctionnements chimiques a priori surprenants qui nous ont conduit à mettre en évidence des transformations fondamentales des propriétés des argiles en fonction du potentiel d'oxydoréduction.

II.1 Connaissance du fonctionnement des sols irrigués

II.1.1 Mise en évidence d'une évolution cyclique des cations et des anions de la solution du sol

II.1.1.1 Cycle saisonnier et inter saisonnier

Le suivi de la solution du sol durant trois années de culture montre que l'évolution des cations et des anions suit un cycle saisonnier : à chaque culture, alors que les transferts sont nuls et que la teneur en eau du sol est constante, l'alcalinité augmente dans la solution du sol et les chlorures disparaissent de la solution du sol. Ce fonctionnement s'est répété dans le sol imperméabilisé artificiellement. En même temps, le magnésium a tendance à augmenter mais le calcium et le sodium ne suivent pas cette tendance. Le faciès géochimique de la solution du sol évolue d'un pôle chloruré calcique et magnésique vers un pôle carbonaté magnésique et calcique. On vérifie à l'aide d'un modèle de calcul d'équilibre que le calcium et le magnésium ne sont pas contrôlés par la formation de calcite ou d'un silicate magnésien.

De plus, on montre qu'entre deux cycles de culture, durant la période d'à sec de la parcelle, la solution du sol retrouve son faciès initial.

La conclusion de cette recherche est que l'évolution constatée ne peut s'expliquer ni par des transferts ni par des contrôles géochimiques de sels solubles ou de silicates magnésiens. Cette évolution est réversible entre le moment de la culture et le moment de la période d'à sec. Elle est fortement corrélée au potentiel d'oxydoréduction qui passe de valeurs élevées en début de culture à des valeurs faibles en fin de culture pour revenir à des valeurs fortes durant la période d'à sec. A l'évolution du potentiel d'oxydoréduction sont liées les dynamiques des différentes formes du fer : fer sous forme d'oxyhydroxide dans le sol, fer structural, fer sous forme d'oxyhydroxide en revêtement de l'argile.

II.1.2 Mise en évidence d'une insolubilisation des chlorures au cours de la culture

La teneur en chlorures de la solution du sol chute fortement au cours du cycle cultural, que les transferts soient artificiellement bloqués ou non.

Ce comportement n'est pas marginal aux rizières de la moyenne vallée du fleuve Sénégal. La diminution des chlorures dans un sol argileux irrigué a été observée à plusieurs reprises : dans un sol argileux de rizière au Mali (Condom, communication personnelle), dans un sol vertique de rizière au Brésil (FERREYRA AND COELHO, 1984). Elle n'est cependant pas expliquée ou commentée par ces auteurs.

Cette observation est lourde de conséquences pour l'utilisation des modèles de transferts et les raisonnements géochimiques basés sur l'observation de l'évolution des chlorures car on est habitué à considérer les chlorures comme traceur conservatif d'une eau se concentrant. Cette habitude est entièrement remise en cause par ce résultat.

Notre hypothèse est que la disparition des chlorures dans le milieu étudié est liée à la dynamique du potentiel d'oxydoréduction et à son impact sur les formes du fer. Nous pensons qu'une phase minérale consommatrice d'anions, dont l'existence dépend du potentiel d'oxydoréduction, se forme au cours de la culture au fur et à mesure de la réduction du sol. Lorsque le sol se réduit, ce minéral consomme des chlorures par fixation ou précipitation et lorsque le sol se réoxyde il est dissous et les anions sont libérés dans le milieu. Un minéral de type "rouille verte" est susceptible d'avoir un tel comportement et est observé dans les milieux soumis à une réduction bactérienne des formes du fer (TROLARD *et al.*, 1997) (FREDRICKSON *et al.*, 1998) (GÉNIN *et al.*, 1998).

Nous ne disposons pas d'arguments dans ce travail pour valider cette hypothèse. Elle est toutefois à notre connaissance la seule formulable. Les recherches à conduire pour la discuter sont proposées ci-après.

II.1.3 Evolution de la capacité d'échange cationique au cours de la submersion

Nous avons pu montrer qu'avec l'engorgement du sol, la capacité d'échange des constituants argileux 2:1 augmente très fortement et peut plus que doubler. Ceci est causé par la réduction des différentes formes du fer. D'une part, la réduction du fer contenu dans le réseau argileux conduit à une augmentation du déficit de charge des feuillettes. D'autre part, du fer ferrique présent sous forme d'oxyde sur les surfaces argileuses se solubilise, libérant ainsi l'accès à des sites négatifs et contribuant ainsi à l'augmentation de la CEC.

Parallèlement à l'augmentation de la CEC on observe une désaturation du complexe d'échange. La somme des cations Ca, Mg, Na et K échangés reste constante alors que la CEC augmente. Dans le milieu étudié, du fer ferreux solubilisé lors de la baisse du potentiel d'oxydoréduction est présent. Seul cet élément est disponible en quantité suffisante pour saturer le complexe d'échange lors de l'augmentation de la charge ayant lieu à chaque période de submersion. **On en déduit que le fer ferreux joue le rôle de compensateur des charges apparaissant sur les feuillettes argileux consécutivement à l'engorgement temporaire.**

La comparaison de la CEC du sol non cultivé et de la CEC du sol cultivé depuis 11 ans à raison de deux cultures par an ne montre pas de différence significative. **Du point de vue de la mesure de la CEC, le processus est réversible.**

On gardera à l'esprit ce paradoxe : les charges dites "permanentes" d'une argile 2:1 contenant du fer structural augmentent avec la diminution du potentiel d'oxydoréduction au cours de la culture. Cette évolution a de nombreuses implications que STUCKI (1997) décrit dans un article de synthèse. On retiendra les trois implications suivantes:

II.1.3.1 Modification des propriétés physiques du sol

L'augmentation de la charge de surface des argiles provoque des modifications du comportement physique des matériaux argileux : les distances interfoliaires diminuent, les feuillets sont plus ordonnés, la capacité au gonflement diminue. Ceci a été montré par de nombreux auteurs, comme rapporté dans le chapitre 8.

II.1.3.2 Modification du bilan de protons

De même que la réduction du fer libre (ROWELL, 1981), la réduction du fer structural est susceptible de modifier le bilan de protons dans la solution du sol en l'enrichissant en OH^- consécutivement à un réarrangement du réseau argileux (STUCKI AND ROTH, 1977). Nous constatons effectivement une augmentation de l'alcalinité de la solution du sol mais ne sommes pas capable de distinguer les contributions respectives de la réduction du fer structural, de la réduction du fer des oxydes et de l'apport de carbonates par l'eau d'irrigation.

II.1.3.3 Modification de la sélectivité d'échange

En théorie, l'augmentation de charge d'une argile se traduit par une modification de sa sélectivité d'échange. Dans le milieu étudié, il apparaît que les quantités de Ca, Mg, Na et K restent constantes sur le complexe d'échange, malgré l'augmentation de la CEC. Nous ne constatons pas de désorption de Ca, Mg, Na ou K par Fe^{2+} contrairement à ce qui est interprété (mais non directement montré) par PONNAMPERUMA (1972) et BRINKMAN (1970). Nous ne disposons pas d'informations expérimentales pour discuter ceci mais nous avançons une explication. Le fer des oxydes, solubilisé en Fe^{2+} avec la baisse du potentiel d'oxydoréduction, vient compenser sur le complexe d'échange les charges supplémentaires qui apparaissent sans modifier les proportions des autres cations entre eux. Ceci est possible seulement si la concentration en fer ferreux dans la solution ne devient jamais importante relativement à Ca, Mg, Na et K sans quoi, la répartition des cations échangés serait modifiée (principe de la loi d'action de masse). La concentration en fer ferreux peut rester basse tout au long de la réduction du sol dans deux conditions : soit la quantité de fer ferreux en solution augmente simultanément avec la CEC; soit le fer ferreux dans la solution est contrôlé par la formation d'un minéral (rouille verte par exemple).

II.1.4 Essai de formulation d'un modèle de fonctionnement de la parcelle irriguée

Le schéma de fonctionnement de la parcelle irriguée que nous nous représentons à la suite de ces observations est le suivant. Une part de l'évolution de l'alcalinité, du calcium, du magnésium et du sodium est déterminée par le régime hydrique de la parcelle et la qualité de l'eau d'irrigation. Par contre, l'évolution des chlorures et des sulfates est liée à l'évolution des formes du fer, elle-même liée à l'évolution du potentiel d'oxydoréduction au cours de la culture. La mesure des différentes formes du fer a été réalisée au cours de la saison de culture pour le fer ferreux et le fer ferrique sous forme solide. Mais une série de raisonnements indirects nous permet d'envisager l'évolution du fer ferreux en solution également. Une représentation possible du système étudié est la suivante :

1. Le sol se sature sous l'effet de l'eau d'irrigation, la flore bactérienne du sol réduit l'oxygène présent jusqu'à son épuisement puis réduit les éléments disponibles dans le milieu, autres que l'oxygène.
2. Le potentiel d'oxydoréduction baisse et le fer des oxydes et le fer structural se réduisent. Ceci est observé en spectroscopie Mössbauer et est corroboré par l'augmentation de l'alcalinité du milieu, phénomène témoignant de la réduction de fer ferrique sous forme de fer ferreux (ROWELL, 1981) et de la réduction du fer structural (STUCKI AND ROTH, 1977).

3. La CEC du sol augmente pour deux raisons. Premièrement, la réduction du fer structural entraîne une augmentation de la CEC (mesurée au chlorure de cobaltihexamine) par l'augmentation de la charge intrinsèque de l'argile. Deuxièmement, des oxydes de fer, en recouvrement des feuillets argileux se solubilisent avec la baisse de potentiel d'oxydoréduction. Ceci libère des accès aux sites d'échanges de l'argile. Ce fonctionnement est confirmé par des observations en microscopie électronique réalisées sur des vermiculites test à l'état oxydé, ayant subi deux cycles de culture. Suite aux deux saisons de culture, les feuillets se sont couverts d'oxydes de fer (travaux en cours).
4. La charge apparue est compensée par du fer ferreux, seul élément disponible en quantité suffisante dans le milieu. Le fer ferreux se fixe sur les sites nouvellement libérés sans expulser les cations alcalins et alcalino-terreux auparavant fixés. En effet, Ca, Mg et Na ne diminuent pas sur le complexe d'échange. Ceci implique que la concentration en fer ferreux reste très inférieure aux concentrations de Ca, Mg, Na et K, soit en raison d'une solubilisation synchrone avec la libération et la création de sites d'échange, soit également en raison du contrôle de $[Fe^{2+}]$ par la formation d'un minéral ferreux. De plus, Ca, Mg, Na et K ne sont pas lessivés car les transferts hydriques sont négligeables. Ceci constitue des différences capitales entre ce processus et le processus de ferrolyse décrit dans les sols à engorgement temporaire par BRINKMAN (1970).
5. Parallèlement, un échangeur anionique se forme à partir de Fe^{2+} en solution. Celui-ci pourrait être une rouille verte dont la présence expliquerait la disparition des chlorures de la solution du sol et le contrôle de la teneur en fer ferreux.
6. A la fin de la culture, à la mise à sec de la parcelle, le potentiel d'oxydoréduction retrouve sa valeur élevée initiale. La rouille verte chlorurée disparaît sous forme de sel et d'oxydes de fer.

II.1.5 Evolution observée : voie saline alcaline?

Nous avons mis en évidence un cycle d'évolution des minéraux argileux et des formes du fer dont l'effet est une augmentation de l'alcalinité du milieu au cours de la culture. Nous ne savons pas encore si la réversibilité de ce cycle est totale. Nous avons montré que l'augmentation de la CEC était réversible (chapitre 8). Par contre, nous ne savons pas ce qu'il advient des oxydes en revêtement des feuillets argileux durant les cycles d'oxydoréduction. Si lors de leur solubilisation, ils étaient déplacés, on aurait alors une évolution de la minéralogie de l'argile non réversible. Comme la réduction et l'oxydation est une source d'alcalinité et d'acidité, le déplacement d'oxydes par solubilisation de façon irréversible conférerait à l'alcalinité une évolution non cyclique. Ceci doit faire l'objet d'autres recherches.

Ce que nous savons par contre, c'est que parallèlement à ce cycle, **l'irrigation constitue une source d'enrichissement en carbonates de calcium dans ce milieu dont nous montrons qu'il est totalement fermé. Les apports répétés conduisent à une hausse de l'alcalinité en cours de culture.** Cette hausse est moins importante pour un cycle que celle provoquée par la modification des différentes formes du fer. Mais cumulée d'année en année, cette augmentation n'est pas réversible étant donné que le milieu est totalement fermé. Ce processus devrait donc résulter en une lente insolubilisation du calcium sous forme de calcite, et à un contrôle géochimique du calcium en solution, à des teneurs de plus en plus faibles. On peut toutefois penser que ce processus sera lent, compte tenu de la grande quantité de calcium disponible sur le complexe d'échange. Indépendamment de la dynamique d'évolution des formes du fer, **le risque d'alcalinisation des sols existe donc toujours du fait de la qualité de l'eau d'irrigation et du confinement hydrique de la parcelle irriguée.**

II.1.6 Mise en évidence d'une pédogenèse hydromorphe différente de la ferrolyse

La ferrolyse a été identifiée par BRINKMAN (1970) comme un processus d'évolution des sols hydromorphes, au cours duquel le fer ferreux solubilisé par un potentiel d'oxydoréduction bas se fixe sur la capacité d'échange cationique des argiles en expulsant les cations présents. Ceux-ci sont ensuite lessivés. Lorsque le sol s'oxyde à nouveau, le fer ferreux échangeable est oxydé et précipite sous forme de fer ferrique en libérant des protons. Ceux-ci diffusent dans l'espace interfoliaire des argiles en les autolysant. Ce processus aboutit à l'acidification du sol et à la dissolution de l'argile à chaque période aérobie succédant à une période anaérobie.

Le phénomène identifié ici diffère de la ferrolyse en trois points principaux.

1. L'évolution constatée dans les sols est une évolution alcaline et non pas acide.
2. Au cours de la période d'anaérobiose du sol, lorsque le potentiel d'oxydoréduction est bas, on n'observe pas de désorption des cations alcalins et alcalino-terreux dans la solution du sol lorsque le fer des oxydes se réduit sous forme ferreuse. On pense que ceci est possible soit parce que l'apparition de fer ferreux dans le système est simultanée et proportionnelle à l'augmentation de la CEC du sol soit parce que le fer ferreux est contrôlé par la présence d'un minéral de type rouille verte. Dans ces conditions, le fer ferreux peut se fixer sur les sites d'échange libérés par la réduction du fer structural sans entrer en compétition avec les autres cations fixés sur des sites préexistants.
3. Il n'y a pas de lessivage dans ce sol au cours de la culture ou après la culture étant donné qu'il est totalement confiné. Les cations présents dans le système restent sur place. De plus, l'apport d'eau d'irrigation à chaque campagne vient compléter cette réserve de cations. Le bilan salin d'un cycle d'irrigation et d'à sec est positif. Ceci implique que le sol évolue sur une voie saline.

II.2 Apport méthodologique de cette recherche

II.2.1 Intérêt d'une approche fondée sur l'observation au champ

Dans ce travail, l'observation a précédé le modèle. Bien souvent, l'observation est destinée à valider ou infirmer un modèle prédéterminé et est donc limitée aux seuls données et fréquences d'échantillonnage nécessaires de ce point de vue. Notre démarche a permis de mettre en évidence des fonctionnements non prévus par les concepts développés dans les domaines de recherche concernés.

Une deuxième particularité de ce travail est d'avoir été amenés à étudier une pédogenèse lente des sols irrigués masquée par des dynamiques rapides et des évolutions très marquées à l'échelle de la saison de culture mais apparemment réversibles.

La difficulté consiste à déterminer l'influence des évolutions rapides sur l'évolution lente. On propose de lever cette difficulté en se consacrant à l'étude de la réversibilité des dynamiques rapides observées.

II.3 Perspectives de recherche

A ce stade de la recherche, plusieurs points restent à éclaircir pour consolider nos premiers résultats et plusieurs domaines restent à explorer pour élargir son champ d'application.

II.3.1 Identification de l'échangeur anionique

L'hypothèse de la présence d'un minéral ou d'un échangeur anionique dont la présence dans le milieu est liée au potentiel d'oxydoréduction a été avancée dans notre réflexion. Un raisonnement indirect nous amène à affirmer son existence. Il reste à identifier ce minéral et à mettre en évidence le fonctionnement d'échangeur de chlorures que nous lui prêtons. La littérature concernant les milieux à engorgement temporaire décrit la présence d'un minéral hydroxyde de fer ferreux et ferrique, échangeur d'anions chlorures, sulfates ou carbonates selon la nature du milieu : la rouille verte (TROLARD *et al.*, 1997). Les équations thermodynamiques d'équilibre sont décrites par GÉNIN *et al.*, (1998). Nous proposons de mesurer au cours de la saison et pour différents stades de réduction les paramètres physico-chimiques du milieu, la composition de la solution du sol en cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , NH_4^+ et en anions Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} . Avec ces données, il est possible de calculer l'équilibre géochimique de la rouille verte dans le milieu et de mettre en évidence sa formation sur des diagrammes d'équilibre. La présence éventuelle du minéral dans le milieu est à confirmer par des observations en spectroscopie Mössbauer et Raman.

II.3.2 Identification et mesure des différentes formes du fer et de leur localisation

Bien qu'il soit communément admis que lors de la réduction du sol, le fer ferreux déplace les cations échangeables Ca, Mg, Na, K, NH_4 (VIZIER (1983), citant des travaux de BAO *et al.* 1964 ; PONNAMPERUMA (1972) citant BRINKMAN (1970)) et modifie la dynamique de ces éléments (NARTEH AND SAHRAWAT, 1999), on ne connaît cependant pas de travaux où le fer ferreux échangeable ait été mesuré directement. Ceci manque également à notre travail. Tout nous pousse à conclure que le fer ferreux occupe les sites d'échange apparaissant au cours de l'oxydoréduction. Cependant, nous n'avons pas pu réaliser de mesures directes du fer ferreux échangeable pour des raisons de difficultés analytiques. Il est nécessaire de trouver un protocole de mesure de la CEC permettant de retrouver le fer ferreux dans la solution d'échange. La méthode de mesure de CEC au chlorure de cobaltihexamine semble inadaptée.

Il est reconnu que l'intensité de la réduction du fer ferrique dans le réseau argileux ou sous forme d'oxyde dépend du degré de cristallisation du fer (VIZIER, 1983), du type d'association fer-argile (ERNSTSEN *et al.*, 1996), du degré de polymérisation avec la matière organique (VIZIER, 1983). Ces paramètres peuvent être étudiés et précisés avec l'aide de la microscopie électronique.

II.3.3 Evolution de la CEC et ferrolyse : quelles frontières?

La ferrolyse est la principale évolution pédogénétique identifiée dans un sol hydromorphe. Décrite par BRINKMAN en 1970 et 1979 et reprise par de nombreux auteurs (PONNAMPERUMA 1972, VAN BREEMEN 1988) ce processus d'évolution des sols à engorgement temporaire repose sur une saturation du complexe d'échange par du fer ferreux au détriment des cations alcalins et alcalino-terreux, suivie par une illuviation de ces éléments lorsque les transferts hydriques sont suffisants. Au moment de la réoxydation du sol, le fer qui était échangeable devient ferrique et précipite. Il est remplacé sur le complexe d'échange par des protons. Ceci aboutit à une acidification du sol et à une dissolution de l'argile.

Le scénario de départ est le même dans le processus que nous avons observé : une saturation du complexe d'échange par des cations ferreux devenus mobiles sous l'effet de l'oxydoréduction.

Cependant, le milieu étant confiné, aucune perte de cation n'a lieu et non seulement le milieu ne s'acidifie pas mais en plus, il devient alcalin. C'est donc dans le confinement et l'alcalinisation du milieu que réside une des différences principales entre la ferrolyse et l'évolution des minéraux argileux que nous avons observée. Une deuxième différence réside dans le fait que les cations alcalino-terreux et alcalins ne sont pas expulsés du complexe par le fer ferreux solubilisé. Ceci s'expliquerait par le maintien de teneurs faibles de Fe^{2+} en solution soit par un contrôle géochimique réalisé par un minéral de type rouille verte, soit par une dissolution lente des oxydes de fer, simultanée à l'augmentation de la CEC.

La frontière entre un milieu confiné et un milieu filtrant vis à vis du phénomène de ferrolyse doit être précisée pour pouvoir se prononcer sur l'évolution d'un sol irrigué. Au delà même de la notion de transferts, on doit tenir compte de tout processus consommant irréversiblement les cations présents dans le milieu.

II.3.4 Etude de la modification de la sélectivité en fonction de l'augmentation de la charge des feuillets argileux sous l'effet de l'oxydoréduction :

Nous n'avons pas eu connaissance d'études réalisées sur la modification de la sélectivité de l'argile sous l'effet de l'augmentation de sa charge intrinsèque. Seules des études existent sur les sélectivités des différents types de feuillets argileux (McBRIDE, 1989, TALIBUDEEN, 1981), ou des études sur la sélectivité d'un type de feuillets pour deux cations différents (SPOSITO, 1989, McBRIDE, 1994). Par analogie, on peut penser que la sélectivité d'un même feuillet argileux peut évoluer en fonction des modifications de sa charge intrinsèque. Dans cette étude, le milieu étudié ne contient que très peu de cations alcalins et alcalino-terreux en solution et le fer semble apparaître dans la solution du sol exactement pour compenser l'augmentation de la charge intrinsèque, sans remettre en cause l'équilibre entre les cations Ca, Mg, Na, K établi avant l'augmentation de la CEC. On se demande ce qu'il advient de la composition du complexe d'échange en cas d'apparition massive de fer ferreux dans la solution du sol. On se demande également ce qu'il advient d'un milieu dépourvu de fer en solution et de cations alcalins et alcalino-terreux lorsque la charge du feuillet d'argile augmente. On se demande enfin quelles sont les cinétiques de dissolution des oxydes, de réduction du fer structural, de fixation de fer ferreux en fonction de la diminution du potentiel d'oxydoréduction car c'est un processus que l'on voudrait pouvoir modéliser.

Il importe maintenant d'étudier l'évolution de la sélectivité de l'argile contenant du fer en présence d'un milieu aqueux équilibré en fonction de la diminution du potentiel d'oxydoréduction. Pour cela, il faudrait réaliser des isothermes d'adsorption des différents cations à différents états d'oxydoréduction stabilisés. Ce type d'étude comporterait des difficultés technologiques importantes puisqu'elle cumule la lourdeur des protocoles d'établissement des isothermes d'échange (DELVAUX, 1988) et la difficulté d'amener un échantillon de sol à un potentiel d'oxydoréduction donné et de le maintenir dans cet état tout au long du déroulement du protocole de mesure.

II.4 Champs d'application de cette recherche

II.4.1 Flux d'éléments (sels, polluants) dans les milieux à engorgement temporaire

Nous avons vu que la modification du potentiel d'oxydoréduction du sol implique une augmentation de la CEC et une apparition de fer ferreux en solution. Ces deux évolutions conjuguées peuvent induire un flux de cations important entre la solution du sol et la surface réactive de l'argile. Dans le milieu que nous avons observé, le fer ferreux est le cation mis en mouvement de la solution du sol vers la garniture cationique de l'argile. Cette situation correspond au cas précis de ce sol.

Cependant, ce phénomène peut se reproduire dans un milieu de composition différente, modifier l'équilibre red-ox d'autres molécules et mobiliser alors d'autres cations. On pense en particulier:

- aux milieux fortement salés (neutre, alcalins ou sodiques) où les cations alcalins et alcalino-terreux disponibles dans la solution du sol peuvent être mobilisés et fixés sous l'effet d'une augmentation de la CEC ou relargués dans la solution du sol sous l'effet d'une modification de la sélectivité d'échange de l'argile ou sous l'effet de l'apparition de fer ferreux en solution. Ces modifications sont susceptibles de changer le statu salin d'un sol.
- aux milieux à engorgement temporaire contenant des polluants métalliques tels que les métaux lourds : l'évolution du potentiel d'oxydoréduction modifie la solubilité et la mobilité de ces éléments. La capacité d'échange cationique peut fonctionner comme fixateur des métaux lorsqu'elle est très importante, au moment où le potentiel d'oxydoréduction du sol est bas et comme donneur de métaux lorsque le sol se réoxyde.
- aux milieux contenant des polluants tels que les nitrates dont l'équilibre est fortement lié au potentiel d'oxydoréduction. Dans un sol soumis à des variations de potentiel d'oxydoréduction, les formes de l'azote vont varier. Plus particulièrement, dans un milieu anaérobie, les composés azotés se trouvent à l'état réduit sous forme de NH_4^+ et à l'état oxydé sous forme de NO_3^- . Les minéraux argileux ont la capacité de fixer l'ion NH_4^+ , forme réduite de l'azote lorsque le sol est réduit, d'autant plus que leur charge augmente également avec la réduction du sol. Celui-ci peut être ensuite libéré sous forme de NO_3^- lorsque le sol se réoxyde (ERNSTSEN, 1996). Cette capacité de stockage du NH_4^+ de taille variable des minéraux argileux intervient dans la cinétique des transferts du polluant dans les sols.

En résumé, le rôle d'une CEC fonctionnant comme puits et source de cations selon qu'on se trouve en condition réductrice ou oxydante est certainement à envisager dans toutes les situations qui connaissent un engorgement temporaire et pour lesquels les flux de solutés importent.

Bibliographie

- A.F.E.S, 1988. Référentiel Pédologique Français, Association Française pour l'Etude des Sols, multigr. INRA Ed., Paris, 251 p.
- ABEDINE EL, A. Z. AND ROBINSON, G. H., 1971. A study on cracking in some vertisols of the Sudan, *Geoderma*, 5, 229-241.
- ABU-SHARAR T.M., BINGHAM F.T., AND RHOADES J.D., 1987. Reduction in hydraulic conductivity in relation to clay dispersion and disaggregation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 51, 342-346
- ABU-SHARAR T.M., SALAMEH A.S., 1995. Reductions in hydraulic conductivity and infiltration rate in relation to aggregate stability and irrigation water turbidity. *Agricultural Water Management*, 29, 53-62
- AFNOR, 1994. Qualité des sols : recueil des normes françaises 1994. AFNOR, Paris-La Défense, 249 p.
- AFNOR, 1996. Qualité des sols : recueil des normes françaises 1996 / AFNOR. Paris-La Défense, 333 p.
- AMEZKETA E., ARAGUES R., 1995. Hydraulic conductivity, dispersion and osmotic explosion in arid-zone soils leached with electrolyte solutions. *Soil Sci.*, 159, 287-295
- AMRHEIN C., ZAHOW M. F., AND SUAREZ D. L. 1993. Calcite supersaturation in soil suspensions. *Soil science*, vol.156, n° 3, 163-170.
- ASSELIN, J. ET VALENTIN, C., 1978. Construction et mise au point d'un infiltromètre à aspersion. *Cah. ORSTOM Sér. Hydrol.*, 15: 321-349
- AUSTRALIAN JOURNAL OF SOIL RESEARCH, Saline and sodic soils. Vol 31, 1993
- BARBIERO L., BOIVIN P., HAMMECKER C., 1998. Aeolian origin of some saline soil stripes in the Senegal middle valley. Morphological and geochemical considerations. 16^{ème} congrès mondial de science du sol, symposium 29, poster 171, volume II, p. 540.
- BERTRAND R., KEITA B. ET N'DIAYE K., 1993. La dégradation des sols des périmètres irrigués des grandes vallées sud-sahariennes (cas de l'office du Niger). *Cahiers Agriculture*, 2, 318-329.
- BEVEN, K. AND GERMANN, P., 1982. Macropores and water flow in soils. *Water Res. Res.* 18: 1311-1325.
- BLOOMFIELD C., 1951. Experiments on the mechanism of gley formation. *Journal of Soil Science*, 2, 196-211.
- BOIVIN P., DIA I., LERICOLLAIS A., POUSSIN J.-C., SANTOIR C., SECK S. M., 1995. Nianga, laboratoire de l'agriculture irriguée dans la moyenne vallée du fleuve Sénégal. Orstom Paris, France,

Collection Colloques et Séminaires, 562 p.

- BOIVIN P., FAVRE F. ET MAEGHT J.-L., 1998. Les sols de la moyenne vallée du fleuve Sénégal : caractéristiques et évolution sous irrigation. *Etude et Gestion des Sols*, 5, 4, 235-246.
- BOIVIN P., FAVRE F., HAMMECKER C., SAEJEW A., TESSIER D., 1999. Ion transfers, iron reduction and mineralogical implications in irrigated fields : new results for soil and water quality management under irrigation. *Proceedings of 2nd Inter-Regional Conference on Environment-Water*, Septembre 1-3, Lausanne, Switzerland, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1015 Lausanne.
- BOIVIN P., MAEGHT J.L., HAMMECKER C., BARBIERO L., FAVRE F. AND WOPEREIS M., 1998. Evolution of irrigated soils in the Senegal river valley: alkaline or neutral salinisation process? 16^{ème} congrès mondial de science du sol, symposium 29, poster 1260, volume II, p. 541.
- BOIVIN, P., D. BRUNET, C. GASCUEL-ODOUX, P. ZANTE ET J.P. NDIAYE, 1995b. Les sols argileux de la région de Nianga-Podor : répartition, caractéristiques, aptitudes et risques de dégradation sous irrigation. *In* «Nianga, laboratoire de l'agriculture irriguée dans la moyenne vallée du fleuve Sénégal», Ed. ORSTOM Paris, collection Colloques et Séminaires, 565 p.
- BOIVIN, P., M.C.S. WOPEREIS, S. SCHIESS, J.L. MAEGHT, 1999. Comparing indicators of soil alkanization hazard in irrigation schemes in northern Senegal, Soumis à SSSAJ..
- BOOLTINK, H.W.G. AND BOUMA, J., 1991. Physical and morphological characterization of bypass flow in a well-structured clay soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55: 1249-1254.
- BOUMA J. AND LOVEDAY J., 1988. Characterizing soil water regimes in swelling clay soil. *In* L.P. Wilding and R. Puentes (Eds), *Vertisols: their distribution; properties; classification and management*. Texas A&M University Printing Center, 83-96.
- BOUMA, J. AND DE LAAT, P.J.M., 1981. Estimation of moisture supply capacity of some swelling clay soils in the Netherlands. *J. Hydrol.* 49: 247-259.
- BOUMA, J. AND DEKKER, L.W., 1978. A case study of infiltration into dry clay soil. *Geoderma*, 20: 27-51.
- BOUMA, J. AND WÖSTEN, J.H.M., 1984. Characterizing ponded infiltration in a dry cracked clay soil. *J. of Hydrol.* 69: 297-304.
- BOUMA, J., DEKKER, L.W. AND MUILWIJK, C.J., 1981. A field method for measuring short-circuiting in clay soils. *J. of Hydrol.* 52: 347-354.
- BOURRIÉ G., 1978, Relations entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO₂ dans les eaux naturelles, XXX
- BRAUDEAU, E., 1989. Méthode de caractérisation pédo-hydrigue des sols basée sur l'analyse de la courbe de retrait. *Cah. ORSTOM Ser. Pédol* 24 (3): 179 - 189.
- BRINDLEY G.W., 1980. Crystal structure of clay minerals and their x-ray identification. Ed. Brindley G.W. and Brown G., *Mineralogical Society*, London, 495 pp.

- BRINKMAN R., 1970. Ferrollysis : a hydromorphic soil forming process. *Geoderma*, 10, 199-206.
- BRINKMAN R., 1979, Ferrollysis : a soil-forming process in hydromorphic conditions, PUDOC, Wageningen, 106 p.
- BROADBENT F. E. AND REYES O. C., 1971. *** *Soil Science*, 112, 200-205.
- BRONSWIJK, J.J.B., 1991. Relation between vertical soil movements and water-content changes in cracking clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55 : 1220-1226.
- BROWN L. R., FLAVIN CH., KANE H., 1996, VITAL SIGNS : The Trends That Are Shaping Our Future Washington, A Worldwatch Institute Report, Washington, DC, 169 pages
- CABIDOUCHE Y.M. ET OZIER-LAFONTAINE H., 1992. Gestion agricole de l'eau à la parcelle et systèmes de culture irrigués dans la zone caraïbe. Dans : Usage agricole de l'eau. Sixièmes journées hydrologiques de l'ORSTOM. Montpellier, 12 & 13 sept 1990. P. Carré (Ed.), Ed. ORSTOM Paris, coll. 'Colloques et Séminaires', pp 15-31.
- CAILLÈRE S., HÉNIN S., RAUTUREAU M., 1982 a. Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques. Vol 1. Edition Masson, 189 pages.
- CAILLÈRE S., HÉNIN S., RAUTUREAU M., 1982 b. Minéralogie des argiles : classification et nomenclature. Vol 2. Edition Masson, 189 pages.
- CASSEL D.K. AND KLUTE A., 1986. Water potential : tensiometry. In : Klute, A. (Editor) *Methods of soil analysis. Part 1, Second edition. Agronomy Series 9*, Madison, Wisconsin, USA, p. 569.
- CHAMAYOU, H. ET LEGROS J.-P., 1989, Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol, Agence de coopération culturelle et technique, presse universitaire de France, 593 p.
- CHARLET L. ET SCHLEGEL M., 1999. La capacité d'échange des sols. Structure et charges à l'interface Eau/particule, comptes rendus de l'académie de l'agriculture de France, 85, 2, 7-24
- CHAROLLAIS M. ET WEBER V., 1994. Evolution des sols irrigués dans la moyenne vallée du fleuve Sénégal. Sodisation et alcalinisation. Mémoire de fin d'études EPFL, Département de Génie Rural, IATE Pédologie, 46 pages et annexes.
- CHARTRES C.J., 1993. Sodic soils : an Introduction to their Formation and distribution in Australia, *Aust. J. Soil Res.*, 31, 751-760
- CHENG YANN AND PETTRY D.E. 1993. Horizontal and vertical movements of two expansive soils in Mississippi, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 1542 - 1547.
- CHEVERRY C. ET BOURRIÉ G., 1988, La salinisation des sols. *In Sol : interface fragile*, Stengel P., Gelins S. coord, coédition INRA et NATHAN, 222p.
- 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 de Doctorat es Science Université Louis Pasteur Strasbourg, 275 pp.

- CHEVERRY C., 1996. Contraintes environnementales et disponibilités en ressources naturelles. Rapport pour le ministère de l'agriculture, de la pêche et de l'alimentation. Groupe prospective. 19 juin 1996.
- CHEVERRY C. ET ROBERT M., 1998. La dégradation des sols irrigués et de la ressource en eau : une menace pour l'avenir de l'agriculture et pour l'environnement des pays au sud de la Méditerranée ? *Etude et Gestion des Sols*, 5, 4, 217-225.
- CIESIELSKI H. AND STERCKMAN T., 1997 a, Determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexammine trichloride. Effects of experimental conditions. *Agronomie*, 17, 1-7.
- CIESIELSKI H. AND STERCKMAN T., 1997 b, A comparaison between three methods for determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils, *agronomie*, 17, 9-16.
- COLLEUILLE H., 1993. Approches physique et morphologique de la dynamique structurale des sols. Application à l'étude de deux séquences pédologiques tropicales. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, Sciences de la terre, Pédologie, 312 p.
- COQUET, Y., 1995. Etude *in situ* des phénomènes de retrait-gonflement des sols. Application à deux sols tropicaux peu gonflants. Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans (France), 355p. et annexes.
- COTTON F. A. AND WILKINSON G., 1988, *Advanced inorganic chemistry*, John Wiley, cop, Fifth ed, New York , 1455 S.
- CRESCIMANNO, G., IOVINO, M. AND PROVENZANO, G., 1995, Influence of salinity and sodicity on soil structural and hydraulic characteristics, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59 : 1701-1708.
- CURTIN, D., STEPPUHN, H. AND SELLES, F., 1994, Clay dispersion in relation to sodicity, electrolyte concentration and mechanical effects, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58:955-962.
- DE LUCA A., 1996. Caractérisation Physique des sols alluviaux de la moyenne vallée du fleuve Sénégal, Mémoire de diplôme EPFL, Lausanne, 34 pages et annexes.
- DELVAUX B., 1988. Constituants et propriétés de surface des sols dérivés de pyroclastes basaltiques du Cameroun occidental. Approche génétique de leur fertilité. Thèse présentée à la Faculté des Sciences Agronomiques de l'Université Catholique de Louvain. 306 pp.
- DIAW E.B., 1996. Modélisation du transfert d'eau en milieux poreux non saturés : Application à l'étude de la recharge des nappes d'eaux souterraines en région soudano-sahélienne. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Institut de Mécanique des fluides, Strasbourg, France, 239 pages + annexes.
- DIBA M., 1995. Analyse comparée de deux méthodes d'évaluation de la répartition spatiale de la salinité. Mémoire de fin d'études de l'Institut des Sciences de la Terre, Université Cheikh Anta Diop, Dakar. Multigr. ORSTOM Dakar, 50 pages et annexes.
- DIXON R. AND LINDEN M., 1972. Soil air pressure and water infiltration under border irrigation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, 984-953

- DOMMERGUES Y., 1961. Contribution à l'étude de la dynamique microbienne des sols en zone semi-aride et en zone tropicale sèche. Rapport ORSTOM Dakar, 122 p.
- DROUBI A. (1976), Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tchad. Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg, mémoire n° 46, 177 p.
- DUCHAUFOUR, PH. (1995). Pédologie : sol, végétation, environnement. Editions Masson, Paris, 324 pp.
- ERNSTENS V., 1996, Reduction of nitrate by Fe²⁺ in Clay minerals : Clays and Clay Minerals, 44, 599-608
- ERNSTENS V., GATES W. P., STUCKI J. W., 1998, Microbial reduction of structural iron in clays- A renewable source of reduction capacity : J. Environ. Qual. 27 :761-766
- ESPIAU P. ET PÉDRO G., 1980. Caractéristion du complexe d'échange des sols acides. Le taux d'acidité d'échange et sa signification pédogénétique sous climat tempéré. Annales agronomiques, 31 (4), 363-383.
- FAO / SEDAGRI, 1973, Etude hydro-agricole du bassin du fleuve Sénégal. Etude pédologique, Multigr. SEDAGRI, 251 p.
- FAVRE F., 1995. Etude du ruissellement et de l'infiltration d'une toposéquence de sols vertiques de la moyenne vallée du fleuve Sénégal. Mémoire de fin d'études de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 36 p.
- FAVRE F., BOIVIN P. AND WOPEREIS M., 1997. Water Movement and soil swelling in a dry, cracked vertisol. Geoderma 78 (1997) 113-123.
- FAVRE F., TESSIER D., BOIVIN P. 1998. Clay mineralogy and related properties of irrigated soils in middle valley river of Senegal. 16^{ème} congrès mondial de science du sol, symposium 4, poster 2555, volume I, p. 84.
- FAVRE F., TESSIER D., LARVY DELARIVIÈRE J., MAEGHT J.-L., ABDELMOULA M., GÉNIN J.-M., AND BOIVIN P., soumis à European Journal of Soil Sci., Iron reduction and CEC changes in a temporary reduced irrigated soil.
- FERREYRA H. AND COHELHO M.A, 1984. Variations in salt concentration of soil solution from a vertic torrifluent soil in rice growing plot. Revista brasileira de ciencia do solo, 8, 69-76.
- FREDRICKSON J. K., ZACHARA J. M., KENNEDY D. W., DONG H., ONSTOTT T. C., HINMAN N. W., LI S.-M., 1998. Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by groundwater bacterium. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62, 19/20, 3239-3257.
- GAPON E. N., 1933. Théorie de l'adsorption par échange dans les sols. Zhur, Obschch Khim (Moscou) n° 3, 144-152.
- GARCIA J.L., 1978. Etude de la dénitrification dans les sols de rizière du Sénégal. Cahiers Orstom,

sér. Biol. Vol XIII, n° 2, 117-127.

- GARCIA J.L., RAIMBAULT M., JACQ V., RINAUDO G. ET ROGER P., non daté. Activité microbienne dans les sols de rizière du Sénégal : Relations avec les caractéristiques physico-chimiques et influence de la rizosphère. *Revue d'écologie et de biologie du sol*, vol 11, n°2, 169-185
- GARCIA J.L., ROUSSOS S., BENSOUSSAN M., BIANCHI A., ET MANDEL M., 1982. Taxonomie numérique de *Bacillus thermophiles* isolés de sols de rizière de l'Afrique de l'ouest. *Ann. Microbiol. (Inst. Pasteur)*, 133 A, 471-488.
- GASCUEL-ODOUX C. AND BOIVIN P., 1994, Variability of variograms and spatial estimates due to soil sampling : a case study. *Geoderma*, 62, 165-182.
- GATES W. P., JAUNET A.-M., TESSIER D., COLE M. A., WILKINSON H. T. AND STUCKI J. W., 1998, Swelling and texture of iron-bearing smectites reduced by bacteria : *Clays and Clay Minerals*, 46 : 487-497
- GATES W. P., STUCKI J. W., KIRKPATRICK R. J., 1996, Structural properties of reduced Upton montmorillonite : *J. Phys. Chem. Minerals* 23 : 535-541
- GATES W. P., WILKINSON H. T. AND STUCKI J. W., 1993, Swelling properties of microbially reduced ferruginous smectite: *Clays and Clay Minerals*, 41 :360-364
- GÉNIN J.M, BOURRIÉ G., TROLARD F., ABDELMOULA M., JAFFREZIC A., REFAIT P., MAITRE V., HUMBERT B., AND HERBILLON A, 1998. Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)-Fe(III) Green rusts : occurrences of the mineral in hydromorphic soils. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1058-1068.
- GONZALEZ BARRIOS J. L., 1992, Eau d'irrigation et salinité des sols en zone aride mexicaine. Exemple de la Comarca Lagunera. Th. Doct. De l'Université de Montpellier II Science et technique du Languedoc, 316 pp.
- GRIMM R. E., 1953. *Clay mineralogy*. Robert R. Shrock Consulting Editor, McGraw hill Book company, New York, Toronto, London, 384 pp.
- HALLAIRE V., 1987. Retrait vertical d'un sol argileux au cours du dessèchement. Mesures de l'affaissement et conséquences structurales. *Agronomie*, 7: 631-637
- HANSEN H. C. B. AND BENDER KOCH C., 1998. Reduction of nitrate to ammonium by sulphate green rust : activation energy and reaction mechanism. *Clay Minerals*, 33, 87-101.
- HELLER-KALLAI, L., 1997, Reduction and reoxidation of nontronite : the data reassessed. *Clays and Clay Minerals*, 45, 3:476-479.
- HENDERSHOT W. AND DUQUETTE M., 1986. A simple barium Chloride Method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, Vol 50, 605-608.
- HUSIN A. B, CALDWELL A. G., MENGEL D. B. AND PETERSON J. F., 1987. Effect of natural and artificially induced reduction on soil solution phosphorus in rice soils. *Plant and Soil*, 102,

171-175.

- HUTSON J.L. AND WAGENET R.J., 1992. LEACHM, Leaching estimation and chemistry model. A process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Version 3, New York State College of Agriculture and Life Sciences, Cornell University, Ithaca, New-York.
- JAMISON V.C. AND THOMPSON G.A., 1967. Layer thickness changes in a clay-rich soil in relation to soil water changes. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31: 441-444.
- JOURNEL A.G., 1977. Géostatistique minière. Multigr. ENSMP, Centre de géostatistique, 2 tomes, 733p.
- KEREN R. AND SHAINBERG I., 1984, Colloid properties of Clay Minerals in Sline and Sodic Solution. *In Soil salinity under irrigation, processes and management*, Springer-Verlag, Germany, vol 51, p 32-45
- KHALED E. M. AND STUCKI J.W., 1991, Iron oxydation state effect on cation fixation in smectites : *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55 :554-560
- KNEALE W.R. AND WHITE R.E., 1984. The movement of water through cores of a dry (craked) clay-loam grassland topsoil. *J. Hydrol.*, 67:361-365.
- KOMADEL P., MADEJOVA J., AND STUCKI J.W., 1995, Reduction and reoxidation of nontronite : questions of reversibility : *Clays and Clay Minerals*, 43 :105-110.
- KOSTKA J. E., STUCKI J. W., NEALSON K.H. AND WU J., 1996, Reduction of structural Fe(III) in smectite by a pure culture of *Shewanella putrefaciens* strain MR-1 : *Clays and Clay Minerals*, 44 :522-529
- LANSON B. AND BESSON G. 1992. Application de la décomposition des diffractogrammes de rayons X à l'identification des minéraux argileux . *Compte rendu du colloque Rayons-X Siemens*, Paris, vol 2 - Diffraction X, Siemens ed., 62-72.
- LE BRUSQ J.-Y., 1982. Le concept d'activité ionique en solution aqueuse et ses applications à l'étude des sols salés : application au calcul du taux de sodium échangeable sur le complexe adsorbant, rapport ORSTOM, centre de Dakar-Hann, 12p.
- LE BRUSQ J. Y. ET LOYER J. Y., 1983. Evolution de la salinité des sols et des eaux en relation avec la riziculture submergée dans le delta du fleuve Sénégal, Multigr. ORSTOM Dakar, 16 p.
- LEAR P. R. AND STUCKI J. W., 1985. The role of structural hydrogen in the reduction and reoxidation of iron in nontronite. *Clays and Clay Minerals*, 33 :539-545.
- LEAR P. R. AND STUCKI J. W., 1989. Effects of iron oxidation state on the specific surface area of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, 37 :547-552
- LINDSAY W.L., 1998. Solubility and redox equilibria of iron compounds in soils. *In Stucki J. W., Goodman B. A. and Schwetermann U., 1988, Iron in clays and clay minerals*, 37-62.
- MADÉ B., 1991. Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les

interactions eau-roche. Thèse Université Louis Pasteur Strasbourg, 308 p.

MADELEY J., 1993. Will rice turn the Sahel to salt? *New Scientist*, 9 October 1993: 35 - 37.

MAYMARD J. ET COMBEAU A., 1960. Effet résiduel de la submersion sur la structure du sol (mise en évidence à l'aide de l'indice d'instabilité structurale de Hénin). *Sols Africains*, V, n°2, pp 123-148.

MAYMARD J., 1960. Etudes pédologiques dans la vallée alluviale du Sénégal. MAS, Div. agronomique, bull. 122, 38p. multigr.

MCBRIDE M.B., 1989. Surface chemistry of soil minerals. *In Minerals in soil environments*, 2nd edition, SSSA Book Series, n°1, 677 South Segoe Road, Madison, USA, 35-88

MCBRIDE M.B., 1994. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York, 406 p.

MEHRA O.P. AND JACKSON M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Proceedings of 7th National Conference on clays and clay minerals*, Washington, 1958, 317-327.

MICHARD G., 1989. Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. Edition Publisud, collection sciences et techniques, Paris, 357 p.

MICHEL P., 1973. Les bassins des fleuves Sénégal et Gambie, étude géomorphologique, mémoires ORSTOM, 3 tomes, ed. ORSTOM Paris.

MILLOT G., 1964. Géologie des argiles. Ed. Masson et Cie, Paris Vi^e, 499 pp.

MITCHELL R. AND VAN GENUCHTEN M.TH., 1993. Flood irrigation of a cracked soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 490-497.

MOUREAUX C., 1968. Etudes microbiologiques en sols hydromorphes de la vallée du fleuve Senegal. Rapport Orstom Dakar, 19 pages.

MURAD E. AND JOHNSTON J. H., 1987. Mössbauer Spectroscopy applied to inorganic chemistry. Ed. G.H. Long (Plenum, New York), vol. 2, 507 p.

N'DIAYE K. ET GUINDO D., 1998. Evolution des sols irrigués de la vallée du Niger : Sodisation et alcalinisation sous riziculture. *Etude et Gestion des sols*, 5, 4, 269-276.

NARTEH L. T., SAHRAWAT K. L., 1999. Influence of flooding on electrochemical and chemical properties of West African soils. *Geoderma*, 87, 179-207.

OTTOW J.C.G., 1973. Bacterial mechanism of iron reduction and gley formation. *In E. Schlichting and U.Schwertmanm (eds.) Pseudogley and gley. Transactions of Commissions V and VI of the International Soil Science Society.* Verlag Chemie, Weinheim. Germany, 29-35.

PETROSIAN, G.P. AND A.I. TCHITCHIAN. 1969. Soda-saline soils of the Ararat Plain and methods for their reclamation, *Agrokemia es Talajtan*, vol. 18, Symposium on the reclamation of sodic and soda-saline soils, Yerevan 1969, pp121-138.

- POITEVIN DE F., 1993. Etude d'impact des techniques culturales sur les aménagements hydro-agricoles dans la région de Podor (Sénégal), mémoire de quatrième année de l'ESAP, multigr. ORSTOM Dakar, 53 p. et annexes.
- PONNAMPERUMA, F.N., 1967, Redox equilibria in flooded soils : I. the iron hydroxides systems : Soil science, 103 : 374-382
- PONNAMPERUMA, F.N., 1972. The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, 24 : 29-96.
- RHOADES J.D. AND CORWIN, D.L., 1981. Determining soil electrical conductivity-depth relations using an inductive electromagnetic soil conductivity meter. *Soil Sci. Am. J.*, 45, 225-260
- RHOADES JD(1982). Cation exchange capacity. *In Methods of soil analysis, Agronomy (Madison)* vol. 9, 149-157.
- RIBOLZI O., VALLES V., BERBIERO 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*, vol.31, 1 / 2, 77-95.
- RICHARDS L.A., 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. *Agric. Handb.*, 60 V.1, USDA, Washington, 160pp.
- ROBERT ET TESSIER, 1974. Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. *Ann. Agronomique*, 25 (6), 859-992.
- ROBERT M., 1977. Quelques exemples d'utilisation de l'analyse thermique en minéralogie. Conférence présentée au stage sur " les méthodes d'analyse thermique et leur application à l'étude des matériaux ". Centre National de la Recherche Scientifique, Service de l'enseignement des techniques avancées de la recherche. 14 pp.
- ROBERT M., 1996. Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement, ed. Masson, 244 pages.
- ROTH C. B., JACKSON M. L. AND SYERS J.K., 1969. Deferration effect on structural ferrous-ferric iron ration and CEC of vermiculites and soils. *Clays and clay minerals*, 17, 253-264.
- ROWELL D.L., 1981. Oxidation and reduction. In : *The chemistry of soil processes*. Edited by J. D. Greenland and M. H. B. Hayes, John Wiley and Sons, 401-461.
- ROZENSON I, HELLER-KALLAI L., 1976, Reduction and oxidation of Fe³⁺ in dioctahedral smectite. 1.Reduction with hydrazine and dithionite. *Clays and Clay Minerals*, 24 : 271-282
- SADIO, I.D., 1993. Etude de la pluviographie à Podor. Mémoire de DEA, Département de Géographie de l'Université Cheikh Anthar Diop, Dakar, Senegal, 29 pp.
- SAEJEW A. N. 1999. Modélisation du fonctionnement hydro-salin d'un vertisol rizicultivé en vallée du Fleuve Sénégal, comparaison aux observations in situ. Mémoire de DEA de pédologie, ENSAR, Rennes, 13p.
- SALVIGNOL, C., 1993. Gestion de l'eau en riziculture irriguée dans la moyenne vallée du fleuve

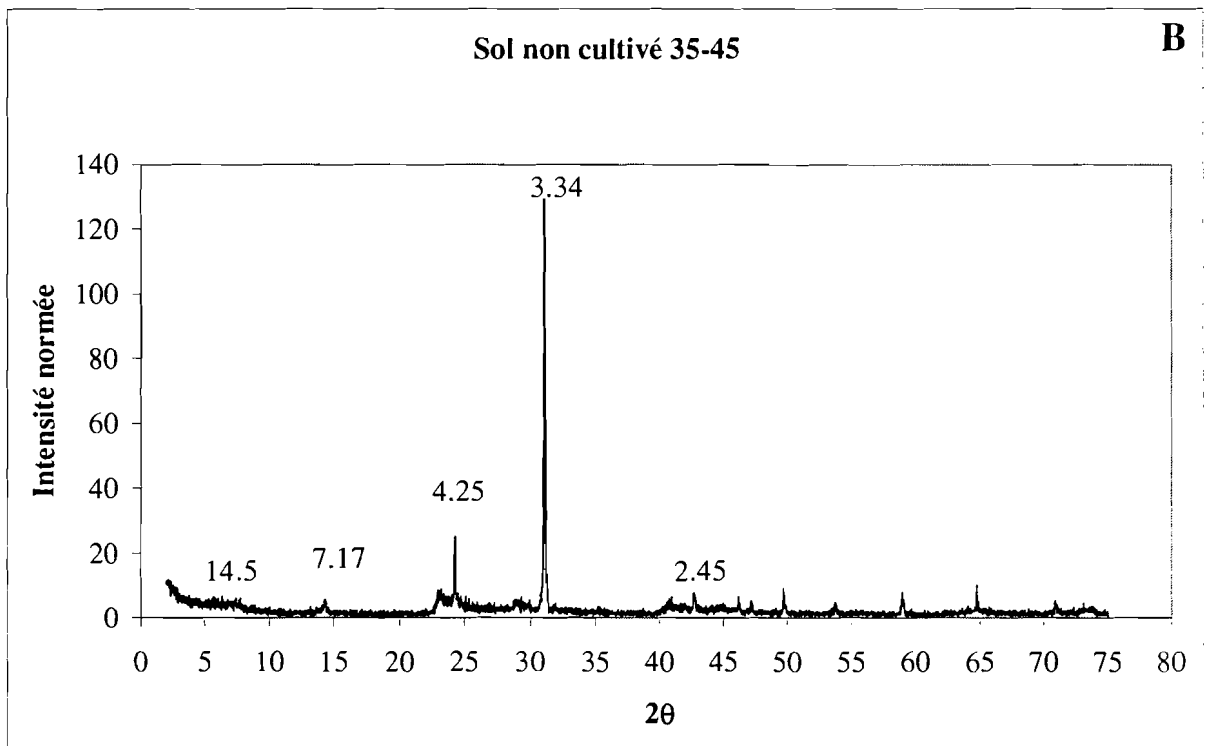
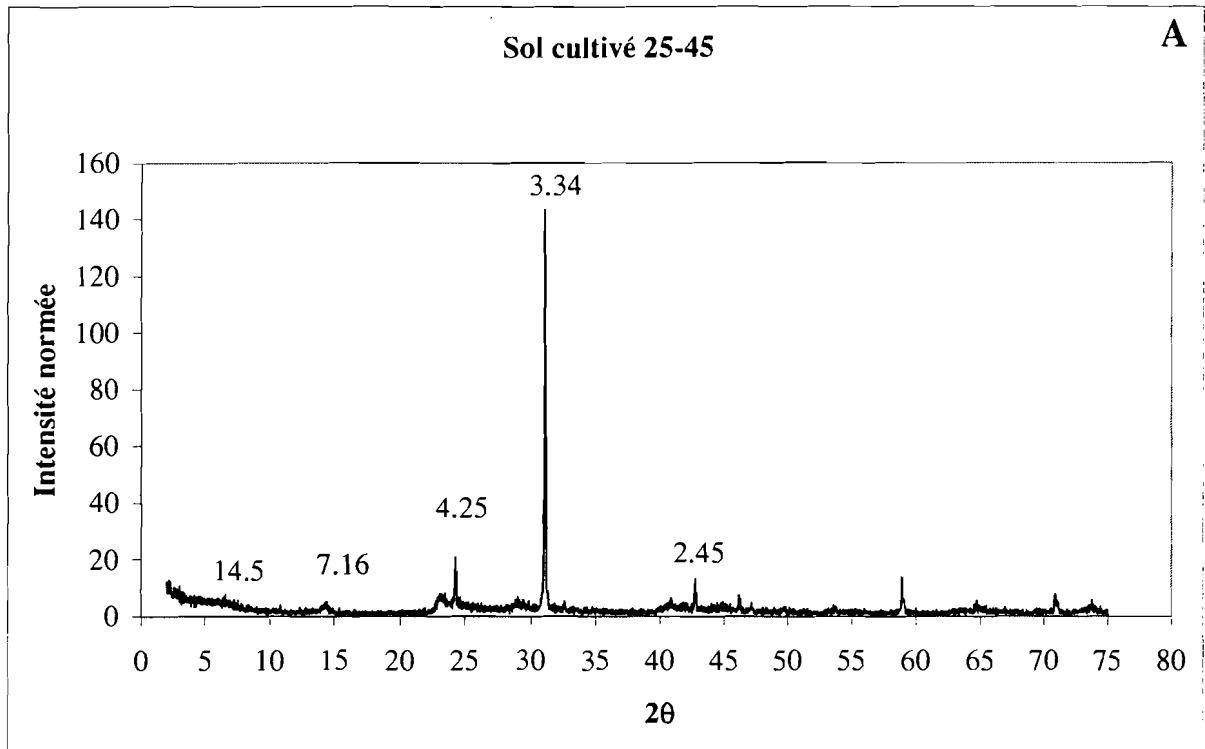
- Sénégal. Essai de bilan hydrique et salin. Mémoire de fin d'études ESITPA, 34 p. et annexes.
- SCHIESS, S., 1995. Etude de l'évolution du stock de carbonates dans l'horizon superficiel des sols irrigués de la moyenne vallée du fleuve Sénégal. Mémoire de fin d'études d'Ingénieur Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. 43 p. et annexes.
- SCHULLA J., ZOELLMANN K., KINZELBACH W., Sustainable agriculture and water management in semi arid regions proceedings of 2nd inter regional conference on environment-water, presses polytechniques et universitaires romandes.
- SEGUI, L., ET DUBÉE, G., 1994. Cuvette de Nianga. Rapport hydrologique, hivernage 1992 et contre-saison 1993. Multigraphié ORSTOM Dakar, 30 p. et annexes.
- SHAINBERG AND SHALHEVET, 1984, Soil Salinity under Irrigation, Processes and Management, Springer-Verlag, Germany, vol 51, 349 pp.
- SHAINBERG I., 1984. The effect of electrolyte concentration on the hydraulic properties of sodic soils. In Shainberg and Shalhevet, 1984, Soil Salinity under Irrigation, Processes and Management, Springer-Verlag, Germany, vol 51, 49-64.
- SOIL SURVEY STAFF, 1975. Soil taxonomy: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Ed.: U.S.Department of agriculture; Soil conservation Service, Tunbridge Wells : Castle House Publications, 754 S.
- SOIL SURVEY STAFF, 1981. Soil taxonomy: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Ed.: U.S.Department of agriculture; Soil conservation Service, Tunbridge Wells : Castle House Publications, 754 S.
- SPOSITO G., 1984. The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York, 234 pp.
- SPOSITO G., 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press, New York, 277 pp.
- STUCKI J. W., 1988. Structural iron in smectite. *In* Stucki J. W., Goodman B. A. and Schwetermann U., 1988, "Iron in clays and clay minerals", 625-675.
- STUCKI J.W. AND ROTH C. B., 1977, Oxidation-reduction mechanism for structural iron in nontronite : Soil Sci. Soc. Am. J. 41 :808-814
- STUCKI J.W. AND TESSIER D., 1991, Effects of iron oxidation state on the texture and structural order of Na-nontronite gels : Clays and Clay Minerals, 39 :137-143
- STUCKI J.W., GOLDEN D.C., AND ROTH C. B., 1984, Effect of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites : Clays and Clay Minerals, 32 :350-356.
- STUCKI J.W., KOMADEL P. AND WILKINSON H. T., 1987, Microbial reduction of structural iron(III) in smectites : Soil Sci. Soc. Am. J. 51 :1663-1665
- STUCKI J.W., LOW P. F., AND ROTH C. B., GOLDEN D. C., 1984, Effect of oxidation state of octahedral iron on clay swelling : Clays and Clay Minerals, 32 :357-362.

- STUCKI W.J., 1997. Redox processes in smectites : soil environmental significances. *Advences in GeoEcology* 30, 295-406.
- STUCKI, J.W., GOODMAN B. A. AND SCHWETERMANN U., 1988, 'Iron in soils and clay minerals'. Edited by J.W Stucki, B.A. Goodman and U. Schwetermann, NATO ASI series, series C: Mathematical and Physical sciences, Vol 217. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 893 p.
- SUMNER M.E., 1993. Sodic soils : new perspectives ; *Australian Journal of Soil Research*, 31, 683-750.
- SUQUET H., 1978. Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite. Thèse de doctorat d'état es sciences physique, Paris 6, 280 pp.
- SZABOLCS, I., 1994, Prospects of soil salinity for the 21st. Century. Acaoulco, Mexique. *Trans. 15th world congress of soil science ; vol 1*, 123-141.
- TABET D. H., 1999. Intérêt d'une approche spatiale pour le suivi de la salinité des sols dans les systèmes irrigués. Cas de la subdivision de Chistian dans le Punjab (Pakistan). Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts, décembre 99, 346 p.
- TALIBUDEEN, O. 1981, Cation exchange in soils, in Greenland D.J. and Hayes M.H.B., *The chemistry of soil processes*, 1981, ed John Wiley & Sons.
- TESSENS E. & SITI ZAUYAH. 1982. Positive permanent charge in oxisols. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 1103-1106.
- TESSIER D., 1984, Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse présentée à l'université de Paris VII, 361 pages.
- TESSIER D., BIGORRE F., BRUAND A., 1999. La capacité d'échange : outil de prévision de propriétés physiques des sols, *compte rendu de l'académie de l'agriculture de France*, 85, 2, 37-46
- TOUMA J., 1984. Etude critique de la caractérisation hydrodynamique de sols non saturés : rôle de l'air influence de l'écoulement multidimensionnel de l'eau. Thèse de Doctorat, Université Scientifique et Médicale et Institut National Polytechnique de Grenoble, 188 pages.
- TROLARD F., 1996. Les oxydes de fer des latérites et des sols hydromorphes. Géochimie, minéralogie et modélisations thermodynamiques. Mémoire présenté pour l'obtention du grade d'Agrégé de l'enseignement supérieur, Université catholique de Louvain, faculté des sciences, 283 pp.
- TROLARD F., GÉNIN J.-M., ABDELMOULA M., BOURRIÉ G., HUMBERT B. AND HERBILLON A., 1997. Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and Raman spectroscopies. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 61 (5), 1107-1111.
- TUONG, T.P., CABANGON, R.J. AND WOPEREIS, M.C.S., 1996. Quantifying flow processes during land soaking of dry, cracked and previously puddled rice soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60 : 872-875

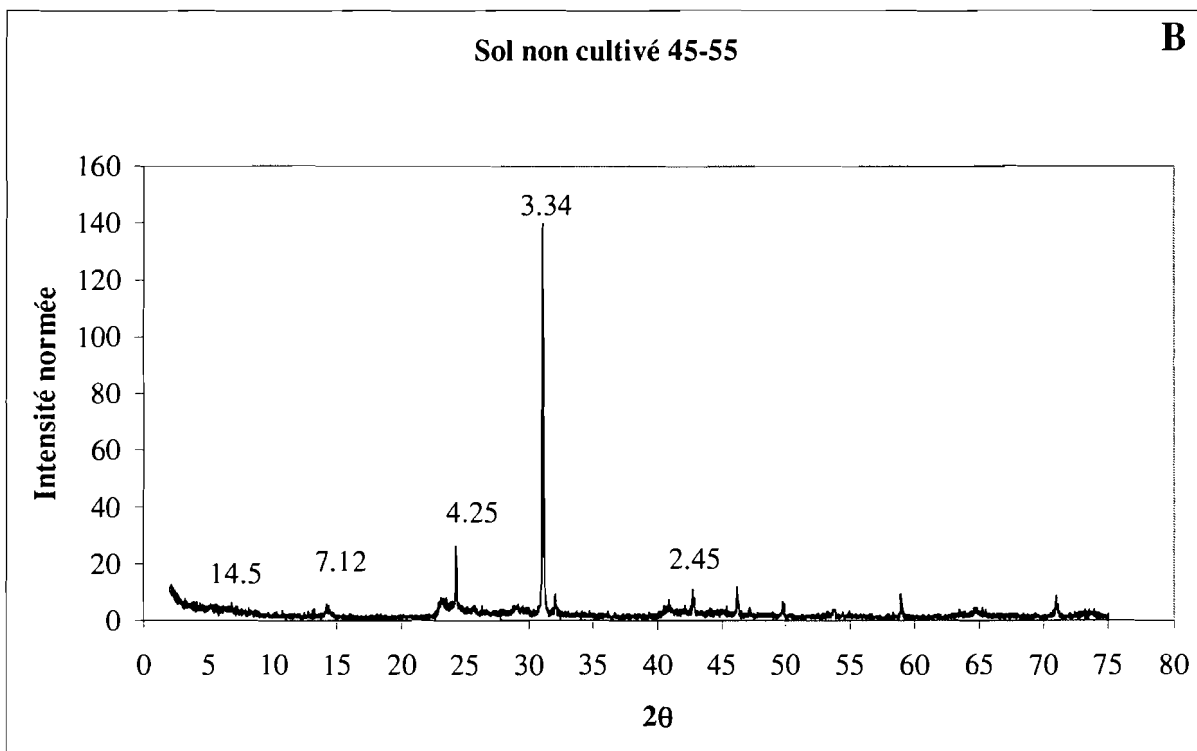
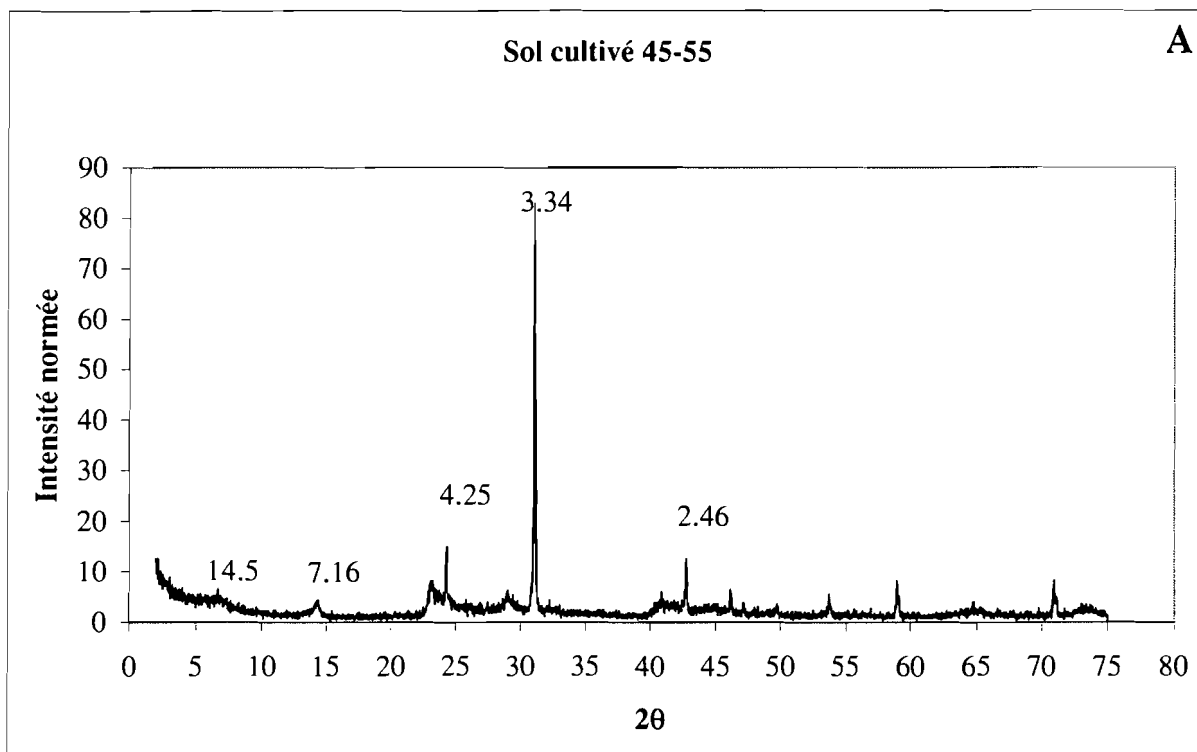
- VALLÈS, V., BERTRAND R., BOURGEAT F., N'DIAYE K., 1989. Le concept d'alcalinité résiduelle généralisée et l'irrigation des sols sodiques. Application aux sols du Kouroumari (Mali) et de la vallée de l'oued Medjerdah (Tunisie). *Agronomie Tropicale*, 44-3, p. 157-163.
- VALLÈS, V., PACHEPSKY, I. AND BOURRIÉ, G., 1992. Cartographie géochimique globale des eaux en zone aride. Relation avec la dynamique des sols salsodiques. Communication Association Française pour l'Etude des Sols, journée thématique «Les sols salés et leur mise en valeur», 26 Mai 1992.
- VAN BEEK C. G. E. M., AND VAN BREEMEN N., 1973. The alkalinity of alkali soils, *Journal of soil science*, vol. 24, n°1, 130-136.
- VAN BREEMEN N., 1988 a. Effect of seasonal redox processes involving iron on the chemistry of periodically reduced soils. *In* Stucki, J.W., Goodman B. A. and Schwetermann U., 1988, 'Iron in soils and clay minerals', 797-809.
- VAN BREEMEN N., 1988 b. Long-term chemical, mineralogical, and morphological effects of iron-redox processes in periodically flooded soils. *In* Stucki J. W., Goodman B. A. and Schwetermann U., 1988, "Iron in clays and clay minerals", 811-823.
- VAN STIPHOUT, T.P.J, VAN LANEN, H.A.J., BOERSMA, O.H. AND BOUMA, J., 1987. The effect of bypass flow and internal catchment of rain on the water regime in a clay loam grassland soil. *J. Hydrol.* 95: 1-11.
- VAUCLIN M., 1994. Revue et état de l'art . Modélisation du transport de solutés dans la zone non saturée du sol. *Revue des sciences de l'eau*, 7 (1).
- VEMPATI, R.K., KOLLIPARA, K.P., STUCKI, J.W. AND WILKINSON, H., 1995. Reduction of structural iron in selected iron-bearing minerals by soybean root exudates grown in an in vitro geponic system. *Journal of plant Nutrition*, 18 : 343-353.
- VIZIER J.-F., 1983. Etude des phénomènes d'hydromorphie dans les sols des régions tropicales à saisons contrastées. Dynamique du fer et différenciation des profils. *Travaux et documents ORSTOM*.
- WILDING, L.P. AND PUENTES, R., 1988. Vertisols : their distribution, properties, classification and management. Wilding et Puentes (Eds), Texas A&M University Printing Center, 193 p.
- WOODRUFF, C.M., 1936. Linear changes in the shelby loam profile as a function of soil moisture. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1:65-70
- WOPEREIS, M.C.S, BOUMA, J., KROPFF, M.J. AND SANIDAD, W., 1994. Reducing bypass flow through a dry, cracked and previously puddled rice soil. *Soil and Tillage Research* 29: 1-11.
- WU, J., LOW P.F. AND ROTH C.B., 1989, Effects of octahedral-iron reduction and swelling pressure on interlayer distances in Na-Nontronite : *Clays and clay minerals*, 37 :211-218
- WU, J., ROTH, C.B., AND LOW, P., 1988, Biological reduction of structural iron in sodium-nontronite. *SSSAJ*, 52 : 295-296.

Annexes

Annexe 5.1

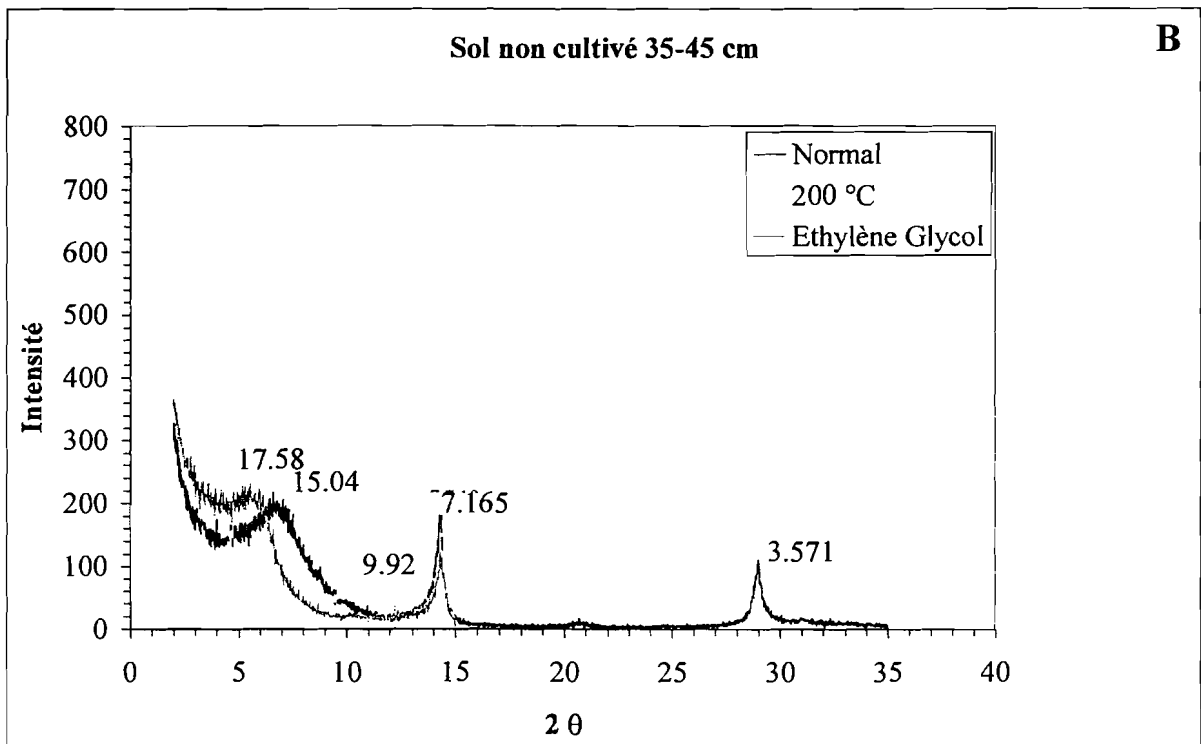
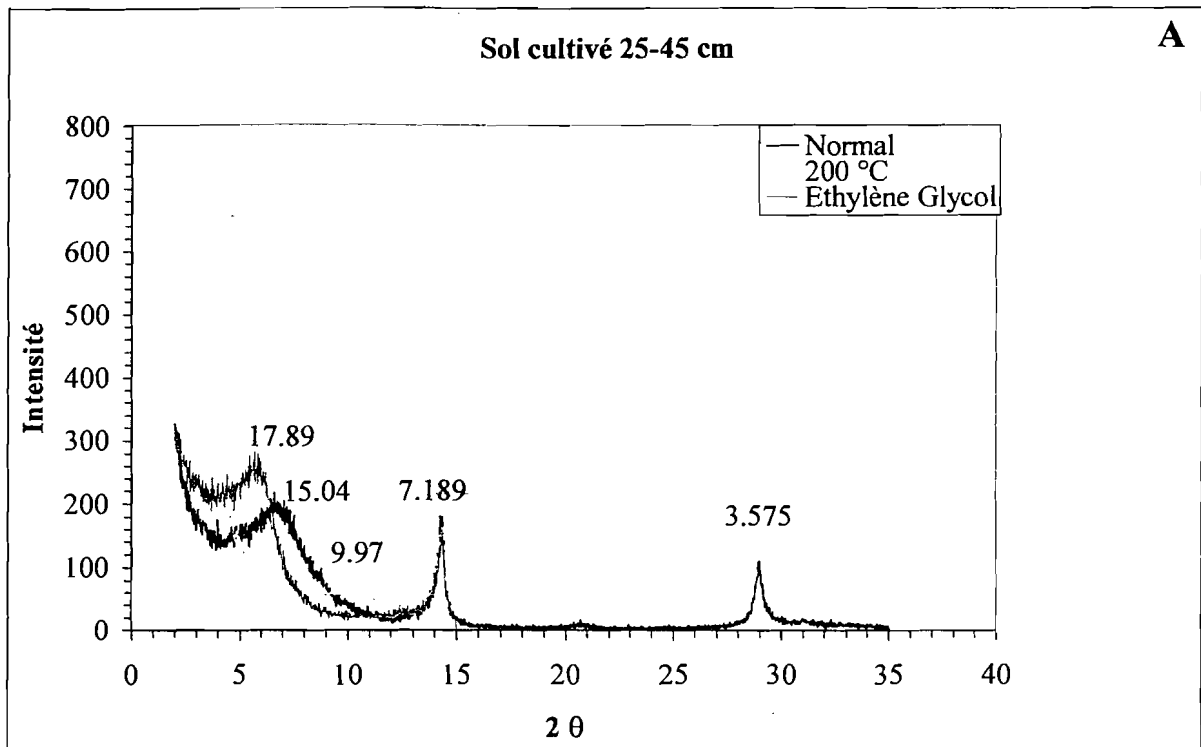


Annexe 5.1.1 (A) et (B) – Diffraction des rayons X du sol en poudre, horizon 25-45 du sol cultivé et 35-45 du sol non cultivé.

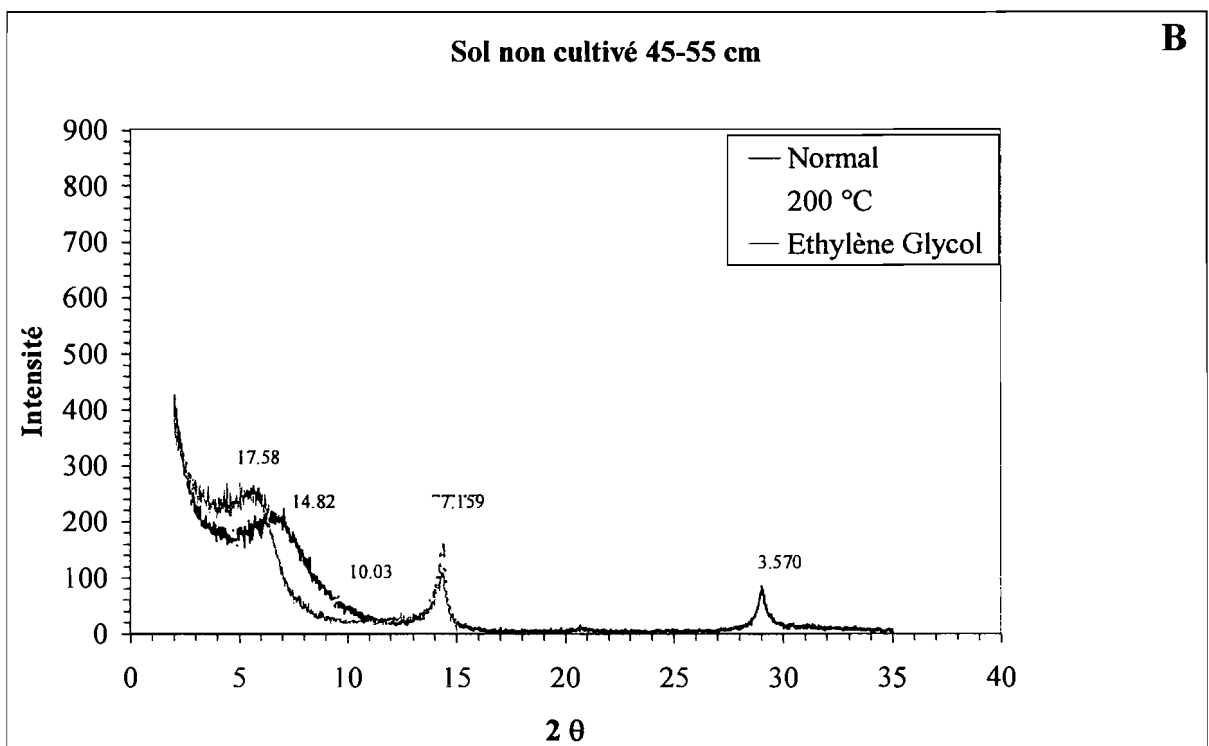
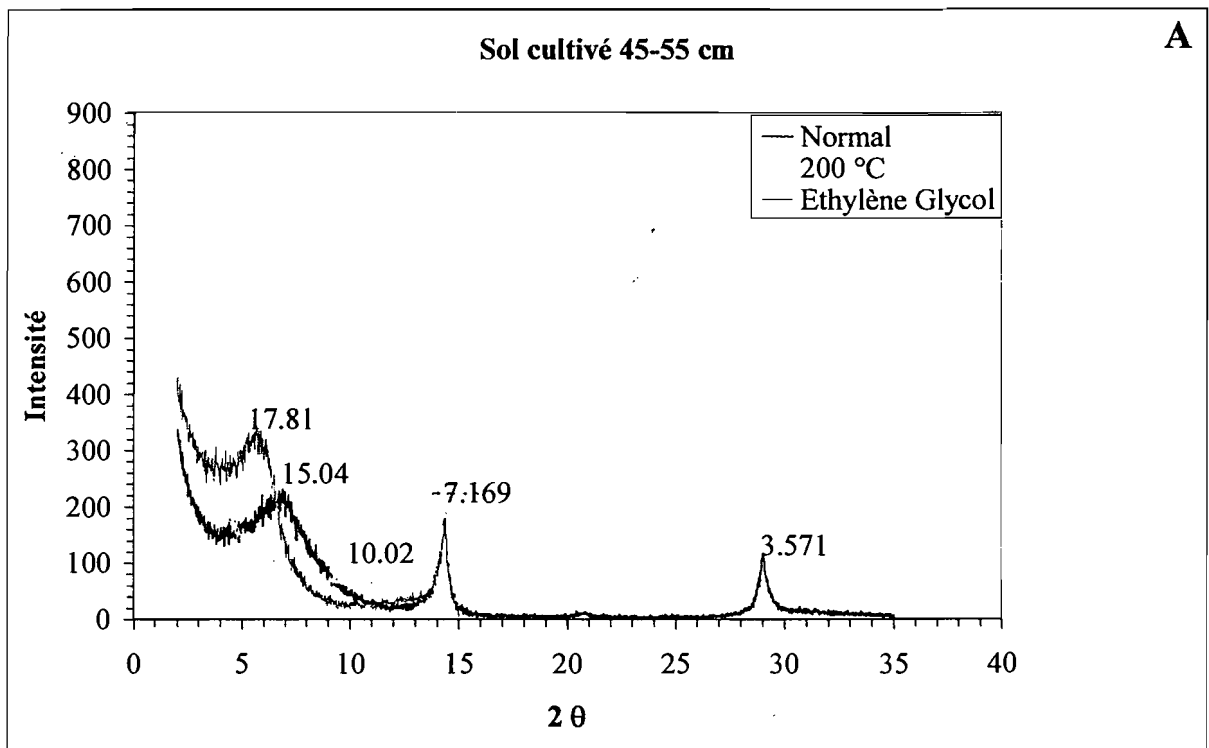


Annexe 5.1.2 (A) et (B) – Diffraction des rayons X du sol en poudre, horizon 45-55 du sol cultivé et 45-55 du sol non cultivé.

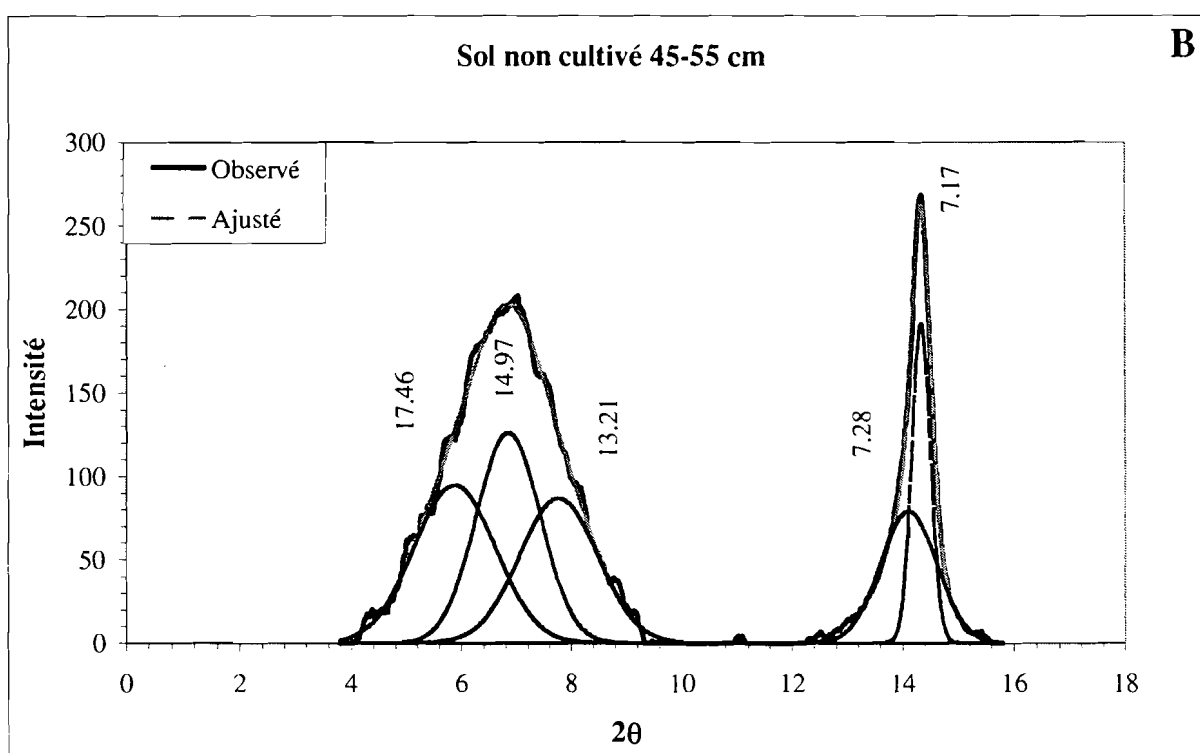
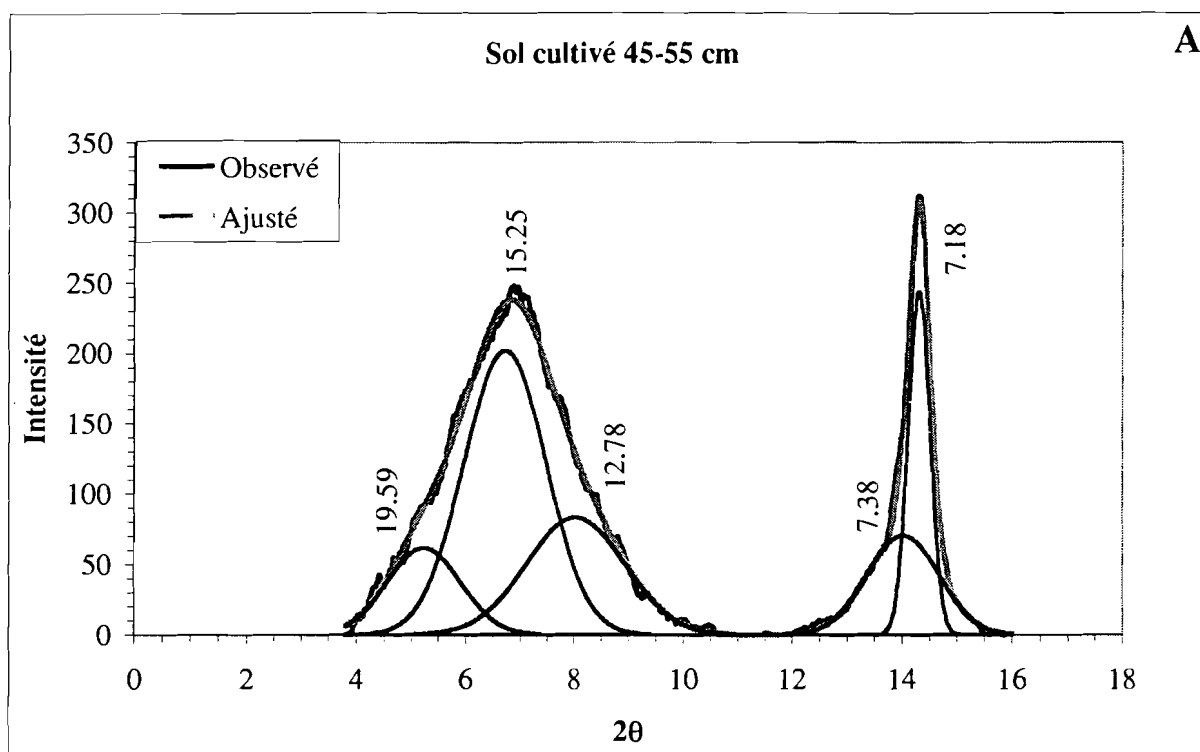
Annexe 5.2



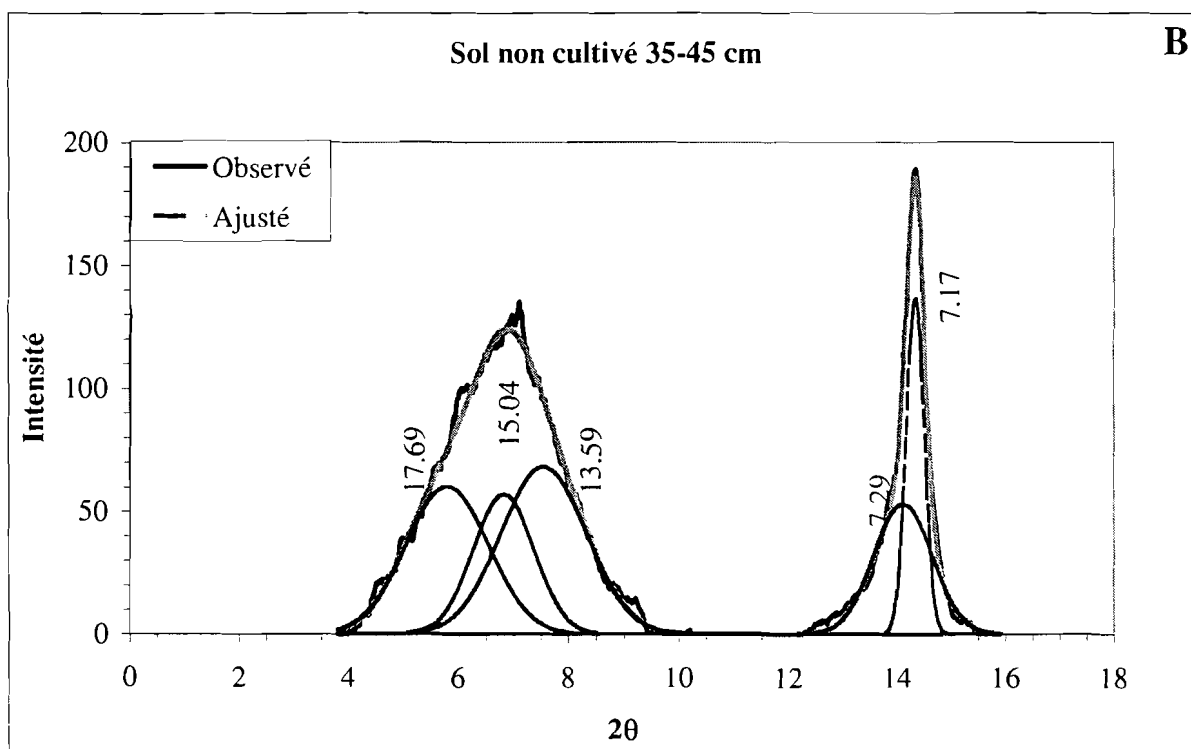
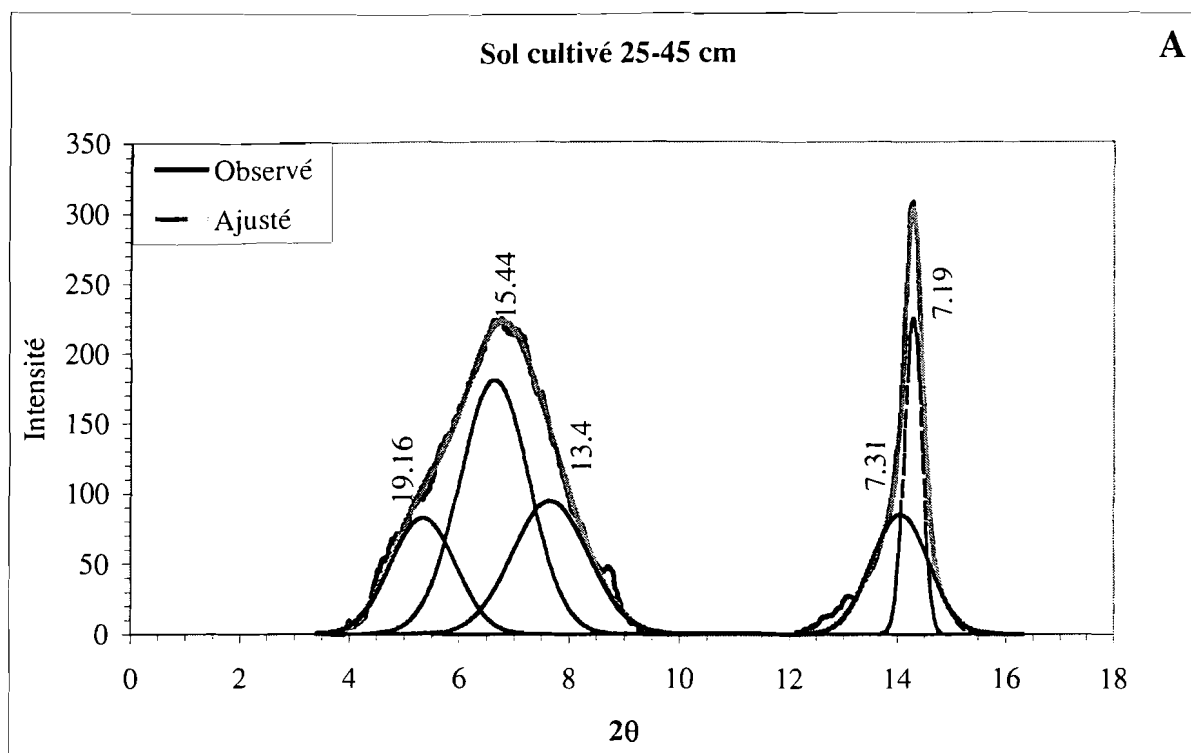
Annexe 5.2.1 – Diffraction des rayons X sur la phase argileuse de l'horizon 25-45 du sol cultivé (A) et de l'horizon 35-45 du sol non cultivé (B). Argile Ca, argile Ca chauffée à 200°C et argile saturée à l'éthylène glycol. Les chiffres inclus dans le graphique indiquent les distances (Å) interfoliaires moyennes correspondant à chaque pic de diffraction.



Annexe 5.2.2 – Diffraction des rayons X sur la phase argileuse de l'horizon 45-55 du sol cultivé (A) et de l'horizon 45-55 du sol non cultivé (B). Argile Ca, argile Ca chauffée à 200°C et argile saturée à l'éthylène glycol. Les chiffres inclus dans le graphique indiquent les distances (Å) interfoliaires moyennes correspondant à chaque pic de diffraction.



Annexe 5.3.2 – Déconvolution des spectres de diffractions des rayons X de la fraction argileuse saturée au calcium de l'horizon 45-55 du sol cultivé (A) et de l'horizon 45-55 du sol non cultivé (B). Les chiffres inclus dans le graphique indiquent les distances (Å) interfoliaires correspondant à chaque pic modélisé.



Annexe 5.3.1 – Déconvolution des spectres de diffractions des rayons X de la fraction argileuse saturée au calcium de l'horizon 25-45 du sol cultivé (A) et de l'horizon 35-45 du sol non cultivé (B). Les chiffres inclus dans le graphique indiquent les distances (Å) interfoliaires correspondant à chaque pic modélisé.

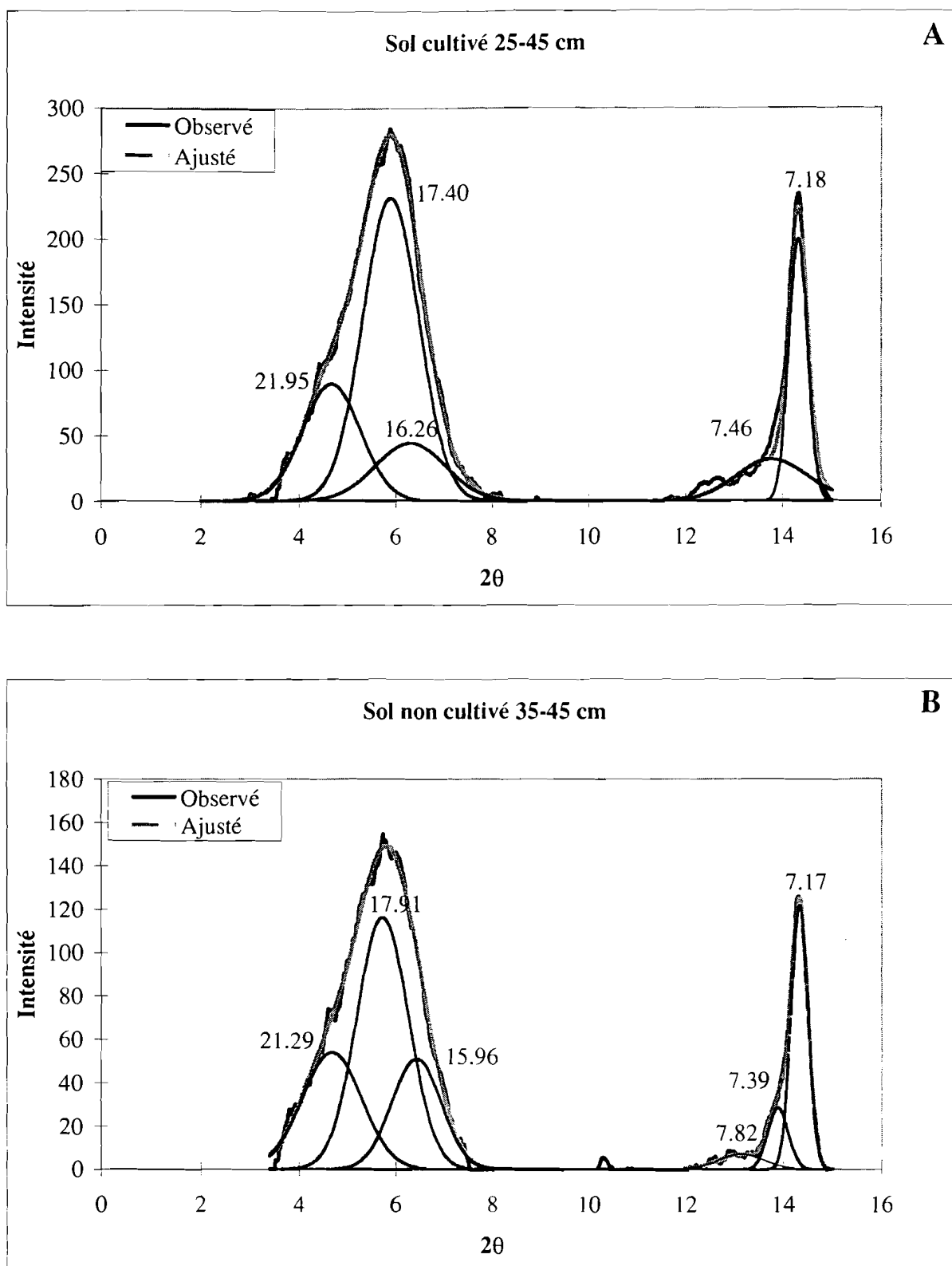


Figure 5.4.1 - Déconvolution des spectres de diffraction des rayons X de la fraction argileuse saturée à l'éthylène glycol de l'horizon 25-45 du sol cultivé (A) et de l'horizon 35-45 du sol non cultivé (B). Les chiffres inclus dans le graphique indiquent les distances (Å) correspondant au sommet du pic modélisé.

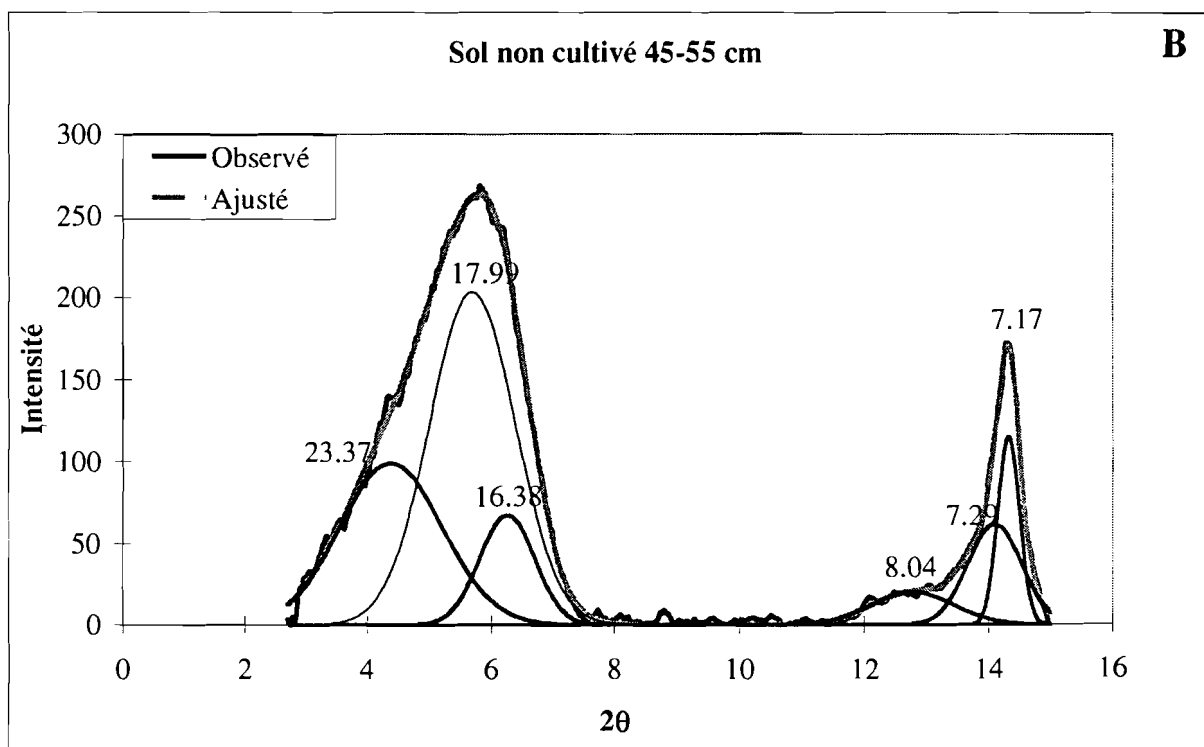
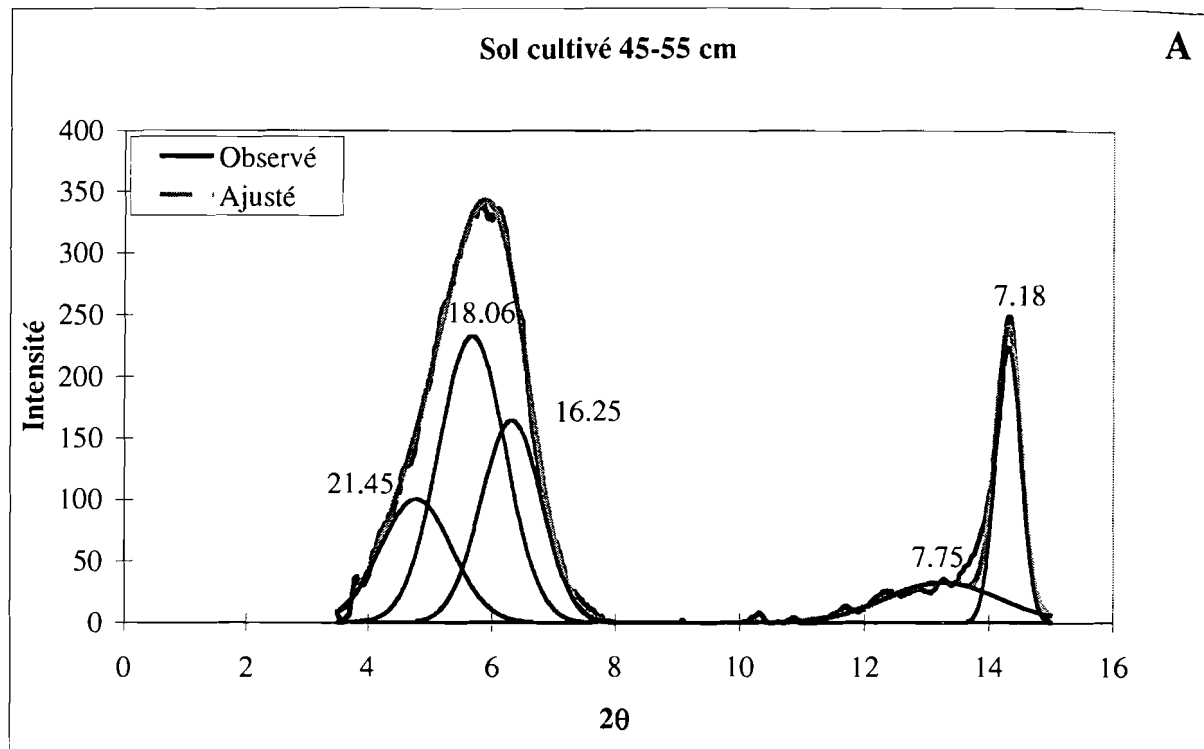


Figure 5.4.2 - Déconvolution des spectres de diffraction des rayons X de la fraction argileuse saturée à l'éthylène glycol de l'horizon 45-55 du sol cultivé (A) et de l'horizon 45-55 du sol non cultivé (B). Les chiffres inclus dans le graphique indiquent les distances (Å) correspondant au sommet du pic modélisé.

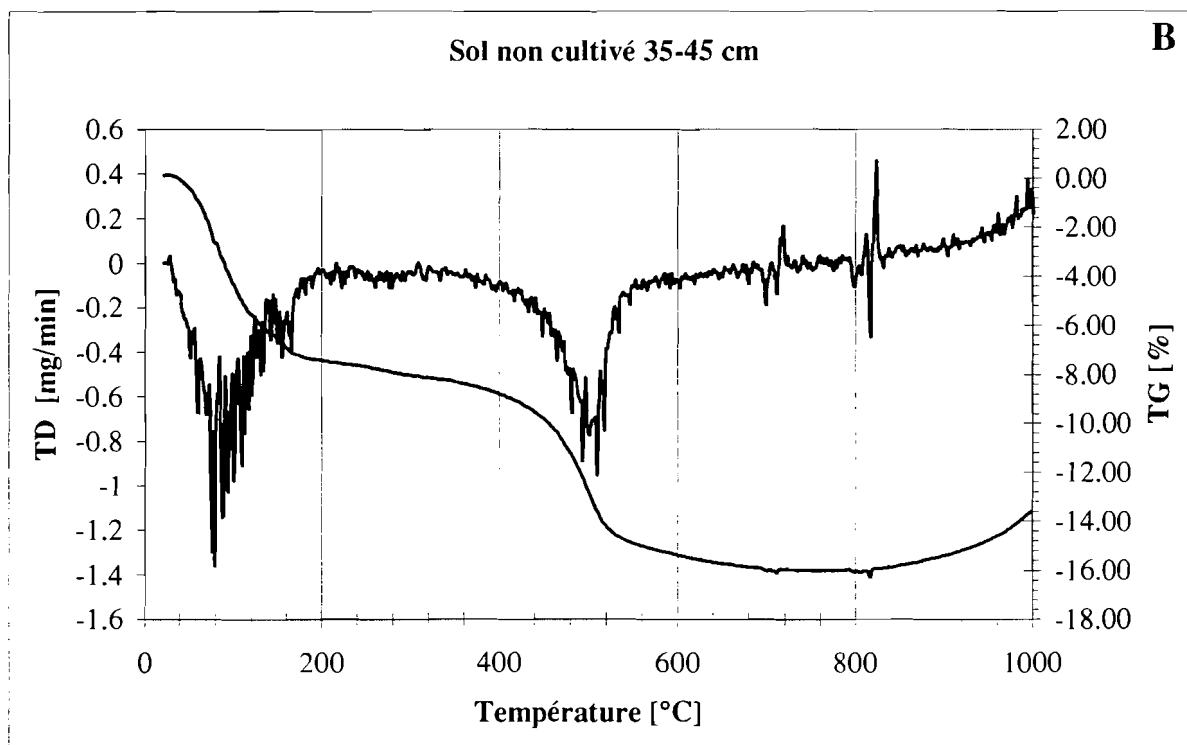
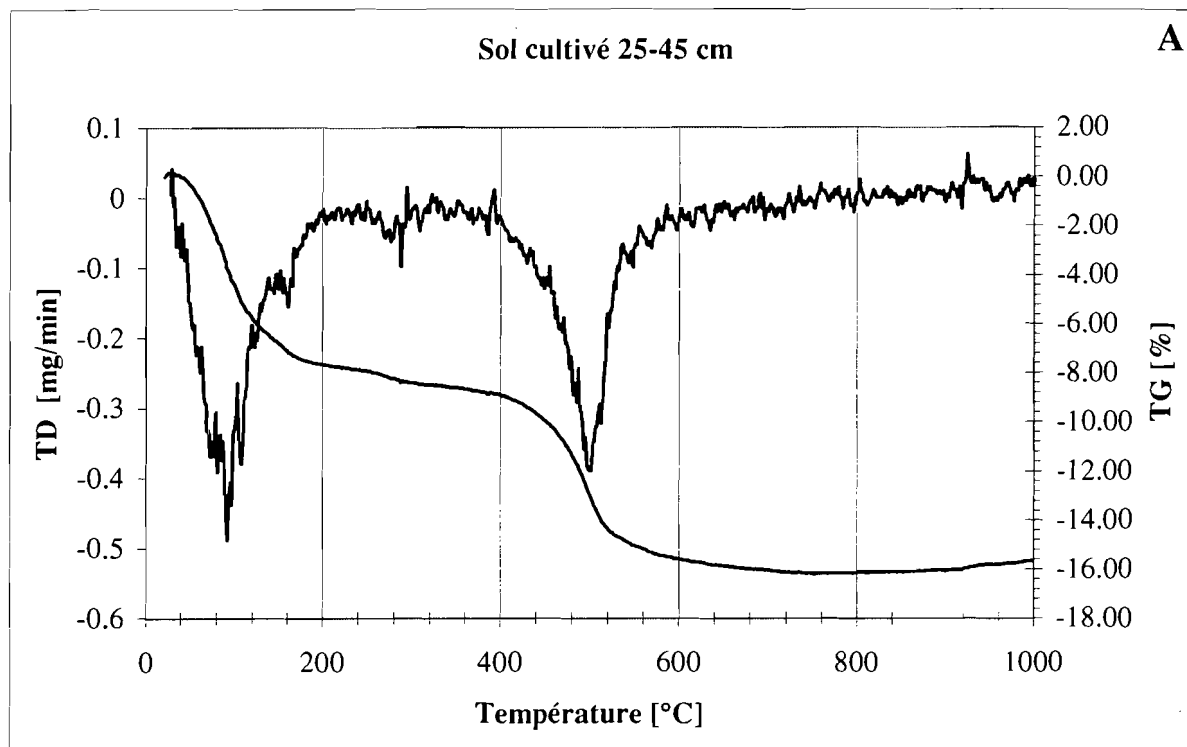


Figure 5.5.1 – Représentation de l'analyse thermogravimétrique et thermogravimétrique de la fraction argileuse extraite de l'horizon 25-45 du sol cultivé (A) et de l'horizon 35-45 du sol non cultivé (B).

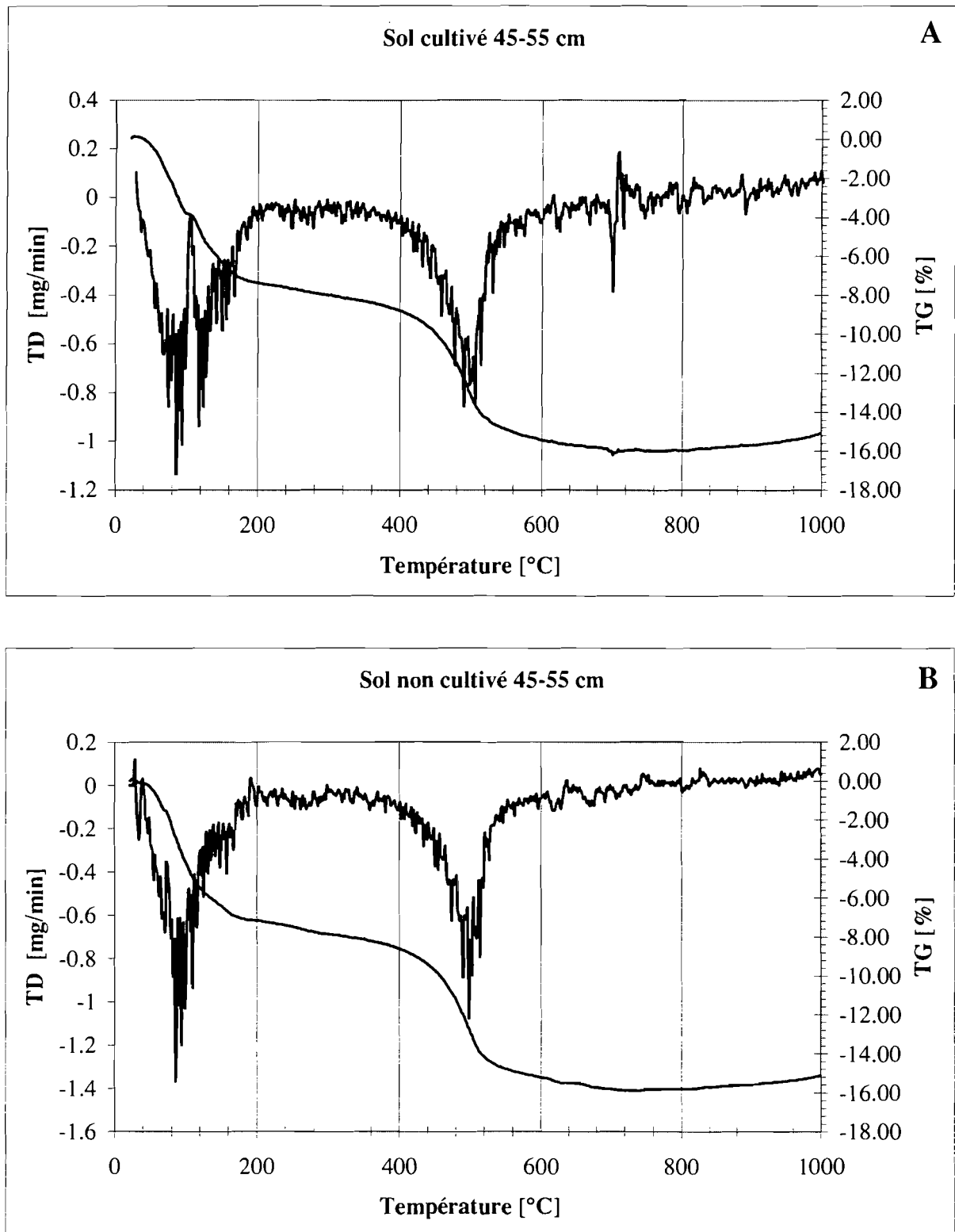


Figure 5.5.2 – Représentation de l'analyse thermogravimétrique et thermogravimétrique différentielle de la fraction argileuse extraite de l'horizon 45-55 du sol cultivé (A) et de l'horizon 45-55 du sol non cultivé (B).

Curriculum vitae

Fabienne Favre

De nationalité Suisse

Formation professionnelle

Diplôme d'Ingénieur du Génie rural, spécialisation Environnement

De l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Suisse

Maturité valaisanne type latin-grec

Expérience professionnelle

Assistanat/Doctorat à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Thèse réalisée à l'EPFL, l'IRD¹ Dakar, l'IRD¹ Montpellier, l'INRA² Versailles

¹Institut de Recherche pour le Développement, ex ORSTOM (F)

²Institut National de Recherche en Agronomie (F)

Liste de publications

BOIVIN P., FAVRE F. ET MAEGHT J.-L., 1998. Les sols de la moyenne vallée du fleuve Sénégal : caractéristiques et évolution sous irrigation. *Etude et Gestion des Sols*, 5, 4, 235-246.

FAVRE F., BOIVIN P. AND WOPEREIS M., 1997. Water Movement and soil swelling in a dry, cracked vertisol. *Geoderma* 78 (1997) 113-123.

FAVRE F., TESSIER D., LARVY DELARIVIÈRE J., MAEGHT J.-L., ABDELMOULA M., GÉNIN J.-M., GATES W. P. AND BOIVIN P., 1999. Iron reduction and CEC changes in a temporary reduced irrigated soil. *EJSS (submitted)*.

Favre F., Hammecker C., Larvy Delarivière J., Tessier D. and Boivin P., 1999. Evolution de la composition du complexe d'échange argileux en relation avec l'évolution de la CEC dans un sol irrigué par submersion. *EJSS (en préparation)*

Favre F., Hammecker C., Maeght J.L., Larvy Delarivière J., Wopereis M. C. S. and Boivin P., 1999. Geochemical evolution of a flooded rice cropped vertisol : soil solution monitoring and analysis of controlling processes. *EJSS (en préparation)*

Participations en Congrès, Symposium et Colloques

2nd Inter-Regional Conference on Environment-Water, Septembre 1-3 1999, Lausanne, Switzerland

Travail présenté : **Ion transfers, iron reduction and mineralogical implications in irrigated fields : new results for soil and water quality management under irrigation** (BOIVIN P., FAVRE F., HAMMECKER C., SAEJEW A., TESSIER D), Presses polytechniques et universitaires romandes, 1015 Lausanne.

16^{ème} congrès mondial de science du sol. symposium 4, poster 2555, volume I, p. 84.
Travail présenté : **Clay mineralogy and related properties of irrigated soils in middle valley river of Senegal** (FAVRE F., TESSIER D., BOIVIN P.) symposium 4, poster 2555