

BUREAU DES SOLS DES ANTILLES

DOSAGE DES CATIONS ECHANGEABLES DU SOL \*

(Rationalisation de l'Analyse)

J. GAUTHEYROU

M. GAUTHEYROU

O. R. S. T. O. M.  
Collection de Référence  
n° B 12133

Providence-Abyes Juillet 1967

\*Notes de Laboratoires préparées à l'occasion du Congrès Européen TECHNICON  
Novembre 1967



- De la vitesse de diffusion des ions (taille relative des ions sorbés et de la maille cristalline, degré d'hydratation de l'ion, valence et charge, et même, nature de l'anion associé au cation puisque les colloïdes argileux sont des ampholytes.)
- De l'agitation et de l'intensité avec laquelle elle est appliquée
- De la température.

Il sera donc nécessaire, pour la mise au point d'une méthode mécanisée, de tenir compte de tous ces facteurs qui sont déterminants pour l'atteinte de l'équilibre.

L'électrolyte utilisé habituellement en France est l'Acétate de  $\text{NH}_4$  Normal à pH = 7.0. Ce réactif présente l'avantage de donner un milieu bien tamponné, permettant d'éviter les variations de pH lors de l'extraction, ce qui est particulièrement important dans le cas de sols acides où la sorption des ions est très dépendante du pH (échange superficiel).

L'Acétate de  $\text{NH}_4$  peut être rapidement éliminé par simple chauffage et on ne trouve dans le sol que des quantités de  $\text{NH}_4^+$  échangeables suffisamment faibles pour être habituellement négligées dans ce dosage.

Le dosage des ions échangeables n'est pas perturbé par le réactif.

Cependant l'ion  $\text{NH}_4^+$  a une charge relativement faible et l'équilibre obtenu est généralement inférieur à celui des ions divalents, mais cela ne présente pas un inconvénient majeur si l'on effectue toujours les analyses avec cette méthode. Le coefficient de saturation apparent sera simplement un peu plus faible.

L'échange est en lui-même une réaction rapide, mais pour atteindre l'équilibre dans les sols, il faudrait souvent attendre 48h ou plus, particulièrement si on a affaire à des Montmorillonites, des chlorites gonflantes etc... dont la maille cristalline s'hydrate et gonfle lentement, permettant la libération progressive d'ions.

Même dans les minéraux à mailles fixes, comme les illites ou la kaolinite, l'hydratation apporte des modifications aux phénomènes d'échange pourtant purement superficiels.

Il est nécessaire cependant de ne pas altérer le complexe colloïdal, car on pourrait penser que le broyage pourrait amener une plus grande rapidité de l'échange en augmentant la surface par unité de poids. Ce broyage peut s'accompagner d'une importante libération d'ions normalement non échangeables, particulièrement dans le cas de Micas comme les illites ou les Muscovites qui contiennent dans leur système cristallin des ions  $\text{K}^+$  fixés non échangeables qui forment pont entre les feuillets (voir Fig. 6 colonne 4).

Par contre, dans une Montmorillonite où l'échange superficiel est peu important, le broyage n'aurait que moins d'effets gênants; (Ce dernier point est d'ailleurs contreversé, certains auteurs attribuant l'augmentation des ions échangeables dans la Montmorillonite après broyage soit à une rupture de la maille et l'apparition de sites superficiels, d'autres l'attribuant à une meilleure pénétration des ions dans la maille cristalline)

### III - REVUE RAPIDE DES SYSTEMES D'EXTRACTION PAR VOIE MANUELLE

Plusieurs formules sont adoptées dans les laboratoires:

- 1) - L'agitation simple avec la totalité du réactif d'extraction suivie d'une décantation (ou d'une filtration) et dosage dans le liquide surnageant.
- 2) - Système alternatif contact-décantation-filtration :  
Mise en suspension du sol dans une petite quantité de réactif d'extraction suivie d'une filtration du liquide surnageant, puis d'addition d'une nouvelle quantité de réactif neuf etc...
- 3) - Percolation par gravité sur colonne, avec ou sans addition de quartz, avec ou sans dispositif alternatif d'alimentation à niveau constant.
- 4) - Percolation sur colonne "Per Ascensum" avec alimentation continue en réactif neuf.

- L'agitation simple demande de mettre en oeuvre de faibles quantités de sol afin de rendre négligeable les modifications de volume et d'avoir une quantité de solution d'extraction en très grand excès pour amener l'équilibre le plus loin possible. On est amené à doser de très faibles quantités de cations par unité de volume. L'équilibre est étroitement dépendant du volume mis en oeuvre.
- La mise en suspension dans de petites fractions successives est une des méthodes donnant le maximum de sécurité pour les résultats. En effet l'apport successif de faibles quantités de réactif neuf déplace chaque fois l'équilibre. Tout le sol est bien mis en contact avec le réactif par agitation. C'est une méthode demandant une main-d'oeuvre importante mais peu spécialisée.
- La percolation par gravité sur filtre est à rejeter en raison des courants préférentiels qui se forment au niveau du filtre au dessus de la terre.
- La percolation par gravité sur colonne se prête assez facilement à une mécanisation de l'opération au moyen de dispositif individuel d'alimentation alternatif à niveau constant.

Le dispositif type "abreuvoir à oiseau" est à déconseiller en raison des turbulences qu'il entraîne au niveau de la colonne de sol et du brassage du réactif en contact. Lors de la rentrée d'air, il y a entraînement d'un certain volume vers le haut. Si les échantillons présentent des teneurs élevées en éléments, c'est du réactif plus ou moins contaminé que l'on utilisera en fin de percolation, même si on a pris la précaution d'isoler le sol par une petite couche de quartz: On introduit donc une variable difficile à estimer en série.

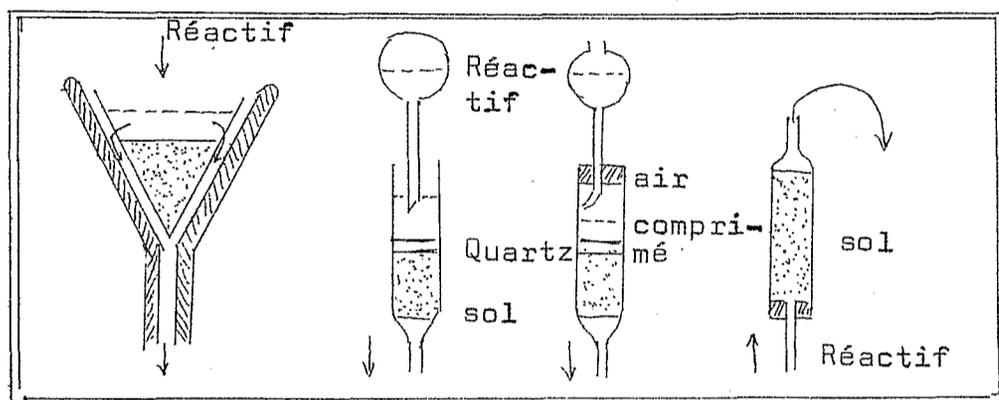


Fig. 1  
Dispositifs Manuels ou Semi-Manuels pour la percolation des Sols.

- La percolation au moyen d'un ballon ouvert, relié à la colonne par un bouchon, est très efficace. Elle évite tout contact avec le sol, l'air comprimé au-dessus du sol permettant la régulation de l'addition de réactif, au rythme de l'écoulement. L'application du réactif peut être effectuée sur la paroi pour ne pas créer de turbulences.
- La percolation "Per Ascensum" permet d'utiliser une distribution automatique, en série, du réactif sur des sols de perméabilité similaire. On a pu monter des Unités de 60 Echantillons sur moins de 3 mètres. L'air est chassé vers le haut et le liquide monte par capillarité au début, ce qui permet un bien meilleur rendement. Le tassement des colonnes est plus régulier, mais avec des argiles gonflantes, l'augmentation de volume due au gonflement de l'argile rend la percolation longue.

Tous les systèmes sur colonne présentent évidemment l'inconvénient de demander un remplissage très régulier, ce qui est difficile en raison, d'une part, de la nature même du sol, système hétérogène qui peut contenir au niveau de l'analyse des sables de 2mm et des argiles de 2 $\mu$ m et moins encore, d'autre part, de l'introduction de quartz ajouté en tant qu'adjuvant de filtration pour donner une perméabilité suffisante et qui accentue encore ce déséquilibre granulométrique.

Quelles que soient les précautions prises, il y a toujours une ségrégation des particules, les plus grosses et les plus lourdes ayant tendance à s'accumuler au fond ou contre les parois.

Cette hétérogénéité tend à provoquer des vitesses locales variables, un gradient radial de perméabilité, et même dans les plus mauvaises conditions, la création de courants préférentiels isolant complètement certaines parties de la colonne, ce qui provoque alors de très sérieuses perturbations.

Pour pousser l'automatisation plus loin, il faut recourir à d'autres techniques.

Des essais ont été entrepris pour permettre de résoudre le problème de l'atteinte rapide et régulière de l'équilibre, quel que soit le type de l'argile, sans dégrader le sol. Dans tous les systèmes cités ci-dessus on peut laisser le sol en contact avec le réactif de 2 heures à 24 heures ou plus suivant les types de sols pour permettre éventuellement aux argiles d'atteindre leur gonflement maximum.

#### IV - CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DYNAMIQUE DE L'ECHANGE

Le dispositif utilisé se compose de petites colonnes de verre pyrex, d'une capacité de 10g de sol. La percolation est effectuée "Per Ascensum" avec de l'Acétate de  $\text{NH}_4\text{N}$  Neutre additionné de BRIJ 35\* à débit contrôlé grâce à la pompe proportionnante Technicon. On peut utiliser plusieurs débits en ajoutant au manifold un tube supplémentaire qui rejette dans un collecteur de fraction (ou à l'égoût) l'excès d'éluat qui peut être utilisé pour d'autres dosages.

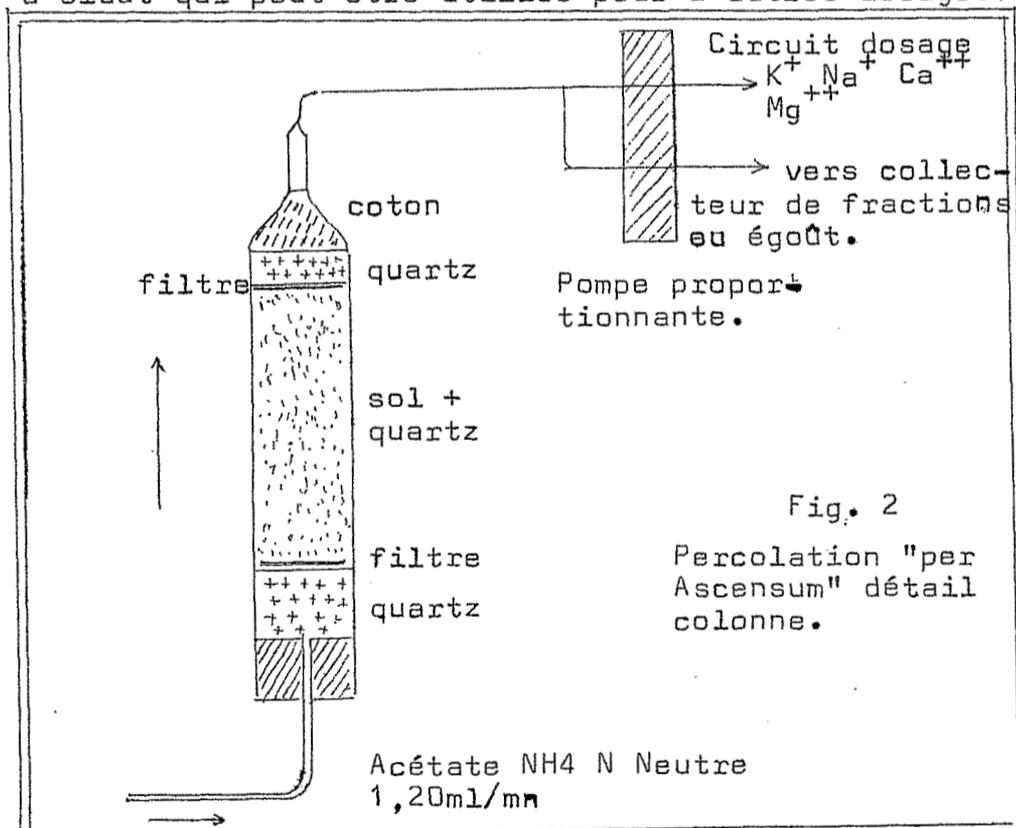


Fig. 2

Percolation "per Ascensum" détail colonne.

\* Le brij 35 fabriqué aux U.S.A par ATLAS Chemical Industries est un agent mouillant non ionique (Polyoxyéthylène Lauryl Ether) qui est très stable en présence de bases ou d'acides. Il ne gêne pas par la suite lors de dosage.

Pour permettre le passage du réactif sans pressions excessives, on additionne le sol d'un égal volume de quartz bipyramidé, très pur, calibré entre 1 et 2mm.

Ce dispositif avait été primitivement mis au point pour étudier la composition approchée des solutions du sol en contact avec les racines, ou dans certains sols salés, pour l'étude de l'hydrolyse, Enfin pour obtenir des dosages très précis des Cations Echangeables dans les sols désaturés, lorsque les valeurs trouvées sont trop basses pour être dosées avec les moyens d'analyse habituels.

Ce système permet de déterminer la cinétique de l'échange pour des conditions données de temps et de volume de réactif d'échange.

Les colonnes étant courtes et larges (rapport  $\frac{L}{d} = 5$ ) on ne peut espérer, dans ces conditions, séparer finement les uns des autres les ions, ce qui permettrait peut-être de mettre en relief l'énergie de fixation de chaque type d'ions; les ions bivalents sont plus énergiquement fixés; à valence égale les petits ions sont mieux fixés que les gros dont la charge est généralement moindre.

Cependant si le front de déplacement est nettement marqué, comme le montre les courbes n° 1-2-3, la trainée des ions est différente suivant leur nature. Dans ce milieu complexe, il est difficile d'appliquer la loi d'Action de Masse aux phénomènes d'échange intervenant au niveau du front qui tend à se concentrer de plus en plus en ions échangeables au début, car l'acétate de  $\text{NH}_4$  entraîne des quantités relativement élevées de  $\text{Ca}^{++}$  particulièrement en sol calcaire de  $\text{Mg}^{++}$  dans les Montmorillonites Magnésiennes, de  $\text{Na}^+$  dans les sols salés, de  $\text{K}^+$  dans les illites dégradées.

Peu à peu l'acétate de  $\text{NH}_4$  prend la proportion "Infinie" par rapport aux substances à échanger et l'équilibre est atteint avec un volume relativement faible (30 à 40ml environ en moyenne.):

Fig. 3 A

FERRALITIQUE FRIABLE

(L 222 b) percolation sur colonne  
10g - 2mm

Sans contact K+ -----  
Na+ \_\_\_\_\_  
Avec contact K+ -.-.-.-  
Na+ .....  
p. 7

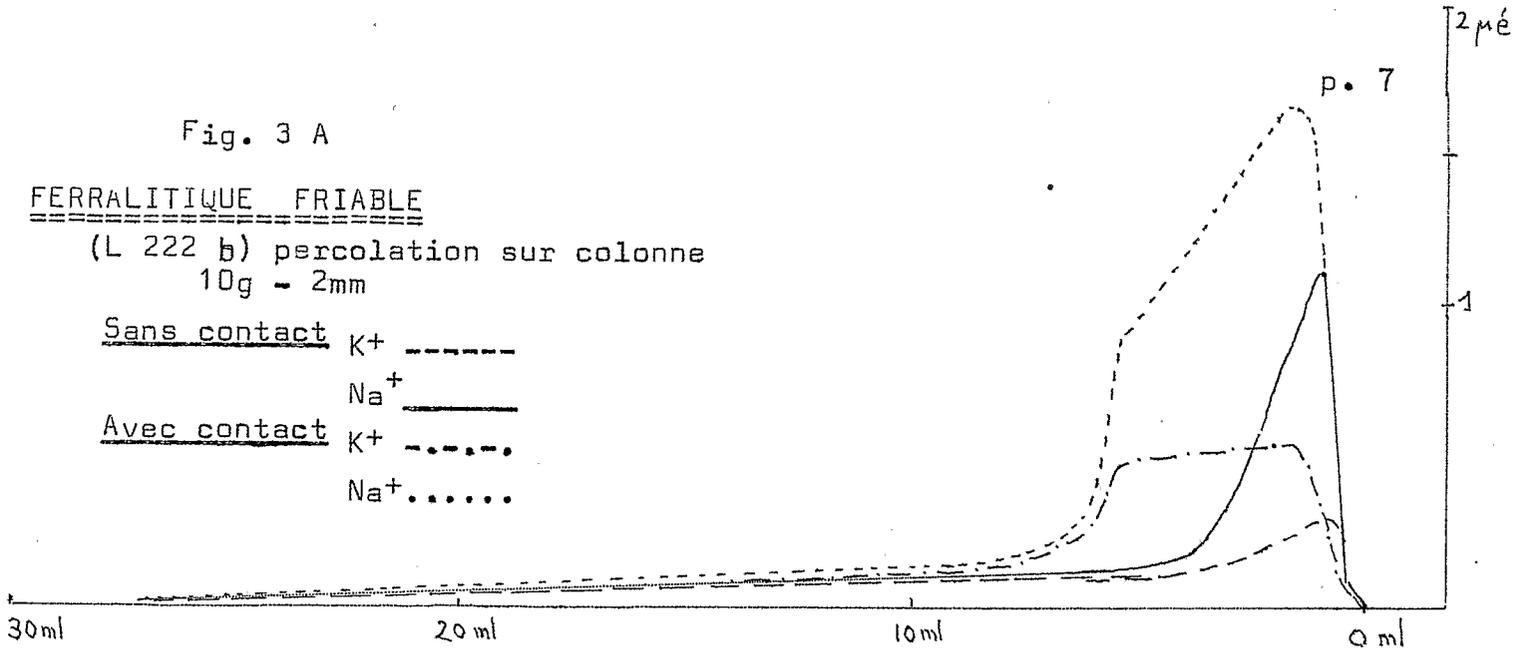


Fig. 3 B

FERRALITIQUE FRIABLE

Percolation sur colonne

(L 222 b)

2mm - 10g

Sans contact Ca<sup>++</sup> - - - -  
Mg<sup>++</sup> \_\_\_\_\_  
Avec contact Ca<sup>++</sup> -.-.-.-  
Mg<sup>++</sup> .....  
10 μé

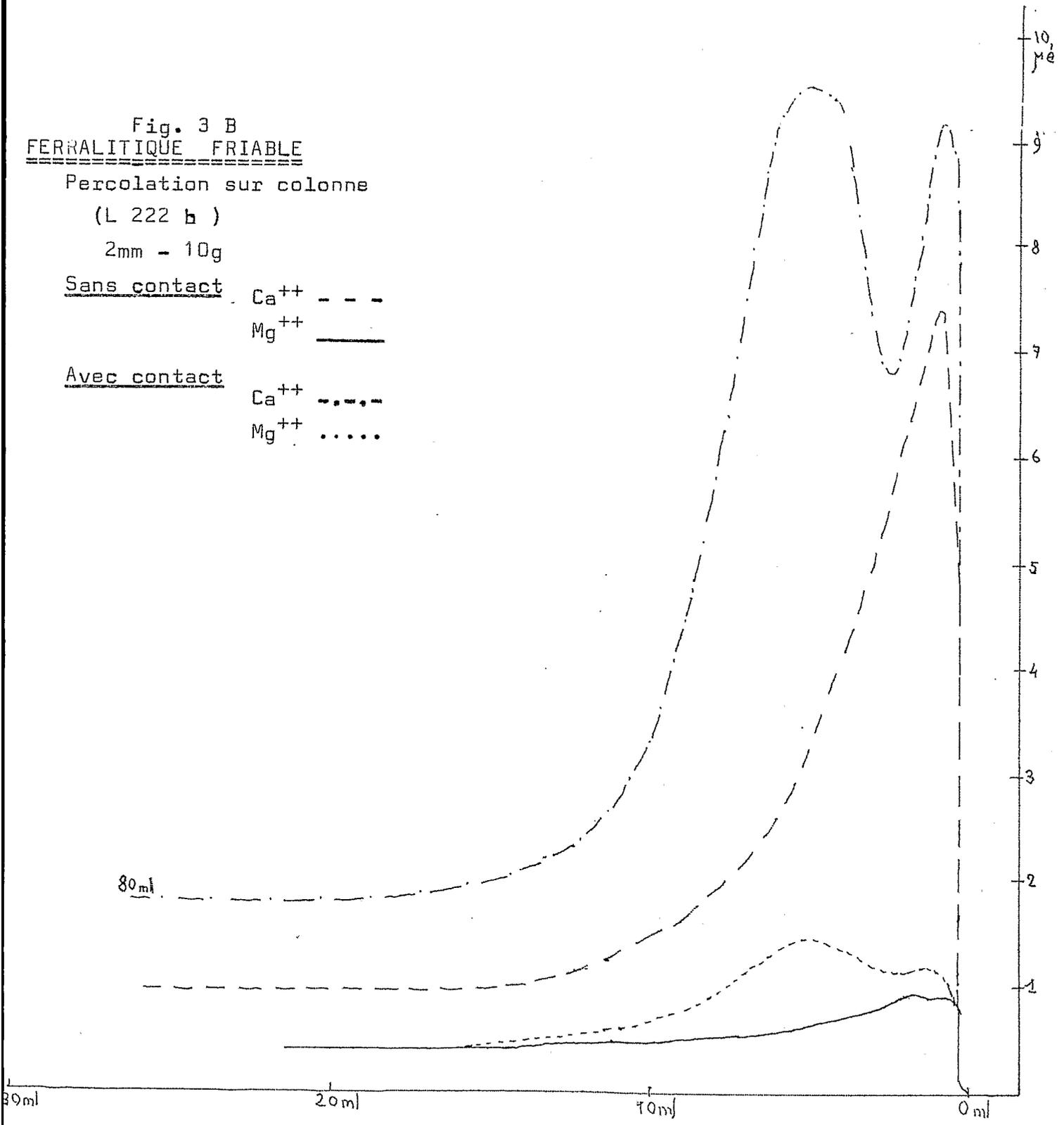


Fig. 4 A

I L L I T E

Percolation sur colonne  
10g 2mm

Sans contact

K+ - - - - -

Na+ \_\_\_\_\_

Avec contact (20h)

K+ - - - - -

Na+ .....

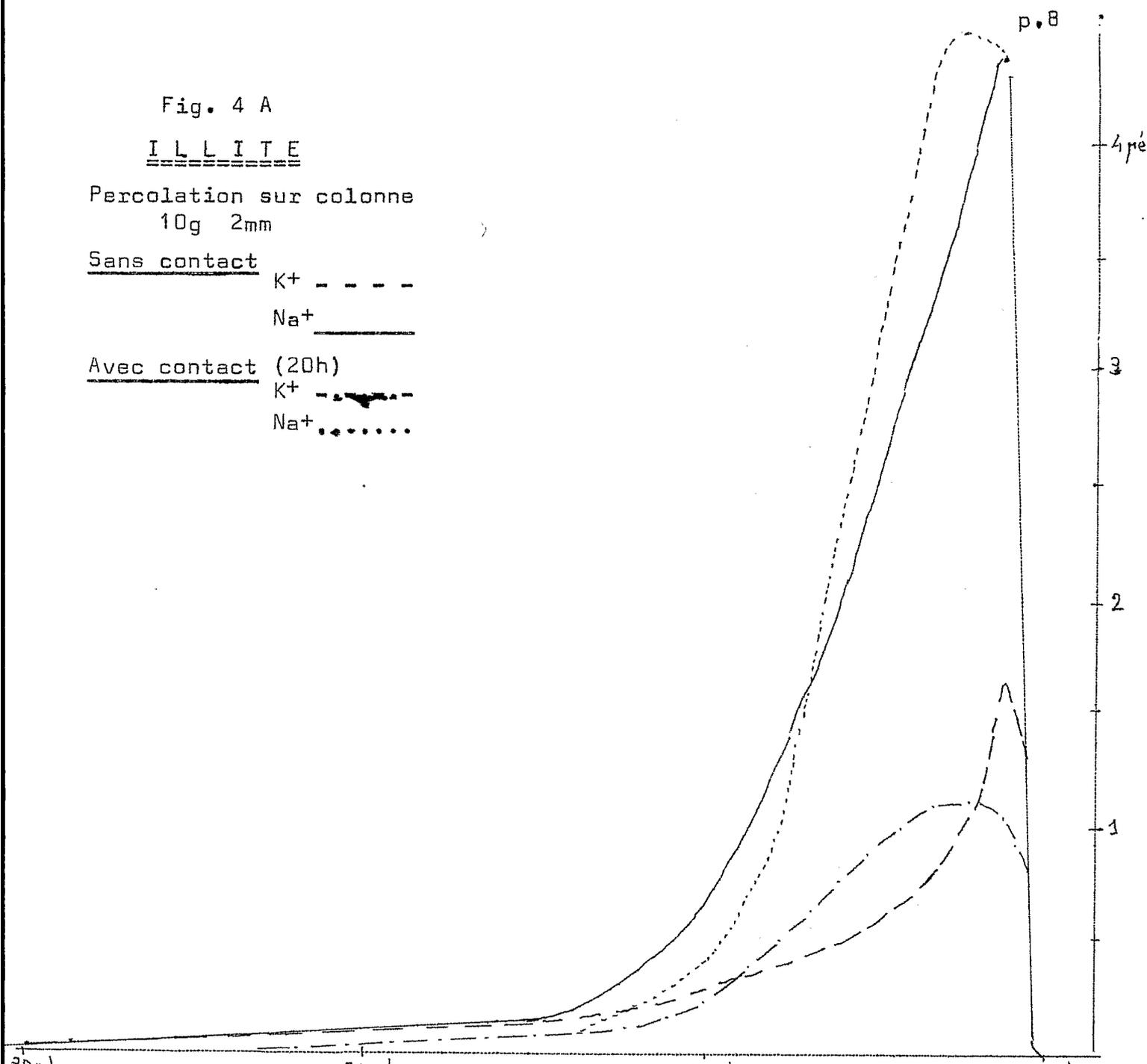


Fig. 4 B

I L L I T E

Percolation sur colonne  
2mm 5g (Ca Mg)

Sans contact

Ca<sup>++</sup> - - - - -

Mg<sup>++</sup> \_\_\_\_\_

Avec contact (20h)

Ca<sup>++</sup> - - - - -

Mg<sup>++</sup> .....

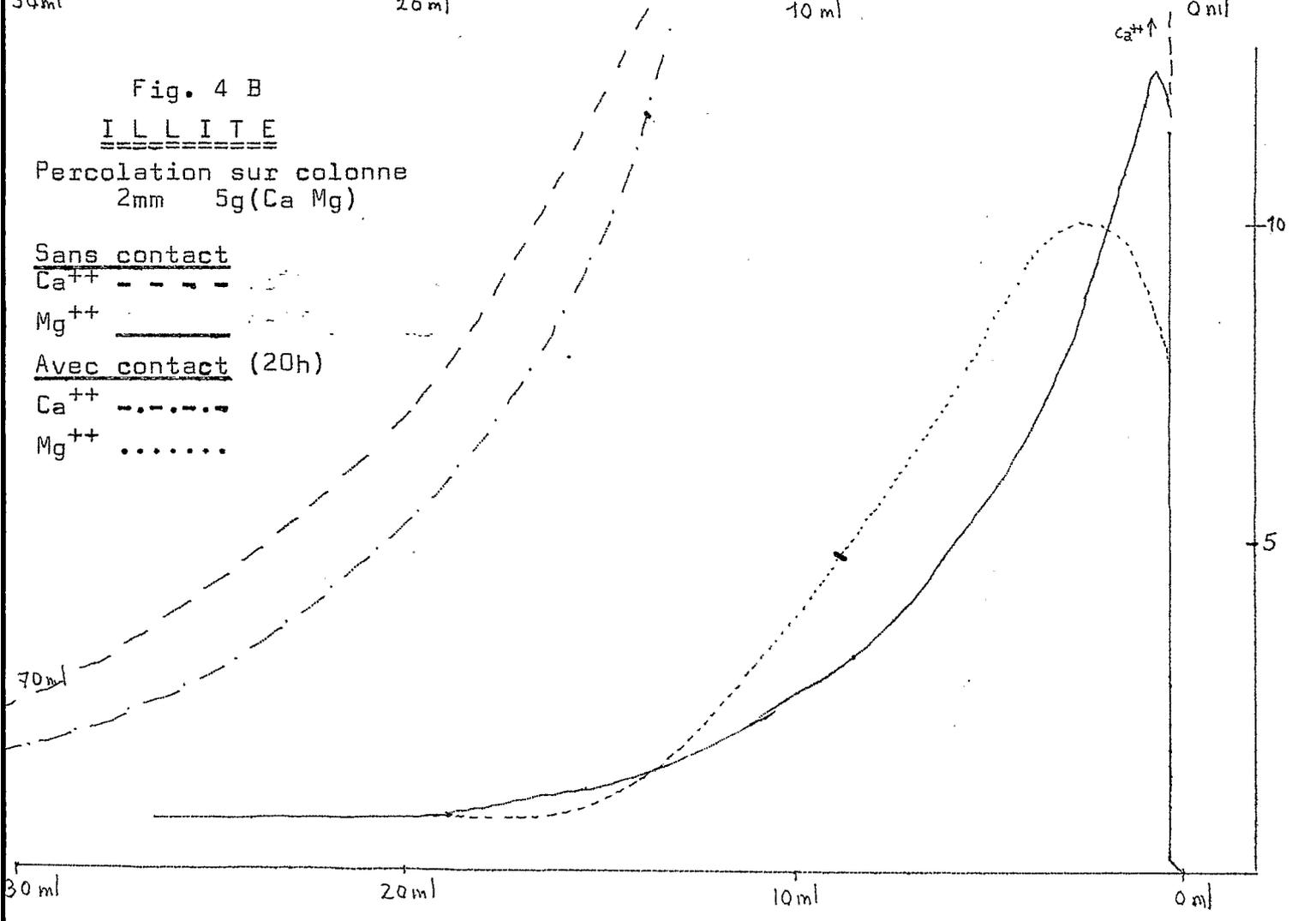


Fig. 5 A

MONTMORILLONITE CALCAIRE

Percolation sur colonne  
Marly Corosol

Sans contact

K<sup>+</sup> - - - - -

Na<sup>+</sup> \_\_\_\_\_

Avec contact

K<sup>+</sup> -●-●-●-●-

Na<sup>+</sup> ●●●●●●●●

p. 9

4 me

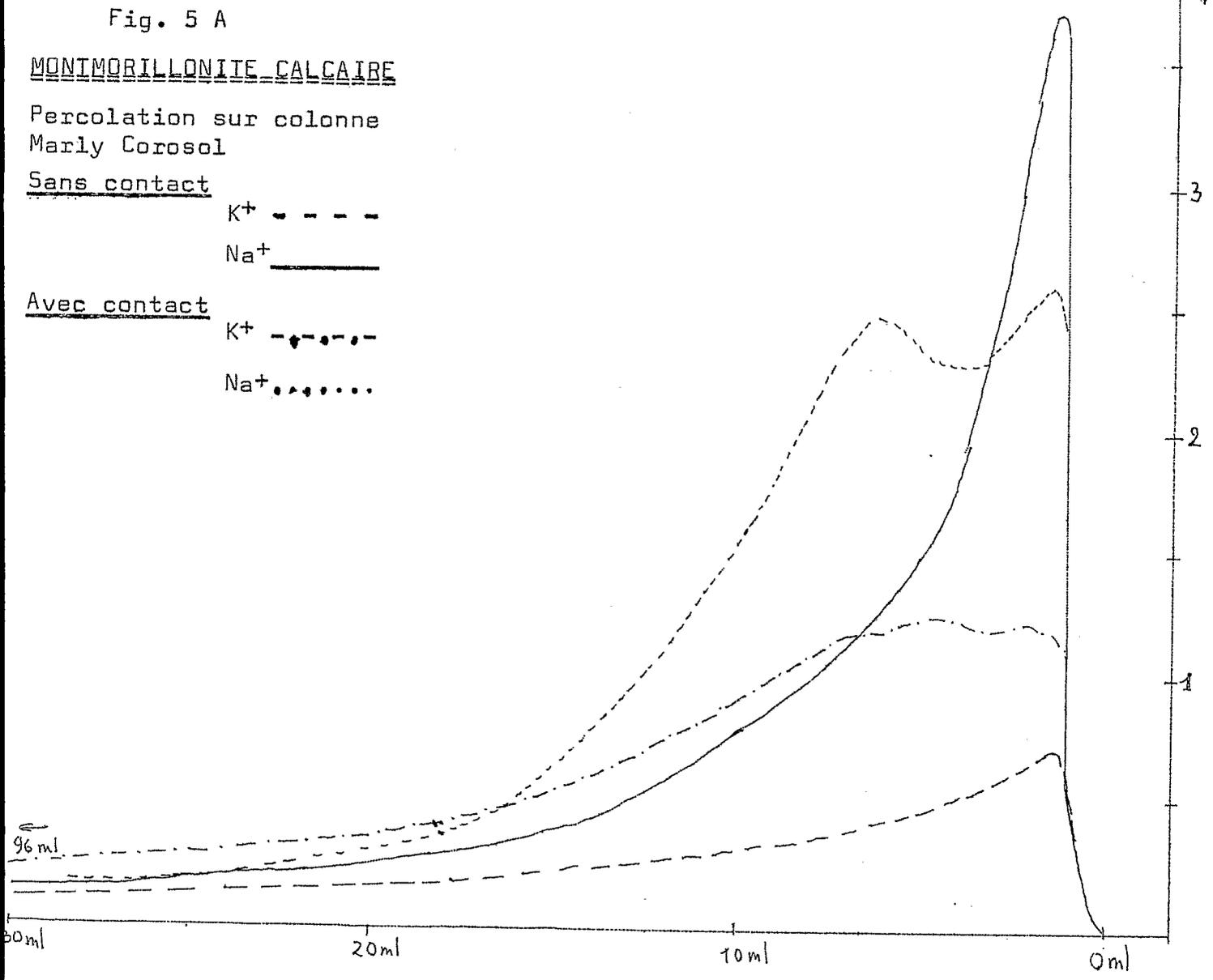


Fig. 5 B

MONTMORILLONITE CALCAIRE

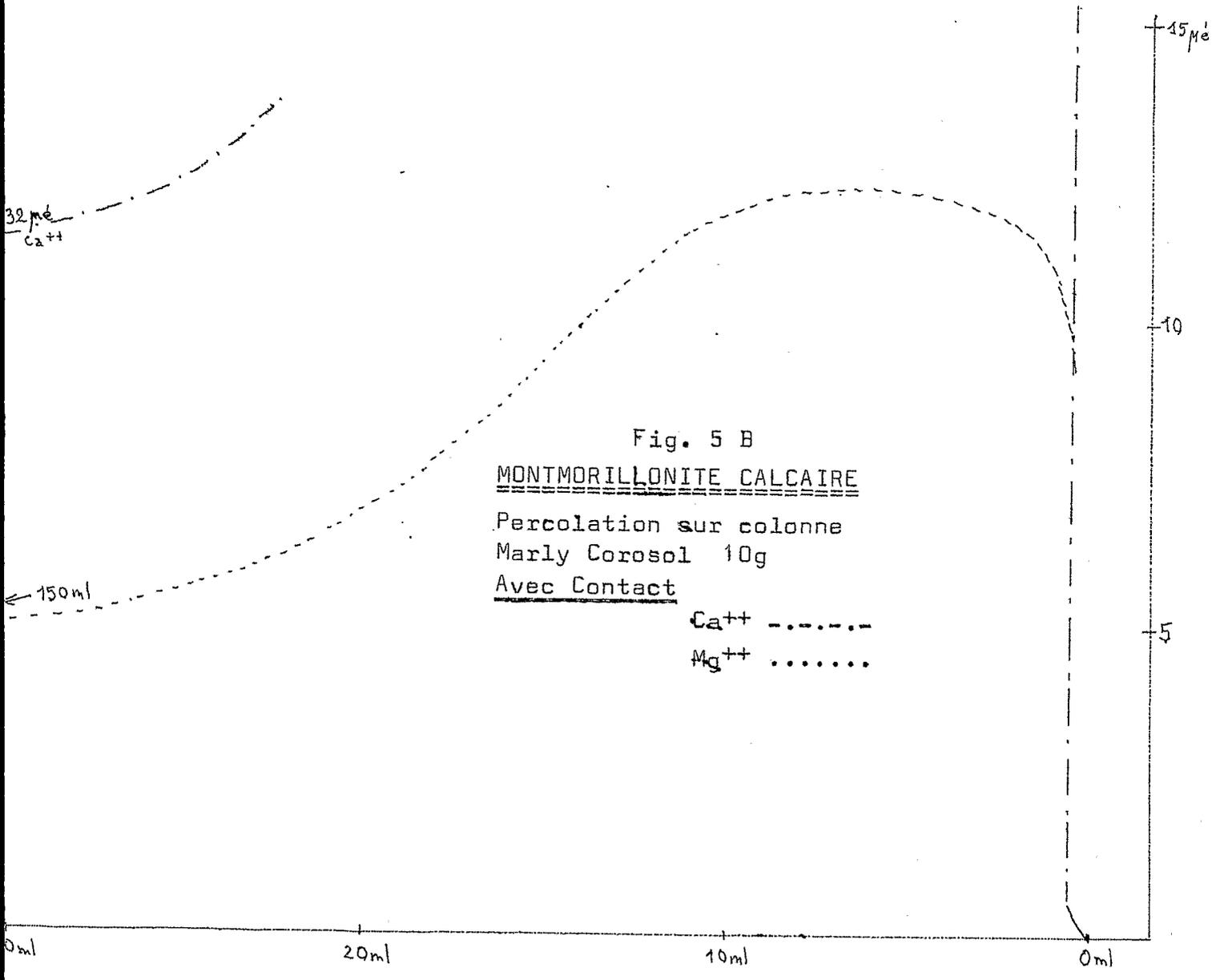
Percolation sur colonne  
Marly Corosol 10g

Avec Contact

Ca<sup>++</sup> - - - - -

Mg<sup>++</sup> ●●●●●

15 me



On peut constater que l'échange apparent est pratiquement instantané, le lessivage rapide, mais que, après un trempage de 20 heures, la libération des ions échangeables est beaucoup plus forte pour certains sols; la trainée est plus importante. Si on poursuit la percolation après une nouvelle période de 20 heures de contact, on trouve encore une légère libération d'ions. Dans le cas des vertisols calcaires, il peut s'agir, par exemple, d'une simple solubilisation de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ ; dans le cas d'illites, il est toujours difficile de juger à priori s'il s'agit d'éléments échangeables ou de défixation de K.

#### Dispersion par Ultra-Sons :

Le temps d'équilibre est toujours long, non pour des raisons chimiques, mais pour des raisons physiques ou mécaniques.

Il faut laisser le temps à l'argile de s'hydrater, particulièrement dans le cas de Montmorillonite où l'échange se fait entre les feuillets.

Le phénomène d'échange donne lieu aux étapes classiques suivantes:

- 1) - Diffusion des ions  $\text{NH}_4^+$  de la solution jusqu'à la surface de la particule.
- 2) - Diffusion de ces ions à travers les mailles de l'argile vers les sites d'échange plus ou moins accessible.

- 3) - Echange de ces ions avec ceux présents dans l'argile sur des sites "échangeables".
- 4) - Diffusion de l'ion échangé à travers les mailles de l'argile.
- 5) - Diffusion de cet ion échangé à travers la solution.

En fait, avec une solution d'Acétate de  $\text{NH}_4$  Normale, on peut considérer que seuls les palliers 2-3-4-5 sont à étudier.

On a cherché à utiliser les mixers pour accélérer le processus de contact, mais sans résultats appréciables.

Par contre, on a depuis plusieurs années, développé les techniques par ultra-sons, qui permettent de réaliser de nombreuses opérations souvent apparemment contraire :

Dispersion, agrégation, émulsification, coagulation etc...

Ces effets dépendent notamment de la fréquence utilisée et de l'intensité (qui représente l'énergie transmise par unité de temps à travers une section perpendiculaire à la direction de propagation et s'exprime en Watt/cm<sup>2</sup>) et du temps d'application.

Dans les sols, on utilise cette technique pour nettoyer les sables et les débarrasser des inclusions d'argile dans l'analyse granulométrique, et pour les études au microscope électronique.

On a utilisé une énergie ultra-sonique de 20 kHz/s et une intensité de 70 W/cm<sup>2</sup> environ.

Avec cette fréquence, il n'y a que peu de risques, même avec des temps d'irradiation très longs, d'arriver à une altération des argiles, la désintégration des solides demandant une fréquence et une intensité très élevées. Le meilleur exemple est donné par les résultats obtenus sur illite qui libère facilement par broyage prolongé le potassium non échangeable fixé dans les mailles de son réseau.

Il n'y a pas de modification significative du taux de  $\text{K}^+$  Echangeable.

		1	2	3	4	5	6	7
Illites	K <sup>+</sup>	0.06	0.06	0.07	0.22	0.10	0.10	0.10
	Na <sup>+</sup>	0.30	0.30	0.32	0.59	0.34	0.32	0.32
	Ca <sup>++</sup>	14.59	14.13	15.20	15.20	15.00	14.82	14.52
	Mg <sup>++</sup>	1.48	1.43	1.61	2.66	1.50	1.43	1.43
Ferralitique								
Friable	K <sup>+</sup>	0.08	0.08	0.12	0.22	0.09	0.09	0.09
	Na <sup>+</sup>	0.08	0.08	0.11	0.11	0.10	0.11	0.10
	Ca <sup>++</sup>	2.38	2.08	2.40	2.40	2.34	2.34	2.37
	Mg <sup>++</sup>	0.39	0.37	0.41	0.40	0.42	0.40	0.41
Montmorillonite								
Calcaire	K <sup>+</sup>	0.35	0.31	0.38	0.50	0.39	0.37	0.37
	Na <sup>+</sup>	0.26	0.26	0.33	0.29	0.31	0.32	0.31
	* Ca <sup>++</sup>	40.	40.	40.	40.	40.	40.	40.
	Mg <sup>++</sup>	3.10	3.04	3.16	3.37	3.18	3.16	3.15

Fig. 6 - Dispersion par Ultra-sons  
Rapidité de mise en équilibre.

- 1) - Extraction sur sol 2mm (système alternatif contact-décantation-filtration) après 20 heures de contact 10g-200ml
- 2) - Id - sans contact.
- 3) - Percolation sur colonne "per Ascensum" avec contact (20g-200ml)
- 4) - Extraction sur sol broyé à 50  $\mu$  avec contact 20 heures (systèmes alternatif contact-décantation-filtration)(20g - 200ml)
- 5) - Extraction après dispersion par Ultra-sons sur 10g (500ml) durée 5 minutes.
- 6) - Extraction après dispersion par Ultra-sons sur 10g (500ml) durée 10 minutes.
- 7) - Extraction après dispersion par Ultra-sons sur 10g (500ml) durée 15 minutes.

\* Sol calcaire saturé en Ca<sup>++</sup>

.../...

Dans ce système liquide-solide, l'effet de cavitation sépare rapidement les particules du sol, la cohésion des agrégats étant faible, les accélère et provoque une agitation intense qui a un effet peptisant.

La vitesse de réaction est activée par suite de la rupture des gradients de concentration à l'interface argile-liquide, de l'élimination rapide des gaz occlus dans le sol (porosité).

Une partie de la matière organique passe même en solution et la plus grande partie est retrouvée dans les particules inférieures à 40 microns (ABRAHAMS-JOHNSON 1966). La reproductibilité est améliorée grâce à la mise en contact de toutes les particules élémentaires du sol avec la solution d'extraction.

L'élévation de température (que l'on doit contrôler par circulation d'eau pour que l'échauffement général ne dépasse pas 45°C) amène une amélioration de la vitesse d'échange de la plupart des composés de la sorption, ceux-ci étant plus solubles à chaud qu'à plus basse température, et la viscosité étant moindre. Cependant cette élévation de température peut favoriser la solubilisation préférentielle de certains ions, particulièrement en sols organiques.

Cet échauffement est dû à l'absorption dans le réactif d'extraction, à l'accélération des particules constituant le milieu et à leur translation rapide.

La cuve de l'appareil doit être fermée par une plaque de verre pour éviter la concentration par évaporation et éventuellement des pertes par formation d'aérosols à l'interface liquide-air.

Si une intensité très élevée était appliquée pendant un temps très long, certains phénomènes d'*attrition* pourraient se produire vraisemblablement, mais les essais n'ont été menés que sur des périodes d'agitation de 20 minutes au plus.

Les principales difficultés proviennent du fait de la "dispersion" dans un électrolyte qui a tendance à flocculer le milieu. Le volume apparent du sol devient considérable et c'est un véritable gel que l'on est amené à filtrer si le volume total du liquide d'extraction est faible. Plus la viscosité est grande, plus l'échauffement sera notable et difficile à dissiper rapidement.

Sur le plan viscosité du milieu un rapport

Sol  
liquide extraction  $1/20$  est le minimum acceptable dans une méthode générale adaptable à tous les sols. Les nécessités de l'équilibre d'échange demanderait de préférence un rapport  $1/50$ .

V - METHODE DE DOSAGE DES CATIONS ECHANGEABLES DU SOL :

(utilisée avec la percolation "per Ascensum" : 20g sol-200ml réactif d'extraction)

La chaîne analytique Technicon utilisée pour ce dosage comprend les éléments suivants :

- 1 distributeur d'échantillons pour 200 tubes avec dispositif de rinçage du tube de prélèvement et compensation de flux.
- 2 Pompes proportionnantes
- 1 dialyseur 37°C
- 1 colorimètre à cuve tubulaire
- 1 photomètre de flamme à 2 canaux
- 1 Enregistreur à 2 Canaux

Actuellement la chaîne est utilisée alternativement pour les dosages de  $K^+$  -  $Na^+$ , puis pour  $Ca^{++}$  -  $Mg^{++}$  à raison de 300 déterminations par jour.

Les manifolds ci-contre permettent de doser directement dans les extraits de sol (20g/200ml) :

$K^+$  jusqu'à 5 mé % g,  $Na^+$  jusqu'à 13 mé % g

$Ca^{++}$  jusqu'à 25 mé % g

$Mg^{++}$  jusqu'à 15 mé % g

Réactifs : Dosage de  $K^+$  -  $Na^+$

- Lithium 10 mé + 227ml HCl concentré par litre
- Acétate de  $NH_4$  N pH = 7.0
- eau + 1ml BRIJ à 0.5 % par litre

Dosage de  $Ca^{++}$

- Oxime à 6% dans l'acide acétique à 30%
- Lithium 1 mé
- HCl N + 1ml BRIJ 35 à 0.5% par litre

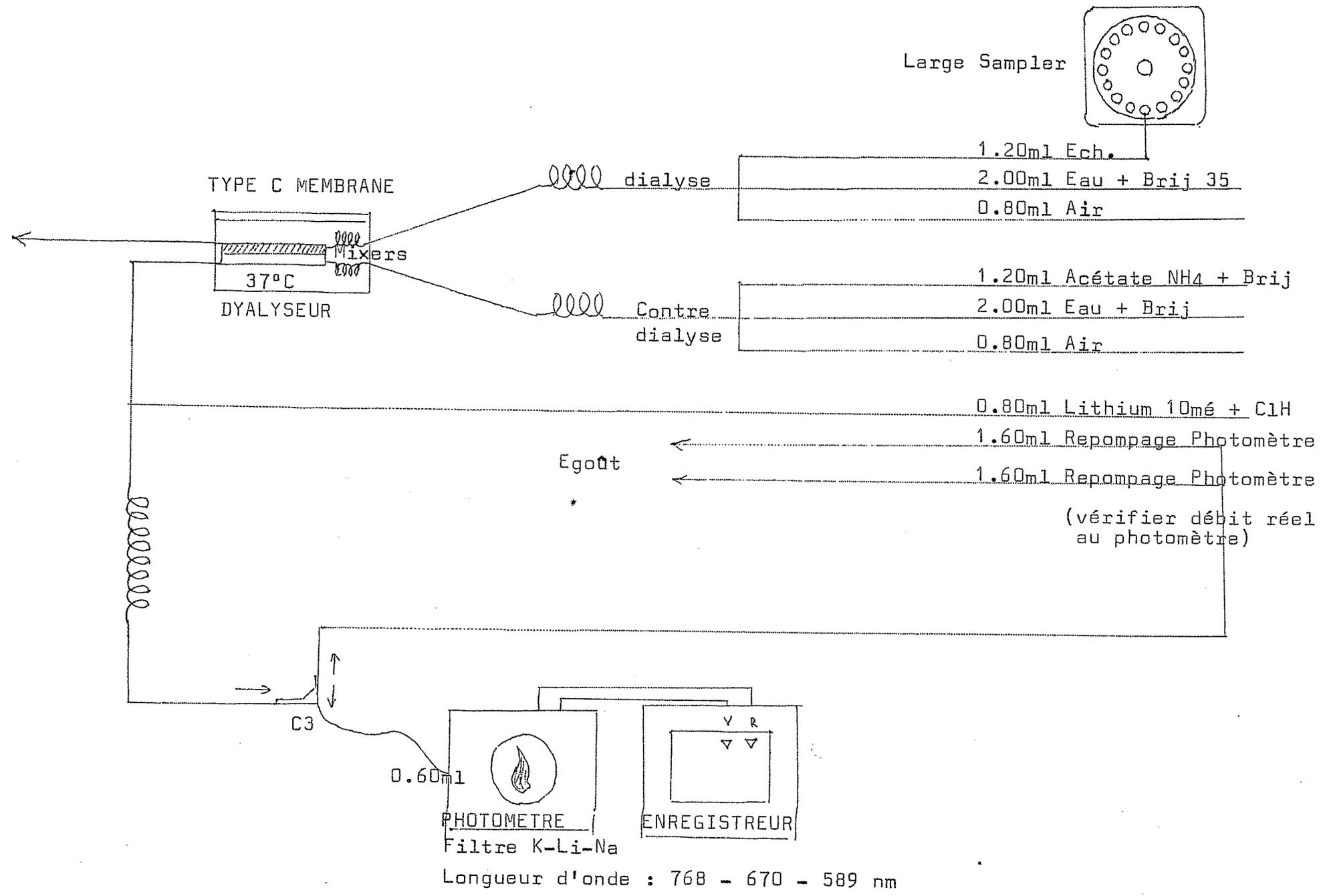
Dosage de  $Mg^{++}$

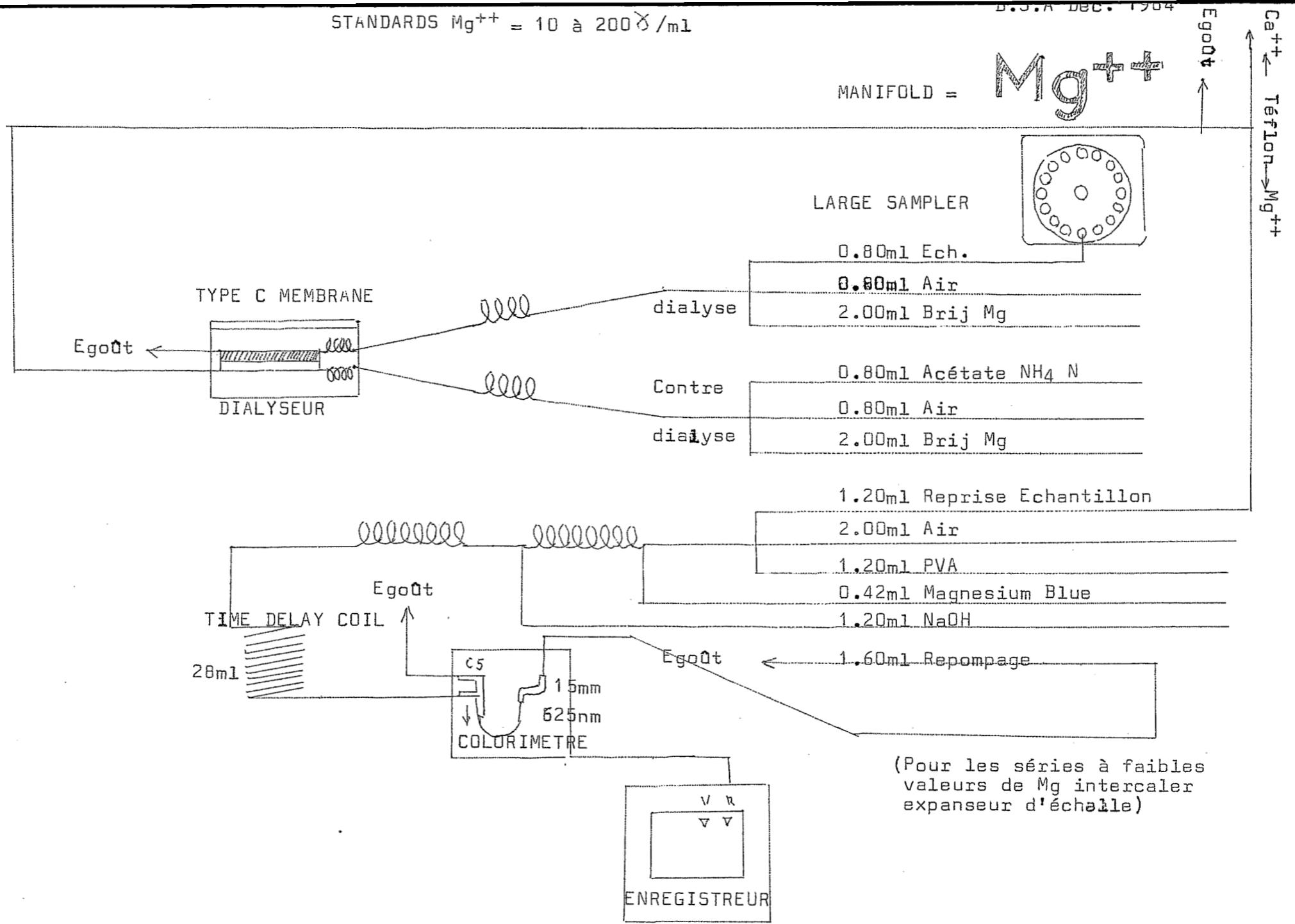
- Mg Blue 0.005% dans diméthylformamide à 20%
- P V A 0.1% + 1ml BRIJ 35 à 0.50%
- BRIJ 35 (Mg) à 0.40%
- NaOH N
- Acetate  $NH_4$  N pH = 7.0

DIALYSE ET CONTRE-DIALYSE = pH 7

STANDARDS  $K^+$  = 5 à 200  $\mu$ /ml  
STANDARDS  $Na^+$  = 20 à 300  $\mu$ /ml

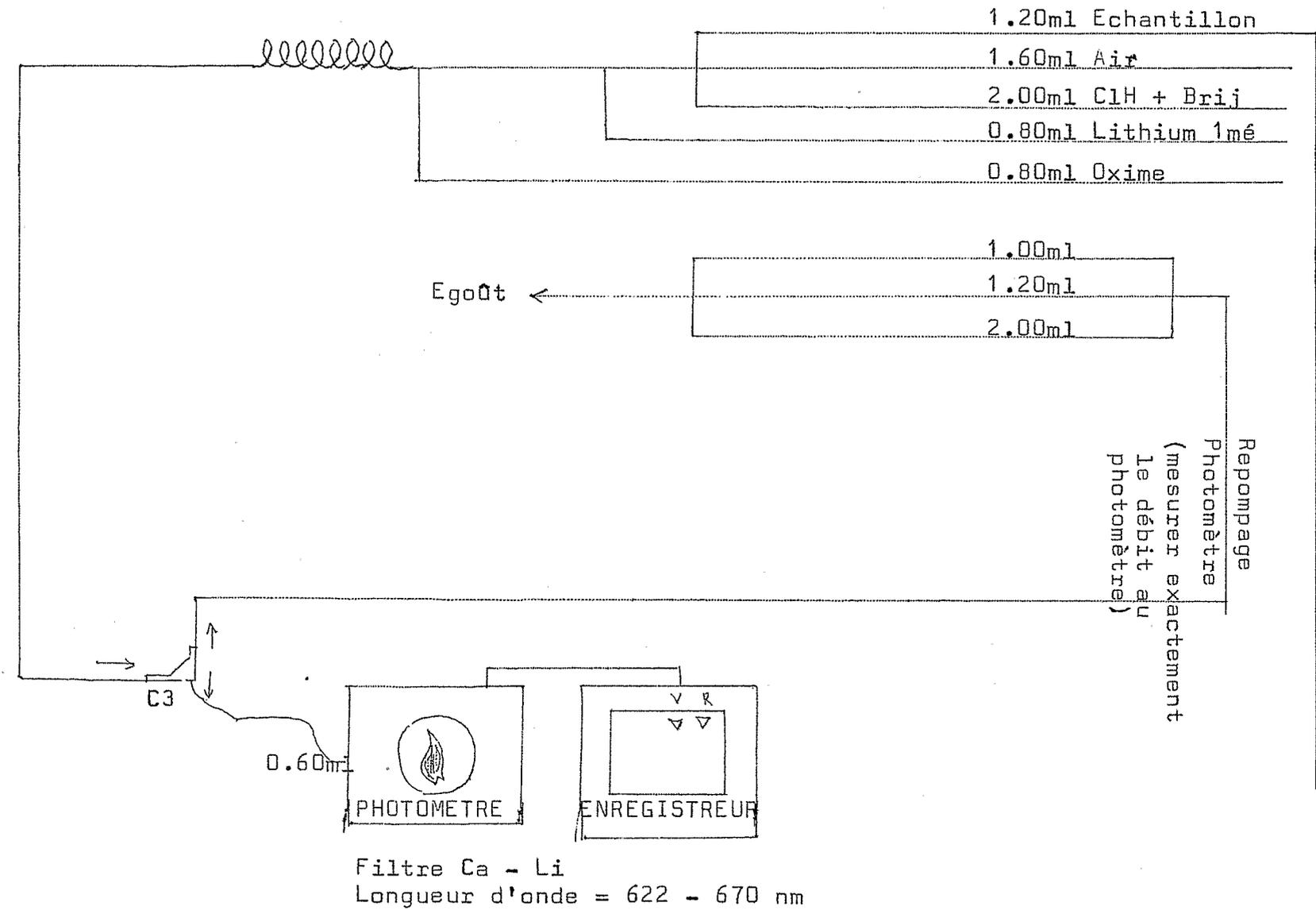
MANIFOLD :  $K^+$   $Na^+$

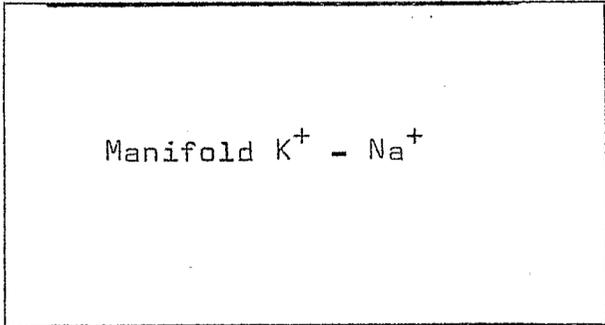




STANDARDS  $Ca^{++} = 10 \text{ à } 500 \text{ } \mu\text{/ml}$

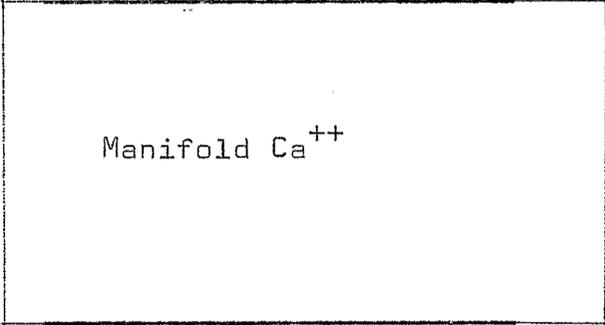
MANIFOLD :  $Ca^{++}$





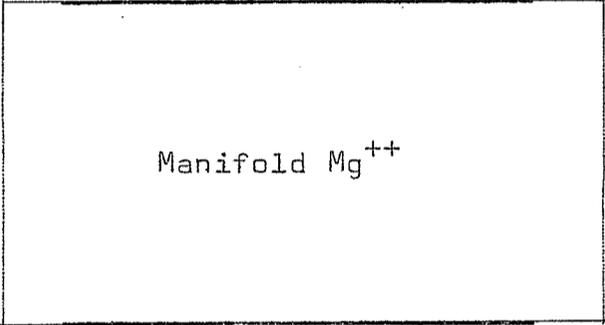
Manifold  $K^+ - Na^+$

Fig. 7



Manifold  $Ca^{++}$

Fig. 8



Manifold  $Mg^{++}$

Fig. 9

Le dosage de K-Na par photométrie d'émission est classique. On opère à 30 Echantillons à l'heure (1 minute pompage, 1 minute rinçage).

La dialyse est effectuée en milieu neutre ce qui permet d'utiliser la membrane en moyenne de 2 à 3 mois sans modification significative du coefficient de dialyse.

L'acidification du milieu tamponné a pour effet de donner une meilleure sensibilité.

Le dosage de Ca par photométrie d'émission est effectué à 24 Echantillons à l'heure pour suivre le même rythme que le magnésium (1 minute pompage + 1 minute 30 de rinçage).

La flamme est saturée en oxime (préférée à l'EDTA, EGTA, Glycerol, Lanthane préconisée par certains auteurs) pour atténuer les inférences négatives de P et Al.

Le réglage du débit fourni au photomètre est important avec ce réactif : 0.60ml au lieu de 0.80ml avec de l'eau, pour tenir compte de l'élimination complète de  $NH_4$  dans la flamme et diminuer le dépôt sur le bord supérieur de la chambre miroir d'intégration.

Le dosage de Mg utilise la formation d'une laque entre un colorant polyméthiné et le Magnésium en milieu basique. On ne peut manquer de citer les travaux originaux de ANGER(1960) FLANNERY-STECKEL(1964-65).

.../...

Pour les faibles teneurs, on met en circuit un décalleur d'origine. On a intérêt à ne pas dépasser 150~~g~~/ml de Mg, car au-dessus de 200~~g~~/ml, il y a précipitation de  $Mg(OH)_2$  et la mesure est impossible.

L'important temps de ringage est nécessaire pour éviter la contamination entre échantillons, le milieu présentant une viscosité élevée pour maintenir la laque en suspension.

### Perspective d'Avenir et CONCLUSIONS

La facilité de mise en oeuvre et d'adaptation de matériel automatique permet d'envisager d'améliorer la précision des analyses en pratiquant systématiquement des dosages de contrôle d'éléments interférant dans les dosages.

Dans le cas de cations échangeables, pour une méthode générale, on peut envisager le schéma suivant :

- Une pesée semi-automatique sur balance proportionnante à dispenseur de volume.
- Un échange accéléré par des Sondes à Ultra-sons
- Une filtration continue automatique.
- Pompage direct et dosage simultané de K, Na, Ca, Mg (cations échangeables) avec affichage des résultats en clair et le dépistage systématique de Al, P,  $CO_2$ .

Al et P ont des effets depressifs sur le dosage de  $Ca^{++}$  notamment mais il est aussi intéressant de connaître dans les sols acides si  $Al^{+++}$ , qui présente un caractère amphotère, est solubilisé et à quel niveau.

Bien que théoriquement précipité à  $pH=7.0$ , on en trouve toujours en quantité suffisante pour interférer dans les dosages.

L'interférence de P est limitée par l'utilisation d'oxime.

(Le dosage de Ca et Mg par absorption atomique simplifierait sensiblement l'ensemble du dosage, les interférences étant moindres) .

- $CO_2$  provient en grande partie des carbonates dissous éventuellement présents dans le sol. Dans les sols calcaires, il devient alors possible de déduire le  $Ca^{+++}$  correspondant au  $CO_3Ca$  dissous et qui ne peut être considéré comme échangeable.

Enfin, le difficile dosage de  $H^+$  dans ce milieu permettrait de connaître la capacité d'échange approchée sans manipulation supplémentaire (lorsqu'Al n'est pas présent dans le sol).

En cas de présence de sols solubles, il serait nécessaire d'effectuer en plus une extraction sur pâte de sol afin de les déduire des chiffres trouvés.

- R E S U M E -

Dans la présente étude, on a envisagé d'une part, les aspects généraux de l'échange des cations dans le sol, la dynamique de l'échange et ses répercussions sur l'analyse, d'autre part, divers moyens d'extractions (percolation sur colonne par gravité ou per Ascensum, action des ultra-sons) et le dosage de K, Na, Ca, Mg.

Dans la méthode actuelle K, Na sont dosés simultanément par photométrie de flamme, puis Ca-Mg par photométrie de flamme et colorimétrie par le Magnésium Blue.

Enfin un essai de mécanisation complète de l'analyse depuis l'extraction jusqu'au dosage final est envisagé.

La facilité d'utilisation du matériel automatique permet de prévoir un dosage de contrôle des principaux éléments extraits du sol avec les cations échangeables et qui interfèrent sur les dosages.

## B I B L I O G R A P H I E

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

ABRAHAMS - JOHNSON

Soil and sediment analysis :

Préparation of samples for environmental radiation surveillance

Part II - Ultrasonic dispersion of sediments for size fraction radioanalysis

U.S Dept. of Health, Education and Welfare n° 999-RH-19  
19 Juin 1966

ANGER V.

Ein Polymethinfarbstoff als spezifisches Magnesium-reagens in Tüpfelanalyse

Mikro Chimica Acta 1961, p.512-516

AUBERT G.

La Classification des Sols

Cahiers ORSTOM de Pédologie 1963 n° 3 p. 1-7

(et publications antérieures)

FLANNERY - STECKEL

Simultaneous déterminations of Ca, Mg, K and P in soil électrodialysates by autoanalysis

Symposium Technicon New-York (1964)

GOUY M.

La constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte

J. Phys. 1910, 9, P. 457-68

KUNIN

Ion exchange resins

Wiley 1958

MATTSON S.

Electrodialysis of the colloïdal salt material and the exchangeable bases

J. Agr. Research 1926, 33, p. 553-67

MATTSON S.

The laws of soil colloïdal behavior (I)

Soil Sci. 1929, 28, p. 179-220

et série d'articles importants depuis cette date

PAULING L.

The size of ions and structures of ionic cristals

J. Am. Chem. Soc. 1927, 49, p. 765-90

STECKEL - FLANNERY

Determination of Phosphorus, Potassium, Calcium and Magnesium in met digestion solutions of plant tissues. Symposium Technicon New-York (1965)

Van DEN DRIESCH - HANS

Exposé d'une méthode permettant de dissocier et caractériser les unités de la classification des sols

ORSTOM - 1965

Von HELMHOLTZ H.

Studien über elektrische Grenzschichten

Ann.Phys.Chem. 1879, 7, 337-82