

Comparaisons entre différentes méthodes d'extraction des sels solubles et des cations échangeables dans un VERTISOL à gypse de Nouvelle Calédonie

P. Podwojewski ⁽¹⁾ et J. Pétard ⁽²⁾

1. Mission Orstom, Apartado 17 11 6596, Quito, Equateur.
2. Orstom, laboratoire d'analyse des sols cultivés, 911, Avenue Agropolis, B.P. 5045, Montpellier cedex 1.

RÉSUMÉ

Différentes méthodes d'extraction des sels solubles et des cations échangeables ont été testées sur un VERTISOL calcimagnésique à gypse de Nouvelle Calédonie. L'extraction des sels solubles par une solution aqueuse ou par un mélange glycérol/eau provoque une dissolution du gypse et les ions Ca^{++} libérés s'échangent avec une fraction des ions Mg^{++} et Na^+ du complexe d'échange dont les smectites sont les constituants dominants. Ces ions Mg^{++} et Na^+ passent en solution ; ils seront surestimés dans la détermination des sels solubles et sous-estimés dans celle du complexe d'échange. Par contre, les solutions éthanol/eau ou éthanol/glycol ne provoquent pas de mise en solution du gypse et n'extraient donc que les sels solubles de sodium. Pour l'extraction des cations échangeables dans les horizons sulfatés et carbonatés, la méthode « T » (au chlorure d'ammonium en milieu éthanol) est mieux adaptée que la méthode classique « Acétate » (à l'acétate d'ammonium en milieu aqueux) et limite l'extraction des ions Mg^{++} et Ca^{++} provenant de la dissolution des carbonates.

Mots clés

Cations échangeables, sels solubles, méthode d'analyse, VERTISOL, gypse, carbonates, Nouvelle Calédonie

SUMMARY

DETERMINATION OF SOLUBLE SALTS AND EXCHANGEABLE CATIONS IN A GYPSUM-BEARING VERTISOL OF NEW CALEDONIA.

Effects on the interpretation of the cation distribution in the soil.

Different methods of extraction of soluble salts and exchangeable cations were tested on a gypsic calcimagnesian VERTISOL. The chloride extraction by an aqueous solution or a mixed glycerol/water solution promotes a gypsum dissolution, and the free calcium exchanges with Mg^{++} and Na^+ as part of the exchangeable complex which is dominated by the smectitic part. This fraction is present in excess in the soluble phase. However, the ethanol/water or glycol/ethanol solution does not dissolve sulfates and extract only the soluble Na^+ . For the extraction of exchangeable cations in gypsic and carbonaceous horizons, the « T » methodology (ammonium chloride in an ethanol solution) is better adapted than the classical « Acetate » methodology (ammonium acetate in an aqueous solution), and limits the extraction of Mg^{++} and Ca^{++} issued from the dissolution of carbonates.

Key-words

Exchangeable cations, soluble salts, methodology, VERTISOL, gypsum, carbonates, New Caledonia.

RESUMEN

COMPARACIÓN ENTRE DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE LOS SALES SOLUBLES Y DE LOS CATIONES INTERCAMBIABLES EN UN VERTISOL CON YESO DE NUEVA CALEDONIA

Diferentes métodos de extracción de los sales solubles y de los cationes intercambiables fueron probados sobre un VERTISOL calcimagnésico de Nueva Caledonia. La extracción de los sales solubles por una solución aguada o por una mezcla glicerol/agua provoca una disolución del yeso con lo cual los iones Ca^{++} liberados se intercambian con una fracción de los iones Mg^{++} y Na^+ del complejo de intercambio, en el cual las esmectitas son los constituyentes dominantes. Puesto que los iones Mg^{++} y Na^+ pasan en la solución; serán sobrestimados en la determinación de los sales solubles y subestimados en la del complejo de intercambio. Al contrario, las soluciones etanol/agua o etanol/glicol no provocan la solubilización del yeso y extraen entonces unicamente los sales solubles de sodio. Para la extracción de los cationes intercambiables en los horizontes sulfatados y carbonatados, el método «T» (al cloruro de amonio en etanol) es más adaptado que el método clásico «Acetato» (al acetato de amonio en medio etanol) y limita la extracción de los iones Mg^{++} y Ca^{++} que provienen de la disolución de los carbonatos.

Palabras claves

Palabras claves: cationes intercambiables, sales solubles, métodos de análisis, VERTISOL, yeso, carbonatos, Nueva Caledonia.

Les VERTISOLS de Nouvelle Calédonie occupent une superficie d'environ 100 000 ha, et sont principalement localisés sur la côte Ouest du territoire (Podwojewski, 1988). Ils occupent 6 % de la surface de la Nouvelle Calédonie, mais près de 50 % des terres potentiellement cultivables. Ces sols ont un complexe d'échange variant d'un pôle calcique à un pôle hypermagnésique (rapport Mg^{++}/Ca^{++} échangeable > 5) lorsqu'ils proviennent de l'altération des péridotites (Podwojewski et Beaudou, 1991). Dans ce dernier cas, ils induisent des carences en calcium qui peuvent être corrigées par des amendements de gypse et/ou de carbonates de calcium (DIDER/CREA- ORSTOM, 1987 ; Huelvan et al., 1987 ; Bonzon et al., 1988).

Pour connaître l'effet de ces amendements, il faut caractériser de manière distincte les sels solubles et les cations dit échangeables. Les méthodes traditionnelles d'analyses utilisées pour la caractérisation des cations échangeables et des sels solubles sont souvent inadaptées aux sols riches en sels solubles et/ou en sels cristallisés (gypse, calcite,...) car elles ne permettent pas de faire la part entre les phases solubles et échangeables (Thomas, 1982). Le problème est encore plus délicat quand il s'agit en outre de sols argileux, VERTISOLS notamment, car le prélèvement de la solution du sol, indispensable pour caractériser les échanges entre l'échangeur, la phase « sel cristallisé » et la phase soluble, est quasi-impossible en raison de la très forte rétention en eau et de la très faible perméabilité des smectites. L'inexactitude des résultats analytiques compromet sérieusement la caractérisation pédogénétique des VERTISOLS à gypse et des calcosols fréquents sur la côte Ouest, et le suivi des expérimentations agronomiques consacrées aux amendements gypseux et carbonatés sur les VERTISOLS hypermagnésiques. Aussi, différents agents d'extraction ont été testés par le laboratoire de chimie

de l'ORSTOM à Nouméa afin d'améliorer la détermination des sels solubles et des bases échangeables pour ce type de sols. Les méthodes choisies doivent pouvoir faire l'objet d'analyses en série.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Matériel

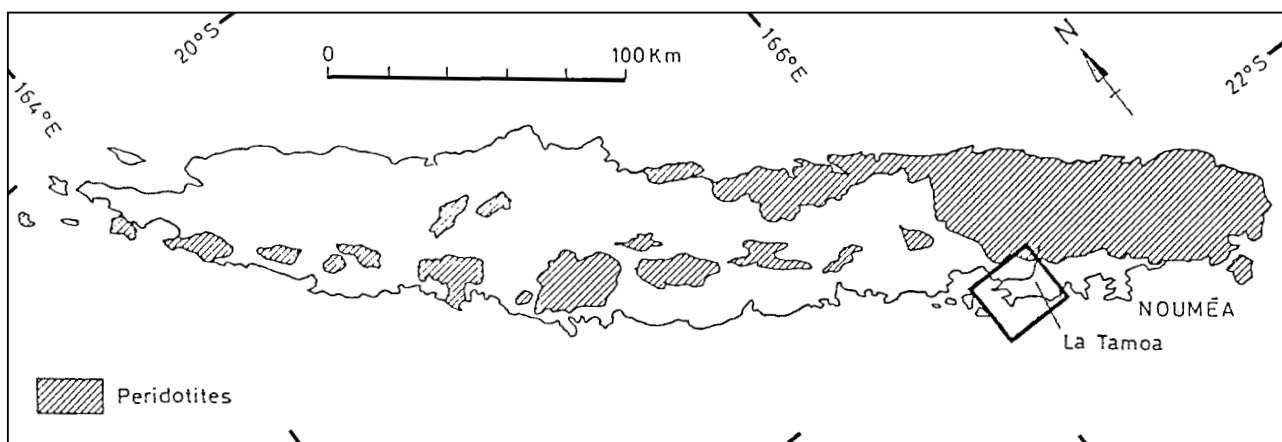
Le profil étudié est un VERTISOL qui présente de nombreux intérêts :

- 1) il possède à la fois des horizons naturellement riches en gypse reposant sur des horizons riches en carbonates,
- 2) le complexe d'échange est abondamment pourvu en Mg^{++} et Na^+ ,
- 3) la gamme de pH des différents horizons varie de 5,3 à 8,4. Ce travail a fait l'objet d'un rapport technique initial (Podwojewski et Pétard, 1988) incluant un détail complet de la méthodologie et des résultats.

Le profil est situé, sur la côte Ouest de la Nouvelle Calédonie, à 40 km au nord-ouest de Nouméa ($22^{\circ}4'S$ et $166^{\circ}14'E$; figure 1). La pluviométrie annuelle moyenne est légèrement inférieure à 1 000 mm. Le profil se situe à l'aval d'une séquence de sols sur colluvions de roche basique de la « série des basaltes ». L'environnement pédologique en amont varie depuis les BRUNISOLS peu développés au sommet de la colline, aux LEP-TOSMECTISOLS, aux VERTISOLS (Référentiel Pédologique, 1995) et en contrebas aux VERTISOLS calcimagnésiques à gypse et carbonates plutôt localisés à la rupture de pente. Le glacis se prolonge ensuite par une terrasse alluviale moyenne caractérisée par des VERTISOLS hypermagnésiques. Dans cette séquence, l'origine et la nature des sulfates et des carbonates ont fait l'objet d'études

Figure 1 - Localisation du profil en Nouvelle Calédonie.

Figure 1 - Location of the profile in New Caledonia.



spécifiques menées par Podwojewski (1995).

Le profil étudié est représentatif de très nombreux profils de VERTISOLS à gypse décrits tout le long de la côte ouest de la Nouvelle Calédonie. Il est épais de 250 cm environ et comporte 12 horizons (tableaux 1 et 2). Les analyses physico-chimiques traditionnelles ont été faites sur l'ensemble du profil. Pour réduire la durée totale de l'expérimentation et le nombre d'extractions, l'analyse systématique de l'action de différents agents d'extraction des sels solubles et de cations échangeables a été limitée aux huit horizons les plus représentatifs : 1, 3, 5, 6, 7, 9, 11 et 12.

Les horizons 1 et 3 sont humifères, les hori-

Tableau 1 - Description des horizons étudiés (Nomenclature utilisée pour le Référentiel pédologique, 1995)

Table 1 - Description of the studied horizons (according to Référentiel pédologique 1995)

Profondeur (cm)	Horizon	Description
0 - 15	1 A ₁	Horizon humifère de surface
40 - 55	3 SV	Horizon de transition, début de caractères vertiques
65 - 90	5 V ₁	Horizon vertique minéral
90 - 125	6 V ₂	Horizon vertique minéral
125 - 140	7 V _y	Horizon vertique minéral, à concentration de cristaux de gypse lenticulaires (jusqu'à 20% en poids de sol sec)
150 - 175	9 V _{sy}	Horizon vertique minéral de teinte noire due à MnO ₂ , à concentration de cristaux de gypse agglomérés,
195 - 240	11 Vk	Horizon vertique minéral, petits amas pulvérulents carbonatés
240 - 250	12 Vkm	Horizon vertique à croûte calcaire

Tableau 2 - Principaux caractères analytiques des horizons étudiés

Table 2 - Main analytical characteristics of the studied horizons

Horizon	1	3	5	6	7	9	11	12
Profondeur cm	A	SV1	V1	V2	V _y	V _{sy}	Vk	Vkm
	0-20	40-55	70-95	95-125	125-140	150-175	195-240	240-255
Granulométrie (g/100 g)								
argile	46,5	47,6	65,8	66,5	70,9	65,8	64,4	46,6
limon fin	21,8	19,5	14,8	15,7	12,1	20,1	11,8	13,1
limon gros.	11,0	9,7	6,7	7,1	7,6	7,4	5,7	6,6
sable fin	10,4	11,4	6,4	6,2	4,9	4,9	5,9	11,0
sable gros.	5,6	11,0	5,0	4,7	5,8	3,5	10,5	21,0
Teneur en eau (g/100 g)								
pF 2,5	41,0	42,7	55,3	53,8	46,2	42,4	44,0	33,3
pF 4,2	23,9	23,3	27,3	26,4	26,3	25,7	28,2	19,8
Matière Organique								
C (g kg ⁻¹)	30,4	8,4	2,4					
N (g kg ⁻¹)	1,84	0,73	0,32					
C/N	16,5	11,5	7,7					
M.O.(g/100 g)	5,2	1,4	0,4					
Complexe d'échange (cmol_c kg⁻¹) : Les cations échangeables sont représentés dans le tableau 4								
C.E.C.	36,2	34,4	42,1	46,5	41,6	46,1	46,2	40,0
pH H ₂ O	5,9	6,2	5,4	5,3	5,8	6,6	8,2	8,4
pH KCl	4,8	5,1	4,2	4,1	4,8	5,7	7,1	7,3
Phosphore total (g kg⁻¹)								
P ₂ O ₅	0,48	0,13	0,04					
Éléments totaux (g/100 g)								
Perte au feu	10,44	7,72	6,67	6,64	7,84	7,49	8,43	12,09
Résidu	38,96	41,30	34,28	34,14	28,40	31,34	29,14	26,14
SiO ₂	32,68	29,60	35,90	35,98	34,00	33,06	35,42	30,34
Al ₂ O ₃	6,31	9,07	10,58	11,52	11,15	10,77	10,58	9,07
Fe ₂ O ₃	6,35	7,35	8,78	8,92	7,58	8,01	8,72	8,07
MnO ₂	0,58	1,24	0,05	0,04	0,04	1,84	0,22	0,18
TiO ₂	0,87	0,84	1,04	0,99	0,86	0,82	0,98	1,03
CaO	0,48	0,39	0,39	0,42	4,20	1,92	2,94	8,25
MgO	0,76	0,84	1,11	1,18	1,22	1,63	2,58	3,64
K ₂ O	0,08	0,06	0,05	0,06	0,11	0,20	0,15	0,15
Na ₂ O	0,08	0,16	0,39	0,39	0,32	0,40	0,45	0,49
Si/Al mol.	8,8	5,5	5,7	5,2	5,2	5,2	5,7	5,7
CO ₃							2,5	8,1

zons 4 et 5 sont des horizons de transition avec une surstructure prismatique et à partir de l'horizon 6, la structure est exclusivement verticale. Les horizons 7 et 8 contiennent des cristaux de gypse lenticulaires pouvant atteindre 3 cm de long et qui peuvent former plus de 20 % du poids du sol sec. Ces cristaux sont en grande partie éliminés de la terre fine par le tamisage à 2 mm. L'horizon 9 est noir, riche en oxydes de manganèse ; les cristaux de gypse sont moins nombreux, mais agglomérés en sphéroïdes. Le pourcentage de gypse décroît fortement en profondeur puis disparaît au niveau des horizons où apparaissent les carbonates. Dans l'horizon 11, les carbonates forment des amas diffus, en volumes pulvérulents épars tandis que dans l'horizon 12, les carbonates forment des niveaux discontinus en partie indurés, reposant sur une altérite de flysch basaltique.

Méthodes

Les sels solubles

Les sels solubles ont été dosés dans l'extrait aqueux de pâte saturée et dans les extraits aqueux dans les rapports sol/eau (m/V) de 1/2, de 1/5 et de 1/10 sur une prise d'essai de respectivement 100 g et de 50 g pour les suivants, après une agitation d'une heure suivie d'une centrifugation de 20 mn à 700 g. Puis les extraits de sels ont été effectués sur 10 g de sol, après agitation et centrifugation à 1200 g avec les solvants suivants dans un rapport sol/solution de 1/10 :

- A : un mélange éthanol/eau (solution à 70 % d'éthanol et 30 % d'eau, volume à volume), qui extrait le chlorure de sodium jusqu'à 4 g L⁻¹ (Tucker, 1971 ; 1974a) et qui extrait une partie des sulfates à l'exception du sulfate de calcium (gypse) (Tucker, 1985) ;

- B : un mélange glycérol/eau (solution à 17 % de glycérol et à 83 % d'eau, volume à volume), qui extrait tous les sels solubles y compris pour partie les sulfates (Tucker, 1971 ; 1985) ;

- C : une double extraction par le mélange éthanol/eau suivi par le mélange glycérol/eau avec un dosage unique en fin d'opération ;

- D : un mélange glycol/éthanol 1/9 (solution à 10 % de glycol et à 90 % d'éthanol, volume à volume), qui extrait les chlorures dans des solutions plus concentrées que l'éthanol seul, mais n'extrait pas les sulfates (Tucker, 1985) ;

- E : un mélange glycol/éthanol 3/1 (solution à 75 % de glycol et à 25 % d'éthanol, volume à volume), qui extrait les chlorures mais aussi les sulfates de sodium et de magnésium (Tucker, 1985).

Pour A : agitation 1 heure, centrifugation 10 mn ; B : agitation 1 heure, centrifugation 20 mn ; C = A + B ; D et E : agitation 2 heures, centrifugation 20 mn.

Les extractions des sels solubles par l'eau ont été répétées

trois fois pour les horizons 5, 6, 7, 9 et 11, deux fois pour les autres horizons ; les extractions des sels par les solvants non aqueux n'ont été réalisées qu'une seule fois.

Les cations échangeables

La méthode d'extraction des cations échangeables à l'acétate d'ammonium à pH 7,0 (méthode « Acétate ») a été comparée à la méthode au chlorure d'ammonium à pH 7,0 en milieu éthanol à 63 %, volume à volume, (méthode « T »).

L'extraction « Acétate », qui est la méthode classique de Richards (US Salinity Laboratory Staff, 1954) préconisée par la Soil Taxonomy (US Soil Survey Staff, 1975) s'effectue sur 10 g de sol par 5 extractions successives d'une solution molaire à pH 7,0 dans un rapport sol/solution (m/V) de 1/6 puis 1/5 et 1/4. On met en suspension par agitation manuelle, on laisse en contact pendant une nuit, puis on centrifuge 10 mn à 700 g.

L'extraction selon la méthode « T » est proche de la méthode « Tucker » (Tucker, 1974a ; Loveday, 1974 ; Tucker, 1985). Elle s'effectue sur 5 g de sol par 5 extractions successives d'une solution molaire à pH 7,0 en milieu éthanol à 63 %, dans un rapport sol/solution (m/V) de 1/6 puis un lavage par une solution de chlorure d'ammonium 0,05 mol L⁻¹ à pH 7,0 en milieu éthanol à 63 %, volume à volume, dans un rapport sol/solution de 1/4. Cette méthode est assez proche de la méthode « Pfeffer » (Kryuger et Kim Bon Khi, 1965 ; Matushevskiy, 1968) et qui préconise pour les sols gypseux et/ou carbonatés une extraction des cations échangeables par NH₄Cl 0,1 mol L⁻¹, dans une solution à 70 % (V/V) d'éthanol ajustée à pH 7,0. La méthode « Tucker » préconise une extraction à pH 8,2. Or le pH eau des horizons étudiés varie de 5,3 à 8,4. L'idéal aurait été un ajustement au pH du sol des solutions d'extraction. L'extraction au pH du sol aurait nécessité l'utilisation de solutions à différents pH et généré des risques d'erreur. Aussi un pH de 7,0 a été retenu pour l'ensemble des solutions d'extraction.

Puis l'extraction des cations échangeables par la méthode « T » a été affinée par l'élimination préalable de certains sels solubles. Plusieurs types d'extraction de ces sels solubles ont été comparés : l'élimination des sels solubles en milieu aqueux avec des rapports de dilution différents et l'élimination des sels solubles selon les extractions A, B, D et E.

Les extractions des cations échangeables sur sol « brut » ont été répétées quatre fois selon la méthode « T » et deux fois selon la méthode « Acétate ». Les déterminations des cations échangeables après extraction des sels solubles par l'eau ont été répétées deux fois.

La détermination de la capacité d'échange est faite immédiatement après celle des bases échangeables selon la méthode « T » (Tucker, 1974b). La suspension sol/solution d'extraction (solution 1,5 mol L⁻¹ de KNO₃ et 0,25 mol L⁻¹ de

Ca (NO₃)₂) dans un rapport 1/6 (m/V) est agitée 10 minutes dans un agitateur « rouleau à tambour » à axe horizontal, à une vitesse de 5 trs mn⁻¹, puis centrifugée à 700 g. L'extraction est répétée deux fois.

Le dosage des cations a été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique ; les ions sulfates ont été dosés par turbidimétrie avec un auto-analyseur et les ions chlorures ont été dosés par potentiométrie avec une électrode indicatrice d'argent. L'ion ammonium (pour la détermination de la capacité d'échange) a été dosé par titrimétrie en présence de formaldéhyde (Loveday, 1974).

EXTRACTION DES SELS SOLUBLES

Extraction des sels en phase aqueuse

L'extraction des chlorures

Les teneurs en chlorures ne dépassent pas 5 cmol (-) kg⁻¹ dans tout le profil et l'extrait de pâte saturée contient la totalité des chlorures. Leur concentration n'augmente pas en fonction de la dilution. Les concentrations en chlorures très faibles dans les horizons de surface augmentent en profondeur, puis sont relativement constantes et décroissent à nouveau à la base du profil. La balance ionique montre que les teneurs en Na⁺ et Cl⁻ sont équivalentes dans les horizons non gypseux et non carbonatés (figures 2A et 2B).

L'extraction des sulfates

Les sulfates apparaissent brutalement dans les horizons gypseux 7 et 9 (figure 2c), au milieu du profil. Dans ces horizons, les concentrations en sulfates augmentent en fonction de la dilution pour atteindre une valeur supérieure à 30 cmol (-) kg⁻¹ dans l'extrait 1/10. Les teneurs en cations croissent également régulièrement en fonction de la dilution. La pente est faible pour l'ion Na⁺, moyenne pour l'ion Mg⁺⁺ et forte pour l'ion Ca⁺⁺. Or les sulfates de magnésium et de sodium sont très solubles et devraient être, à l'image du chlorure de sodium, extraits entièrement dans l'extrait de pâte saturée. Ceci pose donc le problème de l'origine des ions Mg⁺⁺ et Na⁺ dans les horizons gypseux. L'eau semble être un solvant efficace pour extraire les sulfates. Dans les horizons gypseux, la totalité des sulfates peut être extraite par l'eau, dans un rapport sol/eau de 1/20 pour des sols contenant moins de 5 % de gypse. L'eau favorise la dispersion des argiles lors de l'extraction (Tucker, 1985) et ne permet pas de comprendre l'origine d'une partie des ions Mg⁺⁺ et Na⁺ extraits dans les horizons gypseux.

L'extraction des carbonates

Les carbonates apparaissent dans les horizons 11 et 12 (figu-

re 2d). En raison de leur faible solubilité, les concentrations extraites sont faibles, mais croissent régulièrement en fonction de la dilution. En fonction de l'accroissement de la dilution, les concentrations en Na⁺ augmentent alors que celles en Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ semblent décroître légèrement. Tous comme dans les horizons gypseux, l'origine des ions Na⁺ pose problème.

Extraction des sels solubles par différentes solutions

L'extraction des chlorures

Tous les réactifs extraient les chlorures en quantité équivalente ; ceci suggère leur extraction totale (figure 3A). Les solutions éthanol/eau et éthanol/glycol extraient des quantités voisines d'ions Na⁺ et d'ions Cl⁻. La solution aqueuse et la solution B glycérol/eau extraient davantage d'ions Na⁺ que d'ions Cl⁻ en particulier dans les horizons gypseux. Cette différence est identique aux quantités de Na⁺ extraites par la solution glycérol/eau après éthanol.

L'extraction des sulfates

Les solutions A (éthanol/eau) et D (glycol/éthanol 1/9) n'extraient pas les sulfates. On notera les très faibles quantités d'ions Mg⁺⁺ et de Ca⁺⁺ extraites par ces réactifs. Par contre, la solution E (glycol/éthanol 3/1) extrait les sulfates de magnésium et de sodium d'où des concentrations en Na⁺ et Mg⁺⁺ légèrement supérieures à celles extraites par la solution D. Ce sel est donc peu abondant dans le profil confirmant ainsi les suppositions émises lors de l'extraction des sels en milieu aqueux.

Le mélange glycérol/eau, tout comme l'eau pure, extrait d'après Tucker (1971, 1985), l'ensemble des sels solubles, y compris une partie des sulfates (figure 3c). On observe en effet les teneurs maximales de ces cations Na⁺, Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ au niveau des horizons à gypse. Tout comme pour les solvants aqueux, une partie des ions Mg⁺⁺ et Na⁺ extraits dans les horizons gypseux semble présente en excès (figures 3A et 3B).

L'extraction des carbonates

Seule la solution glycérolée extrait les carbonates de la même manière que les solutions aqueuses. Dans les horizons carbonatés, à la différence des horizons gypseux, seule une fraction des ions Na⁺ semble être présente en excès dans les extraits de ces deux solvants.

EXTRACTION DES CATIONS ÉCHANGEABLES

Les résultats de ces extractions sont présentés au tableau 3 et aux figures 4 et 5. Le potassium échangeable ne montre des niveaux relativement élevés que dans les horizons de surface

Figure 2 - Extraction des sels solubles à l'eau. Répartition des principaux ions dans différents horizons en fonction de la diminution du rapport sol/eau.

Figure 2 - Extraction of the soluble salts. Influence of the soil/water ratio on the repartition of the main ions in different horizons.

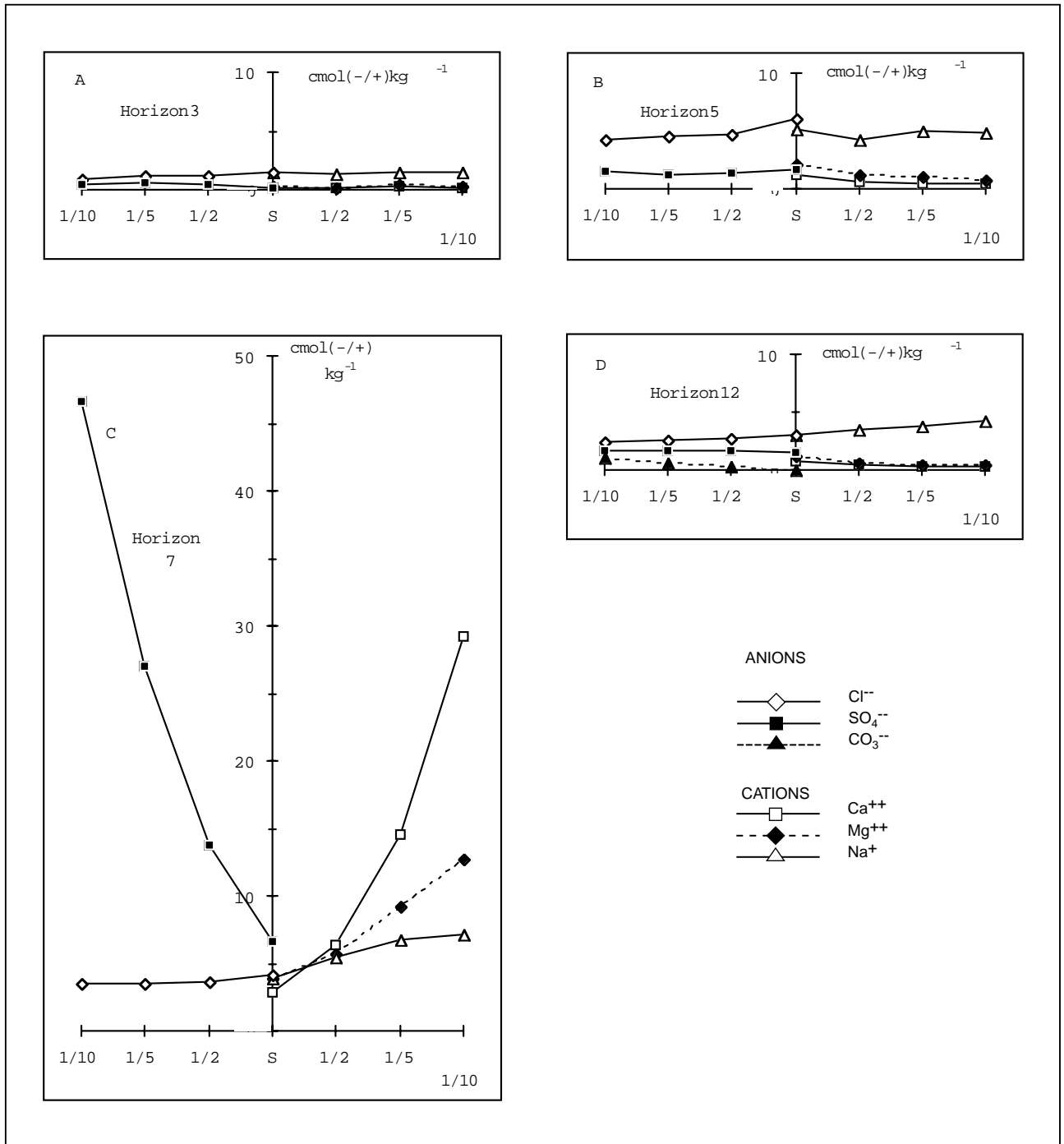
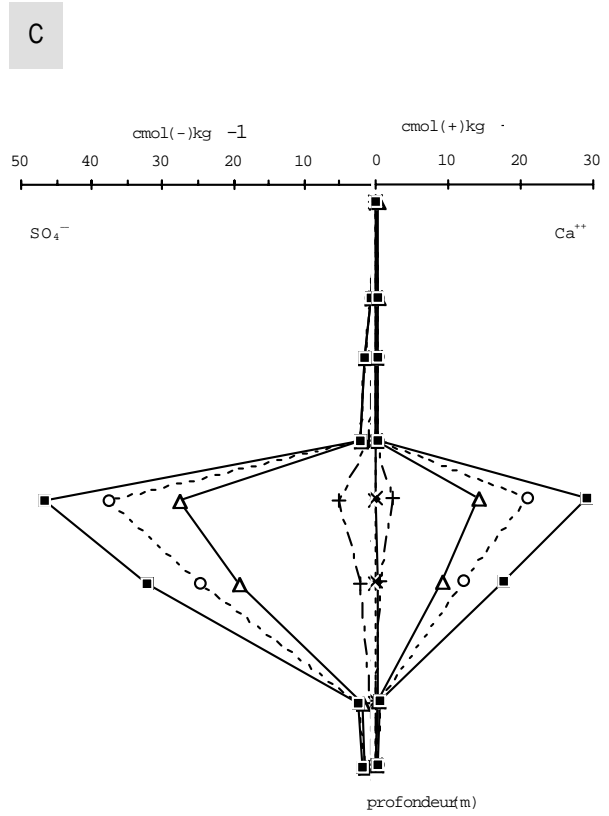
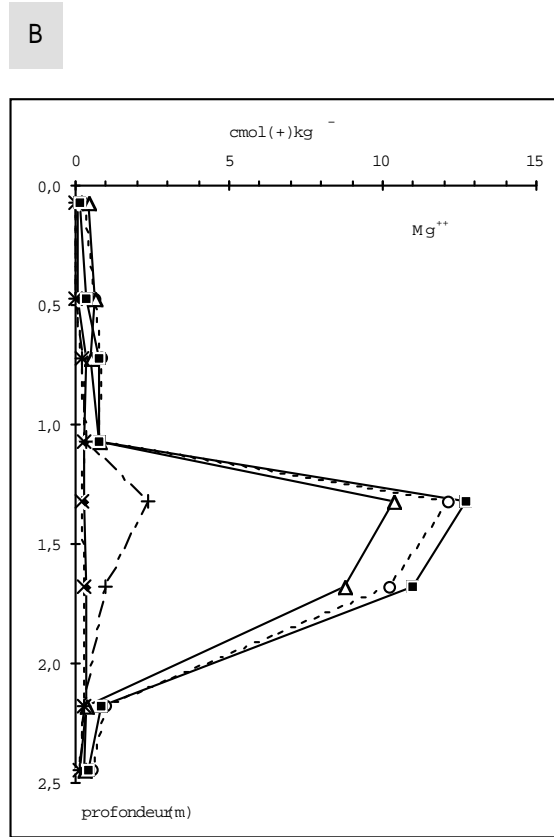
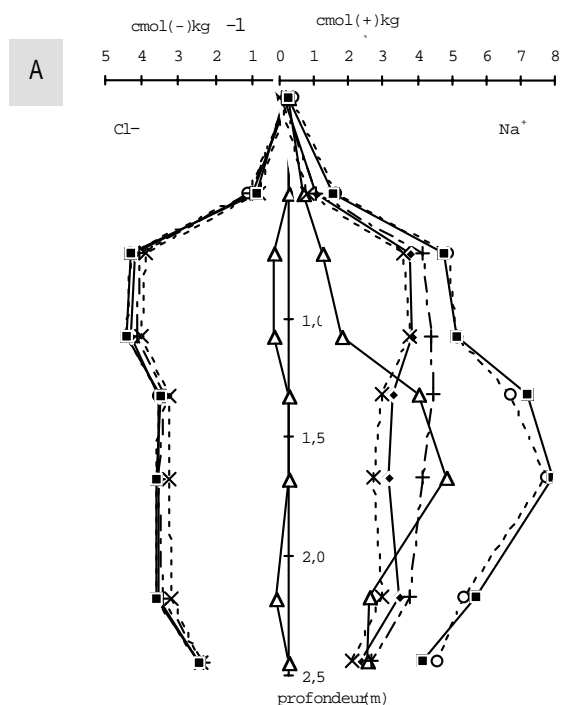


Figure 3 - Représentation des « profils salés » en fonction de la profondeur (p) en m. Extraction des sels solubles par différentes solutions. Rapport sol/solution : 1/10.

- ◆ A : éthanol/eau ;
- B : glycérol/eau ;
- △ C : glycérol/eau après éthanol/eau ;
- x D : glycol/éthanol 1/9 ;
- + E : glycol/éthanol 3/1 ;
- F : eau.

Figure 3 - Representation of the « saline profile » according to the depth (p) in m. Extraction of soluble salts by different solutions. Soil/Solution ratio : 1/10.

- ◆ A : ethanol/water ;
- B : glycerol/water ;
- △ C : glycerol/water after ethanol/water ;
- x D : glycol/ethanol 1/9 ;
- + E : glycol/ethanol 3/1 ;
- F : water.



ANIONS		Cl ⁻	SO ₄ ⁼	CO ₃ ⁼
CATIONS				
Na⁺	Anhydre	357 (0°C)	47 (0°C)	71 (0°C)
	H ₂ O		195 (25°C)	330 (0°C)
Mg⁺⁺	Anhydre	542 (20°C)	260 (0°C)	
	H ₂ O		684 (100°C)	0,106
	7 H ₂ O		710 (20°C)	
3MgCO ₃ Mg (OH) ₂ 3H ₂ O				0,4
Ca⁺⁺, Mg⁺⁺				0,32 (18°C)
Ca⁺⁺	Anhydre	745 (20°C)	2,09 (30°C)	0,0153 (25°C)
	0,5 H ₂ O		3 (20°C)	0,014 (25°C)
	H ₂ O	768 (0°C)		
	2 H ₂ O	977 (0°C)	2,41	

Tableau 3 - Résultats et comparaison entre l'extraction des cations échangeables par la méthode « T » et la méthode « Acétate ».

Table 3 - Results and comparison between exchangeable cations extracted by the « T » method and the « acetate » method.

où les teneurs atteignent 1 cmol (+) kg⁻¹. Dans les autres horizons, sa teneur est toujours inférieure à 0,1 cmol (+) kg⁻¹. Du fait de ces faibles teneurs, ce cation n'entre pas dans les critères d'un choix de méthodologie.

Comparaison entre la méthode « Acétate » et la méthode « T » pour l'extraction des cations échangeables

L'extrait cationique contient une fraction échangeable et une fraction soluble. Ainsi aux teneurs en Ca⁺⁺ mesurées, il est permis de soustraire les teneurs équivalentes en SO₄⁼ (correspondant au gypse mis en solution) ; de même aux teneurs mesurées en Na⁺, il est permis de soustraire les teneurs équivalentes en Cl⁻ (tableau 3), les cations et anions étant considérés associés comme démontré précédemment (extraits des sels solubles). Les teneurs en Na⁺ échangeable diminuent alors de façon très significative, de plus du tiers de leur valeur. De la même façon, les teneurs en Ca⁺⁺ diminuent singulièrement dans les horizons gypseux, où elles sont ramenées à une valeur plus proche des horizons non gypseux.

Avec l'extraction des cations au chlorure d'ammonium, il est impossible de soustraire aux teneurs en Na⁺ les teneurs équivalentes en Cl⁻, aussi un lavage préalable à l'alcool est-il préconisé pour éliminer les sels très solubles sans modifier les échanges, comme vu au paragraphe précédent.

Dans les horizons non gypseux et non carbonatés

Dans les horizons argileux humifères de surface (horizon 1), l'excès de Ca⁺⁺ dans l'extrait « Acétate » peut s'expliquer par l'extraction d'une plus grande quantité de matière organique (Stevenson, 1994), la coloration des extraits « Acétate » est plus intense que celle des extraits « T ». Les complexes calco-humiques (Dempsey et O'Melia, 1983) ainsi mis en solution sont détruits avec libération de calcium lors de la préparation de l'extrait en vue du dosage spectrométrique des cations et dans la flamme pendant le dosage lui-même.

Dans les horizons argileux non humifères (horizons 3 et 5), la différence entre les méthodes « T » et « Acétate » est faible pour l'ensemble des cations. Dans l'horizon 5, on note cependant une différence de 15 % en faveur de Mg⁺⁺ extrait par l'acétate qui demeure inexpliquée.

Dans les horizons gypseux

Les quantités de Na⁺ et Mg⁺⁺ extraites par les deux méthodes sont très voisines. L'écart varie de 1 à 6 % en faveur de la méthode « Acétate ». Les quantités de Ca⁺⁺ extraites avant soustraction des ions SO₄⁼ montrent que la méthode « Acétate » dissout une quantité plus importante de sulfates que la méthode « T » en particulier dans l'horizon 7. Dans cet horizon, le gypse apparaît sous forme de nombreuses lentilles centimétriques individualisées, alors que dans l'horizon 9 il est aggloméré sous forme de sphéroïdes plus grosses, mais moins nombreuses que les lentilles ; la surface de contact gypse/réactif y est donc plus faible. Après soustraction des ions SO₄⁼ correspondant au gypse dissout,

Figure 4 - Répartition dans le profil des cations échangeables extraits par la méthode « T » sans et après extraction des sels solubles à l'eau. Variation du taux de saturation (somme des cations/CEC) et du pH dans le profil.

Profondeur (p) en m.

A : Na⁺ et Ca⁺⁺

B : Mg⁺⁺ échangeable, Σ : somme des cations et CEC . (capacité d'échange)

- 1 : sol brut ;
- ◆ 2 : Extraction des sels à l'eau, pâte saturée ;
- 3 : Extraction des sels à l'eau, rapport sol/eau 1/2 ;
- △ 4 : rapport sol/eau 1/5 ;
- +
- x 6 : CEC.

C : Variation du taux de saturation (somme des cations/CEC) et du pH dans le profil : Σ/CEC : □ pH: ●

Figure 4 - Repartition in the profile of exchangeable cations extracted by the « T » method without and after extraction of soluble salts by water. Depth (p) in m.

A : Exchangeable Na⁺ and Ca⁺⁺ (Correction of the values : Ca⁺⁺ - SO₄⁻, Na⁺ - Cl⁻ acetate).

B : Exchangeable Mg⁺⁺, sum of the cations, and CEC.

- ◆ 1 : Untreated soil ;
- 2 : Extraction of salts by water, saturated paste ;
- △ 3 : Extraction of salts by water, soil/water ratio 1/2 ;
- +
- x 5 : soil/water ratio 1/10 ;
- 6 : CEC.

C : Variation of the saturation rate (sum of the cations/CEC) and the pH in the soil.

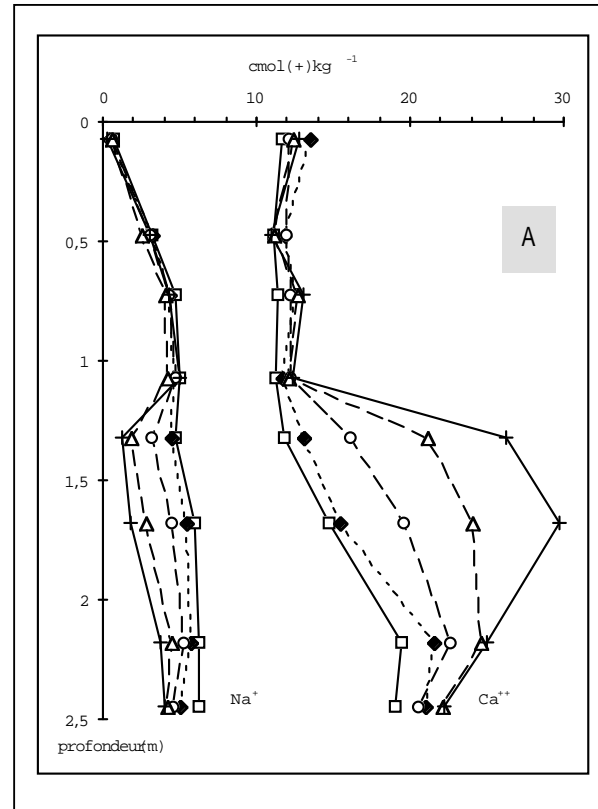
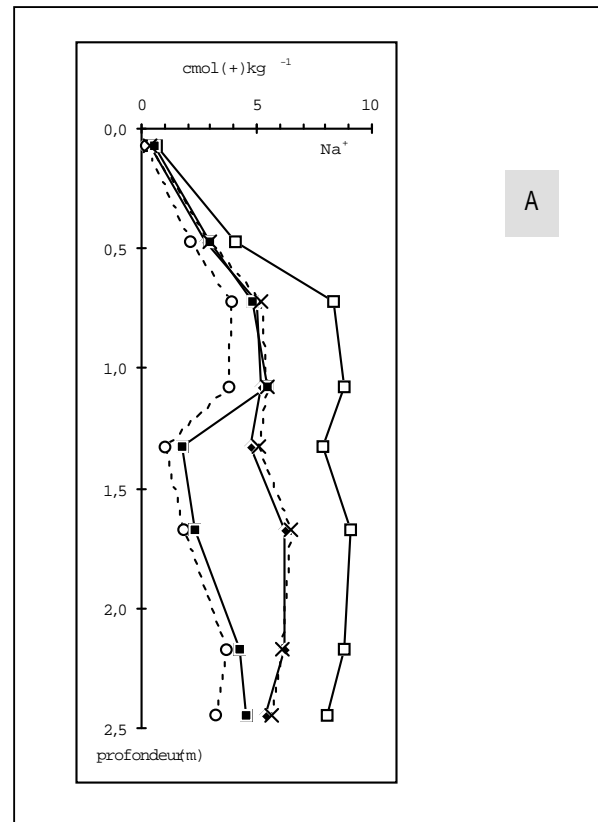


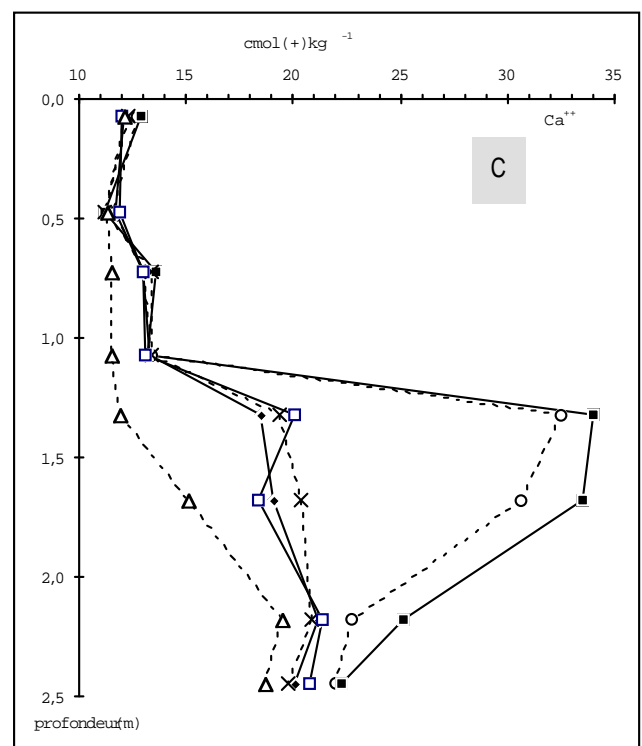
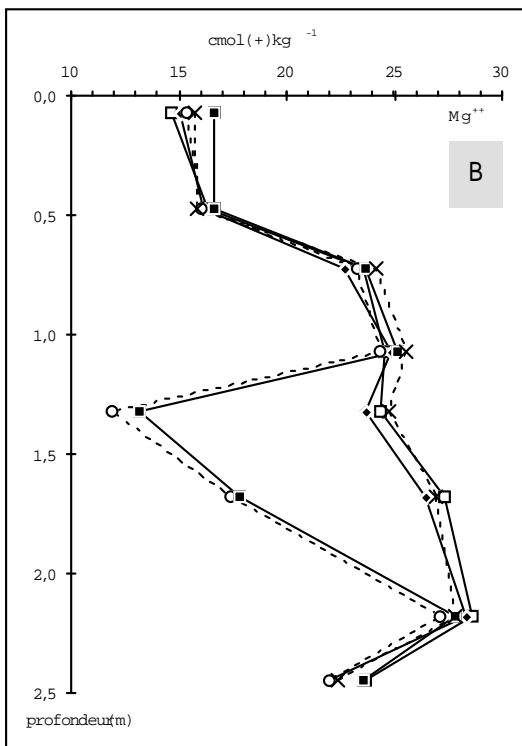
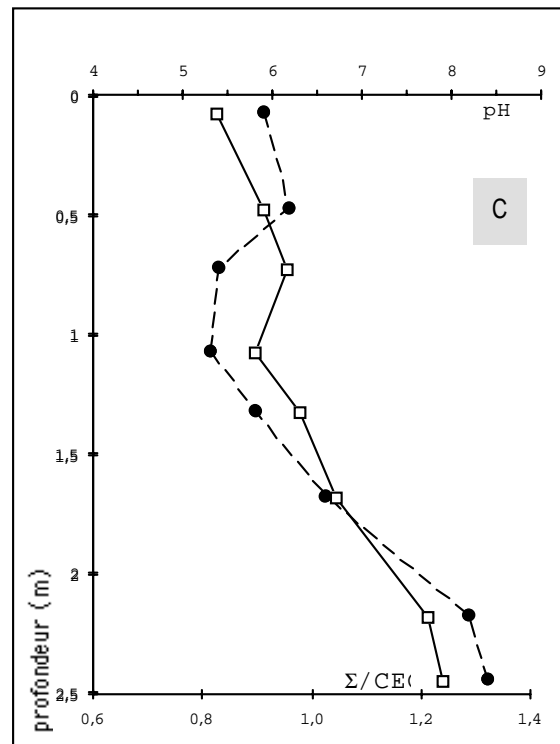
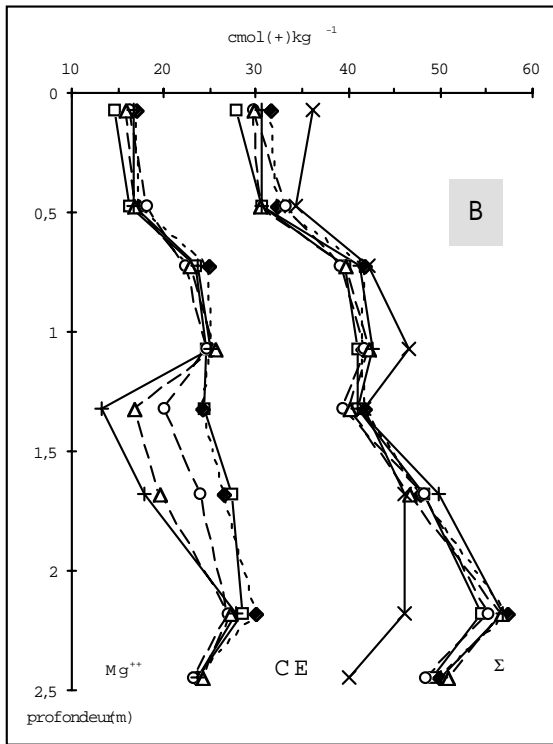
Figure 5 - Répartition dans le profil de Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ et Na⁺ échangeables extraits par la méthode « T » après extraction des sels solubles par différentes solutions dans un rapport sol/solution de 1/10. Profondeur (p) en m.

- ◆ A : éthanol/eau ;
- B : glycérol/eau ;
- x D : glycol/éthanol 1/9 ;
- F : eau ;
- G : sol brut, extraction des cations échangeables sans extraction des sels solubles ;
- △ H : Ca⁺⁺ échangeable après extraction des sels à l'éthanol/eau et après correction (Ca⁺⁺ - SO₄⁻).

Figure 5 - Repartition in the profile of exchangeable Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ and Na⁺ extracted by the « T » method after extraction of soluble salts by different solutions in a 1/10 soil/solution ratio. Depth (p) in m.

- ◆ A : ethanol/water ;
- B : glycerol/water ;
- x D : glycol/ethanol 1/9 ;
- F : water ;
- G : untreated soil, extraction of exchangeable cations without extraction of soluble salts ;
- △ H : exchangeable Ca⁺⁺ after extraction of soluble salts by ethanol/water and after correction (Ca⁺⁺ - SO₄⁻).





les teneurs en Ca^{++} extraites par la méthode « Acétate » sont supérieures de 74 % à celles extraites par la méthode « T » dans l'horizon 7.

Dans les horizons carbonatés

Les quantités de Na^+ extraites par les deux méthodes sont équivalentes. Les quantités de Mg^{++} et de Ca^{++} extraites par la méthode « Acétate » sont largement supérieures à celles obtenues par la méthode « T ». Les valeurs de Ca^{++} échangeable extraites par la méthode « T » sont supérieures dans l'horizon 11 à celles de l'horizon 12 car le carbonate y est plus diffus, en amas pulvérulents avec des surfaces de contact plus importantes que dans l'horizon 12 où il est plus massif (figure 4A, courbe 1).

Les quantités de Ca^{++} et de Mg^{++} extraites par la méthode « T » sont également surestimées dans les horizons carbonatés, car la somme des cations reste toujours bien supérieure à la capacité d'échange (figure 4B). Ces cations correspondent à la fraction échangeable à laquelle s'ajoute une fraction liée aux carbonates plus ou moins solubles. Comme les carbonates présents dans les VERTISOLS de cette séquence peuvent être constitués de calcite magnésienne, de dolomite et/ou d'aragonite, il est difficile de connaître la part de Ca^{++} ou de Mg^{++} liée à la dissolution de carbonates de celle liée aux cations échangeables.

L'extraction des cations est effectuée à pH 7,0 pour l'ensemble des échantillons. Ce pH 7,0 a été retenu pour l'application d'une méthode standard, destinée à des analyses de routine, sur des échantillons de sols dont le pH (H_2O) varie de 5,3 à 8,4 (figure 4C). En effectuant cette extraction au pH du sol (respectivement 8,2 et 8,4 dans les horizons 11 et 12), comme il est préconisé dans la méthode initiale, les quantités de Ca^{++} extraites dans les horizons carbonatés seraient plus faibles et ainsi plus conformes à la réalité. Or, une solution au pH élevé (dans notre cas > 8,2) a tendance à piéger des quantités non négligeables de CO_2 atmosphérique, ce qui pourrait modifier les équilibres des phases en présence. Cette méthode devrait donc s'effectuer sous atmosphère contrôlée, condition difficile à réaliser pour des analyses effectuées en grandes séries.

Conclusion

La quantité d'ions extraits par la méthode « Acétate » est, à de très rares exceptions près, toujours supérieure à celle obtenue par la méthode « T » (tableau 3). La différence entre les méthodes « T » et « Acétate », ⁽³⁾ est importante en particulier pour les concentrations en Ca^{++} . Les rapports des teneurs en Ca^{++} extraites par la méthode « Acétate » à celles extraites par la méthode « T » font apparaître un excès de calcium échangeable pour la méthode « Acétate », surtout dans les horizons carbonatés (+ 85 à 150 %), mais aussi dans les horizons à gypse lenticulaire (+ 74 %) et dans l'horizon humifère de surface (+15 %). La quantité de Mg^{++} extraite en excès par

la méthode « Acétate » apparaît surtout dans les horizons carbonatés (de 17 à 24 %). La différence entre les deux méthodes est très faible pour Na^+ .

L'extraction des bases échangeables par la méthode « T » est à recommander en particulier en présence de sulfates et de carbonates. Même si les teneurs en Ca^{++} et en Mg^{++} extraites sont excessives dans les horizons carbonatés, ces excès sont très modérés comparativement à l'extrait « Acétate ».

Les cations échangeables extraits par la méthode « T », après élimination des sels solubles

Après extraction des sels solubles en milieu aqueux

Comme il a été démontré précédemment, les ions issus de sels solubles interfèrent sur l'extraction des cations échangeables. L'essai présenté ici a pour but de mettre en évidence cette interférence en éliminant les sels solubles à l'eau dans des rapports sol/eau (m/V) de plus en plus faibles et de quantifier par la suite les principaux cations échangeables. La méthode d'extraction des cations échangeables choisie est la méthode « T ». Celle-ci donne en effet des résultats plus satisfaisants que la méthode « Acétate » pour le dosage de Ca^{++} et Mg^{++} dans les horizons humifères, sulfatés et carbonatés (tableau 3). L'élimination des sels solubles est effectuée selon les dilutions suivantes : sur l'extrait de pâte saturée, sur les extraits sol/eau (m/V) dans les rapports de 1/2, 1/5, 1/10 (figure 4). Les anions SO_4^{--} contenus dans les extraits des cations échangeables sont assimilés aux sels peu solubles (gypse) pouvant subsister après la phase d'extraction des sels. Les teneurs en SO_4^{--} sont soustraites aux teneurs en Ca^{++} .

Dans les horizons à gypse et, à un degré moindre, dans les horizons carbonatés, plus le rapport sol/eau (m/V) pour l'extraction des sels solubles est faible, plus la teneur en Na^+ et en Mg^{++} échangeable est faible. Par contre, à l'opposé des cations précédents, on observe une augmentation des teneurs en Ca^{++} échangeable. Mais la somme des cations extraits est relativement constante, quel que soit le rapport sol/eau retenu pour l'extraction des sels solubles (figure 4A et 4B).

L'extraction des sels solubles avec un rapport sol/eau (m/V) de plus en plus faible et la mesure des cations échangeables montrent qu'il y a une redistribution des cations entre la phase soluble et la phase échangeable. Une partie du calcium est immobilisée sous forme de gypse (ou de carbonate). Le gypse est stable dans un milieu argileux non drainant, en équilibre avec la solution du sol. Dès que la concentration de la solution du sol diminue, comme lors de l'extraction des sels solubles à l'eau, une partie du gypse ou du carbonate se dissout, la solution du sol est enrichie en Ca^{++} et il s'en suit un rééquilibrage entre la phase échangeable et la phase dissoute :

ζ dans les horizons gypseux, Ca^{++} mis en solution par la dissolution du gypse va s'échanger avec Na^+ et Mg^{++} sur le complexe d'échange ;

ζ dans les horizons carbonatés, Ca^{++} et une partie des ions Mg^{++} (selon qu'il s'agit de calcite magnésienne et/ou de dolomite) mis en solution par la dissolution des carbonates vont s'échanger avec Na^+ sur le complexe d'échange.

Dans ces conditions, plus la dilution est grande, plus la quantité de gypse et de carbonate mise en solution sera importante, plus l'échange sera important. Cet échange se fait d'autant plus aisément que les smectites exercent une sélectivité d'échange ; les cations Ca^{++} et Mg^{++} sont adsorbés préférentiellement à Na^+ , mais il n'y a pas de sélectivité d'échange entre les seuls cations Ca^{++} et Mg^{++} (Hunsaker et Pratt, 1971 ; Sposito et al., 1983 ; Suarez et Zahow, 1989). Il y a un simple rééquilibrage entre la concentration de la solution du sol et la fraction échangeable. Dans ce cas précis, l'eau n'est donc pas le meilleur agent d'extraction des chlorures ; il faut lui préférer un autre solvant.

Après extraction des sels solubles par différentes solutions :

L'eau, en dissolvant le gypse et, dans une moindre mesure, les carbonates est responsable d'un échange entre la phase soluble et la phase échangeable dans les horizons gypseux et/ou carbonatés. Les solutions à base de glycérol ont un comportement voisin de celui de l'eau pure. Dans les horizons gypseux et dans les horizons carbonatés, les quantités de Na^+ et Mg^{++} échangeables seront sous-estimées tandis que les quantités de Ca^{++} échangeables seront surestimées (figure 5).

Au contraire, les solutions à base d'éthanol et/ou d'étha-

nol/glycol ne dissolvent ni le gypse, ni les carbonates, mais uniquement les chlorures. Ainsi l'extraction des cations échangeables qui suit celle des sels solubles montre des teneurs en Ca^{++} et Mg^{++} très voisines de celles observées pour le sol témoin sur lequel aucune extraction de sels solubles n'a été effectuée, (figure 5, courbe G). Par contre, par rapport à ce témoin, on notera une diminution des teneurs en Na^+ correspondant à l'extraction de Na^+ soluble associé à Cl^- .

La valeur la plus exacte de Ca^{++} réellement échangeable est donnée par la courbe H de la figure 5. Elle correspond aux teneurs en Ca^{++} mesurées après l'extraction des sels solubles par le mélange éthanol/eau auxquelles on a soustrait les teneurs équivalentes en SO_4^{--} qui proviennent de la mise en solution d'une faible part de gypse lors de l'extraction des cations échangeables.

CONCLUSION

Un récapitulatif complet des différentes extractions décrites dans cet article est présenté dans le tableau 4.

Pour l'extraction des sels solubles, effectuée sur un sol argileux à smectites, magnésien à gypse et à carbonates, l'agent testé le plus efficace pour extraire les chlorures est la solution glycérol/eau, mais ce réactif tout comme les solutions aqueuses dissout partiellement le gypse et est ainsi responsable d'échanges importants entre la phase soluble et la phase échangeable dans les horizons gypseux et/ou carbonatés. De surcroît les solutions aqueuses favorisent souvent la dispersion des argiles.

Dans le cas des horizons gypseux et/ou carbonatés, la détermination des cations échangeables doit toujours être

Tableau 4 - Récapitulatif des différentes analyses effectuées.

Table 4 - Summary of the different performed analyses.

	Agent d'extraction	Sol brut	CATIONS ÉCHANGEABLES			
			T	Acétate	T-Anions	A-Anions
SELS	Sol brut		+	+	+	+
	Eau	S	x	x+		
		1/2	x	x+		
		1/5	x	x+		
		1/10	x	x+		
SOLUBLES	Ethanol/eau	x	x+		x+	
	Glycérol/eau	x	x+			
	Glycérol/eau après éthanol/eau	x	x+			
	Glycol/éthanol 1/9	x	x+			
	Glycol/éthanol 3/1	x	x+			

précédée par une extraction des chlorures solubles par des solutions à base d'éthanol qui ne dissolvent pas le gypse ni les carbonates et ne provoquent donc pas d'échange entre les cations Ca^{++} (et parfois Mg^{++}) solubilisés et Na^+ et Mg^{++} échangeables. Dans le cas de sols riches en sulfates de sodium et/ou de magnésium, on pourra avoir recours à une solution glycol/éthanol. Ce dernier solvant est toutefois peu pratique à manipuler.

Pour l'extraction des bases échangeables, la méthode « T » au chlorure d'ammonium en milieu éthanol limite fortement la présence de sulfates et de carbonates solubles dans les extraits échangeables au contraire de la méthode « Acétate ». Dans les horizons riches en matière organique, elle limite les quantités de Ca^{++} extraites au seul Ca^{++} échangeable. Elle permet de minimiser l'excédent de calcium et de magnésium extraits en présence de carbonates lorsque la proportion entre le carbonate de calcium et le carbonate de magnésium n'est pas déterminable. Pour une plus grande exactitude, cette extraction devrait, dans la mesure du possible, être effectuée au pH du sol sous atmosphère contrôlée. Toutefois cette méthode « T » est plus onéreuse que la méthode « Acétate » car elle nécessite un solvant à l'éthanol. Cette méthode doit donc être réservée aux échantillons de sols salés, gypseux, carbonatés et/ou riches en matière organique. En effet, en dehors de ces cas particuliers, la méthode « Acétate » donne des résultats tout à fait semblables à ceux de la méthode « T ».

BIBLIOGRAPHIE

- Bonzon B., Collet L., Prouzet P., Boucaron C. et Gourdon F., 1988 - Effet des amendements calciques sur VERTISOL hypermagnésien. Résultat du quatrième cycle cultural de l'expérimentation au champ. Conventions, Sciences de la vie, agronomie n°4, Nouméa : ORSTOM, 69 p.
- Dempsey B.A. and O'Melia C.R., 1983 - Proton and calcium complexation of four fulvic acid fractions. In : Aquatic and terrestrial humic materials, Christman, R.F. and Gjessing, E.T. eds., Ann Arbor Science, The Butterworth group, 219-237.
- DIDER/CREA-ORSTOM, 1987 - Recherches conjointes DIDER/CREA-ORSTOM sur la fertilité naturelle et l'évolution sous culture des sols de Nouvelle Calédonie. Historique des études et état d'avancement des connaissances. Rapport DIDER/CREA, Nouméa., 79 p.
- Huelvan Y., Bonzon B., Collet L., Gourdon F. et Boucaron C., 1987 - Effet des amendements calciques sur VERTISOL hypermagnésien déjà amendé. Influence sur la croissance et le développement du maïs de doses complémentaires de gypse et de l'absence d'oligoéléments dans les fumures minérales. Rapport principal, Conventions, Sciences de la vie, agronomie n°1, Nouméa : ORSTOM, 70 p.
- Hunsaker V.E. et Pratt P.F., 1971 - Calcium magnesium exchange equilibria in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35 : 151-152.
- Jafarzadeh A. et Burnham C.P., 1992 - Gypsum crystals in soils, Journal of Soil Science, 43 : 409-420.
- Kryuger T.P. and Kim Bon Khi, 1965 - Determination of the adsorption capacity of calcareous salinized soils by the Pfeffer method. Sov. Soil Sci. (Engl. Transl.), 3 : 296-299.
- Loveday J., 1974 - Methods for analysis of irrigated soils, Commonwealth bureau of soils, technical communication N°54, 208 p.
- Matushevskiy V.P., 1968 - Determination of adsorbed cations in soils containing gypsum. Sov. Soil Sci. (Engl. Transl.), 12 : 1712-1719.
- Podwojewski P. et Beaudou A., 1991 - VERTISOLS of New Caledonia ; morphological, chemical and physical properties ; and classification. In : Proceedings of the sixth international soil correlation (VI ISCOM) : Characterization, classification, and utilization of cold ARIDISOLS and VERTISOLS, J.M. Kimble ed., Soil conservation service, Soil management support services, USDA., 151-158.
- Podwojewski P. et Pétard J., 1988 - Expression des sels solubles et des bases échangeables sur un VERTISOL calcimagnésique à gypse et à carbonates (La Tamoa, Nouvelle Calédonie). Nouméa : ORSTOM, Pédologie, note technique 2, 75 p.
- Podwojewski P., 1988 - Les VERTISOLS de Nouvelle Calédonie, Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. XXIV, n°4, 279-301.
- Podwojewski P., 1995 - The occurrence and interpretation of carbonate and sulfate minerals in a sequence of VERTISOLS in New Caledonia. Geoderma 65 : 223-248.
- Référentiel Pédologique, 1995 - Groupe de travail VERTISOLS. Leptosmectisols, p. 191-192 ; VERTISOLS, p. 263-272. Techniques et pratiques, AFES-INRA.
- Sposito G., Holtzclaw K. M., Jouany C. et Charlet L., 1983 - Cation selectivity in sodium-calcium, sodium-magnesium and calcium-magnesium exchange on Wyoming bentonite at 298 K. Soil Sci. Soc. Am. J., 47 : 917-921.
- Stevenson F.J., 1994 - Humus chemistry. Genesis, composition, réactions. Second edition, John Wiley and sons, Inc. 489 p.
- Suarez D. L. et Zahow M.F., 1989 - Calcium-magnesium exchange selectivity of Wyoming montmorillonite in chloride, sulfate and perchlorate solutions. Soil Sci. Soc. Am. J., 53 : 52-57.
- Thomas G.W., 1982 - In : Methods of soil analysis. Part 2, Chemical and microbiological properties. Page, A.L., Miller, R.H. and Keeney, D.R., eds. 2nd edition. Series Agronomy n°9, S.S.S.A. and A.S.A., Madison, Wis, USA, p. 159-165.
- Tucker B.M., 1971 - Basic Exchangeable cations in soils. Aust. Div. Soils Tech Pap. N° 7. CSIRO : Melbourne, 21 p.
- Tucker B.M., 1974a - Laboratory procedures for cation exchange measurements on soils. Aust. Div. Soils Tech Pap. N° 23. CSIRO : Melbourne, 46 p.
- Tucker B.M., 1974b - Displacement of ammonium ions for cation exchange capacity measurements. J. Soil Sci., 25, n°3, 333-337.
- Tucker B.M., 1985 - Laboratory procedures for soluble salts and exchangeable cations in soils. Aust. Div. Soils Tech Pap. N° 47. CSIRO : Melbourne, 1-36.
- U.S. Salinity Laboratory Staff, 1954 - Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. United States Department of agriculture. Agriculture handbook n° 60, U.S. Gov. Print. Office, Washington DC, 160 p.
- U.S. Soil Survey Staff, 1975 - Soil Taxonomy. USDA, Soil Conservation Service, Agriculture handbook n° 436, U.S. Gov. Print. Office, Washington DC, 754 p.