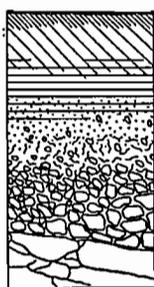


A. RUELLAN
J. DELÉTANG

**LES PHÉNOMÈNES
D'ÉCHANGE
DE CATIONS ET D'ANIONS
DANS
LES SOLS**



OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ET TECHNIQUE OUTRE-MER



OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

CATALOGUE SOMMAIRE des Publications ⁽¹⁾

DIFFUSION - VENTES

Tant pour les abonnements aux revues périodiques que pour l'achat d'ouvrages ou de cartes, il convient d'adresser les commandes Impersonnellement à :

Monsieur le Chef du Service Central de Documentation de l'O.R.S.T.O.M.,
70-74, route d'Aulnay — 93 - BONDY.

Les paiements seront effectués par virements ou chèques postaux, au profit de :

Régisseur des Recettes et Dépenses des S.S.C. de l'O.R.S.T.O.M.,
70-74, route d'Aulnay — 93 - BONDY.
C.C.P. 9152-54 PARIS.

Exceptionnellement, achat au comptant possible auprès de :

l'O.R.S.T.O.M. - Bibliothèque Annexe,
24, rue Bayard — PARIS (8^e).

I. ANNUAIRE HYDROLOGIQUE

Première série de 1949 à 1959. 1 volume entollé :

France 55 F ; Étranger 60 F.

Nouvelle série depuis 1959.

En deux tomes : Tome I. États africains d'expression française et République Malgache.

Le volume relié, 18 x 27 :

France 70 F ; Étranger 75 F.

Tome II. Territoires et départements d'Outre-Mer.

Le volume relié, 18 x 27 :

France 16 F ; Étranger 22 F.

II. BULLETINS ET INDEX BIBLIOGRAPHIQUES (format rogné : 21 x 27, couverture bleue)

— Bulletin bibliographique de Pédologie.
Trimestriel.

Abonnement : France 55 F ; Étranger 60 F.

— Bulletin signalétique d'Entomologie médicale et vétérinaire.
Mensuel.

Abonnement : France 55 F ; Étranger 60 F. Le numéro 6 F.

— Index bibliographique de Botanique tropicale.
Semestriel.

Abonnement : France 10 F ; Étranger 11 F. Le numéro 6 F.

III. CAHIERS O.R.S.T.O.M. (format rogné : 21 x 27, couverture jaune)

a) Séries trimestrielles.

Cahiers ORSTOM. Série Pédologie.

Cahiers ORSTOM. Série Océanographie.

Cahiers ORSTOM. Série Sciences humaines.

Cahiers ORSTOM. Série Hydrologie (2).

Cahiers ORSTOM. Série Entomologie médicale (2).

Abonnement : France 70 F ; Étranger 75 F. Le numéro 20 F.

b) Séries non encore périodiques.

Cahiers ORSTOM. Série Géophysique.

Cahiers ORSTOM. Série Physiologie des Plantes tropicales cultivées (3).

Cahiers ORSTOM. Série Biologie (3).

Prix selon les numéros.

(1) Tous renseignements complémentaires dans le catalogue général des publications de l'ORSTOM, à demander : SCD - 70-74, route d'Aulnay, Bondy.

(2) Ces séries sont devenues périodiques à partir du 1^{er} janvier 1967.

(3) La série Physiologie des Plantes tropicales cultivées a été suspendue le 1^{er} janvier 1966, mais l'orientation qui était la sienne se retrouve parmi d'autres, dans la nouvelle série : BIOLOGIE, des Cahiers de l'ORSTOM, créée, elle, à cette même date.

INITIATIONS - DOCUMENTATIONS TECHNIQUES

N° 5

O. R. S. T. O. M.

PARIS

1967

**LES PHÉNOMÈNES D'ÉCHANGE
DE CATIONS ET D'ANIONS DANS LES SOLS**

PAR

A. RUELLAN¹ et J. DELÉTANG²

(¹) Maître de Recherches de l'O.R.S.T.O.M. Rabat Maroc.

(²) Élève de 2^e année de l'O.R.S.T.O.M. Bondy France.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
--------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE EN CATIONS

A. Nature de la capacité d'échange	11
1° Les causes de la capacité d'échange des argiles	12
1-1. Les substitutions internes	12
1-2. Les liaisons de bordure	14
1-3. La dissociation des hydroxyles.....	15
1-4. Les liaisons de VAN DER WAALS	16
2° Les causes de la capacité d'échange de la matière organique	16
3° Rôles respectifs de l'argile et de la matière organique dans la capacité d'échange totale des sols	17
4° Les causes de la capacité d'échange des fractions limoneuses et sableuses	18
5° Autres minéraux et matériaux ayant une capacité d'échange en cations	19
B. Facteurs influençant la capacité d'échange	20
1° La taille des particules	20
2° Le pH	20
2-1. Charges permanentes et charges variables des argiles et des sols	20
2-2. Importance respective des argiles et de la matière organique dans le développement des charges variables	23
2-3. Conséquence de la variation de la capacité d'échange en fonction du pH	24
3° Les cations échangeables	24
4° Les anions	26
5° Blocage des positions d'échange	26

DEUXIÈME PARTIE

LES CATIONS ÉCHANGEABLES ET L'ÉCHANGEABILITÉ DES CATIONS

A. Facteurs agissant sur l'échangeabilité des cations	29
1° La nature de l'ion	29

1-1. Cations métalliques	29
1-2. Cations organiques	31
2° La nature de l'adsorbant	32
3° La concentration	34
4° Les cations préexistants sur l'adsorbant	34
5° Le degré de saturation et la nature de l'ion complémentaire.....	35
6° Les anions	38
7° La température	39
8° L'humidité	40
9° La rétrogradation des ions	41
B. Comportement et influence de quelques ions particuliers : les ions Al^{+++}, Fe^{+++}, Mg^{++}	41
1° Saturation du complexe adsorbant en milieu acide	41
2° Les formes échangeables de l'aluminium	42
3° Le pouvoir tampon de l'aluminium	43
4° Le fer	45
5° Le magnésium	46
C. L'acidité du sol	47
1° L'acidité actuelle	47
2° L'acidité d'échange : rôle des ions H^+ et Al^{+++}	48
3° Rôle des autres cations du complexe adsorbant et du gaz carbonique sur le pH des sols.	51
3-1. Ions Ca^{++} et Mg^{++}	51
3-2. Le gaz carbonique de l'air	52
4° Le pouvoir tampon des sols	53
4-1. Action des acides	54
4-2. Action des bases	54

TROISIÈME PARTIE

LES LOIS RÉGISSANT LES ÉCHANGES DE CATIONS

A. Généralités	56
1° Position des cations échangeables	56
2° Notion de double couche.....	57
3° Structure de la double couche.....	57
4° Vitesse des réactions d'échange	59
5° Environnement des réactions d'échange	60
B. Lois qualitatives	60
1° Action du pouvoir adsorbant sur la concentration saline globale de la solution	60
2° Stoechiométrie des échanges	61

C. Lois quantitatives	62
1° Loi de FREUNDLICH et formules dérivées	62
1-1. Loi de FREUNDLICH	62
1-2. Equation de WIEGNER et JENNY	63
1-3. Equation de VAGELER et WOLTERS DORF	63
1-4. Equation de BARBIER et CHAMINADE	64
1-5. Equation de BOYD, SCHUBERT et ADAMSON	65
2° Equations dérivées de la loi d'action de masse	66
2-1. Loi d'action de masse de GULDBERG et WAAGE	66
2-2. Equation de GANS	66
2-3. Equation de ROTHMUND et KORNFELD	67
2-4. Equation de GAPON	67
2-5. Limites d'utilisation des équations dérivées de la loi d'action de masse	67
3° Equations dérivées de l'équilibre de DONNAN	68
4° Equations dérivées des théories de GOUY, DUCLAUX, BOLZMANN, HELMOLTZ, STERN	68
5° Autres équations et théories proposées	70

QUATRIÈME PARTIE

FIXATION ET ÉCHANGE DES ANIONS

A. Les causes de l'adsorption et de la fixation des anions	78
1° Rôle des hydroxydes de fer et d'aluminium	78
2° Rôle des argiles	79
2-1. Remplacement des hydroxydes	79
2-2. Phénomènes de substitution dus à des considérations géométriques	80
2-3. Présence de charges positives	81
3° Rôle des cations échangeables	82
4° Rôle de la matière organique	83
5° Les précipitations	83
B. Les principaux facteurs affectant l'adsorption et la fixation des anions	84
1° La concentration en anions de la solution	84
2° Le pH	84
3° La nature de l'adsorbant	85
4° La nature de l'anion	85
5° Les échanges entre anions	86
C. La mesure de la capacité d'échange en anions	87

CINQUIÈME PARTIE

LES MÉTHODES D'ANALYSE DU COMPLEXE ADSORBANT

I. DÉTERMINATION DE S

A. Cas général : sols non calcaires, non salés, non gypseux	89
B. Les sols calcaires	92
1° Utilisation d'une solution d'extraction qui ne dissout ni le carbonate de calcium, ni le carbonate de magnésium, ni la dolomite.....	92
2° Détermination du calcium provenant de la dissolution du carbonate de calcium	93
3° Utilisation de ⁴⁵ Ca	94
C. Les sols salés	94
1° Méthodes par différence.....	94
2° Méthodes par élimination préalable des sels	95
D. Les sols gypseux	95

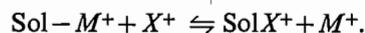
II. DÉTERMINATION DE T

A. Cas général : sols non calcaires, non salés, non gypseux	96
1° Détermination indirecte de <i>T</i> : mesure des ions H ⁺ échangeables	96
2° Détermination directe de <i>T</i>	98
2-1. Techniques classiques	98
2-2. Techniques particulières	104
3° Quelques remarques relatives au choix d'une méthode	105
3-1. Le pH.....	105
3-2. Utilisation des monovalents et des divalents	106
B. Les sols calcaires	108
C. Les sols salés et gypseux	109
CONCLUSIONS	111
BIBLIOGRAPHIE	113

INTRODUCTION

« Il y a adsorption d'une substance gazeuse ou dissoute quand elle se fixe sur une autre sans réaction chimique proprement dite. L'adsorption est dite polaire quand il y a fixation sélective d'ions d'un signe déterminé. Elle est apolaire pour les corps non ionisables et pour les électrolytes lorsque cations et anions sont fixés en quantités équivalentes. La matière fixée peut être enlevée par l'emploi d'un solvant approprié sans qu'elle soit altérée. Ce sont là des actions d'interface qui s'observent chaque fois qu'une substance dissoute se trouve en présence d'un solide lui offrant une grande surface de contact. Tel est le cas d'une dispersion colloïdale » (DEMOLON, 1952).

Le sol, et, dans le sol, essentiellement les fractions argileuse et organique, possèdent la propriété de retenir diverses substances. Cette « adsorption » porte surtout sur des anions et des cations ; l'adsorption moléculaire existe également mais a été beaucoup moins étudiée. Les ions « adsorbés » sont, en grande partie, retenus sous forme échangeable, c'est-à-dire que, si on traite un sol par une solution contenant des ions différents de ceux retenus par ce sol, il y aura échange entre les ions du sol et ceux de la solution, selon le schéma suivant :



Nous conserverons le terme adsorption, commode pour caractériser cette fixation réversible sans pour cela prendre à la lettre la définition de DEMOLON, les phénomènes qui régissent la fixation pouvant être, comme nous le verrons par la suite, de nature différente.

D'après KELLEY (1948), la connaissance de ces phénomènes est très ancienne. Par exemple, on sait depuis longtemps que le purin est décoloré et désodorisé après filtration à travers un sol.

Il semble que THOMPSON soit le premier chercheur à avoir étudié systématiquement la capacité d'échange en cations. Il fit ses expériences en 1845 mais ne les publia qu'en 1850. Il montra que des échantillons de sols mélangés à de l'ammoniaque puis lavés à l'eau renaient beaucoup d'ammoniaque.

C'est cependant à WAY (1850-1852) que revient le mérite d'une étude détaillée du phénomène. Il montra que l'échange des cations dans un sol était dû à la fraction argile, et qu'il dépendait des composés silicatés du sol. Il constata :

- 1° que l'ammoniaque appliquée sous forme d'alcali libre est adsorbée en totalité par la terre ;
- 2° que l'ammoniaque appliquée sous forme de sel provoque, en se fixant sur la terre, le passage en solution d'une quantité sensiblement équivalente de chaux ;
- 3° que les autres bases alcalines ou alcalino-terreuses, potasse, soude, chaux, magnésie, se comportent comme l'ammoniaque ;

4° que le phénomène est très rapide ;

5° qu'il varie dans son intensité avec la nature des terres et comporte dans chaque cas une limite supérieure.

WAY a donc mis en évidence les faits essentiels qui caractérisent les échanges de cations dans un sol.

En 1850 également, G. FORSCHAMER montra qu'en lavant un sol avec de l'eau de mer, celle-ci entraînait du calcium et du magnésium.

WAY voulut expliquer les faits observés par une double décomposition ordinaire par voie chimique ; mais à cette époque LIEBIG déclarait ne pouvoir expliquer par voie chimique une réaction susceptible de se réaliser tantôt dans un sens, tantôt dans le sens opposé. Ce n'est qu'en 1867 que la loi d'action de masse de GULDBERG et WAAGE, vint éclairer le sens des réactions dans les systèmes en équilibre.

Après ces premiers travaux, les recherches se sont multipliées et se poursuivent encore activement de nos jours. En dehors des argiles : les zéolithes, les permutites, des protéines, des savons, des résines, des composés organiques, furent utilisés comme matériel pour l'étude des phénomènes d'échange.

*
* *

Rappelons quelques définitions classiques (ne concernant que l'échange des cations) :

T = Capacité d'échange = capacité de saturation = somme des cations qu'un sol peut fixer par ses colloïdes minéraux et organiques. Nous verrons que cette valeur est assez mal définie, aussi bien du point de vue théorique que du point de vue expérimental.

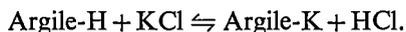
S = Somme des cations échangeables actuellement retenus par un sol (ions H^+ et Al^{+++} non compris).

T et S s'expriment en milliéquivalents pour 100 g de terre.

V = Degré de saturation de la capacité d'échange d'un sol :

$$V = \frac{S \times 100}{T} .$$

Acidité d'échange : caractérise l'action d'un sel neutre non tamponné, entraînant une acidification de la solution du sol :



PREMIÈRE PARTIE

LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE

A. — NATURE DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE

D'une façon générale, on assimilait autrefois les sols à des polyacides faibles, peu dissociés. On considérait que ces acides étaient insolubles, qu'ils étaient essentiellement dus aux particules minérales du sol, mais aussi à l'humus ; que la fraction argileuse était le principal siège de cette activité. C'est à ces acides faibles que l'on attribuait l'adsorption des cations ; on parlait d'argiles H^+ , d'humus H^+ , l'ion H^+ pouvant être remplacé par un autre : Ca^{++} , K^+ , etc. (argile K^+ , argile Ca^{++} , etc.). Pour mettre en évidence cette acidité faible du sol, il suffit d'établir des courbes tampons : le sol est en effet bien tamponné, mais il

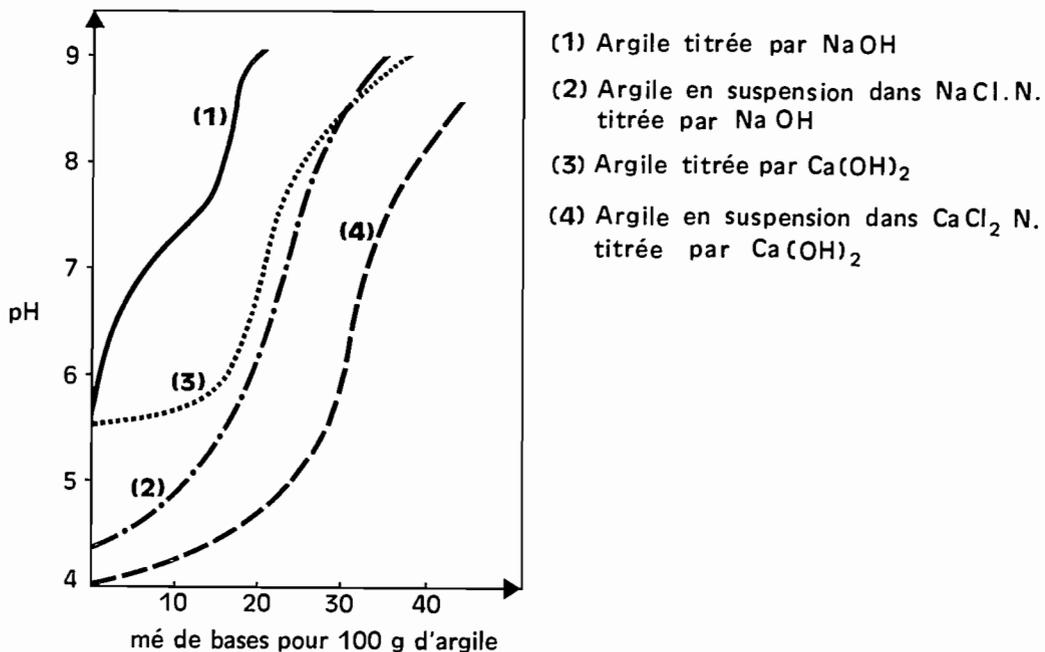


FIG. 1. — Courbes de titration d'une argile d'un sol du Bengale.
(RUSSEL 1950)

est visible (fig. 1) que ces courbes dépendent beaucoup de la base utilisée et de la concentration du sel présent et qu'elles sont très différentes de celle d'un polyacide typique (fig. 2).

Actuellement beaucoup d'auteurs considèrent encore que le sol est en partie un acide, mais admettent que cette acidité n'est pas la seule cause de la capacité d'échange.

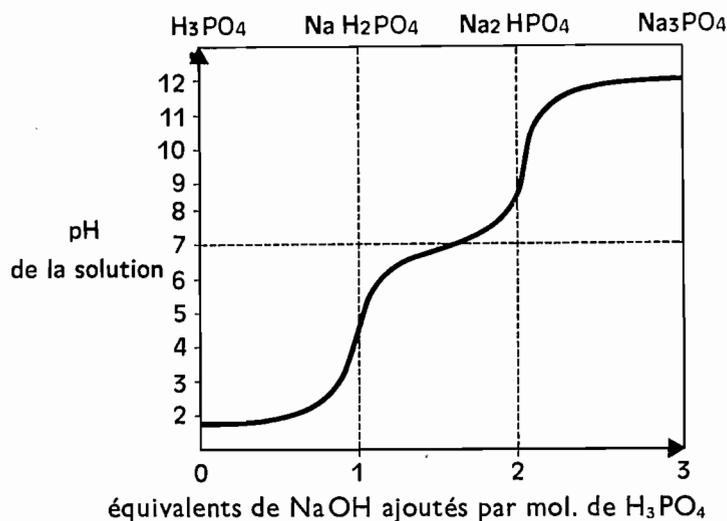


FIG. 2. — Courbe de titration de H₃PO₄ par NaOH.
(RUSSEL, 1950)

1° Les causes de la capacité d'échange des argiles

1.1. LES SUBSTITUTIONS INTERNES

Des substitutions peuvent se produire à l'intérieur des feuillets d'argile ; c'est le cas de nombreux minéraux phylliteux à 10 Å. Ces substitutions peuvent se produire en position octaédrique : remplacement d'une partie des ions Al⁺⁺⁺ des minéraux dioctaédriques par des ions Mg⁺⁺, Ni⁺⁺, Mn⁺⁺ ou Fe⁺⁺ (Montmorillonites) ; remplacement d'une partie des ions Mg⁺⁺ de minéraux trioctaédriques par des ions Li⁺ (hectorite) ou par rien du tout (stévensite). Ces substitutions peuvent également se produire en position tétraédrique : remplacement d'une partie des ions Si⁺⁺⁺⁺ par des ions Al⁺⁺⁺ (beidellite, nontronite, illites, saponite, lédikite, vermiculites) ou par des ions Fe⁺⁺⁺ (saponite, vermiculites).

Ces remplacements de cations tétra, tri, et divalents par des cations tri, di et monovalents donnent naissance à des déficits de charges positives qui seront compensés, en surface des feuillets, par des cations échangeables. Notons cependant que quelquefois, ces déficits sont en partie contrebalancés à l'intérieur même des feuillets par d'autres substitutions : ions O⁻⁻ par OH⁻, ou bien, dans le cas d'un déficit tétraédrique, substitution aux ions Mg⁺⁺, d'ions Al⁺⁺⁺ en position octaédrique, ou encore comblement des octaèdres d'un minéral dioctaédrique (vermiculites).

Ces substitutions existent également dans les minéraux phylliteux à 7 Å, mais sont toujours exactement compensées à l'intérieur même des feuillets (donbassite, berthierine, cronstedtite).

Les minéraux argileux phylliteux à 10 Å présentent toujours de fortes capacités d'échange (80 à 130 mé/100 g), 80 à 90 % de cette capacité étant due à des substitutions. Dans une montmorillonite

dont le poids moléculaire est de 720, il suffit en effet de remplacer 1/6 des ions Al^{+++} par des ions Mg^{++} en position octaédrique pour obtenir une capacité d'échange de 100 mé/100 g.

Quatre minéraux phylliteux à 10 Å présentent cependant des capacités d'échange faibles :

— la pyrophyllite, et le talc : 0 à 20 mé/100 g ; ces minéraux ne comportent en effet aucun remplacement ; leurs feuillets sont neutres.

— les micas : illites et lédikites (40 à 60 mé/100 g) dont les déficits de charges dus à des remplacements tétraédriques sont compensés par des cations K^+ , qui s'adaptent parfaitement, grâce à leur taille, dans les cavités hexagonales ménagées par les oxygènes des couches tétraédriques, constituant de véritables tenons entre les feuillets qu'ils maintiennent fermés. Ces ions K^+ ne sont naturellement pas échangeables, sauf ceux situés en surface des paquets de feuillets : la capacité d'échange des micas augmente donc quand on les broie.

Signalons enfin que, puisque les octaèdres sont situés plus loin de la surface des feuillets que les tétraèdres, les cations échangeables retenus par des charges négatives, dues à des substitutions en position octaédrique, le seront moins fortement que ceux retenus par des charges dues à des substitutions en position tétraédrique.

1.2. LES LIAISONS DE BORDURE

Prenons un cristal de kaolinite et cassons-le (fig. 3 et 4). De chaque côté vont apparaître des valences libres que nous appellerons des liaisons de bordure. En supposant que c'est l'eau qui s'hydrolyse, nous aurons fixation d'un ion OH^- par la valence libre du Silicium du morceau (I) ; fixation d'un ion H^+ par la valence libre de l'oxygène du morceau (II) ; fixation de deux ions OH^- par les deux demi-valences libres de l'Aluminium du morceau (II), puis fixation d'un ion H^+ par les deux demi-valences libres des deux hydroxyles précédemment fixés ; fixation d'un ion H^+ par les deux demi-valences libres de l'hydroxyle, et de l'oxygène du morceau (II). On a donc fixation des ions de trois molécules d'eau. Ce schéma est également valable pour les minéraux à 10 Å : il suffit d'ajouter une couche tétraédrique.

Seuls les ions H^+ issus des hydroxyles liés au Silicium participeraient aux réactions d'échange. Certains auteurs pensent, néanmoins, que les ions H^+ retenus par les hydroxyles liés à l'aluminium seraient également échangeables : HOSKING (1948), BOLT et PEECH (1953), HENIN (1957).

Pour les minéraux phylliteux, ces liaisons se trouvent naturellement sur les faces non clivées, c'est-à-dire sur les plans verticaux parallèles à l'axe c . Pour les minéraux fibreux (sépiolite, palygorskite, attapulgitite), ces liaisons se trouveraient plutôt sur les plans horizontaux perpendiculaires à l'axe c (GRIM, 1953).

Le nombre de liaisons de bordure par unité de volume, et par suite, la capacité d'échange due à cette cause, croît naturellement quand la taille des particules décroît. De même, l'altération et les torsions que peuvent subir les feuillets augmentent le nombre de liaisons brisées, et il faut donc s'attendre à ce que la capacité d'échange augmente quand le degré de cristallisation d'un minéral diminue.

Pour les minéraux à 7 Å, dont le feuillet élémentaire est neutre, cette cause est majoritaire (FRIPIAT, GASTUCHE et VAN COMPERNOLLE, 1954). De même pour la pyrophyllite et pour le talc. Pour les illites, lédikites, chlorites et minéraux fibreux, cette cause est importante, mais son importance relative augmente d'autant plus que la cristallisation est meilleure. Pour les autres minéraux phylliteux à 10 Å (montmorillonites, vermiculites), les liaisons de bordure ne sont responsables que de 5 à 20% de la capacité d'échange, le reste étant dû en grande partie à des substitutions. Nous pouvons donc conclure que plus la capacité d'échange d'un minéral argileux est faible, plus les liaisons de bordure sont responsables de cette capacité d'échange : en d'autres termes, la capacité d'échange due aux liaisons de bordure est beaucoup plus faible

Fig. 3

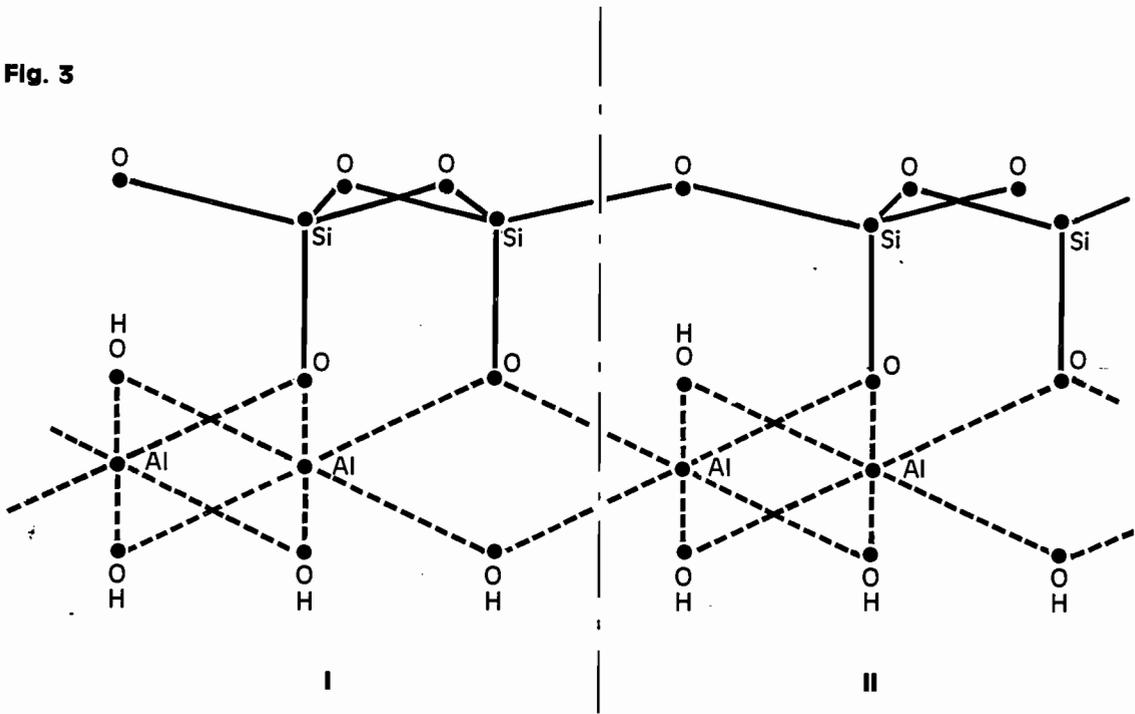


Fig. 4

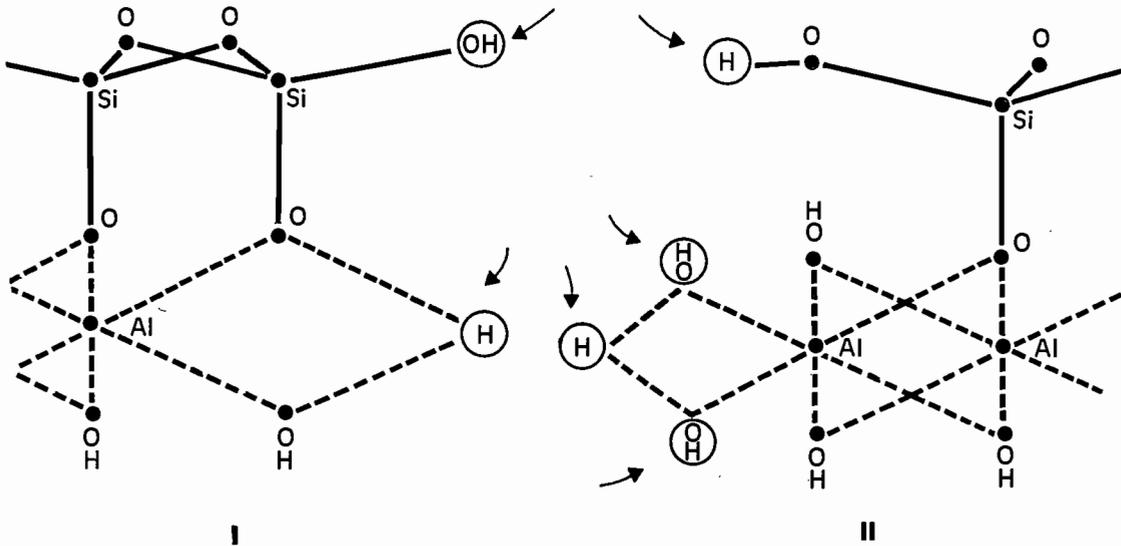


FIG. 3 et 4. -- Apparition de liaisons de bordure lors du broyage d'une kaolinite.

que celle due aux substitutions. Signalons cependant que JOHNSON (1949) prétend que toute la capacité d'échange des montmorillonites est due aux liaisons de bordure ; il constate en effet que la capacité d'échange de cette argile augmente quand la taille des particules diminue. D'après GRIM (1953), cette déduc-

tion est un peu rapide : cette augmentation est faible ; un plus grand nombre de liaisons de bordure doit être en cause mais aussi une plus grande accessibilité des surfaces basales des feuillets.

1.3. LA DISSOCIATION DES HYDROXYLES

En dehors des hydroxyles de bordure, les minéraux phylliteux à 7 Å présentent sur une des faces de leurs feuillets une couche d'hydroxyles liés aux ions Al^{+++} , ou aux autres cations tri ou divalents de la couche octaédrique. Certains auteurs admettent que ceux-ci peuvent se dissocier, les ions H^+ devenant remplaçables par d'autres cations.

Cette cause ne doit pas jouer, sauf en surface des paquets d'argile, pour les minéraux bien cristallisés comme la kaolinite et certaines antigorites : les feuillets de ces minéraux étant étroitement joints par des liaisons hydrogènes, les solutions du sol ne peuvent pénétrer entre les feuillets et aller échanger leurs cations contre les ions H^+ . Par contre pour les minéraux mal cristallisés tels l'halloysite, les fire-clays, les antigorites, dont les feuillets s'écartent facilement, cette cause serait importante ; il suffit de comparer les capacités d'échange pour s'en rendre compte :

kaolinite : 5 à 10 mé/100 g

halloysite : 15 à 40 mé/100 g

Cependant certains auteurs (R.K. SCHOFIELD en particulier) estiment que les hydroxyles liés à l'aluminium ne peuvent se dissocier et échanger leur ions H^+ dans les mêmes conditions de pH que ceux liés au silicium ; il faudrait des pH beaucoup plus faibles, exceptionnels dans les sols.

Cette cause ne jouerait également pas pour les minéraux à 10 Å qui ne présentent pas d'hydroxyles à la surface des feuillets, mais seulement des Oxygènes. Cependant EDELMAN et FAVEJEE (1940) proposèrent un schéma de la structure de la montmorillonite (et également de l'halloysite), mettant en surface des feuillets, des hydroxyles liés au Silicium (504 mé/100 g) (fig. 5). D'autre part, MCCONNELL (1950) proposa

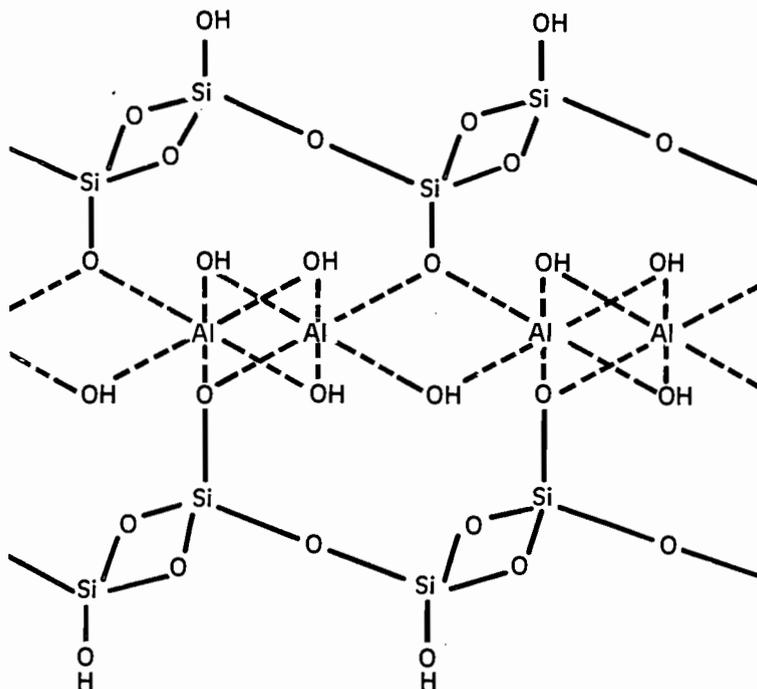


FIG. 5. — Structure de la Montmorillonite suggérée par EDELMAN et FAVEJEE.

une structure alternative pour la montmorillonite, mettant également des hydroxyles à la surface des feuillets. Pour ces auteurs, la capacité d'échange de la montmorillonite serait alors en grande partie due au remplacement des ions H^+ issus de ces hydroxyles de surface. Ces théories sont loin d'être admises par tout le monde. BERGER (1947) apporta néanmoins des arguments en faveur des idées de EDELMAN et FAVEJEE

en fixant du diazométhane $\begin{array}{c} N \\ \diagdown \\ || \\ \diagup \\ N \end{array} CH_2$ sur la montmorillonite ; les CH_2 donnent des CH_3 avec les H^+

des OH, et N_2 se dégage ; on peut alors soit doser la quantité de N_2 qui s'en va, soit déterminer par hydrolyse postérieure la quantité de CH_2 fixée. BERGER constata qu'une montmorillonite privée de cations échangeables fixait 122 mé de métoxylys pour 100 g d'argile, mais n'en fixait plus que 54 après traitement par la soude ou la baryte ; d'où il déduit l'influence de la dissociation des hydroxyles dans les échanges de cations.

1.4. LES LIAISONS DE VAN DER WAALS

La rétention des cations peut se faire également par liaison de Van der Waals ; ce type de rétention intéresse en particulier les grands cations organiques ; elle permet également d'expliquer l'adsorption des molécules.

2° Les causes de la capacité d'échange de la matière organique

Si on discute l'appellation d'acide pour les argiles, il n'en est pas de même pour les matières organiques. Les matières organiques et en particulier les acides humiques semblent être de véritables acides donnant de vrais sels.

La capacité d'échange de la matière organique est due :

1° aux groupes carboxyles liés à différents composés, qui peuvent se dissocier et libérer des ions H^+ à des pH inférieurs à 6, la valeur exacte du pH de dissociation dépendant du composé auquel appartiennent ces groupes (pH 4,6 pour les acides humiques) ;

2° aux hydroxyles liés également à différents composés de la matière organique, et qui peuvent se dissocier à des pH supérieurs à 6 et de plus en plus quand le pH croît.

D'une façon générale, la capacité d'échange de la matière organique est plus élevée que celle des argiles. Les chiffres obtenus varient de 100 à 500 mé/100 g suivant les auteurs (DEMOLON, 1952 ; MC GEORGE, 1930-1931 ; TURNER, 1932 ; OLSON et BRAY, 1938 ; MALQUORI, 1944 ; FRANCIS, 1949 ; DE LEENHEER, DE BOODT et WELVAERT, 1950).

La grande dispersion des résultats s'explique en partie par les faits suivants :

— La capacité d'échange augmente avec le degré d'humification.

— La capacité d'échange dépend du degré d'oxydation de la matière organique : plus il est fort et plus il y a de groupes carboxyles acides. Ce degré d'oxydation dépendrait lui-même des conditions de pH qui ont régi la formation de l'humus. Ainsi MATTSON et ANDERSON (1943), ont montré que l'humus d'un chernozem, formé en milieu neutre ou légèrement alcalin est plus oxydé, d'où une capacité d'échange plus grande, que l'humus d'un podzol formé en milieu acide. RIDALEVSKAYA et TISCHENKO (1944), confirmèrent

ces conclusions : ils attribuent une capacité d'échange (à pH 7) de 288 mé à l'humus d'un podzol et 490 mé/100 g à celui d'un chernozem.

— Les méthodes d'isolement ou de destruction de la matière organique, et les techniques de détermination de la capacité d'échange, peuvent introduire de nombreuses erreurs (l'influence du pH est fondamentale).

Les relations pouvant exister entre les constituants classiques de la matière organique (acides humiques, fulviques, etc.) et la part prise par chacun d'eux dans la capacité d'échange, ne sont pas toujours évidentes. D'après TIURIN (1940), les acides fulviques auraient la même capacité d'échange que les acides humiques. PRATT (1957) détermina la capacité d'échange du carbone organique d'un sol (490 mé/100 g) et constata que celle-ci reste la même quel que soit le type de matière organique que l'on apporte à ce sol : le pourcentage de carbone organique importerait donc plus que la nature des composés dans lesquels il est inclus. OLLAT et COMBEAU (1960) remarquent de même que les composés humiques extraits par les méthodes classiques, sont en corrélation moins étroite avec la capacité d'échange que la matière organique totale, déterminée à partir du taux de carbone.

HOSKING (1948) n'avait trouvé que 280 mé/100 g de carbone organique.

3° Rôles respectifs de l'argile et de la matière organique dans la capacité d'échange totale des sols

Très généralement, quand on détermine la capacité d'échange globale d'un sol, on ne cherche pas à apprécier ce qui revient d'une part à l'argile, d'autre part à la matière organique ; des tentatives ont cependant été réalisées dans ce sens ; la plupart procèdent par destruction du complexe argilo-humique, et détermination séparée de la capacité d'échange sur les fractions minérales et organiques obtenues.

Cependant, plusieurs auteurs (LOUÉ, 1964 ; HALLSWORTH & WILKINSON, 1958 ; HELLING, CHESTERS & COREY, 1964 ; OLLAT & COMBEAU, 1960), en utilisant les méthodes statistiques de régression linéaire multiple, tentèrent de chiffrer les parts respectives de ces deux constituants essentiels dans la capacité d'échange globale, sans recourir à cette destruction préalable du complexe argilo-humique.

Si y est la capacité d'échange globale, x_1 la teneur en argile et x_2 la teneur en matière organique, ils obtiennent une expression de la forme :

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + c$$

Voici quelques exemples des formules obtenues :

— sols de touyas sur alluvions anciennes, pH = 5,1 (LOUÉ) :

$$y = 0,167 x_1 + 1,00 x_2 + 3,94$$

— sols de touyas du Pays Basque (LOUÉ) :

$$y = 0,113x_1 + 0,979x_2 + 7,25$$

— sols de Guinée (OLLAT et COMBEAU) :

$$y = 0,129 x_1 + 1,744 x_2 + 2,743$$

— sol de Grimari (OLLAT et COMBEAU) :

$$y = 0,079 x_1 + 3,152 x_2 - 0,02$$

et quelques résultats de capacités d'échange déduits de ces formules :

— LOUÉ, sur sol de touyas sur alluvions anciennes, $\text{pH} = 5,1 : 16,7$ à $21,9$ mé/100 g pour l'argile et 100 mé/100 g pour la matière organique.

— HALLSWORTH et WILKINSON sur sol podzolique acide, $\text{pH} = 5,3 : 23$ mé/100 g pour l'argile et 134 mé/100 g pour la matière organique ; sur humus alpin : 18 mé/100 g pour l'argile et 67 mé/100 g pour la matière organique.

L'ensemble des résultats obtenus avec cette méthode conduit aux remarques suivantes :

1° Le coefficient b_1 varie de façon non négligeable d'un type de sol à l'autre, ce qui doit être théoriquement l'indice d'un changement minéralogique dans la fraction argileuse. Les valeurs de capacité d'échange obtenues pour les argiles sont de fait en accord avec leur nature déterminée aux rayons X.

2° Les variations du coefficient b_2 , plus marquées que celles de b_1 , sont vraisemblablement en rapport avec les différents types de matière organique. Pour HALLSWORTH et WILKINSON, le pH moyen des sols serait prédominant.

3° Les valeurs de capacité d'échange obtenues pour la matière organique sont faibles par rapport à celles qui sont généralement citées dans la littérature. Dans une certaine mesure, on peut supposer que ces valeurs plus faibles sont plus représentatives ; la plupart des autres méthodes procèdent en effet par analyse de la capacité d'échange sur les fractions isolées, organiques et minérales du complexe. DEMOLON et BARBIER (1929), METSON (1956) ont remarqué qu'il existe une certaine interaction entre les colloïdes minéraux et organiques telle que la capacité d'échange globale est inférieure à la somme des capacités d'échange des deux constituants. Il est normal en effet de penser que les diverses méthodes de destruction du complexe argilo-humique mettent en relief des sites d'échange non présents dans le complexe intact. Cette méthode indirecte doit donc donner des valeurs plus faibles.

4° Les relations font nettement apparaître le rôle prépondérant de la matière organique dans la capacité d'échange d'un sol : sachant combien les taux de matière organique peuvent varier rapidement dans un sol et connaissant l'importance de la capacité d'échange pour la fertilité, on conçoit la portée agronomique de ces relations et la nécessité d'une étude plus approfondie des rôles joués par les divers constituants de la matière organique.

4° Les causes de la capacité d'échange des fractions limoneuses et sableuses

Les fractions limoneuses et sableuses des sols ont des capacités d'échange qui sont loin d'être négligeables. JOFFE et KUNIN (1944) trouvèrent que la fraction limoneuse de l'horizon A de deux sols avait une capacité d'échange en cations de 5,6 mé/100 g et qu'elle augmentait avec la profondeur. D'autre part, KUNIN et ROBBINS (1944) montrèrent qu'un limon saturé par de l'acétate de calcium, puis lavé à l'eau distillée, retenait 12,5 mé/100 g de calcium ; dans les mêmes conditions la fraction sableuse en retenait 27,2. Ils firent pousser des plants de tomate sur les fractions limoneuses et sableuses ainsi traitées ; aucune carence en calcium n'est apparue. D'après ces auteurs, le calcium restant est en partie retenu dans les crevasses de la surface des sables. HOSKING (1948) nota également l'importance de la capacité d'échange des sables et des limons : d'après lui, cette capacité est liée à la présence des minéraux argileux ; c'est également l'avis de RUSSEL (1950). Enfin KARIM et ISLAM (1956) trouvèrent pour les limons une capacité d'échange variant de 9 à 15 mé/100 g.

Plus récemment, McALEESE et McDONAGHY (1958) étudièrent en détail sur des sols basaltiques cette capacité d'échange des fractions limoneuses et sableuses. Ils trouvèrent les chiffres suivants :

sables	: 6,9 à 20,9 mé/100 g
limons	: 9 à 28 mé/100 g
argiles	: 8,3 à 35 mé/100 g

et dans les sous-sols mal drainés, ils trouvèrent les valeurs maximums suivantes :

sables	: 17,2 mé de magnésium pour 100 g.
limons	: 27,3 mé de magnésium pour 100 g.
argiles	: 32,2 mé de magnésium pour 100 g.

Ces auteurs notent que quelquefois la fraction limoneuse retient autant de magnésium échangeable que la fraction argileuse.

D'après eux, ces chiffres élevés ne peuvent être attribués à une mauvaise dispersion ; si les limons et sables n'avaient aucune capacité d'échange, une mauvaise dispersion ne donnerait pas des chiffres si forts. Ils étudièrent alors en détail la fraction limoneuse et constatèrent qu'en dehors des quartz et des feldspaths elle contenait des agrégats d'argile en quantité variable. Ces agrégats sont de deux types :

— les vrais agrégats, constitués par des particules inférieures à 2μ cimentées par des hydroxydes libres qui sont en quantité importante dans les sols basaltiques ;

— des « pseudo-agrégats » : particules ayant la taille d'un limon et d'aspect floconneux, écaillé. Il s'agit soit de vermiculite (sols bien drainés) soit de montmorillonite (sols mal drainés). Ces minéraux seraient hydratés : ils représenteraient les formes intermédiaires entre les minéraux primaires des roches et les argiles.

D'après les auteurs, ce sont certainement ces « pseudo-agrégats » qui sont en grande partie responsables de la capacité d'échange des limons ; le rôle des vrais agrégats serait faible. Cependant, même en admettant que ces pseudo-agrégats aient une forte capacité d'échange, ils ne suffisent pas à expliquer les chiffres élevés de certains échantillons. Il faut alors admettre, entre autre, que l'hydratation de la surface des grains de feldspath peut également donner naissance à une certaine capacité d'échange.

5° Autres minéraux et matériaux ayant une capacité d'échange en cations

D'après GRIM (1953), tous les minéraux inorganiques très fins ont au moins une petite capacité d'échange, due aux liaisons de bordure. Cette capacité croît naturellement quand la taille des particules décroît, mais même pour des tailles inférieures à 2μ elle est généralement insignifiante.

Les zéolithes, alumino-silicates que l'on peut trouver dans certains sols (chabasia, mésotype) ont une forte capacité d'échange : 100 à 300 me/100 g (les permutites sont des zéolithes artificielles).

Signalons également les allophanes qui sont des gels alumino-siliciques connus de façon incomplète, en raison de la difficulté de les caractériser correctement. Ils n'ont pas de formule bien définie ; le rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ est inférieur à 2. Ils se dispersent en milieu acide comme en milieu alcalin. Ces constituants sont fréquents dans les sols dérivés de cendres volcaniques. Leur capacité d'échange est très élevée : d'après FRIPIAT elle serait de 100 à 200 mé pour 100 g. AOMINE et JACKSON (1959) ont montré que cette capacité

d'échange est très dépendante du pH : de l'ordre de 50 mé en milieu acide, 150 mé en milieu basique. Cette très forte différence permettrait dans une certaine mesure de les caractériser.

B. — FACTEURS INFLUENÇANT LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE

1° La taille des particules

Quand la taille des particules d'argile décroît, la capacité d'échange augmente. Ceci est dû à :

— une augmentation du nombre de liaisons de bordure.

— une plus grande accessibilité des surfaces inter-lamellaires, cette cause étant beaucoup moins importante.

Il en résulte que la capacité d'échange d'argiles kaoliniques et illitiques sera très affectée par la taille des particules, mais non celle de montmorillonites et vermiculites.

2° Le pH

Procédons à l'expérience suivante (CHAMINADE, 1944) : traitons un sol par des solutions d'acétate d'ammonium ajustées à des pH allant de 5 à 10 et dosons la quantité d'ions NH_4^+ adsorbés, c'est-à-dire la capacité d'échange ; nous constatons que celle-ci croît d'un minimum à pH 5, à un maximum à pH 9, et décroît ensuite rapidement. Le taux de croissance par unité pH varie de 0,5 à 3 mé/100 g ; cette variation d'après cet auteur est indépendante du type d'argile, du type de sol et de l'importance de l'échange. Des travaux de RHODES (1957) mettent également en évidence l'influence du pH sur la capacité d'échange.

La capacité d'échange d'une argile ou d'un sol dépend donc du pH.

2.1. CHARGES PERMANENTES ET CHARGES VARIABLES DES ARGILES ET DES SOLS

R.K. SCHOFIELD (cf. RUSSEL, 1950) montra que le pouvoir de rétention en cations des argiles se sépare en deux parties : entre pH 2,5 et 5, elles retiennent une quantité définie de cations, assez pour neutraliser le déficit de charges dû aux substitutions à l'intérieur des feuilletts.

Au-dessus de pH6, les hydroxyles liés au Silicium en bordure des feuilletts commencent à se dissocier, et les argiles vont alors retenir, en supplément, assez de cations pour neutraliser l'acidité produite par cette dissociation ; pour SCHOFIELD les hydroxyles liés à l'aluminium de la couche octaédrique ne participent

TABLEAU I

CHARGES PERMANENTES ET CHARGES VARIABLES DE LA KAOLINITE ET DE LA MONTMORILLONITE
(RUSSEL, 1950)

Argile	pH		Déficit de charges dû à la dissociation des hydroxyles à pH 7
	2,5 à 6	7	
Kaolinite	4	10	6
Montmorillonite	95	100	5

pas à cette dissociation. La figure 6 donne l'une des courbes de SCHOFIELD pour la montmorillonite, et le tableau 1 les capacités d'échange qu'il trouva pour la montmorillonite et la kaolinite en mé par 100 g d'argile. Ces chiffres montrent bien que le nombre d'hydroxyles dissociés entre pH 6 et 7 est à peu près le même pour les deux argiles, bien que la charge permanente de l'argile montmorillonitique, due aux substitutions à l'intérieur des feuillets, soit vingt fois plus forte que celle de la kaolinite.

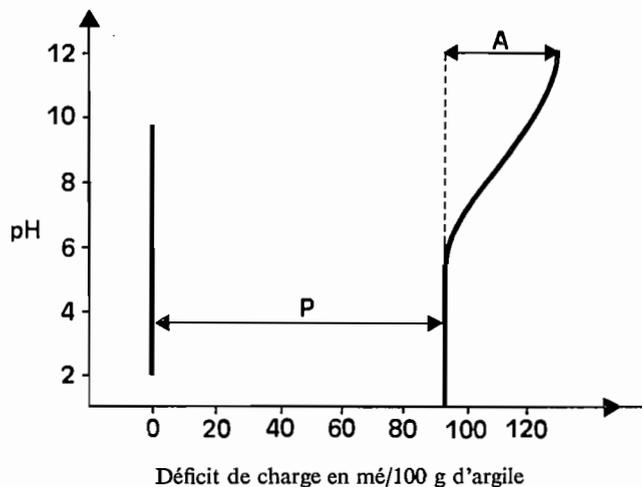


FIG. 6. — Variation des charges négatives de la montmorillonite avec le pH (RUSSEL, 1950).

P = déficit de charge permanent de l'argile (substitutions).

A = déficit de charge supplémentaire apparaissant aux pH élevés (dissociation des hydroxyles).

Les idées de SCHOFIELD ne sont pas discutées pour la montmorillonite, mais il n'en est pas de même pour la kaolinite. Cet auteur admet (1948), pour expliquer le déficit de charge permanent de cette argile, qu'il y a des substitutions dans la couche tétraédrique, ce qui est difficilement acceptable. En effet, EKKA et FRIPIAT (1957) ont vérifié qu'il y a concordance entre la capacité d'échange à pH acide et le nombre d'hydroxyles liés au silicium. Les charges permanentes de la kaolinite seraient donc dues aux groupes Si-OH, l'accroissement ultérieur de la capacité d'échange avec le pH provenant des différents groupes acidoïdes liés à l'aluminium. Par ailleurs, HENIN (1957) pense que le déficit de charges permanentes pourrait être dû aux ions H^+ liés aux hydroxyles qui sont eux-mêmes liés à l'aluminium de la couche octaédrique en bordure de feuillet ; dans la montmorillonite, cette cause s'ajouterait au déficit de charges dû aux substitutions pour former le déficit de charges permanent.

Si, au lieu de travailler sur des argiles pures, on travaille sur la fraction argile des sols, on constate que la courbe tampon obtenue (fig. 7) est très différente. En effet, le sol contient, en plus de l'argile, des composés inorganiques cristallins que l'on peut qualifier d'impuretés et qui, en milieu acide, acquièrent une charge positive par départ d'ions OH^- (cf. p. 78-79) ; de ce fait, quoique le déficit de charge positif de l'argile proprement dite reste constant, le mélange qui constitue le sol voit son déficit de charge diminuer quand le pH baisse, et la plus grande partie de la courbe située à gauche de la ligne pointillée est due au développement des charges positives. Si on élimine les impuretés donnant ces charges positives, la courbe tampon obtenue devient semblable à celle de la montmorillonite (fig. 6).

Selon les sols, l'aspect des courbes exprimant la capacité d'échange en fonction du pH est variable. La valeur de la capacité d'échange peut rester constante entre les pH 3 et 5 ou alors augmenter plus ou

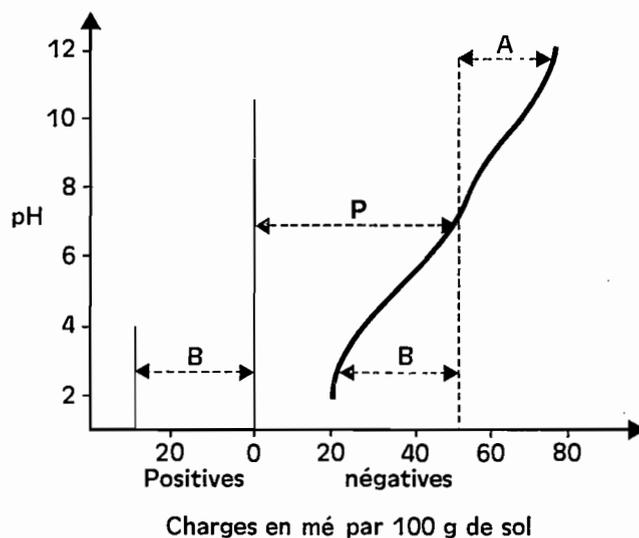


FIG. 7. — Charges négatives d'un sol argileux alluvial lourd à différents pH. (RUSSEL, 1950).

- P* : Charges négatives permanentes de l'argile.
A : Charges négatives supplémentaires dues à un pH élevé.
B : Charges positives dues à un pH faible.

moins fortement dès les bas pH. Cependant, dans l'ensemble, l'augmentation de la capacité d'échange est beaucoup plus marquée à partir de pH 6 (fig. 8).

COLEMAN, WEED et McCracken (1959) admettent que les ions déplacés en traitant un sol par un sel neutre, tel que le chlorure de potassium N, représentent les charges permanentes du sol. Cependant, l'aspect des courbes précédentes, nous montre que dans bien des cas ce n'est qu'une approximation. Les solutions salines à pH élevé, déplaçant les ions des charges permanentes et des charges variables, ces auteurs préconisent alors, pour apprécier l'importance de ces dernières, d'effectuer un traitement préalable du sol

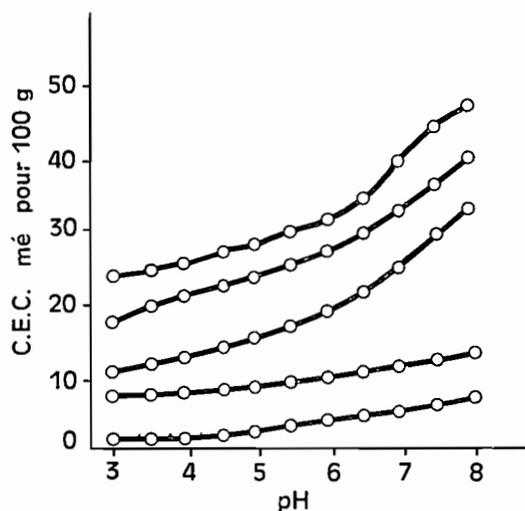


FIG. 8. — Variations de la capacité d'échange en fonction du pH, pour 5 sols (PRATT, 1961).

par le chlorure de potassium N. Ceci a pour effet de remplacer les ions Al^{+++} et H^+ des charges permanentes. On achève alors la mesure des ions H^+ échangeables par la méthode de MEHLICH (1942-1948) (emploi d'une solution de chlorure de Baryum, tamponné à pH 8,2 par la triéthanolamine).

PRATT (1961), quant à lui, vérifia qu'il y a bien équivalence entre l'acidité mesurée par cette méthode et la différence entre les capacités d'échange déterminées d'une part à pH 8,2, et d'autre part au pH pris par la solution de chlorure de potassium lors du prétraitement (fig. 9).

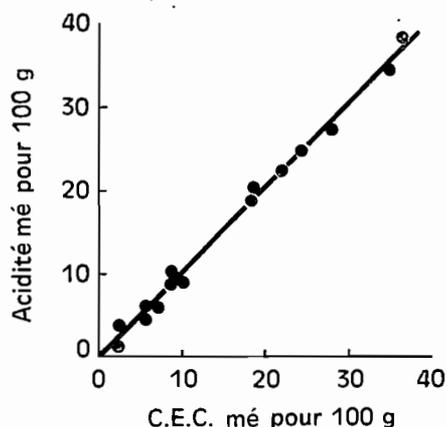


FIG. 9. — Relation entre l'acidité extraite à pH 8,2, après traitement au chlorure de potassium N et la différence entre les capacités d'échange obtenues à pH 8,2 et au pH de la suspension de sol dans le chlorure de potassium N (15 sols) (PRATT, 1961).

2.2. IMPORTANCE RESPECTIVE DES ARGILES ET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS LE DÉVELOPPEMENT DES CHARGES VARIABLES

Très récemment, HELLING et ses collaborateurs (1964), en utilisant la méthode des régressions multiples, ont précisé ce point. Le tableau II et les courbes de la figure 10 expriment les variations respectives de la capacité d'échange d'une argile et de la matière organique d'un sol, en fonction du pH. On voit que la capacité d'échange des deux augmente linéairement avec le pH : entre pH 2,5 et 8, la capacité d'échange de la matière organique est multipliée par 8 et celle de l'argile est multipliée par 1,7. Dans ces sols, contenant 3,28 % de matière organique et 13,3 % d'argile, la contribution de la matière organique à la capacité d'échange totale est de 19 % à pH 2,5 et 45 % à pH 8. Nous constatons donc que la participation de la matière organique à la capacité d'échange est d'autant plus importante que le pH est plus élevé.

TABLEAU II

CAPACITÉ D'ÉCHANGE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE ET DES ARGILES EN FONCTION DU pH.
HELLING et Al. (1964)

pH	2,5	3,5	5	6	7	8
C.E. M.O. mé/100 g	36	73	127	131	163	213
C.E. Argile mé/100 g ..	38	46	54	56	60	64

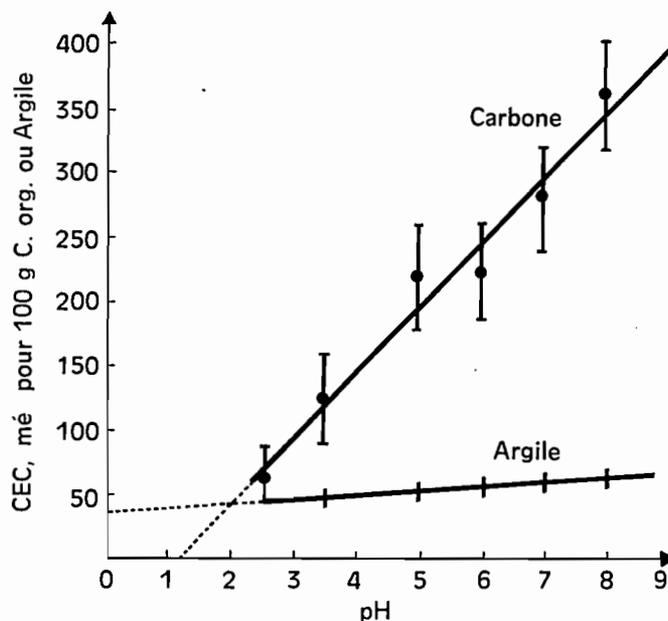


FIG. 10. — Effet du pH sur la capacité d'échange du carbone organique et d'une argile d'un sol (les traits verticaux indiquent l'erreur standard attachée à chaque mesure). HELLING et Al. (1964).

2.3. CONSÉQUENCES DE LA VARIATION DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE EN FONCTION DU pH

Des observations précédentes, on déduit facilement que le taux de saturation en base calculé à partir de la capacité d'échange, déterminée à pH 7, n'est pas très représentatif. En effet, la capacité d'échange à pH 7 est plus grande que celle représentant les charges permanentes du sol et plus petite que celle exprimant la somme des charges permanentes et des charges variables ; comme le développement des charges variables dépend, ainsi que nous l'avons vu, de nombreux facteurs, il s'en suit que le taux de saturation à pH 7 de deux sols différents ou d'horizons d'un même profil n'aura pas la même signification.

Il semble donc bien, comme le disent COLEMAN, WEED et MCCrackEN (1959) « qu'aucune méthode de détermination de la capacité d'échange mesurant l'ensemble des charges permanentes plus une partie des charges variables, ne soit entièrement valable pour la détermination d'un taux de saturation qui puisse servir à comparer l'état de différents sols ». Pour cette raison, ces mêmes auteurs proposent de calculer le taux de saturation en bases, en se référant aux charges permanentes du sol. Cette détermination semble très justifiée, cependant les courbes des figures 8 et 10 montrent qu'il est parfois difficile de mettre en évidence un domaine de pH caractérisé par la permanence des charges négatives.

3° Les cations échangeables

D'après DEMOLON et BARBIER (1927), la capacité d'échange des argiles est indépendante de la nature des ions. Cependant, il fut montré par BRADFIELD (1932) que lorsqu'on utilisait différentes bases pour titrer les argiles, le pH et la quantité de bases nécessaires pour atteindre le point d'inflexion de la courbe varient énormément en fonction de la base utilisée. C'est surtout le pH qui change, et les variations sont frappantes si l'on compare des cations monovalents et divalents : les seconds donnent toujours des valeurs plus faibles.

MITRA (1942) précise ce point qu'il appelle un effet spécifique du cation sur la capacité d'échange. Il put établir que les quantités de bases nécessaires pour atteindre les points d'inflexion sont dans l'ordre : $\text{Na}^+ < \text{Ba}^{++} < \text{Ca}^{++}$. Il montra également que les titrations faites en présence de sels donnent des valeurs plus fortes que les titrations faites en présence de la base seule, bien que les pH des points d'inflexion soient nettement plus faibles.

La capacité d'échange varierait donc en fonction des cations échangeables. Pour expliquer ce phénomène, on peut avancer que :

— les cations échangeables sont retenus plus ou moins fortement par les argiles ; nous examinerons cette rétention en détail plus loin (cf. p. 32).

— certains cations sont fixés sous forme non échangeable ; il y a diminution de la capacité d'échange nous en reparlerons également (cf. p. 41).

— Pour expliquer l'augmentation de la capacité d'échange quand les cations échangeables sont polyvalents, plusieurs auteurs travaillant sur des montmorillonites émirent l'hypothèse suivante : soit la surface d'un feuillet de montmorillonite avec ses charge négatives ; si les cations échangeables sont monovalents, ils se fixent sur les charges ; mais s'il s'agit de cations divalents, il faudra deux charges négatives pour neutraliser chaque cation ; or entre deux charges, on peut calculer qu'il y a une distance moyenne de 20 à 40 Å (HÉNIN, 1957) ; l'ion Ca^{++} par exemple, qui ne fait que 5 Å, ne va pas pouvoir neutraliser les deux charges ; il va se placer sur une charge et fixer un anion, OH^- par exemple (fig. 11). Il y a donc fixation excédentaire de calcium et fixation d'anions pour compenser cet excédent.

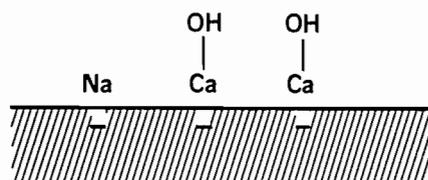


FIG. 11. — Fixation excédentaire d'un ion polyvalent.

BOWER et TRUOG (1940) ont été les premiers à soutenir cette théorie ; ces auteurs ont remarqué que sur une montmorillonite, la capacité d'échange augmente beaucoup (100 à 200 %) quand on utilise des cations donnant des bases polyvalentes faibles (beryllium, fer ferrique, cuivre, thorium) en solution aqueuse ; par contre, en solution dans l'alcool méthylique, les valeurs obtenues sont pratiquement normales. Le phénomène est donc bien imputable à la formation d'ions tels que $\text{Be}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{++}$. Les mêmes résultats furent obtenus sur les beidellites et illites ; pour la kaolinite, les résultats sont moins significatifs. JENNY et ELGABALY (1943) obtinrent les mêmes résultats avec le zinc.

Enfin, l'augmentation de la capacité d'échange est encore plus marquée si les cations échangeables sont de grands cations organiques polyvalents. Il suffit à ce sujet de citer les travaux de MOREL (1957) qui montra que la fixation de ces grands cations organiques (dodécylpropylènediamine, dodécyltripropylènetétramine) est toujours nettement supérieure à la capacité d'échange des argiles déterminée par des cations métalliques, et que cette fixation s'accompagne de celle d'anions Cl^- sur les charges non saturées des cations. On a : quantité de cations fixés = capacité d'échange + quantité d'anions fixés. On peut représenter schématiquement le phénomène : figure 12.

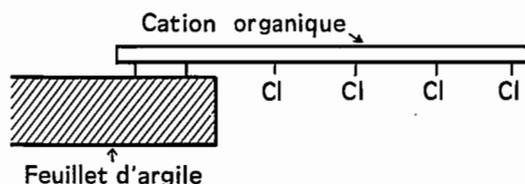


FIG. 12. — Mécanisme expliquant la fixation excédentaire de certains cations organiques.

4° Les anions

L'on a déjà signalé qu'en milieu acide des charges positives peuvent apparaître par départ d'ions OH^- : la capacité d'échange en cations diminue.

Mais les anions peuvent également provoquer une augmentation de la capacité d'échange. C'est ce qui fut en particulier montré par TOTH (1947) en phosphatant, silicatant et humifiant la fraction colloïdale d'un sol de Sassafrà. Cette augmentation de la capacité d'échange dépend de la nature du cation échangeable. D'après lui, cette augmentation de la capacité d'échange est due à la formation de nouveaux complexes ayant une capacité d'échange. Ces nouveaux complexes se formeraient par réaction entre les ions solubles ajoutés et des ions solubles présents dans les solutions du sol et capables de former des sels insolubles. En plus, des réactions entre les hydroxydes de fer et d'aluminium, ou un échange entre les anions ajoutés dans la solution et les ions OH^- présents sur l'argile, pourraient être responsables de la formation de nouveaux complexes. Ces hypothèses sont assez vagues.

Signalons enfin que pour SOMMERFELD (1962), l'action de certains anions tels CO_3^{--} , SO_4^{--} , Cl^- serait de limiter l'augmentation de la capacité d'échange imputable à une élévation du pH.

5° Blocage des positions d'échange

Ce blocage peut se faire de plusieurs façons.

Nous verrons plus loin (cf. p. 41-42) que certains auteurs pensent avoir prouvé qu'il était impossible d'obtenir une argile entièrement saturée par les ions H^+ . En milieu suffisamment acide, des ions Al^{+++} sortent du feuillet et viennent saturer les positions d'échange : il peut alors y avoir diminution de la capacité d'échange par blocage des positions d'échange par l'aluminium sous forme de polymères et à un moindre degré sous forme précipitée quand le pH s'élève.

Sur les argiles de type illitique, la fixation d'ions K^+ ou NH_4^+ provoque le rapprochement des feuillets, la « fermeture » des feuillets (FRANC DE FERRIÈRE, 1952 ; HENIN, 1957) bloquant ainsi toutes les positions d'échange situées à la surface de ces derniers. Le phénomène ne se produirait pas sur les montmorillonites car leurs charges négatives sont trop irrégulièrement réparties. Signalons que le phénomène inverse peut se produire sous l'action des racines des plantes et de l'eau ; les feuillets d'argile illitique fortement retenus entre eux par des ions K^+ peuvent « s'ouvrir » ; la capacité d'échange en cations augmente.

Il peut y avoir précipitation d'hydroxydes entre les feuillets, bloquant les cations échangeables.

Les grands ions organiques, s'adsorbant à plat sur les feuillets peuvent bloquer des positions d'échange (fig. 13). Ceci fut en particulier démontré par HENDRICKS (1941) sur la montmorillonite ; il suffit que la molécule ou l'ion organique, couvre 80 \AA^2 pour bloquer une position d'échange. MOREL (1957) en étudiant les échanges entre le calcium et de grands ions organiques constate que la quantité de calcium

libérée est inférieure à la quantité de grands ions organiques fixée, en tenant compte naturellement de la fixation excédentaire compensée par la fixation d'anions ; MOREL l'explique en supposant que les ions Ca^{++} sont restés fixés en des points inaccessibles aux ions organiques trop grands (anfractuosités dues à des impuretés telles que les hydroxydes fixés sur l'argile).

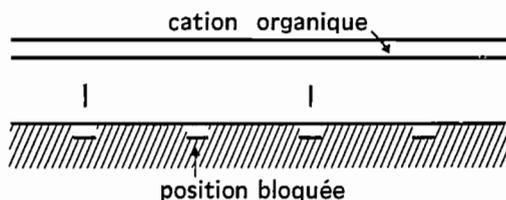


FIG. 13. — Blocage des positions d'échange par les grands ions organiques.

Mais on peut également l'expliquer par le blocage des ions Ca^{++} par les ions organiques (fig. 14).

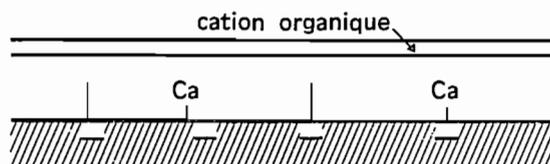


FIG. 14. — Blocage des ions Ca^{++} par les grands ions organiques.

Par ailleurs, MCLEAN (1952) constate que la capacité d'échange d'une beidellite humique est plus faible que la somme des capacités d'échange des deux constituants ; cependant, d'après lui cette perte de capacité d'échange n'est pas due à un blocage des positions d'échange sur l'argile mais plutôt à une perte de capacité d'échange des acides humiques.

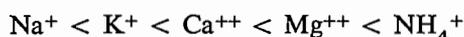
On peut maintenant se rendre compte à quel point il est difficile de définir et par la suite de mesurer la capacité d'échange d'un sol. RUSSEL (1950) propose qu'on la définisse comme étant la charge permanente d'un sol qui correspond au point d'inflexion de la courbe de titration. Mais nous avons vu que la position de ce point est variable. L'idée de HOSKING (1948) est meilleure semble-t-il ; pour une appréciation complète des caractéristiques d'échange, il faudrait donner :

- La capacité d'échange mesurée au pH du sol ;
- la capacité d'échange mesurée à pH 9 ;
- la variation de la capacité d'échange en fonction du pH. Mais encore faut-il être sûr de ce que l'on mesure comme pH du sol, et d'autre part, cette solution ne tient pas compte de l'influence des cations eux-mêmes.

DEUXIÈME PARTIE

LES CATIONS ÉCHANGEABLES ET L'ÉCHANGEABILITÉ DES CATIONS

WAY (1852) avait remarqué que, toutes autres choses étant égales par ailleurs, les divers cations ne sont pas aussi facilement déplaçables par un cation donné, et par suite, qu'ils ne possèdent pas tous le même pouvoir d'hydratation. Il établit la série suivante :



ce qui signifie, qu'en général le calcium déplacera facilement le sodium, mais que le sodium déplacera difficilement le calcium.

Ces phénomènes ayant une grande importance pratique, furent très étudiés. Il fut naturellement assez vite démontré que les choses n'étaient pas aussi simples que cela, et à l'heure actuelle bien des problèmes restent à résoudre. Les facteurs qui entrent en jeu sont nombreux, et il en est de même des hypothèses proposées à partir de faits d'observations souvent très contradictoires. Ces différents facteurs seront examinés, étant entendu que l'ordre de leur présentation ne signifie rien quant à leur importance relative.

A. — FACTEURS AGISSANT SUR L'ÉCHANGEABILITÉ DES CATIONS

1° La nature de l'ion

1.1. CATIONS MÉTALLIQUES

Toutes choses étant égales par ailleurs, plus la valence d'un cation est grande et plus son pouvoir de déplacement est grand d'une part, plus il est difficile à déplacer d'autre part. Sur ce point, tout le monde est à peu près d'accord. Reste maintenant à expliquer l'ordre des ions de même valence.

— JENNY (1932) et GIESEKING et JENNY (1936), établirent que, quel que soit l'ion préexistant sur l'argile, les ions monovalents étaient adsorbables dans l'ordre suivant :



c'est la série lyotropique normale, et deux hypothèses peuvent être émises pour l'expliquer :

a) *c'est la taille de l'ion hydraté qui détermine l'échangeabilité d'un cation* : plus sa taille hydratée est grande et plus il est échangeable. Cette hypothèse fut défendue par :

WIEGNER et JENNY (1927) qui montrèrent que dans l'alcool la série lyotropique normale est inversée : c'est alors la vraie taille ionique qui influence l'échangeabilité des cations ; ALTEN et KURMIES (1931) ; WIEGNER (1935), qui spécifia cependant que tout changeait quand on avait fixation sous forme non échangeable dans le réseau cristallin. Ce qui joue alors c'est la taille de l'ion déshydraté et non sa valence ou sa taille hydratée. C'est, en particulier, le cas de l'ion K^+ dont la taille ionique est de 2,66 Å, c'est-à-dire à peu près celle des cavités hexagonales de la couche lâche d'oxygènes où il peut donc se loger en devenant difficilement échangeable. MARSHALL (1949).

b) *C'est la taille de l'ion déshydraté qui joue* ; plus l'ion est petit et plus il est échangeable.

BERNAL et FOWLER (1933) présentèrent des données mettant en doute l'hydratation de certains cations ; HENDRICKS, NELSON et ALEXANDER (1940) firent des études soigneuses de déshydratation qui semblent prouver que les ions Na^+ , H^+ et K^+ et les ions trivalents ne sont pas hydratés quand ils sont adsorbés sur les argiles. D'autre part, l'ion Ca^{++} n'aurait que 6 H_2O et l'ion Li^+ , 3 H_2O . GRIM (1942, 1953) soutient cette théorie.

c) *D'autres hypothèses furent émises*. Pour BAR et TENDERLOO (1936), la remplaçabilité d'un ion est liée à sa polarisation ; quand elle augmente, la remplaçabilité diminue car l'ion est tenu plus près de la surface adsorbante. KELLEY (1948) fit remarquer que le pouvoir de déplacement d'un ion croît qualitativement avec son nombre atomique dans le cas d'ions de mêmes valences. Enfin WIKLANDER (1947) définit le coefficient d'activité ionique qui dépend du rayon, de la valence et de l'hydratation de l'ion, mais aussi, comme nous le verrons, du degré de protolysation, de la capacité d'échange de l'adsorbant et de la concentration de l'ion.

La situation est donc très confuse.

TABLEAU III

TAILLE ET HYDRATATION DES IONS SELON DIFFÉRENTS AUTEURS

A = Zachariassen ; *B* = Goldschmidt ; *C* = Jenny ; *D* = Pallman ; *E* = Remy ; *F* = Pallman ; *G* = Brintziner et Ratanarat ; *H* = Bourion, Ronyer et Hun ; *I* = Baborovski, Velisch et Wagner.

(D'après GRIM, 1953)

Ions	Rayon ionique en Å				Hydratation en molécules d'eau				
	Non hydraté		hydraté		<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>					
Li	0,68	0,78	10,03	7,3	12,6	10	15	11-13	13-14
Na	0,98	0,98	7,90	5,6	8,4	5	8	9-11	8-9
K	1,33	1,33	5,32	3,8	4,0	1	4	5-6	5
NH ₄	—	1,43	5,37	—	4,4	—	—	2-3	—
Rb	—	1,49	5,09	3,6	—	0,5	—	—	—
Cs	—	1,65	5,05	3,6	—	0,2	—	—	—
Mg	0,89	0,78	—	10,8	13,3	33	21	20-23	—
Ca	1,17	1,06	—	9,6	10,0	22	22	19-22	—
Sr	1,34	1,27	—	9,6	8,2	21	—	—	—
Ba	1,49	1,43	—	8,8	4,1	17	14	18-20	—
Al	0,79	0,57	—	—	—	—	57	—	—
La	1,30	1,22	—	—	—	—	30,5	—	—

-- Pour les divalents on aurait :



Tout le monde est à peu près d'accord sur cette série, mais il n'en est plus de même quand il s'agit d'expliquer cet ordre qui n'est valable, spécifions-le, que dans le cas d'un échangeur idéal.

Disons encore un mot de l'ion H^+ que tout le monde reconnaît comme étant exceptionnel. D'après WIEGNER (1935) et GRIM (1953) il se comporte en général comme un di ou un trivalent peu hydraté. Mais JENNY et GIESEKING (1932, 1936) l'avaient placé à la fin de la série des ions monovalents, et SCHACHTSCHABEL (1940) entre Na^+ et K^+ .

1.2. CATIONS ORGANIQUES

Les charges des argiles peuvent être neutralisées par de grands cations organiques. Ces cations ont un pouvoir de fixation très fort (FRANC DE FERRIÈRE, 1952) dû en partie à des liaisons de VAN DER WAALS (HENDRICKS, 1941). Il s'agit souvent d'une adsorption interlamellaire parallèlement aux feuillets d'argile, et qui peut se faire sous forme moléculaire (HENDRICKS 1941, BRADFIELD F. 1945, MCEWAN 1948, BARSHAD 1948, STEPHEN et MCEWAN 1949, WALKER 1949, WALKER et MINE 1949, RIVIÈRE 1949, MCEWAN 1950, ROS RODRIGUEZ et RIOS 1956, MOREL 1957). Les cations organiques adsorbés sont déplaçables par d'autres cations de même taille, mais pas par des cations plus petits (TOTH, 1947). Les protéines seraient adsorbées en tant que cations quand on se trouve du côté acide du point iso-électrique (ENSMINGER et GIESEKING, 1939, 1941).

2° La nature de l'adsorbant

Plusieurs auteurs, JENNY (1932), GIESEKING et JENNY (1936), BAR et TENDERLOO (1936), JARUSOV (1937) mirent en évidence ce facteur. Les travaux de SCHACHTSCHABEL (1940) sont très complets. Il montra que :

— sur une montmorillonite — NH_4^+ : les ions H^+ et K^+ ont le même pouvoir de remplacement ; les ions monovalents, mis à part Rb^+ et Cs^+ ont un pouvoir de remplacement plus faible que les ions divalents ; les divalents se comportent de la même manière (fig. 15).

— entre une kaolinite — NH_4^+ et une montmorillonite NH_4^+ il y a quelques différences, mais elles sont faibles ; cependant l'ion NH_4^+ est plus fortement retenu sur la kaolinite (fig. 16).

— sur une muscovite — NH_4^+ , broyée, l'ion NH_4^+ est encore plus fortement retenu et l'ordre des cations est assez différent (fig. 17) ; en particulier les ions H^+ et K^+ ont un pouvoir de remplacement plus fort que les ions divalents.

— si on traite un mélange de montmorillonite et de muscovite par une solution contenant de l'acétate d'ammonium et de l'acétate de calcium, la muscovite adsorbera relativement plus d'ions NH_4^+ et la montmorillonite relativement plus d'ions Ca^{++} ; de même si on met en compétition les ions Ca^{++} et K^+ , le premier sera relativement plus adsorbé par la montmorillonite et le second par l'illite. Ces adsorptions préférentielles s'expliquent très certainement par la fixation sous forme difficilement échangeable des ions NH_4^+ et K^+ , dans les cavités hexagonales de la surface des illites. SCHACHTSCHABEL proposa d'utiliser ces propriétés pour déterminer l'abondance relative d'illite et montmorillonite dans les sols.

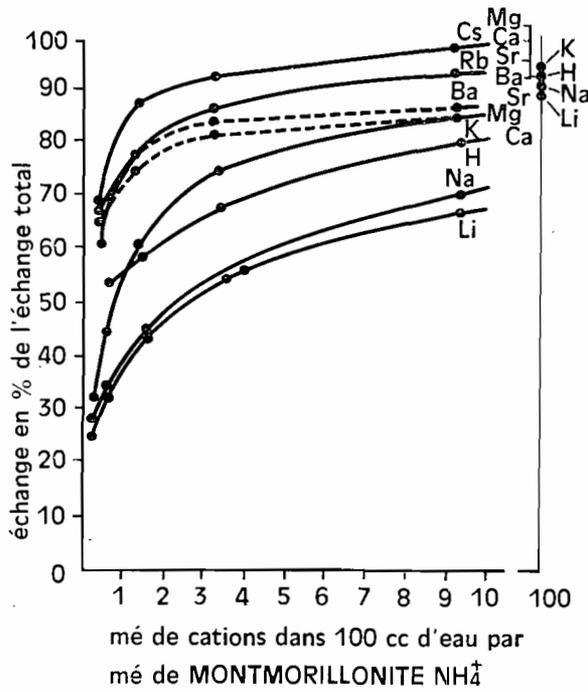


FIG. 15. — Echanges entre une montmorillonite NH_4^+ , et divers cations (chlorures).

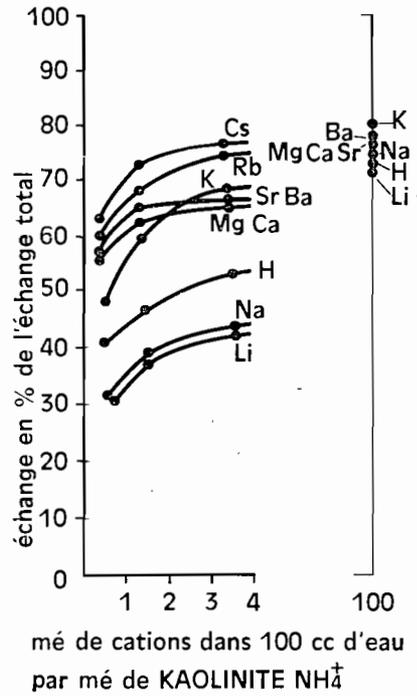


FIG. 16. — Echanges entre une kaolinite NH_4^+ , et divers cations (chlorures).

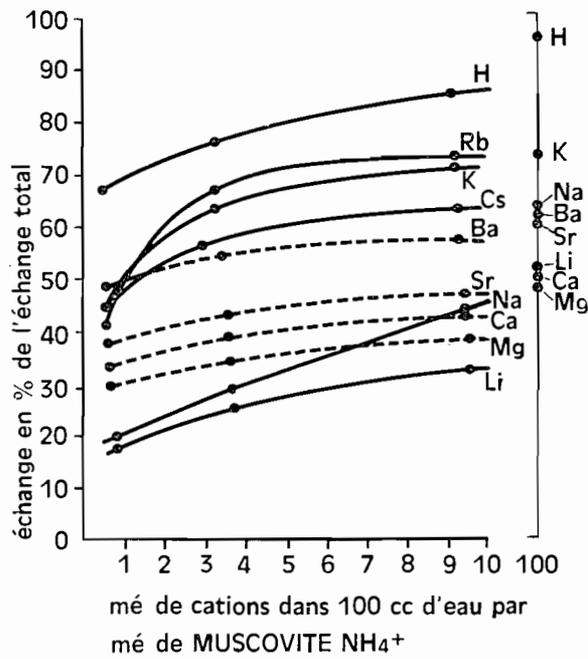


FIG. 17. — Echanges entre une muscovite NH_4^+ , et divers cations (chlorures).

HENDRICKS et ALEXANDER (1940), étudièrent également le comportement d'un mélange montmorillonite + illite vis-à-vis d'un mélange d'ions H^+ + Ca^{++} ; les illites adsorbent plus d'ions H^+ et les montmorillonites plus d'ions Ca^{++} ; d'où également des méthodes de reconnaissance.

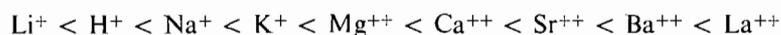
ALLAWAY (1945) étudia plus spécialement le déplacement de l'ion Ca^{++} par les ions H^+ et Ba^{++} sur différents argiles. En ce qui concerne le déplacement de l'ion Ca^{++} par l'ion H^+ , ce qui correspond à la disponibilité du calcium pour les plantes, il trouva :

bentonite < illite < kaolinite < tourbe.

Le remplacement de l'ion Ca^{++} par l'ion Ba^{++} donne à peu près les mêmes résultats.

Pour MATTSON et LARSON (1945 *a* et *b*) les argiles possédant une forte capacité d'échange en cations, donc ayant en surface des feuillettes une forte concentration en ions échangeables retiendraient plus fortement les ions Ca^{++} que les ions Na^+ ou K^+ . On observerait le phénomène inverse pour les particules d'argile ayant une faible capacité d'échange, donc peu de cations à la surface des feuillettes ; ainsi, si on met une montmorillonite et une kaolinite séparément dans une solution contenant en quantités égales du chlorure de potassium et du chlorure de calcium, la kaolinite adsorbera plus d'ions K^+ que d'ions Ca^{++} , et la montmorillonite plus d'ions Ca^{++} que d'ions K^+ (cela pourrait s'expliquer par le fait que la montmorillonite peut fixer beaucoup plus d'ions basiques $CaOH^+$ que la kaolinite). Donc, quand une argile se trouve en milieu acide, ce qui diminue le nombre de cations échangeables, elle retiendrait mieux les ions K^+ que les ions Ca^{++} ; en pratique, quand un sol est soumis à un lessivage, son acidité grandissant, le calcium disparaît plus vite que le potassium.

C'est à WIKLANDER (1947) que nous devons une explication théorique de cette action des adsorbants sur les échanges d'ions. Il résulte de ses expériences que le pouvoir de déplacement de l'ion H^+ dépend intimement de la force acidoïde de l'échangeur. Par conséquent, pour un acidoïde complètement protolysé du type de la résine sulfonique, la tendance à l'adsorption de l'ion H^+ est déterminée par les mêmes facteurs que pour les autres cations. D'après l'aptitude des ions étudiés à déplacer les ions NH_4^+ d'une résine, la série suivante, qui correspond à un acidoïde idéal, a été obtenue :



l'ion H^+ est donc placé ici tout au début de la série ; mais plus l'acidoïde devient faible, plus le pouvoir de déplacement de l'ion H^+ croît, et plus sa place dans la série évolue vers la droite. Pour les acidoïdes qui contiennent à la fois des groupes acides forts et faibles, le pouvoir de déplacement de l'ion H^+ devient une fonction du degré de saturation en cations, l'énergie de fixation de l'ion H^+ augmentant plus rapidement que pour les autres cations, avec le degré de saturation. Quand des échangeurs de forces différentes sont mélangés, ou lorsqu'un échangeur d'ions a des groupes acidoïdes de forces différentes et de distribution irrégulière, la distribution des cations adsorbés sur l'échangeur varie suivant le degré de saturation en cations : plus celui-ci est faible et plus la distribution devient irrégulière. La théorie de WIKLANDER ainsi présentée permet donc de comprendre dans une certaine mesure et le comportement de l'ion H^+ dans les échanges, et l'influence de l'adsorbant sur ces échanges.

Pour terminer, il faut signaler encore quelques travaux :

BARSHAD (1948) : sur la vermiculite, les échanges sont réversibles entre les ions Na^+ , Ca^{++} et Mg^{++} mais pas entièrement entre les ions K^+ , NH_4^+ , Rb^+ et Cs^+ car il y a fixation sous forme non échangeable. WALKER et MILNE (1950) obtinrent les mêmes résultats que BARSHAD.

En résumé, l'influence des adsorbants sur l'échangeabilité des cations serait due :

- a) à leur capacité d'échange (origine et importance) ;
- b) à leurs accidents de surface, tels que les cavités hexagonales.
- c) à la force et à la distribution de leurs groupes acidoïdes.

3° La concentration

Les premiers faits rapportés à ce sujet le furent par KELLEY et CUMMINS (1921) : le déplacement des ions Ca^{++} et Mg^{++} par l'ion Na^+ , dans des sols de Yolo de Californie, est d'autant plus important que la concentration en ions Na^+ dans la solution est plus forte.

Ce fut ensuite GEDROIZ (1926) qui présenta des résultats intéressants obtenus sur un chernozem : le remplacement des ions Ca^{++} et Mg^{++} par l'ion NH_4^+ , augmente quand la concentration en ions NH_4^+ de la solution augmente ; si les échanges de cations sont des réactions qui suivent la loi d'Action de Masse, cette observation n'a rien d'anormal (GRIM, 1953) ; mais GEDROIZ ajoute que le rapport Ca^{++} déplacé/ Mg^{++} déplacé n'est pas égal à 1. Le facteur concentration n'est donc certainement pas le seul facteur qui influence l'échangeabilité des cations. C'est d'ailleurs ce que démontrent les courbes de SCHACHTSCHABEL (fig. 15, 16 et 17) : une augmentation de la concentration provoque une augmentation du pouvoir de déplacement d'un cation, mais la valeur de cette augmentation dépend du cation à remplacer, du cation remplaçant et des valences des deux cations.

Plusieurs auteurs étudièrent à nouveau ce problème : MELSTED et BRAY (1947), WIKLANDER (1947), KELLEY (1948), SCHUFLE (1957) ; les résultats sont concordants : quand on met en présence d'une argile les mêmes quantités de deux ions de même valence, et même pouvoir de remplacement ($\text{K}^+ - \text{NH}_4^+$, $\text{Ca}^{++} - \text{Ba}^{++}$), ils sont à peu près également adsorbés quelles que soient leurs concentrations dans la solution du sol. Par contre, dans le cas de paires d'ions de valences différentes, une diminution de la concentration provoque une augmentation de l'adsorption du cation polyvalent et une diminution de l'adsorption du cation monovalent (tableau IV). D'après KELLEY (1948), aucune explication satisfaisante de ces faits ne peut être donnée.

TABLEAU IV

QUANTITÉS DE CATIONS RETENUS, EN mé/100 g, PAR DEUX SOLS APRÈS PERCOLATION PAR UNE SOLUTION CONTENANT 4 CATIONS EN QUANTITÉ ÉGALE (MELSTED ET BRAY, 1947).

	Sol 14037				Sol 16617			
	0,005 N	0,05 N	0,25 N	1,0 N	0,005 N	0,025 N	0,25 N	1,0 N
	mé	mé	mé	mé	mé	mé	mé	mé
Ca^{++}	6,62	5,26	3,38	2,52	5,28	5,00	2,86	1,84
Mg^{++}	5,31	4,35	2,56	1,93	4,18	4,12	2,36	1,79
K^+	2,06	4,44	9,06	11,70	2,00	4,40	7,48	10,74
H^+	14,01	13,95	13,00	12,05	14,64	12,48	13,30	11,63
Totaux	13,99	14,05	15,00	15,95	11,36	13,52	12,70	14,37

4° Les cations préexistant sur l'adsorbant

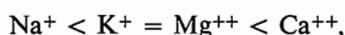
WIEGNER (1912) compare l'adsorption des ions NH_4^+ et Ca^{++} et constate que c'est l'ion qui a été

adsorbé le premier sur l'argile qui est le plus fortement retenu. Cela peut, à première vue, s'interpréter facilement : il est normal de penser que ce sont les plus fortes liaisons de l'adsorbant qui se saturent les premières. WIEGNER observe encore que ce phénomène d'hystérésis, assez important pour les permutites et les kaolinites, est presque négligeable pour les montmorillonites. Par contre, BOTTINI (1937) trouve que le phénomène est au contraire assez marqué sur les permutites et les bentonites, et négligeable sur les kaolinites. Enfin, VANSELOW (1932) note que certains couples de cations tels $Ba^{++} - Ca^{++}$ et $Ba^{++} - Cu^{++}$ ne présentent aucun phénomène d'hystérésis : la remplaçabilité de ces cations entre eux n'est pas fonction de l'ordre dans lequel ils sont adsorbés par l'argile. Les résultats sont donc assez contradictoires.

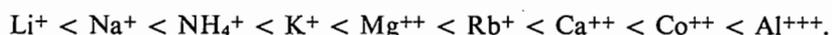
D'après GEDROIZ (1926), le pouvoir de remplacement des cations varie avec le cation préexistant sur l'argile. S'il s'agit de remplacer l'ion Ca^{++} , l'ordre est le suivant :



Mais s'il s'agit de remplacer l'ion Mg^{++} , on a :



et s'il s'agit de déplacer l'ion Ba^{++} , on a :



Nous constatons que l'ion NH_4^+ change complètement de position quand on remplace l'ion Ca^{++} par l'ion Ba^{++} sur l'adsorbant.

JENNY et GIESEKING (1932, 1936) reprirent les travaux de WIEGNER et GEDROIZ et notèrent que, pour les ions monovalents, le facteur cation préexistant sur l'argile n'affectait pas l'ordre dans lequel ils sont classés. Par contre, pour les cations divalents, ils trouvèrent :

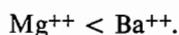
— remplacement de l'ion NH_4^+ :



— remplacement de l'ion H^+ :

$Mg^{++} < Ba^{++} < Ca^{++} < Sr^{++}$; cela est en désaccord avec les résultats de MITRA (1942) qui avait trouvé : $Ca^{++} < Ba^{++}$.

— remplacement de l'ion Ca^{++} :



5° Le degré de saturation et la nature de l'ion complémentaire

L'opinion générale qui a prévalu pendant longtemps est la suivante : un cation échangeable devient de plus en plus difficile à remplacer quand sa concentration à la surface de l'adsorbant diminue. Ensuite est apparue l'importance des ions complémentaires.

« Prenons, par exemple, une terre à brique (DEMOLON, 1926, 1952),

1° renfermant un excès de carbonate de calcium ;

2° décarbonatée, mais saturée en ions Ca^{++} à pH 7 ;

3° complètement décalcifiée.

Comparons, dans les trois échantillons la fixation de l'ion K^+ à partir d'une solution de chlorure de potassium 1 % renouvelée plusieurs fois (tableau V). On constate que la fixation de l'ion K^+ se trouve

assurée d'une manière d'autant plus énergique que l'argile est mieux pourvue en calcium échangeable ». (DEMOLON, 1952).

TABLEAU V
K FIXÉ (EN CHLORURE DE POTASSIUM) POUR 100 g DE TERRE A BRIQUES (DEMOLON, 1926)

	1 ^{er} passage	2 ^e passage	3 ^e passage	4 ^e passage	Après 5 passages
CaCO ₃ en excès	0,640	0,142	0,125	0,058	1,007
Décarbonaté pH = 7,0	0,646	0,120	0,104	0,046	0,954
Décalcifié acide	0,225	0,105	0,064	traces	0,395

AYERS (1941) et BRAY (1942) obtinrent des résultats identiques. Par contre, JENNY et AYERS (1939) avaient trouvé qu'une augmentation de la saturation d'un sol en calcium libérait du potassium. Plusieurs auteurs essayèrent d'expliquer ces résultats contradictoires. D'après MEHLICH (1946) et REITEMEIER (1951), ils sont dus à l'utilisation de différents matériaux d'échange et REITEMEIER ajoute qu'il est impossible de généraliser l'influence de la saturation en calcium sur l'adsorption du potassium. PEECH et BRADFIELD (1943) avaient cependant émis une hypothèse susceptible de concilier dans une certaine mesure les observations précédentes.

Ces auteurs montrent que l'adsorption du potassium est la résultante de deux phénomènes antagonistes : une augmentation du degré de saturation en calcium favorise l'adsorption du potassium à partir des sels neutres, tandis qu'une augmentation de la concentration en ions Ca⁺⁺ dans la solution tend à libérer le potassium adsorbé.

L'addition de carbonate de calcium à des sols acides désaturés conduit à l'augmentation du taux de saturation en calcium, mais pour cette raison, la concentration en ions Ca⁺⁺, reste assez faible dans la solution. Le potassium se fixe d'autant plus énergiquement que la saturation en calcium est plus forte, car les ions H⁺ fortement adsorbés ont été remplacés par des ions Ca⁺⁺ moins fortement retenus, donc plus facilement déplaçables par l'ion K⁺ (cela suppose que l'ion H⁺ est toujours plus fortement adsorbé que l'ion Ca⁺⁺ ce qui n'est pas toujours vrai : HARWARD et MEHLICH (1953)).

L'addition de carbonate de calcium à des sols presque intégralement saturés en calcium, conduit à une augmentation des ions Ca⁺⁺ dans la solution et par conséquent, à une libération de potassium. On observe d'ailleurs une libération de potassium beaucoup plus importante si l'on apporte du carbonate de magnésium, car la solubilité de ce carbonate en équilibre avec le gaz carbonique de l'air est plus forte que celle du carbonate de calcium, d'où une quantité plus grande d'ions Mg⁺⁺ en solution.

L'addition de carbonate de calcium à des sols peu acides est sans effet sur la libération du potassium, l'effet causé par l'augmentation du taux de saturation en calcium étant compensé par l'effet inverse engendré par l'augmentation de la concentration en ions Ca⁺⁺ dans la solution.

Les travaux de WIKLANDER (1947), puis de WIKLANDER et GIESEKING (1948) précisèrent bien des points. D'après WIKLANDER l'échangeabilité ou le pourcentage de remplacement d'un ion quelconque adsorbé (*M*) après addition d'une petite quantité d'un électrolyte, est déterminé par :

— La facilité avec laquelle l'ion (*M*) est libéré, qui s'exprime par le coefficient d'activité de l'ion dans la condition adsorbée. Ce coefficient d'activité dépend du rayon, de la valence et de l'hydratation de l'ion. Plus ce coefficient d'activité de l'ion est faible par rapport à celui des ions complémentaires, et plus le remplacement de cet ion sera difficile.

— Le degré de saturation (D) en ions (M), exprimé en % du total des ions échangeables. Plus il y a de différence entre le coefficient d'activité d'un ion et ceux des ions complémentaires, plus l'échangeabilité de cet ion est influencée par la variation du degré de saturation.

— La valence de l'ion (M) en regard de celle des ions complémentaires.

— La nature des ions complémentaires exprimée par leur coefficient d'activité à l'état adsorbé, et leur valence. L'échangeabilité de l'ion (M) grandira si un ion complémentaire de faible coefficient d'activité est remplacé par un ion ayant un fort coefficient d'activité, et inversement. Pour un échangeur idéal l'ordre d'échangeabilité des ions est :



quand ces ions fonctionnent séparément comme ions complémentaires. Le coefficient d'activité de ces ions décroît de Li^+ à La^{++} .

— La capacité d'échange,

— La quantité totale d'ions remplacés.

Si le colloïde est saturé par deux ions M_1 et M_2 de même valence, quand le degré de saturation de M_1 diminue, son échangeabilité peut grandir, ne pas changer ou décroître. Elle grandira si le coefficient d'activité de M_1 est plus grand que celui de M_2 ; elle ne changera pas si $M_1 = M_2$; elle diminuera si M_1 est inférieur à M_2 . Le premier et le troisième cas sont illustrés par les ions K^+ et Na^+ . Le rapport des coefficients Na^+/K^+ est de 1,96 sur une résine. Si on ajoute une certaine quantité d'électrolytes à un adsorbant saturé en potassium et sodium, le pourcentage d'ions Na^+ remplacés, augmentera quand le degré de saturation en ions Na^+ diminuera. Si l'échangeur n'est saturé qu'en sodium ($D_{\text{Na}} = 100$), peu d'ions Na^+ seront remplacés, mais quand la quantité d'ions Na^+ diminuera, leur remplacement augmentera et tendra vers une valeur maximale quand D_{Na} tend vers zéro. Pour le potassium, c'est le contraire ; l'échangeabilité est maximale pour $D_{\text{K}} = 100$, $D_{\text{Na}} = 0$; elle tend vers un minimum quand D_{K} tend vers zéro. Quant au calcium, il deviendra de plus en plus difficilement échangeable quand sa concentration sur l'argile diminuera.

Ces résultats restent valables à des concentrations très faibles, de l'ordre de 0,1 % : l'échangeabilité de l'ion K^+ diminue quand la concentration en ions K^+ diminue sur l'argile, si l'ion complémentaire est Na^+ , mais augmente si l'ion complémentaire est Ba^{++} ; en effet, $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ba}^{++}$ au point de vue coefficient d'activité. En ce qui concerne l'action du calcium par les chaulages sur l'échangeabilité des autres ions, tout dépend de la nature de l'argile : l'ion Ca^{++} a un plus grand pouvoir de déplacement que l'ion H^+ dans la montmorillonite ; mais c'est le contraire dans la plupart des autres échangeurs. Par conséquent, un remplacement de l'ion H^+ par l'ion Ca^{++} ne se traduit par une plus grande échangeabilité des ions complémentaires que dans certains cas. Enfin, les limites maximales et minimales de l'échangeabilité d'un ion, dépendent de la nature de cet ion, des ions complémentaires et de l'échangeur. (Signalons que les travaux de WIKLANDER et GIESEKING se rapportant aux faibles concentrations ont été réalisés sur un échangeur idéal (Amberlite IR-1) ne comportant aucune cavité pouvant fixer des ions sous forme non échangeable). Il faut donc être prudent si on veut appliquer leurs résultats aux sols : les erreurs introduites par ces cavités sont naturellement d'autant plus grandes que les concentrations sont plus faibles. A partir de moins de 10 %, les erreurs deviennent trop grandes. Les travaux de WIKLANDER et GIESEKING ne sont donc applicables aux sols que pour les ions facilement échangeables).

On rappellera, pour terminer, les travaux de HARWARD et MEHLICH (1953).

Ces auteurs travaillant sur une bentonite et une halloysite étudièrent l'influence d'additions d'acide (acide chlorhydrique) sur ces matériaux en suspension, saturés à des degrés divers en potassium et calcium.

— L'influence du degré de saturation en calcium sur l'adsorption du potassium est subordonnée à la nature du colloïde et aux quantités d'acide ajouté : ainsi sur la bentonite, quand on apporte plus de 0,09 mé d'acide chlorhydrique pour 1 mé de capacité d'échange, la quantité de potassium non adsorbé par l'argile augmente avec le degré de saturation en calcium, atteint un maximum et décroît ; la valeur exacte de ce maximum dépend de la quantité d'acide chlorhydrique ajouté. Ces auteurs expliquent le phénomène de la manière suivante : dans les sols acides partiellement saturés en potassium et calcium, les ions complémentaires sont représentés par H^+ et Al^{+++} ; si l'on ajoute toujours la même quantité de potasse mais des quantités croissantes de chaux, on peut admettre que tous les ions H^+ seront neutralisés ou remplacés avant les ions Al^{+++} . On obtiendra donc successivement les systèmes suivants :

Argile $H^+ - K^+ - Al^{+++}$

Argile $H^+ - K^+ - Ca^{++} - Al^{+++}$

Argile $K^+ - Ca^{++} - Al^{+++}$

Argile $K^+ - Ca^{++}$.

Si l'on suppose bien sûr que les énergies d'adsorption des ions sur le matériel considéré se classent dans l'ordre suivant : $Al^{+++} > Ca^{++} > H^+$.

— Pour une acidité donnée, la quantité de potassium déplacé va croître quand la saturation en calcium augmente, cela jusqu'au moment où tous les ions H^+ seront remplacés par des ions Ca^{++} . (L'ion Ca^{++} se substituant à H^+ , est en effet plus fortement retenu que ce dernier, donc plus difficilement déplaçable par l'ion K^+). Après, la quantité de potassium déplacé diminuera quand la saturation en calcium augmentera (l'ion Ca^{++} se substituant à Al^{+++} , est moins fortement retenu que ce dernier, donc plus facilement déplaçable par l'ion K^+). Si l'on accepte ce schéma, il est donc normal que le maximum d'adsorption du potassium dépende de l'acidité, donc en premier lieu de la quantité d'ions H^+ dans le système. Ces phénomènes ne peuvent se produire dans les minéraux à 7 Å : l'ion H^+ y est en effet plus fortement retenu que l'ion Ca^{++} .

6° Les anions

D'après NEZDAYKO (cf. : GRIM, 1953), le déplacement de l'ion Na^+ par l'ion Ca^{++} sur une montmorillonite dépend beaucoup de l'anion présent dans la solution : OH^- ou SO_4^{--} . D'après HARWARD et MEHLICH (1953), en l'absence d'interaction spécifique entre un anion et un cation métallique, telle la formation d'un sel insoluble, l'échange entre l'ion H^+ et un cation est indépendant de l'anion présent dans la solution, tant que le pH se trouve au-dessus de celui pour lequel l'acide de l'anion est complètement neutralisé. D'après MELSTED et BRAY (1947), les anions n'affectent pas les échanges de cations.

TOTH (1947) fit une étude détaillée de l'influence des anions fixés par le sol. Il sépara la fraction colloïdale de l'horizon B d'un sol de Sassafras et la traita par des phosphates, silicates et humates. Les résultats sont les suivants :

a) La rétention des cations est influencée par le traitement :

— sol non traité ou humifié : $K^+ < Ca^{++} < Ba^{++} < Mg^{++}$

- sol phosphaté : $K^+ < Ca^{++} < Mg^{++} < Ba^{++}$
- sol silicaté : $Ca^{++} < K^+ < Ba^{++} < Mg^{++}$

b) L'hydrolyse des cations à partir des colloïdes saturés en cations et traités, est plus grande qu'à partir de colloïdes non traités. La quantité de cations hydrolysés après 4 semaines donne les séries suivantes :

- colloïde non traité : $Ba^{++} < Ca^{++} < K^+ < Mg^{++}$
- colloïde K^+ : hum. > phosph. > silic. > non traité
- — Ca^{++} : phosph. > silic. > hum. > non traité
- — Mg^{++} : hum. > silic. > phosph. > non traité
- — Ba^{++} : non traité = hum. > silic. > phosph.

Donc les traitements augmentent la libération des cations, en favorisant leur hydrolyse sauf pour le baryum.

Enfin, SCHUFLE (1957) étudia l'influence des anions complexants sur la kaolinite. En l'absence d'anion complexant, l'ordre de rétention est le suivant :



Mais quand un anion complexant (citrate ou fluorure 0,01 N) est présent, l'ordre est exactement renversé. L'auteur note que dans l'humus on trouve de bons agents complexants. L'adsorption du potassium par l'argile des sols doit être facilitée par la présence de ces agents. Il est donc possible que l'addition de complexants, organiques ou inorganiques, au moment de la fumure potassique, facilite l'adsorption du potassium.

7° La température

Cette influence, dont l'intérêt est assez théorique, intéressa de nombreux auteurs, car son étude permet d'apporter quelques précisions sur le comportement des cations. Mais une fois de plus, les résultats sont assez contradictoires.

D'après KELLEY (1948), l'effet de la température sur les échanges de cations est en général faible. WIEGNER (1912) avait trouvé un petit coefficient négatif. KELLEY et BROWN (1924) montrèrent que les réactions d'échange sont un peu accélérées par une augmentation de la température.

Trois auteurs : HOFMANN, ENDELLE et KLEMEN (1939, 1950) étudièrent la question plus à fond. Leurs résultats sont résumés dans le tableau VI. On voit que d'une façon générale la capacité d'échange est réduite par le chauffage, mais cette réduction n'est pas uniforme et varie avec le cation échangeable utilisé. D'autre part, la place des cations dans les séries de remplaçabilité change. Par exemple, pour les montmorillonites- Li^+ et Ca^{++} , la réduction de la capacité est forte dès 125° ; mais elle est faible pour la montmorillonite- Na^+ : cela veut dire que le chauffage affecte la remplaçabilité des ions Li^+ et Ca^{++} mais pas celle de Na^+ . D'autre part, cette réduction de la capacité d'échange s'accompagne toujours de la perte du pouvoir gonflant de la montmorillonite.

Les auteurs interprètent leurs résultats de la façon suivante : quand on chauffe, les ions ont tendance à pénétrer à l'intérieur des feuillets. Comme l'ion Li^+ est petit, il peut facilement s'insérer dans les interstices, et atteindre peut-être les espaces vides de la couche octaédrique ; il suffit de chauffer modérément

TABLEAU VI
 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE
 (d'après HOFMAN et KIEMEN, 1950)

Minéral	Temp. de chauffage en °C	Temps de séchage en jours	d (0,01) en Å		Cations échang. en mé/100 g
			Argile desséchée	Argile hydratée	
Montmorillonite-Ca ⁺⁺	105	2	10,2	20	93
	300	2	9,8	20	41
	390	14	9,6	9,6	12
	490	14	9,6	9,6	6,1
	700	2	9,6	9,6	2,6
Montmorillonite-Na ⁺	105	2	9,8	30	95
	300	2	9,8	30	90
	390	14	9,6	21	68
	490	14	9,6	9,6	39
	700	2	9,6	9,6	3,4
Montmorillonite-Li ⁺	20	—	10,2	30	98
	105	2	10,5	30	56
	125	2	10	10	31
	200	2	10	10	20
Illite, Sarospatak, Hongrie	105	2	—	—	17
	300	2	—	—	14
	500	2	—	—	11
	700	2	—	—	9

pour provoquer le phénomène. Par contre, l'ion Na⁺ est assez gros ; il faudra chauffer fortement et longtemps pour provoquer sa pénétration : une montmorillonite saturée en ions Na⁺ conservera donc sa capacité d'échange plus longtemps.

MARSHALL et ses collègues (1941) obtinrent des résultats semblables. ANDREWS et MALDONADO (1940) montrèrent que les quantités relatives d'ions K⁺, Ca⁺⁺ et H⁺ remplaçables diminuaient quand on chauffait, alors que celles de Na⁺ et Mg⁺⁺ augmentaient. Enfin, WIKLANDER (1947) indiqua qu'en chauffant à 100° dans l'eau, l'échangeabilité des ions adsorbés diminuait, mais l'amplitude de cette diminution dépend des ions : elle est beaucoup plus marquée pour les ions K⁺ et Mg⁺⁺ que pour les ions Ca⁺⁺ et Na⁺.

Nous concluons en disant avec GRIM (1953) qu'il est logique de penser que l'influence de la température sur l'échangeabilité des cations sera plus accentuée pour les argiles gonflantes, type montmorillonite, qui ont des cations échangeables entre les feuillets, que pour les argiles dont la capacité d'échange est surtout due à des liaisons de bordure (kaolinite). D'autre part, à température élevée, quand il n'y a plus ou presque plus d'eau entre les feuillets, c'est vraisemblablement la taille de l'ion, et sa forme géométrique par rapport à la structure des couches d'oxygène, qui commandent sa remplaçabilité.

8° L'humidité

BROWN (1953) fit une étude détaillée du comportement des cations échangeables de différents sols (argileux, limoneux, limono-sableux) en fonction de l'humidité qu'il fit varier de pF 3 à pF 4,2. Il constata naturellement que les échanges sont d'autant plus importants que l'humidité est plus grande,

mais les variations, fortes dans les sols limoneux et limono-sableux, sont faibles dans les sols argileux quand on reste entre pF 3 et pF 4,2 ; au-dessus de pF 4,2, les échanges diminuent beaucoup. Ce rapport existant entre les échanges d'ions et l'humidité s'explique, d'après l'auteur, par la taille et la continuité des films d'eau dans les pores du sol, films d'eau servant de milieu de diffusion des cations. Cet auteur remarque d'autre part que lorsque l'humidité baisse, le potassium échangeable diminue (fixation sous forme non échangeable), le phénomène étant d'autant plus marqué que la granulométrie est plus fine.

9° La rétrogradation des ions

Il s'agit d'une fixation des cations sous forme non échangeable. Elle intéresse surtout les ions K^+ , NH_4^+ et Mg^{++} (CHAMINADE, 1936 *a, b* - 1940, 1962, CHAMINADE et DROUINEAU, 1936, BARSHAD 1951-1954, ALLISON et AL. 1951-1953 *a, b, c*, 1955, BOWER 1950, GOUNY, MERIAUX, GROSMAN, 1960) mais également les ions Rb^+ et Cs^+ (BARSHAD, 1948) qui, nous l'avons vu (fig. 15, 16 et 17), sont toujours retenus en plus grande quantité que la plupart des ions monovalents et même divalents (SCHACHTSCHABEL, 1940). Pour les ions K^+ et NH_4^+ , cette fixation se fait dans les cavités hexagonales des couches tétraédriques. Il en serait de même pour l'ion Mg^{++} qui pourrait également se fixer par formation d'une couche brucitique donnant naissance à une chlorite. (CAILLÈRE, HENIN et MERING, 1947). Cette fixation des ions K^+ , NH_4^+ et Mg^{++} est très forte sur les illites et vermiculites, moindre sur les montmorillonites et nulle sur les kaolinites dont les feuillets sont parfaitement accolés entre eux (GRIM, 1953).

B. — COMPORTEMENT ET INFLUENCE DE QUELQUES IONS PARTICULIERS : LES IONS Al^{+++} , Fe^{+++} , Mg^{++}

On sait depuis longtemps que les sols acides contiennent de l'aluminium échangeable : si un sol acide est lessivé par un sel neutre, une quantité considérable mais définie de composés alumineux est entraînée. Il est cependant nécessaire de faire la distinction entre les formes échangeables et les formes précipitées de l'aluminium : cela est possible en soumettant les échantillons à des extractions successives par des solutions salines diluées. Si l'élément est précipité (fig. 18) la concentration à l'équilibre varie peu tant que la réserve en produit est suffisante (C I). Si l'élément est adsorbé, la concentration dans la solution diminue d'abord très rapidement puis plus progressivement (C II). Cependant BLANCHET et ses collaborateurs (1960), en étudiant certains sols de Brenne, obtiennent des courbes intermédiaires entre les courbes I et II de la figure 18, ce qui indique vraisemblablement la superposition des deux phénomènes.

1° Saturation du complexe adsorbant en milieu acide

D'après RUSSEL (1950), la partie minérale des sols et des argiles en milieu acide ne serait pas H^+ mais Al^{+++} . Les feuillets d'argile sont instables, si les seuls cations disponibles pour neutraliser leur déficit de charges permanentes sont des ions H^+ : plusieurs auteurs, PAVER et MARSHALL (1934), MUKHERJEE et al. (1942), CHATTERJEE et PAUL (1942), TCHERNOV (1960), montrent en effet qu'il est impossible de conserver une argile entièrement saturée par les ions H^+ ; les feuillets se détruisent spontanément, pour libérer suffisamment d'aluminium tétraédrique ou octaédrique, ou d'autres cations, avant que la saturation par les ions H^+ soit complète. (Des travaux de MICHELSON sur la montmorillonite suggèrent que les mouvements de l'aluminium des positions internes aux positions des cations échangeables sont favorisés par le séchage ; cf. GRIM (1953). Plusieurs auteurs en déduisent que l'argile ne serait pas H^+ , mais H^+ , Al^{+++} . Par ailleurs, selon JENNY (1961), en supposant que l'on puisse préparer une argile Al^{+++} ,

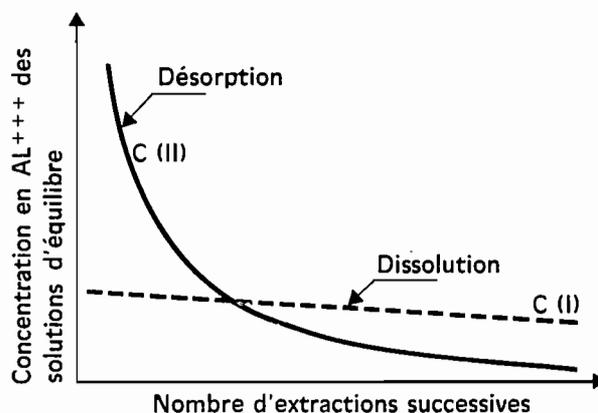


FIG. 18. — Schéma de la forme des courbes de désorption et de dissolution (BLANCHET et collaborateurs, 1960).

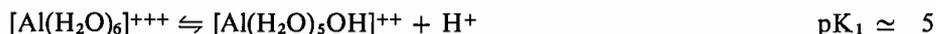
il est peu vraisemblable que celle-ci demeure dans cet état : l'hydratation de ces ions, suivie de leur hydrolyse même partielle, conduit aux formes échangeables de l'aluminium et à une libération correspondante d'ions H⁺ qui se fixent en position échangeable. Cette argile Al⁺⁺⁺ deviendrait donc également une argile mixte (H⁺, Al(OH)_x^{3-x}).

Le magnésium pouvant également passer en position échangeable, BARSHAD (1960) émet l'hypothèse que les argiles peuvent même être H⁺, Al⁺⁺⁺, Mg⁺⁺ en milieu acide.

D'autre part, la fraction minérale d'un sol, ou une argile, mise en suspension dans une solution acide d'un sel de concentration donnée (chlorure d'ammonium N/5 par exemple), n'aurait pratiquement aucune de ses charges négatives neutralisée par les ions H⁺ dans la gamme de pH de 2,5 à 5 : en effet, dans le nuage d'ions entourant la particule, le cation du sel est en quantité plus grande que l'ion H⁺. Ce n'est que lorsque le pH tombe en-dessous de 2,5 que la concentration en ions H⁺ devient suffisante dans la suspension pour que ces ions H⁺ puissent être en quantité équivalente à celle des cations du sel ; mais la solution est alors si acide que le feuillet d'argile est instable.

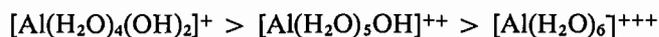
2° Les formes échangeables de l'aluminium

De nombreux auteurs admettent l'existence, après hydratation des ions Al⁺⁺⁺ et hydrolyse partielle, des formes échangeables suivantes : [Al(H₂O)₆]⁺⁺⁺ [Al(H₂O)₅OH]⁺⁺ [Al(H₂O)₄(OH)₂]⁺. D'après JACKSON (1963) ces trois formes sont en équilibre



Les deux premières nous apparaissent donc échangeables et donneuses de protons. Le cation trivalent serait dissocié à 0,5 % à pH 3, 5 % à pH 4 et 50 % à pH 5.

La possibilité de remplacer ces trois ions par le potassium se ferait dans l'ordre suivant :



La plus grande facilité de remplacement des monomères, mono et divalents, jointe à leur faible concentra-

tion théorique, entraînerait dans les sols très acides, la prédominance de la forme trivalente. Vers pH 5, la forme divalente serait en quantité très appréciable, mais les formes polymérisées qui apparaissent dès lors ne sont plus échangeables (cf. p. 45) : la fixation à l'état non échangeable de polymères chargés entraîne une diminution de la capacité d'échange (JENNY, 1961 ; SHEN et RICH, 1962). Par contre, la précipitation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ non échangeable, mais neutre, n'entraînerait pas de diminution importante de la capacité d'échange (FRINCK et PEECH, 1963, RAGLAND et COLEMAN, 1960).

Certains auteurs, tels BROSSET, BIEDERMANN et GUNNAR SILLEN (1954), pensent néanmoins que les ions précédents et quelques polymères simples s'ils existent, ne sont vraisemblablement pas les plus importants, même à de très bas pH. Pour eux, la forme essentielle serait l'ion $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ qui, par hydrolyse plus poussée, donnerait ultérieurement une infinité de polymères de la forme $[\text{Al}(\text{OH})_5\text{Al}_2]_n^{3+n}$. Mentionnons également l'ion $[\text{Al}_3(\text{OH})_3]^+$ qui d'après TANABE (1954) et RAUPACH (1957) existerait entre pH 5,3 et 6,8.

3° Le pouvoir tampon de l'aluminium

La courbe tampon d'un sol acide est fonction de l'aluminium. SCHOFIELD, dans une étude déjà ancienne (1946), constatait qu'un sol n'ayant reçu aucun engrais minéral depuis plusieurs années traité

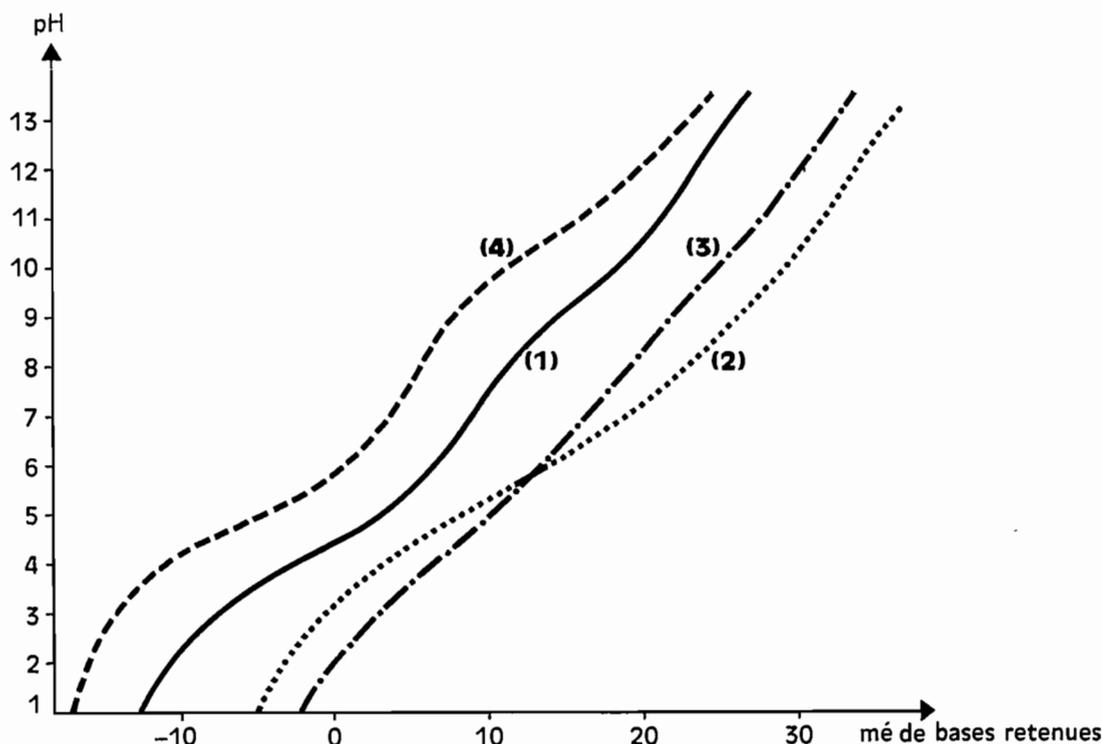


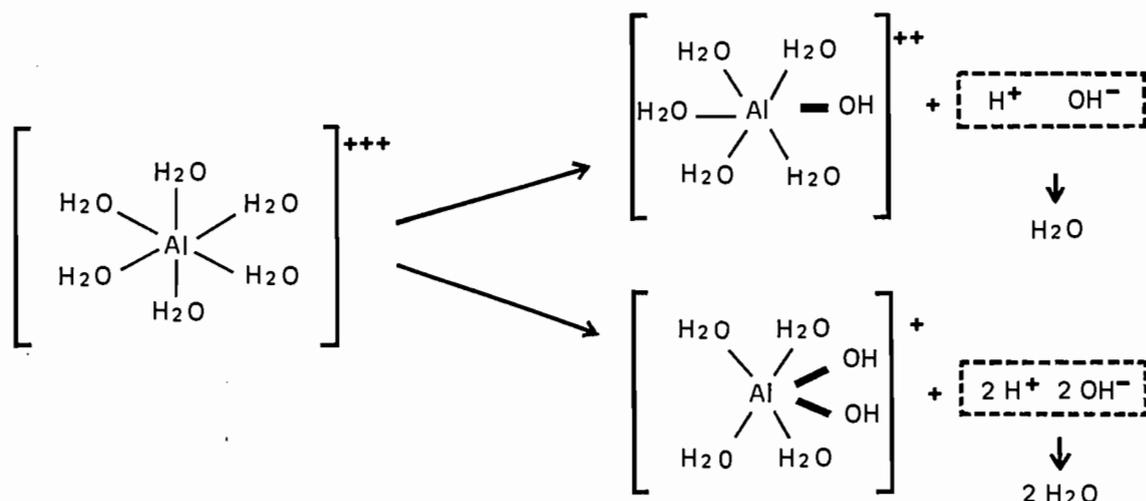
FIG. 19. — Influence de l'aluminium sur la courbe Tampon d'un sol de Rothamsted. SCHOFIELD (1946).

- (1) Sols sans engrais depuis 1856.
- (2) Sol ayant reçu 600 livres de sulfate d'ammoniaque par acre et par an depuis 1856.
- (3) Sol sans engrais traité par AlCl_3 .
- (4) Sol ayant reçu des engrais après élimination de Al^{+++} .

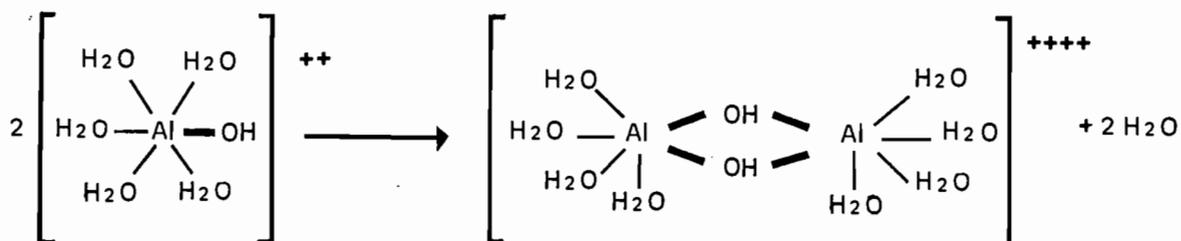
en laboratoire par du chlorure d'aluminium, donnait une courbe semblable (courbe 3 de la fig. 19) à celle obtenue sur le même sol ayant reçu 600 livres de sulfate d'ammoniaque par acre et par an (courbe 2). Si on éliminait l'aluminium du sol ayant reçu des engrais, la courbe obtenue (courbe 4) était identique à celle du sol n'ayant reçu aucun engrais (courbe 1).

Notons que des observations similaires avaient déjà été faites par PAVER et MARSHALL (1934). Ces auteurs avaient également attribué le phénomène à la présence d'aluminium échangeable dans les sols acides.

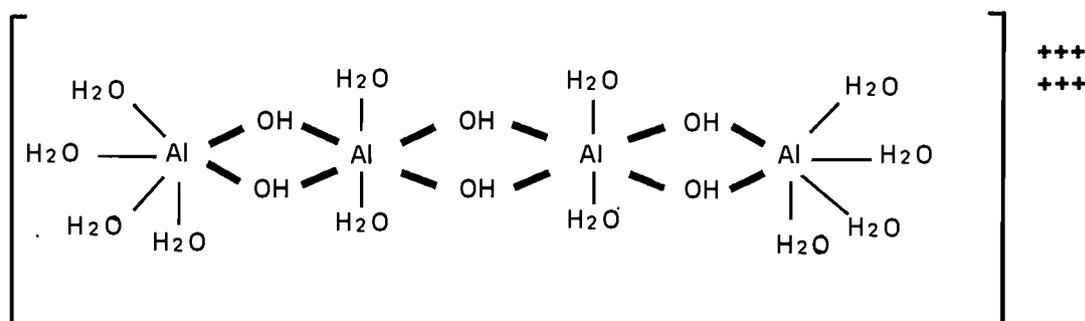
SCHOFIELD propose le mécanisme suivant, pour expliquer les effets tampons provoqués par l'aluminium : dès que l'acidité d'un sol devient très grande ($\text{pH} < 4$), sa stabilité diminue et il se décompose en libérant suffisamment d'ions Al^{+++} pour neutraliser une partie des charges permanentes de l'argile. Donc, dans les sols très acides l'ion Al^{+++} est présent sous forme d'ions isolés, chacun de ces ions étant entouré de 6 molécules d'eau. Quand le pH augmente par addition d'une base, des ions H^+ quittent une ou deux des molécules d'eau entourant les ions Al^{+++} , afin de neutraliser les ions OH^- apportés et, par conséquent, l'ion Al^{+++} aura pour entourage 4 ou 5 H_2O et 1 ou 2 OH^- .



Cependant ces unités seraient assez instables ; quand le pH augmente elles se réuniraient pour former des polymères plus ou moins élevés ; par exemple :



Si le pH continue à augmenter, de plus en plus de molécules d'eau se dissocient et finalement on obtient des polymères de ce genre :



Au cours de ces phénomènes, le départ d'ions H^+ des molécules d'eau entourant les ions Al^{+++} , entraîne une diminution des charges positives, et ce sont les cations de la base ajoutée qui neutralisent alors les charges négatives permanentes de l'argile, se substituant ainsi progressivement aux ions Al^{+++} . Si le pH dépasse 5,3 ces grosses unités se réunissent et précipitent sous forme d' $Al(OH)_3$ qui reste stable jusqu'à pH 9. Au-dessus de ce pH, l'aluminium devient tétracoordonné et donne naissance à l'anion $Al(OH)_4^-$. De hauts polymères pourraient également exister à côté de $Al(OH)_3$ précipité ; ils sont non échangeables et bloqueraient certaines positions d'échange.

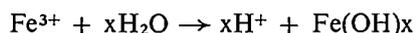
Signalons que d'après BROSSET, BEIDERMANN et GUNNAR SILLEN (1954), le passage de l'ion Al^{+++} à l'ion $[Al_6(OH)_{15}]^{+++}$ puis aux polymères $[Al(OH)_3Al_2]^{3+n}$ se ferait suivant un schéma analogue à celui de SCHOFIELD.

4° Le fer

Jusqu'à ces dernières années, on considérait que l'aluminium était le seul élément du sol qui pouvait avoir le comportement que nous venons de décrire.

En ce qui concerne le rôle du fer dans les sols acides, il a été peu étudié : ce qui est certain c'est qu'il n'apparaît que très rarement à l'état échangeable, étant donné sa précipitation sous forme d'hydroxyde à très bas pH.

Pour ce qui est des relations entre le fer, la matière organique et les argiles, nous renvoyons les lecteurs à la mise au point qui vient d'être réalisée par SEGALIN (1964). Nous signalerons seulement une étude récente de THOMAS et COLEMAN (1964) qui semble démontrer que le rôle du fer a été jusqu'ici sous-estimé. En effet, ces auteurs ont constaté que les argiles et les sols saturés par du fer ne demeurent pas dans cet état : le fer échangeable n'est pas stable et s'hydrolyse à très bas pH suivant le schéma suivant :



Les ions H^+ libérés s'insèrent dans les réseaux des argiles et font passer en position échangeable d'autres ions : Al^{+++} , Mg^{++} et Fe^{+++} . L'importance prise par l'un ou l'autre de ces ions dépend de l'argile et du sol considéré : la montmorillonite tend à se saturer en ions Al^{+++} , l'hectorite et la vermiculite en ions Mg^{+++} , la nontronite reste saturée en ions Fe^{+++} mais les feuillets se dissolvent légèrement. Le passage à l'état d'hydroxyde ferrique n'est pas complet ; une partie du fer demeure vraisemblablement à l'état de polymères chargés non échangeables, comparables à ceux de l'aluminium, ce qui a pour effet de bloquer certaines positions d'échange.

Dans certains sols acides, la forte teneur en aluminium échangeable, l'absence d'ions Fe^{+++} échangeables, la présence d'hydroxydes de fer en grande quantité et une capacité d'échange réduite, laissent supposer l'existence de tels phénomènes dans les conditions naturelles.

5° Le magnésium

Les conclusions précédentes et plusieurs études antérieures montrent que le magnésium constitutif de certaines argiles peut, tout comme l'aluminium, passer en position échangeable dans les sols acides.

MOREL (1957) indique qu'en milieu acide, la vermiculite et la sépiolite perdent du magnésium, ce qui provoque une remontée du pH. CHERNOV et MAKSIMOVA (1959) constatent en saturant une montmorillonite (contenant 5 % de son magnésium et 47,5 % de son calcium à l'état échangeable) par des ions H^+ , et en la maintenant humide à 50° pendant plusieurs mois, que la somme des ions ($\text{H}^+ + \text{Al}^{+++}$) dans les extraits au chlorure de potassium, décroît avec le temps. Par contre, la somme des ions ($\text{H}^+ + \text{Al}^{+++} + \text{Mg}^{++} + \text{Ca}^{++}$) reste constante.

Par ailleurs BARSHAD (1960) remarque qu'il existe une importante quantité d'ions Mg^{++} échangeables dans certaines argiles et certains sols acidifiés, cette quantité étant d'autant plus importante que les minéraux sont plus riches en magnésium de constitution. La possibilité du passage de l'ion Mg^{++} en position échangeable suivant un schéma comparable à celui de l'aluminium, lui permet d'émettre les hypothèses suivantes :

— ce phénomène permettrait d'expliquer la saturation élevée en ions Mg^{++} du complexe adsorbant des solonetz, sols qui se forment par lessivage des sols salés : les ions H^+ qui se fixent sur l'argile, lors de l'hydrolyse du complexe sodique, pénétreraient dans les réseaux et seraient remplacés plutôt par des ions Mg^{++} que par des ions Al^{+++} , car ceux-ci étant donné le pH du sol, précipitent sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

— ceci expliquerait également la forte saturation en ions Mg^{++} , et le pH voisin de la neutralité de sols développés sur serpentine dans certaines zones où les sols, dérivant d'autres types de roches, sont acides.

*
* *

Les conclusions encore fragmentaires rapportées précédemment permettent donc d'entrevoir certaines relations existant dans les sols entre les ions H^+ et les ions Al^{+++} , Mg^{++} et Fe^{+++} . Ces relations suggèrent à BARSHAD (1960) le mécanisme suivant d'altération chimique des matériaux silicatés : les ions H^+ se trouvant à la surface des argiles ou d'autres minéraux, s'introduisent à l'intérieur des réseaux cristallins et déplacent les ions Al^{+++} , Mg^{++} , Fe^{++} ou Fe^{+++} suivant le minéral considéré. En supposant que ces ions H^+ extraient des ions Mg^{++} qui passent en position échangeable, ces mêmes ions peuvent être échangés avec des H^+ à l'extérieur des feuillets et le phénomène se répète jusqu'à disparition complète du magnésium. Si les ions H^+ , de la même manière, extraient des ions Al^{+++} , et si le pH du système est suffisamment tamponné, soit par le gaz carbonique, soit par des substances organiques, les ions Al^{+++} s'hydrolyseront ou précipiteront mais libéreront des positions d'échange susceptibles d'être occupées par des ions H^+ qui pourront à nouveau participer au phénomène ; le processus serait encore plus rapide en présence de minéraux contenant des ions Fe^{+++} et Fe^{++} car dès leur libération, ces ions précipitent sous forme d'hydroxyde et libèrent immédiatement la majorité des positions d'échange. Ce raisonnement qui implique une altération plus rapide des minéraux contenant beaucoup de fer semble en accord avec le résultat mentionné précédemment, concernant la légère dissolution de la nontronite saturée en Fer (cf. p. 45)

C. — L'ACIDITÉ DU SOL

Il s'agit là d'une donnée qui est encore bien mal définie : les critères qui sont utilisés pour tenter de l'apprécier sont nombreux et difficiles à relier entre eux. D'une façon très générale, on mesure deux acidités du sol :

- l'acidité actuelle : c'est le pH d'un échantillon du sol mis en suspension dans de l'eau ;
- l'acidité d'échange : c'est l'acidité qui se développe lors de l'addition d'un sel neutre (on utilise généralement le chlorure de potassium). On peut mesurer cette acidité par titration ou l'apprécier de manière très imprécise en mesurant le pH dans la solution.

1° L'acidité actuelle

L'acidité actuelle d'un sol s'exprime par le pH de la solution du sol (cologarithme de la concentration en ions H^+ libres dans cette solution). Elle se mesure en plaçant un échantillon de sol dans une quantité d'eau variable : le plus souvent le rapport terre/eau est de 2,5 ; mais certains auteurs utilisent des rapports plus élevés (5 ou 10) et il est par ailleurs très courant de mesurer également le pH de ce qu'on appelle la pâte saturée (on ajoute à l'échantillon de terre la quantité d'eau nécessaire pour l'amener à la limite de liquidité). La valeur du pH obtenue de cette manière caractérise donc l'activité globale des ions H^+ libres en solution, dans un système plus ou moins comparable à celui du milieu naturel.

On estime que ces ions H^+ libres sont plus ou moins en équilibre avec les ions H^+ échangeables fixés sur les colloïdes. D'autre part, on pense que certains éléments (surtout les ions Al^{+++} , Fe^{+++} , Mn^{++}) situés en position échangeable, peuvent également, dans certaines conditions, contribuer par hydrolyse à enrichir la solution du sol en ions H^+ . Cependant, l'équilibre entre les ions H^+ libres et les formes susceptibles de se dissocier peut varier dans une certaine mesure en fonction des conditions de mesure du pH : on constate en effet que le pH s'élève légèrement lorsqu'on augmente le rapport eau/sol, la dilution des ions H^+ libres n'étant pas compensée intégralement par une dissociation de nouveaux ions H^+ du complexe adsorbant.

— l'hypothèse d'un équilibre entre les ions H^+ libres du sol et les ions H^+ échangeables permet de supposer l'existence de relations entre le pH et le taux de saturation en bases : en réalité, on est amené à constater que les relations sont très lâches. D'une façon générale, les indications fournies par le pH ne sont suffisamment précises que dans les cas extrêmes (DUCHAUFOR, 1960) :

- un sol totalement désaturé offre un pH de l'ordre de 3.
- les sols à pH inférieur à 4 ont généralement un taux de saturation inférieur à 10 %.
- le taux de saturation des sols à pH 7 est souvent compris entre 60 et 90 %.

Mais pour les acidités moyennes il n'existe aucune corrélation : DECKERS et VANSTALLEN (1955) ont montré qu'entre pH 4,5 et 5,5 le taux de saturation de certains sols des Ardennes pouvait varier de 5 à 70 %.

Divers facteurs peuvent intervenir et expliquer dans une certaine mesure cette absence de corrélations :

— Les colloïdes organiques ou minéraux cèdent leurs ions H^+ plus ou moins facilement. Ainsi un sol à montmorillonite offrira un pH de 6 pour un taux de saturation de 60 %, alors qu'un sol à kaolinite offre le même pH pour un taux de saturation de 40 % (DUCHAUFOR, 1960).

— Nous avons évoqué précédemment l'intervention de certains ions échangeables autres que les ions H^+ , dans l'acidité du sol. Il semble que l'action de l'aluminium soit de beaucoup la plus importante et sa présence dans les sols acides explique souvent certaines anomalies. LEFEBVRE-DROUET et MERIAUX (1963) observent à ce sujet, dans les sols lessivés à pseudogley de la plaine de la Saône, que le taux de saturation en bases, calculé à partir de la capacité d'échange déterminée à pH 7, augmente très fortement quand on passe de l'horizon A à l'horizon C, alors que le pH se maintient sensiblement voisin de 5,2. Ces auteurs constatent également que la capacité d'échange des deux horizons, déterminée au pH du sol, est entièrement saturée par la somme des ions ($Ca^{++} + Mg^{++} + K^+ + Na^+ + Al^{+++}$) qu'ils assimilent aux charges permanentes. Ils concluent donc que l'acidité naturelle du profil est due exclusivement à l'aluminium, les différences de taux de saturation à pH 7 entre les deux horizons étant imputables au développement plus important des charges variables dans l'horizon de surface organique, que dans l'horizon de profondeur. Cet exemple confirme profondément les critiques de COLEMAN (voir p. 24) concernant le calcul d'un taux de saturation à partir d'une capacité d'échange arbitraire : cette donnée n'offre vraisemblablement pas de garanties suffisantes pour la recherche de corrélations.

2° L'acidité d'échange : rôles des ions H^+ et Al^{+++}

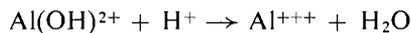
Quand on place un échantillon de sol acide en présence d'une solution saline, il se produit une réaction d'échange de ce type :



Il y a donc abaissement du pH de la solution. Une seule extraction ne suffit pas cependant pour échanger toute l'acidité de l'échantillon, et en principe on poursuit l'expérience jusqu'à ce que le pH du filtrat soit identique à celui de la liqueur d'extraction. On titre alors par une base l'acidité totale du filtrat.

Cependant, nous savons que cette acidité d'échange n'est pas uniquement due aux ions H^+ échangeables déplacés du complexe adsorbant, mais également aux formes déplaçables de l'aluminium, lesquelles par la suite libèrent des ions H^+ en se polymérisant et en précipitant au fur et à mesure de la titration. Il est difficile d'apprécier dans le filtrat les parts d'acidité revenant aux protons et aux ions alumineux et ceci pour deux raisons :

— Des réactions secondaires sont susceptibles de se produire entre les ions acides échangés avec les ions K^+ ; par exemple :



et il peut très bien n'apparaître dans le filtrat que des ions Al^{+++} alors que le sol renfermait également des ions H^+ .

— en supposant que ces réactions secondaires soient très limitées et que les formes échangeables demeurent, les méthodes de détermination proposées par GILLY (1958) et YUAN (cf. DUCHAUFOR, 1960) ne permettent pas de les atteindre. L'une et l'autre supposent l'aluminium sous la forme ionique trivalente, ce qui n'est pas toujours vrai. Les ions H^+ sont obtenus par différence entre l'acidité totale et ces ions Al^{+++} ; quand les ions alumineux possèdent moins de trois charges par élément Al, les ions H^+ sont sous-estimés.

Il n'est donc pas possible de connaître avec précision les parts respectives prises par l'aluminium et les protons dans l'acidité d'échange.

Si l'on emploie une solution de sel tamponnée, par exemple de l'acétate de baryum à pH 7, on s'aperçoit que l'on ne dose pratiquement que des ions H^+ ; ces ions H^+ ne préexistaient pas tous dans les sols : une part importante est apparue lors de la précipitation de $Al(OH)_3$. On en déduit donc que les extraits des sels neutres non tamponnés tels le chlorure de potassium, donnent une meilleure image de l'état du complexe adsorbant.

C'est pour cette raison que de nombreux auteurs préconisent de mesurer le pH en utilisant une suspension de sol dans le chlorure de potassium N. Le rapport sol/solution étant normalisé, généralement 1/2,5, on obtient ainsi une mesure faisant état de l'acidité actuelle augmentée d'une partie de l'acidité d'échange ; cette mesure de pH rend donc mieux compte de l'acidité présente à la surface des micelles. Par ailleurs, le procédé extériorise l'action d'autres ions donneurs de protons, en plus des ions H^+ échangeables. On constate enfin que les valeurs obtenues par cette méthode sont plus stables que celles obtenues dans l'eau. Cette mesure n'aura cependant rien d'absolu car les rapports sol/solution adoptés ne permettent pas un déplacement intégral de tous les cations échangeables acides ; le problème est d'autant plus complexe que nous savons les diverses formes d'aluminium échangeables acides et déplaçables à différents degrés.

Certains auteurs se sont néanmoins efforcés d'établir des relations entre les mesures de pH et les quantités présentes d'aluminium échangeable. GILLY (1958) note qu'une différence supérieure à une unité entre le pH mesuré dans l'eau, et dans le chlorure de potassium N, est due aux ions Al^{+++} échangeables. YUAN (1960) précise que lors du traitement d'un sol par un sel neutre l'augmentation de la concentration saline conduit à un abaissement du pH, à une plus grande extraction d'ions Al^{+++} et donc à une augmentation de l'acidité titrable. Des travaux plus récents de ce dernier auteur : YUAN (1963), nous apportent quelques précisions supplémentaires sur les relations qui peuvent exister entre le pH, l'acidité d'échange et la présence simultanée des ions H^+ et Al^{+++} :

a) L'examen des courbes de titration (fig. 20) de solutions d'acide chlorhydrique et de chlorure d'aluminium, mélangées en quantités variables, conduit aux remarques suivantes :

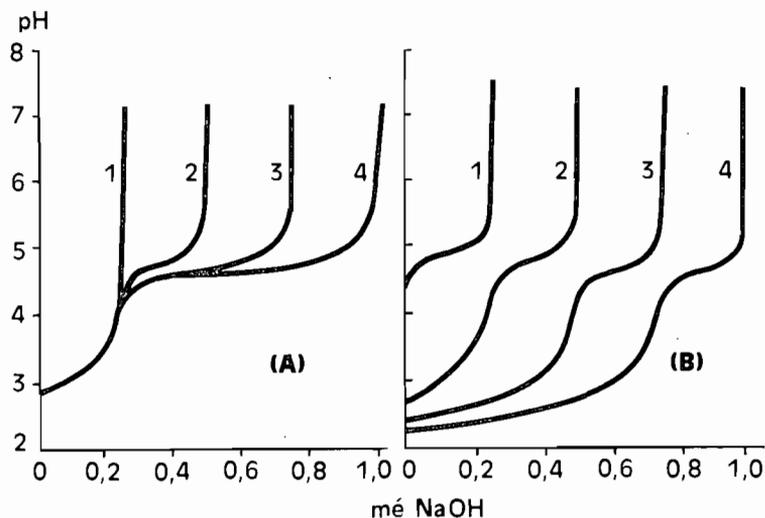


FIG. 20. — Courbes de titration de :

(A) 0,251 mé HCl (courbe 1), et 0,251 mé HCl plus : 0,259 mé $AlCl_3$ (courbe 2), 0,518 mé $AlCl_3$ (courbe 3) et 0,777 mé $AlCl_3$ (courbe 4).

(B) 0,259 mé $AlCl_3$ (courbe 1), 0,259 mé $AlCl_3$ plus : 0,251 mé HCl (courbe 2), 0,502 mé. HCl (courbe 3) et 0,753 mé HCl (courbe 4). YUAN (1963).

Quand en solution, on a à la fois les ions H^+ et Al^{+++} , un palier bien défini apparaît lors de la titration (courbes A et B) ; ce palier correspond à l'hydrolyse des ions Al^{+++} et apparaît après neutralisation intégrale des ions H^+ fournis par l'acide chlorhydrique.

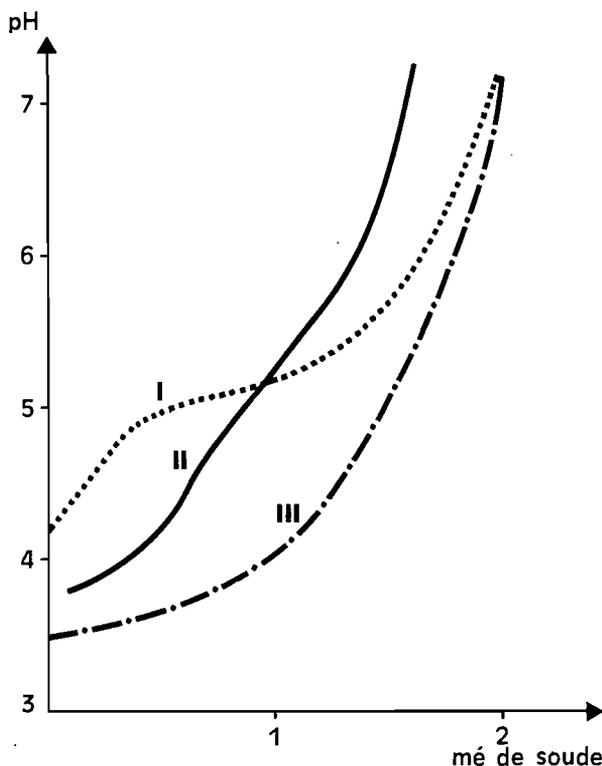
— Le pH initial du mélange dépend largement de la quantité d'ions H^+ apportée (courbe B).

— L'hydrolyse de l'aluminium se produit entre pH 4,25 et 4,75 et est complète à pH 5,3. Elle débute à un pH plus bas si les ions H^+ sont en quantités importantes.

b) Si l'on ajoute à une solution de sol une certaine quantité d'ions Al^{+++} , le pH (KCl et H_2O) du sol diminue, mais un apport important d'aluminium supplémentaire ne le change plus beaucoup. La diminution du pH est sans doute due au remplacement d'une partie des ions H^+ échangeables par les ions Al^{+++} et à l'hydrolyse de ces mêmes ions. Si l'on ajoute une quantité équivalente d'ions H^+ , la diminution de pH est beaucoup plus importante.

c) il n'y a aucune différence de pH quand les sols sont traités par des quantités équivalentes d'ions H^+ ou d'ions Al^{+++} , ou des deux dans le rapport 1, jusqu'à environ 10 % de la capacité d'échange. Quand on augmente la quantité d'ions, la réduction de pH varie avec l'ion ajouté : les ions H^+ abaissent le pH plus que les ions Al^{+++} , et si l'on apporte des quantités équivalentes de ces deux ions, on obtient un pH intermédiaire entre les deux valeurs de pH qu'on aurait obtenues si l'on avait ajouté les deux ions séparément. Ceci montre que la présence des ions Al^{+++} affecte le pH du sol principalement quand les ions H^+ sont en petite quantité.

d) les courbes de titration des extraits au chlorure de potassium de nombreux sols acides se rapprochent des trois types de courbes suivants (fig. 21) :



Courbe I : Le palier caractéristique apparaît très distinctement quand :

$$\frac{H^+}{Al^{3+}} < 1$$

Courbe II : Le palier s'estompe quand

$$\frac{H^+}{Al^{3+}} \text{ est très supérieur à } 1$$

Courbe III : L'ion Al^{3+} est en si petite quantité qu'il n'est pas identifiable sur la courbe (sols très peu argileux).

FIG. 21. — Courbes de titration des extraits au chlorure de potassium N de trois sols. YUAN (1963).

On constate d'autre part que les extraits au chlorure de potassium ont des valeurs de pH différentes au départ : $\text{pH de I} > \text{pH de II}$; mais l'acidité totale titrée est aussi supérieure. Cette relation inverse entre pH et acidité titrée s'explique par la différence d'ions Al^{+++} présents dans les deux solutions, et ceci montre qu'un sol ayant un bas pH peut avoir une concentration forte en ions H^+ , mais une acidité totale relativement faible à cause d'une teneur faible en ions Al^{+++} .

3° Rôle des autres cations du complexe adsorbant et du gaz carbonique sur le pH des sols

Plusieurs auteurs ont cherché à établir des relations entre le pH et l'activité de certains ions, autres que les ions H^+ et Al^{+++} , dans la solution du sol.

3.1. LES IONS Ca^{++} ET Mg^{++}

TERASVUORI (1930) constata le premier que le rapport $(\text{H})/\sqrt{(\text{Ca})}$ avait une valeur constante dans n'importe quelle solution très diluée de chlorure de calcium en équilibre avec un sol contenant l'ion Ca^{++} comme cation échangeable dominant. SCHOFIELD et TAYLOR (1955) montrèrent que cette relation était également vraie pour les solutions plus concentrées si l'on utilisait les activités et non plus les concentrations: l'activité est représentée par le produit de la concentration du corps dissous par un facteur de correction f , dénommé coefficient d'activité ; celui-ci devient égal à 1 pour les solutions très diluées ; il peut se calculer en utilisant la seconde approximation de l'équation de DEBYE-HUCKEL qui est, pour un ion divalent, de la forme

$$-\log f = \frac{2,0 \sqrt{I}}{1 + 1,5 \sqrt{I}}$$

— I étant la force ionique de la solution.

On aura donc pour l'ion Ca^{++}

$$\frac{a(\text{H})}{\sqrt{a(\text{Ca})}} = C^{\text{te}}$$

ou sous forme logarithmique :

$$\text{pH} - 1/2 \text{p}(\text{Ca}) = C^{\text{te}}$$

Comme d'autre part :

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,2$$

on peut écrire :

$$\text{pH} - 1/2 \text{pCa} = 14,2 - \text{pOH} - 1/2 \text{pCa}$$

$$\text{pH} - 1/2 \text{pCa} = 1/2 \log a \text{Ca}(\text{OH})_2 + 14,2$$

Ceci montre que la valeur $\text{pH} - 1/2 \text{pCa}$ est une fonction simple de l'activité de l'hydroxyde de calcium dans l'échantillon de sol.

Lorsque, à la fois, les ions Ca^{++} et Mg^{++} entrent en jeu, on a pour un échantillon donné :

$$\frac{a(\text{H})}{\sqrt{a(\text{Pa} + \text{Mg})}} = C^{\text{te}}$$

ou encore :

$$\text{pH} - 1/2 \text{p}(\text{Ca} + \text{Mg}) = C^{\text{te}}$$

Il est cependant nécessaire que la concentration en électrolyte de la solution ne soit pas trop forte. SCHOFIELD et TAYLOR préconisent l'emploi d'une solution 0,01 M de chlorure de calcium (on mesure le pH dans la solution considérée).

Lorsque l'on compare différents sols en utilisant toujours la même solution de chlorure de calcium, l'expression : $-1/2 \text{p}(\text{Ca} + \text{Mg})$ varie très peu ; si l'on fait varier la pression partielle en gaz carbonique dans la solution d'équilibre le pH varie, mais $\text{p}(\text{Ca} + \text{Mg})$ reste sensiblement constant (WEBSTER et HARWARD, 1959).

Plusieurs auteurs ont également montré que l'expression $\text{pH} - 1/2 \text{p}(\text{Ca} + \text{Mg})$ était en relation assez étroite avec le taux de saturation en ions ($\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$) des sols. Pour CLARK et HILL (1964) l'utilisation du taux de saturation en bases établi à partir des charges permanentes donne des résultats plus satisfaisants.

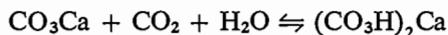
3.2. LE GAZ CARBONIQUE DE L'AIR

Nous avons déjà vu que le pH des sols, même partiellement saturés en bases, est sous la dépendance de la pression partielle en gaz carbonique. Pour les sols neutres et calcaires, le pH est particulièrement sensible aux petites variations de cette pression partielle (voir tableau VII).

TABLEAU VII
EFFET DE LA PRESSION PARTIELLE EN GAZ CARBONIQUE SUR LE pH DE 3 SOLS NON CALCAIRES
(NICHOL et TURNER, 1957)

p CO ₂ en atmosphère	pH mesuré dans l'eau			pH mesuré dans CaCl ₂ 10 ⁻³ M		
	0,0004	0,001	0,05	0,0004	0,001	0,05
Sol 1	7,01	6,92	6,53	6,46	6,37	6,22
Sol 2	7,42	7,20	6,70	6,77	6,75	6,38
Sol 3	8,09	7,44	6,98	7,52	7,05	6,69

En ce qui concerne les sols contenant du calcaire actif, le pH du sol est intimement conditionné par l'équilibre suivant (RUSSELL, 1961) :

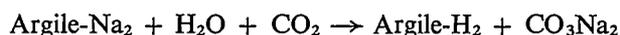


On obtient une équation de la forme :

$$2 \text{pH} = \text{K} + \text{pCa} + \text{pCO}_2$$

où $p\text{CO}_2$ est le logarithme de la pression partielle en CO_2 , en équilibre avec la solution, exprimée en atmosphères ; $p\text{Ca}$ représente le logarithme de l'activité des ions Ca^{++} ; K est une constante de solubilité du carbonate de calcium.

Enfin, signalons les sols halomorphes qui, très souvent, ont un pH élevé, voisin de 9 : les argiles sodiques s'hydrolysent sous l'action des eaux de pluie ou d'irrigation et libèrent du carbonate de sodium suivant le schéma suivant :



ce qui a pour effet d'augmenter le pH de la solution du sol.

4° Le pouvoir tampon des sols

Un sol est dit tamponné lorsqu'il s'oppose aux variations brutales de pH. Les sols acides sont généralement bien tamponnés contre les bases et les sols basiques contre les acides.

Le pouvoir tampon d'un sol dépend de sa richesse en colloïdes et de la nature de ceux-ci. Les sols sableux sont très peu tamponnés, les sols argileux et humiques le sont beaucoup plus (fig. 22).

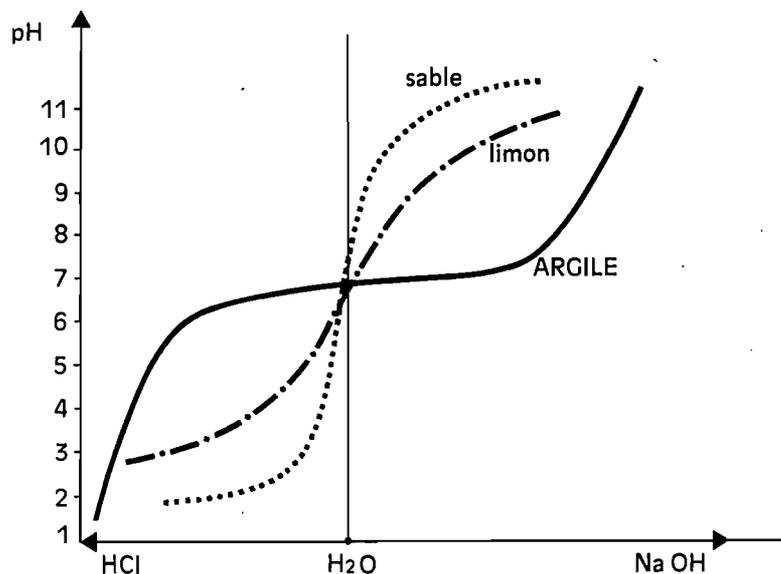


FIG. 22. — Variations du pH d'une argile, d'un limon et d'un sable, neutres, par addition d'un même volume d'acide ou de base de concentration croissante (d'après DEMOLON (1952)).

Pour pouvoir apprécier le pouvoir tampon d'un sol, les courbes de neutralisation donnent d'utiles indications. Cependant elles ne rendent pas bien compte des phénomènes qui interviennent. Par contre la méthode simple utilisée par GIROD et LACROIX (1958) semble plus satisfaisante.

Cette méthode, qui s'apparente de très près à la méthode de HISSINK, est la suivante : deux séries de tubes à centrifugation contiennent quelques grammes de la terre à étudier ; dans la première série on ajoute des quantités croissantes d'acide chlorhydrique N/10 et dans la seconde des quantités croissantes

de baryte également N/10 ; on amène ensuite à volume constant en ajoutant de l'eau distillée ; après 24 heures de contact et d'agitations intermittentes, les tubes sont centrifugés et l'on dose acide et base restant dans les deux séries de tubes ; on obtient alors la représentation graphique reproduite sur la figure 23

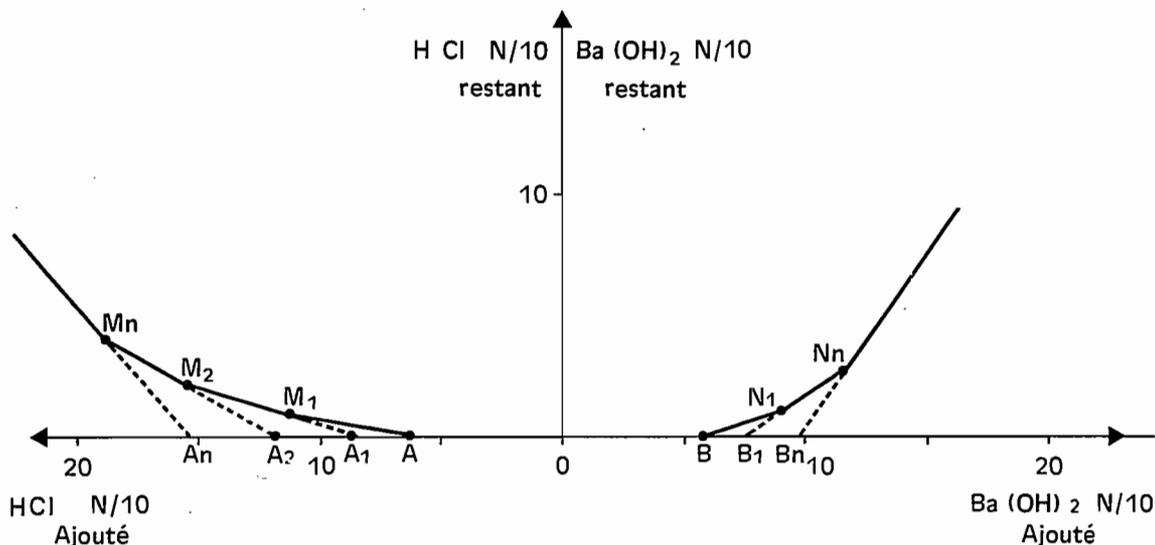


FIG. 23. — Pouvoir tampon d'un sol (D'après GIROD et LACROIX, 1958).

4.1. ACTION DES ACIDES : la courbe obtenue, à gauche du point O, se présente comme une ligne brisée avec un nombre, variable selon les sols, de segments OA, AM_1 , M_1M_2 , M_2M_3 ... Le fait essentiel est la variation brusque de coefficients angulaires. En effet pour ces auteurs, en aucun cas la courbe n'a l'aspect d'une courbe continue d'adsorption : elle correspondrait à des groupes de fonctions acides dont les sels sont de plus en plus hydrolysables. Ces segments prolongés viennent couper l'axe des abscisses en A_1 , A_2 , A_n et OA, AA_1 , A_1A_2 ... évaluent ces groupes de fonctions acides. OA mesure des fonctions acides dont les sels de calcium ou de magnésium sont moins insolubles que l'acide correspondant. Pour GIROD et LACROIX, les cations correspondant à ces fonctions acides constituent un premier groupe de bases déplaçables, qu'ils qualifient de « très facilement déplaçables ». Leur signification est évidente : ce sont les cations que l'on peut extraire du sol sans abaissement notable de pH ; ils représentent donc de façon étroite le pouvoir tampon du sol dans la zone acide. AA_1 , A_1A_2 ... correspondent à d'autres groupes de fonctions acides saturées, de plus en plus difficilement déplaçables, donnant lieu à des réactions d'équilibre : le pouvoir tampon n'est plus intégral ; de plus l'ion Al^{+++} passe à l'état échangeable. A partir d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique, on obtient un segment de coefficient angulaire voisin de 1 : le sol entièrement désaturé n'offre plus de pouvoir tampon pour les acides ; le point An obtenu alors représente la totalité des bases échangeables.

4.2. ACTION DES BASES : On obtient de même une série de segments OB, BN_1 , N_1N_2 , ... OB évalue un groupe de fonctions acides facilement neutralisables, sans élévation notable de pH ; leur saturation correspond à la formation de sels très peu hydrolysables par suite de leur insolubilité ; OB représente le pouvoir tampon du sol vis-à-vis des ions OH^- et la facilité du sol à fixer facilement de nouvelles bases.

Ce segment correspond vraisemblablement aux ions H^+ réellement échangeables du sol. Au-delà de B, il y aurait essentiellement dislocation des supports alumino-siliciques et passage d'aluminate en solution.

Cette méthode donne d'excellentes indications concernant les sols neutres et faiblement acides : plus le sol est acide, plus le segment OA diminue et plus le pouvoir tampon vis-à-vis des bases augmente. A des pH du sol inférieurs à 5, l'aluminium échangeable intervient suivant les processus indiqués précédemment ; les sols ayant alors une acidité d'échange élevée seront les mieux tamponnés vis-à-vis des bases. Les sols basiques, riches en chaux, sont par contre bien tamponnés contre les acides.

TROISIÈME PARTIE

LES LOIS RÉGISSANT LES ÉCHANGES DE CATIONS

A. — GÉNÉRALITÉS

1° Position des cations échangeables

La position exacte des cations échangeables dépend forcément des causes de la capacité d'échange. La kaolinite et l'halloysite, qui doivent leur capacité d'échange à des liaisons de bordure, retiennent les cations échangeables en bordure des feuillets (FRIPIAT, GASTUCHE et VANCAMPERNOLLE) (1954). Par contre dans les argiles montmorillonitiques et vermiculitiques, 80 à 95 % des cations échangeables sont situés entre les feuillets. Dans les illites, chlorites et minéraux fibreux, la plupart des cations sont en bordure des feuillets pour les deux premiers, et à la surface des fibres pour les autres.

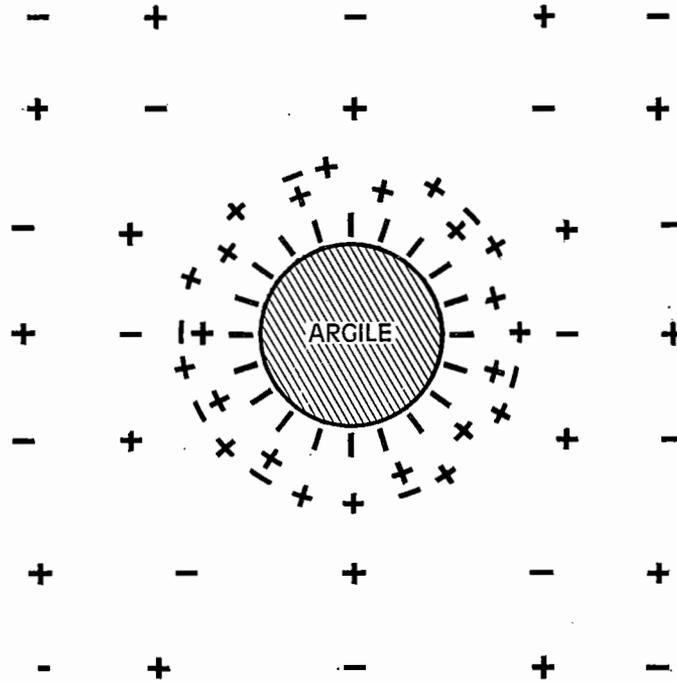


FIG. 24. — Représentation schématique de la double couche.

2° Notion de double couche

Autour d'une particule chargée négativement, plongée dans une solution d'électrolyte, les anions et les cations se distribuent dans un certain espace, formant un nuage d'ions, dont la structure dépend de la densité de charges de la particule, de la nature des ions, de la température et de la concentration en électrolyte. On appelle double couche cet ensemble. La couche interne est représentée par les charges négatives appartenant à la particule, la couche externe par le nuage d'ions qui entoure et neutralise les charges de la première couche. L'ensemble est neutre : les charges négatives, portées par la particule et les anions de la couche externe, sont exactement compensées par les charges positives des cations du nuage. Les ions inclus dans la double couche, entourés de molécules d'eau, constituent la solution micellaire. La solution intermicellaire est représentée par les électrolytes libres situés à l'extérieur (fig. 24).

3° Structure de la double couche

Trois théories principales ont été émises sur la répartition des ions autour des particules chargées.
a) La plus ancienne, celle de HELMHOLTZ qui date de 1879 (cf. BEAR, 1964) assimile l'ensemble

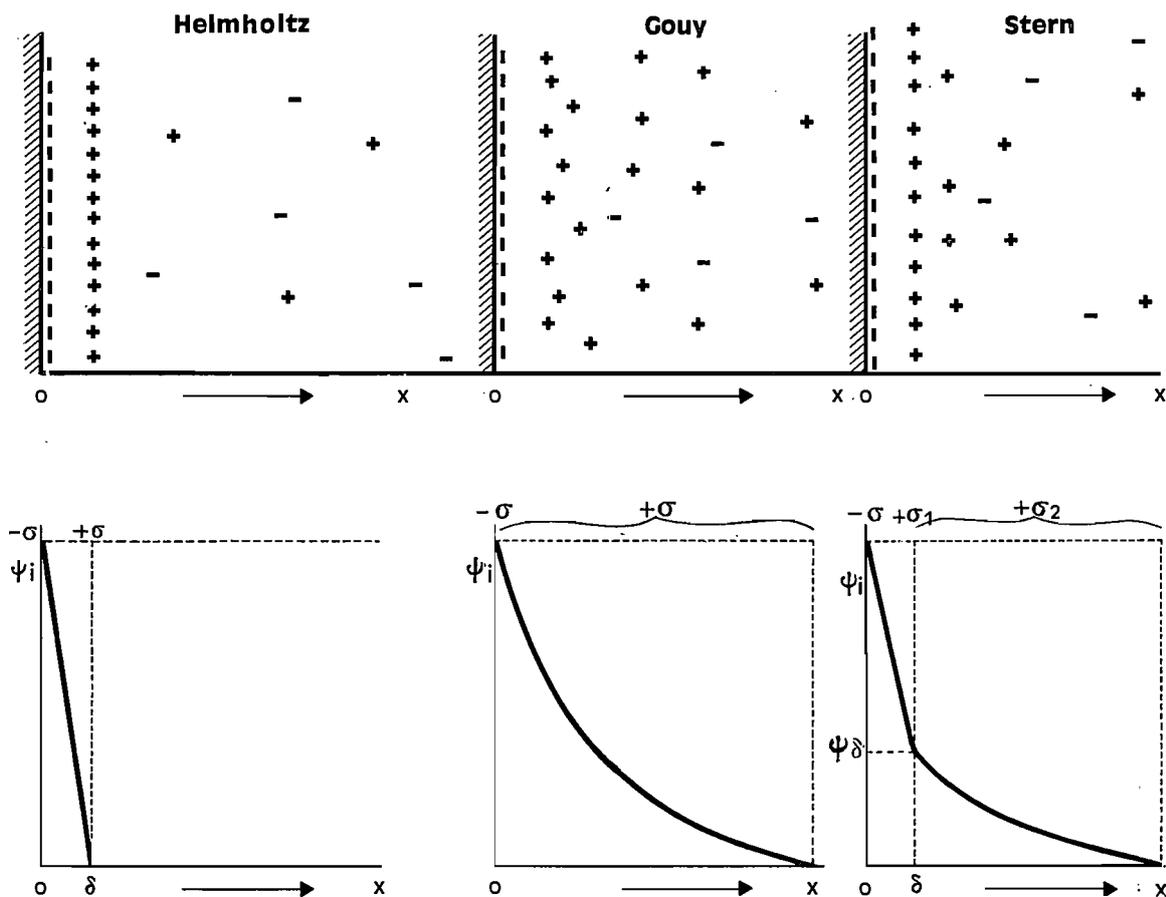


FIG. 25. — Représentation schématique de la distribution des ions et du potentiel dans la double couche suivant les théories de HELMHOLTZ, GOUY et STERN (ψ_i représente le potentiel total, ψ_δ le potentiel Zeta, x la distance jusqu'à la surface de la particule, σ la densité de charge de la surface, δ l'épaisseur de la couche). BEAR (1964).

à un condensateur. Les cations de la couche externe sont concentrés au voisinage des charges de la particule. On passe sans transition à la solution intermicellaire de composition constante (fig. 25).

b) La théorie de GOUY (1910), fait état d'une répartition exponentielle des cations échangeables autour des particules chargées : la concentration en cations très forte à proximité de la surface diminue très rapidement, et rejoint asymptotiquement la concentration de la solution intermicellaire (fig. 25).

c) La théorie de STERN (cf. BEAR, 1964) associe les deux représentations précédentes : le nuage d'ions comporte une partie interne condensée, une partie externe diffuse (fig. 25).

L'épaisseur du nuage d'ions entourant une particule, une argile par exemple, est fonction de la concentration en électrolyte de la solution : quand cette concentration augmente l'épaisseur diminue. Si cette argile est en suspension dans l'eau, les cations échangeables vont s'éloigner de la surface : on aura une double couche diffuse. Par contre dans une argile contenant assez peu d'eau, c'est-à-dire pas plus qu'il n'en faut pour rendre cette argile plastique, il est probable que les cations adsorbés sont situés très près de la surface parallèlement à celle-ci, certains cations devant même être directement en contact avec cette dernière. La double couche est alors condensée. S'il s'agit d'une argile gonflante, les cations adsorbés se trouveraient à mi-chemin des deux feuilles (BROWN, 1950).

A concentration égale, plus la valence de l'électrolyte est forte, plus la double couche est mince. Le nuage d'ions est donc plus épais si les cations échangeables sont monovalents que s'ils sont divalents.

L'hydratation des ions joue également : les ions très hydratés (Li^+ , Na^+) donnent des nuages d'ions plus épais que ceux qui sont peu hydratés (K^+). Ce qui explique en partie pourquoi l'ion Na^+ est moins retenu que l'ion K^+ .

Ces considérations générales expliquent en partie pourquoi certains cations, dans des conditions bien définies, sont plus énergiquement retenus que d'autres. Les études réalisées par MARSHALL et ses collaborateurs, sur des argiles en suspension, nous apportent des précisions supplémentaires : la dissociation d'un cation échangeable, c'est-à-dire le passage d'une certaine fraction hors de la double couche, est dépendante de l'énergie avec laquelle ce cation est fixé. Cette dissociation est fonction du cation considéré, du degré de saturation en ce cation et du matériel d'échange :

— Dans l'ensemble, les divalents sont moins dissociés que les monovalents : sur une montmorillonite il y a 10 fois moins d'ions Ca^{++} dissociés que d'ions Na^+ , et sur une kaolinite 4 à 2 fois moins. Sur une kaolinite, 1 à 3 ions Na^+ sur 1 000 sont dissociés. MARSHALL (1948).

— Pour les cations alcalins, l'ordre d'ionisation des argiles est :

Attapulgite > Kaolinite > Montmorillonite > Illite.

L'ordre d'ionisation des ions Na^+ , K^+ et NH_4^+ n'est pas toujours le même bien que l'ion NH_4^+ semble le moins actif, McLEAN et MARSHALL (1948), MARSHALL (1949).

— Pour une argile donnée la fraction dissociée varie considérablement avec la nature du cation et son pourcentage de saturation, MARSHALL (1950). On peut penser que les cations situés entre les feuillets sont plus fortement retenus par l'argile que ceux situés en bordure, mais cette interprétation ne suffit pas à expliquer tous les chiffres de MARSHALL (Tableaux VIII et IX).

4° Vitesse des réactions d'échange

Cette vitesse dépend essentiellement de la cause qui est à l'origine de la capacité d'échange.

TABLEAU VIII

IONISATION DE QUELQUES CATIONS ÉCHANGEABLES MONOVALENTS POUR DIFFÉRENTES ARGILES (d'après MARSHALL, 1950)

Argile	Concentration %	C.E. mé/100 g	Cation	Fraction active		
				Saturation		
				50 %	75 %	100 %
Montmorillonite (Bentonite de Wyoming)	2,8	100	Na ⁺	0,377	0,258	0,381
	3,3	100	K ⁺	0,295	0,271	0,297
	3,0	100	NH ₄ ⁺	0,264	0,249	0,245
Illite	10,0	28	Na ⁺	0,073	0,076	0,123
	10,0	28	K ⁺	0,144	0,127	0,155
	10,0	28	NH ₄ ⁺	0,144	0,130	0,134
Kaolinite	10,0	2,75	Na ⁺	0,263	0,246	0,312
	10,0	2,75	K ⁺	0,192	0,215	0,297
	10,0	2,75	NH ₄ ⁺	0,234	0,239	0,263

TABLEAU IX

IONISATION DE QUELQUES CATIONS ÉCHANGEABLES DIVALENTS POUR DIFFÉRENTES ARGILES (d'après MARSHALL, 1950)

Argile	Concentration %	C.E. mé/100 g	Cation	Fraction active		
				Saturation		
				50 %	75 %	100 %
Montmorillonite (Bentonite de Wyoming)	1,04	100	Mg ⁺⁺	0,0122	0,0086	0,0085
	1,07	100	Ca ⁺⁺	0,0175	0,0172	0,053
	1,07	100	Ba ⁺⁺	0,0036	0,0063	0,0235
Illite	4,9	28	Mg ⁺⁺	0,047	0,030	0,023
	4,9	28	Ca ⁺⁺	0,048	0,032	0,034
	4,9	28	Ba ⁺⁺	0,0036	0,0027	0,0087
Kaolinite	9,0	2,75	Mg ⁺⁺	0,0100	0,0059	0,042
	9,0	2,75	Ca ⁺⁺	0,0144	0,0170	0,086
	9,0	2,75	Ba ⁺⁺	0,0193	0,038	0,105

D'après GRIM (1953) les échanges de bordure se font très rapidement, presque instantanément (kaolinite). Par contre, quand il doit y avoir pénétration entre les feuillets (montmorillonite, vermiculite), les échanges seraient plus longs.

D'après BORLAND et REITEMEIER (1950), qui utilisent le Ca⁴⁵, l'équilibre pour le calcium est réalisé au bout d'une demi-heure. KRISHNAMOORTHY et OVERSTREET (1950) montrent au contraire que sur des bentonites, des résines et des argiles diverses, 99 % de l'équilibre sont réalisés au bout de quelques minutes : la pénétration entre les feuillets est peut-être plus longue que les échanges de bordure, mais elle est quand même rapide.

Avec les minéraux fibreux, l'équilibre est très long à atteindre car la pénétration dans les « tunnels » de ces minéraux est difficile. Pour les illites et les chlorites, les réactions seraient aussi assez longues, les

échanges entre les feuillets, retenus solidement entre eux, s'opérant avec difficulté (cependant parmi les argiles de KRISHNAMOORTHY et OVERSTREET, une est illitique).

5° Environnement des réactions d'échange

La plupart des expériences sur les échanges de cations ont été réalisées en milieu aqueux, le comportement des divers matériaux d'échange étant testé à l'aide de solutions renfermant des quantités généralement bien définies de composés dissous et ionisés. Bien que les phénomènes restent les mêmes, il a été montré que les argiles peuvent adsorber des ions à partir de substances très insolubles et de minéraux résistants mis en suspension dans l'eau : BRADFIELD (1932) montra que des argiles- Na^+ étaient capables d'adsorber suffisamment d'ions Ba^{++} à partir de sulfate de baryum pour saturer 1/5 de leurs positions d'échange. D'autre part GRAHAM (1941) prouva qu'une argile désaturée était capable d'extraire du calcium d'une anorthite par un simple phénomène d'échanges de cations qui fut expliqué par GIESEKING (1949) : les minéraux en suspension dans l'eau sont en équilibre avec des traces d'ions qui se dissolvent de leurs surfaces ; cet équilibre est rompu par les argiles qui adsorbent ces ions, d'où nouvelle libération d'ions par le minéral pour maintenir l'équilibre. Il est probable que la réaction peut se produire dans des suspensions très concentrées : GRIM (1953). Ce phénomène est très certainement l'un des modes importants de décomposition naturelle des minéraux.

Plusieurs auteurs, KELLEY (1927), JENNY et OVERSTREET (1939 *a*), JENNY, OVERSTREET et AYERS (1939), émirent l'hypothèse suivante, qu'ils démontrèrent ensuite à l'aide d'éléments traceurs : les échanges d'ions peuvent se faire directement entre racines et argiles, dans les deux sens, sans solution intermédiaire. D'après JENNY, les ions échangeables sont continuellement en état d'agitation et quand deux zones voisines se recouvrent, il y a possibilité pour un cation donné de sauter d'un point à un autre, à condition qu'un ion de charge équivalente saute en même temps dans le sens contraire. De tels échanges directs pourraient également se produire entre les argiles et la matière organique (GRIM, 1959).

BUSWELL et DUDENBOSTEL (1941), CORNET (1943) ont montré qu'une montmorillonite acide pouvait réagir avec l'ammoniac NH_3 gazeux pour donner une montmorillonite $-\text{NH}_4^+$.

Les réactions d'échange peuvent également se produire dans l'alcool : MAGISTAD et BURGESS (1928), BOWER et TRUOG (1940).

B. — LOIS QUALITATIVES

1° Action du pouvoir adsorbant sur la concentration saline globale de la solution

« Les phénomènes d'échange entre un corps solide et une solution saline consistent en des substitutions équivalentes qui modifient la composition ionique de la solution, c'est-à-dire les rapports mutuels des divers ions, mais non la quantité totale des molécules dissoutes. Avant d'en étudier les lois, il convient de se demander si le pouvoir adsorbant du sol consiste uniquement en des phénomènes d'échange ou si au contraire le complexe adsorbant est capable d'agir sur la quantité totale de sels dissous, par fixation ou abandon de molécules salines. A cet égard BARBIER et CHAMINADE (1934) ont étudié comment varie la concentration saline des extraits aqueux d'un sol lorsqu'on fait varier le taux d'humidité. En opérant sur la couche arable d'un limon, ils ont constaté que, dans des conditions d'humidité voisines de celles

de la nature, la conductibilité électrique des extraits aqueux ainsi que leur concentration en calcium sont presque rigoureusement proportionnelles au rapport terre/eau (fig. 26). La quantité totale des électrolytes dissous rapportés à l'unité de poids de terre est donc très approximativement constante. Le sol n'adsorbe pas de molécules salines lorsque la concentration des sels augmente et n'en cède pas lorsqu'elle diminue. La solution se concentre ou se dilue comme si elle était séparée du sol. Le pouvoir adsorbant du sol agit donc peu sur la concentration saline globale de la solution ». DEMOLON (1952).

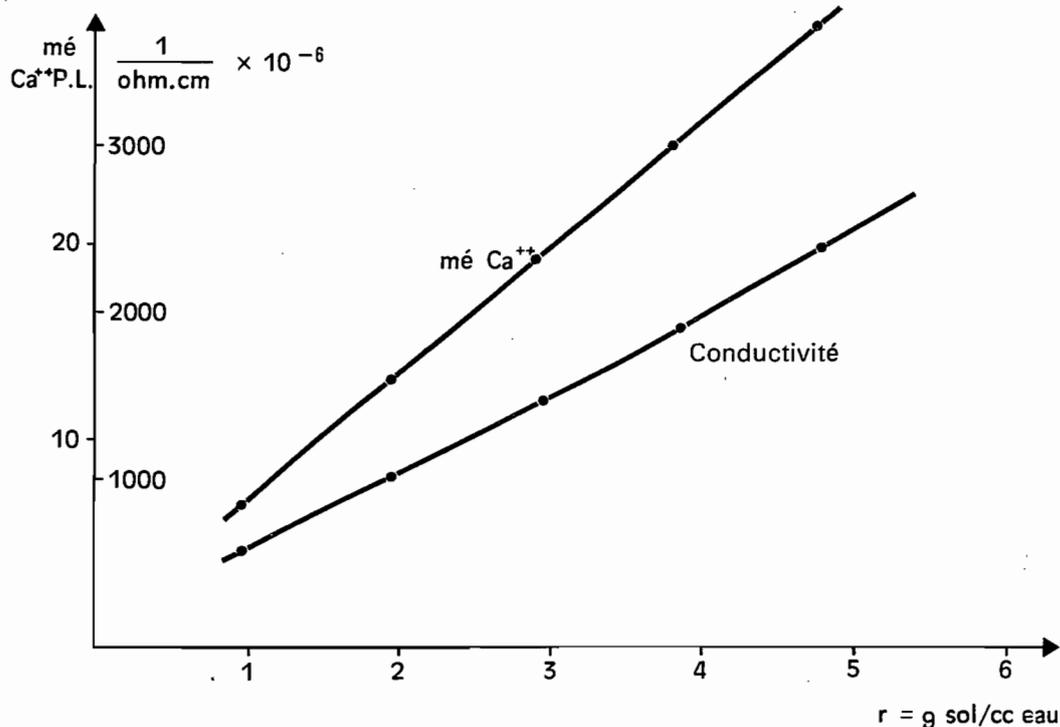


FIG. 26. — Influence de la variation du rapport sol/eau sur les extraits aqueux de sol (BARBIER et CHAMINADE, 1934).

2° Stoechiométrie des échanges

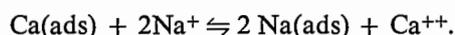
On admet que les réactions d'échanges sont stoechiométriques, c'est-à-dire qu'un cation divalent s'échangera contre un autre cation divalent ou deux cations monovalents. Cette caractéristique des échanges fut tout particulièrement vérifiée par MOREL (1957) qui étudia le comportement d'ions de tailles variées. Cet auteur montra d'autre part que même pour les cations de grande dimension, il n'y a pas d'empêchements stériques à leur fixation. HELMY (1963) formule cependant des réserves à ce sujet : si le phénomène d'échange est globalement stoechiométrique, ce qui indique que les conditions d'électronégativité du système sont préservées, les réactions d'échange que l'on observe entre cations ne le sont pas nécessairement. En accord avec la théorie de la double couche, les charges négatives de l'argile sont balancées à la fois par l'attraction des cations et la répulsion des anions ; le fait que le rapport entre les cations fixes et les cations remplacés soit différent de 1 dans certains cas, s'explique par l'intervention d'une adsorption

négative d'anions qui préserve l'équilibre électrostatique de l'ensemble. Tout facteur affectant l'adsorption négative d'anions affectera donc le caractère stoechiométrique des échanges entre cations. Pour cet auteur :

« La capacité d'échange de cations d'un sol, définie comme étant la somme des cations diminuée de la somme des anions présents dans le système, est indépendante de la valence du cation et de la concentration en électrolytes de la solution en équilibre, à condition que la densité de charge de la phase solide soit constante.

« Dans les réactions d'échange réalisées dans le but de tester les équations d'échange, il n'est pas possible d'égaliser le montant des ions adsorbés avec celui des ions désorbés, ni d'utiliser l'un d'eux comme critère quantitatif pour l'autre ».

HELMY en définitive suggère de faire apparaître les anions dans les équations d'échange sans pour cela affecter des coefficients. Pour cet auteur, la forme : $\text{Ca(ads)} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na(ads)} + \text{CaCl}_2$ rend mieux compte des phénomènes que l'équation usuelle :



C. — LOIS QUANTITATIVES

Les ions de la double couche, à cause de l'agitation thermique, s'échangent continuellement avec les ions de la solution intermicellaire. A l'équilibre, dans un temps donné, les ions migrant de l'intérieur de la double couche vers l'extérieur, sont exactement compensés par les ions migrant dans le sens contraire. Le phénomène d'échange ne traduit pas uniquement ce processus mais également les réactions impliquées dans le déplacement de cet état d'équilibre. Nous savons en effet que cet état d'équilibre peut être rompu, par exemple si l'on ajoute des ions étrangers dans la solution externe ou plus simplement encore si l'on modifie les rapports mutuels existant entre les ions de cette même solution.

Pour décrire ces processus d'échanges, de très nombreuses formules ont été proposées ; cependant l'étude des différents facteurs qui agissent sur la capacité d'échange et sur l'échangeabilité des cations fait clairement ressortir à quel point les phénomènes sont complexes et insuffisamment précisés. Il faut donc s'attendre à ce qu'aucune des équations proposées ne puisse satisfaire tout le monde. Ce n'est que le jour où tous les facteurs intervenant seront parfaitement connus, que l'on pourra essayer d'établir des équations valables dans tous les cas.

Les formules envisagées sont de deux types :

- les unes essentiellement empiriques fournissent les expressions mathématiques rendant le mieux compte des résultats expérimentaux. La formule de FREUNDLICH et celles qui en découlent sont de ce type.
- les autres s'inspirent de la loi d'action de masse, des lois de DONNAN ou des théories de GOUY.

1° Loi de Freundlich et formules dérivées

1.1. LOI DE FREUNDLICH (1922)

« Si à volume constant on fait varier la proportion des deux phases, il s'établit très rapidement entre la concentration Y dans l'adsorbant et la concentration X dans le liquide un équilibre régi par la relation exponentielle de la forme :

$$Y = K X^{1/P},$$

où P est une constante supérieure à l'unité, et K la constante d'équilibre. Plus $1/P$ est petit et plus l'adsorption est énergique. On déduit de la formule précédente un certain nombre de caractères importants du phénomène :

La concentration dans l'adsorbant varie beaucoup moins vite que la concentration dans la solution ; elle est plus intense pour les solutions diluées que pour les solutions concentrées.

Dans la région de la courbe la plus éloignée de l'origine, le rapport dy/dx , c'est-à-dire l'inclinaison de la tangente sur l'axe des Y , est petit et varie peu, c'est-à-dire qu'à une faible variation de concentration dans l'adsorbant correspond une variation importante dans la solution en équilibre avec lui. Au contraire, quand on s'éloigne suffisamment de la saturation pour se rapprocher de l'origine de la courbe, dy/dx augmente rapidement et devient très grand : il y a rétention énergique des ions adsorbés ». DEMOLON (1952).

1.2. EQUATION DE WIEGNER ET JENNY (1927)

WIEGNER et JENNY proposèrent l'équation suivante :

$$(a-x) = K \left(\frac{x}{a-x} \right)^{1/P'}$$

a : concentration initiale en ions apportés dans la solution (en mé),

x : concentration dans la solution après équilibre (en mé),

K : constante d'équilibre,

p' : constante supérieure à 1,

$(a-x)$ représente naturellement la quantité de cations échangés, perdus par la solution et fixés par les colloïdes du sol.

« Supposons que l'on traite une permutite calcique par une solution d'un sel de potasse, soit P et C , les concentrations en mé des ions K^+ et Ca^{++} dans la permutite après équilibre et p et c les concentrations correspondantes dans la phase liquide ; on a donc $a-x = P$ de potassium fixé sur la permutite = c de calcium libéré ; d'autre part $x = p$ de potassium restant en solution après équilibre ». La formule devient donc :

$$P = K \left(\frac{p}{c} \right)^{1/P'}$$

« Cette relation qui fait intervenir les deux cations en présence montre que :

- la dilution n'entraîne aucune modification de l'équilibre établi ;
- le potassium fixé se trouve déterminé par le rapport du potassium au calcium dans la phase liquide en équilibre. Il en est de même du rapport des deux cations dans la phase solide puisque $P+C$ est constant et égal à la capacité d'échange ». DEMOLON (1952).

1.3. EQUATION DE VAGELER ET WOLTERS DORF (1930)

Ces auteurs établirent la formule suivante :

$$y = \frac{aS}{a+c}$$

y : quantité adsorbée en mé par gramme de substance adsorbante.

a : quantité d'ions, en mé apportée par gramme de substance adsorbante.

S : capacité d'échange maximale de l'adsorbant en mé.

c : constante représentant la concentration en sel qu'il faut atteindre pour saturer 50 % de la capacité d'échange.

Cette équation peut également s'écrire : DEMOLON (1952) :

$$y = \frac{aS}{a + qS}$$

q étant une constante qui dépend du cation utilisé et qui influe sur la forme de la courbe (fig. 27). Cette relation hyperbolique indique que pour $a = 0$, on a $y = 0$ et que pour une valeur très grande de a , y tend vers S .

Si on pose $a = \frac{1}{A}$, $y = \frac{1}{Y}$ et $S = \frac{1}{K}$, la formule précédente prend une forme linéaire : $Y = K + qX$.

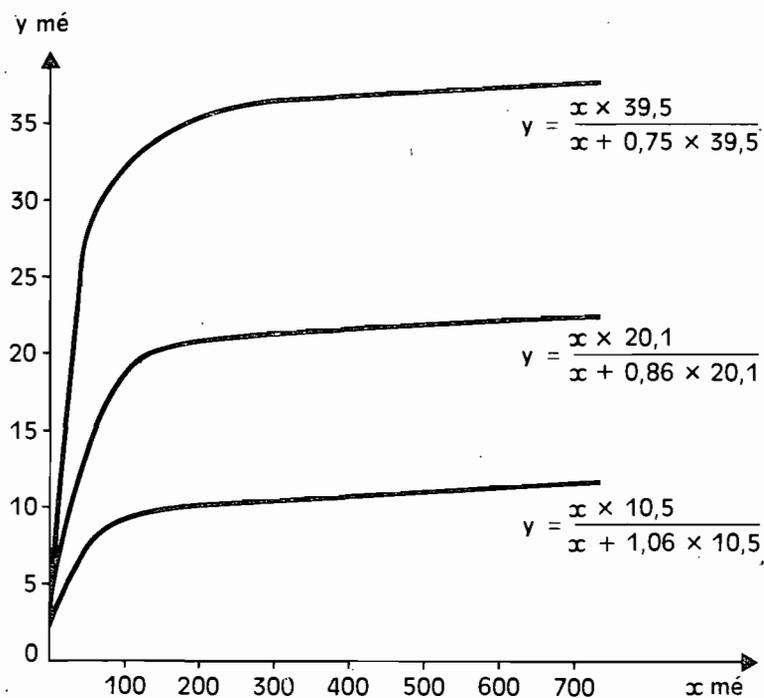
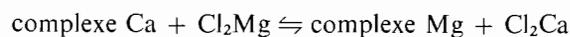


FIG. 27. — Fixation de l'ion NH_4^+ par échange de bases dans trois sols présentant des capacités d'adsorption différentes (formule de VAGELER, d'après DEMOLON, 1952).

1.4. EQUATION DE BARBIER ET CHAMINADE (1934)

Ces auteurs choisissent comme variables les rapports entre les éléments qui interviennent. Si nous partons par exemple de la réaction d'échange suivante :



les variables seront : $\frac{(Mg)_s}{(Ca)_s}$, en concentration dans la phase solide, et $\frac{(Mg)l}{(Ca)l}$ en concentration dans la phase liquide.

Les résultats expérimentaux conduisent à la formule empirique suivante :

$$\frac{(Mg)_s}{(Ca)_s} = K \left(\frac{(Mg)l}{(Ca)l} \right)^{1/P}$$

et dans ce cas particulier d'échange entre les ions Ca^{++} et Mg^{++} , les constantes K et $1/P$ ont respectivement pour valeur 0,91 et 0,58.

On voit que le rapport du magnésium au calcium dissous augmente plus rapidement que le rapport du magnésium au calcium fixé. De même si on traite une argile par une solution N/10 de chlorure de calcium, chlorure de sodium avec un rapport ionique Na^+/Ca^{++} variable, on constate que pour obtenir sur le complexe un rapport Na^+/Ca^{++} supérieur à 1, il faut dans la solution un rapport Na^+/Ca^{++} d'environ 15.

La formule précédente demeure approximativement valable quel que soit le couple de cations envisagés, à la valeur des coefficients près. Elle permet d'analyser le phénomène de l'adsorption élective d'un cation vis-à-vis d'un autre. Celui-ci est dû à deux causes bien différentes :

— lorsque les deux cations se trouvent en quantités équivalentes dans le système, l'un se fixe en général davantage que l'autre, ce qui se traduit dans la formule par un coefficient K différent de l'unité. Ce mode d'adsorption élective est lié, pour un complexe adsorbant donné, à la nature des cations en présence. Dans l'exemple ci-dessus, l'ion Mg^{++} se fixe un peu moins énergiquement que l'ion Ca^{++} ($K = 0,91$) ;

— si on considère deux cations se fixant avec la même énergie ($K = 1$), il résulte de la présence dans la formule d'un exposant $1/P < 1$ que celui des deux cations qui se trouve en moindre quantité est proportionnellement davantage fixé.

1.5. EQUATION DE BOYD, SCHUBERT ET ADAMSON (1947)

Ces auteurs proposèrent l'équation d'échange suivante, entre deux cations monovalents A^+ et B^+ :

$$\left(\frac{x}{m} \right)_{A^+} = \frac{kb_1 C_{A^+}}{1 + b_1 C_{A^+} + b_2 C_{B^+}}$$

$\left(\frac{x}{m} \right)_{A^+}$: quantité de A^+ adsorbé par unité de poids de l'échangeur.

C_{A^+} et C_{B^+} : concentration à l'équilibre des deux ions A^+ et B^+ ,

k , b_1 et b_2 : constantes,

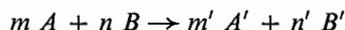
b_1 et b_2 seraient en relation directe avec l'énergie d'adsorption des cations A^+ et B^+ .

2° Equations dérivées de la loi d'action de masse

2.1. LOI D'ACTION DE MASSE DE GULDBERG ET WAAGE

Cette loi remonte à 1867 :

« A température constante et en milieu homogène la vitesse d'une réaction à l'instant t est proportionnelle au produit des concentrations moléculaires des corps réagissant, chacune de ces concentrations étant affectée d'un exposant égal au nombre de molécules qui participent à la réaction ». Cette loi est improprement appelée loi d'action de masse : il vaudrait mieux dire loi d'action des concentrations. Si une réaction est représentée par l'équation chimique :



la vitesse de la réaction est donnée par la relation :

$$V = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$$

C_A et C_B désignant les concentrations moléculaires des corps A et B dans le mélange. S'il s'agit d'un équilibre les vitesses des deux réactions seront données par les relations suivantes :

$$V' = k' \cdot C_A'^{m'} \cdot C_B'^{n'} \text{ et } V = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n.$$

Quand l'équilibre est atteint, on a $V = V'$ et :

$$\frac{C_A'^{m'} \cdot C_B'^{n'}}{C_A^m \cdot C_B^n} = \frac{k}{k'} = K \quad : \text{ constante d'équilibre.}$$

Cette équation peut s'écrire symboliquement :

$$\frac{(A')^{m'} \cdot (B')^{n'}}{(A)^m (B)^n} = K$$

En fait cette loi n'est qu'approchée si l'on utilise les concentrations. Elle ne devient rigoureuse que si l'on fait appel aux activités.

2.2. EQUATION DE GANS (1913)

Sur la base de la loi d'action de masse, GANS établit l'équation suivante :

$$K = \frac{x^2}{(m \cdot n - x)(g - x)}$$

K : constante d'équilibre

n : quantité totale de bases échangeables adsorbées

m : poids en gramme du complexe d'échange

g : quantité totale de sel en solution

x : quantité adsorbée

KERR (1928) proposa une équation identique à celle de GANS.

2.3. EQUATION DE ROTHMUND ET KORNFELD (1918)

Ces auteurs proposèrent la formule suivante :

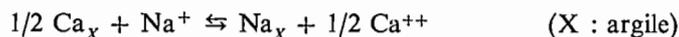
$$\left(\frac{C_1}{C_2}\right)_{\text{solide}} = K \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_{\text{solution}}$$

C_1 : concentration en ions (1)

C_2 : concentration en ions (2)

2.4. EQUATION DE GAPON (1933),

Soit une argile saturée en ions Ca^{++} et mise en présence d'ions Na^+ ; on peut écrire :



et

$$\frac{(\text{Na}_x)(\text{Ca}^{++})^{1/2}}{(\text{Ca}_x)^{1/2}(\text{Na}^+)} = K$$

(Les quantités mises entre parenthèses sont exprimées mé pour les ions adsorbés et en millimoles pour les ions en solution).

2.5. LIMITES D'UTILISATION DES ÉQUATIONS DÉRIVÉES DE LA LOI D'ACTION DE MASSE

L'utilisation de la loi d'action de masse conduit aux remarques suivantes :

— Les échanges ioniques ne sont vraisemblablement pas, du moins intégralement, des réactions chimiques aboutissant à la formation de nouveaux composés ; il s'agit plutôt d'une redistribution entre solution micellaire et intermicellaire. La loi est donc utilisée en dehors de son domaine d'application.

— Il est difficile d'admettre que l'argile se comporte comme un simple ion de valence définie (RUSSEL, 1950).

— Si la loi d'action de masse était applicable, le rapport des concentrations de deux cations en solution varierait proportionnellement au rapport des quantités fixées par le sol : DEMOLON (1952). De nombreux travaux ont établi qu'en fait il n'en est pas ainsi : K n'est pas constant. Les variations du coefficient K, en fonction des proportions et de la nature des ions intervenant dans les échanges, ont été particulièrement étudiées par VANSELOW (1932), MOLLER (1935), DAMSGAARD-SORENSEN (1941) et WIKLANDER (1947).

VANSELOW (1932) travaillant sur des solutions diluées, essaie d'utiliser la loi d'action de masse, mais trouve qu'elle n'est applicable qu'à certains systèmes argiles-ions. Les écarts à la loi seraient dus à des phénomènes d'hystérésis. D'autre part, cet auteur indique que la forme des équations d'échanges dépend de l'adsorbant, et qu'il est nécessaire de considérer les argiles comme étant monoacides si l'on veut obtenir des constantes d'échange satisfaisantes ; cependant d'après WALTEN (1941), l'équation de ROTHMUND et KORNFELD serait la plus satisfaisante de toutes les équations proposées jusqu'en 1941. En appliquant cette équation, il retrouve l'influence des différents facteurs :

a) Plus le poids atomique d'un ion est grand, plus il est fortement retenu. b) Pour une concentration constante, les ions monovalents, à l'exception de H^+ , sont retenus moins fortement que les ions

4.1. ERIKSSON (1952) soumet une équation d'échange fondée sur la théorie de la double couche.

4.2. BOLT et PEECH (1953) montrent qu'en connaissant la densité de charge à la surface de l'argile, c'est-à-dire la capacité d'échange de cette argile, et la concentration en électrolytes de la solution, on peut calculer la densité de charge et la répartition potentielle du nuage d'ions entourant les particules d'argile. L'interaction des deux nuages d'ions conduit à une équation différentielle qui n'est valable que pour des suspensions contenant des électrolytes symétriques (valence + /valence- = 1). Cependant, en faisant quelques approximations, l'équation est également applicable avec une précision suffisante dans le cas de suspensions contenant des électrolytes dissymétriques. Cette équation permet de calculer l'adsorption des anions, la pression osmotique et le potentiel de la surface de l'argile considérée comme une membrane. Les auteurs précisèrent eux-mêmes les limites d'application de leurs équations :

4.2.1. On suppose que l'attraction entre les ions et les argiles est purement électrostatique, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de différence entre les ions de même valence. Or des forces d'adsorption spécifiques existent pour les ions situés au contact même de la surface de l'argile.

4.2.2. On ne peut définir, au contact d'une argile, la taille exacte des ions car la densité de charge des argiles est trop faible.

On peut surmonter ces deux premières objections en divisant le nuage d'ions en deux :

- une couche d'ions adsorbés directement sur l'argile (couche de STERN) ;
- une couche d'ions diffuse.

L'équation de GOUY s'applique alors à la couche diffuse, en prenant pour densité de charge de l'argile celle qui n'a pas été neutralisée par les ions situés dans la couche de STERN (il est en général possible de calculer le nombre d'ions situés dans cette couche). Cependant on ne peut plus appliquer la théorie avec précision quand on a plusieurs cations, car il est difficile de calculer la quantité adsorbée dans la couche de STERN, à moins que dans l'équation de BOLTZMANN on ne fasse entrer le potentiel d'adsorption spécifique.

4.2.3. On suppose que les surfaces d'argiles sont planes et infiniment grandes, c'est-à-dire que les vides existant entre les bords de particules voisines sont très petits par rapport aux distances séparant les feuillets ; d'autre part, on suppose que la densité de charge en bordure des feuillets est négligeable par rapport à celle de la surface des feuillets. Mais quand les particules sont petites, les vides existant entre les bords des particules constituent une partie importante du vide total, d'où des erreurs importantes quand on calcule la distance qui sépare les feuillets ou les paquets de feuillets, ce qui entraîne des erreurs dans le calcul de la pression osmotique et du potentiel théorique de la membrane.

4.3. BOLT (1955) améliora les équations de BOLT et PEECH en introduisant un nouveau facteur qui tient compte des interactions ioniques, de la polarisation des ions, de la saturation diélectrique et de la distance minimum qui peut exister entre les ions et la surface de l'argile. Les résultats (pression osmotique, adsorption négative) obtenus avec cette nouvelle équation sont fort peu différents de ceux que l'on obtient avec l'équation non corrigée de BOLT et PEECH, ceci tant que la charge du colloïde ne dépasse pas $2 \text{ à } 3 \cdot 10^{-7}$ mé par cm^2 , ce qui est en général le cas des argiles. Dans un cas cependant, l'introduction de ce nouveau facteur est importante : il montre que le rôle du rayon de l'ion hydraté est primordial dans la détermination des rapports d'adsorption des différents ions ; en effet, la polarisation et les interactions ioniques dépendent de ce rayon ; d'autre part, c'est ce rayon qui détermine la distance minimum qui existera entre l'ion et l'argile. Donc plus le rayon hydraté sera petit et plus l'ion sera adsorbé.

Il aurait fallu également introduire un facteur tenant compte des attractions spécifiques qui existent entre certains ions et certaines argiles. Mais d'après l'auteur c'est impossible : si on suppose que les ions ainsi fortement adsorbés sont déshydratés, ce qui semble logique, la valeur de ces attractions spécifiques doit être due à la différence existant entre l'énergie d'hydratation des ions et l'énergie d'interaction à courte distance entre l'argile et les ions ; or ces deux termes ne peuvent être calculés. La seule chose que l'on peut faire, c'est calculer les rapports théoriques d'après la loi de GOUY corrigée et les comparer aux données expérimentales pour voir quels systèmes argile-ion présentent une adsorption spécifique.

4.4. CHAUSSIDON (1963) utilise les théories de GOUY et montre que pour des pH voisins de 10, les alcalino-terreux se comportent comme des monovalents. Cet auteur attribue ce fait à la formation de complexe du type $(M.OH)^+$.

4.5. HELMY (1963-1964) propose une formule améliorée, tenant mieux compte de l'adsorption négative que les formules précédentes. D'autre part cet auteur résume de la manière suivante les caractéristiques essentielles des équations fondées sur la théorie de la double couche :

— « elles ne reconnaissent pas l'existence d'une constante d'échange indépendante de la concentration totale.

— elles ne s'appliquent qu'aux matériaux ayant une certaine densité de charge de surface. Elles peuvent s'appliquer à des mélanges de matériaux, à condition que les densités de charges de surface et les proportions de chaque composant dans le mélange soient connus. Ces équations peuvent s'appliquer à chaque minéral pris séparément, mais l'effet global peut être obtenu mathématiquement.

— elles utilisent les charges par unité de surface et non par unité de poids.

— elles font appel non seulement à des rapports de concentration, mais également à la concentration totale et à d'autres termes, se rattachant aux caractéristiques de l'échangeur ».

D'une façon générale il est admis que les équations dérivées des lois de GOUY sont plus réalistes que celles dérivées des lois de DONNAN.

En effet, la plupart des auteurs sont d'accord pour affirmer que dans le nuage d'ions la concentration en cations n'est pas constante mais diminue quand on s'éloigne de la paroi chargée, les anions augmentant, l'ensemble tendant vers la composition de l'électrolyte en solution. D'autre part la position du plan imaginaire à partir duquel anions et cations sont en concentrations équivalentes est très variable. Il faudrait donc non pas une seule mais toute une série d'équations de DONNAN pour définir le nuage d'ions. Signalons cependant que DAVIS (1945) considère que les lois de DONNAN sont les plus représentatives de toutes les équations proposées jusqu'en 1945.

5° Autres équations et théories proposées

5.1. JENNY (1936) : il considère que chaque ion a un « volume moyen d'oscillation ». Les échanges deviennent possibles quand les volumes d'oscillations se recouvrent, ceci si l'ion remplaçant a pu se placer entre l'ion à déplacer et la surface de l'argile. Il établit alors, pour les ions de même valence ($Na^+ - K^+$) l'équation suivante :

$$W^2 \left(1 - \frac{V_K}{V_{Na}} \right) - W(S + N) + SN = 0$$

N = quantité de KCl ajoutée, exprimée en nombre d'ions.

W = nombre d'ions adsorbés (K^+) ou désorbés (Na^+).

S = capacité d'échange de l'argile

V_K et V_{Na} = volumes d'oscillations des ions K^+ et Na^+

Donc quand N est très grand, W tend vers S , ce qui est normal. D'autre part, si le volume d'oscillation de l'ion ajouté est plus grand que celui de l'ion préexistant, l'échange sera moins poussé que dans le cas contraire. Si l'on veut, un grand volume d'oscillation correspond à une grande hydratation donc à un pouvoir de déplacement faible.

Signalons que d'après MELSTED et BRAY (1947), l'équation de JENNY peut très bien se déduire de la loi d'action de masse.

D'après MARSHALL (1949) qui fit une étude détaillée de cette équation, c'est la meilleure proposée jusqu'en 1949.

5.2. JENNY et AYERS (1939) introduisirent dans la formule de JENNY l'influence des ions complémentaires. En général, un ion sera d'autant plus facilement libéré que l'ion complémentaire possède un plus petit volume d'oscillation. Ils établirent également que la probabilité de recouvrement de deux volumes d'oscillations était forte.

5.3. CLARENS et LACROIX (1940) étudièrent le déplacement du calcium par le potassium. Ils représentèrent l'argile Ca^{++} comme une argile Ca_{-1} , Ca_{-2} , Ca_{-3} , ... Ca_{-n} , l'index indiquant l'ordre de déplacement. Sur cette base, ils proposèrent la formule :

$$\frac{dy}{dx} = K(A - y)$$

qui après intégration donne $\log(A - y) = -Kx + C$

A = capacité d'échange

y = Ca^{++} remplacé

x = K^+ ajouté

C et K = constantes.

5.4. IVANOV et GAPON (1941) considèrent que les échanges d'ions dépendent de la dilution de la solution utilisée. Leur théorie, fondée sur les échanges entre silicates et électrolytes, suggère que la quantité de cations adsorbée est indépendante de la dilution de la solution en équilibre, si les ions qui s'échangent ont la même valence. Mais si les ions sont de valence différente, la dilution de la solution accroît l'adsorption de l'ion de plus forte valence. D'où l'équation :

$$S_1 = \alpha_1^0 + \omega \log (A_1^{1/N_1} / A_2^{1/N_2})$$

S_1 = ion adsorbé

A_1 et A_2 = activités des ions

N_1 et N_2 = valences des ions.

α_1^0 et ω : constantes.

5.5. BRAY (1942) s'attaqua à l'établissement d'une équation exprimant les échanges englobant plus de deux ions. D'après lui, la proportion d'un cation dans l'ensemble des cations libérés quand on ajoute une petite quantité d'électrolytes dépend :

- de la quantité de ce cation qui se trouvait sous forme échangeable ;
- de son échangeabilité.

L'équation proposée est la suivante :

$$K_p = \frac{Kf_k}{Kf_k + Caf_{ca} + Mgf_{mg} + Hf_h}$$

K_p = potassium libéré/total des cations libérés, ceci quand la quantité de cations libérés est faible par rapport à la capacité d'échange.

K, Ca, Mg, H sont les cations échangeables.

f_h, f_{mg}, f_{ca}, f_k sont les constantes exprimant la facilité de libération des cations respectifs.

Sur cette base, BRAY établit 6 équations à partir desquelles il est possible de calculer les équilibres de toutes sortes de systèmes, tout calcul demandant l'utilisation de 3 équations. Il énonça les 7 lois suivantes :

1. Quand un cation ayant un f fort (facile à déplacer) est remplacé sur l'adsorbant par un cation ayant un f faible, les autres ions présents sur l'adsorbant seront plus facilement libérables.
2. Si c'est un cation de faible f qui est remplacé par un cation de fort f , c'est le contraire.
3. Plus le f moyen de tous les cations présents sur l'adsorbant est fort, plus l'adsorption d'un autre cation sera facile.
4. Si dans la solution on substitue un cation de faible f à un cation de fort f , les autres cations de la solution seront plus facilement adsorbés.
5. L'inverse est valable.
6. Plus le f moyen des cations de la solution est fort, plus son pouvoir de remplacement est faible.
7. La valeur f des cations a d'autant plus d'importance que la concentration en électrolytes est plus faible.

Les équations de BRAY semblent donc donner des résultats très valables. MELSTED et BRAY (1947) testèrent les valeurs f sur les sols et les trouvèrent correctes, sauf pour l'ion H^+ . Le tableau X donne quelques valeurs de f calculées par MELSTED et BRAY.

TABLEAU X

DÉPLACEMENT DE L'ION Ca^{++} D'UN ADSORBANT SATURÉ EN CALCIUM PAR ADDITION D'UNE QUANTITÉ SYMÉTRIQUE DE SEL, ET VALEURS DES f (MELSTED ET BRAY, 1947).

Adsorbants électrodialysés	NaCl		KCl		MgCl ₂		HCl	
	Ca ⁺⁺ déplacé pour 100 g	f	Ca ⁺⁺ déplacé pour 100 g	f	Ca ⁺⁺ déplacé pour 100 g	f	Ca ⁺⁺ déplacé pour 100 g	f
Sol 1	15,7	5,4	33,7	2,0	44,8	1,2	70,2	0,42
Sol 2	15,2	5,6	36,6	1,7	46,6	1,1	70,8	0,41
Argile 1	14,4	5,9	36,5	1,7	45,0	1,2	68,9	0,45
Argile 2	15,9	5,2	36,8	1,7	47,0	1,1	71,5	0,40
Amberlite IR1	15,9	5,2	23,3	3,3	40,4	1,5	48,8	1,05

5.6. KRISHNAMOORTHY et OVERSTREET (1949-1950) proposèrent une équation fondée sur la « Thermodynamique statistique » de GUGGENHEIM (1944). Ils ont considéré que les cations échangeables se trouvaient dans une seule couche idéale, et que chaque site d'adsorption avait quatre voisins sur la surface de l'échangeur. Ils comparèrent leurs équations à celles de VANSELOW (1932) et GAPON (1933), en travaillant sur une bentonite, trois résines synthétiques et trois argiles extraites de sols (Yolo : montmorillonite ; Hanford : mica hydraté ; Aiken : kaolinite). Nous nous proposons de résumer leurs résultats.

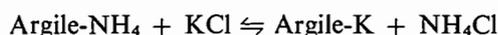
Le système d'échange d'ions le plus simple est celui qui porte sur une seule paire de cations monovalents. Les 3 équations proposées se ramènent à celle-ci :

$$k_{AB} = \frac{A(\text{ad}) \cdot B^+ \cdot \gamma_{\pm}^2(\text{BCl})}{A^+ \cdot B(\text{ad}) \cdot \gamma_{\pm}^2(\text{ACl})}$$

(ad) = état adsorbé

$\gamma_{\pm} \text{BCl}$ et $\gamma_{\pm} \text{ACl}$ = coefficients d'activité moyens des sels des deux ions en solution.

Cette équation est valable quel que soit l'ion préexistant sur l'argile (A ou B). S'il s'agit par exemple d'étudier la réaction :



on calculera K en écrivant :

$$k = \frac{K(\text{ad}) \cdot (\text{NH}_4^+)}{(\text{K}^+) \cdot \text{NH}_4(\text{ad})}$$

les termes entre parenthèses dénotant les activités, les autres termes étant des concentrations mesurées soit en millimoles soit en mé par unité de volume.

Pour les paires d'ions divalents, les différentes théories arrivent également toutes à la même équation qui est très semblable à celle des paires d'ions monovalents.

Pour les paires mono-divalentes, les équations n'ont pas les mêmes formes. Par exemple pour l'échange entre les ions NH_4^+ et Ca^{++} on obtient :

— théorie de Gapon :

$$k = \frac{\text{NH}_4(\text{ad}) \cdot (\text{Ca}^{++})^{1/2}}{(\text{NH}_4^+) \cdot \text{Ca}(\text{ad})}$$

— théorie de Vanselow :

$$k = \frac{\text{NH}_4(\text{ad})^2 \cdot (\text{Ca}^{++})}{(\text{NH}_4^+)^2 \cdot \text{Ca}(\text{ad})[\text{Ca}(\text{ad}) + \text{NH}_4(\text{ad}) + \dots]}$$

— théorie statistique :

$$k = \frac{\text{NH}_4(\text{ad})^2 \cdot (\text{Ca}^{++})}{(\text{NH}_4^+)^2 \cdot \text{Ca}(\text{ad})[1/2\text{Ca}(\text{ad}) + \text{NH}_4(\text{ad}) + \dots]}$$

les quantités entre parenthèses indiquant les activités.

Les équations d'échange pour des paires d'ions mono-trivalents sont également différentes :

— Gapon :

$$k = \frac{\text{Cs(ad)} \cdot (\text{La}^{+++})^{1/2}}{(\text{Cs}^+) \cdot \text{La(ad)}}$$

— Vanselow :

$$k = \frac{\text{Cs(ad)}^3 \cdot (\text{La}^{+++})}{(\text{Cs}^+)^3 \cdot \text{La(ad)}[\text{La(ad)} + \text{Cs(ad)} + \dots]^2}$$

— Statistique :

$$k = \frac{\text{Cs(ad)}^3 \cdot (\text{La}^{+++})}{(\text{Cs}^+)^3 \cdot \text{La(ad)}[2\text{La(ad)} + \text{Cs(ad)} + \dots]^2}$$

Les expériences faites avec des paires d'ions monovalents et des paires d'ions divalents donnèrent des constantes très satisfaisantes pour toutes les paires étudiées sauf celles contenant H^+ . Ceci est vrai pour tous les matériaux utilisés. D'autre part, la constante pour une paire donnée est indépendante de la présence d'autres ions. De plus, la constante d'échange pour une paire d'ions est indépendante de la masse de l'adsorbant et du volume de la solution. Les résultats obtenus pour les paires d'ions mono-divalents montrent que la formule de Gapon n'est pas bonne. Par contre celle de Vanselow et l'équation statistique semblent être toutes les deux à peu près également satisfaisantes. Pour les paires d'ions mono-trivalents seule l'équation statistique donne des résultats valables.

En se fondant sur des considérations théoriques, les auteurs ont pu conclure que pour des adsorbants composés de deux ou plusieurs substances pures, on ne pouvait plus obtenir des constantes d'échange, quelles que soient les paires d'ions utilisées. Il ne faut donc pas s'attendre à obtenir des constantes d'équilibre satisfaisantes pour un sol formé de minéraux dont les propriétés d'adsorption d'ions sont très différentes.

Ces formules ne sont pas valables quand l'ion H^+ intervient. Mais elles le deviennent si on remplace $\text{H}^+(\text{ad})$ par $f\text{H}(\text{ad})$ qui est fonction de $\frac{\text{H}(\text{ad})}{\mu}$

et $\mu = [2 \text{La}(\text{ad}) + 1,5 \text{Ca}(\text{ad}) + \text{K}(\text{ad}) + \text{Na}(\text{ad}) + \text{H}(\text{ad}) + \dots]$

On peut alors écrire les trois équations suivantes :

$$\frac{f\text{H}(\text{ad})}{(\text{H}^+)} \cdot \frac{(\text{K}^+)}{\text{K}(\text{ad})} = K_{\text{H-K}}$$

$$\frac{[f\text{H}(\text{ad})]^2}{(\text{H}^+)^2} \cdot \frac{(\text{Ca}^{++})}{\text{Ca}(\text{ad})\mu} = K_{\text{H-Ca}}$$

$$\frac{[f\text{H}(\text{ad})]^3}{(\text{H}^+)^3} \cdot \frac{(\text{La}^{+++})}{\text{La}(\text{ad}) \cdot \mu^2} = K_{\text{H-La}}$$

Pour appliquer ces formules on commence par tracer les courbes de $fH(ad)$ (exprimé par $\frac{A(ad)}{A^+} \times H^+$, A étant l'ion complémentaire de H^+) en fonction de $H(ad)/\mu$ pour l'adsorbant considéré (fig. 29 et 30).

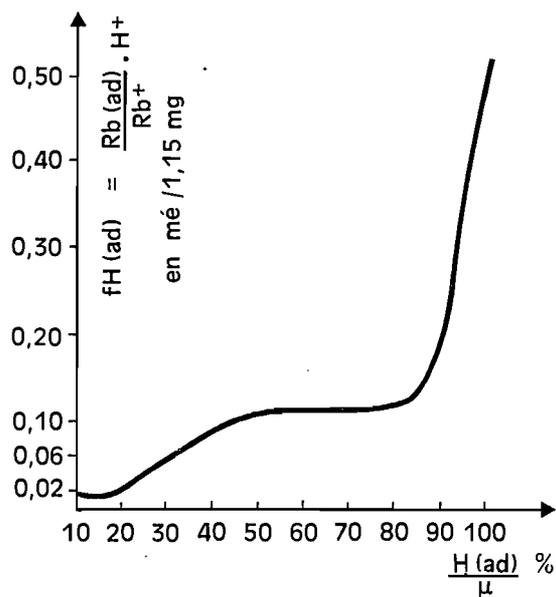


FIG. 29. — Relation entre $fH(ad)$ et $\frac{H(ad)}{\mu}$ pour une bentonite de l'Utah.

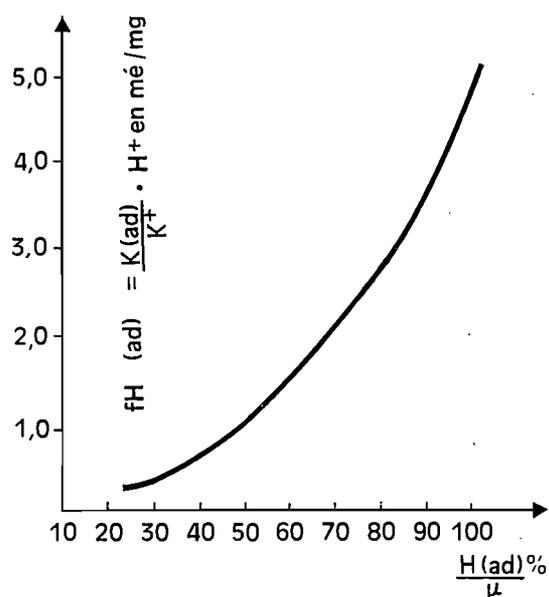


FIG. 30. — Relation entre $fH(ad)$ et $\frac{H(ad)}{\mu}$ pour une résine synthétique IR 100.

5.7. HARWARD et COLEMAN (1953) testèrent le comportement du coefficient K_{K-Ca} calculé à l'aide de l'équation de KRISHNAMOORTHY et OVERSTREET, en présence de petites quantités d'électrolytes et ils trouvèrent qu'il n'était pas parfaitement constant. Il augmente quand la saturation en ions K^+ augmente et diminue quand la saturation en ions Ca^{++} augmente : cependant, ces variations sont faibles et l'équation reste très applicable.

5.8. RIOS et PINO VASQUEZ (1956) montrent que dans les équilibres d'échanges en solutions diluées entre cations alcalins et ions H^+ , le coefficient K tiré de la loi d'action de masse n'est pas constant mais obéit à la relation

$$\log Ka = \log \bar{Ka} - b \frac{nM}{nH}$$

dans laquelle b est une constante qui dépend du cation alcalin utilisé ; nM et nH sont les quantités de cations adsorbés ; \bar{Ka} est la limite de Ka quand nM/nH tend vers zéro.

A partir de considérations cinétiques et de renseignements expérimentaux, ces auteurs arrivent à la conclusion que la constante d'équilibre est égale au rapport des carrés des rayons hydratés correspondants.

En accord avec ce fait, et en admettant que le rayon hydraté du cation alcalin n'est pas transformé par la présence des ions H^+ dans la phase d'adsorption, l'équation précédente devient :

$$\log \frac{r^2 H}{r^2 M} = \log \frac{\bar{r}^2 H}{r^2 M} - b \frac{nM}{nH}$$

Cette équation indique une influence du cation alcalin dans la phase d'adsorption sur le rayon hydraté rH de l'ion H^+ : r_H augmente quand nM/nH diminue et tend vers une limite \bar{r}_H quand ce rapport tend vers zéro.

QUATRIÈME PARTIE

FIXATION ET ÉCHANGES DES ANIONS

Les sols placés en milieu acide adsorbent aussi bien des anions que des cations : ce sont généralement les sols les plus dégradés et les plus acides qui manifestent au plus haut point cette propriété.

Les relations entre les anions et la partie minérale active des sols sont en principe de deux sortes : d'une part répulsion entre les anions et les charges négatives des surfaces, d'autre part liaison des anions avec cette surface, dans certaines conditions, grâce à l'intervention de phénomènes électrostatiques ou chimiques.

Les charges positives, qui sont théoriquement, en partie responsables de l'adsorption et de la fixation des anions, apparaissent certainement dans tous les sols. Mais elles sont rarement en quantité suffisante pour équilibrer ou dépasser les charges négatives permanentes du sol. Il existe cependant certains sols amphotères tels ce sol tropical de Natal décrit par SCHOFIELD (fig. 31), cf. RUSSEL, 1950 dans lequel les charges positives développées à pH 4 sont supérieures aux charges négatives permanentes. Ce sol possède

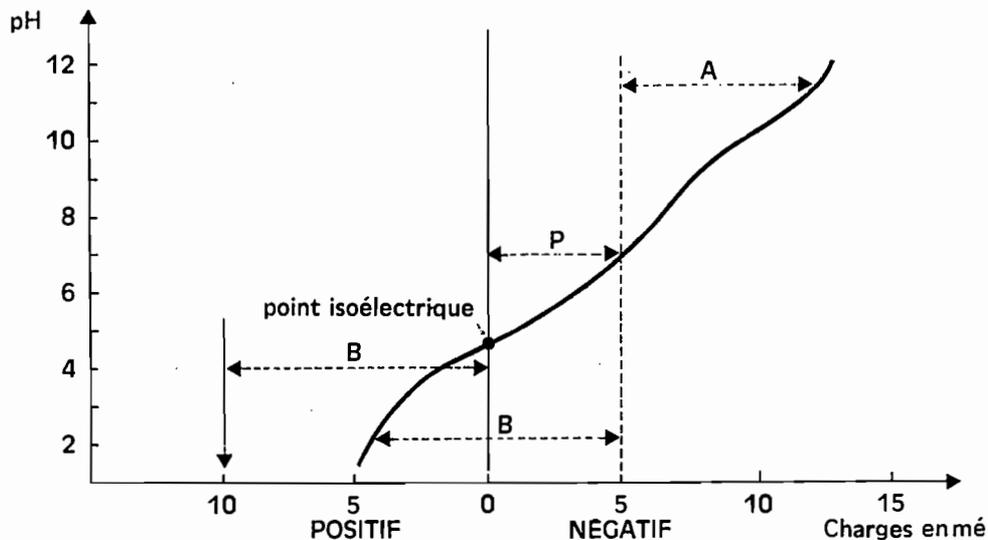


FIG. 31. — Courbe de titration d'une terre rouge tropicale (A. RUSSEL, 1950).

- P* = charges négatives permanentes des particules du sol.
- A* = charges négatives supplémentaires développées à fort pH.
- B* = charges positives développées à faible pH.

donc un point isoélectrique à un pH voisin de 4 : pour ce pH le sol est neutre. Pour un pH inférieur il est positif, et l'addition d'un sel neutre s'accompagnera de l'apparition d'une alcalinité d'échange. Pour un pH supérieur il est négatif, et l'addition d'un sel donnera lieu à l'apparition d'une acidité d'échange. Les sols amphotères sont très rares dans les régions tempérées mais semblent assez fréquents dans la zone tropicale.

Les causes d'une capacité d'échange d'anions et les lois qui régissent ces échanges sont encore bien plus mal connues et beaucoup plus discutées que celles des cations. Pour les cations, il était relativement aisé de déterminer une capacité d'échange dans certaines conditions (pH en particulier) ; pour les anions, il n'en est pas toujours de même et si l'on peut mettre en évidence une adsorption d'anions, il est souvent difficile de définir une capacité d'échange maximum. Par ailleurs, il est parfois malaisé de distinguer ce qui est fixation irréversible de ce qui est adsorption sous forme échangeable : la fixation des anions sous des formes plus ou moins labiles semble mettre en jeu des mécanismes très variés.

A. — LES CAUSES DE L'ADSORPTION ET DE LA FIXATION DES ANIONS

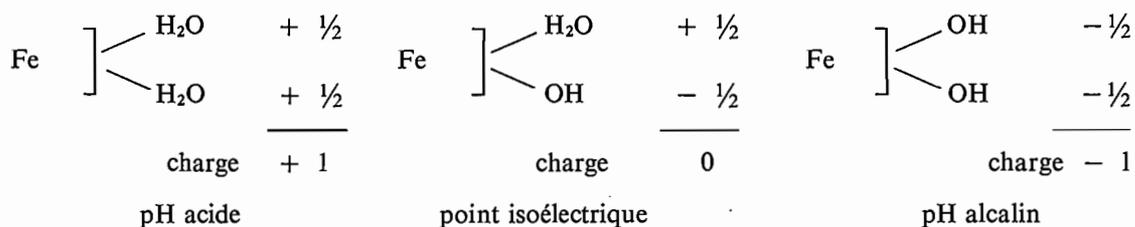
1° Rôle des hydroxydes de fer et d'aluminium

D'après RUSSEL (1950), les charges positives qui seraient responsables de l'adsorption des anions ne font pas partie des cristaux d'argile mais sont situées sur des hydroxydes de fer associés à de l'aluminium et à d'autres ions qui peuvent être entièrement éliminés du sol en utilisant le réactif de Tamm (solutions acides d'oxalate d'ammonium et de sodium).

Ces charges positives seraient dues au départ des ions OH^- de ces composés, départ d'autant plus fort que le pH du milieu diminue. Il est difficile de dissoudre sélectivement les composés du fer et de l'aluminium, et donc d'apprécier exactement la part prise par chacun dans le phénomène : en dépit de cette difficulté, les remarques suivantes ont été faites : *les argiles des sols retiennent plus d'anions, et en particulier de phosphates, si elles contiennent du fer* ; cependant, d'après BARBIER et CHABANNES (1948, 1949), les sesquioxydes libres de fer ou autres ne jouent qu'un rôle effacé dans la fixation rapide des phosphates, mais plus important dans la fixation lente.

L'élimination des oxydes de fer libres réduit de beaucoup l'adsorption des anions. DEAN et RUBINS (1947) notent cependant que la réduction de la capacité d'échange en anions n'est pas proportionnelle à la quantité de fer éliminée.

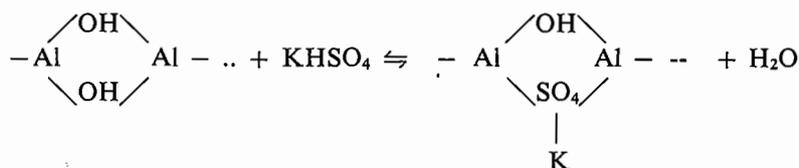
L'addition d'oxydes de fer (goethite, hématite) à de la kaolinite conduit à une apparition importante de charges positives à bas pH, et à une augmentation des charges négatives à pH élevé : SUMMER (1963). Cet auteur attribue ce comportement au caractère amphotère des composés ajoutés, qu'il schématise de la façon suivante :



Les points isoélectriques des oxydes de fer dans le sol se situeraient, approximativement, vers des pH de 4 à 5. Des études antérieures ont montré que les points isoélectriques de l'hématite et de la goéthite bien cristallisées étaient respectivement 2,1 et 3,2 et que ces points se situeraient d'autant plus bas que ces oxydes de fer seraient mieux cristallisés : VAN SCHUYLENBORGH et SANGER (1950) et VAN SCHUYLENBORGH (1950) ; ces mêmes oxydes présents dans le sol, présentant des points isoélectriques élevés, seraient donc faiblement cristallisés.

FORD (1933), KELLEY et MIDGLEY (1943) avaient montré que seuls les hydroxydes de fer retenaient les phosphates. Les différents composés alumineux présents dans les sols interviendraient également : en effet, l'utilisation de résines artificiellement rendues ferrifères ou alumineuses montre que la présence de fer et d'aluminium augmente considérablement la capacité de rétention des phosphates. Cette rétention est d'ailleurs moins forte si les résines ferreuses sont desséchées : FRIED et DEAN (1955). Les auteurs remarquent cependant que dans un mélange résine ferrifère plus résine alumineuse, c'est la première qui retient la plupart des phosphates, bien que prises séparément, les résines ferrifères ne retiennent qu'un peu plus de phosphates que les résines alumineuses.

Par ailleurs, d'après JACKSON (1963), des anions tels les chlorures, sulfates et phosphates peuvent s'introduire par substitution d'hydroxyles dans la structure des hydroxydes d'aluminium :



Cette pénétration d'anions peut mettre en cause les hydroxydes d'aluminium libres ou interstratifiés avec certaines argiles. Elle est favorisée pour les sulfates par un bas pH et s'accompagne d'une adsorption équivalente de cations. RICH (1962) a également mis en évidence une « adsorption » appréciable d'ions chlorures et acétiques, dans certains sols contenant des hydroxydes d'aluminium et de la kaolinite interstratifiés. LIU et THOMAS (1961) ont obtenu des résultats analogues : les sulfates, les chlorures et les nitrates pourraient s'échanger avec certains des hydroxyles des polymères de l'aluminium et sans doute du fer fixés sur les argiles.

2° Rôle des argiles

2.1. REMPLACEMENT DES HYDROXYLES

D'après de nombreux auteurs l'adsorption des anions se ferait également et même essentiellement par remplacement des hydroxyles des argiles ; la grandeur de la réaction dépendrait de leur accessibilité et d'après GRIM (1953), le seul facteur empêchant une substitution complète est le fait que beaucoup de ces derniers sont situés entre les feuillets donc difficilement accessibles pour certaines argiles (kaolinite).

2.1.1. Ce sont les hydroxyles situés en bordure de feuillets qui seraient échangeables. En effet, la capacité d'échange en anions croît quand la concentration en argile croît et quand la surface par unité de volume croît. D'autre part, DEAN et RUBINS (1947) montrèrent que pour les argiles dont la capacité d'échange en cations est due aux liaisons de bordure (kaolinite) les capacités d'échange en anions et cations sont comparables ; par contre, pour la montmorillonite et la vermiculite, la capacité d'échange en anions est beaucoup plus faible que celle en cations. Pour les illites, chlorites et minéraux fibreux, la capacité en

anions est légèrement moindre que celle en cations. COLEMAN et MEHLICH (1948) en déduisirent une méthode pour reconnaître le type d'argile contenu par les sols. Pour les minéraux phylliteux à 7 Å, la capacité d'échange en anions varie avec le degré de cristallisation; les kaolinites mal cristallisées dans lesquelles la superposition des feuillets est défectueuse, quelconque, ont beaucoup d'hydroxyles exposés, d'où une plus grande capacité d'échange en anions.

2.1.2. Il semblerait que seuls les hydroxyles liés à l'aluminium de la couche octaédrique, en bordure des feuillets seraient remplaçables. Ceci fut tout particulièrement étudié par WEY (1954, 1956) qui précisa les modalités de fixation de l'anion phosphorique sur une montmorillonite. Les observations essentielles sont les suivantes :

- La fixation de l'anion phosphorique sur la montmorillonite ne se fait qu'à des pH inférieurs à 7 (au-dessus il y a précipitation des phosphates). Cette fixation est maximum pour un pH de 4,5. Ces résultats sont également valables pour la fixation par les hydroxydes d'aluminium.
- Il existe un accord satisfaisant entre la capacité de saturation en anions déterminée expérimentalement et celle que l'on peut calculer en admettant que les anions sont liés aux ions Al^{+++} de bordure.
- L'introduction dans les solutions, d'anions présentant une affinité particulière pour l'aluminium, tels l'aluminon, inhibent plus ou moins complètement la fixation des anions phosphoriques, par le minéral.
- Alors que toutes les argiles contenant de l'aluminium dans leurs feuillets donnent lieu à cette fixation, les argiles magnésiennes ne fixent pas d'ions $PO_4H_2^-$.
- Toutes choses étant égales par ailleurs, la quantité d'anions phosphoriques retenue est influencée par la nature et la concentration des électrolytes en solution. En particulier si ces électrolytes sont des chlorures dont l'anion n'est que très peu retenu par les particules argileuses, le cation se fixerait plus ou moins en même temps que l'anion phosphorique et modifierait ainsi la rétention de cet élément. WEY propose alors le schéma de la figure 32 pour illustrer le phénomène (précisons que les travaux de cet auteur ne concernent que la fixation rapide et réversible des phosphates).

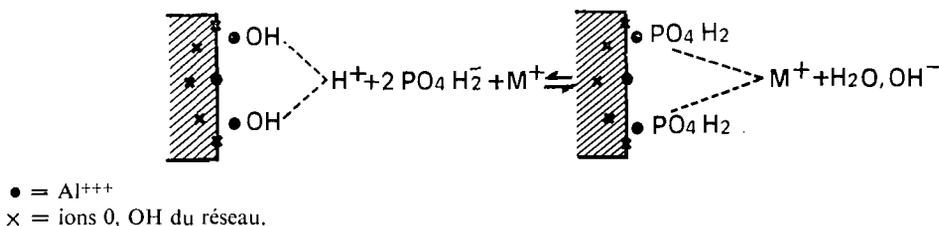
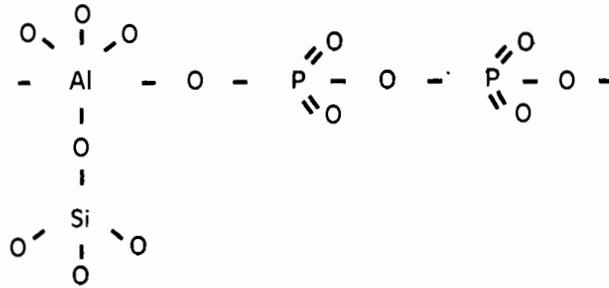


FIG. 32. — Fixation rapide des phosphates (WEY, 1956).

2.2. PHÉNOMÈNES DE SUBSTITUTION DUS A DES CONSIDÉRATIONS GÉOMÉTRIQUES

HENDRICKS, dans des travaux inédits (cf. GRIM, 1953) suggère que les échanges d'anions dépendent aussi de la géométrie de l'anion par rapport à celle du feuillet d'argile. Les anions tels les phosphates, arsénates, borates, etc... qui ont à peu près la même taille et la même forme que les tétraèdres de silice, pourraient s'encaster, s'adapter sur les bords des feuillets au niveau des tétraèdres de silice, formant comme des extensions de ces feuillets. On aurait par exemple, pour les phosphates, la représentation suivante (SCHELL et JORDAN, 1959) :



L'anion phosphorique ainsi polymérisé, serait d'autant plus faiblement retenu que la chaîne est plus longue.

D'autre part, on a constaté dans certaines expériences que la rétention d'anions phosphoriques s'accompagne de la libération d'une quantité équivalente de silice. On peut donc supposer que ces anions, dont la configuration spatiale est identique à celle des tétraèdres SiO_4 , peuvent se substituer à ces derniers (fig. 33).

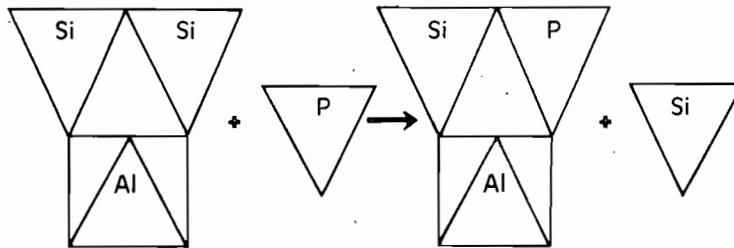


FIG. 33. — Substitution des SiO_4 des argiles par des anions phosphatés (Wey, 1956).

D'autres anions tels les sulfates, chlorures, nitrates, sont beaucoup moins « adsorbés » car ils n'ont pas la forme voulue pour s'encaster ou se substituer aux SiO_4 .

Signalons enfin que, selon WIEGNER, il y aurait même absorption des ions phosphatés, c'est-à-dire pénétration à l'intérieur du réseau des argiles : en certains points, là où la concentration en phosphates est forte (présence de particules d'engrais), la pression des ions phosphoriques provoque la pénétration. L'étude cristallographique des argiles a en effet montré que certaines montmorillonites étaient capables de fixer des ions à l'intérieur de leur réseau cristallin.

2.3. PRÉSENCE DE CHARGES POSITIVES

La capacité d'échange en anions pourrait être également due à des déficits de charges négatives existant à l'intérieur des feuillets d'argile. COLEMAN et MEHLICH (1948) pensent que ce type d'adsorption expliquerait pourquoi la capacité d'échange en anions augmente quand on phosphate un sol au-delà de ses possibilités de fixation d'anions par échange avec les hydroxyles, et pour SCHOFIELD d'une part (1949), FRIPIAT, GASTUCHE et VAN CAMPERNOLLE d'autre part (1954), ces charges positives localisées sur une surface de charges négatives expliqueraient l'adsorption de certains anions réputés inactifs, Cl^- par exemple.

Les charges positives pourraient avoir pour origine un excès d'aluminium en position octaédrique. Mais plus vraisemblablement on peut supposer que sur les micelles négatives, apparaissent localement

des charges positives liées à certains ions Al^{+++} et Fe^{+++} situés en bordure des cristallites : ces sites positifs peuvent demeurer non saturés, en présence d'une solution d'électrolyte peu concentrée (RUSSEL). GRIM (1953) cependant voit mal comment une argile peut présenter à la fois des déficits positifs et négatifs qui devraient se neutraliser, à moins de se trouver éloignés les uns les autres.

Il faut enfin signaler que les limons et probablement même les sables peuvent fixer des anions. D'après KARIM et ISLAM (1956), la capacité d'échange en anions de la fraction limoneuse peut atteindre 6 à 10 mé pour 100 g.

3° Rôle des cations échangeables

Beaucoup de chercheurs ont remarqué que les argiles- Ca^{++} fixent plus de phosphates que les argiles- Na^+ . Ceci peut s'expliquer par le mécanisme que nous avons décrit pour expliquer l'adsorption excédentaire des cations polyvalents (adsorption du cation par l'intermédiaire de l'une de ses valences, et fixation d'anions par les valences restées libres).

BARBIER et CHABANNES étudièrent le phénomène en détail. (1948, 1949). Ils constatèrent (en ce qui concerne la fixation rapide des phosphates) qu'une kaolinite, exempte de sesquioxydes libres, ne fixe pas de phosphates en milieu suffisamment acide (pH 3) car elle est alors privée de cations échangeables; par contre, si on élève le pH par addition de chaux, l'argile, qui retient des ions Ca^{++} , va retenir également une quantité de plus en plus grande de phosphates. Dans ces conditions, cette rétention est maximum à pH 6,2 puis il y a décroissance rapide. L'ion K^+ donne à peu près les mêmes résultats, ce qui est plus difficilement explicable. L'accroissement du pH a donc un double effet : il favorise l'adsorption d'anions en accumulant sur les argiles des cations qui les attirent ; il l'entrave par enrichissement de la solution en anion OH^- qui tendent à se substituer à d'autres anions sur l'argile. L'un ou l'autre de ces deux effets prédomine suivant le pH et le cation échangeable. Cette liaison entre les cations échangeables et les anions expliquerait pourquoi le traitement d'un sol neutre par un réactif acide qui détache les cations échangeables des argiles, libère en même temps des phosphates.

La conclusion des études de BARBIER et CHABANNES est la suivante : l'adsorption des phosphates comporte deux phases. « La première phase comporte une liaison des anions PO_4^{---} avec les cations métalliques superficiels (échangeables) de l'argile, notamment avec Ca^{++} ; l'équilibre correspondant à ce mode de liaison est rapidement atteint. Une deuxième phase comporte une liaison des anions phosphoriques avec les cations non échangeables (qui font partie intégrante du granule d'argile et qui migrent avec lui à l'anode dans l'électrophorèse), cations plus lentement accessibles que les cations échangeables, notamment le fer des sesquioxydes dits libres. Cette deuxième phase, dont l'équilibre n'est atteint qu'après des mois ou des années, comporte en outre un remaniement (parfois appelé « Rétrogradation ») des ions PO_4^{---} retenus dans la première phase. Ces derniers passent partiellement à la deuxième forme, c'est-à-dire que le premier système adsorbant se vide au profit du deuxième, jusqu'à un équilibre entre les deux ». « Des minéraux argileux purs cristallisés (exempts de gels de sesquioxydes et de silice) — une kaolinite et une montmorillonite — se comportent d'une façon étroitement analogue à l'argile de sol ferrugineuse étudiée, pour ce qui est de l'adsorption des phosphates limitée à sa première phase initiale, mais de façons très différentes pour ce qui est de l'évolution ultérieure des phosphates, laquelle ne s'est manifestée nettement que dans l'argile de sol ».

FRIED et DEAN (1955) constatèrent également que l'ion Ca^{++} provoque toujours une plus grande rétention que l'ion Na^+ . Mais d'après ces auteurs, c'est le système résine - Fe - H qui retient le plus de

phosphates, puis vient le système résine - Fe - Ca, puis très loin derrière, le système résine - Fe - Na, enfin le système résine - Ca. Les systèmes résine - Na et résine - H ne retiennent rien. (Il faut signaler que l'adsorption des sulfates ne nécessite pas la présence de cations échangeables).

Certains auteurs contestent néanmoins cette intervention des cations échangeables et en particulier du calcium dans la fixation des phosphates : d'après WEY (1954, 1956), les cations échangeables ne jouent aucun rôle dans l'adsorption des phosphates, si ce n'est celui dont nous avons déjà parlé, car les argiles -H⁺ en fixent plus que les argiles saturées en ions Ca⁺⁺ et Na⁺, et parce que dans certaines conditions, on n'observe aucune variation de l'équidistance des feuillettes de la montmorillonite. WILD (1953) soutint également que le mécanisme de l'adsorption des anions par l'intermédiaire d'un cation divalent tel Ca⁺⁺, est faux, les ions monovalents étant presque aussi actifs. D'après lui, la rétention des ions PO₄⁻⁻⁻ est due à la formation d'un précipité de phosphate basique d'aluminium PO₄H₂Al(OH)₂. Les cations échangeables agiraient sur la rétention des phosphates de deux façons : a) la formation du phosphate basique est plus importante avec l'ion Ca⁺⁺ qu'avec l'ion Na⁺ ; b) la distribution des ions PO₄⁻⁻⁻ dans le nuage d'ions : moins le cation est retenu par l'argile, et moins il y aura d'anions PO₄⁻⁻⁻ dans la double couche.

4° Rôle de la matière organique

La matière organique des sols joue aussi un rôle dans la fixation des anions, mais ce rôle est très discuté.

CHAMINADE (1944, 1946) montra qu'en lavant un sol humifère alternativement par un sel d'ammonium neutre et normal, et par l'eau, l'humate d'ammonium extrait était toujours accompagné d'une quantité importante d'acide phosphorique. Par contre, l'humate extrait des sols acides en contient très peu : il y a donc une relation entre l'humus et les phosphates : complexes phospho-humiques. Les acides humiques typiques contenant peu de cendres, ne présenteraient aucune propriété amphotérique notable puisqu'ils ne peuvent posséder aucun groupe basique dissociable tels les groupes amines, en quantité importante : RUSSEL (1950) ; cela fut également constaté par DEMOLON (1952). Mais quelques préparations humiques, principalement celles contenant du fer et de l'aluminium, peuvent posséder assez de groupes basiques pour être amphotériques et pour présenter un ou quelquefois deux points isoélectriques. Cependant ces propriétés seraient dues au fer ou à l'aluminium et non à des groupes basiques organiques fonctionnels. Toujours d'après RUSSEL, les groupes basiques de la matière organique appartiendraient à des groupes imino-nitrogènes.

ADERIKHIN (1946) montra cependant que l'humus adsorbe des ions phosphatés à partir du phosphate monocalcique. Par contre DOUGHTY (1935) n'avait trouvé aucune influence de la matière organique. Plusieurs auteurs (GRIESSBACH, 1939 ; KUNIN et MYERS, 1947 ; WIKLANDER, 1947), notèrent que les résines organiques synthétiques contenaient des groupes amines libres qui seraient responsables de la capacité d'échange en anions. D'après MORTLAND et GIESEKING (1949), les complexes polyamine-argile ont des groupes amines libres pour les échanges d'anions, mais ces complexes à basicité suffisante pour adsorber les anions, n'existeraient pas en grande quantité dans les sols.

5° Les précipitations

La fixation des phosphates se fait également par précipitation. Cependant, ce problème ne concernant que les phosphates, ne sera pas développé. De plus, d'après HASEMAN, BROWN et WHITT (1950) la

rétention des anions phosphoriques par les argiles s'accompagnerait dans certaines conditions d'une destruction partielle des réseaux ; l'aluminium et le fer extraits par les anions phosphoriques donneraient naissance à de nouveaux composés, hydroxydes complexes de type palmerite (ex. : $H K_2 Al_2 (PO_4)_7 \cdot 7 H_2O$). Ces composés sont insolubles.

B. — LES PRINCIPAUX FACTEURS AFFECTANT L'ADSORPTION ET LA FIXATION DES ANIONS

1° Concentration de la solution en anions

D'une manière générale la quantité d'anions adsorbés par un échantillon de sol augmente avec la concentration en anions de la solution. Aux fortes concentrations l'adsorption de nouvelles quantités d'anions diminue sans pour cela devenir nulle. Il est donc difficile de mettre en évidence une adsorption maximale, à moins d'utiliser des solutions d'anions assez concentrées. D'autre part les anions n'ont pas tous la même possibilité de se fixer : les quantités maximales adsorbées seront donc fonction de l'anion utilisé.

2° Le pH

La capacité d'échange des cations reste relativement constante, dans certaines limites de pH : ce domaine caractérise « les charges permanentes ». Il n'en est pas de même pour les anions, dont les caractéristiques d'adsorption sont étroitement dépendantes du pH. Les deux courbes de la figure n° 34 nous montrent l'effet de la concentration en ions SO_4^{--} et du pH, sur l'adsorption de ces ions par deux sols (KAMPRATH et al., 1956). On voit que l'abaissement du pH augmente le nombre de sites accessibles aux anions : c'est le cas général.

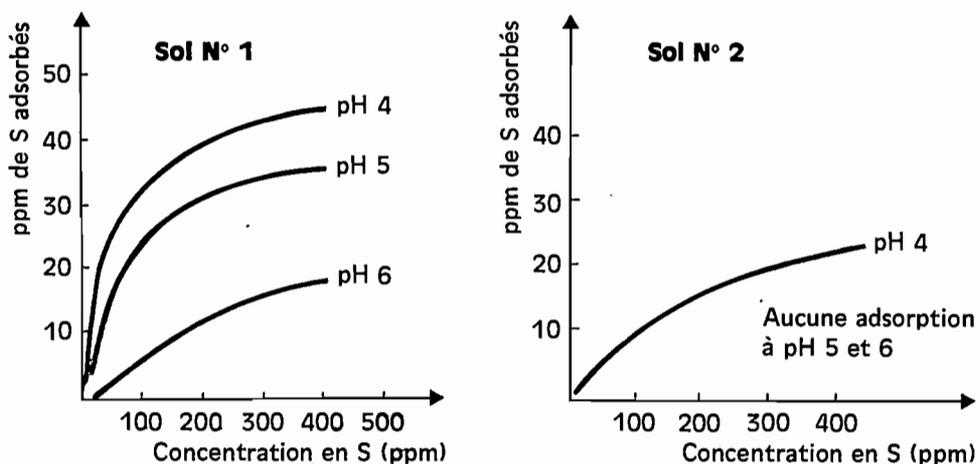


FIG. 34. — Adsorption des ions SO_4^{--} par deux sols à différents pH (KAMPRATH, 1956).

RUSSEL (1950) avait remarqué que si la concentration du milieu en électrolytes n'est pas trop forte, les charges positives qui apparaissent ne demandent pas nécessairement à être neutralisées par des anions. En effet, les nuages d'ions situés autour des points chargés négativement et positivement sont alors assez étendus et peuvent s'interpénétrer : il y aura simplement adsorption plus faible des cations. Le maximum d'adsorption d'anions ne serait obtenu que pour une concentration en électrolytes suffisante pour comprimer les nuages d'ions autour des charges positives, de manière à ce qu'il n'y ait plus d'interpénétration avec les nuages d'ions des sites négatifs. BARBIER et CHABANNES (1948) précisent même que l'adsorption des anions ne devient constante que lorsque la floculation du milieu intervient.

Donc la plus grande adsorption des anions se manifesterait quand la concentration en électrolyte sera suffisamment forte pour permettre la saturation complète des sites apparus, sites d'autant plus nombreux que le pH sera plus bas.

3° La nature de l'adsorbant

L'étude réalisée par SCHELL et JORDAN (1959) sur kaolinite, pyrophyllite, halloysite et bentonite, précise qu'il existe des relations étroites entre la capacité d'échange d'anions de ces matériaux et leurs propriétés physico-chimiques de surface. La capacité d'échange d'anions est d'autant plus importante que la surface de ces argiles est plus grande. D'autres auteurs ont également montré que cette capacité d'échange d'anions est en relation avec la teneur en argile des sols et leur nature. Par ailleurs, les sesquioxides de fer et d'alumine, les silicates amorphes, jouent un rôle très important ; ce sont généralement les sols les plus riches en ces éléments qui manifestent une capacité d'échange pour les anions la plus élevée (cf. p. 178-79).

4° La nature de l'anion

La fixation des anions dépend de la nature de ces anions (DEMOLON et BASTISSE, 1934) ; les développements qui précèdent ont permis d'entrevoir quelques mécanismes parfois très spécifiques qui expliquent dans une certaine mesure les différences observées. D'après DEAN et RUBINS (1947), il n'y a apparemment pas de règles régissant l'adsorbabilité des anions. A première vue, ils émettent l'hypothèse que l'adsorbabilité des anions croît quand la solubilité du composé formé avec le cation du feuillet décroît ; cela expliquerait pourquoi les phosphates et non les chlorures sont adsorbés par les sols ; mais cela n'explique pas pourquoi les ions F^- sont fortement adsorbés.

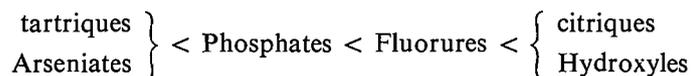
Il y aurait, d'après DEMOLON (1952), deux types d'anions :

Les ions chlorures, nitrates, sulfates, acétiques, qui ne sont pas ou presque pas fixés. Les ions Cl^- et NO_3^- ne seraient pas fixés parce qu'ils sont très fortement dissociés dans le complexe adsorbant : ils sont totalement déplacés par les ions OH^- dès que la concentration en électrolytes autour des micelles est faible. (Pour RUSSEL, les ions Cl^- et NO_3^- sont si faiblement retenus que l'interpénétration des nuages d'ions dus aux charges positives et négatives, provoquée par une diminution de la concentration en électrolyte autour de la particule, suffit à les désorber). L'ion SO_4^{--} serait plus facilement adsorbé que les ions Cl^- et NO_3^- . D'après JENNY et ENGABALY (1943), les ions Cl^- et NO_3^- pourraient se fixer sur la valence restant libre d'un cation divalent fixé sur l'argile : nous en avons déjà parlé.

Les ions « actifs » qui sont vraiment fixés par les argiles, qui s'échangent plus ou moins entre eux

et avec les ions OH^- et qui en se fixant modifient les propriétés de ces argiles (action dispersante essentiellement). Ce sont les ions fluorures, phosphates, siliciques, citriques, oxaliques, tartriques, humiques, arseniates.

D'après DEMOLON, les ions phosphates seraient moins adsorbés que les ions siliciques. Notons que DEAN et RUBINS (1947) avaient établi la série suivante.



Les arseniates seraient moins adsorbés que les phosphates car dans certaines conditions (pH 5,7), les premiers sont divalents (HAsO_4^{--}) alors que les seconds sont monovalents (H_2PO_4^-). D'autre part, les ions phosphates sont beaucoup plus petits que les ions arseniates : on peut donc concevoir que certaines positions de la surface du cristal d'argile ne peuvent être atteintes par les arseniates.

BARBIER et CHABANNES (1953) étudièrent l'adsorption de l'anion borique. Ils constatèrent qu'il était beaucoup moins adsorbé que les phosphates mais nettement plus que les sulfates. Son adsorption est minimale à pH 5,2 ; elle augmente beaucoup quand on élève le pH aussi bien pour la kaolinite que pour l'argile du sol.

5° Les échanges entre anions

Les phénomènes qui président à la fixation des anions ne donnent pas toujours lieu à des réactions d'échange classiques. Ainsi, certains auteurs : KURTZ, De TURK et BRAY (1946), DEAN et RUBINS (1947), RUSSEL (1950) pensent que le déplacement des phosphates par des anions tels les citrates, tartrates et oxalates est dû à la dissolution des matériaux riches en fer et aluminium, matériaux qui supportent une bonne partie des phosphates. De même l'action des fluorures est incertaine ; il y a plus de fluorures adsorbés que de phosphates libérés.

Cependant, il semble que, dans une certaine mesure, certains anions adsorbés soient susceptibles d'être vraiment déplacés par d'autres anions. Partant d'un sol réensif saturé en ions SO_4^{--} , TSUN TIEN CHAO, HARWARDS et FANG (1962) ont établi les courbes de désorption représentées sur la figure n° 35. Ces courbes conduisent aux observations suivantes :

La désorption assez aisée dans l'eau (courbe 1), implique que la rétention des sulfates n'est vraisemblablement pas due à la formation de complexes insolubles (ce qui n'est généralement pas le cas pour les phosphates).

La solution de $\text{H}_2\text{K PO}_4$ a un plus grand pouvoir d'extraction que l'eau (courbe 2), ce qui semble indiquer l'existence d'une réaction d'échange entre les ions phosphates et sulfates. Cette possibilité est en accord avec les résultats de ENSMINGER (1953) : cet auteur remarque en effet que l'apport de phosphates dans les horizons supérieurs de certains sols entraîne un départ d'ions sulfates vers les horizons profonds. KAMPRATH et ses collaborateurs (1956) observent de même une réduction d'adsorption des sulfates, lorsque l'on ajoute des phosphates à une solution de sulfate en équilibre avec un échantillon de sol.

Nous avons vu que les anions ne sont pas adsorbés par les sols au même degré ; par exemple on peut fixer environ trois fois plus de phosphates dans certains sols que d'arsenates, et si les ions phosphates déplacent tous les ions arsenates, par contre les ions arsenates ne déplaceront qu'une fraction des ions

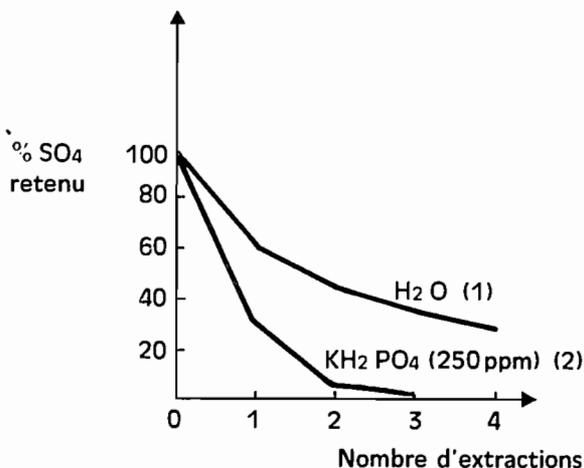


FIG. 35. — Désorption des ions SO_4^{--} dans l'eau (1) et dans une solution contenant 250 ppm de KH_2PO_4 (2) (TSUN-TIEN-CHAO et al., 1962).

phosphates (DEAN et RUBINS, 1947). On peut donc supposer que le déplacement d'un anion, par un autre anion, est avant tout sous la dépendance du mécanisme, ou des mécanismes souvent spécifiques qui régissent l'adsorption de ces deux anions. Ces mécanismes étant mal connus, il semble donc difficile de formuler actuellement des règles générales concernant les échanges d'anions.

C. — MESURE DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE EN ANIONS

La capacité d'échange en anions est une notion particulièrement imprécise ; nous avons vu que les quantités d'anions susceptibles d'être retenus par un matériel donné, dépendent de la concentration en anions, du pH, de la nature de l'adsorbant, de l'anion..., les mécanismes de rétention n'ayant souvent rien de commun avec ceux que l'on observe pour les cations ; les phénomènes d'échange entre anions ne sont pas toujours évidents ou du moins souvent incomplets. Dans ces conditions, il est bien difficile de mesurer une « capacité d'échange en anions ». Les méthodes proposées mesurent en fait la rétention d'un anion donné dans des conditions strictement définies, sans préjuger des mécanismes qui président à cette fixation. Les résultats sont valables pour cet anion, dans les conditions de l'expérience, et ne peuvent être généralisés à d'autres anions. La portée de ces mesures est donc limitée.

— L'une des premières méthodes fut donnée par PIPER (1942) : saturation de l'échantillon par du phosphate d'ammonium pH 4 ; déplacement des ions phosphatés par la soude, et dosage de ces ions.

— D'après DEAN et RUBINS (1947), on ne peut utiliser la percolation ou la filtration : les sols traités par des solutions concentrées de phosphates, arseniates, etc. se dispersent. Il faut donc centrifuger. Ces auteurs utilisèrent tout d'abord la saturation à l'arséniate pour doser la capacité d'échange en anions. Par la suite, ils mirent au point la méthode générale suivante :

- prétraitement par de l'acétate de sodium 0,5 N, pH 5,7, pour éliminer les cations divalents et amener le sol à ce pH.

- saturation par un sel de sodium 0,5 N, pH 5,7, n'importe quel anion pouvant être utilisé (acétate, phosphate, arséniate, fluorure, citrate, tartrate). On peut chauffer pour accélérer.

- lavage à l'alcool.

- déplacement de l'anion adsorbé par un sel de sodium 0,5 N, pH 5,7, dont l'anion est différent de celui qui a été fixé précédemment. Le pH de 5,7 a été choisi car les solutions utilisées sont bien tamponnées à ce pH qui correspond d'autre part à l'acidité de beaucoup de sols.

— MEHLICH (1948) propose une méthode différente : après saturation du sol par le calcium, on pèse une quantité de ce sol correspondant à 0,25 mé de la capacité d'échange en cations et on ajoute 25 cm³ d'acide phosphorique 0,01 N. On agite 30 mn et on laisse au repos. On mesure le pH, on filtre et on dose le phosphore restant en solution. La capacité d'échange en millimoles pour 100 g de sol est obtenue en multipliant la capacité d'échange en cations par la quantité de phosphates adsorbés et en ajoutant le phosphore échangeable déterminé par une autre méthode (déplacement des phosphates initialement présents dans le sol par le fluorure d'ammonium). On ne se fixe donc pas de pH. Celui-ci s'établit de lui-même et dépend de la nature du colloïde. Les résultats obtenus sont plus faibles que ceux donnés par la méthode de DEAN et RUBINS (1941) où l'on chauffe, ou ceux obtenus par des méthodes où l'on fait intervenir le temps : il y a alors fixation de phosphore sous forme non échangeable. Le meilleur temps pour la méthode de MEHLICH est de 24 h.

Notons pour terminer que le pH que l'on mesure à l'équilibre dépend du rapport C/A : capacité d'échange en cations (en mé) sur capacité d'échange en anions (en mmol) (fig. 36). La connaissance de la capacité d'échange en cations permet alors de déterminer celle en anions. (Rappelons que C/A est grand et le pH faible pour les argiles phylliteuses à 10 Å ; C/A est voisin de 1 pour les argiles phylliteuses à 7 Å : MEHLICH (1948), COLEMAN et MEHLICH (1948), MEHLICH (1950).

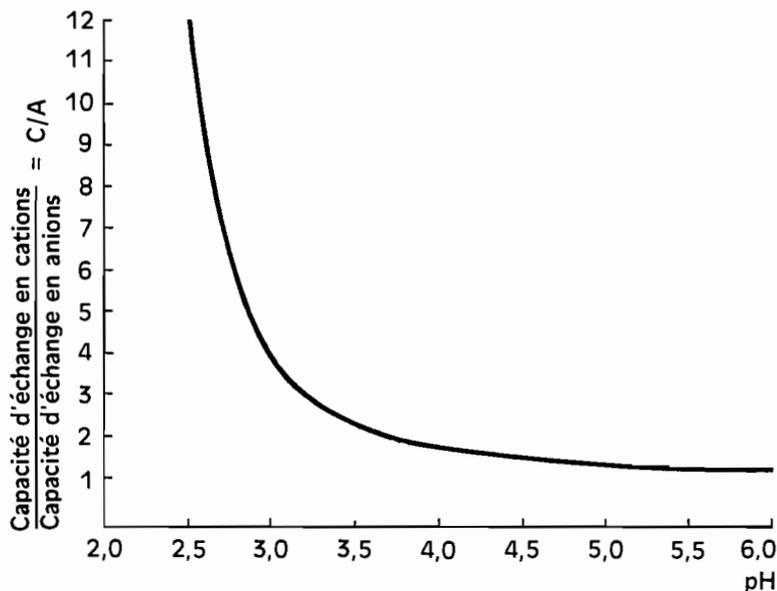


FIG. 36. — Relations entre C/A et le pH (MEHLICH, 1948).

CINQUIÈME PARTIE

LES MÉTHODES D'ANALYSE DU COMPLEXE ADSORBANT

L'analyse du complexe adsorbant se limite habituellement aux déterminations suivantes :

- Recherche qualitative et quantitative des cations échangeables adsorbés : il s'agit le plus souvent des ions Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ , H^+ et Al^{+++} .
- Détermination de la somme S des cations échangeables autres que H^+ et Al^{+++} .
- Mesure de la capacité d'échange T , du sol.
- Ces valeurs étant connues, on en déduit le degré de saturation en cations : $V = \frac{S}{T} \times 100$.

I. — DÉTERMINATION DE LA SOMME S

$$S = \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + \text{K}^+ + \text{Na}^+.$$

Ces différents cations sont souvent nommés « Bases échangeables ».

Précisons que les méthodes de reconnaissance ou de dosage des différents cations après leur extraction du complexe adsorbant ne seront pas examinées. Les méthodes d'extraction seules seront abordées et discutées.

A. — CAS GÉNÉRAL : SOLS NON CALCAIRES, ET NON SALÉS

Ces sols contiennent moins de 1 % de calcaire et la conductivité à 25° de leur extrait de saturation (extrait de la pâte saturée à l'eau jusqu'à la limite de liquidité) est inférieure à 1 mmho. La détermination, dans ces sols, des bases échangeables, séparément ou en bloc, est relativement facile et peu discutée.

On procède en général par contact ou lessivage du sol, avec une solution d'électrolyte. Les réactions d'échange étant des réactions d'équilibre, en effectuant plusieurs traitements successifs, ou en lessivant le sol en permanence par une quantité d'électrolyte suffisante, on déplace la totalité des cations Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ ...

Les cations de ce réactif d'extraction doivent bien entendu ne pas exister dans le sol ou du moins s'y trouver en quantité négligeable ; ils ne doivent pas, d'autre part, gêner les déterminations des cations

déplacés. On emploie habituellement l'acétate d'ammonium, l'acide chlorhydrique, parfois certains chlorures.

L'ACÉTATE D'AMMONIUM. — On utilise le plus souvent pour déplacer les bases échangeables l'acétate d'ammonium à pH 7. Cet acétate étant totalement volatil, il est possible par évaporation à sec de l'éliminer, et de récupérer l'ensemble des cations, sous forme d'oxydes. Le milieu neutre et tamponné ne permet généralement pas le passage en solution d'aluminium échangeable. Par titrimétrie on peut doser globalement l'ensemble des bases échangeables (méthode BRAY et WILLHITE, 1929). Il est également possible de doser isolément les différents cations dans le percolat.

L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — Cet acide est souvent utilisé en solution diluée 0,01 N, 0,04 N, 0,05 N. DE LEENHEER (1948), SCHACHTSCHABEL (1951), DEMOLON (1952), LIVENS (1954). Cependant, la diminution de pH au fur et à mesure de la percolation et du remplacement des cations par les ions H^+ provoque la dissolution d'une quantité notable d'aluminium et parfois de fer, tout particulièrement dans les sols dégradés très désaturés. Les ions Al^{+++} , les plus fréquents, ne sauraient être comptés dans les bases déplaçables. Lors de la titration, ils se comportent en acide et leur précipitation est complète à pH 5,5 - 6. On peut cependant déterminer S directement en faisant la différence entre la quantité d'ions H^+ présente dans le réactif d'extraction et la quantité d'ions $H^+ + Al^{+++}$ restant dans le percolat.

On peut également utiliser le chlorure d'ammonium, ou encore le chlorure de baryum tamponné par la triéthanolamine à pH 8,2 (MEHLICH, 1948) ou non tamponné (PARKER, 1929), l'acide acétique, etc.

Il nous faut enfin signaler la méthode de MORGAN et BARBIER (cf. LUNT et al. (1950), JOUIS et LE CACHEUX (1952), BELEY et al. (1954)) qui consiste à extraire, par une solution d'acétate de sodium et d'acide acétique tamponnée à pH 4,8, l'ensemble des bases échangeables, puis à doser individuellement les divers cations sur quelques gouttes de l'extrait, par des réactions spécifiques, colorées ou de turbidité. Cette méthode quoique très discutée, donnerait d'après BELEY et al. (1954) de très bonnes approximations dans les pays tropicaux, sauf peut-être pour le magnésium.

Remarques

D'après GIROD et LACROIX (1958a) les cations des sels neutres sont capables de déplacer les cations placés plus profondément à l'intérieur du réseau de l'argile et qui ne sont pas atteints par les protons. Il n'y a pas toujours identité entre les valeurs de S déterminées à l'aide de l'acide chlorhydrique ou de l'acétate d'ammonium. La différence peut être notable dans les sols à argile montmorillonitique ou micacée.

Par ailleurs, le pH de la solution d'extraction semble avoir une certaine action sur les quantités de cations échangées. En effet LEFÈVRE (1961), en lessivant trois sols (acide, neutre, alcalin) par de l'acétate d'ammonium à un pH de 4 à 10, fit les constatations suivantes (fig. 37) :

— le calcium échangeable diminue constamment de pH 4 à pH 10 en paraissant présenter un palier de 7 à 8 ;

— le magnésium diminue également ;

— les variations du potassium et du sodium sont plus faibles. Un minimum paraîtrait exister dans la zone proche de la neutralité ; dans les sols acides et neutres, l'amplitude des variations est peu importante et l'on peut négliger cette influence du pH.

L'extraction des bases échangeables s'effectuant le plus souvent par percolation, il est intéressant de voir dans quelle mesure les modalités de la percolation et en particulier la durée, influent sur l'extraction des cations. LEFÈVRE (1961) fait subir à une série de terres assez légères une percolation par l'acétate d'am-

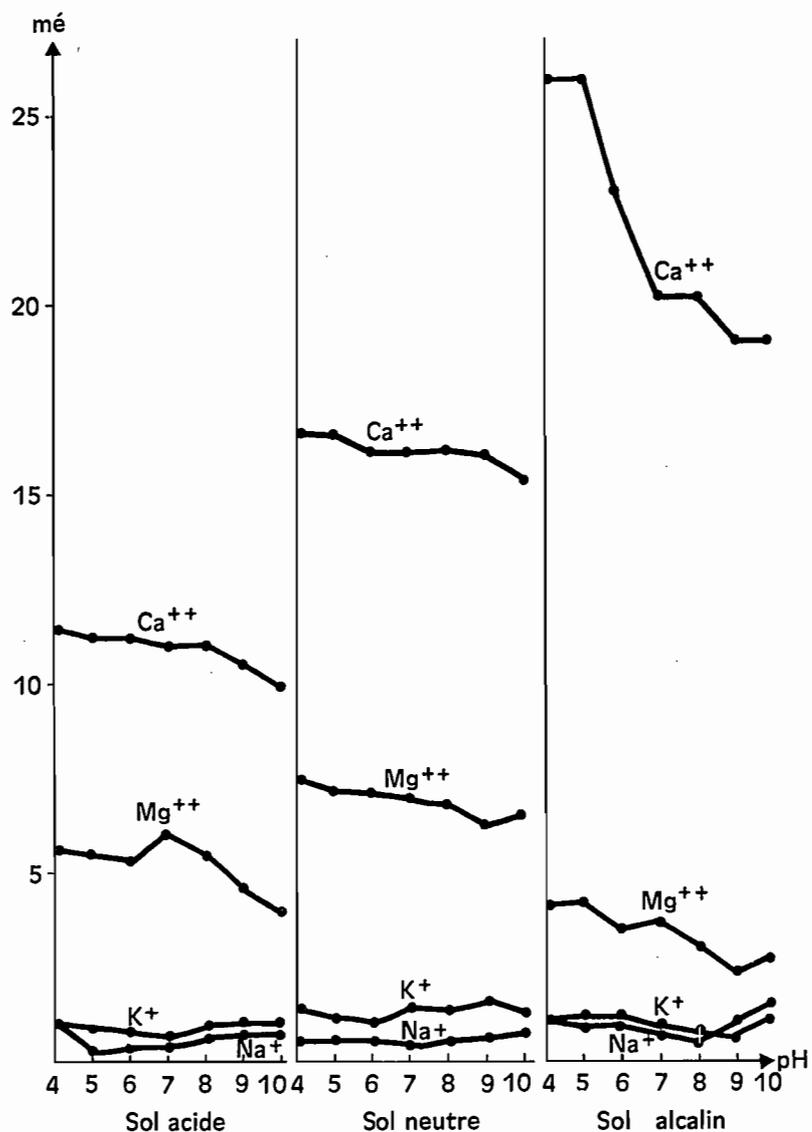


FIG. 37. — Extraction des bases échangeables de trois sols, à différents pH (LEFÈVRE, 1961).

monium très rapide (de 1/2 h à 1 h) et une percolation de durée normale (douze heures environ). Il obtient les résultats suivants :

- les valeurs obtenues pour le calcium échangeable sont sensiblement identiques,
- les chiffres pour le potassium et le magnésium échangeables sont plus élevés pour un lessivage de durée normale (respectivement 27 et 11 %) ;
- par contre un lessivage lent semble diminuer l'extraction du sodium.

B. — LES SOLS CALCAIRES

Il est toujours délicat dans les sols calcaires de distinguer le calcium échangeable du calcium provenant de la dissolution du carbonate de calcium. En effet, la plupart des solutions d'extraction utilisables dans le cas général dissolvent les carbonates, l'acétate d'ammonium en particulier. Si d'autre part ce calcaire est dolomitique, ce qui est assez fréquent, le même problème se pose pour le magnésium.

Après essai de différentes méthodes, la plupart des auteurs se résignent à ne pas déterminer les ions Ca^{++} et Mg^{++} . Ils posent alors comme hypothèse que dans tous les sols calcaires le complexe adsorbant est entièrement saturé, ceci étant donné l'abondance d'ions Ca^{++} et Mg^{++} et la valeur du pH toujours supérieure à 7 : il suffit d'une part de déterminer la capacité d'échange T , d'autre part les ions Na^+ et K^+ échangeables, ce qui ne pose pas de problème et d'écrire :

$$(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}) \text{ ech} = T - (\text{Na}^+ + \text{K}^+) \text{ ech}.$$

Cette méthode a cependant beaucoup d'inconvénients :

— tout d'abord, l'affirmation selon laquelle le complexe adsorbant d'un sol calcaire est toujours saturé est certainement fautive dans bien des cas (DEMOLON, 1952). Ce n'est seulement que lorsque le pH dépasse 8,2 que l'on peut considérer la saturation comme étant complète (BRADFIELD et ALLISON, 1933) ; rappelons que les derniers ions H^+ à déplacer sont très énergiquement adsorbés.

— il est souvent très important de connaître la proportion de magnésium échangeable, qui peut être responsable de certaines propriétés physiques et chimiques des sols (alcalisation, instabilité structurale, toxicité magnésienne, etc.).

— enfin il est bon de pouvoir contrôler les analyses en comparant T et S .

Plusieurs auteurs se sont donc attachés à mettre au point des méthodes de détermination du calcium et du magnésium échangeables des sols calcaires ; celles-ci peuvent se classer en trois catégories.

1° Utilisation d'une solution d'extraction qui ne dissout ni le carbonate de calcium, ni le carbonate de magnésium, ni la dolomite

Ces solutions sont rares ; l'acétate d'ammonium dissout à la fois le carbonate de calcium et le carbonate de magnésium. En solution alcoolique, la dissolution est cependant limitée (JACKSON, 1958).

TUCKER (1954) propose une solution N de chlorure d'ammonium dans l'alcool éthylique à 60°, ajustée à pH 8,5 : théoriquement, cette solution ne dissout pas les carbonates.

Le chlorure de baryum tamponné à pH 8,2 par la triéthanolamine (MEHLICH, 1948) a également été proposé ; HANNA et REED (1948), comparent les résultats obtenus à l'aide de cette solution avec ceux fournis par l'acétate d'ammonium, dans certains sols récemment chaulés ; leurs conclusions sont les suivantes : l'acétate d'ammonium déplace moins d'ions Ca^{++} et Mg^{++} que le chlorure de baryum, si la saturation en cations est faible ; cela serait dû à un plus faible pouvoir de remplacement de l'ion NH_4^+ . Par contre, quand le sol contient beaucoup de calcaire, c'est le contraire, car l'acétate d'ammonium dissout le carbonate de calcium. Si l'on établit la courbe de V en fonction du pH, on obtient une relation beaucoup plus satisfaisante avec le chlorure de baryum (fig. 38). Notons cependant que d'une façon générale,

l'acétate d'ammonium d'une part, le chlorure de baryum tamponné d'autre part, sont actuellement condamnés par de nombreux auteurs.

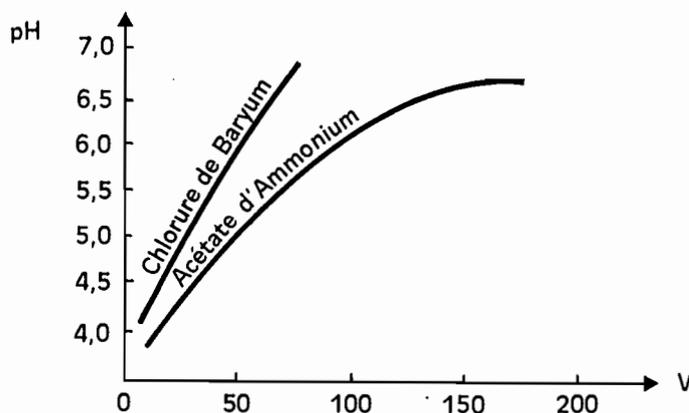


FIG. 38. — Taux de saturation obtenus avec le chlorure de baryum tamponné et l'acétate d'ammonium à partir d'échantillons d'un même sol, diversement chaulé (HANNA et REED, 1948).

L'utilisation de l'acétate de sodium (BOWER, REITEMEIER et FIREMAN 1952-1955) semble assez satisfaisante. D'après TOUJAN (1960), cette méthode donne des résultats approchés pour les ions Ca^{++} et pratiquement exacts pour les ions Mg^{++} : les solubilités des différents carbonates dans cette solution, à 25 °C, comparées aux solubilités dans l'acétate d'ammonium, sont indiquées dans le tableau XI.

TABLEAU XI

SOLUBILITÉ DE CARBONATES VARIÉS DANS L'ACÉTATE D'AMMONIUM N pH 7 ET L'ACÉTATE DE SODIUM N pH 8,2 EN MÉ/l (BOWER, REITEMEIER et FIREMAN, 1952).

Carbonate	Acétate de sodium N pH 8,2	Acétate d'Ammonium N pH 7,0
Calcite	1,62	17,1
Dolomite	0,75	9,4
Magnésite	0,15	1,44

Le magnésium échangeable serait intégralement entraîné par une solution saturée de sulfate de calcium : NIJENSOHN (1960).

YAALON et al. (1962) préconisent le mélange en égale quantité de chlorure de lithium 0,8 N et d'acétate de lithium 0,2 N, tamponné à pH 8,2, pour extraire les cations échangeables des sols calcaires et déterminer leur capacité d'échange.

2° Détermination du calcium provenant de la dissolution du calcaire

La méthode la plus ancienne est celle de HISSINK : on lessive le sol par deux litres successifs d'une solution de chlorure de sodium N ; la différence entre les teneurs en calcium du premier et du deuxième

percolat représente le calcium échangeable. Cependant, d'après BARBIER, l'extraction des cations échangeables n'est pas terminée à l'issue de la première percolation. Cette double percolation peut être évitée ; en effet, le chlorure de sodium dissout une quantité très faible de carbonate de calcium, quantité qui ne varie que très peu avec la concentration et la température ; on peut donc se contenter d'appliquer une correction facile à déterminer.

WILLIAMS (1928) propose une extraction par l'acide acétique ; les carbonates sont ensuite dosés dans l'extrait, ce qui permet d'apprécier le calcium provenant de la dissolution du calcaire. Il est également possible de réaliser un extrait au chlorure de sodium, dans lequel on dose les ions Ca^{++} , CO_3H^- et SO_4^{--} . On écrit alors (TOUJAN, 1960) :

$$\text{Ca}^{++} \text{ ech} = \text{Ca}^{++} \text{ dosé} - (\text{CO}_3\text{H}^- + \text{SO}_4^{--}).$$

Ces méthodes ne sont plus applicables si les sols contiennent en plus du carbonate de magnésium.

3° Utilisation de ^{45}Ca

Plusieurs auteurs préconisent l'utilisation du ^{45}Ca (SMITH, BLUME et WHITTAKER, 1953, BARBIER et TYSZKIEVICS, 1953, BLUME et SMITH, 1954). On met le sol en contact avec une solution de chlorure de calcium de concentration connue, marquée au ^{45}Ca . D'après les principes de l'équilibre isotopique, nous aurons :

$$\frac{\text{Radioactivité totale}}{\text{Calcium échangeable} + \text{calcium ajouté}} = \frac{\text{Radioactivité en solution}}{\text{Calcium en solution}}$$

Les mesures de radioactivité et la détermination du calcium restant en solution permettent donc d'obtenir la valeur du calcium échangeable.

BARBIER et TYSZKIEVICS (1953) vérifient que le calcium du calcaire n'intervient pas ou peu dans l'échange isotopique. REINIGER, LAHAN et BOLT (1964) émettent des conclusions identiques et pensent que cette méthode est la meilleure, aussi bien pour la mesure des cations échangeables que pour celle de la capacité d'échange. D'après BLUME et SMITH (1954), le calcium situé à la surface des cristaux de calcaire interviendrait cependant dans une faible mesure (ce qui n'est pas d'ailleurs un inconvénient).

Il semble qu'il s'agisse là de la meilleure méthode existant actuellement.

C. — LES SOLS SALÉS

La présence, dans les sols, de sels solubles complique également la détermination des cations échangeables ; il est en effet difficile de distinguer les cations libres présents dans la solution du sol, de ceux qui sont véritablement adsorbés sur le complexe adsorbant. De plus, ces sols en général jeunes (climats secs) contiennent encore beaucoup de minéraux primaires peu altérés et relativement solubles : KELLEY (1957).

Deux séries de méthodes sont proposées.

1° Méthodes par différence

Ce sont les méthodes les plus courantes (JACKSON, 1958, NIJENSOHN, 1960, TOUJAN, 1960, BOWER et HATCHER, 1962). Elles consistent à soustraire des cations extraits par une solution saline appropriée

(variable selon que le sol est calcaire ou non), ceux contenus dans l'extrait de saturation. On considère en effet que les cations solubles sont ceux que l'on peut déterminer dans cet extrait de saturation. C'est une hypothèse qui semble très valable (RUELLAN, 1964). BOWER et HATCHER (1962) préconisent cependant d'effectuer une légère correction pour le sodium soluble qui est surestimé par l'extrait de saturation.

Par ailleurs certains auteurs préconisent d'autres méthodes pour déterminer les cations solubles : la discussion porte le plus souvent sur le rapport terre-eau.

2° Méthodes par élimination préalable des sels

On lessive les sels solubles avant de pratiquer l'extraction des cations échangeables. Il est bien entendu impossible d'utiliser l'eau qui provoquerait un départ important des cations échangeables, surtout du sodium ; le plus souvent ce sont les alcools neutres et concentrés qui sont utilisés. Cependant bien des sels sont insolubles ou peu solubles dans les alcools. Pour les sols fortement salés, on a donc peu de chance de réussir à éliminer tous les sels.

D. — LES SOLS GYPSEUX

La bibliographie n'est pas très abondante à ce sujet. Le plus souvent, on se contente de déterminer le calcium échangeable par différence entre T et la somme des ions ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{++}$) échangeables, ces derniers étant mesurés par différence (voir sols salés). Signalons la méthode de NIJENSOHN (1960), qui utilise une solution saturée de sulfate de calcium qui lui permet de déterminer les ions Na^+ , K^+ et Mg^{++} échangeables (les sels solubles sont mesurés dans un extrait de pâte saturée dont l'humidité correspond à une succion de 0,001 atm. $pF = 0$).

Citons également la méthode préconisée par DURAND (1954) et VANLANDE (1956) qui s'inspire de la technique de HISSINK. Une quantité importante de gypse est préalablement ajoutée au sol (30 g de sulfate de calcium pour 25 g de terre). La quantité de gypse solubilisée par les deux extractions successives au chlorure de sodium est alors constante (814 mé/l) et on peut alors estimer le calcium échangeable par différence entre les quantités de calcium obtenues dans les deux percolats. D'après TOUJAN (1960), cette méthode sous estime le calcium échangeable, car en présence d'un excès de calcium introduit par le gypse, le sodium serait dans l'impossibilité de déplacer tout le calcium. Par ailleurs cette méthode serait très sujette aux erreurs d'analyse.

*
* *

Nous signalerons enfin que plusieurs auteurs (WOODRUFF, 1947, SCHACHTSCHABEL, 1951, LIVENS, 1954, LIVENS et VANSTALLEN, 1954, CHANG et al., 1956, PASCAUD et MINARD, 1960, OLLAT et COMBEAU, 1960, DIGLERIA, 1964, RUELLAN, 1964, CLARK et HILL, 1964) ont étudié des relations qui permettraient de connaître par la simple mesure du pH des sols (en présence d'eau ou de certaines solutions) le degré de saturation et la composition du complexe adsorbant. Il est certain que de telles relations existent mais elles ne peuvent jamais être généralisées : chaque type de sol répond à des lois fort différentes.

II. — DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE T

La capacité d'échange d'un sol se définit comme étant la quantité maximum de cations susceptible d'être fixée à l'état échangeable par le complexe adsorbant. Dans un sol donné, cette quantité maximum est équivalente à la somme des bases échangeables S , augmentée des ions H^+ et Al^{+++} échangeables.

Les trois premières parties de cette étude nous ont déjà montré que la capacité d'échange dépendait de nombreux facteurs ; parmi ces facteurs, deux sont essentiels quand il s'agit de mettre au point une méthode de détermination de la capacité d'échange d'un sol :

a) le pH que l'on donne au sol en le percolant ou l'agitant avec la solution choisie : le pH conditionne le nombre des ions H^+ échangeables, et pour obtenir une capacité d'échange maximum il faut se trouver en milieu alcalin ; d'après MITRA, RAJAGOPOLAN et MATBUR (1952a, 1952b) les capacités d'échanges des kaolinites, attapulgites et nontronites sont maximales entre pH 9 et 11. HOSKING (1948) montra également que la capacité d'échange des sols est maximale quand on utilise des solutions d'acétate d'ammonium de pH 9. Il ne convient pas cependant d'utiliser des pH supérieurs à 9, car la variation de la capacité d'échange observée peut alors tout simplement provenir d'une altération des constituants minéraux ou organiques des sols (VAN DER MAREL, 1950).

b) l'échangeabilité et la valence des cations initialement présents dans le sol et des cations que l'on apporte pour saturer le complexe : le déplacement intégral de certains cations, des ions H^+ en particulier, est parfois délicat et fait intervenir la concentration des réactifs utilisés, la composition des solutions, la nature des colloïdes : LIVENS (1954) ; d'autre part l'utilisation des cations polyvalents, ou de cations organiques, conduit parfois à une adsorption excédentaire.

D'autres sources de difficultés peuvent également interférer telles la dissolution de matières humiques, la présence de calcaire, de dolomie, de sels solubles ou de gypse.

En définitive, déterminer la capacité d'échange d'un sol apparaît du point de vue théorique, comme une entreprise difficile. Pratiquement, aucune des méthodes, pourtant très nombreuses, ne réussit à intégrer l'ensemble de ces données : chacune comporte obligatoirement une certaine part de conventionnel qui en limite l'application.

A. — CAS GÉNÉRAL : SOLS NON CALCAIRES, NON SALÉS, NON GYPSEUX

Les méthodes de mesure de la capacité d'échange sont extrêmement nombreuses (se référer à ce sujet au tableau récapitulatif très complet, dressé par LEFÈVRE, 1961) ; nous n'avons pas l'intention de toutes les citer. Nous présenterons certaines d'entre elles en nous efforçant par leur choix d'illustrer la diversité des moyens mis en œuvre et la multiplicité des problèmes soulevés.

Ces mesures font appel à deux groupes de méthodes, très différents. Le premier permet d'obtenir T en faisant la somme des bases échangeables et des hydrogènes échangeables. Le second détermine T directement.

1° Détermination indirecte de T : mesure des ions H^+ échangeables

Les déterminations séparées de S et des ions H^+ sont de moins en moins utilisées pour obtenir la capacité d'échange. Il existe cependant de nombreuses méthodes reposant sur ce principe. Le déplacement et la mesure des bases échangeables ne posent pas de difficultés, il n'en est pas de même pour les ions H^+ .

Les techniques mises au point dans le but de déterminer les ions H^+ échangeables procèdent en général par contact et percolation du sol, avec une solution d'électrolyte utilisant des cations divers, tamponnée ou non. Les ions H^+ échangeables déplacés sont dosés dans le percolat.

HARDY et LEWY (1929) traitent le sol par une solution neutre de chlorure de calcium. Le percolat est ensuite titré jusqu'à pH 7 par la chaux.

SHAW (1949-1951-1952) et bien d'autres auteurs (RHIEM 1946, LIVENS 1954, BARROWS et DROSDOFF, 1956) utilisent l'acétate de calcium 0.5.N. Le percolat est titré potentiométriquement par la soude ou la baryte jusqu'à pH 8.8.

BRADFIELD et ALLISON (1933) font appel au chlorure d'ammonium N tamponné à pH 7.4 par l'ammoniaque.

MEHLICH (1948) préconise le chlorure de baryum tamponné à la triéthanolamine à pH 8.2. On titre le percolat par l'acide chlorhydrique 0,04 N en présence d'un indicateur mixte. La différence avec un blanc donne la valeur des ions H^+ .

Il a été vu (p. 48) que dans les sols acides les ions H^+ qualifiés d'échangeables et récupérés dans les percolats de sels tamponnés, ne préexistaient vraisemblablement pas tous, sur le complexe adsorbant, une part parfois très importante provenant de l'hydrolyse et de la précipitation des formes échangeables de l'aluminium. L'utilisation d'un sel neutre non tamponné, quoique préférable pour identifier la nature de l'acidité d'échange, ne permettait pas non plus de faire la part exacte des charges portées par les ions alumineux et les ions H^+ . Les méthodes proposées pour doser les ions H^+ échangeables dans ces sols évaluent en fait la somme ($H^+ + Al^{+++}$) présente dans le percolat, directement si la solution prend le pH du sol, indirectement si la solution est tamponnée à un pH supérieur au pH de précipitation d' $Al(OH)_3$, la précipitation libérant des quantités équivalentes d'ions H^+ .

Au fur et à mesure que les sols se saturent en bases, le pH augmente et l'aluminium échangeable disparaît. Les ions H^+ deviennent de plus en plus difficiles à déplacer et tout particulièrement dans les sols riches en matière organique et en kaolinite. Les solutions extractives tamponnées à un pH supérieur à celui pour lequel le sol est ordinairement totalement saturé (7,6 à 8,2) devraient donc donner les valeurs maximum pour les ions H^+ échangeables.

INNES et BIRCH (1945), comparent quelques-unes des méthodes précédemment citées et constatent :

— la méthode de HARDY et LEWY utilisant le chlorure de calcium donne toujours des résultats très faibles, surtout dans les sols organiques.

— la méthode de BRADFIELD et ALLISON travaillant à pH 7,4 conduit à des résultats comparables à ceux fournis par la méthode de MEHLICH opérant à un pH plus élevé. Cet auteur pense que le pouvoir plus grand de remplacement manifesté par le baryum est ici compensé par la concentration plus forte en ions NH_4^+ .

Il semble en fait que de telles compensations soient accidentelles. On observe généralement des différences marquées selon qu'on utilise tel ou tel cation ; LEFÈVRE (1961), à ce sujet, compare les résultats obtenus, sur deux séries d'un même échantillon, par deux techniques utilisées par VAN DER MAREL (1950) : tableau XII.

TABLEAU XII
EXTRACTION DES IONS H^+ ÉCHANGEABLES PAR DEUX TECHNIQUES DIFFÉRENTES (LEFÈVRE, 1961)

Utilisation de l'acétate de sodium, pH 8,2 et titration du percolat par la soude pour revenir à pH 8,2									
H^+ mé	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,7
Utilisation de l'acétate de calcium, pH 8,2, et titration du percolat par la chaux pour revenir à pH 8,2									
H^+ mé	1,6	1,8	1,9	2,0	2,0	2,3	2,5	2,5

Nous constatons que les résultats sont très différents, selon qu'on utilise le sodium ou le calcium. De plus, à l'intérieur de chaque série, les écarts sont importants.

La Méthode de SHAW, qui fut adoptée comme Méthode officielle par les Américains, donnerait semble-t-il des résultats reproductibles mais trop faibles. Il n'y a pas remplacement complet des ions H^+ ; en effet, quand on suppose tout le complexe saturé en calcium on obtient un pH de 7. Celui-ci devrait être plus élevé, 7,6 à 8,2, suivant la quantité de gaz carbonique présente (BARROW et DROSDOFF, 1958). La méthode de MEHLICH reste la plus utilisée. Le fort pouvoir tampon de la solution et son pH élevé permettent d'obtenir de bons résultats dans les sols à kaolinite ou organiques. Il semble cependant préférable d'éviter son emploi dans les sols trop désaturés.

L'ensemble des méthodes proposées, conduit au remplacement des ions H^+ à des degrés divers difficiles à apprécier. Les résultats obtenus sont souvent difficilement comparables, ou peu reproductibles. Actuellement on utilise peu cette détermination séparée des ions H^+ échangeables pour mesurer la capacité d'échange.

2° Détermination directe de T

2.1. TECHNIQUES CLASSIQUES

L'ensemble de ces techniques comporte trois phases bien distinctes :

- saturation intégrale du complexe adsorbant par un cation mono ou divalent ;
- élimination de l'excès de ce cation par lavage ;
- déplacement et dosage du cation adsorbé.

Nous verrons au cours du développement suivant, intitulé techniques particulières, que la seconde et la troisième phase peuvent être supprimées.

C'est en premier lieu le choix du réactif de saturation qui conditionne et explique dans une large mesure la diversité des résultats obtenus. Nous classerons donc ces méthodes en fonction des réactifs de saturation utilisés.

2.1.1. Saturation par une base

C'est à HISSINK, (1925, 1926), que l'on doit la première détermination de la capacité d'échange.

Après désaturation de la terre par l'acide chlorhydrique on prépare des échantillons que l'on met en présence de quantités croissantes d'eau de baryte. Le dosage de la baryte restant en solution permet de

constater que la fixation du cation, complète dans les premiers échantillons, devient imparfaite au fur et à mesure que les quantités de baryte initialement ajoutées augmentent. A partir d'un certain point, le baryum n'est généralement plus retenu et les points figuratifs (fig. 39) s'alignent sur une droite de coefficient angu-

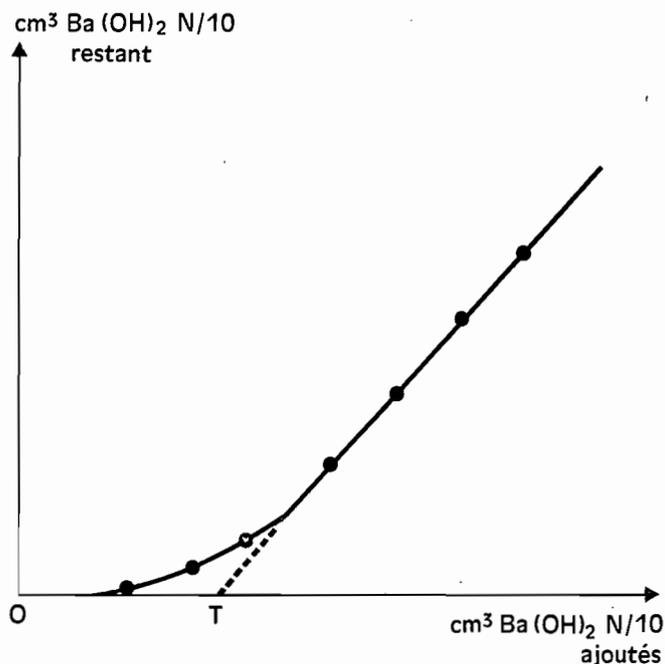


FIG. 39. — Détermination de T par la méthode HISSINK (1925, 1926).

laire voisin de 1. L'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses donne la valeur de la capacité d'échange. On peut également utiliser la chaux ou la soude, mais pour cette dernière un large excès est nécessaire et les résultats ne sont pas toujours identiques ; en effet la soude donne lieu à une forte hydrolyse de l'argile sodique, et la valeur trouvée dans ce cas est plus faible qu'avec les alcalino-terreux pour lesquels il y a floculation des colloïdes : GLAESER (1946).

MOREL (1957) pense que cette méthode est inapplicable à des argiles fragiles qui se détériorent en milieu acide lors de la désaturation (vermiculite, sépiolite). D'autre part, cette technique conduit toujours à des résultats supérieurs, sauf pour la kaolinite, à ceux obtenus à l'aide des techniques habituelles. Le coefficient angulaire final est rarement voisin de 1, ce qui semblerait prouver une fixation excédentaire. MUNIER et RIVIÈRE (1948) constatent également que l'emploi de la baryte surestime la capacité d'échange des argiles. En fait, il est normal d'obtenir des valeurs plus fortes que celles obtenues par d'autres méthodes car l'échange des ions H^+ s'effectue dans des conditions non comparables et qui dépendent du pH final, ici très élevé, auquel le sol est amené.

2.1.2. Saturation par un sel neutre d'acide fort

Les chlorures de sodium, potassium, ammonium sont parfois utilisés. Ces sels non tamponnés prennent rapidement le pH du sol. Dans les sols acides, on considère qu'ils saturent l'ensemble des sites correspondant aux charges permanentes du sol. D'une manière générale, les valeurs de capacité d'échange

sont inférieures à celle obtenues à l'aide de réactifs d'extraction, laissant le sol à un pH plus élevé. L'utilisation des sels neutres non tamponnés est préconisée par certains auteurs.

2.1.3. *Saturation par un sel neutre tamponné*

Les méthodes proposées s'inspirent pour la plupart de la méthode de MEHLICH et utilisent le chlorure de baryum.

Méthode de MEHLICH (1948). Percolation de la terre par le chlorure de baryum tamponné à pH 8,2 par la triéthanolamine ; lavage au chlorure de baryum tamponné (élimination des ions de la triéthanolamine) ; lavage à l'eau, déplacement du baryum par le chlorure de calcium 0,6 N, pH 8, et précipitation sous forme de BaCrO_4 ; dosage par colorimétrie.

DE LEENHEER et MAES (1959) modifièrent la méthode en déplaçant le baryum par le chlorure d'ammonium ou l'acide chlorhydrique et en dosant le baryum au photomètre.

CECCONI et POLESSELLO (1956) utilisent pour les sols acides un réactif de MEHLICH concentré, puis déplacent le baryum, après lavage, par une solution titrée de sulfate de magnésium. L'excès de magnésium est dosé volumétriquement par la méthode au versénate.

BRADFIELD et ALLISON (1933) définissent les sols saturés de la manière suivante : « Ce sont des sols qui ont atteint leur équilibre en présence d'un excès de carbonate de calcium à la pression partielle de CO_2 existant dans l'atmosphère et à une température de 25° . Le pH de tels sols est généralement compris entre 7,6 et 8,2 ». La solution à utiliser pour déplacer l'ensemble des cations échangeables (ions H^+ compris) doit donc logiquement être tamponnée à une valeur de pH supérieure ou égale à celle pour laquelle le sol est entièrement saturé. D'après MEHLICH (1942) les cations divalents et en particulier le baryum, remplacent plus facilement les ions H^+ que les monovalents. Ce même auteur indique d'autre part que le remplacement des ions H^+ par le baryum est maximum à pH 8,2. L'utilisation d'une solution de chlorure de baryum fortement tamponnée à pH 8,2, semble donc très justifiée, et propre à fournir une valeur maximum de la capacité d'échange. Les résultats obtenus sont en général plus élevés que ceux fournis par la méthode à l'acétate d'ammonium. MEHLICH constate qu'avec une saturation en base accrue l'accord entre ces deux méthodes augmente ; par contre, pour PRATT et HOLOWAYCHUK (1954) les différences sont sans relation avec la saturation en base des échantillons.

La nature des minéraux argileux semble jouer un rôle important dans les différences observées (cf. p. 106).

Certains auteurs soulignent diverses difficultés techniques, difficilement contrôlables, qui limitent l'intérêt de ces méthodes :

VAN HOVE, VAN RUYMBEKE et DE LEENHEER (1956) constatent que le déplacement du baryum est incomplet avec le chlorure d'ammonium ; LEFÈVRE (1961) arrive aux mêmes conclusions en utilisant le chlorure de calcium ou l'acide chlorhydrique. Le déplacement du baryum au moyen des ions H^+ (acide chlorhydrique 0,5 N) semble cependant meilleur que le déplacement par les ions Ca^{++} ou NH_4^+ et donne des résultats supérieurs : en effet le baryum formerait avec l'humus des sels insolubles dans le chlorure d'ammonium, mais solubles dans l'acide chlorhydrique (VAN HOVE et al. 1956).

L'élimination par l'eau du baryum non fixé par le sol semble être imparfaite ou donner lieu à une hydrolyse partielle du baryum échangeable. LEFÈVRE (1961) remarque que les valeurs qu'il obtient sont dans l'ensemble inférieures à celles fournies par la méthode à l'acétate d'ammonium (méthode METSON) ; il en déduit qu'il n'y a pas compensation des erreurs introduites, d'une part au cours de l'élimination du baryum en excès, et d'autre part au cours du déplacement du baryum adsorbé.

2.1.4. *Saturation par un sel hydrolysé*

Les acétates sont les plus couramment utilisés et tout particulièrement ceux d'ammonium et de baryum.

2.1.4.1. — *Acétate d'ammonium*

Il est intéressant de constater qu'en solution, l'acétate d'ammonium, quoique sel d'acide et de base faible, a un pH de 7

En effet, CH_3COOH $\text{pK}_1 = 4,8$
 NH_4OH $\text{pK}_2 = 9,2$

d'où $\text{pH du sel } \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2} = 7$

Cette particularité (qui ne diminue d'ailleurs en rien le caractère conventionnel des méthodes utilisant l'acétate d'ammonium), la facilité avec laquelle on peut se débarrasser de l'anion et du cation, l'efficacité moyenne de remplacement, sont autant de raisons qui semblent avoir motivé l'emploi de ce réactif, à la fois pour l'extraction des bases échangeables et l'établissement d'une méthode de référence concernant la mesure de la capacité d'échange. La méthode officielle américaine utilise l'acétate d'ammonium.

Les méthodes utilisant l'acétate d'ammonium sont très nombreuses ; nous n'en citerons que quelques-unes :

— Technique officielle américaine. Saturation du sol par l'acétate d'ammonium ; lavage à l'alcool, puis distillation du sol en présence de soude 14 N.

— Technique courante (LEFÈVRE, 1961). Percolation par l'acétate d'ammonium N ; élimination de l'excès par l'alcool ; lessivage de l'ion NH_4^+ par le chlorure de potassium ; distillation du percolat en présence de soude.

— Technique METSON (1956). Percolation par l'acétate d'ammonium N ; élimination de l'excès par l'alcool légèrement ammoniacal ; distillation du sol en présence de magnésie.

Les variantes sont très nombreuses et portent essentiellement sur les modalités de saturation, de lavage et de déplacement de l'ion NH_4^+ .

Saturation

Certains auteurs procèdent par percolation, d'autres par agitation et chauffage à 70°, pendant 2 h, suivi de percolations (WAHHAB et AHMAD, 1957) — contact pendant une durée plus ou moins longue (JAWORSKI, 1959). Il ne semble pas cependant que ces différents procédés aient une influence très marquée sur l'adsorption de l'ion NH_4^+ . D'après LEFÈVRE (1961) la durée de contact de 4 jours préconisée par JAWORSKI, n'apporte pas de modifications sensibles. METSON (1956) indique cependant qu'une percolation trop rapide ou trop lente peut conduire à des erreurs ; LEFÈVRE montre que les valeurs de capacité d'échange obtenues pour des sols non ou très peu calcaires, sont de fait légèrement supérieures si l'on opère un lessivage trop rapide, mais les écarts restent néanmoins de l'ordre de la précision des dosages et l'on peut admettre que les résultats sont identiques.

Lavage

On utilise généralement l'alcool absolu ou à 95° pour entraîner l'excès d'ions saturants. Il semble cependant qu'une légère hydrolyse des cations adsorbés, puisse encore se produire avec ce réactif. Cette hydrolyse ne semble pas avoir lieu quand on utilise l'alcool légèrement ammoniacal préconisé par METSON

Déplacement de l'ion NH_4^+

Les sols contenant certains minéraux argileux tels illites, vermiculites, montmorillonites ou même des fractions grossières de biotites, fixent des quantités notables d'Ammonium sous forme non échangeable. Cette fixation ne semble pas exister dans les sols à kaolinite. Ce phénomène introduit donc des erreurs dans l'appréciation de l'ammonium échangeable. On peut réaliser le déplacement de l'ammonium de deux manières :

— *lessivage du sol* : SCHACHTSCHABEL (1940) déplace les ions NH_4^+ en percolant par le chlorure de baryum 0,1 N, PEECH et al. (1945, 1947) utilisent le chlorure de sodium, ESQUEVIN le chlorure de calcium, etc. D'après ALLISON, ROLLER et DOETSCH (1953-1955), le lessivage répété par le chlorure de sodium conduit à un remplacement total de l'ammonium (fixé + échangeable). Utilisant différents chlorures et l'acide chlorhydrique, ils indiquent que le chlorure de sodium aurait le plus grand pouvoir de remplacement vis-à-vis de l'ion NH_4^+ et le chlorure de potassium le moindre. Pour ces auteurs, l'ammonium « fixé » correspondrait à la fraction non déplacée par le chlorure de potassium.

— *distillation directe du sol en présence d'une base* : ce procédé semble le plus rapide et le plus efficace. PRATT et HOLOWAYCHUCK (1954) montrent qu'après 10 heures de contact sol-acétate d'ammonium, la distillation directe du sol en présence de soude N, extrait 100 % de l'ammonium, et le lessivage par le chlorure de sodium seulement 97,5 %. BARSHAD (1951) estime de même que la distillation est préférable au lessivage. La baryte et la soude déplacent presque tous les ions NH_4^+ ; la magnésie et la potasse sont moins actives.

A cet égard BARSHAD considère comme ammonium « fixé » la différence entre les quantités d'ammonium déplacées par deux distillations, l'une en présence de baryte ou de soude, et l'autre en présence de potasse ou de magnésie : cette évaluation de l'ammonium « fixé » donne des valeurs légèrement plus élevées que celles fournies par la méthode préconisée par ALLISON et ROLLER.

D'après LEFÈVRE (1961) qui utilise la méthode BARSHAD, il ne faut pas surestimer les quantités d'ammonium « fixé » qui ne dépassent que rarement 4 % de l'ammonium total.

La distillation du sol, en présence de soude, semble provoquer une certaine attaque de la matière organique, attaque qui n'a pas lieu avec la magnésie.

En définitive, il semble préférable d'utiliser la magnésie (méthode METSON) pour limiter ou supprimer la distillation de l'ammonium « fixé » et éviter la minéralisation d'une partie de la matière organique.

Remarque. — *Solubilisation de la matière organique*: L'acétate d'ammonium solubilise une certaine quantité de matière organique, réduisant ainsi l'adsorption des ions NH_4^+ , donc la valeur de la capacité d'échange : PURI et UPPAL (1939), GOLDEN, GAMMON, THOMAS (1942).

PERKINS (1952) indique que l'acétate d'ammonium fournit parfois des valeurs un peu plus faibles que le chlorure d'ammonium et attribue ce fait à la dissolution de la matière organique par l'acétate. KICK (1951) estime cependant que cette solubilisation ne peut introduire que des erreurs très faibles, négligeables dans des sols moyennement humifères. LEFÈVRE (1961) partage cet avis mais souligne cependant que dans les sols tourbeux et les terreaux la solubilisation devient importante et rend inadéquate la méthode à l'acétate d'ammonium.

2.1.4.2. — Acétate de baryum

De nombreux auteurs ont eu recours à cet acétate pour mesurer la capacité d'échange. Ainsi SCHACHTSCHABEL (1941) percole par une solution d'acétate de baryum 0,1 N à pH 7. Les ions Ba^{++} adsorbés sont déplacés par le chlorure d'ammonium 0,1 N, pH 7 ; et dosés au photomètre.

MEHLICH (1948) déplace les ions Ba^{++} par l'acétate d'ammonium ; l'acide chlorhydrique, le chlorure d'ammonium ou le chlorure de potassium peuvent être également utilisés.

Certains auteurs signalent que cet acétate est particulièrement actif dans le déplacement des ions H^+ . GOLDEN, GAMMON, THOMAS (1942) pensent même que l'acétate de baryum surestime la capacité d'échange. D'autres indiquent au contraire que cet acétate est peu tamponné et ne déplace que peu d'ions H^+ dans les sols acides : PRATT et HOLOWAYCHUK (1954). Son efficacité serait supérieure dans les argiles du type 2 : 1 (montmorillonite, vermiculite, illite) à celle notée dans les argiles 1 : 1 (kaolinite) et les sols humifères : HANNA et REED (1948).

D'après MEHLICH (1948), en présence de titanite, phosphate ferrique ou d'acide silicique, l'adsorption du baryum est plus grande à partir du chlorure de baryum tamponné qu'à partir de l'acétate de baryum. C'est le contraire si le sol contient du silicate de calcium, de la calcite, de l'apatite ou du phosphate de calcium. DE LEENHEER et MAES (1954) remarquent également l'efficacité plus grande du chlorure de baryum tamponné, dans les sols acides.

2.1.4.3. — Autres acétates

L'acétate de sodium, préconisé par BOWER, REITEMEIER et FIREMAN (1952) est surtout utilisé dans les sols alcalins.

D'après GOLDEN et al. (1942), l'acétate de potassium serait le meilleur réactif pour mesurer la capacité d'échange.

SIELING (1941) fait appel à l'acétate de cuivre et obtient des résultats comparables à ceux fournis par l'acétate d'ammonium. D'autres techniques ont été élaborées à l'aide d'acétates divers : acétates de calcium, magnésium, manganèse, strontium, etc.

2.1.5. Saturation par des composés organiques

Certains cations organiques de petite dimension ont été expérimentés avec succès. MOREL (1957) utilise le chlorure de monométhylamine et, surtout, le chlorure de cobaltihexamine. Cette dernière technique est la suivante :

— Technique au chlorure de cobaltihexamine. $Cl_3(Co(NH_3)_6)$. 100 mg à 1 g de terre, suivant la capacité d'échange présumée, sont mélangés à 25 cm³ de solution titrée de chlorure de cobaltihexamine ; on agite une heure, on centrifuge et dans le liquide surnageant on dose l'ammoniaque par distillation [$CO(NH_3)_6^{+++} \rightarrow (6 NH_3)$] ou le cobalt colorimétriquement.

MOREL (1957) compare cette méthode à la méthode de référence suivante : saturation par l'ion Ca^{++} et déplacement de Ca^{++} par plusieurs traitements à l'acide chlorhydrique. Les résultats sont les mêmes et l'échange entre l'ion Ca^{++} et l'ion $CO(NH_3)_6^{+++}$ est rigoureusement stoechiométrique. AMAVIS (1959) obtient des résultats très voisins en confrontant cette méthode à celle utilisant l'acétate d'ammonium ; dans ce dernier cas, il semble cependant que la technique au chlorure de cobaltihexamine qui travaille au pH du sol fournisse des résultats légèrement inférieurs dans les sols acides et généralement supérieurs dans les sols alcalins (ORSTOM : non publié).

D'autres composés organiques ont été testés et différentes techniques mises au point. Ainsi, VAN OLPHEN (1950) préconise l'emploi du Bromure d'ammonium cétyltriméthyl, KALOVOULOS (1964) le triphénylméthylphosphonium bromure.

2.2. TECHNIQUES PARTICULIÈRES

Certaines de ces méthodes ont été conçues pour pallier les inconvénients introduits par la phase de lavage (cf. p. 102).

2.2.1. Amélioration des méthodes classiques

OLLAT (cf. PELLOUX, 1963) mit au point une technique utilisant le chlorure de calcium N, tamponné à pH 7 par la triéthanolamine : on percole 10 g de terre par 500 cm³ de chlorure de calcium tamponné, puis par 150 cm³ de chlorure de calcium non tamponné N/10. On ne lave pas. Tout le calcium (adsorbé et en excès) est déplacé par 500 cm³ de nitrate de potassium N. On dose dans le percolat les ions Ca⁺⁺ et Cl⁻, ces derniers permettant de connaître l'excès de chlorure de calcium.

OKASAKI, SMITH et MOODIE (1962) préconisent pour les sols neutres ou acides et ne contenant pas d'anions pouvant précipiter le baryum, une solution mixte d'extraction à pH 7, d'acétate de baryum 0,8 N — chlorure de baryum 0,2 N. Après plusieurs agitations et centrifugations, on pèse la terre plus ce qu'elle retient de solution d'extraction : on peut donc apprécier la quantité de solution saline retenue. On percole ensuite par l'acétate d'ammonium et l'on dose les ions Ba⁺⁺ et Cl⁻, la capacité d'échange étant égale à leur différence (après correction pour tenir compte des proportions primitives de ces deux ions). La quantité d'ions Cl⁻ doit correspondre à celle calculée d'après les pesées. On peut, sans modifier les valeurs trouvées, remplacer l'ion Ba⁺⁺ par l'ion Na⁺ ou Ca⁺⁺, si la solution est maintenue à pH 7. A un pH supérieur, 8,2 par exemple, et en raison du risque de précipitation du baryum ou du calcium, seule l'utilisation de l'acétate de sodium est valable.

2.2.2. Recours à des principes divers

2.2.2.1. — Diminution du titre en cations du réactif d'extraction

Quelques méthodes ont été établies sur ce principe. Nous citerons celle de RHIEM et al. (1955) : le sol est agité avec une solution d'oxalate d'ammonium et en présence d'un certain poids de calcaire de manière à obtenir un pH voisin de 8,5. Après clarification on détermine la baisse du titre en ammonium, diminution qui correspond à l'ammonium fixé par le sol, donc à la capacité d'échange. D'après son auteur, cette méthode conduit à des résultats voisins de ceux fournis par la méthode MEHLICH dans les sols peu organiques. LEFÈVRE (1961) observe des résultats, ou inférieurs, ou supérieurs, à ceux obtenus par la méthode METSON, sans qu'il apparaisse d'écarts systématiques dans un sens ou dans l'autre, que ce soit dans les sols acides ou alcalins. Cette méthode très rapide est à déconseiller dans les sols organiques, l'oxalate d'ammonium dissolvant des quantités importantes de matières organiques.

2.2.2.2. — Utilisation des ions marqués

AMAVIS (1959) utilise ⁹⁰Sr et ¹³⁷Cs. Cet auteur procède par bains. On échange d'abord les ions de la terre avec ceux d'une solution N/10 de strontium ou de césium. Au moyen d'agitations successives et en rejetant chaque fois les liquides surnageants, sans faire de lavage, on ajoute un certain volume de solution N/10 de strontium marqué par ⁹⁰Sr (ou de césium marqué par ¹³⁷Cs).

D'après le principe de l'échange isotopique, à l'équilibre le rapport des concentrations des deux isotopes du strontium (ou du césium) est le même dans la phase liquide et la phase solide. Les mesures de la radioactivité de la solution initiale et de la solution surnageante séparée par centrifugation, permettent d'obtenir la valeur de la capacité d'échange. Les résultats obtenus par cette méthode sont légèrement supérieurs à ceux fournis par la méthode à l'acétate d'ammonium. De plus, la précision des mesures est moins bonne.

BLUME et SMITH (1954) procèdent d'une manière analogue, mais utilisent l'acétate de calcium N, pH 7 marqué par le ^{45}Ca .

POPA, STOICA et CONSTANTINESCO (1964) font appel au chlorure de baryum, tamponné par la triéthanolamine et marqué par ^{140}Ba .

Ces méthodes évitent la phase de lavage. A cet effet, il est intéressant de constater que les résultats obtenus par BLUME et SMITH d'une part, et par OKASAKI d'autre part, à l'aide de leur méthode respective, sur un même échantillon, donnent des résultats très voisins. OKASAKI (1962).

2.2.2.3. — Stabilité de la suspension

VAN OLPHEN (1950) remarque que l'adsorption de petites quantités de bromure d'ammonium cétyltriméthyl (« lissolamine A ») à une suspension d'argile, provoque d'abord sa floculation, puis sa redispersion. Le minimum de stabilité est obtenu quand toute la capacité d'échange est saturée ; ce minimum de stabilité étant difficilement visible, on le détermine en ajoutant une paraffine de gaz-oil, qui fait apparaître une émulsion dès que la saturation est complète. La méthode originale proposée par cet auteur et basée sur ce principe, serait très rapide et applicable à de très petites quantités d'argiles.

3° Quelques remarques relatives au choix d'une méthode de mesure de la capacité d'échange

Beaucoup d'auteurs se sont préoccupés de tester la valeur des différentes méthodes et de les comparer entre elles. Les résultats sont nombreux, fragmentaires, souvent contradictoires.

L'examen des méthodes les plus courantes nous a permis d'entrevoir certains avantages et inconvénients attachés à leur utilisation. Le choix d'une méthode de détermination de la capacité d'échange, parfaitement adaptée à un travail particulier, s'avère toujours difficile ; les remarques suivantes se proposent de mettre l'accent sur quelques points particuliers, de manière à faciliter ce choix, ou du moins prévenir certaines difficultés.

3.1. INFLUENCE DU pH

Peu d'auteurs contestent actuellement l'influence du pH sur la capacité d'échange ; les valeurs de capacité d'échange obtenues par diverses méthodes dépendent en premier lieu du pH final auquel le sol est porté. En général les différences seront d'autant plus marquées que le sol sera plus acide.

Les réactifs d'extraction utilisés ne sont pas tous également tamponnés. Les valeurs de capacité d'échange les plus élevées seront logiquement obtenues avec les solutions les mieux tamponnées, au pH le plus élevé.

3.2. UTILISATION DES CATIONS MONO OU DIVALENTS

Compte tenu des remarques précédentes, les valeurs de capacité d'échange fournies par les mono-valents usuels Na^+ , K^+ , NH_4^+ sont généralement sensiblement identiques. K^+ donnerait néanmoins les résultats les plus faibles. Pour les ions divalents, nous avons vu que d'après BOWER et TRUOG (1940) les chiffres obtenus seraient d'autant plus élevés que le cation considéré fournit une base plus faible. Il semble que les écarts observés, imputables à l'utilisation des mono ou divalents usuels, soient en relation assez étroite avec la nature du complexe adsorbant.

3.2.1. Sols renfermant de la montmorillonite

SAWHNEY, JACKSON et COREY (1959) comparent l'utilisation des ions Ca^{++} et K^+ pour saturer une montmorillonite, le déplacement de ces ions étant réalisé par l'acétate d'ammonium ou de sodium. Ils considèrent que Ca^{++} et K^+ fournissent des résultats voisins pour T . DE ENDREY et QUAGRAINE (1960) obtiennent des résultats analogues sur des sols tropicaux à montmorillonite, les ions utilisés étant alors NH_4^+ et Ba^{++} . MEHLICH (1945) constate de même une bonne concordance entre les résultats obtenus avec l'acétate d'ammonium et ceux fournis par le chlorure de baryum tamponné, pour les minéraux du type 2:1. PRATT et HOLOWAYCHUK (1954) notent également que les écarts entre les deux méthodes précédentes sont les plus faibles dans les sols où la montmorillonite est dominante.

L'adsorption des mono et des divalents semble donc comparable dans les sols à montmorillonite.

3.2.2. Sols renfermant de la vermiculite

La capacité d'échange mesurée avec l'ion K^+ déplacé par l'acétate d'ammonium est beaucoup plus faible dans les sols à vermiculite, que si l'on utilise l'ion Ca^{++} déplacé par l'acétate d'ammonium ou l'acétate de sodium (SAWHNEY, JACKSON et COREY, 1959). De plus, pour ces sols, le calcium déplacé par l'acétate de sodium donne des T nettement plus élevés que si le calcium est déplacé par l'acétate d'ammonium. Les sols contenant souvent de la vermiculite, ces auteurs recommandent pour saturer ces sols, puis pour déplacer l'ion saturant, d'utiliser des ions de petit diamètre.

3.2.3. Sols renfermant de la kaolinite

La saturation des sols à kaolinite par les divalents semble conduire à des valeurs de capacité d'échange supérieures à celles observées en faisant appel aux ions monovalents. Ce fait est particulièrement souligné par DE ENDREY et QUAGRAINE (1960). Dans certains sols du Ghana, le rapport :

$$\frac{\text{Capacité échange mesurée avec l'ion } \text{NH}_4^+ : \text{TNH}_4}{\text{Capacité échange mesurée avec l'ion } \text{Ba}^{++} : \text{TBa}}$$

compris entre 0,9 et 1 dans les sols à montmorillonite, diminue très fortement à mesure que les matériaux s'enrichissent en kaolinite et peut atteindre 0,56.

MEHLICH (1945) indique de même, que les écarts entre les deux méthodes acétate d'ammonium et chlorure de baryum tamponné, sont les plus grands dans les sols à kaolinite.

Nous avons déjà évoqué diverses théories en particulier celle de BOWER et TRUOG, pour expliquer cette particularité ; DE ENDREY considère qu'il existe des mécanismes spécifiques de fixation des mono et des divalents, de telle sorte que les charges permanentes correspondraient à la capacité d'échange que l'on observe avec les monovalents, la dissociation des Si-OH représentant la capacité additionnelle enre-

gistrée avec les divalents. Pour cet auteur, il est préférable d'utiliser un ion divalent pour la mesure de la capacité d'échange des sols tropicaux renfermant de la kaolinite. L'utilisation de l'ion NH_4^+ conduit à des valeurs de T trop faibles, et à des taux de saturation souvent trop élevés, aberrants si l'on considère le pH du sol parfois très acide.

3.2.4. Sols renfermant des allophanes

VAN DER MAREL (1950) constate que l'adsorption des cations est plus grande dans les sols contenant beaucoup de gels acides et amorphes, fréquents dans les sols volcaniques (cf. p. 19) ; ces sols retiennent beaucoup plus de calcium si on les percole par l'acétate de calcium, que d'ammonium si on les percole par du chlorure d'ammonium. Si on détruit ces gels par de l'acide chlorhydrique 7 % à 55 °C, l'ammonium adsorbé devient presque égal au calcium adsorbé.

DE ENDREY et QUAGRAINE (1960) observent un rapport $\frac{T \text{ NH}_4}{T \text{ Ba}}$ voisin de 0,50 dans certains sols à allophanes du Ghana, mais une adsorption moléculaire importante de l'acétate de baryum semble se produire.

3.2.5. Sols renfermant de la matière organique

On peut faire pour ces sols les mêmes remarques que pour les sols à kaolinite, les monovalents, NH_4^+ en particulier, étant impuissants à saturer l'ensemble des sites apparemment accessibles aux divalents. A ce sujet, DE ENDREY (1960) émet l'hypothèse suivante : dans la matière organique, les groupements carboxyles fourniraient la capacité pour les monovalents, les groupements phénoliques la capacité additionnelle manifestée par les divalents.

L'utilisation des cations mono ou divalents semble donc conduire à des valeurs de capacité d'échange nettement différentes dans certains cas. Certains auteurs mettent cependant en doute ces conclusions. Pour OKASAKI, SMITH et MOODIE (1963-1964) les résultats apparemment très significatifs obtenus par DE ENDREY et QUAGRAINE, sont dus aux erreurs introduites par une méthode courante de mesure, comportant une phase de lavage. Il est très difficile de contrôler cette phase de lavage : la compensation entre la rétention saline et la perte de cations adsorbés, par hydrolyse, n'est pratiquement jamais réalisée ; celle-ci se produit à l'issue d'un certain nombre de lavages, qui est fonction du réactif d'entraînement, du cation utilisé, de la nature de chaque échantillon. Ces auteurs estiment qu'il est plus simple et plus rigoureux d'utiliser une méthode ne comportant pas cette phase difficile à contrôler. Ils vérifient donc à l'aide de l'une de ces méthodes les conclusions de DE ENDREY sur la kaolinite et constatent que les ions Ba^{++} et Na^+ donnent les mêmes résultats. Pour ces auteurs, l'adsorption plus grande des cations divalents ne serait donc qu'apparente et imputable aux modalités expérimentales.

Il faut souligner enfin, que les méthodes de détermination de la capacité d'échange comportant une phase de lavage, pourraient être inadéquates pour les sols tropicaux (SUMNER, 1963) : en effet, ces sols manifestent parfois une rétention anionique importante. Au cours de la phase de saturation, les anions et les cations de l'électrolyte sont présents à une concentration telle que l'on peut supposer l'ensemble des sites positifs et négatifs saturé. Lors de la phase de lavage, par l'eau par exemple, il se produit certainement une expansion de la double couche, suffisante pour désorber une partie importante des anions : il en résulte alors une certaine neutralisation des charges négatives par les charges positives libérées, qui s'accompagne d'une libération correspondante de cations ; dans ces conditions, la capacité d'échange mesurée sera donc trop faible.

B. — LES SOLS CALCAIRES

La validité des méthodes précédemment décrites est souvent remise en question lorsqu'il s'agit d'obtenir la capacité d'échange des sols calcaires.

1° Acétate d'ammonium

Les méthodes utilisant l'acétate d'ammonium ne seraient plus applicables (HANNA et REED, 1948, MEHLICH 1948, THOMPSON 1953, DE LEENHEER et MAES 1954, BLUME et SMITH 1954, RHIEM et al. 1954, MAZOYER 1956).

- on travaille à un pH trop bas,
- l'acétate d'ammonium dissout des carbonates, ce qui empêche le déplacement complet du calcium et du magnésium échangeables.

Les valeurs de capacité d'échange obtenues seraient donc trop faibles ; FATHI AMER (1960) note cependant que T déterminé par l'acétate d'ammonium est très voisin de S , si l'on adopte les techniques suivantes pour mesurer les différents cations échangeables :

- ions Ca^{++} : utilisation de ^{45}Ca .
- ions Mg^{++} : déplacement par l'acétate de sodium et correction pour tenir compte de la solubilité de la dolomite.
- ions K^+ et Na^+ : déplacement par l'acétate d'ammonium. Cet auteur préconise donc l'acétate d'ammonium et estime que les autres méthodes (^{45}Ca , acétate de sodium) donnent des résultats beaucoup trop forts.

Notons que CHAPMAN et KELLEY (1930) avaient proposé de majorer de 10 % la capacité d'échange obtenue avec l'acétate d'ammonium. TOUJAN (1960) estime que cette correction est valable.

2° Acétate de baryum

D'après DE LEENHEER et MAES (1954) la méthode de SCHACHTSCHABEL utilisant l'acétate de baryum, n'est pas bonne pour les sols calcaires. On obtient des résultats trop forts. Il se forme du carbonate de baryum au cours de la percolation et celui-ci est remis en solution lorsqu'on percole par le chlorure d'ammonium. CECCONI et POLESSELLO (1956) prétendent cependant obtenir d'excellents résultats en utilisant l'acétate de baryum 10 % à pH 7.

3° Chlorure de baryum tamponné pH 8,2

MEHLICH (1948) précise que la dissolution des carbonates de calcium et de magnésium dans le réactif tamponné est très faible ; d'autre part, l'utilisation du chlorure de calcium, pour déplacer le baryum, ne semble pas solubiliser le baryum précipité non échangeable (il n'en est pas de même si l'on effectue le remplacement par l'acétate d'ammonium). Il semble que cette méthode puisse être utilisée. STOICA (1964) émet cependant des doutes à ce sujet.

Plusieurs auteurs estiment applicable la méthode rapide de RIEHM et al. (1954), utilisant l'oxalate d'ammonium. MAZOYER (1956) la modifie légèrement, de manière à pouvoir doser en même temps le calcaire actif. OLLAT (cf. PELLOUX, 1963) adopte sa propre méthode en dosant les ions ($\text{CO}_3^{--} + \text{CO}_3\text{H}^-$) dans le percolat au nitrate de potassium ; il tient ainsi compte de la dissolution du calcaire par le nitrate de potassium.

Certains auteurs préconisent l'élimination préalable des carbonates. BRYSSINE (1953) décalcarise la terre par l'acide chlorhydrique 1 % avant de mesurer la capacité d'échange. STOICA (1964) recommande de détruire les carbonates par l'acide acétique, puis d'utiliser la méthode de MEHLICH. THOMPSON (1953) commence par détruire les carbonates libres par l'acide acétique. Il percole ensuite par l'acétate d'ammonium, puis par le chlorure de potassium. Sur le filtrat acétique, il dose l'ensemble, bases échangeables + carbonates libres. Sur le filtrat de chlorure de potassium, il détermine la capacité d'échange par distillation. En supposant la capacité d'échange égale à la somme des bases échangeables (ce qui n'est pas toujours vrai), les carbonates libres peuvent être obtenus par différence.

D'après TOUJAN (1960) ces méthodes sont critiquables ; s'il y a vraiment solubilisation complète des carbonates, une partie non négligeable de l'argile est certainement détruite.

Actuellement, il semble que les méthodes les meilleures soient celles qui utilisent l'acétate de sodium pH 8,2 ou le ^{45}Ca .

4° Acétate de sodium pH 8,2

Cette méthode mise au point par BOWER, REITEMEIER et FIREMAN (1952) est également utilisable dans les sols salés.

Le sol est mis en contact plusieurs fois avec de l'acétate de sodium N, pH 8,2 ; après centrifugation on lave à l'alcool ; le déplacement du sodium est effectué avec l'acétate d'ammonium.

Ce réactif dissout très peu de carbonates ; il n'y a pas de risques d'insolubilisation du cation et le pH élevé permet d'obtenir une valeur de capacité d'échange maximale. Cette méthode est vivement recommandée par de nombreux auteurs. KELLEY (1957) pense cependant que le remplacement des ions Ca^{++} et Mg^{++} ne serait pas intégral.

Notons que le chlorure de sodium, qui ne dissout pas beaucoup de carbonates, et le chlorure d'ammonium dans l'éthanol à 60° pH 8,5, préconisé par TUCKER (1954), donneraient également des résultats intéressants.

5° Utilisation du ^{45}Ca

Les avantages de cette méthode, déjà signalés pour la détermination de S , sont également valables pour celle de T .

C. — LES SOLS SALÉS ET GYPSEUX

Les cations adsorbés à pH élevé sont remis en solution par une solution neutre de cations sans qu'il y ait pour cela adsorption équivalente du cation utilisé : à mesure que l'on abaisse le pH, les cations adsorbés à un pH plus élevé ont tendance à s'hydrolyser. Aussi la quantité totale d'ions retenus par le

sol après percolation est-elle moindre que la quantité initialement présente sur le complexe adsorbant. Pour cette raison, l'utilisation de l'acétate d'ammonium ou de toute autre solution tamponnée à un pH trop bas ne convient pas pour déterminer la capacité d'échange et le pourcentage de saturation en sodium des sols salés et alcalisés (KELLEY, 1957). D'autre part, l'ion Ca^{++} est plus fortement retenu que l'ion Na^+ ; les sols alcalins contenant des quantités notables de sels solubles de calcium, les cations adsorbés en excès de la capacité d'échange à pH 7 et les plus difficilement déplaçables seront surtout Ca^{++} ; la méthode à l'acétate de sodium tamponnée à pH 8,2, de BOWER et al. (1952) et adoptée par de nombreux auteurs, est critiquée à ce sujet par KELLEY (1957) : les ions Ca^{++} et Mg^{++} ne seraient pas intégralement remplacés par l'ion Na^+ . De plus, de nombreux sols ont un pH supérieur à 8,2 — les valeurs obtenues par cette méthode seraient donc trop faibles.

Actuellement, la méthode de BOWER et al. est la plus utilisée, en dépit des critiques précédentes. STOICA (1964) souligne que la méthode de MEHLICH est utilisable si le sol ne contient ni sulfate de calcium, ni carbonate de sodium. Si ces composés sont présents, il faut les éliminer par lavage à l'acétate d'ammonium, ou l'acide acétique, s'il y a en plus du calcaire. YAALON (1962) décrit une méthode utilisant l'acétate de lithium tamponné à pH 8,2. Signalons, pour terminer la méthode de NIJENSOHN (1960) pour les sols gypseux (applicable également aux sols calcaires et salés) : l'échantillon saturé en calcium est mis en contact avec une solution d'oxalate d'ammonium qui, dans ces sols, se tamponne vers pH 8,5. La diminution de la concentration en ions NH_4^+ , est une mesure de la capacité d'échange vis-à-vis de l'ion NH_4^+ , tandis que la diminution de la concentration en oxalate, déduction faite des sulfates et carbonates solubles formés par réaction avec le gypse et le calcaire, représente la capacité d'échange réelle.

CONCLUSIONS

Au cours des développements qui précèdent, on s'est efforcé d'illustrer quelques-uns des multiples aspects se rapportant à l'étude des phénomènes d'échange.

Tout d'abord, l'accent a été mis sur l'origine et la nature de la capacité d'échange ; il est apparu que, pour les argiles, les phénomènes qui président à la rétention des cations pouvaient être de nature électrostatique (substitutions internes) ou chimique (dissociation des hydroxyles), l'importance relative de l'un ou l'autre de ces phénomènes étant liée en premier lieu à l'agencement des réseaux. En ce qui concerne la matière organique, la capacité d'échange serait de nature essentiellement chimique.

Les différents facteurs susceptibles d'intervenir sur la capacité d'échange des argiles et de la matière organique ont été examinés ; l'influence du pH apparaît fondamentale.

Les différents problèmes se rapportant à la facilité avec laquelle un cation donné peut être adsorbé par un matériel défini, ou déplacé par tel ou tel cation, ont été abordés ainsi que les diverses théories parfois contradictoires proposées pour expliquer les faits. Différents facteurs intervenant sur l'échangeabilité des cations ont également été évoqués.

Certains cations Al^{+++} , Fe^{+++} , Mn^{++} peuvent, dans certaines conditions, apparaître, subsister ou se transformer dans les sols acides et conditionner fortement le comportement de ces sols. Les mécanismes de passage à l'état échangeable de tels ions permettent certaines hypothèses concernant l'altération des matériaux silicatés et l'évolution de certains sols. La présence d'aluminium échangeable relativement constante dans les sols acides est particulièrement importante. Ses relations avec l'acidité d'échange, le pH et le pouvoir tampon des sols sont examinées à la lumière de nos connaissances actuelles.

Les cations échangeables qui entourent le complexe adsorbant se répartissent à proximité des charges négatives, dans un certain espace dont les caractéristiques sont intimement liées aux conditions du milieu ambiant. La répartition et l'accessibilité des charges négatives sur les différents matériaux d'échange conditionnent la vitesse des réactions d'échange. Les aspects qualitatifs et quantitatifs de ces réactions d'échange ont été détaillés.

L'adsorption et l'échange des cations ont été très étudiés, et cela pour la raison que le caractère électro-négatif des colloïdes du sol prédomine généralement ; les anions sont néanmoins susceptibles d'être adsorbés ou de se fixer dans certains sols et dans certaines conditions ; les modalités de fixation sur le complexe adsorbant sont souvent fort différentes de celles des cations, la rétention de certains anions pouvant faire appel à des mécanismes très spécifiques. Ces différents aspects et la possibilité d'existence de véritables échanges entre anions sont abordés. Malheureusement, les études peu nombreuses consacrées à l'adsorption des anions ne permettent pas toujours de faire le point avec précision.

Un certain nombre de faits essentiels concernant les phénomènes d'échange semblent bien acquis : les principes d'un certain nombre de déterminations actuellement classiques en ont découlé : détermination des cations échangeables, de la capacité d'échange en cations, du taux de saturation. Un certain nombre de méthodes proposées sont rapportées et comparées.

Bien des points restent encore mal connus, bien des observations n'ont pas trouvé d'explications satisfaisantes. Les phénomènes d'échange ont été étudiés le plus fréquemment sur des matériaux minéraux et organiques parfaitement définis ; cette approche s'est avérée indispensable pour démontrer et comprendre les mécanismes qui président à ces phénomènes ; les conclusions extrapolées au sol n'ont pas toujours conduit aux résultats escomptés. Le sol représente un ensemble très complexe, dont la composition peut varier à l'infini qualitativement et quantitativement ; la nature des produits en présence, les liaisons qu'ils peuvent contracter entre eux peuvent modifier profondément leur comportement. Une meilleure compréhension des phénomènes d'échange dans les sols est donc étroitement liée à d'autres problèmes très importants en Pédologie tels que la nature des différents produits du sol, les caractéristiques et propriétés de leurs surfaces ou de leurs réseaux, leurs possibilités de transformations chimiques ou de liaison avec d'autres éléments, leur mode de migration, etc.

BIBLIOGRAPHIE

- ADERIKHIN P.C., 1946. — Role of colloids in the absorption of P_2O_5 by soils. *Pedology*, 9, pp. 550-554.
- ALLAWAY W.H., 1945. — Availability of replaceable calcium different types of colloids as affected by degree of calcium saturation. *Soil Sci.*, 59, pp. 207-217.
- ALLISON F.E., DOETSCH J.H. et ROLLER E.M. — Ammonium fixation and availability in Harpster clay loam. *Soil Sci.*, 72, pp. 187-200.
- ALLISON F.E., ROLLER E.M. et DOETSCH J.H., 1953. a. — Ammonium fixation and availability in vermiculite. *Soil Sci.*, 75, pp. 173-180.
- ALLISON F.E., DOETSCH J.H. et ROLLER E.M., 1953. b. — Availability of fixed Ammonium in Soils containing different clay minerals. *Soil Sci.*, 75, pp. 373-382.
- ALLISON F.E., KEFAUVER M. et ROLLER E.M., 1953. c. — Ammonium fixation in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 17, 2, pp. 107-110.
- ALLISON F.E. et ROLLER E.M., 1955. — A comparison of leaching and distillation procedures for determining fixed ammonium in soils. *Soil Sci.*, 80, 5, pp. 349-362.
- ALTEN F. et KURMIES B., 1931. — Handbuch der Bodenlehre. Vol. 8. Springer, Berlin.
- AMAVIS R., 1959. — Comparaison des méthodes de mesure de la capacité d'échange d'ions d'un sol. Mise au point d'une méthode rapide. *Bull. A.F.E.S.*, n° 8, pp. 317-325.
- ANDREWS J.S. et MALDONADO J.F., 1940. — Effect of temperature on the base exchange capacity of clays. *J. Agric. Univ. P.-Rico*, 24, pp. 133-142.
- AOMINE S. et JACKSON M.L., 1959. — Allophane determination in Ando soils, by cation exchange capacity Delta value. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 23, 3, pp. 210-214.
- AYERS A.S., 1941. — Sorption of potassium and ammonium by soils as influenced by concentration and the degree of base saturation. *Soil. Sci.*, 51, pp. 265-272.
- BABCOK K.L., 1960. — Some characteristics of a model Donnan System. *Soil Sci.*, 90, 4, pp. 245-252.
- BÄR A.L.S. et TENDERLOO H.J.C., 1936. — Über die Doppelschicht der Tonkolloide. *Kolloid-Beihfte*, 44, pp. 97-124.
- BARBIER G. et CHABANNES J., 1948. a. — Relation entre l'adsorption d'anions par les argiles et leur floculation. *C.R. Ac. Sci.*, 226, pp. 1036-1038.
- BARBIER G. et CHABANNES J., 1948. b. — Rôle des cations échangeables dans l'adsorption d'anions par les argiles. *C.R. Ac. Sci.*, 226, pp. 749-751.
- BARBIER G. et CHABANNES J., 1949. — Adsorption des phosphates par divers constituants des argiles des sols. *Ann. Agron.*, XIX, pp. 343-379.
- BARBIER G. et CHABANNES J., 1953. — Sur l'adsorption des borates par des argiles. *C.R. Ac. Sci.*, 236, pp. 966-967.
- BARBIER G. et CHAMINADE R., 1934. — Contribution à l'étude quantitative de l'échange de cations dans les sols naturels minéraux. *Soil Research*, IV, pp. 1-9.
- BARBIER G. et TYSZKIEWICZ E., 1953. — Etude par échange isotopique du calcium diffusible des sols calcaires. *C.R. Ac. Sci.*, 236, pp. 2105-2106.
- BARROWS H.L. et DROSDOFF L., 1958. — A comparison of methods for determining the base exchange capacity of some soils of the lower coastal plain of the Southeastern United States. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 22, 2, pp. 119-122.
- BARSHAD I., 1948. — Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base exchange reactions, X-rays analysis, differential thermal curves and water content. *Am. Min.*, 33, pp. 655-678.

- BARSHAD I., 1951. — Cation exchange in soils. I. Ammonium fixation, and its relation to potassium fixation and to determination exchange capacity. *Soil Sci.*, 72, pp. 361-371.
- BARSHAD I., 1954. — Cation exchange in micaceous minerals. I. Replaceability of the interlayer cations of vermicullite with ammonium and potassium ions. *Soil Sci.*, 77, 6, pp. 463-472.
- BARSHAD I., 1960. — Significance of the presence of exchangeable magnesium ions in acidified clays. *Science*, vol. 131, pp. 988-989.
- BEAR E., 1964. — Chemistry of the soil. 2nd éd., Reinhold Publishing Corporation, New York, 515 p.
- BELEY, CUEMJI, NGUYEN MINH THUY et CHEZEAU, 1954. — Valeur comparée des diverses méthodes de dosage des bases échangeables dans les sols tropicaux. 2^e conf. Inter - Afric. Sols, Vol. II, pp. 1009-1032.
- BERGER G., 1947. — The structure of montmorillonite. Conf. de Pedol. Médit. Alger-Montpellier, pp. 119-122.
- BERNAL J.D. et FOWLER R.H., 1933. — A theory of water and ionic solution with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. chem. phys.*, 1, pp. 515-548.
- BLANCHET R., PERIGAUD S., CHAUMONT C. et NADEAU J.C., 1960. — Acidité d'échange et aluminium libre ou échangeable des sols. *Ann Agron.*, 11, pp. 621-649.
- BLUME J.M. et SMITH D., 1954. — Determination of exchangeable calcium and cation exchange capacity by equilibration with Ca⁴⁵. *Soil Sci.*, 77, 1, pp. 9-17.
- BOLT G.H., 1955. — Ion adsorption by clays. *Soil Sci.*, 79, 4, pp. 267-276.
- BOLT G.H. et PEECH M., 1953. — The application of the Gouy theory to soil water systems. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 17, 3, pp. 210-213.
- BORLAND J.W. et REITEMEIER R.F., 1950. — Kinetic exchange studies on clays, with radioactive calcium. *Soil Sci.*, 69, 9, pp. 251-260.
- BOTTINI O., 1937. — Über die thermische Zersetzung von Ammonium Permutite, Ammonium Bentonite und Ammonium Ion. *Koll. Z.*, 78, p. 68.
- BOWER C.A. et TRUOG E., 1940. — Base exchange capacity determinations as influenced by nature of cation employed and formation of base exchange salts. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 5, p. 86.
- BOWER C.A., 1950. — Fixation of Ammonium in difficulty exchangeable form under moist conditions by some soils of semiarid regions. *Soil Sci.*, 70, 5, pp. 375-383.
- BOWER C.A., REITEMEIER R.F. et FIREMAN M., 1952. — Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Sci.*, 73, pp. 251-261.
- BOWER C.A., 1955. — Determination of exchangeable magnesium in soils containing dolomite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 19, 1 pp. 40-42.
- BOWER C.A. et HATCHER J.T., 1962. — Characterisation of salt of affected soils with respect to sodium. *Soil Sci.*, 93, 4, pp. 275-280.
- BOYD G.E., SCHUBERT J. and ADAMSON A.W., 1947. — The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolithes. I. Ion exchange equilibria. *J. Am. Chem. Soc.*, 69, p. 2818.
- BRADFIELD R., 1932. — The concentration of cations in clay soils. *J. Phys. Chem.*, 36, pp. 340-347.
- BRADFIELD R. et ALLISON F.E., 1933. — Trans 2nd Comm. Int. Soc. Soil Sci., Copenhagen, vol. A, 63.
- BRADLEY W.F., 1945. — Molecular association between montmorillonite and some polyfonctionnal organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 67, pp. 975-981.
- BRAY R.H.J., 1942. — Ionic competition in base exchange reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 64, pp. 954-963.
- BRAY R.H.J. et WILLHITE F.M., 1929. — *Ind. Eng. Chem. (An. Ed.)*, 1, p. 144.
- BROSSET, BEIDERMANN et GUNNARSILLEN, 1954. — Studies on the hydrolysis of metal ions. *Acta Chem. Scan.*, 8, pp. 1917-1926.
- BROWN D.A., 1953. — Cation exchange in soils, through the moisture range saturation to the wilting percentage. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 17, 2, pp. 92-96.
- BROWN G., 1950. — A fourier investigation of montmorillonite. *Miner. Soc. Gr. Brit. Clay mineral Bull.*, 4, pp. 109-111.
- BRYSSINE G., 1953. — Méthodes d'analyses employées au laboratoire d'étude des sols du centre de recherches agronomiques de Rabat.
- BUSWELL A.M. et DUDENBOSTEL B.F., 1941. — Spectroscopic studies of base. Exchange materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, pp. 2554-2559.
- CAILLÈRE S., HENIN S. et MERING J., 1947. — Experimental transformation of montmorillonite to a phyllite of stable C, distance of 14 Å. *C.R. Ac. Sci.*, 224, pp. 842-843.

- CECCONI S. et POLESSELLO A., 1956. — Metodi rapidi per la determinazione della capacita di scambio cationi co del terreno. *Ann. Sper. Agr.*, 10, pp. 127-132.
- CHAMINADE R., 1936. a. — Sur le passage à l'état non échangeable du potassium dans les sols. *C.R. Ac. Sci.*, 203, pp. 682-684
- CHAMINADE R., 1936. b. — La rétrogradation du potassium dans les sols. *Ann. Agron.*, 6, pp. 818-830.
- CHAMINADE R. et DROUINEAU G., 1936. — Recherches sur la mécanique chimique des cations échangeables. *Ann. Agron.*, 6, pp. 677-690.
- CHAMINADE R., 1940. — Fixation de l'ion NH_4^+ par les colloïdes argiles des sols sous forme non échangeable. *C.R. Ac. Sci.*, 210, pp. 264-266.
- CHAMINADE R., 1944. — Les formes du phosphore dans le sol. Nature et rôle des complexes phospho-humiques. *Ann. Agron.*, XIV, pp. 1-52.
- CHAMINADE R., 1946. — Sur une méthode de dosage de l'humus dans les sols. *Ann. Agron.*, XVI, 2, pp. 119-132.
- CHAMINADE R., 1946. — Sur l'existence et les conditions de formation des composés d'adsorption phospho-humique. *C.R. Ac. Sci.*, 223, pp. 168-170.
- CHAMINADE R., 1952. — Contribution à l'étude de la fixation par le sol de l'anion phosphorique. *Ann. Agron.*, III, 2, pp. 171-183.
- CHAMINADE R., 1962. — Desorption par la chaleur de l'ion ammonium fixé par les argiles. *C.R. Ac. Sci.*, 254, pp. 902-904.
- CHANG G.W., DREGNE H.E. et NIGHTINGALE H.I., 1956. — Relation of pH to exchangeable sodium in soils, as measured in dilute salt solutions. *Soil Sci.*, 82, 5, pp. 387-399.
- CHAPMAN H.D. et KELLEY G.P., 1930. — Determination of the replaceable bases and the base exchange capacity of soils. *Soil Sci.*, 30, pp. 391-406.
- CHATTERJEE B. et PAUL M., 1942. — Interaction between hydrogen clays and neutral salts. *Indian J. Agric. Sci.*, 12, pp. 113-120.
- CHAUSSIDON J., 1963. — Application of the Gouy theory to divalent cations saturated clay suspension. *Soil Sci.*, 95, 2, pp. 131-133.
- CHERNOV V.A. et MAKSIMOVA U.S., 1959. — The displacement reactions in clay of absorbed hydrogen ions by ions of aluminium and magnesium. *Dokl. Acad. Nauk.*, 124, pp. 418-420.
- CHERNOV V.A., 1959, The origin of exchangeable aluminium in soils. *Pochvovedenie*, N° 10, pp. 25-33.
- CLARENS J. et LACROIX J., 1940. — La potasse et le sol : déplacement du calcium par le potassium. *C.R. Ac. Sci.*, 210, pp. 787-789.
- CLARK J.S. et HILL R.G., 1964. — The pH per cent base saturation relationships of soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28, 4, pp. 490-492.
- COLEMAN R., 1944. — Phosphorus fixation by the coarse and fine clay fractions of kaolinite and montmorillonite clays. *Soil Sci.*, 58, 1, pp. 71-78.
- COLEMAN N.T. et MEHLICH A., 1948. — Some chemical properties of soils as related to their cation exchange, anion exchange ratios. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 13, pp. 175-178.
- COLEMAN R., 1948. — The adsorption of phosphate by kaolinitic and montmorillonitic clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 7, pp. 134-138.
- COLEMAN N.T., WEED S.B. et McCrackew R.J., 1959. — Cation exchange capacity and exchangeable cations in Piedmont Soils of North Carolina. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 23, 2, pp. 146-149.
- CORNET I., 1943. — Sorption of NH_3 on montmorillonite clay. *J. Chem. Phys.*, 11, pp. 217-226.
- DAMSGAARD-SORENSEN P., 1941. — Kationombytning i jordev. *Diss. Kobenhavn*.
- DAVIS L.E., 1942. — Significance of Donnan equilibria for soil colloidal systems. *Soil Sci.*, 54, pp. 199-219.
- DAVIS L.E., 1945. — Theories of base exchange equilibrium. *Soil Sci.*, 59, 5, pp. 379-395.
- DEAN L.A. et RUBINS E.J., 1947. — Anion exchange in soils. *Soil Sci.*, 63, 5, pp. 377-406.
- DECKERS et VANSTALLEN, 1955. — Contribution à l'étude de la saturation en bases des sols bruns de l'ardenne et de la famenne. *Agricultura*, III, 3, pp. 311-340.
- DEMOLON A., 1926. — Absorption et mobilisation de l'ion K dans les colloïdes argileux. *C.R. Ac. Sci.*, 182, pp. 1235-1238.
- DEMOLON A. et BARBIER G., 1927. — Absorption ionique élective dans l'argile colloïdale. *C.R. Ac. Sci.*, 189, pp. 149-150.
- DEMOLON A., et BARBIER G., 1929. — Conditions de formation et constitution du complexe argilo-humique des sols. *C.R. Ac. Sci.*, 181, pp. 654-656.

- DEMOLON A. et BASTISSE E., 1932. — Influence des anions sur la floculation de l'argile colloïdale, par les sels de potassium. *C.R. Ac. Sci.*, 195, pp. 790-792.
- DEMOLON A. et BASTISSE E., 1934. — Contribution à l'étude de la mécanique des anions dans le sol. *Ann. Agron.*, IV, pp. 53-76.
- DEMOLON A., 1952. — Dynamique du sol, *Dunod*, Paris, 520 p.
- DICKMAN S.R. et BRAY R.H., 1941. — Replacement of adsorbed phosphate from kaolinite by fluoride. *Soil Sci.*, 52, pp. 263-275.
- DIGLERIA J., 1964. — The relation between the T and isohydric pH value of soils. 8^e Cong. Int. Sci. Sol, Bucarest.
- DONNAN F.G., 1911. — Theory der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale bei Vorhandensein von nicht dialysierenden elektrolyten. *Z. Electrochem.*, 17 ; pp. 572-581.
- DOUGHTY, 1935. — Phosphate fixation in soils particularly as influenced by organic matter. *Soil Sci.*, 40, pp. 191-202.
- DUCHAUFOUR P., 1960. — Précis de pédologie. Masson, Paris, 438 p.
- DURAND J.H., 1954. — Les sols d'Algérie, Direction du Service de la colonisation et de l'hydraulique, 244 p.
- EDELMAN C.H. et FAVEJEE J.C.L., 1940. — On the crystal structure of montmorillonite and halloysite. *Z. Kristallogr.*, 102, pp. 417-431.
- EKKA E. et FRIPIAT J.J., 1957. — Variation de la capacité d'échange de bases de la kaolinite en fonction du pH. Pédologie Gand VII, pp. 51-58.
- ENDREY (DE) A.S. et QUAGRAINE K.A., 1960. — A comprehensive study of cation exchange in tropical soils. 7^e Cong. Int. Sci. Sol. Madison, vol. II, pp. 312-321.
- ENSMINGER L.E. et GIESEKING J.E., 1939. — The adsorption of proteins by montmorillonitic clays. *Soil. Sci.*, 48, p. 467.
- ENSMINGER L.E. et GIESEKING J.E., 1941. — The adsorption of proteins by montmorillonitic clays and its effect on base exchange capacity. *Soil. Sci.*, 51, pp. 125-132.
- ENSMINGER L.E., 1953. — Some factors affecting the adsorption of sulfate by Alabama soils. *Soil Sci. Soc. Am. proc.*, 17, pp. 352-356.
- ERIKSSON E., 1952. — Cation exchange equilibria on clay minerals. *Soil Sci.*, 74, pp. 103-113.
- FATHI-AMER A., 1960. — Comparison of ammonium acetate, sodium acetate and ⁴⁵Ca equilibration methods, for determining the cation exchange capacity of calcareous soils. 7^e Cong. Int. Sci. Sol Madison, Vol. II, pp. 53-58.
- FORD M.C., 1933. — The nature of phosphate fixation in soils. *J. Am. Soc. Agron.*, 25, pp. 134-143.
- FRANC DE FERRIÈRE, P.J.J., 1952. — Argiles et cations. *Ann. Agron.* III, pp. 819-828.
- FRANCIS M., 1949. — Sur la matière organique dans les argiles. *Verres silicates ind.*, 14, p. 155-158.
- FREUNDLICH H., 1922. — Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig.
- FRIED M. et DEAN L.A., 1955. — Phosphate retention by iron and aluminium in cation exchange systems. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 19, pp. 143-147.
- FRINCK et PEECH, 1963. — Hydrolysis and exchange reactions of Al ion in hectorite and montmorillonite suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 27, 5, pp. 527-530.
- FRIPIAT J.J., GASTUCHE M.C. et VANCAMPERNOLLE G., 1954. — Les groupes hydroxyles de surface de la kaolinite et sa capacité d'échange ionique. 5^e Cong. Int. Sci. Léopoldville, vol. II, pp. 401-422.
- GANS R., 1913. — Uber die chemische oder physikalische Natur des kolloidalen Wasserhaltigen Tenerdesilikate. *Cent. Min. Geol. U. Palaontol.*, pp. 728-741.
- GAPON E.N., 1933. — Theory of exchange adsorption in soils. *J. Gen. Chem. (URSS)*, 3-2, pp. 144-158.
- GEDROIZ K., 1918-1919. — On the adsorptive power of soils. *J. exp. Agron. (URSS)* 19, p. 269, 20, p. 31.
- GIESEKING J.E. et JENNY H., 1936. — Behaviour of polyvalent cations in base exchange. *Soil Sci.*, 42, pp. 273-280.
- GIESEKING J.E., 1939. — Mechanism of cation exchange in the montmorillonite - beidellite - nontronite type of clay minerals. *Soil Sci.*, 47, pp. 1-3.
- GIESEKING J.E., 1949. — The clay minerals in soils. *Adv. in Agron.*, 1, pp. 159-204.
- GILLY G., 1958. — Acidité et Aluminium échangeable. *Ann. Agron.*, 9, pp. 679-691.
- GIROD J. et LACROIX J., 1958. — Travaux pratiques de chimie du sol. Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse, non diffusé.

- GIROD J. et LACROIX J., 1958. — Evaluation des bases déplaçables et de la capacité d'échange des sols. *Ann. Ecole Nat. Sup. Agron. Toulouse*, t. 6, 1, pp. 109-119.
- GLASER R. 1946. — Détermination de la capacité d'échange de bases de la montmorillonite. *C.R. Ac. Sci.*, 222, pp. 1179-1181.
- GOLDEN L.B., GAMMON N., THOMAS R.P., 1942. — A comparison of methods of determining the exchangeable cations and the exchange capacity of Maryland soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 7, pp. 154-161.
- GOUNY P., MERIAUX S., GROSMAN R., 1960. — Importance de l'ion ammonium à l'état non échangeable dans un profil de sol. *C.R. Ac. Sci.*, 251, pp. 1418-1420.
- GOUY G., 1910. — Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Jour. Phys.*, 9, pp. 457-468.
- GRAHAM E.R., 1941. — Calcium transfer from mineral to plant through colloidal clay. *Soil Sci.*, 51, pp. 65-71.
- GRIESSBACH, 1939. — Über die Herstellung und Anwendung neuer Austauschadsorbentein, insbesondere auf Harzbasis. *Angew. Chem.* 52, pp. 215-219.
- GRIM R.E., 1942. — Modern concepts of clay minerals. *J. Geol.*, 50, p. 225.
- GRIM R.E., 1953. — Clay mineralogy, Mc Graw Hill Book Co, New York. Toronto Londres, 384 p.
- GUGGENHEIM E.A., 1944. — Statistical thermodynamics of mixtures with zero energies of mixing. *Proc. Roy Soc. (Londres)*. Ser. A, 183, pp. 203-213.
- HALLSWORTH E.G. et WILKINSON G.K., 1958. — The contribution of clay and organic matter to the cation exchange capacity of the soil. *J. Agric. Sci.*, 51, pp. 1-3.
- HANNA W.J. et REED J.F. 1948. — A comparison of ammonium acetate and buffered barium chloride methods for determining cation exchange properties of limed soils. *Soil Sci.*, 66, pp. 447-458.
- HARDY F. et LEWIS A.H., 1929. — *J. Agric. Sci.*, 19, pp. 17-25.
- HARWARD M.E. et COLEMAN N.T., 1953. — Ion exchange equilibria in the presence of small amounts of electrolytes. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 17, pp. 339-342.
- HARWARD M.E. et MEHLICH A., 1953. — Factors affecting distribution of cations in clay electrolyte systems. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 17, 3, pp. 227-230.
- HASEMAN J.F., BROWN E.H. et WHITT E.D., 1950. — Some reactions of phosphate with clays and hydrous oxides of iron and aluminium. *Soil. Sci.*, 70, pp. 257-271.
- HELLING C.S., CHESTERS G. et COREY R.B., 1964. — Contribution of organic matter and clay to soil cation exchange capacity as affected by the pH of the saturating solutions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28, 4, pp. 517-520.
- HELMHOLTZ 1879, cf. BEAR 1964, p. 167.
- HELMY A.K., 1963. — On cation exchange stoichiometry. *Soil Sci.*, 95, pp. 204-205.
- HELMY A.K., 1963. — Calculation of negative and positive adsorption in some clay electrolyte systems. *J. of Soil. Sci.*, 14, 2, pp. 217-224.
- HELMY A.K., 1964. — An exchange equation based on positive adsorption. *J. of Soil Sci.*, 15, 1, pp. 79-83.
- HENDRICKS S.B. et ALEXANDER L.T., 1940. — Semi quantitative estimation of montmorillonite in clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 5, pp. 95-99.
- HENDRICKS S.B., NELSON R.A., ALEXANDER L.T., 1940. — Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite, saturated with different ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, pp. 1457-1464.
- HENDRICKS S.B., — Communication personnelle à Grim, cf. Grim, (1953) p. 157.
- HENDRICKS S.B., 1941. — Base exchange of the clay mineral montmorillonite for organic cations and its dependance upon adsorption due to Van der Waals forces. *J. Phys. Chem.*, 45, pp. 65-81.
- HENIN S. 1957. — Cours de physique du sol, professé à l'ORSTOM. Non publié.
- HISSINK D.J., 1925. — Base exchange in soils. *Trans. Faraday Soc.*, 20, pp. 551-566.
- HISSINK D.J., 1926. — Trans. Int. Soc. Soil Sci. Comm., 2, vol. A, pp. 72-83.
- HOFMANN U. et ENDELLE J., 1939. — Die Abhängigkeit des Kationenaustausches und der Quellung bei Montmorillonite von der Vorerhitzung. *Ver. Deut. Chemiker. Beihefte* 35, p. 10.
- HOFMANN U. et KLEMAN R., 1950. — Verlust der Austausch Fähigkeit von Lithiumionem und Bentonit durch Erhitzung. *Z. energ. chem.*, 262, pp. 95-99.
- HOLTZINGER K.R., MCHENRY J.R. et RHODES D.W., 1954. — A polarographic method for determining the total cation exchange capacity of soils. *Soil Sci.* 77, pp. 137-142.

- HOSKING J.S., 1948. — The cation exchange capacity of soils and soils colloïds. *J.C.S.I.R. (Australie)* 21, pp. 21-50.
- INNES R.F. et BIRCH H.F., 1945. — A comparison of four methods for the estimation of the exchangeable hydrogen content of soils. *J. Agric. Sci.*, 35, pp. 236-238.
- IVANOV A.N. et GAPON E.N., 1941. — Ion exchange between solid and liquid phase. Dependence of cation exchange upon dilution. *J. phys. chem. (URSS)*, 15, pp. 659-664.
- JACKSON M.L., 1958. — Soil chemical analysis. 3^e éd. Prentice Hall inc. Englewood Cliffs (N.J.), 498 p.
- JACKSON M.L., 1963. — Aluminium bonding in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 27, pp. 1-10.
- JARUSOV S.S., 1937. — Mobility of exchangeable cations in the soil. *Soil Sci.*, 43, pp. 285-303.
- JAWORSKI C.A., BARBER S.A., 1959. — Soil properties in relation to potassium uptake by alfalfa. *Soil Sci.*, 87, pp. 37-41.
- JENNY H., 1932. — Studies on the mechanism of ionic exchange in colloïdal Aluminium silicates. *J. Phys. chem.*, 36, p. 2215.
- JENNY H., 1936. — A simple kinetic theory of ionic exchange. *J. phys. chem.*, 40, pp. 501-517.
- JENNY H. et AYERS A.D., 1939. — The influence of the degree of saturation of soil colloïds on the nutrient intake by roots. *Soil Sci.*, 48, pp. 443-459.
- JENNY H. et OVERSTREET R., 1939. — Cation interchange between plant roots and soil colloïds. *Soil Sci.*, 47, pp. 257-272.
- JENNY H. et OVERSTREET R., 1939. — Surface migration of ions and contact exchange. *J. Phys. chem.*, 43, p. 1165.
- JENNY H., OVERSTREET R. et AYERS A.D., 1939. — Contact depletion of barley roots as revealed by radioactive indicators. *Soil Sci.*, 48, pp. 9-24.
- JENNY et ENGABALY M.M., 1943. — Cation and anion interchange with zinc montmorillonite clays. *J. phys. chem.*, 47, pp. 399-410.
- JENNY H., 1961. — Reflexions on the soil acidity merry go-round. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 25, pp. 428-432.
- JOFFE J.S. et KUNIN R., 1943. — Mechanical separates and their fractions in the soil profile. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 8, pp. 384-387.
- JOHNSON A.L., 1949. — Surface area and its effect on exchange capacity of montmorillonite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 32, pp. 210-231.
- JOUIS E. et LE CACHEUX, 1952. — Etudes comparées des méthodes rapides (MORGAN et BARBIER) et des méthodes officielles d'analyses de sol (GAROLA, DE SIGMOND). Appréciation du pouvoir adsorbant d'un sol en P₂O₅. (Détermination des formules de fumure). *Ann. Agron.*, III, 1 pp. 1-8.
- KALOVOULOS J.M., 1964. — Détermination de la capacité d'échange par le triphenyl methyl phosphonium bromure. 8^e Cong. Int. Sci. Sol. Bucarest.
- KAMPFRATH et Al., 1956. — Effect of pH, SO₄ and PO₄ on SO₄ adsorption. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 20, 4, pp. 463-466.
- KARIM A. et ISLAM A., 1956. — A study of ion exchange properties of silt. *Soil Sci.*, 82, 5, pp. 433-436.
- KELLEY W.P. et CUMMINS A.B., 1921. — Chemical effects of salts on soils. *Soil Sci.*, 11, pp. 139-159.
- KELLEY W.P. et BROWN S.M., 1924. — Replaceable bases in soils. Calif. Agr. Expt. Stat. Tech. Paper 15.
- KELLEY W.P., 1927. — A general discussing of the chemical and physical properties of alkali soils. 1^{er} Cong. Int. Sci. Sol, vol. IV, pp. 483-489.
- KELLEY W.P., 1948. — Cation exchange in soils. Reinhold, New-York.
- KELLEY W.P., 1957. — Adsorbed Na, cation exchange and percentage Na⁺ saturation of alkali soils. *Soil Sci.*, 84,6, pp. 473-478.
- KELLEY J.B. et MIDGLEY A.R., 1943. — Phosphate fixation on exchange of phosphate and hydroxyl ions. *Soil Sci.*, 55, p. 167.
- KERR H.W., 1928. — The nature of base-exchange and soil acidity. *J. Am. Soc. Agron.*, 20 pp. 309-335.
- KICK H., 1951. — Untersuchungen über die Wirkung von Mineral und Stalldünger auf die Sorptions Kapazität und den Kohlenstoffhaushalt von Ackerböden. *Z. Pflz. D. Bod.* 53, pp. 97-120.
- KRISHNAMOORTHY C. et OVERSTREET R., 1949. — Theory of ion exchange relationships. *Soil Sci.*, 68, 4, pp. 307-315.
- KRISHNAMOORTHY C. et OVERSTREET R., 1950. — An experimental evaluation of ion exchange relationships. *Soil Sci.*, 69, 1, pp. 41-53.
- KRISHNAMOORTHY C. et OVERSTREET R., 1950. — Behaviour of hydrogen in ion exchange reactions. *Soil Sci.*, 69, 2, pp. 87-93.
- KUNIN R. et ROBBINS W.R., 1944. — The relative availability to plants of exchangeable calcium from soil separate of sand, silt and clay. *Soil Sci.*, 57, 2, pp. 137-142.

- KUNIN et MYERS, 1947. — The anion exchange equilibria in an anion exchange resin. *J. Am. Chem. Soc.*, 69, pp. 2874-2878.
- KURTZ T., DE TURK E.E. et BRAY R.H., 1946. — Phosphate adsorption by illinois soils. *Soil Sci.*, 61, 2, pp. 111-124.
- LEENHEER (de) L., 1948. — Les propriétés sorptives des sols et leur interprétation minéralogique avec application aux sols argileux des polders marins. *Bull. Soc. Belge de Géol.*, 57, p. 299.
- LEENHEER (de) L., BOODT (de) M. et WELWAERT W., 1950. — La détermination de la capacité d'échange de la fraction minérale et organique dans les sols de polders marins belges. 4^e Cong. Int. Sci. Sol., vol. I, Amsterdam, pp. 129-132.
- LEENHEER (de) L. et MAES L., 1954. — Influence de la nature du sol sur l'étude comparative de la détermination de la capacité d'échange par différents liquides de percolation. 5^e Cong. Int. Sci. Sol., Léopoldville, vol. II, pp. 284-291.
- LEFÈVRE-DROUET E. et MERIAUX S., 1963. — Bilans des cations échangeables en sols lessivés. *Ann. Agron.*, 14, 3, pp. 239-260.
- LEFÈVRE P., 1961. — Contribution à l'étude de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols non calcaires. Capacité d'échange. Discussion et choix des méthodes. *Ann. Agron.*, 12, 2, pp. 169-206.
- LIU M. et THOMAS G.W., 1961. — Nature of sulfate retention by acid soils. *Nature*, 192, p. 384.
- LIVENS P.J., 1954. — Degré de saturation d'une séquence de sols forestiers sur limon loessique. 5^e Cong. Int. Sci. Sol., Léopoldville, vol. II, pp. 376-383.
- LIVENS P.J. et VANSTALLEN R., 1954. — Le pH comme indice du degré de saturation. 5^e Cong. Int. Sci. Sol., Léopoldville, vol. II, pp. 421-429.
- LOUÉ, 1964. — Etudes sur les principales caractéristiques de quelques sols de Touyas. *Bull. A.F.E.S.*, n° 1, pp. 44-59.
- LUNT H.A., SWANSON C.L.W. et JACOBSON H.G.M., 1950. — The Morgan soil testing system. *Connecticut Agr. Expt. Sta. Bull.*, 541, p. 60.
- MAGISTAD O.C., FIREMAN M. et MABRY B., 1944. — Comparison of base exchange equation founded on the law of mass action. *Soil Sci.*, 59, pp. 371-379.
- MALQUORI A., 1944. — Behaviour of humus in clay bearing soils. Base exchange capacity of organic substances. *Ann. Chim. Appl.*, 23, pp. 111-126.
- MARSHALL C.E., 1948. — Ionisation of calcium from soil colloids and its bearing on soil plant relationship. *Soil Sci.*, 65, 1, pp. 57-68.
- MARSHALL C.E., 1949. — The colloid chemistry of the silicate minerals. Academic Press, New York, 195 p.
- MARSHALL C.E., 1950. — The electro chemistry of the clay minerals in relation to pedology. 4^e Cong. Int. Sci. Sol, Amsterdam, 1, pp. 71-82.
- MATTSON S., 1929. — The laws of soil colloidal behaviour. *Soil Sci.*, 28, p. 179.
- MATTSON S. et ANDERSSON E.K., 1943. — *Lantbrhögsk Ann.*, 11, p. 107.
- MATTSON S., 1945. a. — *Lantbrhögsk Ann.*, 12, p. 119.
- MATTSON S., 1945. b. — *Lantbrhögsk Ann.*, 12, p. 222.
- MATTSON S. et WIKLANDER L., 1950. — The amphoteric double layer and the double ionic exchange in soils. *Faraday Soc. Trans.*, V, 36, pp. 306-319.
- MAZOYER R., 1956. — Sur une détermination rapide de la capacité d'échange des sols. *Ann. Agron.*, VII, 6, p. 857
- MCALIESE D.M. et McDONAGHY S., 1958. — Studies on the basaltic soils of Northern Ireland. III. Exchangeable-cation contents of sand, silt and clay separates. *Soil Sci.*, 9, 1, pp. 66-75.
- MCCONNEL D., 1950. — The cristal chemistry of montmorillonite. *Am. Mineral.*, 35, pp. 166-172.
- MC EWAN D.M.C., 1948. — Complexes of clays with organic compounds. *Trans. Faraday Soc.*, 44, pp. 349-367.
- MC EWAN D.M.C., 1950. — Solvation of clay minerals in relation to crystal structure, interlamellar adsorption by clay minerals. 4^e Cong. Int. Sci. Sol., Amsterdam, Vol. I, pp. 107-109.
- MCGEORGE W.T., 1930. — *Arizona Agric. Expt. Stat. Tech. Bull.*, 30.
- MCGEORGE W.T., 1931. — *J. Am. Soc. Agron.*, 22, p. 331.
- MCLEAN E.O. et MARSHALL C.E., 1948. — Reciprocal effects of Ca and K as shown by their cationic activities in montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 13, pp. 178-182.
- MCLEAN E.O., 1952. — The effect of humus on cationic interactions in a beidellite clay. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 16, pp. 134-137.
- MEHLICH A., 1942. — The significance of percentage base saturation and pH in relation to soil difference. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 7, pp. 167-174.

- MEHLICH A., 1945. — Effect of type of soil colloïd on cation adsorption capacity and on exchangeable hydrogen and calcium as measured by different methods. *Soil Sci.*, 60, pp. 289-304.
- MEHLICH A., 1946. — Soil properties affecting the proportionate amounts of calcium, magnesium and potassium in plants and in HCl extracts. *Soil Sci.*, 62, 5, pp. 393-409.
- MEHLICH A., 1948. — Determination of cation and anion exchange properties of soils. *Soil Sci.*, 66, 6, pp. 429-445.
- MEHLICH A., 1950. — Cation exchange - anion exchange ratios of kaolinic soil colloïds. 4^e Cong. Int. Sci. Sol, Amsterdam, Vol. I, pp. 133-135.
- MELSTED S.W. et BRAY R.H., 1947. — Base exchange equilibriums in soils and other exchange materials. *Soil Sci.*, 63, 3, pp. 209-225.
- METSON A.J., 1956. — Methods of chemical analysis for soil survey samples. *Soil Bureau Bull.*, 12.
- MICHELSON G., — Communication personnelle à Grim. Cf Grim, (1953) p. 143.
- MITRA R.P. et RAJAGOPALAN K.S., 1952. — Origin of the base exchange capacity of clays and significance of its upper limiting value. *Soil. Sci.*, 73, pp. 349-360.
- MITRA R.P. et MATBUR H.B., 1952. — *J. Phys. Chem.*, 56, p. 633.
- MITRA R.P., 1942. — Electrochemical aspects of ion exchange in clays, bentonites and clay minerals. *Bull. Indian Soc. Soil Sci.*, 4, p. 41.
- MOLLER J., 1935. — Studiez over Ionbytningsprocessen med saerligt henblik paa Agricultur kemien. *Diss. Kobenhavn.*
- MOREL R., 1957. — Etude expérimentale des phénomènes d'échange sur différents minéraux argileux. *Ann. Agron.*, 6, pp. 5-90.
- MORTLAND M.M. et GIESEKING J.E., 1949. — Anion sorption and exchange by amine clay complexes. *Soil Sci.*, 68, 5, pp. 391-397.
- MUKHERJEE J.N., CHATTERJEE B. et GOSWANI P.C., 1942. — Limiting exchange of aluminium ions from hydrogen clay on the addition of neutral salts. *J. Indian Chem. Soc.*, 19, pp. 400-407.
- MUNIER P. et RIVIÈRE A., 1946 et 1948. — Contribution à l'étude des argiles utilisées en céramique. Fasc. I. Fasc. II. *Centre Nat. d'Et. et Rech. Céram.* Paris.
- NICHOL W.E. et TURNER R.C., 1957. — The pH of non calcareous near-neutral soils. *Canad. J. Soil Sci.*, 37, pp. 96-101.
- NIJENSOHN L., 1960. — A method for the determination of cation exchange values in saline calcareous gypseous soils. 7^e Cong. Int. Sci. Sol., Madison, vol. II, pp. 36-44.
- NEZNAJKO M., — Communication personnelle à Grim. Cf. Grim. (1953). p. 146.
- OKASAKI R., SMITH H.W. et MOODIE C.D., 1962. — Development of a cation exchange capacity procedure with few inherent errors. *Soil Sci.*, 93, pp. 343-349.
- OKASAKI R., SMITH H.W. et MOODIE C.D., 1963. — Hydrolyses and salt-retention errors in conventional cation. Exchange capacity procedures. *Soil Sci.*, 96, 3, pp. 205-209.
- OKASAKI R., SMITH H.W. et MOODIE C.D., 1964. — Some problems of interpreting cation-exchange capacity data. *Soil Sci.*, 97, 3, pp. 202-208.
- OLLAT C., 1963. — Méthodes traditionnelles du CST-ORSTOM. Non publié. Cf. PELLOUX.
- OLLAT C. et COMBEAU A., 1960. — Méthodes de détermination de la capacité d'échange et du pH d'un sol. Relations entre le complexe adsorbant et le pH. *Sols. Afr.*, V, 3, pp. 343-380.
- OLSON L.C. et BRAY R.H., 1938. — *Soil Sci.*, 45, p. 483.
- PAGE J.B. et BAVER L.O., 1939. — Ionic size in relation to fixation of cations by colloïdal clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 4, pp. 150-155.
- PARKER F.W., 1929. — *J. Am. Soc. Agron.*, 21, 1030 (in BRUNEL, in PIPER, p. 196).
- PASCAUD G. et MINART P., 1960. — Corrélation entre pH, salinité et alcalinisation dans les sols salés. 7^e Cong. Int. Sci. Sol., Madison. Vol. I, pp. 523-528.
- PAVER H. et MARSHALL C.E., 1934. — The role of alumina in the reactions of clays. *J. Soc. Chem. Ind.* (Londres), 53, pp. 750-760.
- PEECH M. et BRADFIELD R., 1943. — The effect of lime and magnesia on the soil potassium and on the absorption of potassium by plants. *Soil Sci.*, 55, pp. 37-48.
- PEECH M., 1945. — Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soils. *Soil Sci.*, 59, pp. 13-24.
- PEECH M. et AL., 1947. — Methods of soil analysis for soil fertility investigations. *U.S. Dept. Agr. Circ.*, 757.

- PEECH M., COWAN R.L., BAKER J.H., 1962. — A critical study of the Ba Cl₂-Triethanolamine and the Ammonium acetate methods for determining the exchangeable hydrogen content of soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 16, pp. 37-40.
- PELLOUX P., 1963. — Méthodes de détermination des cations échangeables, de la capacité d'échange, dans les sols courants calcaires ou non, mais ni salés ni gypseux. Service des sols. ORSTOM.
- PERKINS A.T., 1952. — Determination of cation exchange capacity of soils by use of versenate. *Soil Sci.*, 74, pp. 443-446.
- PIPER C.S., 1942 et 1950. — Soil and plant analysis. Univ. Adelaïde. South Australie.
- POPA A., STOICA L. et CONSTANTINESCO O., 1964. — Utilisation du ¹⁴⁰Ba à l'étude de la capacité d'échange cationique des sols. 8^e Cong. Int. Sci. Sol. Bucarest.
- PRATT P.F. et HOLOWAYCHUCK N., 1954. — A comparison of ammonium acetate, baryum acetate, and buffered baryum chloride methods of determining cation exchange capacity. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 18, pp. 365-368.
- PRATT P.F., 1957. — Effect of fertilizers and organic materials on the cation exchange capacity of an irrigated soil. *Soil Sci.*, 83, 2, pp. 85-89.
- PRATT P.F., 1961. — Effect of the pH on the cation exchange capacity of surface soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 25, 2, pp. 96-98.
- PURI A.N., UPPAL H.L., 1939. — Base exchange in soils. A critical examination of the methods of finding base exchange capacity of soils. *Soil Sci.*, 47, pp. 245-253.
- RAGLAND J.L. et COLEMAN N.T., 1960. — The hydrolysis of aluminium salts in clays and soil systems. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 24, 6, pp. 457-460.
- RAUPACH M., 1957. — Investigations into the nature of soil pH. CSIRO, *Soil Public*, 9.
- REINIGER P., LAHAN N. et BOLT G.W., 1964. — Détermination des propriétés d'échange des cations dans les sols calcaires. 8^e Cong. Int. Sci. Sol. Bucarest.
- REITEMEIER R.F., 1951. — Soil potassium, *Adv. in Agron.*, III, pp. 113-164.
- RHODES D.W., 1957. — The effect of pH, on the uptake of radioactive isotopus, from solution, by a soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21, 4, pp. 389-392.
- RICH C.I., 1962. — Removal of excess salts in cation exchange capacity determinations. *Soil Sci.*, 93, 2, pp. 87-94.
- RYIDALEVSKAYA M.D. et TISCHENKO V.V., 1944. — Cation exchange of humic acids from various soil types. *Pedology*, pp. 491-499.
- RHIEM H., ULRICH B. et ULRICH M., 1955. — Détermination rapide de la capacité d'échange cationique. *Revue de la Potasse*. Section 5.
- RHIEM H., 1946. — Bestimmung der Sorption Kapazität des Bodens bei Massenuntersuchungen. *Z. Pflz D. Bod.*, 37, pp. 61-74.
- RIOS E.G. et DEL PINO VASQUEZ C., 1956. — Exchange equilibriums between hydrogen and alkali ions. 6^e Cong. Int. Sci. Sol. Paris, vol. B, pp. 685-692.
- RIVIÈRE M., 15 juin 1949. — Communication au groupe français des argiles.
- ROS L., RODRIGUEZ A., et RIOS E.G., 1956. — Interlamellar complexes of montmorillonite with Acetone. 6^e Cong. Int. Sci. Sol. Paris, vol. B, pp. 299-303.
- ROTHMUND V. et KORNFELD G., 1918. — Der Basenaustausch im Permutit. *Ztsehr. Anorgan. Chem.*, 103, pp. 129-162.
- RUBINS E.J. et DEAN L.A., 1947. — Anion exchange in soils. *Soil Sci.*, 63, 5, pp. 377-406.
- RUPELLAN A., 1964. — Les sols salés et alcalisés en profondeur de la plaine du Zebra (Basse Moulouya, Maroc). Premiers résultats d'une expérimentation destinée à étudier leur amélioration et leur évolution sous irrigation. 8^e Cong. Int. Sci. Sol. Bucarest.
- RUSSEL E.J. et E.W., (8^e éd. 1950 - 9^e éd. 1961). — Soil conditions and plant growth. Longmans, Green and Co, Londres, New York, Toronto.
- SAWHNEY B.L., JACKSON M.L. et COREY R.B., 1959. — Cation-exchange capacity determination of soils as influenced by the cation species. *Soil Sci.*, 87, 5, pp. 243-249.
- SCHACHTSCHABEL P., 1940. — Untersuchungen über die Sorption der Tonmineralien und organischen Boden Kolloïde. *Kolloïd.-Beihefte*, 51, pp. 199-276.
- SCHACHTSCHABEL P., 1941. — The fixation of cations and the determination of sorption carriers in soil. *Zt. Pflz. D. Bod.*, 23, pp. 1-17.
- SCHACHTSCHABEL P., 1951. — Die Bestimmung von S. Wert, T. Wert, und Sättigungsgrad. *Z. Pflz. D. Bod.*, 53, pp. 7-20.
- SHELL W.R. et JORDAN J.V., 1959. — Anion exchange studies on pure clays. *Plant and soil.*, X, 4, pp. 303-317.

- SCHOFIELD R.K., 1946. — *Soils and Fert.*, 9, p. 265.
- SCHOFIELD R.K., 1948. — *Clay Min. Bull.*, 1, 2, p. 18.
- SCHOFIELD R.L., 1949. — Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *Soil Sci.*, I, 1, pp. 1-8.
- SCHOFIELD R.K. et TAYLOR A., 1955. — Measurement of soil pH. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 19, pp. 164-167.
- SCHUFLE A.J., 1957. — Effect of complexing agents on the order of cation exchange on kaolinite. *Soil Sci.*, 84, pp. 323-328.
- SEGALEN P., 1964. — Le fer dans les sols. Init. Doc. Tech., ORSTOM, n° 4, 150 p.
- SHAW W.M., 1949. — Determination of exchangeable hydrogen and lime requirement of soils. *J.A.O.A.C.*, 32, pp. 437-452.
- SHAW W.M. et MCINTIRE W.H., 1951. — Exchangeable hydrogen as determined by various procedures in relation to the soil's capacity for calcite decomposition. *J.A.O.A.C.*, 34, pp. 471-492.
- SHAW W.M., 1952. — Report on exchangeable hydrogen in soils. *J.A.O.A.C.*, 35, pp. 597-621.
- SHEN M.J. et RICH C.I., 1962. — Aluminium fixation in montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26, 1, pp. 33-36.
- SIELING H., 1941. — Base exchange capacity determinations of soils by means of a rapid colorimetric copper method. *J. Am. Soc. Agron.*, 33, 1, pp. 24-36.
- SMITH D.H., BLUME J.M. et WHITTAKER C.W., 1953. — Radio chemical measurement of reaction rates of liming materials in soils. *Agric. and food. Chem.*, 1, pp. 67-70.
- SOMMERFELD H.G., 1962. — Effect of anions in the system on the amount of cations adsorbed by soils materials. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26, 2, pp. 141-143.
- STEPHEN I. et MCEWAN D.M.C. — Chloritic clay minerals in the Keuper Marl. Lu le 9 avril 1949 à la rencontre du groupe des argiles.
- STERN. — Cf. BEAR, 1964, p. 169.
- STOICA E., 1964. — Considérations sur la détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange cationique selon la méthode Mehlich. 8^e Cong. Int. Sci. Sol. Bucarest.
- SUMNER M.E., 1963. — Effect of iron oxides on positive and negative charges in clays and soils. *Clay Min. Bull.*, Vol. 5, n° 29, pp. 218-226.
- TANABE H., 1954. — Aluminium compounds. II. Composition of basic Aluminium solution. *J. pharm. Soc. Japan*, 74, pp. 866-872.
- TERASVUORI A., 1930. — Valtion Maatalouskoetarminnam Julkaisuja. Helsinki, n° 29.
- THOMAS G.W. et COLEMAN N.T., 1964. — The fate of exchangeable iron in acid clay systems. *Soil Sci.*, 97, 4, pp. 229-232.
- THOMPSON M.S., 1850. — On the absorbent power of soils. *J. Roy. Agric. Sol. Engl.*, 11, pp. 68-74.
- THOMPSON J.G., 1953. — Preliminary note on a suggested new method for exchangeable bases in calcareous soils. *J. of Soil Sci.*, 4, 2, pp. 238-240.
- TIURIN I.V., 1940. — *Trans. Dokuchaev Inst.*, 23, p. 23.
- TOTH S.J., 1937. — Anion adsorption by soils colloids in relation to changes in free iron oxides. *Soil Sci.*, 44, pp. 299-314.
- TOTH S.J., 1939. — The effect of iron oxide removal on some properties of soil colloids. *Soil Sci.*, 48, pp. 385-401.
- TOTH S.J., 1947. — Release of adsorbed K, Ca, Mg and Ba from a soil colloid as influenced by the nature of the acidoid link. *Soil Sci.*, 63, 2, pp. 141-150.
- TOUJAN S., 1960. — Essai de distinction analytique entre sels solubles et cations échangeables en sols alcalins salés. *Bull. bibliog. Pédol.*, X, 2, pp. 25-28.
- TSUN-TIEN-CHAO, HARWARD M.E., FANG S.G., 1962. — Adsorption and desorption phenomena of sulfate ions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26, 3, pp. 234-237.
- TSUN-TIEN-CHAO, HARWARD M.E., FANG S.G., 1962. — Soil constituents and properties in the adsorption of sulfate ions. *Soil Sci.*, 94, pp. 276-283.
- TUCKER B.M., 1954. — The determination of exchangeable calcium and magnesium in carbonate Soils. *Aust. J. Agric. Res.*, 5, pp. 706-715.
- TURNER R.C. et NICHOL W.E., 1962. — A study of the lime potential. *Soil Sci.*, 93, pp. 374-382 et 94, pp. 58-63.
- TURNER P.E., 1932. — *J. Agric. Sci.*, 22, p. 72.
- U.S.D.A., 1954. — Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. *Agriculture handbook*, n° 60. U.S.D.A., Washington, 160 p.
- VAGEIER P. et WOLTERS DORF J., 1930. — Beitrage zur Frage des Basen-Austausches und der Aziditäten. *Zt. Pflz. D. Bod.*, 15, pp. 329-342, 16, pp. 184-204.

- VAN DER MAREL H.W., 1950. — The determination of the cationic exchange capacity of the inorganic soil particles. 4^e Cong. Int. Sci. Sol. Amsterdam, Vol. II, pp. 94-97.
- VAN HOVE J., VAN RUYMBEKE M. et DE LEENHEER L., 1956. — Etude comparative de différents modes opératoires pour la détermination du degré de saturation en bases. 6^e Cong. Int. Sci. Sol, Paris. vol. 9, pp. 479-484.
- VANLANDE C., 1956. — Méthodes d'analyse utilisées par la section de pédologie de la direction de l'hydraulique et de l'équipement rural. Alger.
- VAN OLPHEN H., 1950. — A tentative method for the determination of the base exchange capacity of clays. 4^e Cong. Int. Sci. Sol. Amsterdam, vol. II, pp. 97-99.
- VAN SCHUYLENBORGH J., 1950. — The electrokinetic behaviour of the sesquioxide hydrates and its bearing on the genesis of clay minerals. 4^e Cong. Int. Sci. Sol. Amsterdam, vol. I, pp. 89-92.
- VAN SCHUYLENBORGH J. et SANGER A., 1950. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.*, 68, p. 939.
- VANSELOW A.P., 1932. — Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and Zeolithes. *Soil Sci.*, 33, pp. 95-113.
- WAHHAB A. et AHMAD M., 1957. — Improvements in determining cation exchange capacity of soils. *Soil Sci.*, 83, 6, pp. 429-433.
- WALKER G.F. et MILNE A., 1950. — Hydration of vermiculite saturated with various cations. 4^e Cong. Int. Sci. Sol. Amsterdam, vol. II, pp. 62-67.
- WALTEN H.F., 1941. — Ion exchange between solids and solutions. *J. Franklin inst.*, 232, pp. 305-338.
- WAY J.F., 1850. — On the power of soils to adsorb manure. *J. Roy. Agr. Soc. Engl.*, 11, pp. 313-379.
- WAY J.F., 1852. — *J. Roy. Agr. Soc. Engl.*, 13, pp. 123-143.
- WEBSTER G.R. et HARWARD M.E., 1959. — H and Ca ion ratios in dilute equilibrium solutions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 23, 6, pp. 446-451.
- WEY R., 1953. — Sur l'adsorption de l'anion phosphorique par la montmorillonite. *C.R. Ac. Sci.*, 236, p. 1298.
- WEY R., 1954. — Sur l'adsorption de l'anion phosphorique par la montmorillonite. *C.R. Ac. Sci.*, 238, p. 389.
- WEY R., 1956. — L'adsorption des anions par des minéraux argileux bien définis. 6^e Cong. Int. Sci. Sol. Paris, vol. B, pp. 75-78.
- WEY R., 1956. — Etude de la rétention des anions phosphoriques par les argiles montmorillonite et kaolinite. *Ann. Agron.*, VII, 1, pp. 1-62.
- WIEGNER G., 1912. — Zum Basenaustausch in der Ackeroide. *J. Landw.*, 60, pp. 11-150.
- WIEGNER G. et JENNY H., 1927. — Über Basenaustausch in Permutiten. *Kolloid Ztsch.*, 43, pp. 268-272.
- WIEGNER G., 1935. — Ionen Umtausch und Struktur. 3^e Cong. Int. Sc. Sol. Oxford, 3, pp. 5-28.
- WIKLANDER L., 1947. — Studies on ionic exchange with special reference to the conditions in soils. *Lantbrhögök. Ann.*, 14, pp. 1-171.
- WIKLANDER L. et GIESEKING J.E., 1948. — Exchangeability of adsorbed cations as influenced by the degree of saturation and the nature of the complementary ions with special reference to trace concentrations. *Soil Sci.* 66 5, pp. 377-384.
- WILD A.J., 1953. — The effect of exchangeable cations on the retention of phosphate soil clays. *J. Soil Sci.*, vol. 4, 1, pp. 72-85.
- WILLIAMS R., 1928. — *J. Agric. Sc.*, 18, p. 439.
- WOODRUFF C.M., 1947. — Determination of the exchangeable hydrogen and lime requirement of the soil by means of the glass electrode and a buffered solution. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 12, pp. 141-142.
- YAALON D.H., VAN SCHUYLENBORG H.J., SIAGER S., 1962. — The determination of cation exchange characteristics of saline and calcareous soils. *Neth. J. Agric. Sci.*, 10, 3, pp. 217-222.
- YUAN T.L., 1959. — Determination of exchangeable hydrogen in soils by a titration methods. *Soil Sci.*, 88, 3, pp. 164-167.
- YUAN T.L., 1963. — Some relationships among hydrogen, aluminium and pH in solutions and soils systems. *Soil Sci.*, 93, 3, pp. 155-163.

IV. MÉMOIRES O.R.S.T.O.M.
(format rogné : 21 × 27, couverture grise)

N°		
1.	KOECHLIN (J.). — 1961 — <i>La végétation des savanes dans le sud de la République du Congo-Brazzaville</i> . 310 p. + carte 1/1 000 000 (noir)	45 F
2.	PIAS (J.). — 1963 — <i>Les sols du Moyen et Bas Logone, du Bas-Char, des régions riveraines du Lac Tchad et du Bahr-el-Ghazal</i> . 438 p. + 15 cartes 1/1 000 000, 1/200 000 et 1/100 000 (couleur)	200 F
3. x	LÉVÊQUE (A.). — 1962 — <i>Mémoire explicatif de la carte des sols de Terres Basses de Guyane française</i> . 88 p. + carte 1/100 000, 2 coupures (couleur)	65 F
3. xx	HIEZ (G.), DUBREUIL (P.). — 1964 — <i>Les régimes hydrologiques en Guyane française</i> . 120 p. + carte 1/1 000 000 (noir)	70 F
3. xxx	HURAUULT (J.). — 1965 — <i>La vie matérielle des Noirs réfugiés Boni et des Indiens Wayana du Haut-Maroni (Guyane française). Agriculture, Économie et Habitat</i> . 142 p.	65 F
3. xxxx	LÉVÊQUE (A.). — <i>Les sols ferrallitiques de Guyane française</i>	s. presse
4.	BLACHE (J.), MITON (F.). — 1963 — Tome I. <i>Première contribution à la connaissance de la pêche dans le bassin hydrographique Logone-Char-Lac Tchad</i> . 144 p.	
	BLACHE (J.). — 1964 — Tome II. <i>Les poissons du bassin du Tchad et du bassin adjacent du Mayo Kebbi. Étude systématique et biologique</i> . 485 p., 147 pl. Les deux volumes (1)	75 F
5.	COUTY (Ph.). — 1964 — <i>Le commerce du poisson dans le Nord-Cameroun</i> . 225 p.	63 F
6.	RODIER (J.). — 1964 — <i>Régimes hydrologiques de l'Afrique Noire à l'ouest du Congo</i> . 18 × 27, 137 p. (1).	55 F
7.	ADJANOHOUN (E.). — 1964 — <i>Végétation des savanes et des rochers découverts en Côte d'Ivoire centrale</i> . 250 p.	90 F
8.	CABOT (J.). — 1965 — <i>Le bassin du Moyen Logone</i> . 327 p.	100 F
9.	MOURARET (M.). — 1965 — <i>Contribution à l'étude de l'activité des enzymes du sol : L'asparaginase</i> . 112 p.	50 F
10.	AUBRAT (J.). — 1966 — <i>Ondes T dans la mer des Antilles</i> . 192 p.	60 F
11.	GUILCHER (A.), BERTHOIS (L.), LE CALVEZ (Y.), BATTISTINI (R.), CROSNIER (A.). — 1965 — <i>Les récifs coralliens et le lagon de l'île Mayotte (Archipel des Comores, Océan Indien)</i> . 211 p.	100 F
12.	VEYRET (Y.). — 1965 — <i>Embryogénie comparée et blastogénie chez les Orchidaceae-Monandreae</i> . 106 p.	60 F
13.	DELVIGNE (J.). — 1965 — <i>Pédogenèse en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique</i> . 178 p. (2)	55 F
14.	DOUCET (J.). — 1965 — <i>Contribution à l'étude anatomique, histologique et histochimique des Pentastomes (Pentastomida)</i> . 150 p.	60 F
15.	STAUCH (A.). — 1966 — <i>Le bassin camerounais de la Bénoué et sa pêche</i> . VIII-152 p.	56 F
16.	QUANTIN (P.). — 1965 — <i>Les sols de la République Centrafricaine</i> . 114 p.	30 F
17.	LE BERRE (R.). — 1966 — <i>Contribution à l'étude biologique et écologique de Simulium damnosum Théobald, 1903 (diptera, simuliidae)</i> . 206 p.	50 F
18.	DEBRAY (M. M.). — 1966 — <i>Contribution à l'étude du genre Epinetrum (Ménispermacées) de Côte d'Ivoire</i> . 76 p.	25 F

19.	MARTIN (D.). — 1966 — <i>Études pédologiques dans le Centre Cameroun, Nanga-Eboko à Bertoua</i> . XLVI-92 p. + carte pédologique 1/50 000, 1/20 000 et 1/5 000, 11 coupures (couleur) + 2 cartes 1/400 000 + carte pédologique 1/200 000 (couleur). (3).	
20.	GUILLAUMET (J. L.). — <i>Recherches sur la végétation et la flore de la région du Bas-Cavally, Côte d'Ivoire</i>	s. presse
21.	ROBINEAU (C.). — <i>Société et économie d'Anjouan (Océan Indien)</i>	s. presse
22.	HALLÉ (F.). — <i>Étude biologique et morphologique de la tribu des Gardéniales (Rubiaceae)</i>	s. presse

V. INITIATIONS/DOCUMENTATIONS TECHNIQUES
(format rogné : 21 × 27, couverture verte)

Hors Série.

—	HOUPEAU (J. L.), LHOSTE (J.). — 1961 — <i>Inventaire des appareils français pour l'épandage des pesticides</i> . 530 p. multigr. Les cinq volumes.	40 F
---	--	------

N°		
1.	BASCOULERGUE (P.). — 1962 — <i>Notions d'hygiène alimentaire adaptées au Sud-Cameroun</i> . 31 p.	6 F
2.	BASCOULERGUE (P.). — 1963 — <i>Notions d'hygiène alimentaire adaptées au Nord-Cameroun</i> . 44 p.	6 F
3.	BACHELIER (G.). — 1963 — <i>La vie animale dans les sols</i> . 18 × 26, 280 p.	16 F
4.	SÉGALEN (P.). — 1964 — <i>Le fer dans les sols</i> . 150 p. (1).	21 F
5.	DELÉTANG (J.), RUELLAN (A.). — <i>Les phénomènes d'échange des cations et des anions dans les sols</i>	s. presse

VI. L'HOMME D'OUTRE-MER
(volume broché : 13 × 22) (4)

1.	DESCHAMPS (H.). — 1959 — <i>Les migrations Intérieures à Madagascar</i> . 284 p.	19,50 F
2.	BOUTILLIER (J. L.). — 1960 — <i>Bongouanou, Côte d'Ivoire</i> . 224 p. (épuisé).	
3.	CONDOMINAS (G.). — 1960 — <i>Fokon'olona et collectivités rurales en Imerina</i> . 236 p.	19 F
4.	TARDITS (C.). — 1960 — <i>Les Bamiléké de l'Ouest-Cameroun</i> . 136 p.	15 F
5.	LE ROUVREUR (J.). — 1962 — <i>Sahariens et Sahéliens du Tchad</i> . 468 p.	60 F
6.	DESCHAMPS (H.). — 1962 — <i>Traditions orales et archives au Gabon</i> . 176 p. (épuisé).	
7.	OTTINO (P.). — 1963 — <i>Les économies paysannes malgaches du Bas-Mangoky</i> . 376 p.	65 F
8.	KOUASSIGAN (G. A.). — 1966 — <i>L'homme et la terre. Droits fonciers coutumiers et droit de propriété en Afrique occidentale</i> . 284 p.	30 F

VII. OUVRAGES HORS COLLECTION OU EN DÉPOT

—	ROCHE (M.). — 1963 — <i>Hydrologie de surface</i> . 18 × 27, 432 p. (1)	75 F
---	---	------

VIII. CARTES THÉMATIQUES

Cartes imprimées en couleurs ou en noir, avec ou sans notice, à petites, moyennes et grandes échelles, concernant :

— l'Afrique du Nord, l'Afrique de l'ouest, l'Afrique centrale et équatoriale, Madagascar, la Nouvelle-Calédonie, Saint-Pierre et Miquelon, la Guyane française...

Dans l'une ou plusieurs des matières suivantes :

- | | |
|--|-------------------------|
| — Géophysique, | — Botanique, |
| — Géologie, | — Entomologie médicale, |
| — Hydrologie, | — Sciences humaines. |
| — Pédologie et utilisation des terres, | |

(1) En vente chez Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris VI^e.

(2) En vente chez Dunod, 92, rue Bonaparte, Paris VI^e.

(3) Ce volume ne peut être obtenu que par des organismes scientifiques ou des chercheurs contre paiement des frais d'expédition.

(4) En vente chez Berger-Levrault, 5, rue Auguste-Comte, Paris VI^e.

O.R.S.T.O.M.

Direction générale :

24, rue Bayard, PARIS-8^e

Service Central de Documentation :

70-74, route d'Aulnay - 93 - BONDY

IMP. M. BON - VESOUL
O. R. S. T. O. M. Éditeur
D.L. éditeur : 4^e trim. 1967
D. L. Imp. 1385-IV-67