

REPUBLIQUE DU SENEGAL

PRIMATURE.

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE
 — I. N. R. A. —
 STATION de SCIENCE du SOL
 Domaine Saint-Paul
 84140 MONTFAVET

DELEGATION GENERALE

RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

TH
K3

TH-FB1

PRIMATURE

LES PROPRIETES ELECTRO-CHIMIQUES DES COLLOIDES
 DU SOL ET LEURS CONSEQUENCES AGRONOMIQUES

COLLEGE D'AGRICULTURE TROPICALE
 UNIVERSITE D'HAWAII

Mai 1975

O. PIÉRI
 Ingénieur de Recherches IRAT,
 détaché à l'ISRA.
 CNRA de BAMBEY

8 AOUT 1975

AVANT PROPOS

Ce document est tout particulièrement destiné à mes camarades agronomes et pédologues des pays tropicaux.

L'initiation à la Chimie-physique dont j'ai pu bénéficier à l'Université de Hawaii et ses applications à la Chimie colloïdale, m'ont réellement convaincu de l'intérêt d'une telle approche, pour sinon résoudre, du moins dans un premier temps, mieux comprendre les problèmes agronomiques qui nous sont posés.

Les notions que j'ai essayé de regrouper ici dans un cadre logique, seront plus ou moins familières à plusieurs d'entre vous.

J'avoue pour ma part, que la plupart de ces notions présentait dans mon cas un caractère de grande nouveauté, et je ne serais d'ailleurs pas toujours sûr d'en avoir bien saisi la signification si je n'avais pu compter pendant 9 mois, sur l'appui scientifique et la disponibilité constante des Drs. Goro Uehara et James Silva.

Ces quelques pages, où il est surtout question de la nature minéralogique des colloïdes minéraux des sols tropicaux, de leurs propriétés électrochimiques spécifiques, et des implications agronomiques déductibles, empruntent largement aux conférences et aux lectures conseillées par G. Uehara, qui a su me transmettre son enthousiasme pour ce domaine d'études, et j'espère, quelques onces de la clarté de vues qui le caractérise.

Je tiens à remercier la Direction de l'IRAT et les membres de la Commission Formation et Recyclage qui ont accepté le financement de ce stage, la DGRST du Sénégal, les Directions de l'ISRA et du ONRA de Bambey qui ont autorisé cette absence prolongée, ainsi que mes camarades de Groupe de Recherche et collaborateurs qui ont assuré la bonne marche de mon service pendant cette période.

- I - La notion de capacité d'échange ionique des sols
- II - Origine de la charge électrique des colloïdes des sols
- 2.1- Nature des constituants minéraux des argiles des sols
- 2.2- Origine de la charge électrique des colloïdes du sol
- 2.2.1. Cas des constituants à densité de charge nette de surface constante
- 2.2.2. Cas des constituants à densité de charge nette de surface variable.
- III- Distribution des charges dans l'interface colloïde/solution du sol (théorie de la double couche)
- 3.1- Description du modèle de la "double couche électrochimique" selon GOUY-CHAPMAN
- 3.2- Les phénomènes d'adsorption à la surface des colloïdes et la modification de Stern
- 3.3- Distribution de charges et de potentiel dans l'interface colloïde/solution (modèle G.C.S.)
- 3.3.1. Couche diffuse
- 3.3.2. Couche compacte
- 3.3.3. Surface du colloïde
- IV - Application de l'équation de GOUY-CHAPMAN au cas des colloïdes du sol
- 4.1- L'équation de GOUY-CHAPMAN
- 4.2- Application au cas des argiles à densité de charge nette constante
- 4.3- Application au cas des "argiles" à charge variable (colloïde à potentiel de surface constant)
- 4.4- Effet des phénomènes d'adsorption sur le ZPC et le IEP
- 4.5- Méthodes analytiques pour la détermination du ZPC et l'établissement des courbes σ_0/pH
- V - Implication de la théorie dans le comportement et la conduite des sols tropicaux.
- 5.1- La capacité d'échange cationique des sols ^{riches} en colloïdes à charge variable
- 5.2- Acidité des sols et chaulage
- 5.3- Phosphate, silicate, adsorption d'anions et capacité d'échange
- 5.4- La réduction des pertes minérales par lixiviation
- 5.5- Agrégation, structure des sols et stabilité des colloïdes
- VI - CONCLUSION

I - LA NOTION DE CAPACITE D'ECHANGE IONIQUE DES SOLS

Le comportement physico-chimique d'un sol est une fonction complexe de sa composition minéralogique, de sa texture (et sa structure). Sous un climat donné cet ensemble de caractères propres à un sol donné, sera à l'origine des propriétés rhéologiques de ce sol et orientera de façon spécifique les phénomènes de transport (eau, solution, gaz, chaleur) dont il est le siège. De même la chimie de ce sol et notamment les processus d'échange ionique qui s'y produisent et permettent la croissance des plantes, sont étroitement dépendants de ces mêmes caractères.

Depuis que le pouvoir de réduction et d'échange ionique du sol a été découvert en 1850 par W A Y , de très nombreux chercheurs ont œuvré pour en mieux comprendre le processus. Ces travaux ont principalement porté sur les sols tempérés, dans la partie du monde où la science agronomique est de plus ancienne tradition. Certains concepts ont été définis et sont d'un emploi courant et généralisé, tel que celui de la capacité d'échange cationique CEC d'un sol et son taux de saturation en bases. On peut dire que les pratiques agronomiques actuelles portant sur l'utilisation des engrais (quantité), sur l'amélioration de leur efficacité par une disponibilité en éléments minéraux adaptée à la demande des plantes (débit), ainsi que sur la réduction des pertes par lessivage, reposent très largement sur cet ensemble de caractéristiques physico-chimiques dont on sait mesurer les valeurs expérimentales par des techniques analytiques bien connues. Le domaine des échanges ioniques sol/solution a été aussi largement étudié et un ensemble de lois d'échange ionique applicables aux sols a été proposé par différents chercheurs (voir BOIT, 1967).

La notion de capacité d'échange, ou autrement dit la mesure de son pouvoir de rétention en ions (en cations, on parlera alors de CEC, ~~ou~~ en anions, on parle alors de capacité d'échange anionique), est d'une importance capitale en raison des implications qu'elle comporte pour l'utilisation agronomique des sols.

Ce paramètre généralement évalué en milliéquivalents par gramme ou milliéquivalents par 100g de sol sec, doit être considéré comme le résultat du produit de deux facteurs:

- un facteur quantitatif ou "facteur de surface" qui mesure l'extension de la surface d'échange ionique d'un sol, généralement exprimée en cm^2 par gramme de sol, et qui est en relation directe avec la teneur en éléments colloïdaux de ce sol, autrement dit, sa texture;

- un facteur qualitatif ou d'"activité" en relation avec la nature et les propriétés électrochimiques des colloïdes étudiés, généralement exprimée par la mesure du nombre de site d'échange ionique par unité de surface ou encore par la densité de charge par unité de surface, ce qui s'écrit :

$$(\text{Capacité d'échange}) \text{ mé/g} = (\text{Surface spécifique}) \text{ cm}^2/\text{g} \times (\text{Densité de charge}) \text{ mé/cm}^2. \quad (1)$$

Par extension on peut parler de la "capacité" d'un sol: un sol sableux sera jugé "sans capacité" en raison de son faible facteur "surface", alors qu'un sol argileux aura une bonne ou médiocre capacité selon l'importance de son facteur "d'activité", en relation étroite avec la nature minéralogique de cette fraction argileuse (Montmorillonite ou produits amorphes ou kaolinite, dominants dans la fraction argileuse, etc...)

A l'heure actuelle les recherches dans ce domaine sont essentiellement orientées vers l'étude des propriétés électrochimiques des constituants des sols, dont l'importance est apparue fondamentale aussi bien pour les questions de stabilité de la structure, des liaisons entre colloïdes minéraux et organiques que pour mieux comprendre les phénomènes d'échanges ioniques sol/solution.

Dans ces études la connaissance de la nature minéralogique des constituants colloïdaux du sol, c'est à dire de sa fraction argileuse est essentielle. Il faut souligner ici à nouveau que, pour les raisons citées plus haut, les argiles minéralogiques à feuillets ont de loin été les plus étudiées: cette tendance a d'ailleurs été largement facilitée grâce aux découvertes de LINUS PAULING qui a ouvert la voie aux études des édifices cristallins, notamment des phyllosilicates, par diffraction des rayons X (BRAGG).

Pendant ce type d'argile ne constitue très généralement qu'une faible proportion de l'ensemble des constituants colloïdaux des sols tropicaux (exondés).

Cette note veut faire le point des implications de la nature différente des colloïdes minéraux sur les caractéristiques physico-chimiques des sols tropicaux comparés à celle des sols tempérés; malgré son évidente importance, le comportement électro-chimique de la fraction colloïdale organique des sols ne sera envisagé que succinctement et uniquement par comparaison avec celui de la fraction minérale.

(chimie colloïdale)
Il est d'ailleurs intéressant de signaler que cette approche/avait déjà été développée par certains précurseurs tel MATTSON (1929-1931) dont les travaux sont malheureusement tombés temporairement dans l'oubli par suite des découvertes faites sur les argiles cristallines.

II - ORIGINE DE LA CHARGE ELECTRIQUE DES COLLOIDES DU SOL

2.1 - Nature des constituants minéraux des argiles (fraction $\leq 2\mu$)

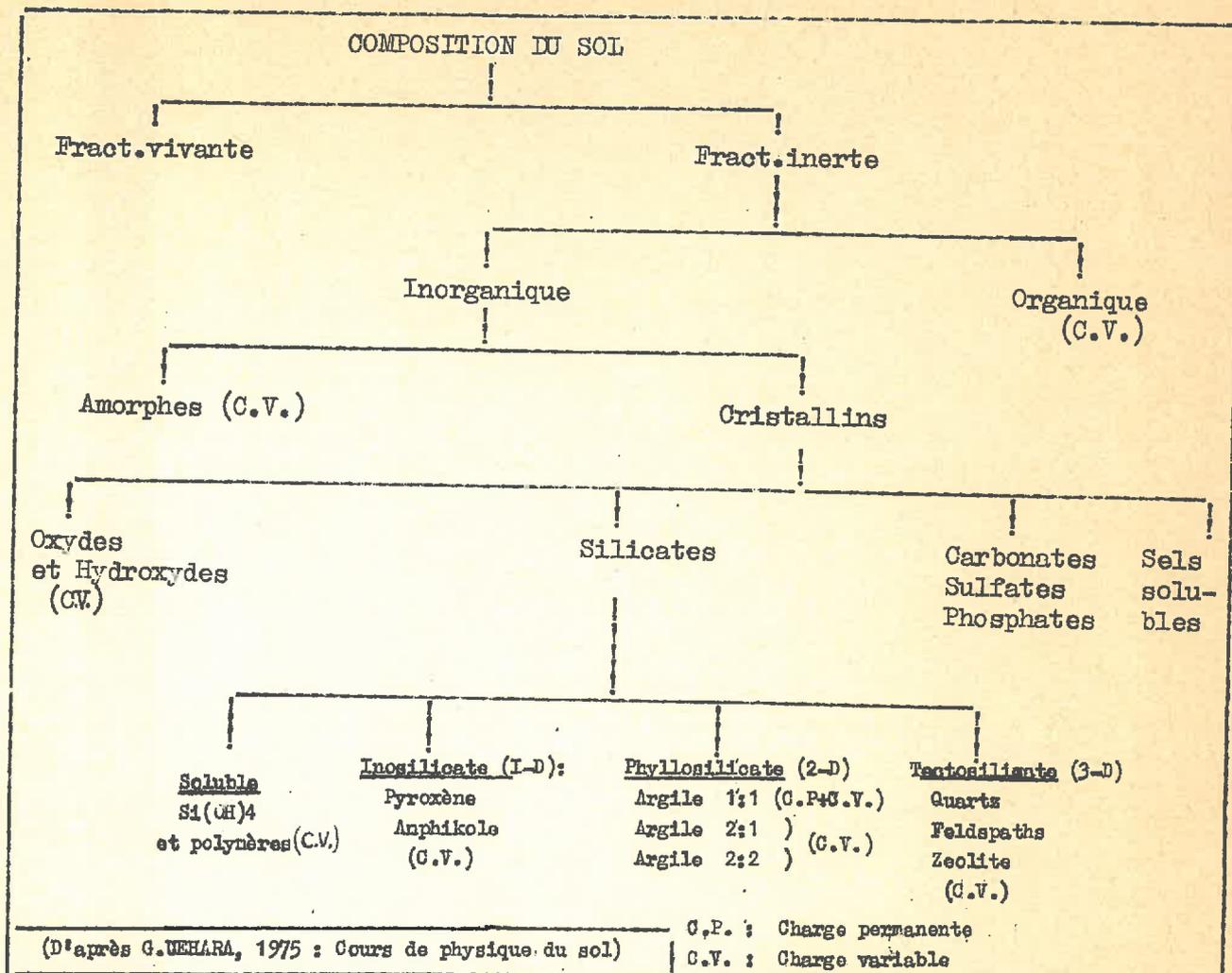


Fig. 1 - Composition du sol et type de charge électrochimique

Les constituants de la fraction inerte du sol tel qu'on l'a résumé dans le schéma ci-dessus peuvent être classés du point de vue de leurs caractéristiques électrochimiques dans deux grands groupes :

- les constituants à charge constante
- les constituants à charge variable.

Cette distinction ne s'applique évidemment que pour les constituants du sol qui ont une surface spécifique suffisante et portent des charges électriques, dont : les particules colloïdales de la fraction argileuse et limono-argileuse des sols.

Parmi cet ensemble de constituants seuls les phyllosilicates (ou argiles minéralogiques à feuillets) appartiennent au premier groupe, dit à charge ou "densité de charge constante" (Van OLPHEN, 1963). Tous les produits

amorphes, si fréquents dans les sols tropicaux, l'ensemble des oxydes et hydroxyde d'aluminium, fer, titane, manganèse, silice, les Inosilicates et Tectosilicates parfois présents dans la fraction colloïdale, et même certains Phyllosilicates tels les kaolinites et les halloysites, enfin les allophanes, appartiennent au second groupe de colloïdes dits à "charge variable", ou à charge dépendant du pH ou encore à "potentiel de surface constant" (Van OLPHEN, 1963). Rappelons enfin que d'une façon générale les matières organiques du sol sont typiquement du type à charge variable.

2.2- Origine de la charge électrique des colloïdes du sol

2.2.1. Cas des constituants à densité de charge nette de surface constante

Les colloïdes particuliers du type de la Montmorillonite ou de la chlorite sont constitués par un empilement de feuillets eux-mêmes formés par la répétition dans des plans successifs de tétraèdres de silice, formant la couche tétraédrique, et d'octaèdres d'aluminium, formant la couche octaédrique (GRIM 1968 - CAILLERE et HENIN, 1970).

La charge de ces silicates provient essentiellement du remplacement dans ces diverses couches d'un ou plusieurs atomes par un autre élément métallique de taille voisine mais de charge différente. On dit que la charge provient de "substitution isomorphique". Ainsi le remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} ou de Al^{3+} par Mg^{2+} induit un déficit électronique équivalent à une charge unitaire qui se manifeste à la surface de cet édifice cristallin et est compensé, par exemple, par un ion K^+ provenant de la solution du sol. L'adsorption de cet ion à la surface du cristal argileux est le résultat d'un équilibre entre l'agitation thermique de cet ion et la force d'attraction électrostatique ("force coulombique") créée par ce déficit de charge. Cet ion est dit "échangeable". La localisation préférentielle des substitutions isomorphiques dans la couche tétraédrique (de surface) ou dans la couche octaédrique (profonde) influencera l'énergie de liaison de ces deux ions échangeables avec les feuillets d'argile (voir notamment BLACK C.A., 1968 : 214-222), et en conséquence les possibilités d'expansion de ces argiles hydratés (expansion forte dans le cas de substitutions préférentielles dans la couche octaédrique).

Cette origine de la charge explique pourquoi celle-ci, provenant d'un défaut du cristal caractéristique d'une argile donnée, n'est pas influencée (ou peu) par l'environnement chimique dans lequel la particule colloïdale argileuse se trouve.

A surface spécifique égale seul le degré de substitution - élevé pour la Montmorillonite, modéré pour les chlorites, très faible pour les kaolinites et nul pour le talc ou la pyrophyllite - détermine la densité de charge constante du minéral.

Ce type de colloïde est parfois aussi appelé, dans la littérature scientifique, "surface entièrement polarisable".

2.2.2. Cas des constituants à densité de charge nette de surface variable

Soulignons immédiatement que ce type de constituant, par ses caractéristiques électro-chimiques appartient au groupe des "colloïdes lyophobiques" et loin d'être un cas particulier, correspond en fait au modèle classique à partir duquel la chimie colloïdale s'est constituée en tant que science à partir de la fin du XIXe siècle jusqu'à nos jours.

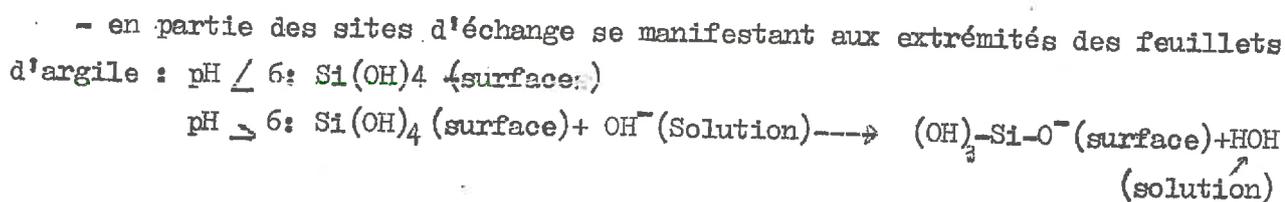
Toutefois exceptée la brillante exception des travaux de MATTSON (Suède), ce n'est que depuis ces dernières années que les lois de la chimie colloïdale énoncées par l'école Hollandaise (KRUYER, VERVEY, OVERBEEK, LYKLEMA) ont commencé à être appliquées aux problèmes de la physicochimie des sols (BOIT et al) et notamment des sols tropicaux (PEECH, UEHARA). Cette tendance est accrue de nos jours par l'importance que de nombreux chercheurs s'accordent à donner aux produits amorphes et à leur relation avec les produits organiques dans l'ensemble des sols (DUCHAUFOUR, MORTLAND, 1970).

Ces colloïdes lyophobiques ont un comportement typiquement amphotérique : leur charge électrique peut être soit positive, soit nulle, soit négative, dépendant des conditions du milieu.

Cette charge électrique de surface provient

- a) - soit de l'ionisation de certains radicaux du colloïde
- b) - soit de l'adsorption d'ions à la surface (externe, ou interne dans le cas des surfaces poreuses, LYKLEMA, 1968) du colloïde, ce dernier processus étant de loin l'origine essentielle de la charge des oxydes.

a) SCHOFIELD (1949) a démontré clairement qu'au-delà de pH 6 des charges négatives supplémentaires apparaissent ("charges variables") dans les sols et que ceci provient :



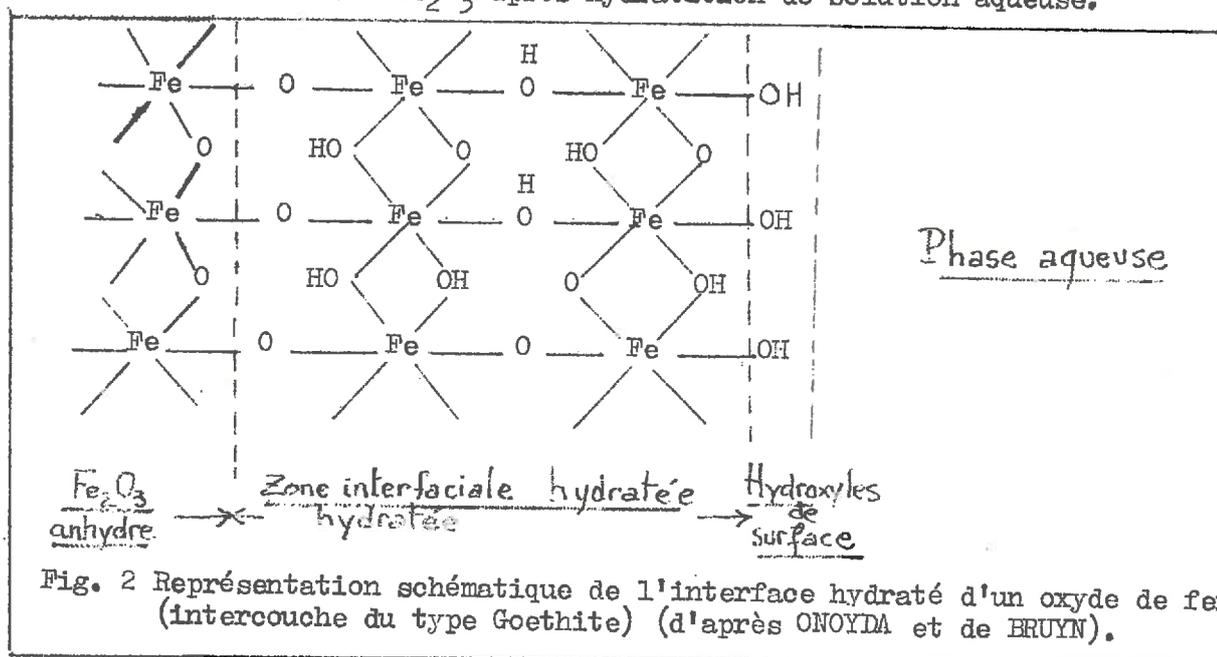
- ainsi que par la déprotonation des hydroxydes OH^- se trouvant à la surface des argiles, ou de la matière organique associée: $\text{R-COH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{R-COO}^- + \text{HOH}$

Ces caractéristiques de charge de la matière organique hautement dépendante du pH ont été étudiées par de nombreux chercheurs, (CHAMINADE et al.)... D. RUSSEL (1961) signala des variations de 30 à 300 mé/100g de la CEC.

b) - Dans les essais rapportés par SCHOFIELD, celui-ci observe de façon significative que pour les valeurs de pH inférieures à 6, des charges électropositives apparaissent et que celles-ci sont très vraisemblablement en relation avec les oxydes de fer présents dans la fraction argileuse du sol étudié (voir de même in RUSSEL 1961, l'analyse du sol de Natal).

Tout le monde s'accorde actuellement pour estimer que l'acquisition de charge à la surface des sesquioxydes en solution aqueuse doit être envisagée selon un autre processus comprenant deux étapes. Premièrement l'hydratation de cette surface suivie par la dissociation de cette surface hydratée; la seconde étape doit être vue comme un phénomène d'adsorption-désorption d'ions H^+ et OH^- à la surface des oxydes hydratés, dénommés ions déterminant le potentiel (I.D.P.) de cette surface.

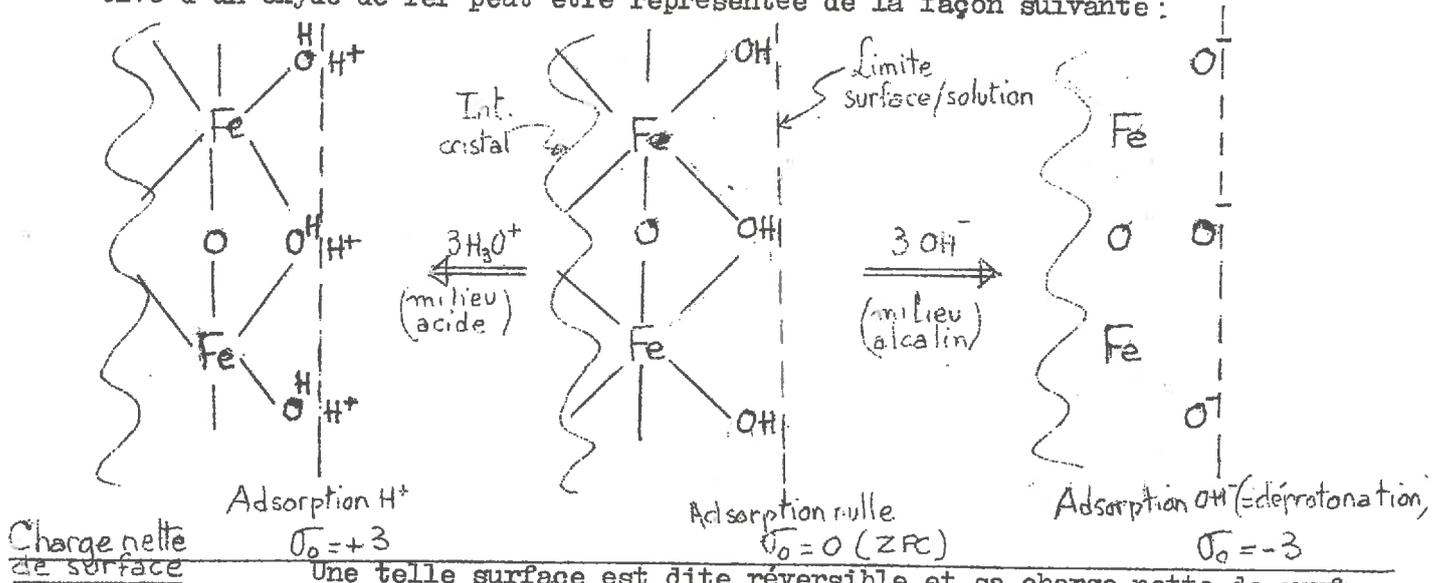
A titre d'exemple la figure 2 décrit schématiquement l'aspect de surface de l'hématite Fe_2O_3 après hydratation de solution aqueuse.



Il est intéressant de noter que dans ces conditions oxydes et hydroxydes ont une interface métal/solution qui présente exactement la même structure chimique (OH^- , ou H^+ externes).

La phase d'acquisition de charge de la surface hydratée a été décrite pour l'hématite (PARKS et de BRUYN, 1962; ATKINSON et Al. 1967; BREEUWSMA, 1973), pour les oxydes d'aluminium (YOPS et FUERSTENAU, 1974) et pour la silice (TARDOS et LYKLEMA, 1968, 1969).

Schématiquement, d'après PARKS, la charge positive nulle ou négative d'un oxyde de fer peut être représentée de la façon suivante :



est simplement définie par la formule :

$$\sigma_0 = F (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (2)$$

où F est la constante de FARADAY (charge électrique d'un électron gramme, soit 96 500 coulomb) Γ_{H^+} et Γ_{OH^-} étant les quantités par unité de surface (densités) des I.D.P. H^+ et OH^- adsorbés sur la surface. On peut aussi dire que par rapport à une surface neutre Γ_{H^+} et Γ_{OH^-} correspondent aux excès en H^+ et OH^- adsorbés.

Par définition le point de charge zéro d'une surface (ou ZPC) est donnée par $\sigma_0 = 0$, c'est-à-dire $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$. Ce ZPC est généralement exprimé par la relation :

$ZPC = \log \frac{1}{H_0}$ c'est-à-dire est égal au pH de la solution aqueuse en équilibre avec la surface étudiée, lorsque celle-ci porte une charge nette égale à zéro. Il faut noter que ceci revient à dire que la surface porte alors une concentration égale en charges négatives (anions) et positives (cations) notion différente de celle revenant à dire que la charge de surface est nulle (aucune adsorption).

Une abondante littérature existe sur la mesure du ZPC de nombreux précipités inorganiques (HONIG et HENGST, 1968), des oxydes simples et complexes des minéraux phosphatés et des sels de calcium (PARKS, 1967), et depuis quelques années pour certains sols tropicaux (VANRAIJ & PEECH, 1972; KENG & UEHARA, 1973)

A titre indicatif le ZPC de la gibbsite serait atteint environ à $pH_0 = 9,0$, celui de l'hématite à $pH = 8,5$, celui de la silice en conditions naturelles à pH 2 ou 3.

dit

Autrement pour les conditions de pH normal dans les sols (pH compris entre 5 et 7) la Gibbsite se grouve du côté fortement acide de son ZPC, et

développe en conséquence une charge nette électropositive: elle possède donc une capacité d'échange anionique. L'hématite ou la Goethite auront les mêmes propriétés alors que la silice colloïdale possèdera une charge nette très électro-négative (comme les argiles minéralogiques) et donc une capacité d'échange cationique (dont l'importance doit être jugée en fonction de la surface spécifique de cette silice colloïdale et des phénomènes d'adsorption spécifiques présentés plus loin).

En résumé les colloïdes du sol acquièrent une charge électrique, et donc des propriétés d'échange ionique, selon deux processus bien différents et liés directement à leur nature minéralogique :

- les argiles minéralogiques ont une charge nettement électro-négative, dans les conditions naturelles, provenant de substitutions isomorphiques au sein de leurs feuillets. L'origine de leur charge est interne et celle-ci est indépendante des conditions du milieu car elle provient d'imperfections internes du réseau cristallin.

- les autres constituants de la fraction fine des sols, dont l'importance est souvent prépondérante dans les sols tropicaux acquièrent leur charge essentiellement par adsorption préférentielle d'ions dits déterminant le potentiel de surface (IDP). La charge dans ce cas est d'origine externe, entièrement dépendante des conditions du milieu, et notamment du pH, puisque les ions H^+ et OH^- jouent en tant que IDP un rôle essentiel dans ce processus d'adsorption.

Quelle que soit l'origine de la charge des particules colloïdales du sol, elle est électrostatiquement équilibrée par une charge équivalente et de signe opposé, accumulée dans la phase aqueuse au contact de la surface de ces particules. Il s'en suit une certaine distribution ionique dans cet interface particule/solution, décrite généralement sous le terme "double couche électrochimique". Il convient d'en préciser la structure en insistant tout particulièrement sur la nature et l'intensité des phénomènes d'adsorption dont elle est le siège, puisque ces phénomènes commandent en définitive des échanges (sol)/(solution du sol)/(plante).

III - DISTRIBUTION DES CHARGES DANS L'INTERFACE COLLOÏDE/SOLUTION DU SOL

(Théorie de la double couche)

3.1- Description du modèle de la "double couche électrochimique"

selon GOUY-CHAPMAN

En prenant l'exemple d'une particule colloïdale chargée électronégativement, la distribution des ions dans l'interface particule/solution va résulter d'un équilibre dynamique entre les forces :

- d'attraction, de nature essentiellement électrostatique, mais aussi chimique ou du type de forces de Van der WAALS, qui vont tendre à attirer un plus grand nombre de cations au contact de la surface que dans le reste de la solution;
- de diffusion, par le fait même du gradient de concentrations créé entre la solution au contact immédiat des colloïdes et le reste plus dilué en cations.

C'est l'agitation thermique, en partie contrebalancée par les forces électrostatiques qui crée en définitive cette distribution dite "atmosphérique" des ions au contact d'une particule colloïdale chargée.

En première approximation on peut assimiler le système formé par la surface colloïdale et cette couche ionique diffuse à un condensateur plan dont l'épaisseur serait de plusieurs Angstroms. C'est la "double couche électrochimique" (cf. fig. 3).

En réalité la charge électronégative de la particule est compensée d'une part par l'attraction de cations (dont la mesure correspond à l'effective CEC) mais aussi par la répulsion d'ions de même signe.

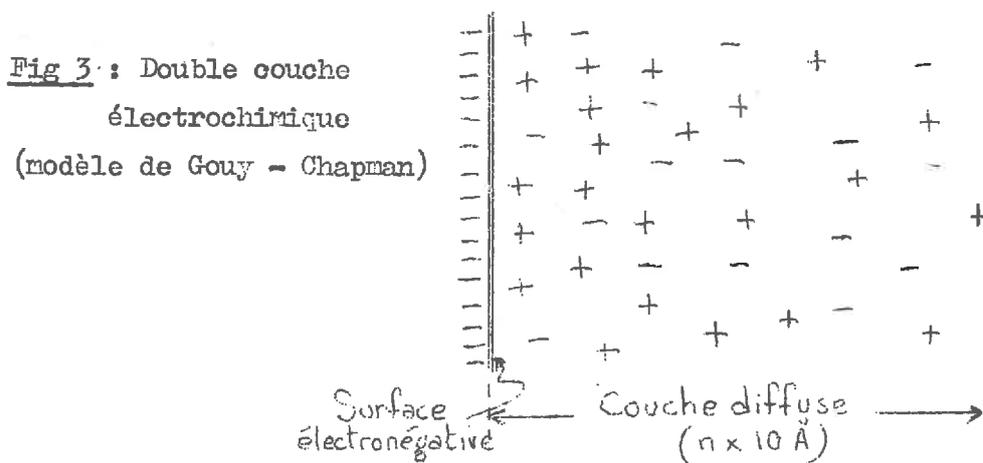
Ce dernier phénomène est parfois appelé "adsorption négative" ou exclusion de DONNAN. Cela signifie qu'au contact de la surface chargée il y a moins d'ions du même signe (ici anions) que ce qu'il devrait correspondre à une distribution uniforme des concentrations ioniques au sein de la solution.

$$\text{On a donc l'égalité : } \sigma_0 = - (\sigma^+ + \sigma^-) \quad (3)$$

σ_0 = charge nette de la surface électronégative

σ^+ = charge cationique ou excès de cations dans la double couche

σ^- = charge anionique ou déficit d'anions dans la double couche



En réalité pour les solutions diluées, cas le plus fréquent dans les sols, σ est pratiquement négligeable, l'adsorption négative ne devenant vraiment mesurable que pour des solutions concentrées.

On peut noter dès à présent que si ce modèle de la double couche, développé indépendamment par GOUY (1910) et CHAPMAN (1913), est schématiquement valable pour l'ensemble des colloïdes, les caractéristiques électrochimiques de l'interface particule/solution diffèrent cependant selon le type de colloïde considéré.

Par le fait même de l'existence de cette double couche, il existe une différence de potentiel égale au potentiel de la surface diminué du potentiel de la couche diffuse. Van OLPHEN (1963) souligne que dans le cas des argiles minéralogiques à densité de charge constante cette ddp va évidemment décroître au fur et à mesure que la concentration en électrolytes de la solution augmentera: le potentiel de surface de tels colloïdes est donc variable. Par contre dans le cas des colloïdes lyophobiques de type classique ils vont acquérir, en présence d'une solution contenant des ions identiques à ceux de leur surface (les IDP, ici H^+ et OH^-) une tension absolue caractéristique de ce colloïde. De tels colloïdes se comportent exactement comme une électrode réversible, qui développe, en présence des IDP en solution, un ddp constante et caractéristique du métal constituant cette électrode (voir BESSON, 1967). Ces colloïdes sont appelés à "potentiel de surface constant": au fur et à mesure que la concentration en IDP augmente dans la solution, la densité des charges de surface du colloïde croît, et en conséquence la ddp surface/solution reste constante. Leur potentiel est constant, et leur densité de charge (donc en ce qui concerne les agronomes, la CEC) est variable (Van OLPHEN 1963).

Cette similitude avec une électrode permettra de compléter le développement mathématique donné à la théorie de GOUY-CHAPMAN. Cependant avant d'aborder l'étude de ce modèle mathématique, il convient de décrire plus en détail la configuration de la double couche en introduisant les notions d'adsorption spécifique (interaction particule-électrolyte) et de "couche compacte" négligées dans ce schéma simplifié mais qui ont une grande importance en chimie des sols, et tout spécialement pour la chimie des sols tropicaux.

3.2- Les phénomènes d'adsorption à la surface des colloïdes et la modification de STERN

La théorie de la double couche de GOUY-CHAPMAN comporte plusieurs hypothèses abusivement simplificatrices. Certains auteurs ont par la suite introduit des modifications à cette théorie de façon à en rendre son domaine d'appli-

cation plus correcte. Il est remarquable de signaler qu'en dépit de l'introduction de ces modifications, parfois très sophistiquées (BOLT, 1955), les résultats obtenus sont en général du même ordre de grandeur que ceux obtenus par le modèle simplifié de G.C. Toutefois, dès 1924, STERN a apporté un complément vraiment indispensable à cette théorie en introduisant des considérations sur la taille des ions (assimilés à des charges ponctuelles par G.C.) et les phénomènes d'adsorption spécifique à la surface des particules.

Dans ce modèle de STERN la charge ionique équilibrant la charge de signe opposé portée par la particule, est répartie entre :

- une couche compacte (ou couche de STERN, parfois aussi appelée plan interne de HELMHOLTZ), de faible épaisseur (quelques Angstrom), dans laquelle se trouve des "ions spécifiquement adsorbés"
- une couche diffuse, du type déjà décrit et l'on alors

$$\sigma_0 = - (\sigma_c + \sigma_d) \quad (4)$$

σ_0 = charge nette de la surface électro-négative (dans ce cas)

σ_c = charge nette dans la couche compacte

σ_d = charge nette dans la couche diffuse

Cette distinction est de la plus haute importance, en particulier pour l'agronome qui reconnaîtra dans la couche diffuse les éléments modérément adsorbés et donc aisément échangeables alors que ceux inclus dans la couche compacte, spécifiquement adsorbés, sont moins disponibles voire fixés, et diminuent d'autant la capacité d'échange effective du sol (σ_d dans (4))

Cette différence dans l'intensité d'adsorption à la surface des colloïdes dépend du type de forces d'attraction signalé dans le paragraphe précédent.

Schématiquement on peut dire d'après MYSELS (1959) :

- les forces électriques d'attraction entre particules de signe opposé (ou particules-ions) correspondent au domaine des "ions échangeables" ou à l'"adsorption non spécifique". Ce type de forces s'exercent à de grande distance, relativement à la taille des ions (plusieurs dizaines d'Angstroms),
- Les forces de Van der WAALS (attraction due à des dipôles permanents ou induits entre particules, pont hydrogène, etc...) qui donneraient naissance au phénomène d'adsorption physique, parfois assimilé à une condensation superficielle (ex. adsorption d'un gaz à la surface d'un métal). Elles ne s'exercent qu'à de très faibles distances (quelques Angstroms),
- les forces chimiques donnant lieu à la chimi-sorption, correspondant en fait à l'établissement de liaisons chimiques extrêmement résistantes: liaisons électrovalentes, ou de coordination avec les cations (Fe, Al, Si etc...) de la surface adsorbante. Il s'agit ~~alors~~ d'une réelle réaction chimique de sur-

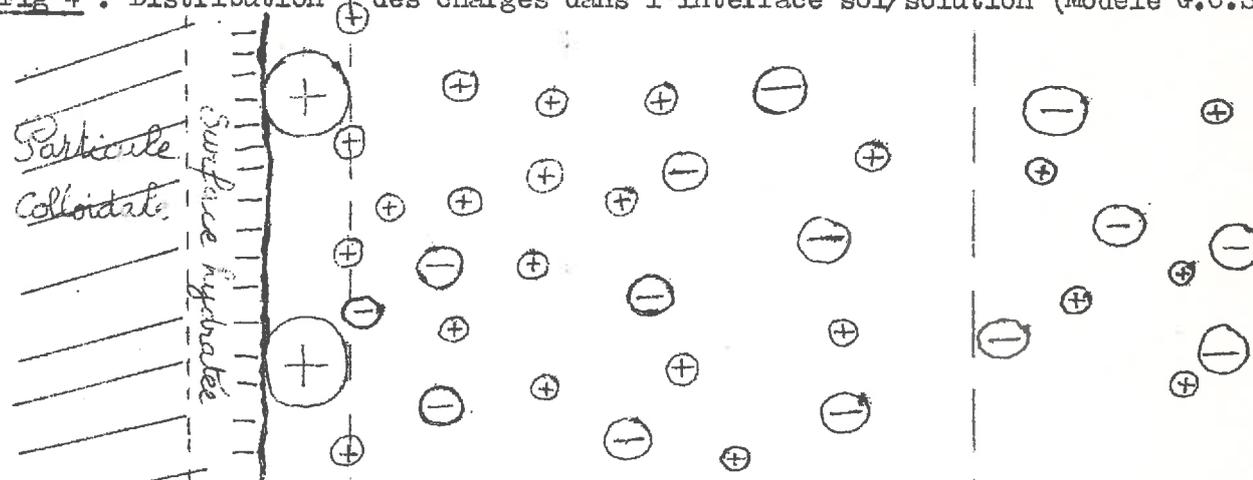
face, l'ion adsorbé faisant désormais partie intégrante de la surface adsorbante elle-même.

Après ce rappel sur les phénomènes d'adsorption, il faut revenir sur la description de l'interface colloïde/solution en utilisant le modèle GOUY-CHAPMAN-STERN (G.C.S.)^{et} en précisant les différents types de distributions de charges et de potentiel que l'on peut rencontrer.

3.3- Distribution de charges et de potentiel dans l'interface colloïde/solution (modèle G.C.S.)

L'interface colloïde/solution tel qu'il est représenté dans la figure 4 peut être décrit en distinguant trois couches successives séparant la solution libre de la zone interne de la particule colloïdale (supposée électronégative) : la couche diffuse, la couche compacte et la surface chargée du colloïde.

Fig 4 : Distribution des charges dans l'interface sol/solution (Modèle G.C.S.)



Dénomination	Surface colloïd.	Couche compacte	Couche diffuse	Solution du sol
Dimension	-	1-2 Å	$n \times 10 \text{ Å}$	∞
Type d'Adsorption	Chimi sorption I.D.P.	Cations spécifiques adsorbés	Ions échangeables (Adsorption non spécifique)	Nulle

La description des distributions de charges et de potentiel électrochimique dans ses trois couches présentée dans la figure 5 est extraite de la thèse de BRINOWSMA (1973)

3.3.1. Couche diffuse

Les forces antagonistes d'attraction électrostatique et d'agitation thermique créent cette couche diffuse caractérisée par l'adsorption non spécifique d'ions dits échangeables.

Cette couche est multiple, correspondant à plusieurs épaisseurs d'ions. Sa charge σ_d en l'absence d'adsorption spécifique est égale en valeur absolue à la charge de la particule σ_0 (l'adsorption négative σ_d^- étant négligeable) C'est la couche diffuse déjà décrite dans le modèle G.C.

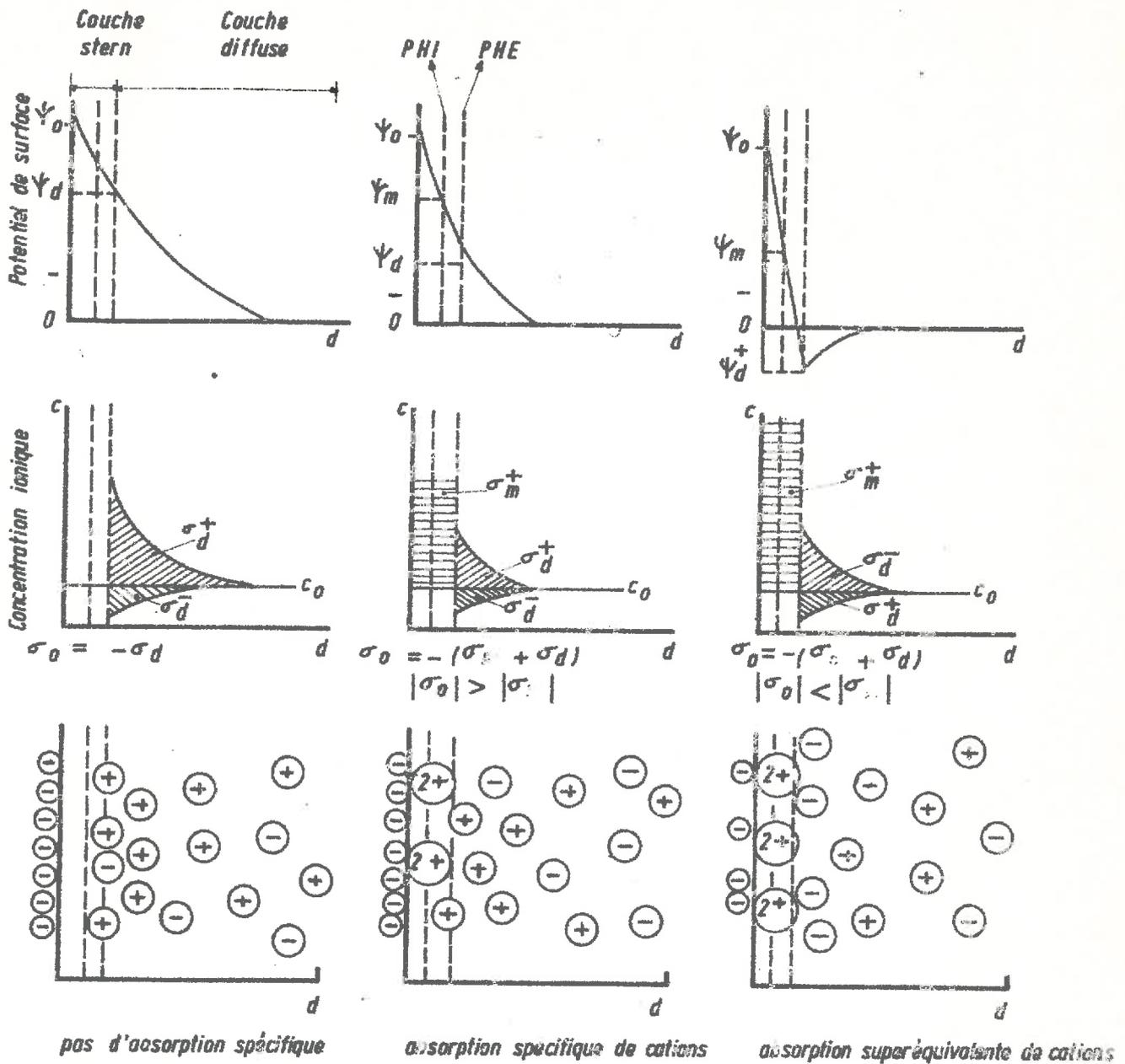


FIG. 5 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE SURFACE ELECTRONEGATIVE POUR LES DISTRIBUTIONS DE CHARGES ET DE POTENTIELS ET LA DISTRIBUTION IONIQUE DANS LA DOUBLE COUCHE SELON LE MODELE G.C.S. (GOUY-CHAPMAN-STERM)

(D'après BREEUWSTMA, 1973)

- d : distance à la surface
- c_0 : concentration électrolytique de la solution
- PHI : plan de helmoltz interne
- PHE : plan de helmoltz externe

3.3.2. Couche compacte

Si les forces d'attraction électrostatiques sont très fortes et si, plus encore, elles sont renforcées par des forces qui, sur de faibles distances (quelques Å), peuvent être prédominantes, telles les forces de Van der WAALS, alors une couche compacte (monoionique) se forme par adsorption spécifique d'ions à la surface du colloïde.

Il est important de souligner à nouveau que cette adsorption n'est pas liée uniquement au signe de la charge du colloïde, mais à la nature même des ions et à l'affinité colloïde-ions, ce que traduit le terme "spécifique".

Ce phénomène peut parfois ~~exister~~ dans le cas des argiles minéralogiques (adsorption de K^+ par les micas, adsorption d'ions phosphoriques par les argiles - HENIN et al. 1954) mais est surtout extrêmement fréquent et quantitativement important pour les colloïdes à potentiel de surface constant (exemple de la grande affinité de Ca^{++} pour la gibbsite qui dans les conditions normales de pH dans les sols portent une charge électropositive, etc...).

Les ions spécifiquement adsorbés dans la couche compacte correspondent à la charge \bar{Q}_c de l'équation 4.

Dans les sols riches en colloïdes à potentiel constant, les ions les plus fréquemment adsorbés sont :

- cations : Ca, Mg, Al, métaux lourds, etc...
- anions : SO_4^{--} , NO_3^- , etc...
- ions organique adsorbés soit directement soit par l'intermédiaire d'un ion métallique (GREENLAND, 1971).

L'importance quantitative de cette adsorption spécifique est illustrée par l'exemple ci-dessous (communication personnelle de B. KMEZIEK, Michigan State University):

Rubicon sand (E.U.) pH = 5,0 sables = 89% limon : 1% argile = 9%

CEC ($AcNH_4$ pH: 7,0) = 2,2 mé/100g

Cd adsorbé + Ni adsorbé = (19,3 + 20) mé/100g

Cet exemple montre bien comment le simple phénomène d'échange ionique est loin d'expliquer le comportement d'un sol qui est capable d'adsorber 20 fois plus de métaux lourds (40 mé/100g) que ne le laisse supposer sa CEC mesurée (2,2 mé/100g). En d'autres termes il est important pour l'agronome de connaître la valeur de \bar{Q}_c , car ces ions spécifiquement adsorbés et non comptabilisés normalement dans une mesure d'échange ionique routinière demeurent en fait à plus ou moins long terme disponibles pour l'alimentation minérale des plantes, ce qui peut se comprendre par le fait que l'agitation thermique de ces ions n'est pas annulée et qu'il s'agit en réalité d'un processus dynamique d'adsorption-désorption.

La figure 5 et l'équation 4 montrent que plus les ions adsorbés sont nombreux (σ_c élevé), plus la concentration d'ions échangeables sera faible (σ_d): ceci est traduit par la chute brutale du potentiel à la surface de séparation couche compacte/couche diffuse, ϕ_d de la fig. 5 dénormé potentiel électrocinétique

Les forces d'attraction exercées sur les ions en solution sont donc réduites ($\phi_d \angle \phi_0$) et en conséquence l'épaisseur de la couche diffuse décroît (Fig 5) ce fait est à la base de la théorie de la stabilité des colloïdes.

Ce potentiel électrocinétique est usuellement mesuré dans les analyses électrophorétiques: on note qu'il n'est égal à ϕ_0 qu'en absence de phénomène d'adsorption ionique. De même qu'on a déjà défini comme le pH de la solution pour $\sigma_0 = 0$, on définit le point isoélectrique (IEP) comme le pH de la solution mesurée lorsque $\phi_d = 0$.

Dans certain cas l'adsorption spécifique est si forte (cf fig. 5) qu'elle dépasse la charge nécessaire à la neutralisation de la surface ($|\sigma_c| > |\sigma_0|$) entraînant une inversion de la charge du colloïde, phénomène décrit comme une "adsorption superéquivalente" (connu pour des ions métalliques de valence élevée, tel Al^{3+}).

En conclusion la formation d'une couche compacte est un phénomène fondamental qui doit être pris en considération pour comprendre les propriétés électrochimiques (principalement) des colloïdes à potentiel constant et, en dernière analyse, pour évaluer le pouvoir de rétention réel en cations (et en anions) des sols riches en ces constituants.

Cette couche peut être vue soit telle qu'on l'a présentée c'est-à-dire comme un espace extrêmement réduit (quelques Angstrom) au contact d'une surface colloïdale plane, soit comme le résultat d'une pénétration dans une surface colloïdale poreuse: cas des colloïdes poreux du type SiO_2 ou Fe_2O_3 (YKKIYAMA, 1968). Son effet principal dans les sols est de réduire drastiquement la concentration d'ions moins fortement adsorbés, dits "échangeables" - évaluée par la CEC mesurée en analyse de routine au laboratoire.

La différence de comportement électrochimique entre colloïdes à densité de charge constante et colloïdes à potentiel de surface constant est encore plus accusée en considérant les phénomènes d'adsorption d'ions déterminant le potentiel, I.D.P., qui se produisent à la surface même de ces derniers.

3.3.3. Surface du colloïde

La charge nette de surface des colloïdes du type des argiles minéralogiques, provenant d'imperfections internes au réseau cristallin, n'est pratiquement pas affectée par les conditions du milieu: σ_0 est constant et la CEC est

vraiment un paramètre significatif des sols ayant des constituants de ce type.

Pour les autres colloïdes lyophobiques, ne présentant pas cette particularité de posséder une charge constante, on a précédemment montré que ζ_0 est essentiellement fonction d'ions dont la concentration va déterminer le potentiel constant ζ_0 de leur surface.

Ces I.D.P. sont généralement des ions identiques à ceux qui constituent la surface de la particule: Ag^+ et I^- sont les I.D.P. d'un précipité colloïdal AgI etc... Dans les sols, compte tenu de la remarque faite sur la structure chimique de la surface des principaux colloïdes à potentiel constant (§ 2.2.2.), ces I.D.P. sont essentiellement H^+ et OH^- , dont la concentration est donc mesurée par le pH. Toutefois de nombreux auteurs pensent que d'autres ions jouent un rôle comparable: $H_2PO_4^-$ voire $H_3SiO_4^-$ etc...

L'idée sous-jacente est que ces ions, par leur similarité avec ceux de la surface, sont plus fortement adsorbés que n'importe quels autres ions en solution: ils sont "chimiquement adsorbés" et, par les liaisons chimiques qu'ils établissent avec les atomes de l'adsorbant, ils perdent leur agitation thermique propre. Ils font désormais partie intégrante de cette surface elle-même, à laquelle ils confèrent ses caractéristiques de charge.

Sur un plan pratique ceci revient à dire que la CEC des sols riches en constituants colloïdaux de potentiel constant, au lieu d'être une donnée avec laquelle il faut composer, est en fait un paramètre manipulable par l'agronome.

L'ensemble des considérations présentées dans les chapitres précédents cherchait à mettre en évidence l'importance de la nature minéralogique des argiles des sols sur les phénomènes d'adsorption ionique et les caractéristiques de charge des deux grands types de colloïdes que l'on peut trouver dans les sols. A ce titre, de nombreux sols tropicaux semblent avoir des propriétés électrochimiques très différentes de celles des sols de la zone tempérée.

Ces différences et leurs implications quant à la conduite agronomique des sols tropicaux vont être soulignées dans les chapitres suivants, à partir d'un modèle mathématique simplifié issu de la théorie sur "la double couche électrochimique des colloïdes" établie par GOUY et CHAPMAN.

IV - APPLICATION DE L'EQUATION DE GOUY-CHAPMAN AU CAS DES COLLOIDES DU SOL

4.1. L'équation de GOUY-CHAPMAN

Cette équation établit une relation entre la densité de charge nette σ_0 d'un colloïde et son potentiel de surface ϕ_0 en l'absence d'adsorption spécifique et en supposant réalisées l'ensemble de conditions présentées par les auteurs GOUY-et CHAPMAN (notamment le colloïde peut être assimilé à une surface plane de dimension infinie).

Le raisonnement mathématique qui conduit VERWEY, 1935, VERWEY et OVERBEEK, (1948) à cette équation est clairement présenté par Van OLPHEN (1963) à qui on empruntera les principales notations et formulations (voir aussi PARKS, 1967).

La concentration moyenne d'ions à une distance donnée d'une surface où s'exerce un potentiel (ou densité d'énergie) ϕ_c peut être exprimée en appliquant la loi sur la distribution de l'énergie (BOLTZMAN-MAXWELL). Mais la densité de charge et le potentiel électrique sont aussi liés par les lois de l'électrostatique (Equation de POISSON).

La combinaison de ces deux équations aboutit à l'équation suivante:

$$\sigma_0 = -\sigma_d = \left(\frac{2n\epsilon kT}{\pi} \right)^{1/2} \sinh \left(\frac{Ze}{2kT} \right) \phi_0^2$$

avec σ_0 = densité de charge de surface exprimée en C/cm^2 ou en mé cm^{-2}

σ_d = densité de charge dans la couche diffuse

n = concentration ionique de l'électrolyte en solution, exprimée en ions cm^{-3}

ϵ = constante diélectrique du milieu aqueux ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \approx 80$)

k = constante de BOLTZMAN c'est-à-dire R gaz rare/N Avogadro

T = température absolue

e = charge élémentaire, $4.77 \cdot 10^{-10}$ esu

Z = valence des ions échangeables

ϕ_0 = potentiel de surface du colloïde

Nous avons vu en fait que pour que cette équation soit correcte, il conviendrait, selon l'équation (4) d'y ajouter un terme σ_c qui tiendrait compte des phénomènes d'adsorption dans la couche compacte en utilisant la modification de STERN (Van OLPHEN (1963) ou celle suggérée par TARDOS-LYKLEMA, (1968) faisant intervenir l'équation de LANGMUIR (isotherme d'adsorption). Cependant, bien qu'imparfait, ce modèle appliqué par SCHOFFIELD M.L. JACKSON et J. BOIT aux constituants à charge constante, s'est avéré en réalité très utile pour comprendre le comportement des sols de ce type.

Cette équation se simplifie si l'on suppose que ϕ_0 est faible, en pratique $\phi_0 < 25$ mV.

Dans ce cas : $\sinh \left(\frac{Ze}{2kT} \right) \approx \frac{Ze}{2kT}$

et l'équation (5) devient :

$$\sigma_0 = \frac{K\epsilon}{4\pi} \phi_0 \quad (6)$$

avec

$$K = \frac{(8\pi n e^2 Z^2)^{1/2}}{\epsilon k T} \quad (7)$$

où K correspond à l'inverse de l'épaisseur de la double couche et qui, dans le cas d'un électrolyte indifférent (pas d'adsorption spécifique), à la température de 25°C, est égal à: $K = (0,327) \cdot (Z) \cdot (\sqrt{n}) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ (8)

n étant la concentration des ions échangeables supposés de même valence Z (ex; Na Cl 10^{-3} N , $1/K = 97 \text{ Angstroms}$).

4.2- Application au cas des argiles de charge nette constante

Les équations (6), (7) et (8) prédisent avec une bonne approximation le comportement physico-chimique des sols de ce type.

Puisque la charge est constante on constate que lorsque la concentration ionique de la solution augmente, le potentiel de surface ϕ_0 doit nécessairement décroître.

Les variations de K, sous l'effet de modifications de cette concentration ionique n ou de la valeur Z des ions échangeables, règlent en fait les phénomènes de dispersion-floculation des colloïdes. En effet K représentant l'inverse de l'épaisseur de la couche diffuse, tout accroissement de n ou de Z entraîne une compression de la double couche (ex. Na Cl 10^{-1} N , $1/K = 10 \text{ \AA}$ et CaCl₂ 10^{-1} N , $1/K = 5 \text{ \AA}$). Les forces de répulsion électriques entre particules colloïdales entourées de leur couche diffuse ne se font plus sentir que pour des distances de séparation particule-particule très faibles. Dans ces intervalles réduits ces forces sont alors contrebalancées par les forces d'attraction de Van der WAALS (qui elles ne sont pas modifiées par les variations de conditions du milieu). A partir d'un certain seuil ces forces deviennent prédominantes entraînant la coagulation des particules puis leur précipitation.

Pour ce type de colloïdes, la mesure de la CEC est donc fondamentale car elle fournit une caractéristique essentielle et non contingente des sols correspondants. Le pouvoir tampon de ces sols est notamment une fonction directe de cette CEC, absolument indépendant de la concentration ionique de la solution du sol et du pH en particulier ($\frac{\partial \text{CEC}}{\partial \text{pH}} = 0$).

La détermination au laboratoire de la CEC par saturation à l'acétate NH₄ (pH = 7,0) 1.0N peut être considérée comme satisfaisante. Van OLFPHEN (p.271) souligne toutefois que selon le protocole qui est utilisé, la CEC du sol peut être sous-évaluée du fait de l'adsorption négative qui n'est plus négligeable dans

ces conditions (solution normale). En effet le calcul montre que $\bar{\sigma}^-$ (adsorption négative, cf équation (5)) croît avec n . Il s'en suit que $\bar{\sigma}^+$ (CEC effective mesurée) décroît puisque $\bar{\sigma}_0$ est constant.

4.3- Application au cas des "argiles" à charge variable (colloïdes à potentiel de surface constant)

Un développement peut être donné à l'équation fondamentale (6) dans ce cas là.

En effet comme on l'a mentionné plus haut, les colloïdes de ce type se comportent du point de vue électrochimique comme une électrode réversible ayant un potentiel ϕ_0 caractéristique.

La double couche décrite par GOUY peut ainsi être assimilée à un "condensateur moléculaire" (HELMHOLTZ) tel que la figure 6 le décrit, entre les plaques duquel une tension V est mesurée.

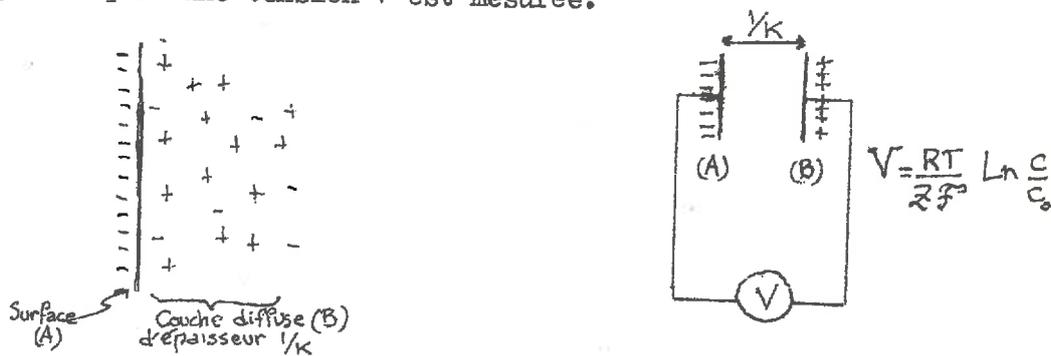


Fig. 6 : Double couche et condensateur moléculaire

Cette différence de potentiel au travers de la double couche est alors donnée par la formule de NERNST, qui permet de connaître la tension prise par une électrode par rapport à la solution d'ions (I.D.P.) dans laquelle elle plonge :

$\phi_0 = E - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[C]}{[C_0]}$ (9), où E_0 est la f.é.m de cette cellule de mesures électrochimiques quand la charge initiale $\bar{\sigma}_0 = 0$, c'est-à-dire par définition, la valeur atteinte par E au ZPC (point de charge nul).

Dans le cas des colloïdes du sol l'équation (9) s'explique de la façon suivante :

$[C]$ = activité de H^+ (ou OH^-) en solution

$[C_0]$ = activité de H^+ (ou OH^-) en solution au voisinage du ZPC

Z = valence, ici égale à l'unité

T, R, F : température absolue, constante des gaz parfaits, constante de FARADAY

La combinaison des équations (6) et (9) donne :

$$\bar{\sigma}_0 = \frac{KE}{4\pi} - \frac{RT}{F} \ln \frac{H^+}{H_0^+} \quad \text{soit pour } T=298^\circ K$$

$$\bar{\sigma}_{0V} = \frac{KE}{4\pi} - 0.059 (ZPC - pH) \quad (10)$$

σ_v = charge variable nette de surface

K = inverse de l'épaisseur de la double couche, cf équation (7)

ZPC = pH de la solution du sol au point de charge zéro

pH = pH de la solution du sol en conditions naturelles.

Le modèle mathématique contenu dans cette équation a été appliqué récemment par V. RAIJ et PEECH (1972) pour l'étude des propriétés électrochimiques de quelques sols du Brésil et les auteurs concluent au bon accord entre les mesures expérimentales et les calculs théoriques surtout lorsque la modification de STERN (calcul de σ_c) était prise en considération.

G. UEHARA et al. (1972-1974-1975) met par la suite clairement en évidence que ce modèle contient les paramètres essentiels caractérisant les propriétés électrochimiques des sols riches en colloïdes à potentiel de surface constant, et, point très important, que l'effet des phénomènes d'adsorption peut en réalité parfaitement être apprécié à partir de ce modèle.

Les explications qui vont suivre à ce sujet sont directement extraites des articles de G. UEHARA.

L'équation 10 montre qu'il existe une relation linéaire entre la densité de charge nette de surface de ces colloïdes et le pH de la solution en équilibre. Cette équation décrit un faisceau de droites qui visiblement ont un point commun correspondant au pH de la solution égale au ZPC : lorsque ZPC = pH c'est-à-dire $(H^+) = (H_0^+)$ on a $\sigma_v = 0$, quelle que soit la concentration en sels du milieu. Ceci est représenté dans la figure 7 pour deux concentrations n_1 et n_2 de la solution.

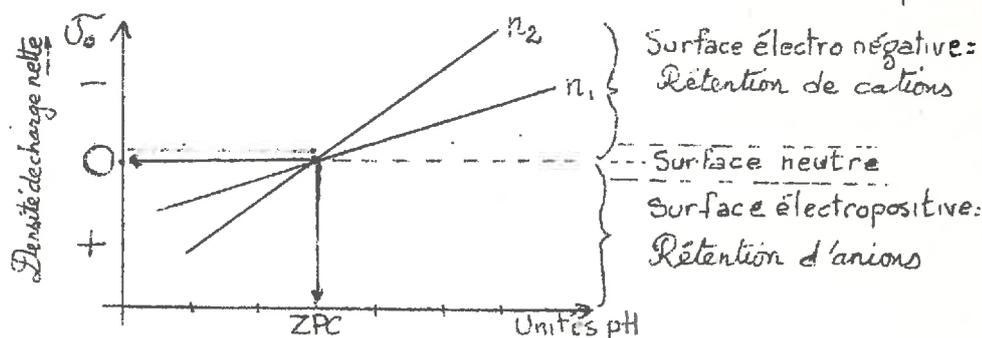


Fig.7: Relation entre la densité de charge nette de surface et le pH de la solution ($\phi \leq 25$ mV)

Quand un sol se trouve à ce pH (= ZPC), la charge et le pH sont indépendants de la concentration ionique dans ce sol.

On voit que le ZPC joue en quelque sorte un rôle comparable à la CFC des argiles à charge constante, puisqu'il est vraiment le paramètre caractéristique et non contingent du sol.

D'après l'équation 10 et la figure 7 on a trois cas qui se présentent :

- lorsque $\text{pH} = \text{ZPC}$, on a donc $\overline{\sigma}_v = 0$.

Plusieurs sols tropicaux malgré une texture fine s'avèrent posséder une faible capacité d'échange cationique. Ceci en réalité signifie que la CEC a été déterminée au laboratoire à un pH voisin du ZPC. L'équation 10 montre que cette faible CEC n'est pas une "fatalité" propre à ces sols, mais peut être modifiée (1)

- lorsque $\text{pH} > \text{ZPC}$, $\overline{\sigma}_v$ est négatif. La surface électronégative est alors équilibrée par une couche diffuse contenant essentiellement des cations : c'est la situation la plus fréquente, le sol se comporte comme un échangeur de cations.

- lorsque $\text{pH} < \text{ZPC}$, la surface porte une charge nette électropositive, et le sol se comporte donc comme un échangeur d'anions. Cette situation est fréquente dans les horizons profonds, dépourvus de matière organique, de certains sols tropicaux riches en sesquioxydes et en constituants amorphes.

G. UEHARA suggère d'utiliser la différence entre le pH KCl et le pH H_2O du sol pour se rendre rapidement compte du signe de la charge électrique des colloïdes d'un sol : $\Delta \text{pH} = \text{pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O}$,
KCl correspondant à n_2 , H_2O à n_1 dans la figure 7, et l'on remarque que ΔpH prend des valeurs négative, nulle ou positive correspondant au signe de la charge nette du colloïde.

Il faut souligner un point important : la pente des droites ($\overline{\sigma}_v/\text{pH}$) augmente avec n , ou autrement dit $\overline{\sigma}_v/\delta \text{pH}$ est fonction de n excepté en un point correspondant au ZPC.

En termes agronomiques ceci signifie que le pouvoir tampon des sols $\overline{\sigma}_v/\delta \text{pH}$ des sols contenant ce type de colloïde, n'est pas une donnée constante : il est plus élevé lorsque la concentration ionique de la solution du sol est augmentée. En outre on sait que la relation linéaire $\overline{\sigma}_v/\text{pH}$ est une approximation valable uniquement pour des valeurs de pH voisines de celle du ZPC (cf. p. 32). Dans la réalité les courbes réelles obtenues se rapproche de celle correspondant à une fonction sinus hyperbolique, de pente $\overline{\sigma}_v/\delta \text{pH}$ variable, et minimum pour $\text{pH} = \text{ZPC}$ (cf fig. 8)

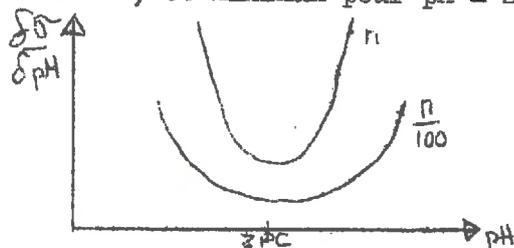


Fig 8 : Représentation schématique du pouvoir tampon des colloïdes à charge variable.

(1) Il convient de rappeler que par définition du ZPC, la surface ne se trouve pas dépourvue de charge, mais porte un nombre égal de charges de signes opposés : ceci signifie qu'en général pour $\text{pH} = \text{ZPC}$ la CEC du sol est faible, mais il existe des sols tels les Andosols, pour lesquels la quantité de cations et d'anions fixés est loin d'être négligeable (2 à 7 mé/100g).

Le ZPC possède aussi la propriété d'être le point de solubilité minimum des colloïdes. Ceci a été clairement montré par PARKS et de BRUYN (1962) dans le cas des oxydes, cette propriété découlant directement des lois de la thermodynamique sur les équilibres. En d'autres termes plus le pH d'un sol s'éloigne du ZPC des colloïdes à charge variable qu'il contient, plus ces derniers sont dispersés. A pH = ZPC un sol de ce type possède une stabilité structurale excellente : tel est le cas de nombreux sols ferrallitiques à un pH voisin de la neutralité, alors que dans les mêmes conditions de pH un sol siliceux (ZPC voisin de 3) aura une fraction argileuse facilement dispersible.

De cet ensemble de remarques sur les propriétés électrochimiques des colloïdes à potentiel constant, il résulte clairement que la mesure de la CEC par la méthode classique (AcO NH_4 pH = 7) n'est pas aussi utile dans ce cas que dans celui des colloïdes à charge fixe. Le paramètre le plus utile pour prédire le comportement des sols à charge variable est le ZPC (ainsi que

Avant de présenter les méthodes qui permettent la détermination analytique du ZPC d'un sol, il faut tout d'abord expliquer comment est modifiée l'équation 10 et en particulier le ZPC lorsque des phénomènes d'adsorption ioniques se produisent, ce qui est très fréquent chez les colloïdes à charge variable, mais n'est pas prévu dans l'équation initiale de GOUY-CHAPMAN.

4.4- Effet des phénomènes d'adsorption sur le ZPC et le I.E.P

De nombreuses confusions existent autour des notions de ZPC (Point de charge zéro) et de IEP (Point isoélectrique) dont nous rappellerons à nouveau les définitions (BRILLIOWSMA, 1973) :

- le ZPC est le pH pour lequel la charge nette de surface est égale à zéro

$$(\sigma_s = 0 \text{ avec } \int \text{H}^+ = \int \text{OH}^-)$$

- le IEP est le pH pour lequel le potentiel électrocinétique ϕ_d est égal à zéro. Ce potentiel ϕ_d est en pratique égal au potentiel zéta mesuré en électrophorèse.

Lorsque l'on cherche à déterminer le ZPC de minéraux à charge variable avec différents électrolytes (NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 , etc...) on observe que les valeurs trouvées diffèrent le plus souvent: le ZPC est déplacé du côté plus acide ou plus basique.

De même pour des profils de sol de même composition minérale on remarque (UEHARA, 1972) que le ZPC des horizons supérieurs est toujours plus acide que celui des horizons inférieurs: visiblement la matière organique adsorbée en sur-

face entraîne un déplacement du ZPC vers les pH bas (et donc accroît la CEC effective puisque la différence ZPC - pH est augmentée en valeur absolue).

De nombreuses autres preuves expérimentales (voir Van RAIJ-PEECH, 1972) si c'était nécessaire, confirment l'importance de ces phénomènes d'adsorption dans les sols et leur conséquence sur le ZPC. On peut les résumer de la façon suivante :

a- En l'absence d'adsorption spécifique, le modèle G.C. est correct. ZPC et IEP sont confondus, et l'on n'observe aucun déplacement de ces caractéristiques par suite de ce type d'adsorption. L'électrolyte utilisé est dit indifférent (exemple: NaCl, KCl).

b- Lorsqu'il y a adsorption spécifique d'ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{SO}_4^{=}$, etc...) dans la couche compacte, un ϕ_2 apparaît, et en conséquence il existe un $\text{IEP} \neq \text{ZPC}$. Il faut comprendre que le ZPC est lui aussi modifié dans ce cas (en réalité ZPC et IEP sont déplacés en sens opposé). Si l'on prend l'exemple d'une adsorption spécifique de Ca, tout se passe comme si en conséquence la surface colloïdale avait alors une plus grande affinité pour OH^- et donc le pH

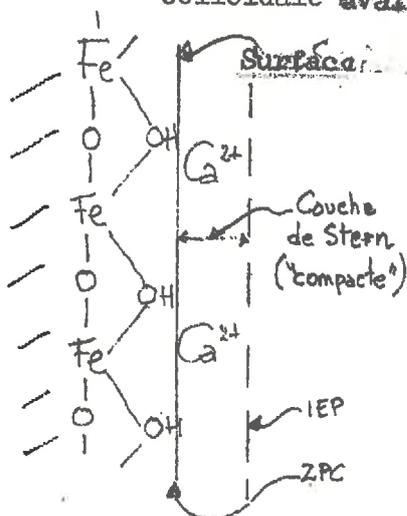


Fig 9 : ZPC et IEP

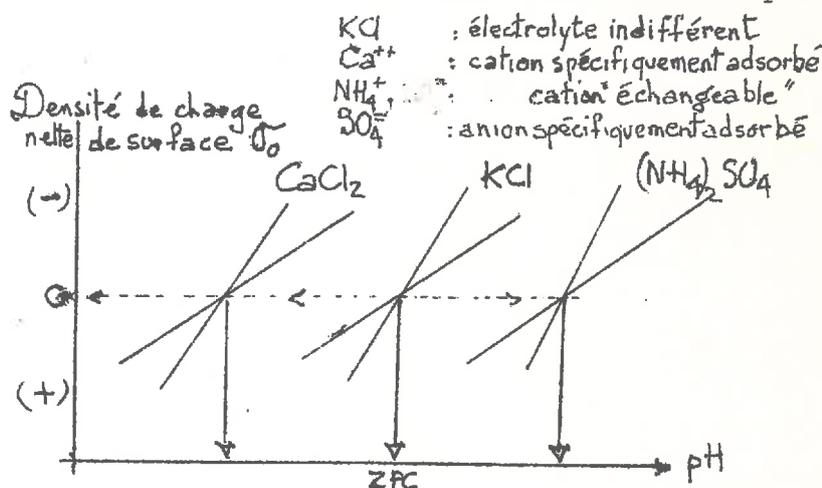


Fig 10 : Effet de l'adsorption ionique spécifique sur le ZPC

correspondant au ZPC doit être plus bas de façon à obtenir, avec Ca adsorbé, l'équilibre $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Le résultat net est présenté schématiquement dans la figure 10

- adsorption spécifique de cations dans la couche compacte : ZPC est déplacé du côté plus acide (et donc ϕ_0 augmente)
- adsorption spécifique d'anions dans la couche compacte: ZPC déplacé du côté plus alcalin (et donc ϕ_0 diminue ou change de signe).

L'explication proposée du phénomène décrit ci-dessus (déplacement du ZPC) conserve jusqu'à présent un caractère hypothétique, que des études plus fines sur la structure des surfaces d'adsorption pourront lever (ALVAREZ R. 1975)

c- Lorsqu'il y a chimisorption (ex. phosphate), ce phénomène induit une transformation de la surface de la particule puisque dans ce cas il se produit une réaction chimique (liaison électro valente ou de coordination) entre l'adsorbé ($H_2 PO_4^-$) et les autres atomes (Fe, Al, Si ...) de l'absorbant. En conséquence les ZPC et IEP se déplacent tous deux et dans la même direction (vers les bas pH dans ce cas).

Nous reviendrons sur les applications de ces phénomènes dans la conduite des sols répondant à ce type mais remarquons en conclusion que l'équation (10) contient bien l'essentiel des paramètres qui intéressent l'agronome à savoir:

- la densité de charge $\overline{\sigma}_0$ et son signe en fonction du pH
- l'effet de la concentration de la solution du sol (contenu dans le coefficient K) sur $\overline{\sigma}_0$ et sur le pouvoir tampon
- la stabilité des colloïdes du sol (dispersion-floculation)
- l'effet des phénomènes d'adsorption sur la densité de charge $\overline{\sigma}_0$ (et donc la possibilité d'évaluer $\overline{\sigma}_e = \overline{\sigma}_0 - \overline{\sigma}_1$)

Cette équation explique aussi pourquoi la méthode classique de mesure de la CEC est non seulement de peu de signification mais aussi entachée d'erreurs:

- $\overline{\sigma}_0$ est fonction du pH ; on utilise une solution à pH = 7,0
- $\overline{\sigma}_0$ dépend de K : la solution est concentrée (normale)
- $\overline{\sigma}_0$ dépend de la constante diélectrique du milieu, et celle de l'alcool de rinçage (isopropylique) est très différente de celle de l'eau ($\epsilon_{H_2O} = 80$).
- le ZPC est affecté par les phénomènes d'adsorption souvent très accusés avec l'ion acétate.

4.5- Méthodes analytiques pour la détermination du ZPC et l'établissement des courbes $\overline{\sigma}_0/pH$:

Deux méthodes sont d'un emploi courant pour de telles déterminations, et l'on peut avoir recours aussi à d'autres procédures donnant des informations comparables ou complémentaires :

a- La méthode des courbes de titration potentiométriques est la plus utilisée (PARKS et de BRUYN, 1962 - ATKINSON et al, 1967 - VAN RAIJ et PEECH, 1972 - KIENG et UEHARA, 1973 - BRELWISMA, 1973) et peut être la plus aisée à pratiquer (seul un pH metre sensible est nécessaire).

On utilise la relation: $\overline{\sigma}_0 = F (\int H^+ - \int OH^-)$ (2)

en appliquant l'approximation $\overline{\sigma}_0 \approx F \int H^+$ du côté acide du ZPC

$\overline{\sigma}_0 \approx F \int OH^-$ du côté alcalin du ZPC

Le protocole, qui sera décrit ultérieurement en détail, comporte la mesure du pH d'une même quantité de terre (4g) en équilibre avec une solution électrolytique à laquelle on a rajouté des volumes croissants d'acide (HCl) et de bases (NaOH).

\int_{H^+} , et \int_{OH^-} sont calculés par simple différence entre la quantité totale d'ions H^+ ajoutés et celle nécessaire pour produire la même modification du pH dans un blanc (électrolyte sans terre).

Pour chaque concentration électrolytique on obtient une courbe (σ_0 en mé/100g et pH), le ZPC étant déterminé comme étant le point d'intersection de ces "courbes de titration potentiométriques".

b- La méthode de mesure directe d'adsorption d'ions par le sol à partir d'une solution électrolytique en équilibre est aussi utilisée (BREIJSMA, PEECH, EL SWAIFY, 1975). On mesure la quantité de cations (ex. NH_4^+) et d'anions (ex. Cl^-) adsorbés, par différence entre la quantité initiale présente (concentration électrolytique connue) et celle mesurée dans la solution après équilibration à différents pH.

La méthode suppose la mesure des pH, la titration du cation et celle de l'anion. Elle a l'avantage de mettre en évidence l'importance de l'adsorption de ces ions au ZPC (où la charge de surface n'est pas forcément inexistante mais est égale à zéro par suite d'un équilibre exact entre charges + et charges - balancées par une quantité équivalente d'ions échangeables - et + en solution).

c- Les méthodes électrocinétiques demandant un matériel de laboratoire plus spécialisé, permettent de mesurer le potentiel à l'interface particule/solution et donc ϕ_0 ou ϕ_2 selon qu'il y ait adsorption ou non (OVIERBEEK, 1948).

Van OLPHEN (1963) rappelle l'intérêt que présentent les simples essais de floculation de colloïdes en présence de différentes forces ioniques d'électrolytes. Le test est précis et donne une indication précieuse sur le IEP ou le ZPC, points de coagulation maximum.

d- G. UEHARA (1975) a développé récemment la théorie applicable aux sols contenant un mélange de minéraux à charge constante et à charge variable. Le ZPC est le point de charge zéro du mélange et le point de charge zéro des constituants à charge variable est appelé pH_0 .

On a dans ce cas, charge totale = charge permanente + charge variable

$$\text{soit } \sigma_T = \sigma_p + \sigma_v \quad (11)$$

avec ZPC correspondant au pH pour lequel $\sigma_T = 0$, et $\sigma_v = \frac{K\xi}{4\pi} (0.059)(pH_0 - pH)$

En supposant que pour $\sigma_T = 0$ les charges permanentes électronégatives ($-\sigma_p$ donc dans ce cas) équilibrent exactement les charges variables électropositives ($+\sigma_v$) l'équation 11 devient $\sigma_p = \sigma_v$

et le ZPC devient donc égale à :

$$\sigma_p = \left(\frac{K\xi}{4}\right) (0.059)(pH_0 - pH)$$

soit (ZPC) = $pH = pH_0 - \frac{4\pi\sigma_p}{0.59 K\xi}$ qui n'est plus constant mais dépend de

K (en pratique la concentration électrolytique), tel que le montrent les figures (11) et (12).

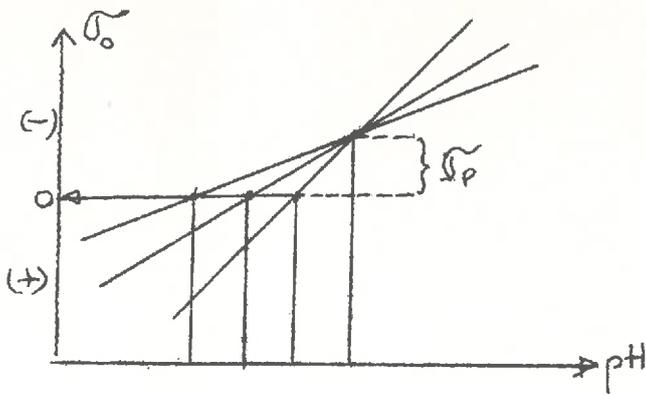


Fig 11 : Dépendance de la charge totale nette de surface en fonction, de la charge permanente, de la concentration de la solution (K), et du pH

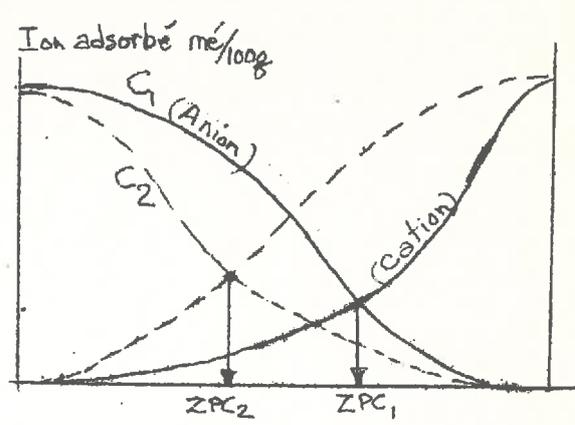


Fig 12 : Détermination du ZPC par adsorption ionique (concentrations données C₁ et C₂)

Le pH_0 est déterminé par titration potentiométrique et le (s) ZPC, par mesure directe d'adsorption ionique (la mesure de σ_p est alors donnée par la concentration en cations adsorbés à pH_0). On remarque que dans le cas de mélange de minéraux à charge constante et variable, le ZPC est toujours inférieur au pH_0 . Ce modèle n'a pas été testé au laboratoire.

V - IMPLICATIONS DE LA THEORIE DANS LE COMPORTEMENT ET LA CONDUITE
DES SOLS TROPICAUX

Les "sols tropicaux dont il est question ici sont les sols dont la fraction colloïdale, présente en quantité significative dans les sols (environ 10% de l'ensemble des constituants, pour fixer les idées), est en grande partie composée de minéraux précédemment définis comme à charge variable: sesquioxides, produits amorphes, allophanes, ainsi que kaolinite, etc... (cf. chapitre II).

Si la théorie de GOUY-CHAPMAN dans sa forme adaptée à ce type de colloïde, n'est que depuis quelques années appliquée à la chimie des sols tropicaux, les implications agronomiques qui en découlent n'ont jusqu'à présent qu'à peine été étudiées; les preuves expérimentales obtenues en plein champ sont encore très rares et dispersées, (TAMIMI et al. 1975), à l'exception sans doute des études sur le chaulage et l'acidité des sols.

Ces implications ont essentiellement été développées par G.UEHARA dans le cas de sols de Hawaii (Oxisols, Oltisols, Alfisols, Andosols) et d'Amérique Latine (Colombie, Brésil). Certaines études portant sur des sols Nigeriens sont en cours (A.S.R.JUO et H.O. MADUAKOR, 1974).

5.1- La capacité d'échange cationique des sols riches en colloïdes
à charge variable

Deux facteurs peuvent entraîner une faible CEC dans les sols. Soit ces sols n'ont pas de "surface" c'est-à-dire sont sableux sans surface spécifique, et dans ce cas il est difficile de modifier cet état de fait. Soit il s'agit de sols de texture argileuse dépourvus "d'activité" et la situation est alors différente.

Une faible CEC pour des sols argileux provient du fait que le pH a une valeur voisine du ZPC (la différence ZPC-pH et donc la CEC tendent vers zéro) On remarque tout d'abord que dans ce cas on se trouve réellement dans des conditions d'application de l'équation 10 qui postule un potentiel de surface ϕ_0 (et donc une différence ZPC-pH) faible. On peut se demander pourquoi cette situation se produit dans les sols ? MATPSON l'explique en introduisant la notion de "iso-electric weathering": le ZPC ou IEP correspondent aux points de stabilité maximum dans l'équilibre sol/solution, et les processus de pédogénèse par décomposition-altération se poursuivent - surtout en conditions chaudes et humides où ces processus sont puissants - jusqu'à ce que l'équilibre sol/solution du sol soit atteint, c'est-à-dire lorsque la différence (ZPC sol)-(pH solution) tend vers zéro. C'est une application des lois de la thermodynamique sur les équilibres chimiques qui sont atteints lorsque l'entropie du système est maximum ... /

... et l'énergie libre minimum (obtenue pour un potentiel de surface ϕ_0 nul).

Dans ce type de sols l'importance de la variation de la CEC avec le pH est fonction non seulement de la texture mais aussi de la minéralogie des argiles: l'accroissement Δ CEC étant d'autant plus grand que le sol est plus argileux et que la teneur en oxydes dans la fraction $< 2 \mu$ est plus élevée.

Ainsi TALBOT trouve pour un Andosol de Hawaii la regression suivante: $CEC = 7,47 + 10,14 \text{ pH}$ avec $r = 0,919^{***}$, la CEC étant obtenue par extraction KCl. Cet auteur signale que lorsque la CEC était mesurée par la méthode classique à Ac ONH_4 pH = 7,0 la régression n'était alors plus significative ($r = 0,586$ n.s.), confirmant indiscutablement la caractéristique de charge dépendant du pH de ce type de sol. SYED-FAROOQ (1972) constate dans des essais en pots le même phénomène pour un sol ferrallitique (Gibbsihumox) et un Andosol.

Donc on peut réellement augmenter la CEC d'un sol riche en oxydes cristallins ou amorphes en augmentant le pH: σ_0 croît puisque ZPC-pH croît en valeur absolue. De ce que l'on sait sur les phénomènes d'adsorption spécifique, on peut prévoir qu'à un pH donné supérieur au ZPC, plus d'ions Ca seront retenus que d'ions K^+ ou Na^+ , ce qui peut avoir pour conséquence de diminuer alors la CEC effective (SYED-FAROOQ): par un effet pH, Ca augmente σ_0 , et en même temps, s'il est adsorbé dans la couche compacte, Ca augmente σ_c , et donc σ_a est plus faible que l'accroissement de charge des colloïdes par effet pH le laissait prévoir.

Il est important de se rappeler que ce calcium "fixé", généralement non compté dans le "stock échangeable" des mesures classiques, participe en fait à l'alimentation minérale des plantes (voir C.A. BLACK, p. 249).

5.2- Acidité des sols et chaulage

De nombreux essais de chaulage en sols acides de texture lourde, particulièrement du type des Oxisols, ont abouti à préconiser des quantités irréalistes de chaux pour élever le pH de ces sols d'une valeur initiale de 5 à un pH final de 7. Dans ces sols le Calcium est en fait consommé non seulement pour élever le pH mais "surtout" pour développer des charges de surface. Les oxydes et hydroxydes de silice, fer, aluminium sont en effet capables de porter des densités de charge nette de surface extraordinairement élevées: exprimée en quantité d'énergie la valeur moyenne de σ_0 pour un Montmorillonite est 12 micro-coulomb par cm^2 (Van OLFPHEN, 1963), mais cette densité de charge peut atteindre plus de $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour une hématite (BREEUWSMA, 1973) et $160 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour la silice colloïdale (TARDOS et LYKLEMA, 1968). Ces valeurs sont obtenues pour des

différences $|ZPC - pH|$ élevées et la représentation graphique de la relation \bar{Q}_0 / pH n'est plus donnée par la forme simplifiée de l'équation 10, mais la forme en sinus hyperbolique (si ϕ_0 élevé $\sinh \phi_0 \neq \phi_0$) schématisé par la figure 13. On voit donc que théoriquement il devient à la limite impossible de dépasser certaines valeurs de $pH = pH_a$ correspondant, à la limite, à une charge infinie.

En pratique on cherchera par le chaulage à neutraliser seulement les charges permanentes acides du sol (KAMPRATH) en amenant le sol à un pH voisin de 5,5, l'alternative étant de sélectionner des plantes résistantes à la toxicité aluminique. Dans ce dernier cas il faut tout de même veiller à ce que le pH soit maintenu à un niveau suffisant (supérieur au ZPC) pour pallier les pertes par lessivage.

5.3- Phosphate, Silicate, adsorption d'anions et capacité d'échange

L'équation 10 prédit qu'il est théoriquement possible d'accroître \bar{Q}_0 et donc la CEC en accroissant la différence $|ZPC - pH|$. Nous avons vu que ceci est effectivement vérifié dans certains cas par augmentation du pH de la solution. L'alternative comporte aussi l'abaissement du ZPC des colloïdes ce qui peut être obtenu par chimisorption d'anions.

L'adsorption de phosphate sur les oxydes métalliques a fait l'objet de nombreuses études (ATKINSON et al. 1967, HINGSTON et al. 1968, BREEUWSMA et LYKLEMA 1973) et MEKARU et UEHARA (1972) ont montré que pour chaque millimole de phosphate adsorbé dans un sol la CEC était accrue de 0,8 mé/100g.

Depuis, d'autres études ont porté sur ce même thème (voir JUCO déjà cité, SAHKEY, 1974 et cet accroissement de CEC par adsorption P s'est manifesté dans plusieurs sols, principalement ceux riches en sesquioxydes de Fe et Al. On remarque toutefois que l'effet observé dans les sols d'Hawaii se situe parmi les plus accusés: en règle générale cet effet est particulièrement marqué pour les sols dont le ZPC est élevé (>4) dans les conditions naturelles. Dans deux sols du Sénégal ("Dior" et "sol rouge de plateau de Casamance", classés respectivement comme sol ferrugineux tropical peu lessivé et sol faiblement ferrallitique) cet accroissement de CEC par apport de phosphate ne s'est manifesté que lorsqu'on avait incorporé préalablement dans ces sols de la poudre de latérite (originale d'Arizona, riche en Goethite): accroissement de 15 à 20 % de la CEC d'un sol "Dior" additionné de 2,5% de Goethite (PIERI, 1975).

Certaines évidences expérimentales (J.A.SILVA, 1971) montrent que le Silicate de calcium est supérieur au carbonate de Ca comme produit de chaulage. En plus de l'effet dû au Ca et à la silice soluble il semble qu'une des raisons supplémentaires expliquant l'accroissement des récoltes (canne à sucre dans le cas cité) serait l'augmentation de la charge négative des sols par adsorption de silicate.

Ce domaine d'étude de l'influence de l'adsorption d'anions sur les caractéristiques de charges des sols est encore récent pour en tirer des règles d'applications, mais mérite à coup sûr une attention toute particulière de la part des chercheurs en Science du sol.

On peut observer que la stabilisation des matières organiques évoluées du sol par adsorption sur les colloïdes s'apparente à ce type d'étude: les colloïdes organiques, généralement très électro-négatifs, non seulement augmentent la CEC des sols par l'accroissement (temporaire) de leur surface spécifique mais aussi par le déplacement du ZPC des colloïdes "adsorbants" vers des valeurs de pH plus acides (voir GREENLAND, 1965 et 1971, pour l'étude des interactions argiles-matières organiques).

5.4- La réduction des pertes minérales par lixiviation

Certains sols à charge variable ont un pH très voisin de leur ZPC, dans lesquels la lixiviation en cations est élevée et l'on observe une adsorption d'ions, NO_3^- notamment. On peut être amené dans ces cas à préconiser un fractionnement des engrais K pour ces types de sols, bien que cette pratique soit parfois peu réaliste (passage difficile en cours de culture) ou peu compatible avec un calendrier cultural chargé.

Pour les raisons mentionnées dans les paragraphes précédents, et même en l'absence d'une augmentation mesurable de la CEC, des applications de phosphate ou de silicate entraînent pour ce type de sol une réduction sensible du lessivage (SYED-FAROCK, 1972, STOUP, 1974) en cations.

De même il a été démontré en essais (AYERS et HAGIHARA, 1953) que le lessivage en potassium dans certains sols riches en oxyde d'Hawaii, très accusé avec un engrais KCl, était réduit de façon significative par l'emploi du sulfate et, encore mieux, du phosphate de potassium. La forte adsorption de ces anions a entraîné une augmentation de la charge nette de surface des oxydes du sol et une réduction correspondante du lessivage en cations.

Le silicate de K, comme engrais à libération lente, peut avoir le même effet. G.UEHARA estime que, pour ce type de sols, des arguments semblables pourraient s'appliquer au cas du calcium et du magnésium.

5.5- Agrégation, structure des sols et stabilité des colloïdes

La structure des sols et les propriétés rhéologiques qui en découlent sont étroitement dépendantes de la stabilité des agrégats qu'ils contiennent. Cette stabilité dépend de la texture d'ensemble du sol mais aussi largement de la nature des colloïdes qu'il contient.

Des examens récents au microscope électronique à haute résolution (JONES, UEHARA, 1973) montrent que les pellicules de substances amorphes autour

des particules du sol peuvent être des agents d'agrégation, voire de cimentation puissants des sols (Soil crusts 1974).

Ces gels de substances amorphes (silice, alumino-silicate...) sont typiquement ^{des} colloïdes à potentiel de surface constant et à charge variable, dont l'intensité de dispersion croît au fur et à mesure que le pH du sol s'éloigne de la valeur du ZPC (ou de IEP dans le cas où il y a^a adsorption spécifique d'ions).

Dans les sols contenant un mélange de minéraux à charge constante et à charge variable on comprend alors ^{que selon} leur organisation réelle (soit séparés, soit les premiers étant entourés d'une pellicule amorphe selon la représentation précédente), les caractéristiques structurales du sol seront largement modifiées. Des études sont nécessaires dans ce domaine jusqu'à présent peu abordé, en relation aussi avec le rôle des colloïdes organiques.

Quoiqu'il en soit remarquons que d'une façon générale, il y a une certaine incompatibilité théorique entre la recherche d'une bonne stabilité de la structure dans un sol (riche en constituants à charge variable, et celle de l'amélioration de sa capacité d'échange qui, pour une surface spécifique donnée, suppose σ_0 élevé et donc un écart $|ZPC - pH|$ accusé.

Dans la pratique de nombreux facteurs interviennent (par exemple le fait que les sols contiennent le plus souvent un mélange de constituants à charge variable et permanent) mais il est bon de rappeler que cette opposition existe et est peut-être même irréductible jusqu'à un certain point: les sols siliceux à ZPC très bas ($pH < 3$) auront une meilleure stabilité structurale à pH acide qu'à pH voisin de la neutralité par exemple.

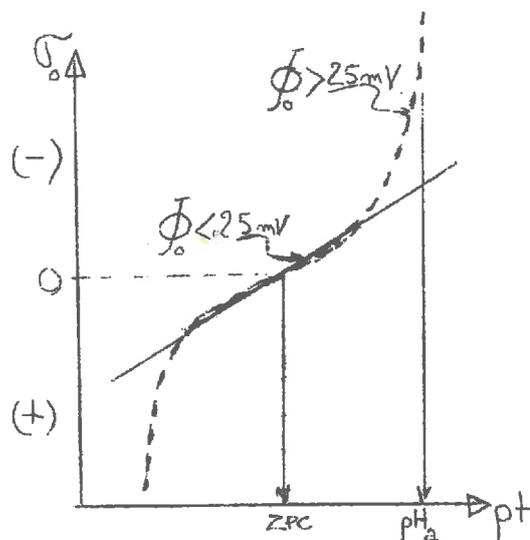


Fig 13: Relation entre la densité de charge nette de surface et le pH de la solution.

IV - CONCLUSION

En terminant cet essai de mise au point sur les connaissances actuelles en matière de chimie des sols, et en particulier des sols tropicaux, il est nécessaire de faire plusieurs remarques.

La première, d'ordre général, est relative à l'évolution de la science du sol au cours des dernières décades.

Comme le souligne MARSHALL (1964) au fur et à mesure que cette science récente s'est développée, "il est devenu de plus en plus apparent que les concepts centraux qui expliquent le comportement physique et chimique des sols sont identiques à ceux de la chimie colloïdale".

Au cours des pages précédentes nous avons essayé de montrer en quoi la chimie colloïdale peut nous aider dans l'étude et l'amélioration des sols.

Nous espérons que cette analyse a fait ressortir l'importance des caractéristiques de charges de surface des colloïdes du sol et des phénomènes d'adsorption ionique qui s'y produisent. Or ces caractéristiques sont étroitement dépendantes de la nature minéralogique des constituants argileux des sols, et à ce titre les sols tropicaux (exondés) dans leur majorité, se distinguent nettement des sols tempérés. Il semble en effet que la chimie colloïdale des sols riches en minéraux argileux phylliteux de charge électrique constante, les plus fréquents sous climat tempéré, s'applique assez mal au cas des sols altérés riches en oxydes métalliques, tels qu'on en trouve sous climat tropical; le comportement physico-chimique de ces derniers pourrait être mieux expliqué par les propriétés classiques des colloïdes à charge variable dépendant de phénomènes d'adsorption.

Le modèle mathématique simplifié qui a été présenté comme pouvant s'appliquer au cas des sols tropicaux, introduit la deuxième remarque suivante.

Il a dû apparaître au lecteur que les notions présentées et les conséquences pratiques qu'on a tenté d'avancer, sont dans leur ensemble récentes et à ce titre souvent incomplètes ou imprécises. Il a semblé toutefois que les premières preuves expérimentales obtenues sont suffisamment intéressantes pour que ce courant de recherche, initié en Europe, mais surtout développé du point de vue de la pratique agronomique dans les pays d'influence américaine, soit mieux connu dans les pays d'expression française où à notre connaissance, très peu a été publié à ce jour sur ce thème. (CHAUSSIDON 1958).

Le modèle présenté est certainement imparfait. Il doit encore être amélioré. Son intérêt majeur est de proposer une démarche d'étude, de fournir

un cadre de réflexion permettant de réunir la masse de données expérimentales déjà acquises en un faisceau cohérent, ~~facilitant~~ leur interprétation globale et par là, une extrapolation des résultats.

Pour reprendre la distinction faite au début de cet article, il existe des sols de forte capacité, et des sols sans capacité, pour lesquels des réels problèmes de fertilité se posent.

La faible capacité de ces derniers provient :

- soit de leur texture grossière: ce sont des sols sans "surface"
- soit de "l'inactivité" de leurs colloïdes argileux.

Lorsque ce dernier cas se produit, dans des sols riches en oxydes et hydroxydes métalliques cristallisés ou amorphes comme en contiennent souvent les sols tropicaux, l'agronome a la possibilité de modifier profondément cet état de fait. Par contre dans le premier cas; celui des sols sableux, il convient avant tout de modifier la technologie pour améliorer la fertilité: apport de matière organique, engrais à solubilisation lente, irrigation ...

Toutefois le modèle ici présenté permet d'imaginer qu'il est peut-être possible non seulement de changer la technologie, ce qui n'est pas toujours ni facile (stabilisation de la matière organique dans les sols sableux par exemple) ni économique (irrigation), mais aussi d'envisager de "changer" le sol par des modifications plus profondes (apport d'oxydes métalliques, latérite, etc...). On est à ce jour devant une porte ouverte et très peu a été fait dans ce domaine.

Le fait que dans ces sols sableux, la fraction siliceuse est de loin dominante, laisse penser que plus d'attention devrait être porté sur le rôle de la silice soluble et colloïdale présente en faible quantité mais de façon constante. Dans une étude récente LUCIUK et HUANG (1974) concluent que "les produits amorphes formés de la réaction de l'acide monosilicique avec les ions hydroxy-Al méritent une attention particulière dans l'étude de la pédogénèse, de la fixation et de la libération des éléments minéraux (et des agents polluants ...) et des composés organiques". De même YUEN en étudiant les sols sableux de Floride, montre, dans un travail en cours de publication, que l'essentiel de l'activité chimique de ces sols provient de cette fraction colloïdale siliceuse. Les quelques résultats obtenus au cours des derniers mois sur les sols sableux du Sénégal semblent suggérer que leur comportement physico-chimique (acidité, disponibilité en phosphore, prise en masse) pourrait être expliqué ~~en~~ partie par les réactions de la silice soluble sur les autres éléments présents dans la solution du sol et les revêtements amorphes des particules granulométriques.

L'extension des sols sableux siliceux de par le monde (Afrique, Moyen Orient, Australie, Amérique) et la similitude de problèmes qu'ils présentent (lessivage, acidité, durcissement) constituent des raisons suffisantes pour que leur étude physico-chimique approfondie soit développée. Il est vraisemblable que dans la chaîne des équilibres d'échanges chimiques qui s'établit entre le sol et la plante, les derniers maillons et notamment celui correspondant à la solution du sol, et aux interactions sol-racines prennent une importance majeure dans ces sols sableux, dépourvus de constituants colloïdaux minéraux et de surface d'adsorption. En réalité très peu est connu jusqu'à présent dans le domaine de la physico-chimie des sols sableux en relation avec leur comportement agronomique. Ce chapitre particulier de la Science du Sol reste à écrire et constitue un défi pour les agronomes "sahéliens".

Honolulu Hawaii Mai 1975

NOTE COMPLÉMENTAIRE

P. SIBAND me signale après lecture de ce mémoire que les physiologistes, travaillant sur les phénomènes d'adsorption minérale par les racines des plantes, sont en fait familiers avec ces concepts de chimie colloïdale.

A ce titre il convient en effet de citer deux ouvrages en langue française tous deux pourvus d'une ample bibliographie que l'on pourra consulter utilement :

R. HELLER 1974 - L'absorption minérale chez les végétaux. Ed. Masson

J.B. VACQUANT 1974 - Recherche sur les propriétés d'adsorption cationique des racines - Th. Sc. Univ. des Sc. et Tech. Languedoc Montpellier Doc N°75

Banbey, Sénégal Juillet 1975

BIBLIOGRAPHIE CITEE

- ADAMSON (A.W.) - 1969, The physical chemistry of surfaces
2e edit. Wiley (Interscience) New York
- Agric. Exp. Station Univ. ARIZONA, Soil Crusts, 1974 Edited by J.W. Cary et
D.D. Evans. Technical Bulletin 214, Tucson, Arizona 85721
- ALLISON (F.E.), 1973
Soil organic matter and its role in crop production
Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam pp 162-177
- ATKINSON (R.J.), POSNER (A.M.), & QUIRK (J.M.)
Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide aqueous elec-
trolyte interface
J. Phys. Chem. 71 : 550-558 (1967)
- ATYERS (A.S.) et HAGIHARA (H.H.), 1953
Effect of anion on the sorption of Potassium by some Humic and hydrolhumic
Latosols
Soil Sci. 75 : 7-17
- BARBER (S.A.), 1962
A diffusion and massflow concept of soil nutrient availability
Soil Sci. 93 : 39-49
- BARBER(S.A.), 1968
On the mechanisms governing nutrient supply to plant roots growing in soil
9e Intern. Congr. Soil Sci. II 243-250
- BARBER(S.A.), 1968
Mechanism of potassium absorption by plants. In: the role of potassium
Agriculture p 293-310 Amer. Soc. Agro. Madison Wisconsin USA
- BARBER (S.A.), WALKER (J.M.) and VASEY (E.H.), 1963
Mechanisms for the movement of plant nutrient from the soil and ferti-
lizer to the root
J. Agric. Ed. Chem. II : 204-207
- BESSON (J.), 1962
L'électrochimie
PUF. Que sais-je ? N° 437
- ACS Monograph n° 160. Chemistry of the soil. 2e edition
Edited by firman E. Bear Van Nostrand Reinhold Company
- BLACK (C.A.), 1968
Soil-Plant relationships 2e edition John Wiley & Sons Inc.
- BOIT 1967
Cation exchange equation used in soil science A review
Neth. J. Agric. Sci. 15 : 81-103
- BRILJEWSMA (A.) & LYKLEMA (J.), 1973
Physical and chemical adsorption of ions in the Electrical Double Layer
on Hematite (α-Fe₂O₃)
J. Colloid and Interf. Science 34 : 437-448
- CHAUSSIDON J. 1958
Rappel de quelques notions thermodynamiques relatives à l'activité
des ions dans le sol; Ann. Agro. 1958, I;5-22.

- ALVAREZ R. 1975 Some results on the study of the adsorption on
 site using new techniques . (Ph.D. Thesis Univ. HAWAII)
- BREEUWSMA (A.), 1973
 Adsorption of ions on hematite (α -Fe₂O₃)
 Mededelingen Landbouwhogeschool, Wageningen 73-1
- BROWNE (G.),
 The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals
 Mineralogical Society London, 1961
- EL SWAIFY et SAYEGH (A.M.), 1975
 Charge characteristics of an oxisol and an inceptisol in Hawaii
 (à paraître dans SSSAP).
- GOLDSZTAUB, HENIN, et VEY, 1954
 Sur l'adsorption d'ions phosphoriques par les argiles
 Clay minerals Bull. 2 : 162-165
- GREENLAND (D.J.) 1965
 Interaction between clays and organic compounds in soils :
 - Part 1: Mechanisms of interaction between clays and defined organic compounds
 Soils and Fertilizers Vol. XXVIII, N°5, 415-425
 - Part 2 : Adsorption of soil organic compounds and its effect on soil pro-
 perties
 Soils and Fertilizers, Vol. XXVIII, n° 6, 521-532
- GREENLAND (D.J.), 1971
 Interaction between humic and fulvic acids and clays
 Soil Science Vol III, N° 1, 34-41
- HONIG et HENGST
 Points of Zero charge of inorganic precipitates
- HINGSTON, ATKINSON, POSNER et QUIRK, 1967
 Specific adsorption of anions, Nature 215 (5109): 1459-1461
- JUO (R.S.A.) et MADUAKOR (H.D.), 1974
 Phosphate sorption of some Nigerian soils and its effect on cation
 exchange capacity.
 Comm. in soil science and plant analysis 5(6), 479-497
- KENG, UEHARA, 1973
 Management implication of soil mineralogy in Latin America
 Univ. of Hawaii. Coll. of trop. Agric.
- KENG (J.C.W. et UEHARA (G), 1974
 Chemistry, Mineralogy and Taxonomy of Oxisols and Ultisols
 Soil and crop sci. Society of Florida, Proceedings 33 : 119-126
- LUCIUK (G.M.) et HUANG (P.M.)
 Effect of monosilicic acid on hydrolytic reaction of Aluminium
 SSSAP, Vol 38 : 235-244
- LYKLEMA (J.), 1968
 The structure of the electrical double layer on porous surfaces
 J. Electroanal. Chem. interf. Electrochem. 18 : 341-348

- MARSHALL (C.E.)
The physical chemistry and Mineralogy of soils
Volume I - Soils materials Wiley et Sons
- MATTSON, 1929 Soil colloidal behavior
Soil sci. 28, 178-220
- MATTSON, 1931 a.
The laws of colloidal behavior V Ion adsorption and exchange
Soil sc. 31 : 311-331
- MATTSON, 1931 b.
The laws of soil colloidal behavior VI. Amphoteric behavior
Soil sc. 32 : 343-365
- MEKARU, UEHARA (G), 1972
Anion adsorption in Ferruginous Tropical soils
Soil Sc.Soc. Am. Proc., 36 : 296-300
- MESELS (K.J.), 1959
Introduction to colloid chemistry
Inters Publishish. Inc, New York 475 p.
- PARKS (G.A.) et DE BRUYN (P.L.)
The zero point of charge of oxides
J.Phys. chem: 66 : 967-973
- PARKS (G.A.), 1967
Aqueous surface chemistry of oxides and complexe oxide minerals
Adv. in chemistry series N° 67 121-160
- RUSSEL (1961
Soil condition and plant growth.
John Wiley an Sons, Ltd, New York
- SAWHLEY (B.L.), 1974
Charge characteristics of soils as affected by phosphate sorption
SSSAP vol. 38 : 159-160
- SCHOFIELD (R.K.)
Effect of pH on electric charges carried by clay particles
J. Soil Sci., vol. I : 1-8 (1949)
- SILVA (J.A.), 1971
Possible mechanisms for crop response to silicate applications
Proc. of Inter. Sympo. Soil Fert. Eval. New Delhi, 1, 1971
- STOOP (W.A.), 1974
Interaction between phosphate adsorption and cation adsorption in soils
and application for plant nutrition
(Ph.D. Thèse Univ. Hawaii)
- SYED-FAROOQ bin SYED-FADZIL, 1972
Ion retention and movement in soils with variable charge colloids
(Ph. D. Thesis Univ. Hawaii)

- TADROS (Th.F.) et LYKLEMA, 1968
Adsorption of potential-determining ions at the silica aqueous electrolyte interface and the role of cations.
J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 17 : 267-
- TAMIMI (Y.N), UEHARA (R.S.), MATSUYAMA (D.T.), 1975
The importance of the dependency of charge in tropical soils on crop fertilizer Management.
Journ. series n° of Hawaii Agricultural Experiment Station
- VANRAIJ (B.) et PEECH (M.), 1972
Electrochemical properties of some oxisols and Alfisols of the Tropics
SSSAP 36 : 587-593
- UEHARA, 1975
Chemistry of soils with mixtures of pH dependent and permanent charge minerals
Univ. of Hawaii College of tropical Agr.
- VERVEY and OVERBEEK (J.Th.G.), 1948
Theory of stability of lyophobic colloids
Elsevier - Amsterdam
- VERVEY (E.J.W.), 1935
The electrical double layer and the stability of lyophobic colloids
Chem. Review vol. 16, n° 3, 363-415

A N N E X E

DETERMINATION DU ZPC ET DE LA DENSITE DE CHARGE NETTE DE SURFACE PAR LA METHODE DES COURBES DE TITRATION POTENTIOMETRIQUES

(Réf. VAN RAIJ et PEECH, 1972, SSSAP 36: 587-593

KENG et UEHARA, 1973, Crop Sc.Soc.Flor.33: 119-126)

Principe

La densité de charge nette de surface σ_o des colloïdes à charge variable dépendant de l'adsorption de H^+ ou OH^- (ions déterminant le potentiel) est directement mesurée en application de la formule

$$\sigma_o = F (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-})$$

σ_o = densité de charge de surface

F = constante de FARADAY

Γ_{H^+} = densité d'ions H^+ adsorbés

Γ_{OH^-} = densité d'ions OH^- adsorbés

ZPC = Point de charge nulle,
par définition valeur du pH
de la solution du sol pour
laquelle $\sigma_o = 0$

En pratique il est légitime d'utiliser, $\sigma_o = F \Gamma_{H^+}$, du côté acide du ZPC, et, $\sigma_o = \Gamma_{OH^-}$, du côté alcalin du ZPC.

Pour différents pH obtenus par adjonction de HCl et de NaOH, et en présence de différentes concentration ioniques d'un même sel, on mesure après équilibre, le pH final et la quantité d'ions H^+ ou OH^- adsorbés. Pour chaque concentration ionique on obtient une courbe donnant σ_o exprimée en mé/100g en fonction du pH, l'intersection commune de ces courbes définissant le point de charge zéro, ZPC.

A un pH donné la quantité d'ions H^+ ou OH^- adsorbés par l'échantillon de sol, est calculée comme étant égale à la différence entre la quantité de HCl ou de NaOH initialement ajoutée à la suspension, diminuée de la quantité d'acide ou de base nécessaire pour amener le même volume de la même solution saline à la même concentration, mais sans échantillon de sol, au même pH final.

Réactifs et matériel

- HCl et NaOH de concentration précisément connues : environ 0.1 N en sols argileux, et 0,05 N en sols très sableux.
- Electrolyte indifférent: utiliser KCl de préférence en solutions de concentrations : 2N, 0,2N, 0,02N, 0,002N
- Récipients bouchés de 100 ml environ
- pH mètre type Recherche à deux décimales (exemple pH mètre BECKMAN-PHASAR I)

Protocole

- Peser exactement 4g de sol (cf PEECH)
- A l'aide d'une burette de précision, ajouter des volumes appropriées d'acide et de base (par exemple 0,5, 1, 2, 3, 4 ml en sols très sableux, ou volumes doubles en sols argileux) de façon à obtenir une large gamme de pH (2,5 à 10 environ) - 8 à 10 points de courbe sont conseillés.
- Compléter à l'eau distillée et avec une solution de KCl de façon à obtenir 20 ml à la concentration finale désirée: 1N, 0,1N, 0,01N, 0,001N. Au total 10 (acide et base) \times 4 concentrations = 40 récipients.
- Laisser l'équilibre se produire, en attendant 3 à 5 jours (sols sableux, sols argileux)
Agiter manuellement 2 fois par jour.

Les flacons seront bouchés ou mis dans une enceinte climatique de façon à éviter toute évaporation.

- Mesurer alors le pH dans le surnageant clair
- La quantité d'ions H^+ et OH^- adsorbés correspondant à chaque traitement est calculée comme il est dit en introduction.

Exemple: 40 ml HCl 0,05N, soit $4\text{ml} \times 0,05 \text{ me} \cdot \text{ml}^{-1} \times \frac{100\text{g}}{4\text{g}} = 5 \text{ me}/100\text{g}$

si le pH final est par exemple de 3,0 dans la solution KCl 1N, on doit soustraire l'équivalent du volume v de HCl 0,05N qu'il a fallu ajouter à une solution pure de KCl 1N pour atteindre le même pH

Exemple: $v = 1,5 \text{ ml}$ d'où $H^+ = (4 - 1,5) \times 0,05 \times \frac{100}{4} = 3,125 \text{ me}/100\text{g}$

- Tracer les courbes ions adsorbés/pH :

