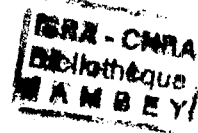


CN0101418

P331

NDO



CN01

ATP CIRAD 11/89

FONCTIONNEMENT HYDRIQUE RACINAIRE

EN SOLS DEGRADES

**ANALYSES D'ECHANTILLONS DE SOLS
(COMPLEXE D'ECHANGE) ET DE SOLUTION DU
SOL D'UNE ROTATION MIL ARACHIDE SUR LA
SOLE C DE BAMBEY.**

**RAPPORT DE STAGE EFFECTUE AU LABORATOIRE
GERDAT/CIRAD DU 3 AVRIL AU 30 JUIN 1990.**

MOUSSA NDOYE FERMIN

CNRA DE BAMBEY

AVANT PROPOS

Ce stage de formation sur l'analyse du complexe d'échange et de la solution du sol a été effectué dans le cadre de la mise en oeuvre des recherches sur le fonctionnement hydrique des racines en sols dégradés (ATP CIRAD 11/89).

Il a duré 3 mois et a été réalisé grâce au concours du Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD).

REMERCIEMENTS

Je profite de l'occasion pour exprimer mes sincères remerciements et ma reconnaissance à :

- Monsieur le Directeur Général du CIRAD
- Monsieur le Directeur Général de l'ISRA
- Monsieur FALLAVIER, mon maître de stage, Directeur de l'URA au CIRAD
- Monsieur Daniel BABRE, mon encadreur au cours du stage pour sa grande disponibilité
- L'ensemble du personnel de l'URA et du CIRAD Montpellier

INTRODUCTION

Parallèlement à l'aléa pluviométrique, une tendance générale dans le temps. de baisse de productivité a été observée sur des sols cultivés, malgré l'apport de fumure, alors que les rendements se maintenaient, sur ces mêmes sols, en présence de matière organique plus ou moins évoluée (compost, fumier).

L'une des hypothèses émises pour expliquer ces différences de comportement consiste en une modification chimique au voisinage des racines qui peut être appréhendée par l'analyse du complexe d'échange et de la solution du sol : tenter de vérifier cette hypothèse par le suivi analytique d'échantillons prélevés dans un essai au champ faisant intervenir différentes situations agronomiques (essai compost de la sole C décrit ultérieurement) constitue l'objet des travaux menés.

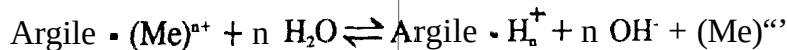
Le stage suivi et le travail effectué peuvent être subdivisés en 4 points :

- 1 - Généralités sur les sols ferrugineux et ferralitiques
- 2 - Suivi analytique
 - 2.1 Description de l'essai
 - 2.2 Analyse du complexe d'échange
 - 2.3 Analyse de la solution du sol
- 3 - Techniques d'analyses mises en oeuvre
 - 3.1 Spectrométrie de flamme
 - 3.2 Chromatographie ionique
 - 3.3 Absorption moléculaire ou colorimétrie
 - 3.4 Titrimétrie
- 4 - Analyse des résultats obtenus

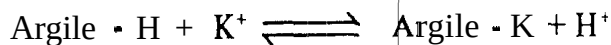
I - GENERALITES SUR LES SOLS FERRUGINEUX ET FERRALITIQUES

Ces sols, pouvant **présenter** un **état** de dégradation assez avancée **lié** à la **minéralogie** du matériau originel et aux conditions **climatiques**, couvrent une grande superficie dans les pays en voie de développement.

L'évolution de leur ossature **cationique** peut se traduire par :



La transformation en argile $\cdot \text{H}$ révèle une acidité "potentielle". Leur exploitation intensive, continue, entraîne souvent une acidification de la solution du sol et une baisse de rendement :



Le faible taux d'argile et la **capacité d'échange cationique** peu élevée font que le maintien de la fertilité de ces sols demeure un problème très délicat.

La connaissance du comportement des différents constituants de ces sols (argiles à charges variables) est fondamentale pour la compréhension de leur évolution sous l'effet de facteurs extérieurs (chaulage par exemple) .

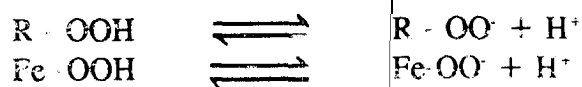
a) Minéralogie des sols acides

Les colloïdes constituant ces sols sont :

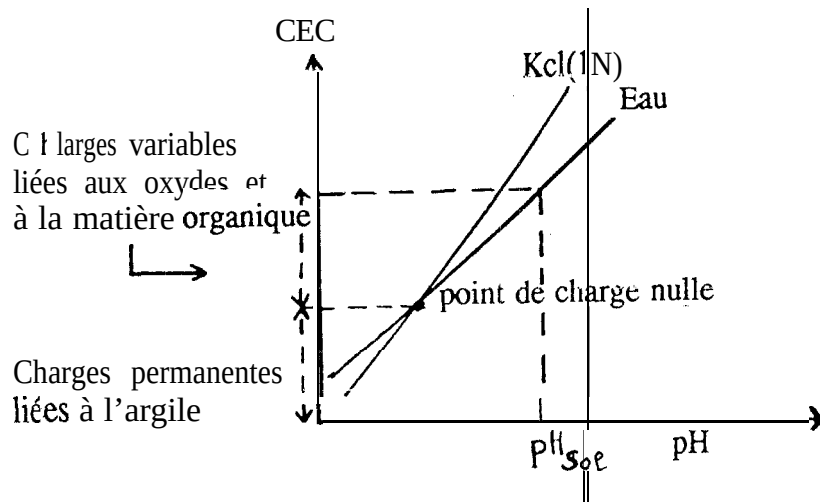
- l'argile, à un taux très faible, essentiellement constituée de kaolinite
- les oxydes métalliques : aluminium et fer
- la matière organique

Les charges liées aux argiles sont permanentes alors que celles liées aux oxydes et à la matière organique sont variables.

La matière organique et les oxydes se dissocient comme suit :



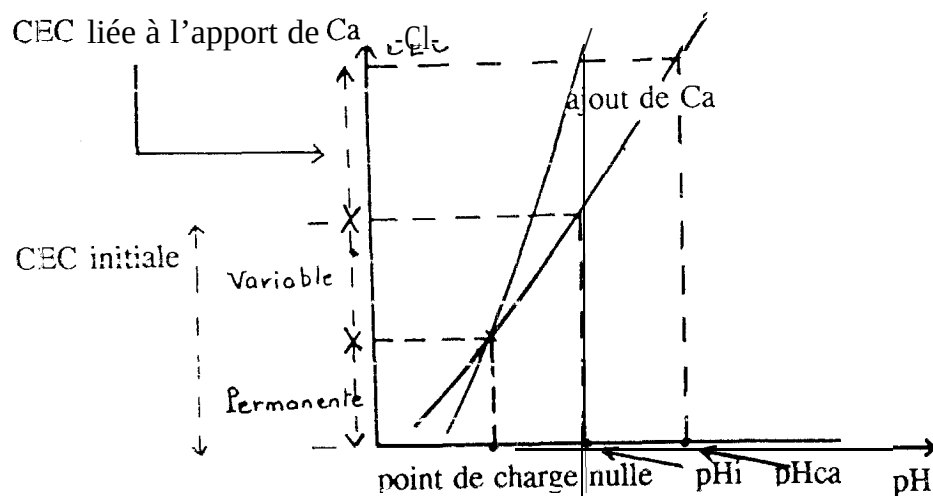
b) Courbe de titration d'un sol à charge variable



Cette courbe montre le lien entre la CEC et le pH.

Toute élévation du pH se traduira donc par une augmentation des charges négatives (courbe de titration) et donc de la CEC.

c) Courbe de saturation et amendements r a u x



pH_i = pH initial du sol
pH_{Ca} = pH après apport de Ca

L'apport de calcium se traduit par une **élévation** du pH et de la CEC, celui de P, avec une **légère** diminution du pH, augmente la CEC, tandis que les engrais **acidifiants** la diminuent.

II - SUIVI ANALYTIQUE

2. i. Description de l'essai

L'essai au champ, dit "essai compost - sole C sur sol Deck" présente les caractéristiques suivantes :

- 3 situations

T.F.S. = témoin pluvial strict (ni compost, ni engrais **minéral**, ni eau d'irrigation)

I.C.C. = compost + eau d'irrigation en complément

P.S.C = compost en pluvial strict

- 4 traitements correspondant à différents pourcentages des fumures minérales vulgarisées (f.m.v) variables suivant la culture

150 kg/ha de 10 - 21 - 21 (mil)

150 kg/ha de 8 - 18 - 27 (arachide)

Les traitements sont :

T1 = 0 % de la f.m.v

T2 = 25 % de la f.m.v

T3 = 50 % de la f.m.v

T4 = 100 % de la f.m.v

- 2 cultures en rotation arachide - mil

- 5 répétitions

L'échantillonnage effectué n'a pris en compte que 3 traitements de fumure minérale (T1, T3, T4) et a été fait sur cinq profondeurs (0 - 10 ; 10 - 20 ; 20 - 30 ; 30 - 40 ; 40 - 50 cm).

Donc pour 2 cultures, 3 traitements, 5 profondeurs, 3 situations le nombre d'échantillons prélevés est égal à $2 \times 3 \times 5 \times 3 = 90$. Cinq échantillons (mêmes profondeurs) ont été prélevés sur la jachère

2.2. Analyse du complexe d'échange

La capacité d'échange cationique (CEC) est la quantité totale de cations que le complexe peut retenir.

a) Principe de la détermination de la CEC

L'ensemble des cations présents sur le complexe d'échange est déplacé par un cation approprié qui est ensuite dosé en solution.

La capacité d'échange est alors déterminée soit :

- par différence entre la quantité de cation échangeur introduite et celle restant en solution après échange.

par déplacement du cation échangeur par un 2^{ème} cation d'échange et dosage en solution.

Les modes de détermination de la capacité d'échange se différencient par :

- la nature de l'ion échangeur
- le pH de la solution d'extraction
- la force ionique

b) Méthodes d'analyses

1. Méthode utilisant l'acétate d'ammonium

On déplace les cations fixés sur le complexe absorbant par l'acétate d'ammonium tamponné à pH7. On dose les cations recueillis dans le percolat. On rince à l'alcool pour éliminer l'excès d'ions NH_4^+ . On déplace ensuite l'ion ammonium par du sodium et on le dose par colorimétrie.

2. Méthode utilisant le cobaltihexamine

L'ion cobaltihexamine $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ a une grande affinité pour le complexe. En milieu dilué, cet ion peut échanger les cations fixés sur le sol. Les ions provenant de l'échange sont dosés par absorption atomique (Ca, Mg, Fe, Na, Mn, Al) ainsi que le cobalt restant en solution.

- Mode opératoire

Dans un rapport 1/20, mettre en contact le sol à étudier et une solution de cobaltihexamine dont la concentration (en mg/100 g) est comprise entre 2 et 5 fois la valeur

présumée de la CEC. Agiter pendant 2 heures, centrifuger à 5 000 t/mn et filtrer si nécessaire avant dosage.

- Préparation de la solution de cobaltihexamine

Pour un rapport d'extraction égal à 1/0, une solution-mère contenant 500 meq de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}$, pour 100 g de sol aura donc une concentration égale à 500 meq/2l soit 250 meq/l et contiendra donc : 22.29 g de produit par litre.

- Calcul de la capacité d'échange (CSC)

Soit A la quantité en meq de cobaltihexamine introduite et T la quantité en meq mesurée après échange, la CEC mesurée = $A - T$ en meq

Tous les résultats sont exprimés en meq/100 g de sol (Ca, Mg, Na^+ , Al, Mn, H) la concentration en H est calculée à partir du pH de l'extrait cobaltihexamine :

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+) \quad (\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$$

~~Exemple : soit un pH de l'extrait au cobaltihexamine égal à 3,8. Calculer la concentration en meq/100 g de H^+ .~~ $(\text{H}^+) = 10^{-3.8} = 1.584 \cdot 10^{-7} \text{ meq/l} = 0.317 \text{ meq/100 g}$ pour un rapport égal à 1/20.

- Avantages de la méthode

- . Méthode rapide et simple
- . Détermination des cations et de la CEC sur le même extrait
- . Le chlorure de cobaltihexamine n'influe pas le pH du sol
- . La comparaison des 2 termes du bilan obtenus par 2 voies différentes (somme des cations et CEC) permet d'affirmer que si la somme des cations est supérieure à la CEC il y a présence d'éléments solubles.

Dans le cas contraire, présence d'éléments moins courants sur le complexe (NH_4^+ , Fe, Mn). Le fer et le manganèse sont dosés sur le même extrait, tandis que l'ammonium doit faire l'objet d'une nouvelle extraction avec un sel (Sr Cl_2) à même concentration (en meq/100 g) que le cobaltihexamine utilisé pour l'analyse classique du complexe : le dosage de cet ion se fait par colorimétrie.

Comparaison de la méthode utilisant le cobaltihexamine à celle mettant en jeu l'acétate d'ammonium

Le chlorure de cobaltihexamine étant un réactif pratiquement neutre (il est au pH de l'eau utilisée pour le préparer), contrairement à l'acétate d'ammonium (pH = 7), les CEC mesurées par les méthodes seront très globalement :

- . voisines, dans le cas des sols à charges fixer

, différentes pour des sols riches en charges variables, la méthode à l'acétate donnant les plus grandes valeurs.

Dans la méthode à l'acétate d'ammonium, les cations acides n'étant pas comptabilisés et la CEC étant surestimée, le taux de saturation est très souvent inférieur à 100, alors qu'il présente un caractère plus conforme à la réalité avec la méthode au cobaltihexamine.

2.3 Analyse de la solution du sol

L'étude des éléments solubles donne des renseignements sur les éléments nutritifs, contenus dans la solution du sol, lieu privilégié puisqu'il est le premier milieu rencontré par les racines. L'extraction à l'eau est faite dans un rapport 1/3,5 par agitation pendant 12 h, puis centrifugation et filtration à $0,05\mu$. Les principaux éléments dosés sont (Ca, Fe, NH_4 , Mg, K, Na, Mn, Al), le pH, la conductivité, les anions organiques (acétate, oxalate, citrate) et minéraux (Cl^- , F, SO_4^{2-} , NO_2^- , et NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} et HCO_3^-).

III - TECHNIQUES D'ANALYSES MISES EN OEUVRE

Les techniques utilisées pour le dosage des éléments sont la spectrométrie de flamme, la chromatographie ionique, la colorimétrie et la titrimétrie.

3.1. Spectrométrie de flamme

Ce terme générique regroupe les techniques d'absorption et d'émission atomique.

3.1.1 Emission de flamme

a) Principe

La base de cette technique de dosage est la loi de KIRCHOFF : "Tout corps chimique peut absorber des radiations qu'il émet lui-même dans des conditions déterminées".

Exemple : atome de sodium

Un atome de sodium, soumis à un champ énergétique E, passe de l'état fondamental à l'état excité en perdant son électron le plus externe suivant la réaction



Ce dernier état étant instable, l'électron tend à revenir à l'état fondamental; en émettant une radiation caractéristique du sodium avec une intensité I proportionnelle au nombre d'atomes mis en jeu.

On a donc mis en évidence un moyen de dosage qui pourra s'effectuer relativement par rapport à une série d'échantillons de concentrations connues et croissantes appelés points d'étalonnage.

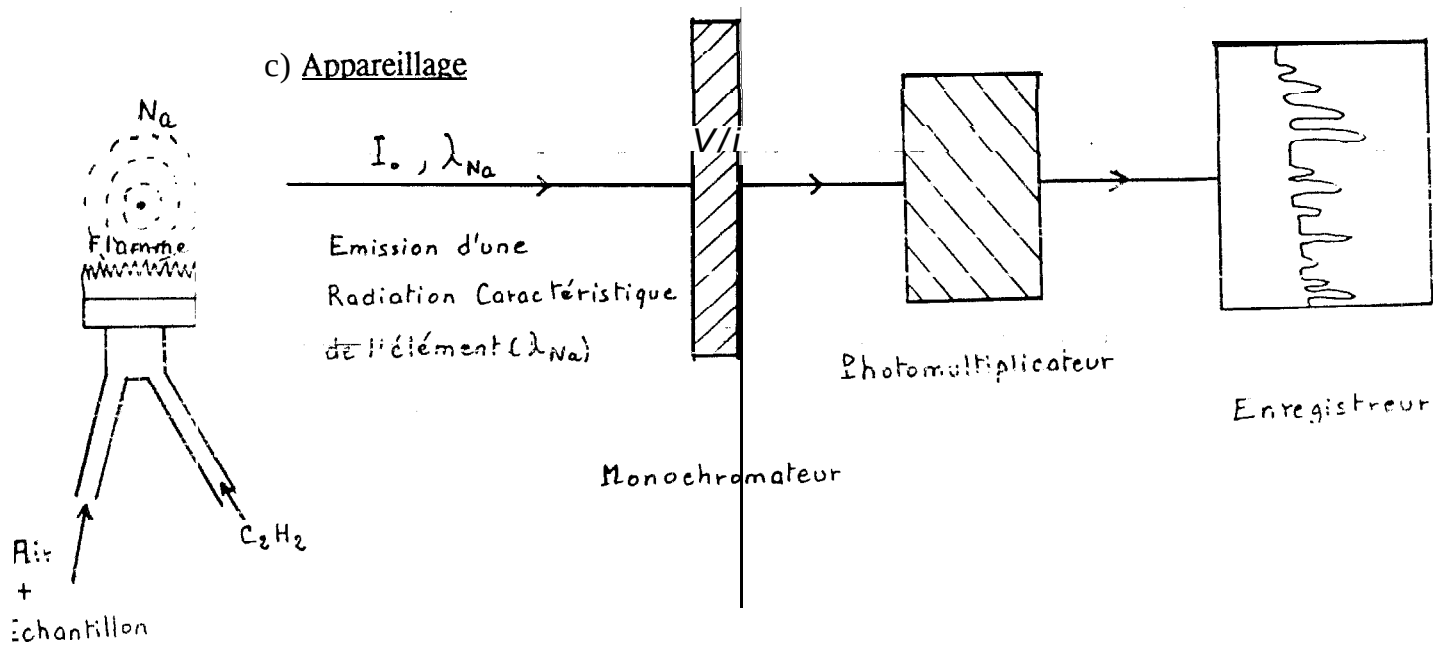
Cette technique ne peut **être utilisée** que pour les éléments facilement ionisables tels que les alcalins (Na, K, Li, Cs, Rb).

b) Rôle de la flamme

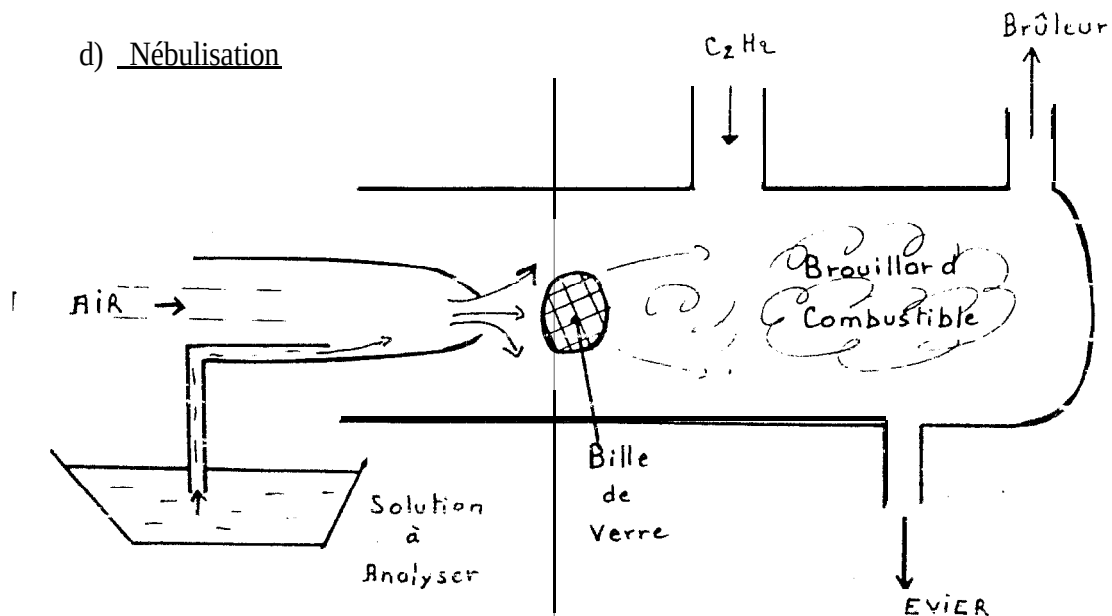
Elle joue 3 rôles :

- vaporisation du solvant
- rupture des liaisons **moléculaires** pour donner un "nuage" d'atomes.
- fourniture d'**énergie** pour provoquer l'excitation.

c) Appareillage

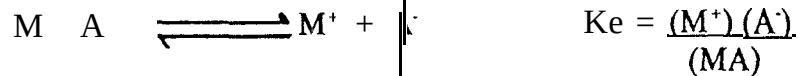


d) Nébulisation



Le nombre N d'atomes envoyés dans la flamme sous forme de combinaisons chimiques est fonction de la concentration.

Le brouillard arrive au niveau du brûleur. L'énergie de la combustion le vaporise. Il y a dissociation du complexe chimique. Un équilibre s'établit entre le niveau fondamental et le niveau excité :



3.1.2 Absorption atomique

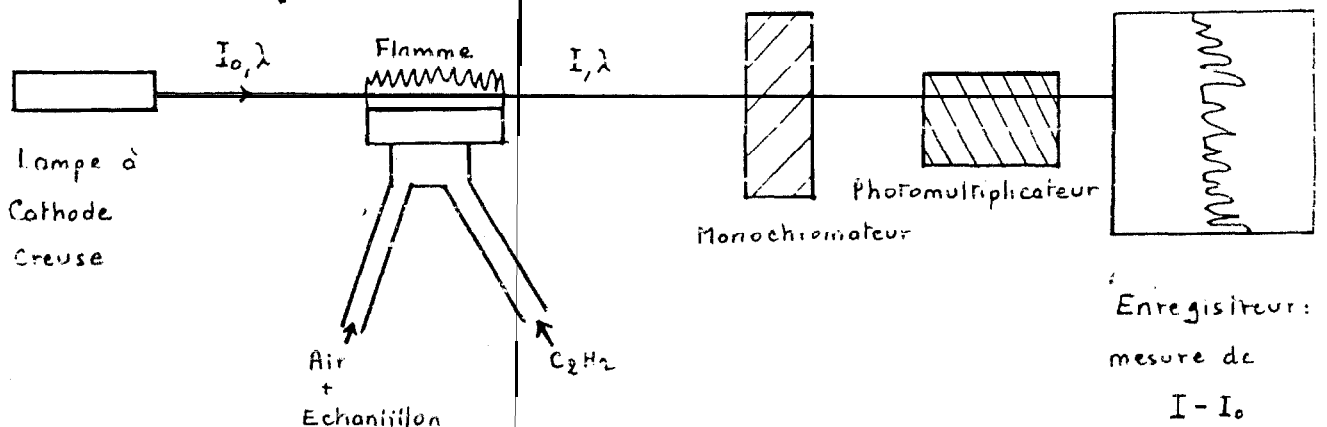
Si l'on veut doser du Ca. par exemple, dans les conditions décrites précédemment, aucun signal n'apparaîtra au niveau de l'enregistreur : la flamme, dans ce cas, vaporise toujours le solvant, provoque la dissociation (plus ou moins totale) des complexes chimiques mais ne fournit pas une énergie suffisante pour provoquer l'excitation.

Dans ce cas 2 solutions sont alors possibles :

. augmenter la température de la flamme, en utilisant par exemple un mélange N_2O/C_2H_2 .

avoir recours à une lampe dont la cathode creuse est composée de l'élément à analyser.

La lampe à cathode creuse émet le rayonnement caractéristique avec une intensité I_0 . Au niveau du brûleur, les atomes à l'état fondamental absorbent de l'énergie et passent à l'état excité avant d'émettre la radiation absorbée caractéristique de l'élément. L'énergie "absorbée" par les atomes ($I_0 - I$) est mesurée par un dispositif approprié.



3.1.3 Les interférences en spectrométrie de flamme

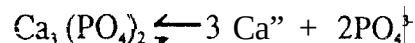
Les difficultés les plus sérieuses en spectrométrie proviennent de perturbations dont les corps accompagnant l'élément sont les causes.

Les interférences qui nous intéressent sont de deux ordres :

a) interférences dues à la formation de complexes réfractaires .

Exemple : interférences entre Ca, Al et P

Il y a formation de complexes $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Al PO_4 réfractaires. Leurs points de fusion sont élevés et leur dissociation difficile.



b) Interférences d'ionisation

L'équilibre d'ionisation du potassium s'écrit



avec une constante $k = \frac{(\text{K}^+) \cdot (\text{e}^-)}{(\text{K})}$

Si l'on dose le K en présence de fortes concentrations de sodium, la dissociation du Na introduisant une grande quantité d'électrons, modifie l'équilibre dans le sens 2, c'est-à-dire tend à favoriser la formation du K non ionisé.

Cela se traduit par des erreurs sur les concentrations à déterminer.

3.1.4 Correction des interférences

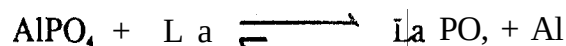
La correction des interférences se fait par double voie

a) Action sur la flamme

Eviter les flammes trop chaudes provoquant la formation des composés oxygénés $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 en employant une flamme plutôt réductrice.

b) Action d'un correcteur chimique.

- Le lanthane est capable, par complexation, de favoriser la dissociation de nombreux composés réfractaires dans la flamme :



On l'utilise notamment sous forme de chlorure, pour inhiber les interférences entre Ca, Al et P.

- Le césium, élément très facilement ionisable introduit dans la flamme une quantité très importante d'électrons qui "tamponnent" l'équilibre de dissociation du K et le rendent peu sensible à la présence ou l'absence de Na.

3.2 Chromatographie ionique

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants d'un mélange fondée sur l'absorption sélective. Les anions fixés sur une résine sont élués dans le temps de façon sélective par un éluant dont on peut faire varier la composition de façon contrôlée. Les anions dosés sont les chlorures, les sulfates, les fluorures, les nitrites, les bromures, les citrates et les oxalates.

Un exemple de chromatogramme est donnée en annexe n° 1.

3.3 Absorption moléculaire ou colorimétrie

Un faisceau de lumière chromatique traverse une solution colorée à analyser. De la proportion d'intensité lumineuse absorbée, on déduit la concentration en élément responsable de la coloration de la solution à étudier.

La concentration en ammonium de la solution du sol est déterminée par l'analyse de la coloration qu'il développe avec du chlorisocyanurate de sodium en présence de salicylate et de nitroprussiate de NE.

3.4. Titrimétrie : dosage des carbonates (CO_3^{2-}) et bicarbonates (HCO_3^-)

Les carbonates et bicarbonates sont dosés par titrimétrie avec $\text{HCl } 10^{-2}\text{N}$ suivant les réactions (1) et (2) schématisées en annexe n° 2.

	ml de $\text{HCl } 10^{-2}\text{N}$ versés	pH ou indicateur coloré
(1) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_3\text{H}^-$	t	8.5 ou virage de phénol phtaléine
(2) $\text{CO}_3\text{H}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	z*	4.0 ou virage du vert de bromocrésol

* z = volume total de HCl versé depuis le DEBUT du dosage

Calculs : soient p (g) la masse de sol utilisée
 V (ml) le volume de la solution d'extraction
 PE (ml) le volume de la prise d'essai

il vient :

$$CO_3' \text{ (meq/100 g Sol)} = \frac{2 t \times V}{PE \times p}$$

$$CO_3' \text{ (mg/l) (dans le cas d'une eau)} = \frac{20 t \times 30}{PE} = \frac{600 t}{PE}$$

et $HCO_3' \text{ (meq/100 g Sol)} = \frac{(z - 2 t) \times V}{PE \times p}$

$$HCO_3' \text{ (mg/l)} = \frac{10 (z - 2 t) \times 61}{PE}$$

IV · ANALYSE DES RESULTATS OBTENUS

4.1 Les échantillons

La localisation des échantillons a été décrite dans le paragraphe II.

En raison de la nature très chargée de l'eau d'irrigation, le traitement ICC n'a pas été interprété.

4.2 Caractéristiques analysées du sol de départ

Le graphique n° 1 résume l'évolution des différents paramètres caractéristique du complexe d'échange en fonction de la profondeur sur le sol de jachère.

4.3 Effets des différents facteurs sur le complexe d'échange

a) Effets des types de cultures

Le graphique n° 2 montre un effet net du type de culture (arachide ou mil) dans les 20 premiers centimètres du sol sur le complexe d'échange.

b) Effet du compost

L'absence d'une parcelle témoin compostée mais non cultivée ne permet pas l'analyse de ce facteur seul mais en liaison avec les cultures associées.

Des détails relatifs à la composition du compost manquent actuellement.

Le graphique n° 3 présente l'effet du compost sur quelques caractéristiques sur sol cultivé.

Le compost a tendance, en première approximation, à maintenir les caractéristiques de départ du sol dans les 2 types de culture

c) Effet de la fumure minérale

L'étude de cet effet a consisté à comparer les traitements T1 (0% de fumure minérale et T4 (100 % de fumure minérale) du TPS pour les deux cultures et pour les trois horizons (0 - 10 cm, 10 - 20 cm, 20 - 30 cm).

1. Arachide

		Ca(meq/100 g)	Mg(meq/100g)	CEC(meq/100g)	Al(meq/100g)	pH
T1	0 - 10 cm	3.65	1.04	4.92	0.00	6.08
	10 - 20 cm	4.39	1.22	5.80	0.00	5.12
	20 - 30 cm	5.48	1.77	6.72	0.00	6.10
T4	0 - 10 cm	3.44	0.88	4.54	0.00	6.27
	10 - 20 cm	4.03	1.11	5.32	0.00	5.49
	20 - 30 cm	7.50	1.06	7.51	0.00	7.44

2. Mil

T1	0 - 10 cm	1.48	0.78	2.92	0.13	4.67
	10 - 20 cm	2.22	1.00	3.76	0.22	4.46
	20 - 30 cm	3.48	1.29	5.02	0.00	5.37
T4	0 - 10 cm	1.37	0.67	2.61	0.13	4.68
	10 - 20 cm	2.33	0.98	3.82	0.13	4.62
	20 - 30 cm	3.85	1.35	5.16	0.00	5.84

Les données obtenues permettent de décrire des tendances :

- * acidification en surface (0 - 20 cm pour l'arachide et 0 - 10 cm pour le mil)
- * basification en profondeur, plus franche pour l'arachide que pour le mil.

En résumé, les résultats de ces premières expérimentations montrent la tendance du compost à maintenir les caractéristiques du sol de départ. Une étude plus fine et détaillée sera nécessaire dans le temps pour compléter les analyses faites notamment en analysant le carbone et l'azote. Une analyse plus complète de la solution du sol devrait être faite afin de mieux appréhender le rôle de ces anions dans la nutrition des plantes.

La tendance bien connue d'acidification des sols sous culture, accélérée par l'utilisation d'engrais minéraux n'a été que faiblement mise en évidence. L'essai étant implanté dans un sol "deck", les phénomènes d'acidification mettront du temps pour se mettre en évidence. Pour bien appréhender les phénomènes chimiques responsables de

l'acidification, un suivi de l'essai dans le temps est nécessaire.

Le maintien de la **fertilité** des sols **sous** culture avec ou sans engrais **minéral** demeure une **question délicate**. Pendant **longtemps** la recherche de rendements **élevés** a été le but recherché en fertilisation minérale. Mais **il devient** clair aujourd'hui, qu'une fertilisation correcte doit tenir compte à la fois des rendements et du devenir des sols.

Pendant ces trois mois, un grand **nombre** de **déterminations** ont **été** effectuées (voir résultats en annexe). Parmi les **analyses faites**, certaines sont classiques (complexe **d'échange**) et d'autres nouvelles telles que les **anions organiques** (fluorures, acétates, oxalates, etc..). Le rôle des **anions organiques** dans la nutrition des plantes devrait faire l'objet de travaux plus importants.

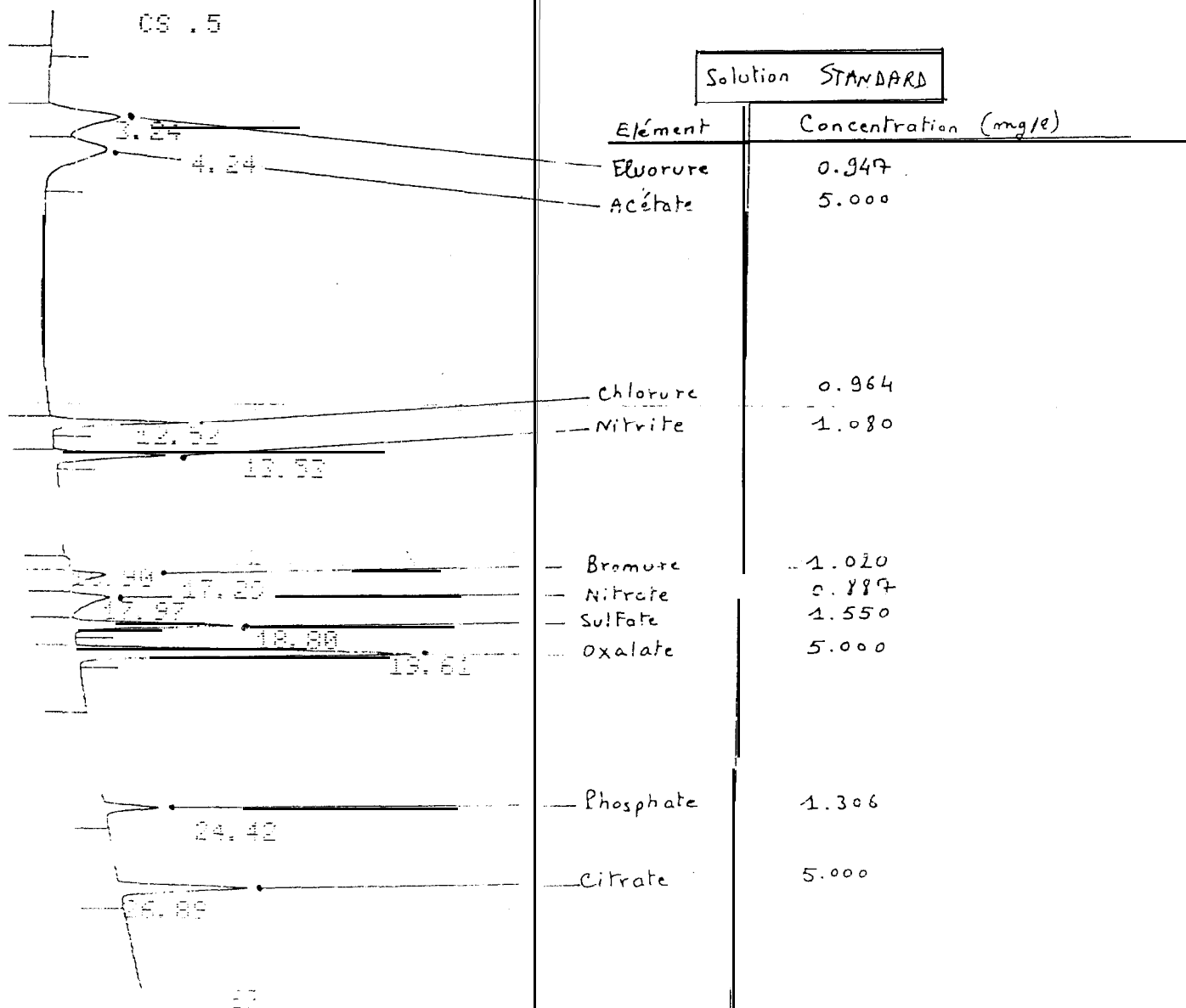
La formation théorique et pratique **acquise** m'a permis d'avoir de meilleures connaissances sur le sol et sur la solution du sol. Elle m'a permis aussi de cerner beaucoup de **problèmes** relatifs aux techniques **d'analyses** et à l'appareillage.

504--	1.501	18.76	2813607	621875201.936
OXALATE	4.935	19.59	7787262	621578006.6
P04---	1.054	24.36	746735	62 707952.527
CITRATE	4.962	26.79	2830699	63 570473.8

TOTALS 21.697 26401591

CA= 1 ANNEXE n° 1. CHROMATOGRAPHIE Ionique - Exemple de Chromatogramme.

CHANNEL A INJECT 12-06-90 09:36:32



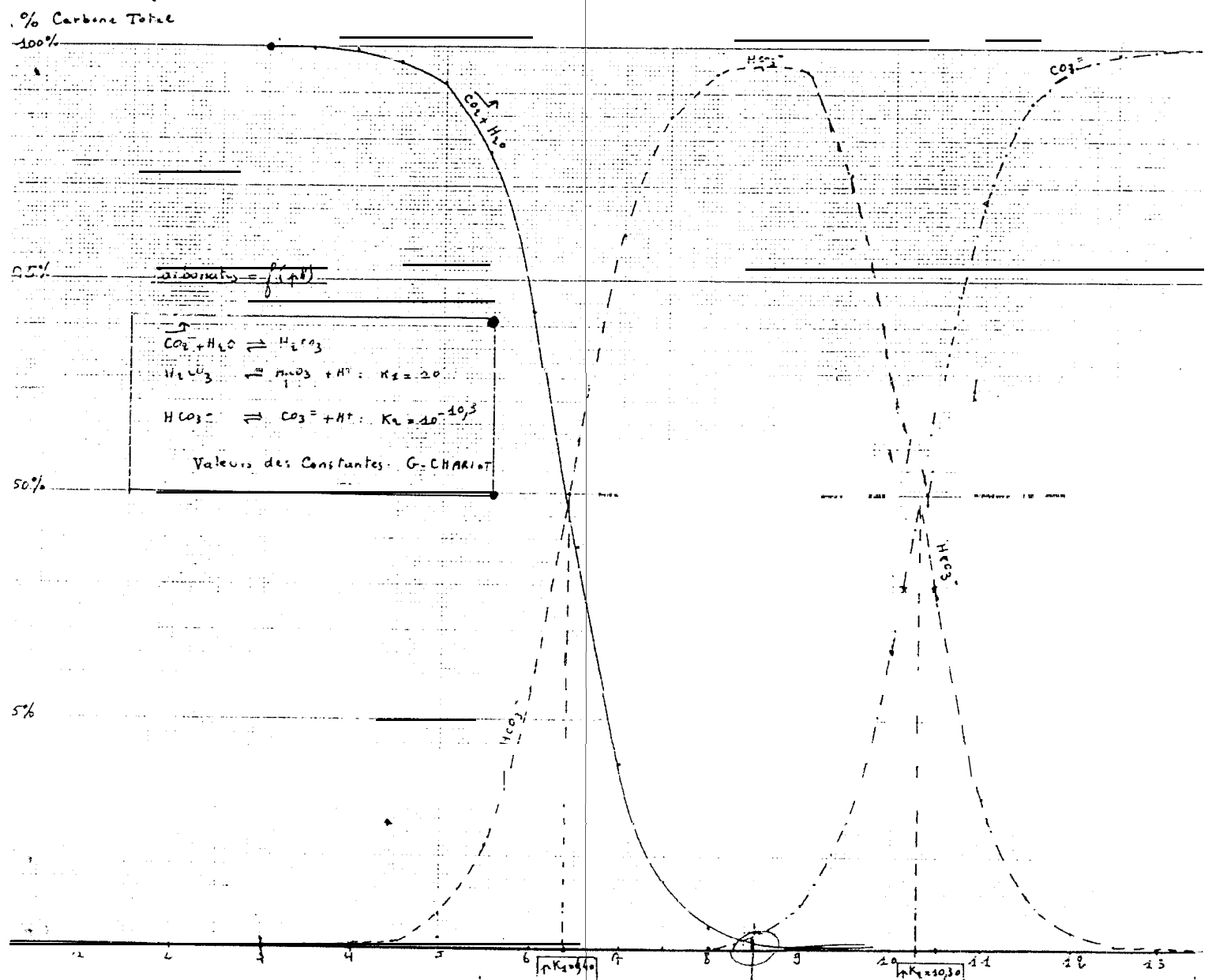
GRANDPATE LONG 1.000 00 09:36:32 CH= "A" P04=

FILE 0. METHOD 5. RUN 48 INDEM CALIB

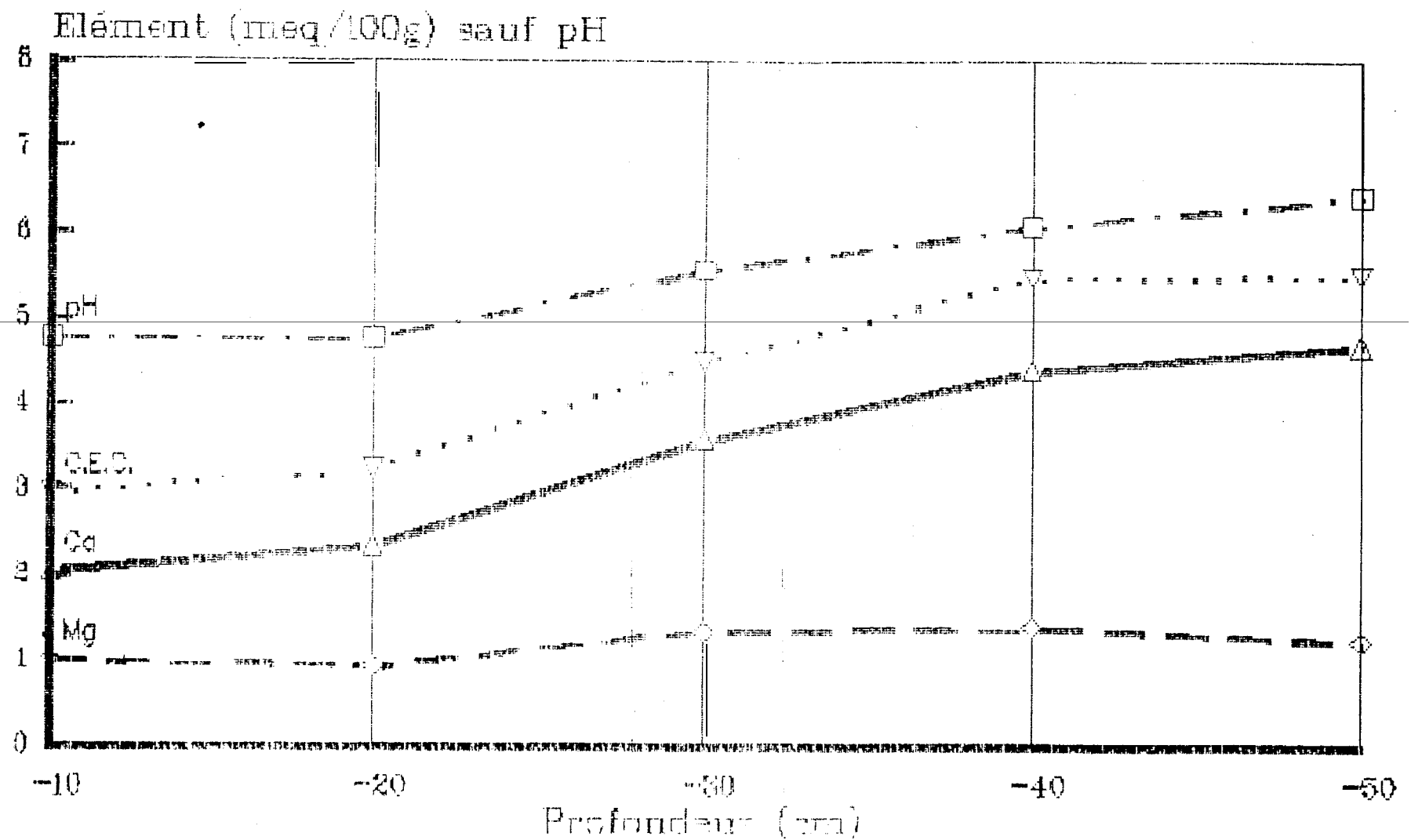
ANALYST: DI

	MB/L	R	AREA	GC	RF
0.	0.00	0.00	67155	62	
0.	0.00	0.00	72615	63	
0.964	0.964	0.964	53098	612544707.469	
1.00	1.00	1.00	20334	612063272.222	
0.	0.00	0.00	07435	62	
1.00	1.00	1.00	09166	62 891339.216	
0.887	0.887	0.887	94511	621346686.504	
1.55	1.55	1.55	10717	631740849.678	
5.	5.00	5.00	49177	611529835.399	

ANNEXE n°1: GRAPHIQUE de PRESENCE des FORMES $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$
en Fonction du pH



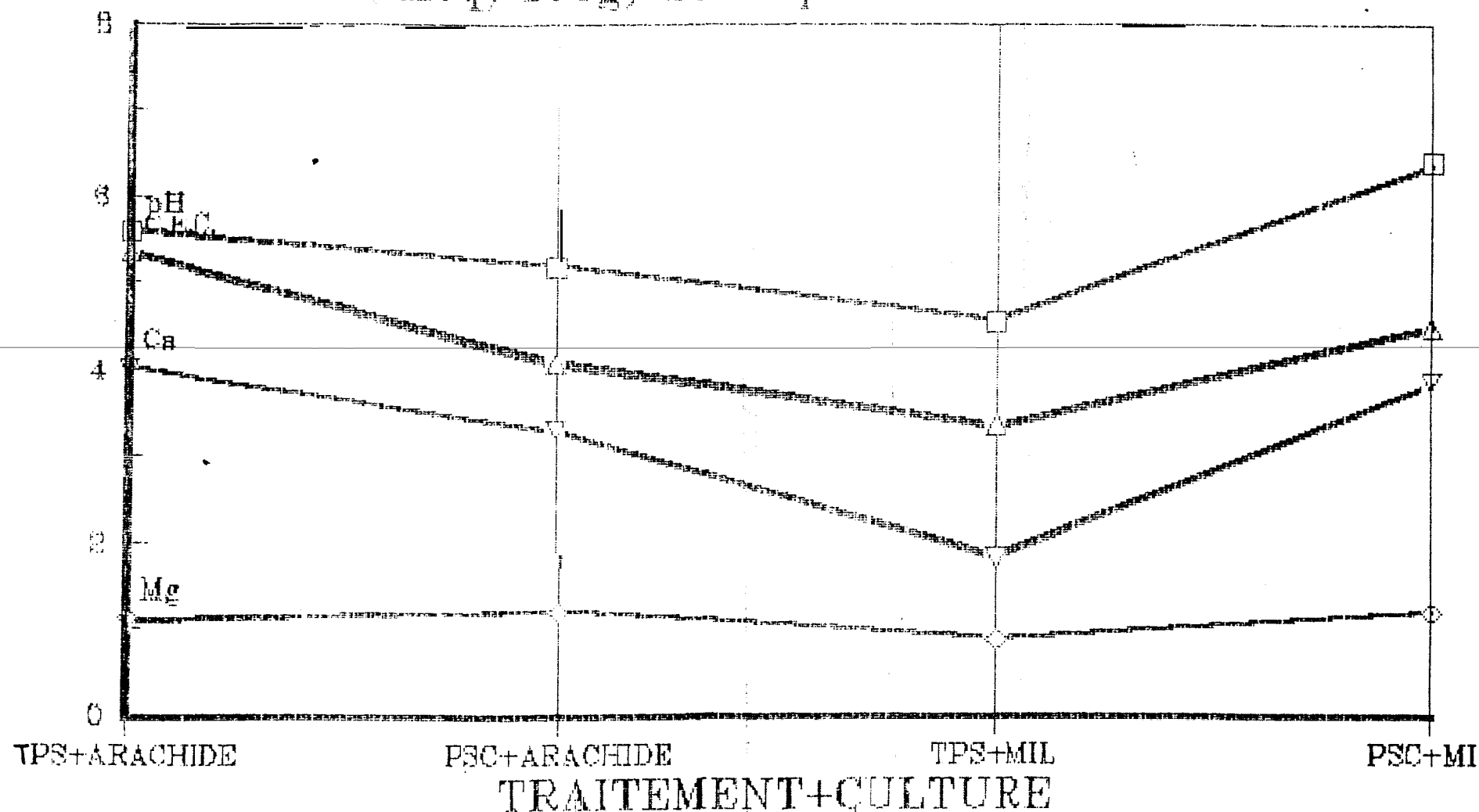
Evolution du COMPLEXE d'ECHANGE en fonction de la Profondeur (cm) Sol de BAMBEY - JACHERE



Le graphique no 1

EFFET du COMPOST sur les CULTURES SOL de BAMBEY

ELEMENT (meq/100g) sauf pH



Pour TOUS les ELEMENTS MOYENNE des DEUX
PREMIERS HORIZONS (0-20 cm)

graphique no 3