

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES ET DE LA NATURE DE SOLS A ALLOPHANE
DES ANTILLES ET D'AMERIQUE LATINE

F. COLMET-DAAGE - J. & M. GAUTHEYROU - C. de KIMPE 1972

INTRODUCTION

Les techniques d'analyses utilisées pour les sols sont souvent mal adaptées à l'étude des sols renfermant des substances allophaniques et les conclusions peuvent être souvent faussées. Les erreurs sont particulièrement importantes dans le cas de l'analyse granulométrique, des déterminations de la capacité d'échange de cations, des propriétés hydriques des sols, etc ...

Il a donc paru utile de reprendre l'étude des méthodes de manière plus systématique.

LA DISPERSION

On opère sur sol conservé dans son humidité naturelle ou sur sol séché à l'air à température ordinaire. Les corrections de l'humidité pour ramener les résultats en p.100 de sol séché à 105°C peuvent être considérables et l'on s'est assuré de la fidélité des mesures après huit heures de séchage à l'étuve.

La destruction de la matière organique est systématiquement effectuée. Certaines formes semblent particulièrement résistantes aux réactifs oxydants. C'est ainsi que l'eau oxygénée à 30 volumes à froid ne détruit que 30 à 40 % de la matière organique totale, le chauffage améliorant cependant l'attaque. Il est préférable d'opérer avec de l'eau oxygénée à 130 volumes, d'abord à froid durant plusieurs heures, puis en portant la température à 80°C. De cette façon, 80 à 100 % des matières organiques totales sont détruites. A noter qu'un contact prolongé à froid, de 20 heures par exemple, est plus efficace qu'un chauffage à ébullition durant un temps plus court. Il ne semble pas qu'une dissolution de l'alophane soit à craindre. Les filtrats de l'attaque à l'eau oxygénée renferment, en effet, fort peu de silice, de fer et d'alumine. En partant du sol conservé dans son humidité naturelle, l'efficacité de l'attaque est diminuée, sans doute, par l'effet de dilution.

Tous les sols ont été traités par les ultrasons durant 15 minutes. Les sables attirables à l'aimant ont été systématiquement retirés. On remarque, en effet, que leur présence entraîne de fortes irrégularités dans la dispersion, alors que leur élimination permet l'obtention de résultats fidèlement reproductibles. Aucune explication ne peut être donnée actuellement.

Horizons de surface (20 à 30 premiers centimètres)

Toute la gamme des pH depuis 2.5 jusqu'à 11 a été essayée par demi unités pH, soit avec l'acide chlorhydrique soit avec l'ammoniaque ou la soude. La meilleure dispersion est obtenue en milieu basique.

Les sols préalablement séchés à l'air se dispersent correctement en milieu acide, au voisinage de pH 3,0, mais l'ajustement du pH autour de l'optimum doit être de l'ordre de 0.25 unité pH. De plus, ce pH optimum de dispersion varie suivant les sols. Il est plus faible d'une unité pH dans le cas des sols renfermant de la gibbsite (2.5) que pour les sols sans gibbsite (3.5). Cet ajustement du pH est long et délicat. Plusieurs heures sont nécessaires pour atteindre la stabilisation.

Opérer en milieu basique est donc plus facile et plus sûr. La dispersion est déjà satisfaisante à pH 8 avec certains sols, mais elle s'améliore avec d'autres sols, en passant à des pH plus élevés. Dans le cas des sols ne renfermant pas de gibbsite, les teneurs en argile sont similaires, que l'on opère en milieu basique ou en milieu acide au pH optimum. Par contre, avec les sols qui contiennent de la gibbsite, la dispersion en milieu basique, donne de bien meilleurs résultats.

Le pyrophosphate de sodium assure une dispersion égale et souvent meilleure que celle obtenue avec l'ammoniaque ou l'acide chlorhydrique. Par contre, l'héxamétaphosphate donne des teneurs en argile toujours inférieures et ne peut donc convenir.

Si on part du sol conservé dans son humidité naturelle, les résultats diffèrent nettement. Dans ce cas, la dispersion en milieu acide est très faible ou insignifiante. Par contre, elle est toujours meilleure en milieu basique sur sol humide que sur sol séché à l'air, cette amélioration pouvant être légère ou très nette suivant les sols. Il n'est généralement pas nécessaire, sur sol humide, d'atteindre des valeurs de pH aussi élevées que pour les sols séchés à l'air. Le pyrophosphate donne, cependant, les mêmes résultats que sur sol séché à l'air.

La dispersion en milieu basique sur sol conservé humide est donc recommandée pour les horizons de surface et en particulier dans le cas des sols renfermant de la gibbsite.

Horizons de profondeur

Sols sans gibbsite

La dispersion n'est possible qu'en milieu acide, au voisinage de pH 3.5 que le sol ait été conservé dans son humidité naturelle ou préalablement séché à l'air. Quelques sols jeunes à allophane peuvent, cependant, se disperser incomplètement en milieu basique, mais seulement lorsqu'ils ont été séchés à l'air. Ces sols renferment souvent un peu de montmorillonite.

Opérer sur sol conservé dans son humidité naturelle donne des résultats nettement meilleurs que sur le sol séché à l'air. L'ajustement du pH entre 3.5 et 4.5 doit être précis si on désire obtenir le maximum de fraction fine et il est nécessaire d'attendre plusieurs heures qu'il se soit stabilisé.

Sols avec gibbsite

Les résultats sont variables suivant les sols et la dispersion est souvent incomplète.

Lorsque les teneurs en gibbsite sont modérées, il semble que la mise en suspension ne puisse être obtenue qu'en milieu acide avec certains sols, mais avec d'autres sols, on observe deux seuils de dispersion, l'un en milieu acide, l'autre en milieu basique.

En présence de teneurs relativement importantes en gibbsite, c'est la dispersion en milieu basique, et avec la soude surtout, qui donne les meilleurs résultats, certains sols refusant même de se disperser en milieu acide.

D'une façon générale, la dispersion est plus complète lorsqu'il n'existe qu'un seuil de dispersion. Lorsque la mise en suspension peut être réalisée, soit en milieu basique soit en milieu acide, il semble que ce soit de manière incomplète, irrégulière et peu fidèle.

En milieu acide, la dispersion serait meilleure quand on part du sol conservé dans son humidité naturelle, mais le sol séché à l'air conviendrait mieux pour la mise en suspension en milieu basique. Avec le pyrophosphate, la dispersion est médiocre sur sol séché à l'air et insignifiante sur le sol conservé dans son humidité naturelle.

Donner des règles précises est donc difficile dans le cas de ces sols renfermant de la gibbsite.

Sols de transition allophane-halloysite

Lorsque le caractère argileux du sol est encore très peu sensible au toucher, mais que les raies de l'halloysite apparaissent déjà nettement aux rayons X, la mise en suspension est bien meilleure en milieu basique qu'en milieu acide. Les résultats sont moins bons et moins reproductibles avec le sol séché à l'air que sur le sol conservé dans son humidité naturelle.

Dès que la présence de l'halloysite confère aux sols une texture limono-argileuse au toucher, la dispersion n'est plus possible qu'en milieu exclusivement basique.

Produits dispersés en milieu acide ou basique

Lorsque les sols se dispersent soit en milieu basique, soit en milieu acide, les résultats sont meilleurs en milieu acide avec certains sols, meilleurs en milieu basique avec d'autres ou encore similaires. Les diagrammes obtenus avec les rayons X ou l'infrarouge ne révèlent pas, dans tous ces cas, de différences sensibles de composition dans les produits extraits inférieurs à 2 microns.

En opérant, non plus séparément, mais successivement, d'abord en milieu basique avec élimination des fractions fines mises en suspension puis en milieu acide, ou inversement, on n'observe pas non plus de modifications sensibles des diagrammes, mais seulement un accroissement et un affinement des raies des minéraux primaires, par suite de l'élimination d'une partie de l'allophane. Cet accroissement d'intensité des raies est d'autant plus marqué que la proportion de substance entraînée a été importante après la première dispersion acide ou basique.

La technique préconisée par RUSSEL pour la séparation de l'imogolite et de l'allophane a été utilisée sur divers sols à allophane. L'aspect au microscope électronique des produits obtenus, ne semble pas présenter de différences notables avec l'échantillon original: on observe des paquets de fines fibrilles, des résidus de minéraux primaires plus ou moins corrodés et, dans certains cas, quelques longues baguettes.

Variations de la nature des particules en fonction de leurs dimensions

Essayer par sédimentation ou centrifugation de connaître la dimension des particules séparées est assez discutable dans le cas des sols à allophane puisqu'une partie du matériau a des formes mal définies ou en fines fibrilles très allongées. Dans certains échantillons, seules les particules primaires semblent avoir des formes relativement régulières répondant aux règles des lois de sédimentation.

On constate, de plus, que la répétition en alternance de dispersion et de centrifugation, accroît la proportion des particules les plus fines, par fragmentation, ce qui ne se produit pas avec les sols à kaolinite.

Cette restriction étant faite, on constate nettement qu'il y a rassemblement dans la fraction la plus voisine de 2 microns de la gibbsite, de la cristobalite, des feldspaths et autres minéraux primaires. Il semble qu'il en soit de même pour la kaolinite et on peut se demander si cette association est indépendante ou en relation avec des processus de genèse de la kaolinite. L'accroissement des Al tétraédriques dans les fractions les plus fines, donne au contraire à penser qu'une proportion importante des substances allophaniques y est rassemblée. L'abondance des Al (VI) dans la totalité de la fraction inférieure à 2 microns peut, en effet, masquer les Al (IV) qui n'apparaissent nettement que dans les classes de très fines particules. Avec certains sols à allophane relativement jeunes, cette ségrégation n'apparaît pas, la proportion d'Al (VI) est forte et reste sensiblement la même quelles que soient les classes de particules. Il y aurait, en ce cas, dominance de très fines particules que l'on retrouverait identiques dans toutes les classes, mais en plus ou moins grande quantité.

Dans les sols à halloysite, encore relativement peu évolués, ce minéral argileux se présente sous forme de glomérules ou de très petits tubes renflés. Les particules sont très petites et se retrouvent de nature apparemment uniforme dans toutes les classes de particules.

Il semble qu'il en soit de même pour les minéraux argileux à 14 Å de nature souvent mal définie que l'on trouve fréquemment dans certains sols à allophane. La variabilité des raies à 14-17 Å, suivant l'extraction pour un même échantillon, empêche cependant de tirer des conclusions précises et sûres sur leur constitution et leur répartition.

Dans tous ces sols ne renfermant pas de formes cristallines d'hydroxydes de fer, la coloration rouille très foncée des particules les plus fines s'oppose à la couleur beige très clair des particules voisines de 2 microns. Il serait donc possible de penser à une accumulation du fer dans les fractions les plus fines. L'analyse montre qu'il n'en est rien, mais que le fer est souvent, au contraire, plus abondant dans les fractions proches de 2 microns.

Certaines observations demeurent sans explications. C'est ainsi que les deux maxima de la bande H_2O d'absorption dans l'infrarouge à 1630 et 1690 cm^{-1} s'inversent suivant la taille des particules.

ESSAI DE DETERMINATION DE LA PROPORTION DE SUBSTANCES ALLOPHANIQUES

Les techniques usuelles d'étude des minéraux argileux par diffractométrie de rayons X, spectrographie dans l'infrarouge, etc ... renseignent mal sur la nature et la proportion de substances allophaniques présentes par rapport aux autres produits en mélange. La dissolution relativement aisée des substances allophaniques dans des solutions acides ou basiques, permet une estimation quantitative.

On essaye par des attaques successives de force dissolvante modérée, de suivre simultanément les variations de la composition des substances entraînées et les transformations que subissent les résidus. L'attaque élémentaire acide-base est répétée plusieurs fois. Elle comprend un contact d'une demi-heure avec l'acide chlorhydrique 6N à froid suivi, après lavage, de la soude 0.5N à ébullition durant 5 minutes. Les produits solubilisés par cette double attaque sont analysés ensemble (SEGALEN-1968).

La dissolution de l'alumine est extrêmement importante et rapide avec les sols à allophane. La quasi-totalité est dissoute dès la deuxième attaque. Les courbes de dissolution s'infléchissent donc très fortement après la première ou la deuxième extraction. Le comportement du fer est très voisin de celui de l'alumine.

La dissolution de la silice est importante, mais plus progressive que celle de l'alumine. A des produits dissous de bas rapports silice/alumine dans les premières extractions, de l'ordre de 0.5, succèdent donc dans les extractions suivantes des substances solubilisées dans un rapport silice/alumine beaucoup plus élevé.

L'allure générale des courbes de dissolution de l'alumine, du fer et de la silice est semblable qu'il s'agisse des sols à allophane fortement hydratés ou des sols jeunes à allophane. Dans ce dernier cas, cependant, les quantités d'alumine et de fer dissous sont nettement plus faibles, tandis que la dissolution de la silice est souvent aussi importante. L'allophane serait donc plus siliceux, mais il est probable que la présence, dans ces sols jeunes de fins minéraux primaires, entraîne une surcharge de silice. A des produits solubilisés de rapport silice/alumine moléculaire de 1 à 3 dans les premières extractions, peuvent succéder dans les extractions suivantes, dans le cas de ces sols jeunes à allophane, des substances de rapport silice/alumine encore plus élevées, atteignant parfois 20-25.

La dissolution de fines particules primaires ne semble pas pouvoir expliquer d'aussi hautes teneurs en silice. A une quantité de substance allophanique dissoute dans les deux premières extractions acide-base et qui peut être estimée quantitativement, succéderait donc, en beaucoup plus faible quantité, un produit considérablement plus siliceux qui peut donc sembler de nature différente.

Après cinq ou six attaques successives acide-base, environ 70 à 95 % de la fraction inférieure à 2 microns est dissoute. La disparition des substances allophaniques laisse apparaître avec plus de netteté et d'intensité, dans les résidus d'attaque, les raies des minéraux primaires ou secondaires, tels que: cristobalite, quartz, kaolinite.

La comparaison de l'intensité de ces raies et de celles de la gibbsite permet d'apprécier, dans une certaine mesure l'importance respective de ces produits à divers stades de la dissolution. La résistance de la gibbsite aux réactifs d'extraction est d'ailleurs variable suivant les sols.

La spectrographie dans l'infrarouge fait mieux ressortir que les rayons X la disparition de l'allophane. Dès la première extraction, il y a un très important glissement de la bande de déformation SiO à 950cm^{-1} , vers des fréquences supérieures à 1000cm^{-1} , indiquant ainsi une diminution considérable dans le résidu des Al (IV). L'accroissement de la bande à 800cm^{-1} semble lié à celui de la raie à 4.05Å aux rayons X de la cristobalite. Le fait que les raies aux rayons X de la cristobalite paraissent s'affiner et s'intensifier plus nettement que celles du quartz, indiquerait qu'il y a non seulement accroissement quantitatif de la cristobalite, mais aussi dégagement de la gangue allophanique qui masquait en partie ces raies. Il n'est pas, cependant, possible de savoir si les hautes valeurs de silice constatées, relativement à l'alumine, après la deuxième extraction, doivent être attribuées à des particules siliceuses indépendantes ou à la dissolution de parties plus résistantes des substances allophaniques, mises à nu par la disparition de la gangue essentiellement alumineuse.

Si au lieu d'opérer les attaques sur la fraction inférieure à 2 microns on part du sol entier (tamisé à 2 mm), les courbes de dissolution de l'alumine, du fer et de la silice ont une allure très similaire. Les quantités dissoutes sont naturellement moins importantes que pour la fraction fine, mais l'inflexion des courbes de dissolution de l'aluminium et du fer est parfois plus marquée encore, ce qui permet une estimation satisfaisante des substances allophaniques présentes. Par contre, il semble que l'abondance des particules primaires entraîne une certaine surcharge siliceuse, bien que l'on ait montré que les limons et les sables supérieurs à 50 microns, étaient peu attaqués. Opérer sur la fraction fine inférieure à 2 microns, renseigne donc mieux sur la nature des substances allophaniques.

Certaines formes d'halloysite, que l'on rencontre dans des sols encore relativement peu évolués, se dissolvent aisément dans le réactif acide/base. Par contre, l'halloysite des sols déjà fortement évolués, de tendance ferrallitique, est peu soluble.

La dissolution de l'alumine et du fer est progressive et l'allure des courbes bien différente de celle observée dans le cas des sols à allophane. Cette technique permet de distinguer plusieurs faciès d'halloysite de solubilité variée. Certaines formes se dissolvent quasi-totalement après six attaques acide-base, mais pour d'autres, il faut compter environ quinze attaques successives.

Lorsque les sols présentent simultanément certains caractères de l'allophane et de l'halloysite, il est difficile de distinguer ces deux substances, et ceci d'autant plus que c'est dans ces sols que l'halloysite existe sous une forme tout particulièrement soluble. On peut d'ailleurs se demander si cette solubilité très variable de l'halloysite, telle qu'elle apparaît aux rayons X, n'indique pas un passage continu halloysite/allophane plutôt qu'un mélange de deux substances. Les diagrammes de rayons X montrent que les résidus sont fort peu modifiés par les attaques successives, ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas dégagement de l'halloysite d'une gangue allophanique dont la disparition aurait entraîné l'affinement des raies de l'halloysite. Par contre, la spectrographie dans l'infrarouge indique une très nette amélioration des bandes d'absorption de l'halloysite et ceci dès la première extraction, peu dans les suivantes.

Avec certaines formes d'halloysite très solubles, la répétition des attaques finit par entraîner une détérioration des diagrammes de rayons X avec élargissement et affaïssissement des raies de l'halloysite. Ce phénomène est encore plus marqué avec les spectres dans l'infrarouge et on assiste, sur les résidus des dernières extractions, au développement d'une véritable phase pseudo-allophanique qui absorbe à nouveau fortement, vers 3400cm^{-1} et 1620cm^{-1} , comme dans le produit initial et parfois même davantage.

L'allure des courbes de dissolution du fer dans tous les sols à allophane et à halloysite, qui ne renferment pas de goethite, est analogue. La dissolution est brutale dans les premières extractions, puis fortement ralentie par la suite. L'examen des résidus des attaques n'apporte aucun renseignement certain, les raies attribuables éventuellement aux formes cristallines de fer, étant absentes ou à peine sensibles.

Si pour l'aluminium, les quantités solubilisées dans les deux premières extractions semblent bien en relation avec la quantité d'allophane présente, donc avec le degré d'évolution du sol (en absence de gibbsite), dans le cas de ce fer amorphe aux rayons X, c'est plutôt la nature du matériau original qui est prépondérante. Les teneurs sont nettement plus élevées avec les sols dérivés de cendres basaltiques qu'avec ceux dérivés de cendres andésitiques ou dacitiques.

La technique de dissolution différentielle apporte donc une contribution évidente à l'étude de la nature et des teneurs en substances allophaniques et permet la distinction de divers faciès d'halloysite de solubilité variée. La comparaison des résultats obtenus sur des sols de nature différente, doit être faite avec prudence, car de faibles modifications du mode opératoire, par exemple, dans le choix du rapport sol/réactif, peuvent entraîner des changements notables non seulement de la quantité globale de produits dissous, mais aussi de la composition de celui-ci. Accroître la quantité de réactif pour un même poids de substance attaquée, peut ainsi conduire, avec certains sols, à une augmentation très sensible de la silice dissoute, sans modifications nettes de l'alumine et du fer solubilisés. La méthode utilisée a été, en effet, essentiellement mise au point pour l'étude de faibles

quantités de produits amorphes, associés à d'importantes quantités de produits résistants à la dissolution. Dans le cas des sols à allophane et de certains sols à halloysite, c'est souvent l'inverse qui se présente. Sans que les résultats précédemment énoncés soient remis en cause, il est certain qu'une meilleure adaptation du rapport sol/réactif, comme du temps d'attaque aux principaux types de sol, améliorera la méthode, contribuera à atténuer certaines irrégularités que l'on constate parfois dans les courbes de dissolution et apportera de nouveaux enseignements.

MESURE DE LA CAPACITE D'ECHANGE DE CATIONS

Il est probablement illusoire, avec les sols à allophane, de rechercher la méthode de détermination de la capacité d'échange de cations parfaitement adaptée. Il semble qu'il soit nécessaire d'utiliser et de comparer les résultats obtenus avec diverses méthodes. Encore faut-il, cependant, que les résultats de chacune de ces techniques, dans la mesure où le mode opératoire est rigoureusement suivi, soient bien reproductibles.

Ces difficultés ne sont pas particulières aux sols à allophane. On les rencontre aussi, mais plus atténuées avec certains sols évolués dérivés de cendres volcaniques dans lesquels la kaolinite ou l'halloysite est associée à des formes d'hydroxydes de fer qui inactivent des sites d'échanges ou en créent d'autres. Par contre avec les vertisols et beaucoup de sols à montmorillonite dérivés de formations volcaniques, les résultats obtenus pour la capacité d'échange par différentes méthodes concordent bien entre eux.

Techniques avec élimination de l'excès de solution saturante par l'alcool

Divers essais effectués sur des sols séchés à l'air ou conservés humides ont montré que le temps du premier contact entre le sol et le réactif saturant doit être de 16 heures au minimum avec certains sols. Pour bien des sols, une durée inférieure est cependant suffisante. 2g de sol sont mis en contact de 30ml du réactif de saturation, puis centrifugés. L'opération est répétée trois fois. Le lavage à l'alcool et l'extraction sont exécutés de la même manière.

L'alcool est employé pur à 95°GL, mais avec certains sols il est nécessaire d'avoir recours à des solutions diluées pour éviter des prises en masse. La neutralisation à pH 7.00 des impuretés volatiles de l'alcool est contrôlée au moyen d'un indicateur coloré qu'on utilise après avoir dilué à l'eau une prise d'essai pour permettre une bonne appréciation du virage.

L'élimination complète de l'ammonium par la solution de chlorure de potassium est contrôlée par l'attaque Kjeldahl du culot résiduel en déduisant par le calcul l'azote total initial du sol. En adoptant un mode opératoire rigoureux, la reproductibilité des résultats peut être considérée comme excellente avec beaucoup de sols et satisfaisante avec presque tous.

La division du sol séché à l'air a peu d'influence sur les résultats. En opérant sur des particules finement divisées inférieures à 0.05 mm, certains sols deviennent pâteux, ce qui rend les échanges sol/solution difficiles et peut conduire à des résultats plus faibles qu'avec le sol passant au tamis 2 mm ou 0.2 mm. On a vérifié que dans le cas de matériaux inertes, tel que le quartz broyé, l'entraînement par l'alcool de la solution saturante résiduelle est excellent.

Comme de nombreux auteurs l'ont signalé, l'influence du pH de la solution saturante peut être considérable, aussi les mesures des pH des solutions après chaque centrifugation ont été effectuées sur les solutions saturantes, les solutions de lavage et d'extraction. Les résultats peuvent varier avec certains sols de 1 à 3 ou davantage pour des solutions saturantes comprises entre pH 4.5 et pH 9.5. A noter une inflexion entre pH 7 et pH 7.5 qui correspond à une zone de moindre variation. La capacité d'échange croît davantage entre pH 7.5 et pH 9.5 qu'entre pH 4.5 et pH 7.

L'utilisation de cations et d'anions variés en solutions normales, lors de la saturation et de l'extraction, ne perturbe pas de façon importante les résultats, sauf dans de rares cas.

En choisissant le chlorure d'ammonium pour la saturation, les résultats sont plus faibles qu'avec l'acétate d'ammonium. Cette différence peut s'expliquer par les valeurs plus basses de pH (environ une unité) que prend la solution saturante non tamponnée de chlorure au contact du sol.

Dans le cas de l'extraction, les résultats diffèrent peu, que l'on choisisse le potassium, le sodium, l'ammonium, le calcium. Le sodium paraît, cependant, moins énergique pour déplacer les cations fixés. Les résultats sont plus faibles avec l'anion nitrate et l'anion phosphate, qu'avec le chlorure ou l'acétate. En milieu acétique, à la saturation comme à l'extraction, le potassium donne donc, dans tous les cas, des valeurs légèrement supérieures à celles obtenues avec le sodium. L'adjonction à de l'acétate d'ammonium 0.8 N de nitrate d'ammonium 0.2 N, l'ensemble demeurant Normal en ammonium, ne modifie pas les résultats.

En opérant avec le chlorure de calcium tamponné à pH 7 par la triéthanolamine, les résultats diffèrent peu de ceux obtenus avec d'autres cations, mais certains sols à allophane deviennent très pâteux, ce qui rend l'analyse

difficile et entraîne des incertitudes dans les mesures. Cette modification physique du sol nous a incité à vérifier avec les rayons X que l'écartement des raies d'argiles gonflantes du type montmorillonite n'était pas modifié par la triéthanolamine.

Tous les résultats précédemment cités ont été obtenus sur un même poids de sol séché à l'air dans des conditions identiques d'analyse, seule la nature du réactif saturant ou d'extraction étant modifiée. Si au lieu d'opérer sur le sol séché à l'air on part du sol conservé dans son humidité naturelle et que l'on compare les résultats obtenus dans les deux cas sur des échantillons correspondant à un même poids de sol séché à 105°C, les résultats peuvent être considérablement différents avec certains sols, l'écart étant du simple au double, ou davantage.

En fait, le problème est plus complexe qu'une simple différence entre sol conservé humide et sol séché air. En effet, modifier le rapport réactif/sol (le rapport demeurant identique pour la saturation, les lavages alcool, l'extraction) entraîne peu de variations pour le sol séché à l'air, mais entraîne des différences considérables si l'on opère sur le sol conservé humide. La capacité d'échange est d'autant plus forte que le rapport réactif/sol est faible, d'autant plus faible qu'il y a moins de sol pour une même quantité de réactif. Dans ce dernier cas la capacité d'échange peut tendre vers celle du sol séché à l'air. Il est alors possible de penser qu'accroître la proportion d'alcool utilisé par rapport au sol, entraîne une déshydratation progressive du sol au cours des lavages successifs.

| Poids d'échantillon en g | S O L H U M I D E | | | | | S O L S E C | |
|---|-------------------|----|-----|----|-----|-------------|----|
| | 2 | 4 | 5 | 6 | 10 | 2 | |
| Capacité d'échange en mē p.100 sols à allophane | Ech. 1 | 20 | 27* | 36 | 45* | 49 | 23 |
| | Ech. 2 | 21 | 25* | 26 | 30 | 34 | 20 |

* équivalent de 2g de sol séché à l'air

La dessiccation du sol, dans la mesure où cette hypothèse est exacte, n'est pas la seule cause de cette diminution de la capacité d'échange de cations. Si en effet, et cela revient au même, on augmente le nombre des lavages à l'alcool pur, la diminution de la capacité d'échange est très sensible, alors qu'elle est très faible dans le cas des vertisols traités de la même manière. Par contre avec de l'alcool dilué au demi, la chute de la capacité d'échange est beaucoup plus accentuée qu'avec l'alcool pur, alors que la dessiccation du sol est plus réduite. D'autre part, cette diminution est sensiblement plus importante sur le sol séché à l'air que sur le sol humide bien que l'écart ne soit pas très important.

La détermination de l'azote sur le culot résiduel, par attaque Kjeldahl, en tenant compte de l'azote initial du sol, montre pourtant que l'extraction, par le chlorure de potassium, de l'ammonium fixé a été complète.

En conclusion, la technique avec lavage par l'alcool de l'excès de solution saturante donne des résultats fidèlement reproductibles, si le mode opératoire est rigoureusement suivi. Par contre, les résultats peuvent varier considérablement avec certains sols si on modifie le rapport sol/réactif, ou le nombre des lavages à l'alcool. En effectuant les déterminations sur l'équivalent d'un même poids de sol, calculé en sol séché à 105°C, les résultats diffèrent fortement suivant que l'on part du sol séché à l'air ou du sol conservé dans son humidité naturelle. Le volume de sol utilisé peut alors varier de 1 à 3. Les sites d'échange seraient donc plus importants sur sols conservés humides que sur sols séchés à l'air et ceci dans le cas des hydrandepts.

Divers traitements préalables ont aussi été essayés pour connaître leur influence sur la capacité d'échange de cations en utilisant cette technique de lavage à l'alcool.

C'est ainsi d'abord que la répétition successive du cycle complet de la détermination de la capacité d'échange sur le même échantillon entraîne un accroissement sensible de celle-ci. Il y a donc modification des sites d'échange.

La destruction préalable de la matière organique par l'eau oxygénée à 120 volumes entraîne une forte réduction de la capacité d'échange dans les horizons humifères de surface, par suite de l'élimination des sites d'échange de cette matière organique, mais n'apporte que peu de modifications dans les niveaux de profondeur. Cependant, dans certains cas, les niveaux profonds peuvent renfermer encore 2 à 3 % de matières organiques.

Un prétraitement par l'ammoniaque ou la soude peut conduire avec certains sols à des valeurs deux fois plus fortes que pour les témoins. Il en est de même avec le traitement par la technique de déferrification au citrate-dithionite MEHRA-JACKSON (1960), ou le traitement au citrate de sodium.

Par contre, les prétraitements acides, qu'il s'agisse de l'acide chlorhydrique 8 N utilisé seul ou suivi de la soude 0.5 N (SEGALEN P. 1968), entraînent une diminution considérable de la capacité d'échange attribuable à la dissolution des substances allophaniques et dans certains cas une quasi-disparition des sites d'échange.

Techniques avec lavages par des solutions diluées de même nature que la solution saturante

La technique préconisée en particulier par WADA K., HAPADA Y. (1969) a été utilisée. L'excès de solution saturante est éliminé par des solutions diluées (on a essayé N/5, N/10, N/50, N/500). La différence de poids entre le tube de centrifugation à la fin du dernier lavage et au début de l'analyse permet d'estimer la quantité de réactif de lavage restant en contact du sol et de le déduire par calcul de la quantité totale entraînée par la solution de déplacement.

En conservant le même mode opératoire sur sol séché à l'air que pour la technique avec lavage à l'alcool (2g de sol, 30ml de réactif), les résultats sont sensiblement identiques à ceux obtenus par cette méthode dans le cas des solutions de lavages N/5 ou N/10. Par contre, en choisissant des solutions de lavages N/50 ou N/500 les valeurs trouvées sont nettement plus faibles.

On a donc retenu les solutions de lavages N/5 pour essayer, comme avec la technique des lavages à l'alcool, de connaître l'influence éventuelle des divers cations et anions dans les solutions saturantes ou d'extraction. Peu de différences sont observées entre Na, K, Ca, NH⁴. Par contre, si l'anion phosphate (dihydrogène) est choisi pour la saturation, les valeurs de la capacité d'échange de cation sont beaucoup plus fortes qu'avec les autres anions. La comparaison n'a pu être établie avec la technique des lavages à l'alcool, puisque les solutions de ce phosphate sont peu solubles dans l'alcool.

Cette apparente concordance entre les résultats obtenus par la technique des lavages à l'alcool et celles des lavages par des solutions N/5 ou N/10 n'est, en fait, sur sol conservé humide, qu'une coïncidence fortuite. On a vu en effet que par la technique avec lavages à l'alcool, les résultats pouvaient diminuer de moitié si le rapport réactif/sol passait de 1 à 10. Or, par la technique avec lavages N/5 ou N/10, il n'y a pas de modifications de la capacité d'échange quand le rapport sol/réactif varie dans les mêmes proportions. Toute comparaison n'a donc de sens que si l'on précise la valeur du rapport sol/réactif utilisé.

Par contre, en utilisant des solutions de lavages N/50 ou N/500, les valeurs de la capacité d'échange, comme avec les lavages à l'alcool, décroissent fortement si la proportion de réactif par rapport au sol s'accroît. La diminution peut être de 2 à 1 pour une variation du rapport réactif/sol de 1 à 10. Comme avec l'alcool, l'entraînement de l'ammonium est plus important avec les solutions diluées N/50 ou N/500 que dans le cas des solutions N/5 ou N/10. On pourrait alors penser que les solutions N/5 ou N/10 ne déplacent qu'une solution saline excédentaire relativement "libre", alors que les solutions N/50 et N/500 entraînent des anions et des cations plus fortement retenus par le sol, et ceci d'autant plus fortement, comme avec l'alcool, que le rapport du réactif au sol est important. Que faut-il alors considérer comme "échangeable"?

Dans le cas du sol conservé humide, les résultats peuvent différer considérablement, en outre, suivant le mode de calcul adopté pour la correction par pesée de la solution saline diluée de lavage restant au contact du sol. Faut-il faire la correction en considérant que toute l'eau du sol, rapportée au sol séché à 105°C, participe aux phénomènes d'échange et est assimilable dans le calcul à la solution saline de lavage? Faut-il au contraire considérer que l'eau de rétention initiale du sol conservé humide est liée à l'allopmane dans des édifices complexes et qu'il n'est pas ensuite possible de la comptabiliser comme solution de lavage, puisqu'elle ne peut s'y mélanger? On a le choix entre l'humidité du sol conservé humide qui est sensiblement la capacité de rétention aux champs ou plutôt la valeur d'humidité correspondant au pF 4.2 déterminé sur sol conservé humide. Le choix de cette dernière valeur semble préférable, car d'autres études nous ont montré que lorsque l'humidité du sol est plus faible, la réhydratation en est difficile et souvent impossible. Une définition plus fine des formes d'eau plus ou moins liées au sol, pouvant entrer en jeu, doit être étudiée.

Si on utilise des solutions de lavage N/5 ou N/10, la correction est très importante et les résultats diffèrent donc considérablement suivant le choix adopté pour le calcul. L'écart peut dépasser 1 à 2 ou davantage en considérant la totalité de l'eau ou simplement la fraction supérieure à l'humidité du sol au pF 4.2. Dans le cas des solutions de lavages N/50 ou N/500, les corrections sont naturellement plus faibles puisqu'elles portent sur des solutions très diluées quel que soit le mode de calcul adopté. Les chiffres sont cependant un peu plus élevés avec les solutions N/50 si on tient compte de l'humidité au pF 4.2 au lieu de la totalité de l'eau retenue par le sol.

En conclusion donc, les techniques de lavages par des solutions N/50 ou N/500 peuvent être utilisées sans que l'on attache de l'importance dans le calcul à l'eau effectivement libre et assimilable à la solution de lavage. Par contre, il semble que l'effet d'entraînement de ces solutions diluées soit excessif, puisque les valeurs trouvées sont parfois deux fois plus faibles lorsque la proportion du réactif par rapport au sol s'accroît de 1 à 10. La technique demande alors de définir le rapport sol/réactif utilisé.

La technique de lavages par des solutions N/5 ou N/10 donne des résultats fort différents, pouvant être doubles ou triples, si on considère qu'une fraction seulement de l'eau du sol peut être assimilée à la solution de lavage. Or avec des sols renfermant 200 % d'eau, des valeurs d'humidité au pF 4.2 de 130 sont fréquentes. Des sols à 100 % d'eau ont encore des humidités au pF 4.2 voisines de 60. Par contre, les résultats sont fort peu influencés par les variations du rapport sol/réactif, ce qui rend la technique intéressante et semble montrer que s'il y a rétention d'anion ou de solution saline saturante par le sol, c'est une fixation relativement stable qui ne peut être perturbée que par des solutions de lavages beaucoup plus diluées.

Pour tenter d'éviter cette incertitude extrêmement gênante de l'eau effectivement assimilable à la solution saline au cours des lavages et éviter ce type de correction, on a opéré avec un anion index associé à l'acétate d'ammonium dans le rapport 1/5, dans la solution saturante et la solution de lavages. Le dosage de cet anion qui, par souci de simplicité et de commodité, dans notre cas était le nitrate, conduit alors à des faibles valeurs de capacité d'échange, voisines de celles obtenues avec le lavage par la solution N/500, dans le cas du plus fort rapport réactif/sol.

Or la détermination par Kjeldahl de l'azote total du sol avant le déplacement par le chlorure de potassium, déduction faite de l'azote initial du sol et de l'ammonium de la solution résiduelle de lavage estimée par calcul que ce soit sur l'eau totale ou l'eau excédant le pF 4.2, donne des résultats plus élevés que ceux de la correction par l'anion index nitrate. Cet écart peut, semble-t-il, confirmer l'existence d'une fixation anionique qui n'est pas sensiblement modifiée par l'utilisation d'un réactif peu dilué.

On pourrait, cependant, incriminer le dosage Kjeldahl qui provoque une réduction partielle des nitrates au début de l'attaque, lors de l'apparition des vapeurs blanches de sulfites. Les nitrates ainsi réduits seraient alors comptabilisés comme ammonium. Cependant, l'importance de cette réaction secondaire a une portée limitée. Les résultats obtenus par la technique utilisant l'anion index nitrate sont plus faibles sur sol humide que sur sol séché à l'air. Par contre, les valeurs données par les attaques Kjeldahl sur les culots après lavages sont plus élevés sur sol conservé humide que sur sol séché à l'air. La rétention anionique serait donc plus élevée dans le cas des sols conservés humides.

Ces divers points seront précisés dans une communication ultérieure, en comparant les valeurs respectives des capacités d'échange cationique et anionique, et en intégrant la température qui joue un rôle non négligeable, comme l'ont notamment signalé WADA K., HARADA Y. (1971):

BIBLIOGRAPHIE

1. COLMET DAAGE F., GAUTHEYROU J. et M., DE KIMPE C., FUSIL G. Dispersion et étude des fractions fines de sols à allophane des Antilles et d'Amérique Latine.
1ère partie: dispersion.
2ème partie: modification de la nature du produit extrait suivant la taille des particules dans l'inférieur à 2 microns.
Cahiers O.R.S.T.O.M., Sér. Pédol., 1972, vol.X, n°2 et n°3 (sous presse).
2. COLMET DAAGE F., GAUTHEYROU J. et M., DE KIMPE C., SEGALEN P. Etude des sols à allophane dérivés de matériaux volcaniques des Antilles et d'Amérique Latine, à l'aide de techniques de dissolution différentielle. 1ère partie (sous presse) - 2ème partie (sous presse). Cahier O.R.S.T.O.M., Série Pédologie, 1972.
3. MEHRA O.P., JACKSON M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays and clay minerals 7th Conf., 1960, n°5, 317-27.
4. RUSSEL J.D., MC HARDY W.I., FRAZER A.R. Imogolite: a unique alumino-silicate. Clay Min., 1969, 9, n°1, 87-9.
5. SEGALEN P. Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. Cah. O.R.S.T.O.M. Pédol., 1968, VI, 1, 105-26.
6. WADA K., HARADA Y. Effects of salt concentration and cation species on the measured cation-exchange capacity of soils and clays. Proc. of the Intern. clay conference TOKYO, 1969, vol.1, 561-71.
7. WADA K., HARADA Y. Effects of temperature on the measured cation-exchange capacities of ando-soils. J. Soil Sci., 1971, 22, 1, 109-17.