



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ZIANE ACHOUR- DJELFA
FACULTÉ DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DÉPARTEMENT DES SCIENCES AGRONOMIQUES ET VÉTÉRINAIRES

COURS

Hydrogéochimie de la solution du sol

DESTINÉ AUX ÉTUDIANTS DE :

1^{ÈRE} ANNÉE MASTER, EAU ET ENVIRONNEMENT

Présenté par : Dr. BOUTELDJAOUI Fatah, MCB, Université Ziane Achour- Djelfa

ANNÉE UNIVERSITAIRE 2022/2023

CHAPITRE II. GEOCHIMIE DE LA SOLUTION DU SOL

II.1. Généralités sur les processus géochimique

L'évolution de la **composition chimique** de la solution du sol résulte de plusieurs **processus géochimiques** qui se produisent dans les sols. Il existe dans le **sol** trois **processus de changement de phase** qui peuvent contribuer au mécanisme de cette évolution chimique : le processus de **précipitation –dissolution** des minéraux ; le **processus d'adsorption**; le processus **d'échange ionique** et le **processus d'oxydoréduction**.

II.2. La précipitation - dissolution des minéraux

La dissolution d'un minéral de composition **AB** se fait selon la réaction :



Il est possible de calculer le **produit ionique Q** de la solution à partir de la relation suivante :

$$Q = (A^+) \times (B^-) \quad (2)$$

Le **produit ionique (1)** ainsi obtenu peut être comparé au **produit de solubilité Ks (T, P)** du minéral **AB**. Le produit de solubilité est une **constante thermodynamique à température (T) et pression (P) constantes**. Trois possibilités peuvent se présenter.

Q < Ks (T, P): la solution est **sous-saturée** par rapport au minéral, si ce dernier est en contact avec la solution, cette dernière le **dissoudra**. La masse du minéral solide diminuera alors que les concentrations et les activités des éléments augmenteront. Le **produit ionique Q** augmentera également.

Q > Ks (T, P): la solution est **sursaturée**, les éléments **A** et **B** vont s'associer pour former un minéral solide **AB**. Les concentrations et donc les activités de **A** et **B** vont diminuer de manière à ce que **Q** diminuera également. Le **minéral AB précipite** plus ou moins rapidement selon les **considérations cinétiques**.

Q = Ks (T, P), la solution et le minéral sont en **équilibre thermodynamique**, il n'y a ni **dissolution** ni **précipitation**.

Concepts théorique :

L'état de saturation d'une solution peut être défini aussi à partir de **l'Enthalpie libre, ou Énergie de Gibbs (ΔG_r)** :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{(A^+)(B^-)}{(AB)} \quad (3)$$

ΔG_r° (kJ / mol) : c'est **l'enthalpie libre standard à 25° C et 1 atm**

(A^+), (B^-) et (**AB**) les activités des éléments impliqués dans la réaction.

CHAPITRE II. GEOCHIMIE DE LA SOLUTION DU SOL

R : est la constante des gaz parfaits ($8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ / deg. mol)

T : la température absolue.

Le signe de ΔG_r indique le sens de la **réaction** :

si $\Delta G_r > 0$, la réaction favorise la **précipitation**,

si $\Delta G_r < 0$, la réaction favorise la **dissolution**,

A l'équilibre, $\Delta G_r = 0$, l'équation (3) sera égale à :

$$\Delta G_r = - RT \ln \frac{(A^+)_{\text{éq}} (B^-)_{\text{éq}}}{(AB)} \quad (4)$$

En substituant (4) dans (3) :

$$\Delta G_r = RT \ln \frac{(A^+) (B^-)}{(AB)} \frac{(A^+)_{\text{éq}} (B^-)_{\text{éq}}}{(AB)} \quad (5)$$

$$Q = \frac{(A^+) (B^-)}{(AB)} \quad (6)$$

$$K_{ps} = \frac{(A^+)_{\text{éq}} (B^-)_{\text{éq}}}{(AB)} \quad (7)$$

K_{ps}: constante thermodynamique d'équilibre ou produit de solubilité, dépend de la **température** (T) et de la **pression** de la réaction considérée.

Avec (A⁺éq) et (B⁻éq) sont les activités des ions A et B à l'équilibre,

$$\Delta G_r = RT \ln \frac{Q_{AB}}{K_{AB}} \quad (8)$$

K_{AB} est le produit de solubilité et **Q_{AB}** le produit ionique de la solution par rapport au minéral **AB**.

L'état de saturation d'une solution par rapport au minéral **AB** peut être donc apprécié par

L'indice de saturation **IS_{AB}** qui s'écrit ainsi :

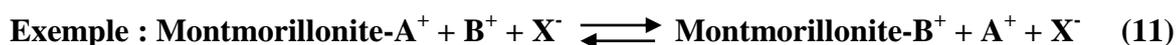
$$IS_{AB} = \log \frac{Q_{AB}}{K_{AB}} \quad (9)$$

- Lorsque **IS < 0** la solution est **sous saturée** par rapport au minéral
- Lorsque **IS > 0** la solution est **sursaturée** par rapport au minéral
- Lorsque **IS = 0** la solution est en **équilibre** avec le minéral.

III.3. Les échanges cationiques

Dans les milieux naturels, ce sont les **minéraux argileux**, la **matière organique** et, dans une moindre mesure, les **oxydes**, qui ont une capacité à **échanger des cations** avec la **solution** qui est à leur contact. Considérant un **échangeur** avec une **charge négative** et constante saturée par des ions A^+ , placé dans une solution contenant les ions X^- et B^+ . La réaction d'échange peut s'écrire ainsi

:



(Argile)

Comme les sols sont constitués de plusieurs types d'argiles et que plusieurs cations sont présents dans la solution du sol (Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ , NH_4^+), une rigoureuse description théorique ou expérimentale de la distribution ionique est difficile. Pour cela, les échanges de cations sont étudiés en **système binaire**.

Dans le cas d'échange entre des monovalents la relation est la suivante :



CA : Complexe adsorbant du sol

Des équations sont proposées sur la base de la **loi d'action de masse**, l'équation de **GAPON (1933)** en est un exemple. L'équation de **GAPON (1933)** s'écrit :

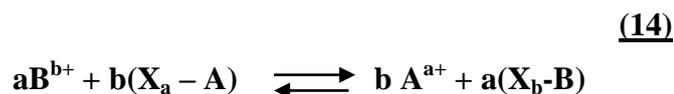
$$K_G = \frac{(K^+_e)(Na^+)}{(Na^+_e)(K^+)} \quad (13)$$

K_G : Constante de GAPON

K^+_e , Na^+_e : teneurs échangeables

Na^+ , K^+ : teneurs solubles

L'échange de deux cations **A**, de valence **a**, et **B**, de valence **b**, entre la **solution** et l'**échangeur X** peut s'écrire comme :



III.4. L'adsorption des cations

Le terme « **adsorption** » est utilisé pour désigner l'**accumulation d'espèces chimiques** à l'interface entre la **phase liquide** et des **surfaces solides**, sans le développement d'un arrangement moléculaire

CHAPITRE II. GEOCHIMIE DE LA SOLUTION DU SOL

à **trois dimensions**. Elle peut être liée à des **interactions (adsorption chimique)**, faisant intervenir des liaisons covalentes, ou physiques, où elle est interprétée en termes **d'interactions électrostatiques (adsorption physique)**.

L'**adsorption physique** est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée jusqu'à maintenir l'électroneutralité. Les énergies mises en jeu dans ce mécanisme d'adsorption sont relativement faibles et il n'y a pas de formation d'une liaison chimique entre la surface et le soluté.

D'une manière générale, l'intensité de **fixation des cations** se fait selon l'ordre **décroissant** suivant : $H^+ > Ca^{++} > Mg^{++} > Na^+$. Les ions de **même valence** sont d'autant **moins adsorbés** que le diamètre de l'ion hydraté est **plus petit**, ce sont les ions de diamètre plus important qui sont le **mieux adsorbés**.

Exemple : La **fixation** du Na^+ sur les **minéraux argileux** est **équivalente** pour la **montmorillonite** et la **Kaolinite**. Le **magnésium** et le **calcium** sont plus fortement retenus par la **montmorillonite** puis vient la **kaolinite** et enfin la **muscovite**.

III.5. Les mécanismes de la salinisation des sols

La **salinisation** est généralement considérée comme le processus général regroupant trois grands mécanismes : la **salinisation neutre**, la **salinisation alcaline** ou **alcalinisation** et la **sodisation**.

5.1. La salinisation

L'origine de la **salinisation** des sols agricoles varie d'une région à l'autre. Les causes sont multiples et sont liées, d'une part, à la **nature géologique** et **chimique** de la **roche mère** qui est constituée de **minéraux sodiques, potassiques, magnésiques, carbonates et bicarbonates** et dont l'altération donne souvent des sels solubles dans la **solution du sol**, on parle de la **salinisation primaire**.

D'autre part, les **conditions climatiques arides**, les **évaporations** considérables et l'utilisation des **eaux d'irrigation** de qualité médiocre sans **système de drainage** fonctionnel.

La **salinité** est couramment exprimée par la **conductivité électrique (CE)** à **25°C** d'une solution du sol obtenue à partir d'un extrait de pâte saturé d'un **échantillon de terre**. Elle est exprimée en **décisiemens par mètre (dS/m)** à **25°C (USSS, 1954)**. Le **tableau 1**, présente la relation entre la conductivité électrique et le degré de salinité. D'après **Richards, (1954)**, un **sol** est **salin** si sa **conductivité électrique** de l'extrait de la pâte saturée est supérieure à **4 dS/m**; cette valeur critique constitue le seuil de sensibilité de la **majorité des plantes** à la **salinité** des sols. $1dS / m = 1 mS / cm = 1 mmhos / cm = 0.1 S / m = 1000 \mu S / cm$.

CHAPITRE II. GEOCHIMIE DE LA SOLUTION DU SOL

1 dS/m= 1 mmhos/cm = 640 mg de sels,

Tableau 1 : Classification des sols salés d'après USSL Staff, (1954).

Classe de salinité	Conductivité Electrique de l'extrait de pâte saturée (dS/m)
Non salin	0 à 4
Modérément Salin	4 à 8
Fortement Salin	8 à 16
Très fortement Salin	> 16

III.5.2. L'alcalinisation

Le processus d'alcalinisation intervient lorsqu'un sol à complexe saturé en sodium se transforme physiquement suite aux réactions d'échange entre l'ion Na^+ et les protons au moment d'une humectation.

Dans le milieu naturel, l'acide faible le plus fréquent est l'acide carbonique (H_2CO_3), qui provient de la dissolution du CO_2 dont la dissociation fournit de l'alcalinité (MONTOROI, 2005). L'alcalinité peut s'écrire (BARBIERO et al., 1995).

$$\text{Alcalinité} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (\text{éq/l}) \quad (15)$$

III.6. Les principales voies de la salinisation

L'approche géochimique permet de déterminer la voie d'évolution de la salinisation des sols, soit vers la voie **saline neutre**, soit vers la **voie alcaline** (VALLES et al., 1983).

L'évolution chimique d'un sol vers une voie **saline neutre** ou vers une **voie alcaline** est contrôlée par un paramètre qui reflète l'alcalinité de l'eau, c'est le **Résiduel Sodium carbonate (RSC)** proposé par EATON (1950). Le (RSC) est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\text{RSC (éq/l)} = \text{alcalinité} - [\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}] \quad (16)$$

Dans les milieux alcalins, l'alcalinité peut se réduire à l'alcalinité carbonatée, ce qui donne :

$$\text{RSC (éq/l)} = [\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}] \quad (17)$$

Le **RSC** mesure, précisément, la présence d'un excès de **carbonates** (CO_3^{2-}) et de **bicarbonates** (HCO_3^-) par rapport aux ions Ca^{++} et Mg^{++} exprimés en éq/l.

La source primaire de **carbonates** et de **bicarbonates** dans les sols est l'**acide carbonique** (H_2CO_3) qui se forme lorsque le CO_2 dégagé des **réactions microbiennes** et de la **respiration des racines** réagit avec l'eau.

CHAPITRE II. GEOCHIMIE DE LA SOLUTION DU SOL

Tableau 2. Les réactions d'équilibre du système CO₂ - H₂O à 25°C

N° de la réaction	Réactions d'équilibre	log K
1	CO ₂ (g) + H ₂ O \rightleftharpoons H ₂ CO ₃	-1,46
2	H ₂ CO ₃ \rightleftharpoons H ⁺ + HCO ₃ ⁻	-6,36
3	HCO ₃ ⁻ \rightleftharpoons H ⁺ + CO ₃ ²⁻	-10,33
4	CO ₂ (g) + H ₂ O \rightleftharpoons H ⁺ + HCO ₃ ⁻	-7,82
5	CO ₂ (g) + H ₂ O \rightleftharpoons 2 H ⁺ + CO ₃ ²⁻	-18,15

III.6. La sodisation

Le mécanisme de **sodisation** se produit lorsque le **complexe d'échange** est **progressivement** saturé par l'**ion sodium**. Lorsqu'il s'accumule sur le complexe d'échange, les **argiles se dispersent** et le comportement **physique** du **sol** est diversement affecté selon la **conductivité électrique** de la solution du sol.

1.4.1 Paramètres d'évaluation de la sodisation

- **Pourcentage de sodium échangeable (ESP)**

La **sodisation** est exprimée par la **sodicité** qui représente un état de saturation partielle du **complexe adsorbant** en Na⁺ provoquée par une solution **salée riche** en **sels de sodium** et pauvre en **alcalino-terreux**. Elle est exprimée par le pourcentage de sodium échangeable (ou **Exchangable Sodium Percentage (ESP)**), qui représente la part de sodium adsorbé sur le complexe d'échange, il est fonction de la **capacité d'échange cationique (CEC)**, et il est calculé par la formule suivante (USSL, 1954) :

$$ESP = 100 \times [Na^+] / CEC \text{ en } (\%) \quad (17)$$

la **CEC** désigne la capacité d'échange cationique en **meq/100 g** du sol et [Na⁺] la concentration du **sodium** échangeable en **meq/100g**.

Les sols sont considérés sodiques quand leur **ESP** est supérieure à **15 %** (USSL, 1954).

- **Sodium Adsorption Ratio (SAR)**

Le degré de **sodisation** peut être estimé aussi pour une solution du sol ou une eau d'irrigation à partir du **Sodium Adsorption Ratio (SAR)**, défini par **GAPON, (1933)**. Le **SAR** est calculé selon la formule proposée par **Gapon (1933)** rapporté par **Richard (1954)**.

$$SAR = [Na^+] / \sqrt{([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]) / 2} \quad (18)$$

CHAPITRE II. GEOCHIMIE DE LA SOLUTION DU SOL

où $[\text{Na}^+]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{Mg}^{2+}]$ désignent respectivement les **concentrations des cations** solubles Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} , exprimées en **meq/l**

Les risques de dégradation des sols par le phénomène de **sodisation** peuvent être résumés comme suit :

Classe de risque	Risque de sodicité
$\text{SAR} < 10$	Faible
$10 < \text{SAR} < 18$	Moyen
$18 < \text{SAR} < 26$	Élevé
$\text{SAR} > 26$	Très élevé

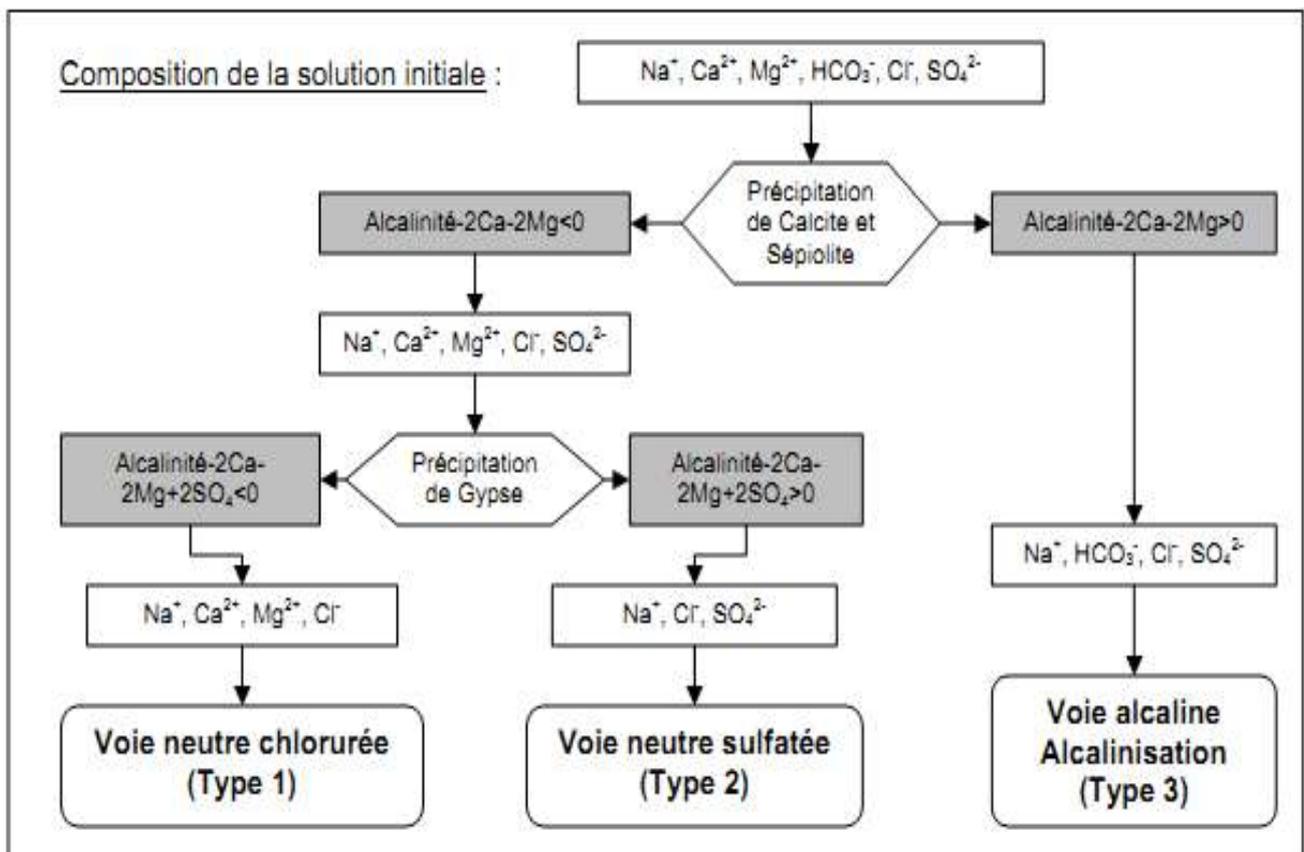


Figure 1. Présentation schématique des principales voies de salinisation des sols.