

5ème version

CHAPITRE V :
CHIMIE DU SOL

1ère PARTIE : LE COMPLEXE ADSORBANT DES SOLS

Le sol possède la propriété de retenir diverses substances. En effet, les cations et les anions peuvent être retenus par le **complexe adsorbant du sol**, c'est à dire l'ensemble des colloïdes (substances humiques, argile, sesquioxides,...) dotés de charges négatives ou positives.

Les ions y seront retenus sous **forme échangeable**. En d'autres termes, si on traite un sol par une solution contenant des ions différents de ceux retenus par le sol, il y aura échange entre les ions du complexe adsorbant et ceux de la solution :



L'absorption ionique dans le sol peut être considérée comme réversible : **les ions échangeables du complexe adsorbant sont en équilibre avec la solution du sol** : toute modification de la composition de la solution du sol provoque un changement de cet équilibre par échange : certains ions du complexe passent en solution (désorption) et sont remplacés par d'autres ions, qui étaient auparavant en solution (adsorption).

Le pouvoir adsorbant est la propriété que possède le complexe adsorbant du sol, de retenir à sa surface des ions provenant de la solution du sol. Cette définition est illustrée dans le schéma ci-dessous (figure 1).

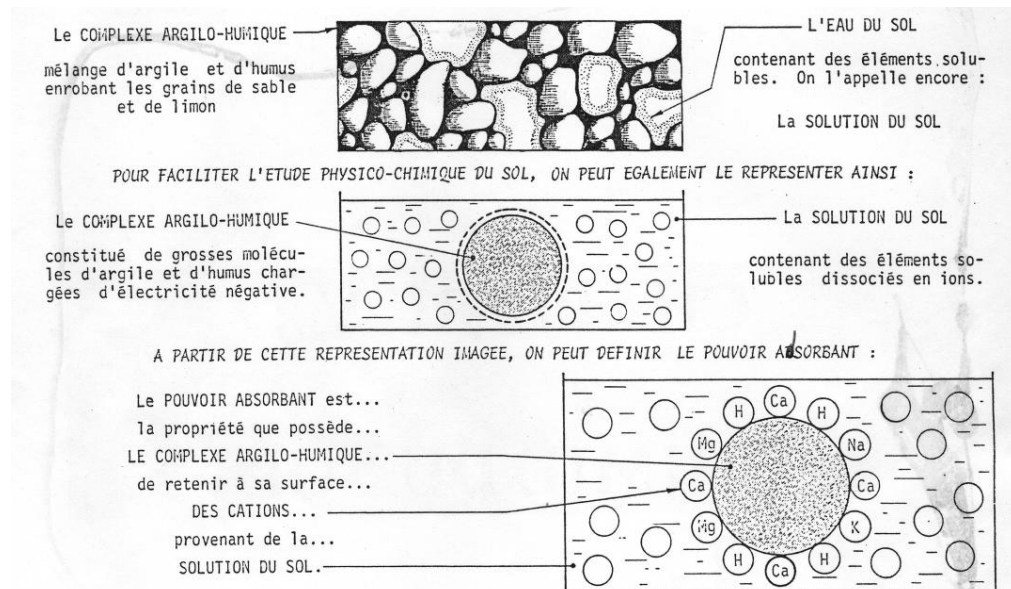


Figure 1 : Le complexe adsorbant du sol (tiré de Soltner D. ,1992)

I. La sorption et l'échange des cations :

1. Généralités :

Les cations sont fixés à la surface des colloïdes sur les plages où se développent des charges négatives.

Les questions relatives à la nature des colloïdes négatifs du sol et de l'origine de leur charge ont déjà été discutées antérieurement dans les chapitres précédents.

Nous n'y reviendrons pas ici.

2 Principaux facteurs réglant l'intensité des phénomènes de sorption et d'échange des cations :

a) la nature des colloïdes :

Le tableau suivant donne la capacité de sorption des principaux colloïdes négatifs à PH 7 :

Kaolinite	3 à 15 meq / 100 g
Halloysite	5 à 50 meq / 100 g
Montmorillonite	80 à 150 meq / 100 g
Illite	10 à 40 meq / 100 g
Chlorite	10 à 40 meq / 100 g
Vermiculite	100 à 150 meq / 100 g
Matière organique	100 à 450 meq / 100 g

Mais, *pour un même colloïde, les valeurs de CEC dépendent du PH* : l'augmentation des valeurs de PH se traduit généralement, pour les colloïdes négatifs, par une augmentation des charges négatives. Inversement, l'acidification du sol se traduit par une diminution de la sorption cationique.

A titre d'exemple, le tableau suivant donne les valeurs CaO sorbé (en meq / 100g d'argile) en fonction du PH :

PH	CaO sorbé en meq pour 100 g d'argile
2.61	0.53
3.81	3.75
4.75	6.75
6.35	8.70
6.90	11.90
7.00	14.95
8.00	16.76
8.60	25.44
10.54	35.12

b) la nature des ions :

La fixation des ions suit un ordre préférentiel : les cations habituellement fixés sur le complexe sont :

1. les ions H^+
2. les cations métalliques, parmi lesquels :
 - certains sont fixés en quantité importante : Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ ,...
 - d'autres en quantité généralement plus limitée :
 - l'ion ammonium NH_4^+
 - les oligo-éléments : Mn^{++} , Zn^{++} , Cu^{++} ,...
 - le fer Fe^{++} ou Fe^{+++}
 - l'aluminium Al^{+++}

L'intensité avec laquelle ces ions sont retenus est en général la suivant :

ANIONS : $SO_4 > F > NO_3 > Cl > Br > \dots$

CATIONS : $Li < Na < Mg < Ca < Ba < Al < H$

Un cation est donc déplaçable par tous ceux qui sont situés à sa droite.

Mais cet ordre de préférence (*cations à égales concentrations dans la solution du sol*) est différent pour chaque type d'argile et pour l'humus.

Par exemple :

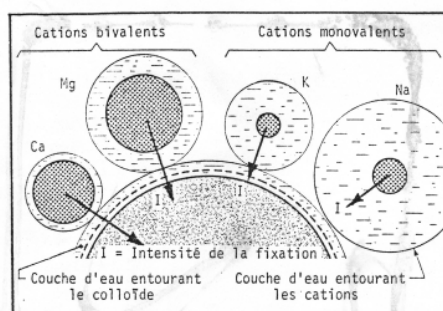
Kaolinite	$Na < H < K < Mg < Ca < Ba$
Montmorillonite	$Na < K < H < Mg < Ca < Ba$
Mica	$Na < Mg < Ca < K < H < Ba$
Acides humiques	$Na < K < Mg < Ca < Ba$

Cet ordre préférentiel de fixation, d'une grande importance pédologique, peut s'expliquer ainsi :

▫ l'intensité de fixation dépend de la valence et de l'hydratation des ions :

Les ions bivalents Ca^{++} et Mg^{++} sont plus énergiquement retenus que les ions monovalents K^+ , Na^+ ,...

Les ions faiblement hydratés (Mg^{++} et surtout Ca^{++}), c'est à dire entourés d'une faible couche d'eau (voir figure 2ci-dessous) sont mieux fixés que les ions fortement hydratés (K^+ et Na^+)



L'INTENSITÉ DE FIXATION DES CATIONS dépend de leur valence et de leur hydratation.

- Les ions bivalents, Ca et Mg, sont plus énergiquement fixés que les monovalents.
- Plus les cations sont entourés d'une couche d'eau importante, moins ils peuvent s'approcher des colloïdes. Pour cette raison, le sodium, bien qu'étant un ion floculant, assure la floculation la moins stable.

Figure 2 : La fixation des cations : valence et degré d'hydratation (tiré de Soltner D., 1992)

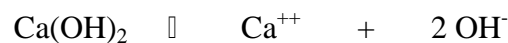
¶pour chaque ions, il existe un équilibre entre la quantité de cet ion fixée sur le complexe adsorbant et la concentration de cet ion dans la solution du sol.

3. Le mécanisme de l'échange des cations :

a) Deux exemples d'échange de cations :

¶ *Le remplacement des ions H^+ par des cations Ca^{++} :*

Lorsque l'on introduit de la chaux dans un sol, ses molécules se dissocient :



La concentration d'ions Ca^{++} augmente dans la solution du sol et cette concentration se communique au complexe, par exemple un complexe argilo-humique abondamment garni d'ions H^+ : un cation Ca^{++} prend la place de deux ions H^+ , qui se combinent aux anions OH^- apportés par la chaux pour former de l'eau :



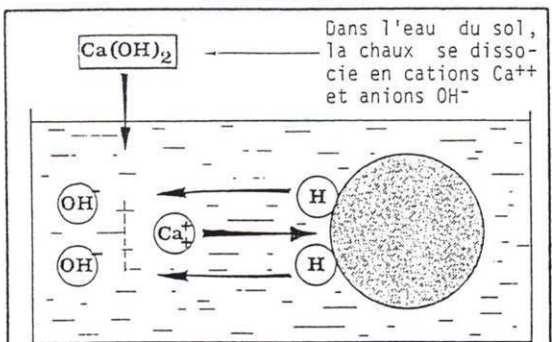
¶ *L'échange de cations Ca^{++} contre des cations K^+ :*

Si dans ce sol enrichi en calcium par le chaulage, on introduit du chlorure de potassium (KCl, engrais potassique), ce sel se dissout, puis se dissocie en anions Cl^- et cations K^+ . Ces derniers, augmentant la concentration en ions K^+ de la solution, provoquent un échange avec le complexe : ils prennent sur celui-ci la place d'ions Ca^{++} , à raison de 2 K^+ pour 1 Ca^{++} . Ces cations Ca^{++} remis en solution forment, avec les anions Cl^- du $CaCl_2$, sel soluble qui peut être lessivé : cet apport d'engrais potassique a provoqué une décalcification du sol : *c'est l'action décalcifiante des engrais potassiques* (voir figure 3 ci-dessous).

DEUX EXEMPLES D'ÉCHANGE D'IONS ENTRE LE COMPLEXE ET LA SOLUTION DU SOL

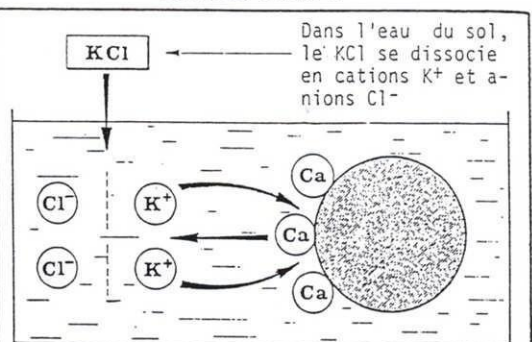
I - Remplacement d'ions H⁺ par des cations Ca⁺⁺

II - Echange de cations Ca⁺⁺ contre des cations K⁺



Un cation Ca⁺⁺ prend, sur le complexe, la place de 2 ions H⁺, qui s'associent aux ions OH⁻ pour former de l'eau.

Cette NEUTRALISATION D'IONS H⁺ fait baisser l'acidité du sol : les amendements calcaires permettent donc de lutter contre l'acidité du sol.



Deux cations K⁺ prennent, sur le complexe, la place d'un cation Ca⁺⁺, qui s'associe aux anions Cl⁻ pour former CaCl₂, sel soluble, donc exposé au lessivage :

Le chlorure de potassium, et tous les engrais potassiques, ont une ACTION DECALCIFIANTE. Il sera nécessaire de recharger régulièrement le sol en Ca.

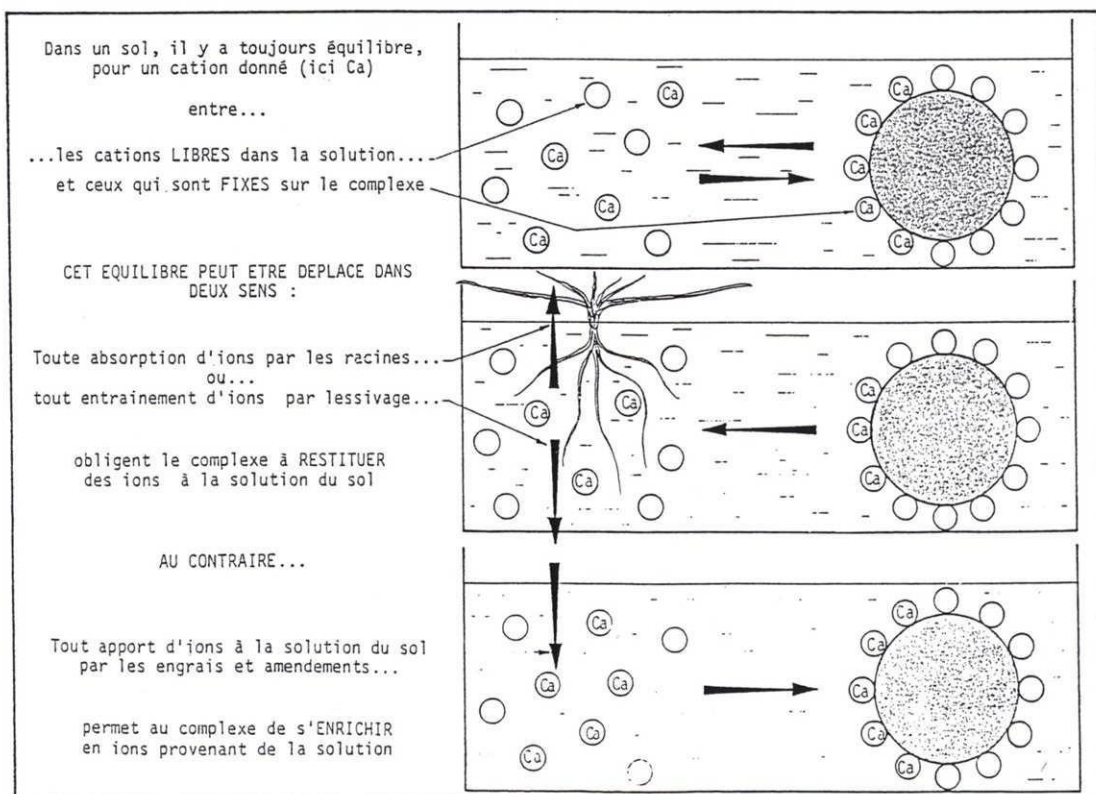


Figure 3 : Deux exemples d'échanges entre le complexe adsorbant et la solution du sol (tiré de Soltner D., 1992)

b) Mécanisme d'échange : recherche d'un équilibre entre complexe et solution du sol :

Supposons la présence simultanée des ions K^+ et Ca^{++} dans le système : argile- solution du sol.

Nous avons l'équation d'équilibre :



avec :

$$k = \frac{\text{argile } Ca^{++} \cdot (K^+)}{\text{argile } K^+ \cdot (Ca^{++})}$$

avec k = constante d'équilibre qui dépend de la nature des colloïdes, de la nature des ions,...

II. La sorption et l'échange des anions :

Dans les eaux de drainage, on trouve beaucoup d'anions NO_3^- , Cl^- , SO_4^{--} , Apparemment donc ces ions ne sont pas retenus par le pouvoir adsorbant du sol. De fait, chacun sait que les nitrates sont très facilement perdus par lessivage. Pourtant, les anions PO_4^{3-} sont très bien retenus. Certains anions peuvent donc être fixés, et leur énergie de fixation serait la suivante, par ordre décroissant :



Plusieurs mécanismes expliquent cette fixation (voir figure 4) :

- ▮ la fixation sur les hydroxydes de fer et d'aluminium, colloïdes positifs liés à l'argile, en échange contre des ions OH^- ,
- ▮ fixation sur quelques valences positives des argiles, en échange contre des ions OH^- , ou sur des liaisons de bordure (Al^{+++}),
- ▮ fixation sur l'argile ou l'humus par l'intermédiaire d'ions Ca^{++} (ponts calciques).

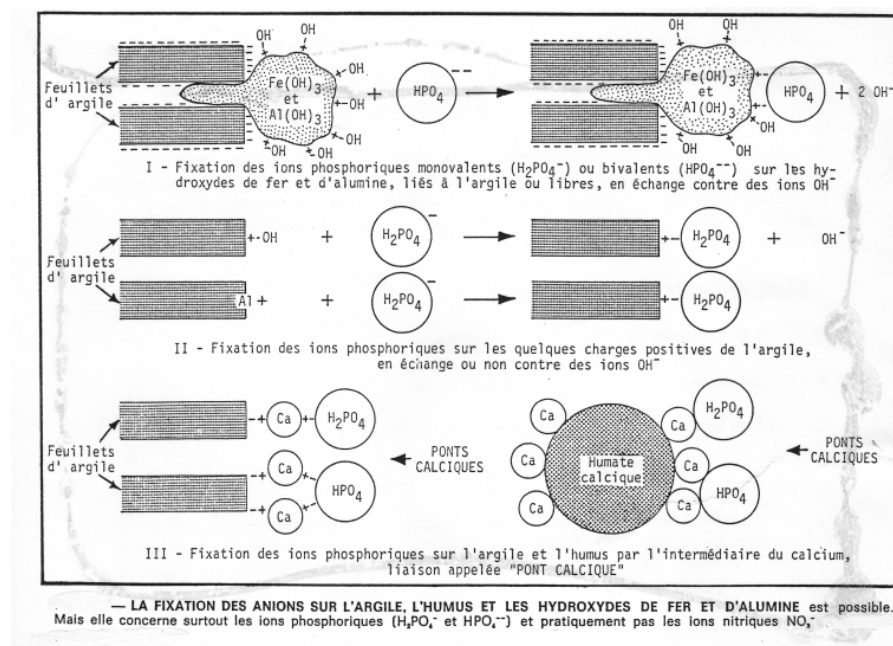


Figure 5 : Les modes de fixation des anions (tiré de Soltner D. ,1992)

III. Les valeurs caractéristiques du complexe adsorbant : CEC et V%

1. La capacité d'échange (T ou CEC) :

La capacité totale d'échange ou capacité d'échange de cations est la quantité maximale de cations qu'un sol peut adsorber (pour 100 g de matière sèche).

Autrement dit, cette mesure représente le total des charges négatives du sol disponibles pour la fixation :

- ▮ des ions H^+ et Al^{+++} ,
- ▮ des cations appelés bases échangeables : Ca^{++} , Na^+ , K^+ , Mg^{++} (l'ion NH_4^+ peut être présent aussi, mais étant très minoritaire, il n'est pas pris en compte).

On l'exprime en milliéquivalents (meq) pour 100 g de matière sèche. L'équivalent d'un corps étant le rapport masse atomique (en g) / valence de ce corps. Le milliéquivalent en est le millième.

Exemple : Un sol qui a une CEC de 20 meq pourrait retenir :

*- en Ca^{++} : $20 \text{ meq} * 40/2 = 400 \text{ mg de Ca} / 100 \text{ g de sol}$,*

*- en Na^+ : $20 \text{ meq} * 23/1 = 460 \text{ mg de Na} / 100 \text{ g de sol}$.*

La CEC d'un sol dépend de la nature des colloïdes de ce sol et du PH de ce sol (voir I.2.a).

2. La somme des bases échangeables (S) :

Il s'agit de la **somme des quantités de cations basiques échangeables**, fixés sur le complexe à un moment donné. On l'exprime également en meq pour 100 g de matière sèche.

La différence T-S représente donc la quantité d'ions H^+ et Al^{+++} fixés. Cette différence peut encore être appelée *insaturation*.

$$T = S + Al^{+++} + H^+$$

3. Le taux de saturation (V% ou S/T) :

Le taux de saturation est le rapport somme des bases échangeables / CEC, exprimé en %.

Ce taux est variable d'un sol à l'autre, et, pour un même sol d'une année à l'autre. En effet toute cause capable d'apporter ou au contraire d'enlever des bases échangeables au complexe le fait varier.

Ce taux dépend :

- ▮ de la richesse chimique de la roche mère,
- ▮ de la fréquence et de l'importance des apports de cations (surtout Ca lors des amendements calcaires,...),
- ▮ de l'importance du lessivage, donc du climat, et de la perméabilité du sol.

Les sols calcaires ont souvent un taux de saturation supérieur à 80 %.

Les sols sableux peuvent être pauvres en bases et avoir un taux de saturation inférieur à 20 %.

Le taux de saturation du complexe adsorbant est un *précieux indicateur pédologique et agronomique quant à la richesse chimique du sol. Toutefois, il faut se garder d'établir une équivalence automatique entre taux de saturation et niveau trophique* : cette attitude semble critiquable car le niveau trophique (ou plus largement la fertilité) d'un sol dépend de beaucoup d'autres facteurs tels que la teneur en argile, la structure, l'aération, le PH, la profondeur prospectable par les racines, la réserve utile en eau, les teneurs en N P K ,...

Selon la valeur du taux de saturation, on peut ajouter un adjectif au nom du sol :

Taux de saturation S/ T	Adjectif
100 %	saturé
95 %	quasi-saturé
80 %	méso-saturé
50 %	oligo-saturé
30 %	désaturé
15 %	hyper-désaturé
0 %	

IV. Conclusion :

Le complexe adsorbant, par son pouvoir adsorbant,

- ▮ met en réserve les éléments nutritifs qui, sans lui, seraient perdus par lessivage, en les échangeant principalement contre les ions Ca^{++} , faciles à déplacer,
- ▮ libère ces éléments pour les racines, en les échangeant notamment contre les ions H^+ formés continuellement par l'activité biologique (microbes et racines) élaborant de l'acide carbonique (H_2CO_3),
- ▮ régularise la composition de la solution du sol, milieu de vie des racines et des microbes.

Ce mécanisme de régulation concerne, outre la teneur en bases échangeables, mais aussi la teneur en Al^{+++} et en H^+ , ions responsables de l'acidité des sols (voir deuxième partie).

2ème PARTIE : L'ACIDITE DES SOLS

I. Sources des ions H⁺ dans le sol :

L'acidité du sol est définie par la concentration en ions H⁺.
D'une manière très générale, on peut affirmer que la grande majorité des hydrogènes du sol, proviennent des activités biologiques.

Mais considérés en un moment donné, sur un sol déterminé, **les ions H⁺ se répartissent en deux catégories :**

- a) les ions H⁺ présents dans la solution du sol ;
- b) les ions H⁺ fixés sur les colloïdes à l'état échangeable ;

Les sources de production d'ions H⁺ sont :

- a) les atomes d'hydrogènes appartenant à des acides organiques et pouvant être libérés ;
- b) ions H⁺ issus de la réaction entre CO₂ produit par la faune du sol, la respiration des racines, la décomposition des matières organiques,.. : CO₂+H₂O ⇌ HCO₃⁻ +H⁺
- c) les ions H⁺ résultant de la fixation de molécules d'eau sur certains ions comme Al⁺⁺⁺ (voir 3ème partie concernant l'aluminium) :



Soit l'équation globale :



II. Les différentes expressions de l'acidité :

Parmi les expressions les plus courantes de l'acidité (voir figure ci-dessous), citons :

a) **L'acidité actuelle (=acidité active) :**

Cette valeur est un reflet approximatif de la quantité d'ions H⁺ libres se trouvant dans la solution du sol. Elle s'exprime le plus souvent par le PH du liquide obtenu en délayant un poids donné de terre dans un certain volume d'eau distillée (Rapport SOL / SOLUTION : 1/ 2,5).

Ce PH vise à donner une idée de la concentration en ions H⁺ les plus actifs.

Il s'agit du PH que l'on peut lire avec le liquide indicateur de terrain

III. Relation entre le PH et le taux de saturation :

L'acidité potentielle, somme des ions H^+ (et Al^{+++}) fixés, représente l'« insaturation » du complexe, c'est à dire la différence $T - S$.

Comme les ions H^+ libres , qui représentent l'acidité actuelle, sont en équilibre avec les ions H^+ fixés, qui représentent l'acidité potentielle, on peut penser que le PH (eau) donne une idée sur l'acidité potentielle et donc, par différence, sur le taux de saturation.

S'il en est ainsi,

- ▮ un PH bas (acidité élevée) correspond à un taux de saturation faible ;
- ▮ un PH élevé (acidité faible) correspond à un taux de saturation important.

En réalité cette relation n'existe que dans les cas extrêmes :

- ▮ le taux de saturation très faible (inférieur à 10 %) de certains sols de landes, correspond à un PH égal ou inférieur à 4 ;
- ▮ les sols calcaires, au taux de saturation supérieur à 80 % , ont un PH supérieur à 7, souvent de 8 à 8,5.

Mais pour les acidités moyennes, il n'existe aucune corrélation précise entre le PH et le taux de saturation :

- ▮ un sol peut avoir, à PH 7, un taux de saturation de 60 à 90 % ,
- ▮ entre PH 4,5 et 5,5, le taux de saturation peut varier de 30 à 70 % .

Comment expliquer ce manque de corrélation ? :

Plusieurs causes font varier le PH pour un même taux de saturation :

- ▮ **la nature des colloïdes** : les ions H^+ fixés sur l'humus ou sur la montmorillonite se dissocient plus facilement que ceux que fixe la kaolinite et surtout les hydroxydes de fer et d'alumine.

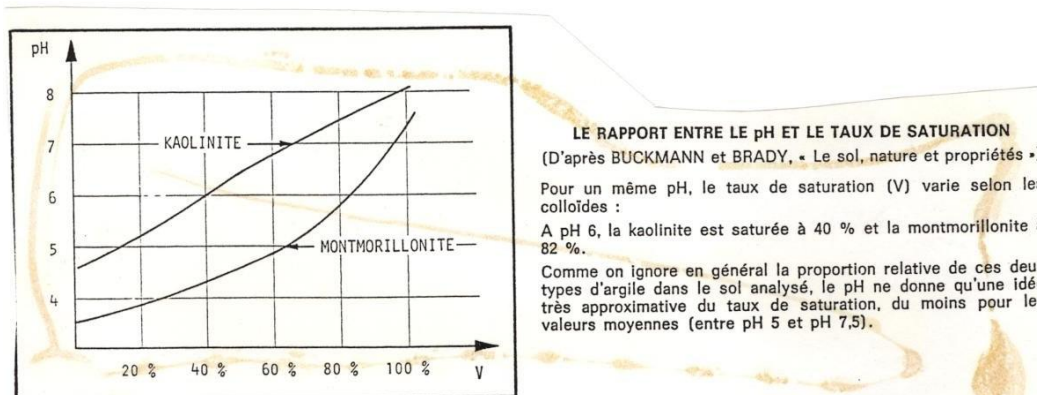


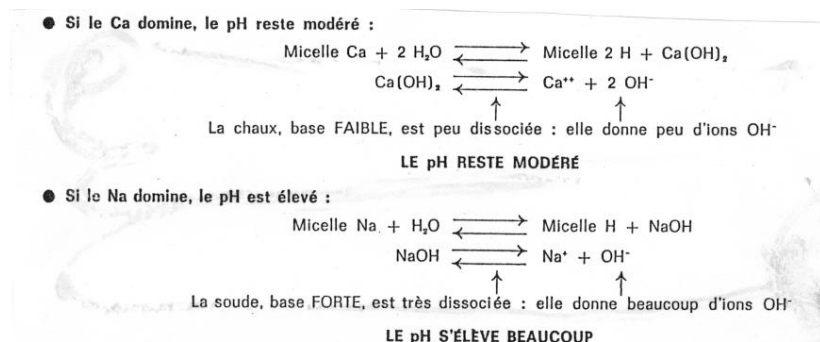
Figure 7 : Corrélation entre PH et S/T (tiré de Soltner D. ,1992)

- la présence d'ions Al^{+++} et Fe^{+++} : dans les sols acides, des ions Al^{+++} et Fe^{+++} qui faisaient partie des feuillets d'argile, deviennent échangeables : ils se fixent en abondance sur le complexe et passent en solution : au contact de l'eau, ils forment des hydroxydes de fer et d'alumine avec production d'ions H^+ qui élèvent l'acidité actuelle (donc abaissent le PH) sans pour autant que l'acidité potentielle soit forte :



- la nature des cations adsorbés :

Pour un même taux de saturation, un sol aura un PH d'autant plus élevé qu'il présentera un rapport (Na + Mg) / Ca plus élevé. En effet :



IV Le pouvoir tampon des sols : et les variations de PH des sols :

A. Les variations de PH des sols :

Le PH des sols (horizon A) s'échelonne entre des limites relativement restreintes :

- Celui des podzosols, sols à humus de type moder ou mor et au complexe très désaturé, peut descendre jusqu'à 3,5 .
- Celui des rendosols, sols très calcaires, s'élève souvent jusqu'à 8-8,5.
- Celui des sols riches en sodium peut dépasser 9-9,5.

Le PH d'un sol varie, à court terme, avec la saison :

Ces variations sont en général d'une demi-unité, parfois davantage et sous climat tempéré, le PH est minimum en été et maximum en hiver.

Ces variations s'expliquent par :

- la dilution de la solution du sol qui a tendance, en hiver, à diminuer la concentration en H^+ , et donc à relever le PH.

- la production d'acides par activité biologiques (microbes et racines), maximale en été : production d'acides organiques et de CO_2 lors de la respiration ou de l'humification,...

Le PH d'un sol varie à long terme :

Sous climat tempéré humide, tout sol a tendance

- à se désaturer, c'est à dire à perdre progressivement ses cations basiques, notamment le Ca^{++} : il se décalcifie;
- à s'acidifier, c'est à dire à se charger de quantités croissantes d'ions H^+ . Du fait de l'équilibre acidité active ou actuelle- acidité potentielle, cette acidification porte à la fois sur le complexe et sur la solution.

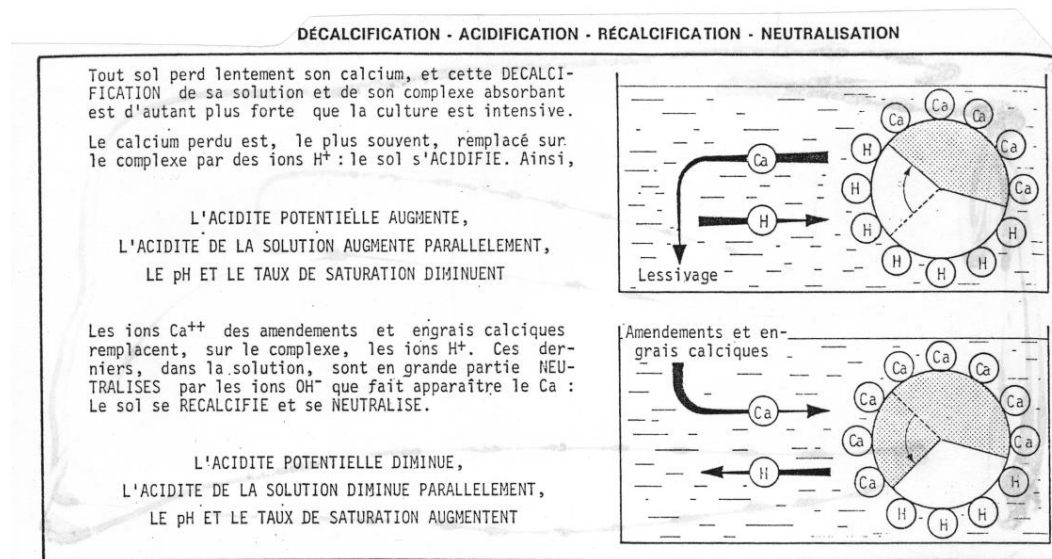


Figure 8 : Les variations de PH d'un sol agricole (tiré de Soltner D. ,1992)

B. Le pouvoir tampon : aptitude des sols à s'opposer aux variations de PH :

Lorsque l'on ajoute à de l'eau pure des quantités croissantes d'un acide ou d'une base, on constate que le PH varie brusquement, passant par exemple, pour une seule goutte d'acide, de PH 7 à PH 3, ou pour une seule goutte de base, de PH 7 à PH 11.

La même expérience réalisée avec un échantillon de terre montre que les variations sont beaucoup plus progressives, et d'autant plus qu'il est argileux et humifère (voir figure 9 ci-dessous). On dit que le sol a un pouvoir tampon, qui le rend apte à résister aux variations de PH. Ce pouvoir est lié à la présence des colloïdes.

Il peut s'expliquer comme suit :

- Si la quantité d'ions H^+ augmente dans la solution, une partie de ces ions se fixe sur le complexe, en échange par exemple de Ca^{++} . L'acidité active et l'acidité potentielle ont d'autant moins varié que le complexe est important, donc que le sol est plus argileux ou humifère.
- Si les ions H^+ en solution diminuent, neutralisés par les ions OH^- apportés par exemple par la chaux, ils sont remplacés par des ions H^+ du complexe dont la place est prise par les Ca^{++} de la chaux : l'acidité active, comme l'acidité potentielle, ont baissé, mais d'autant moins que le sol est plus argileux ou humifère.

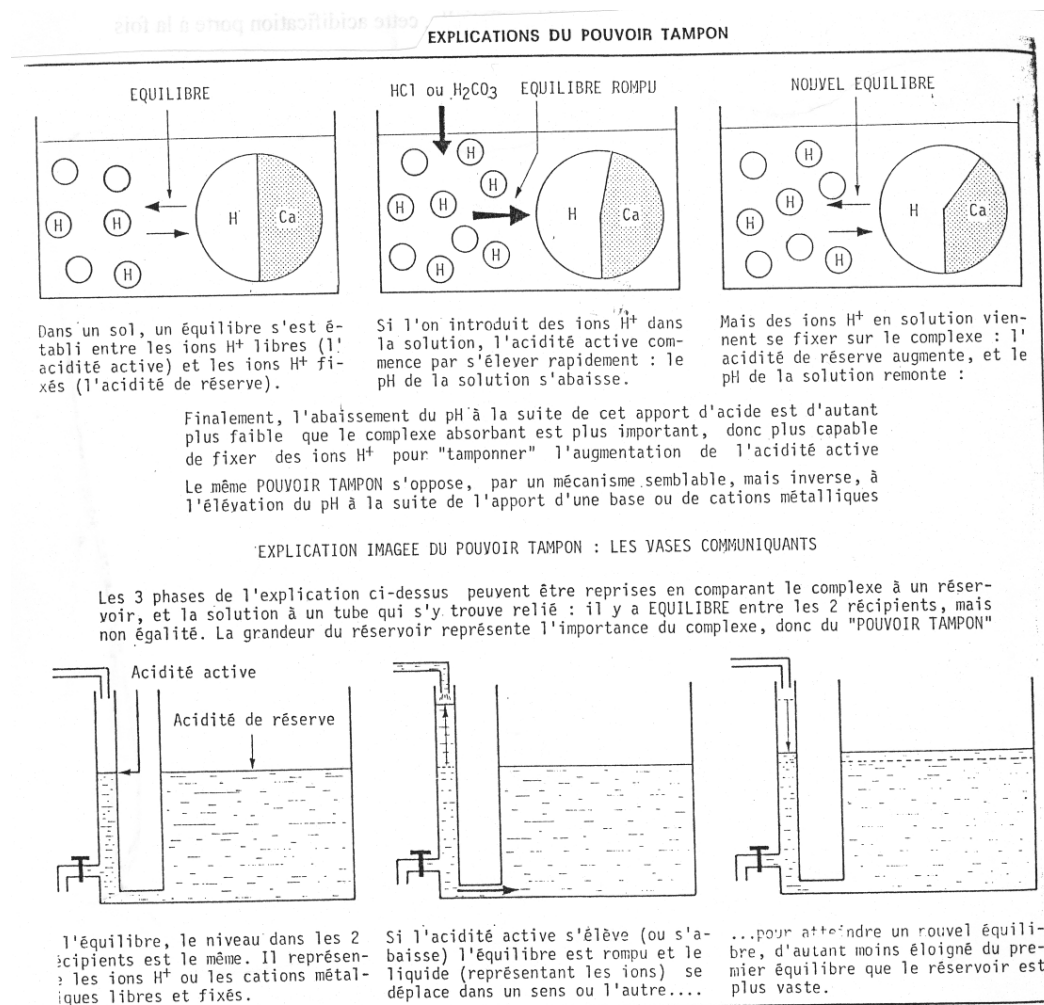


Figure 9 : Le pouvoir tampon (tiré de Soltner D., 1992)

