

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

المدرسة الوطنية العليا للفلاحة الحراش – الجزائر
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE AGRONOMIQUE EL-HARRACH - ALGER

MEMOIRE

*Présenté en vue de l'obtention du diplôme de
Magister en Sciences Agronomiques*

Ecole doctorale : Science du sol

Les processus géochimiques de la salinisation des sols du Bas-Chélif

par M^{elle}: **LAOUFI Hadjer**

Devant le jury composé de :

<i>Président du jury :</i>	M ^r DJILI K.	Professeur
<i>Rapporteur :</i>	M ^r DAOUD Y.	Professeur
<i>Examineurs :</i>	M ^r DRIDI B.	Maître de conférences
	M ^{me} KOURGLI N.	Chargée de cours

A toute ma famille

A tous mes amis

A tous ceux que j'aime

Je dédie ce modeste travail

Hadjer.

Remerciements

Je remercie DIEU, le tout puissant de m'avoir donné la santé et la force pour accomplir ce travail.

Tous mes remerciements vont à **M^r DJILI K.**, professeur au département de science du sol à l'ENSA El-Harrach, qui m'a fait l'honneur en acceptant de présider ce jury, ainsi que pour le savoir qu'il m'a inculqué.

J'exprime ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à **M^r DAOUD Y.**, professeur au département de science du sol à l'ENSA El-Harrach, d'abord de m'avoir donné la chance de découvrir un nouveau monde pour moi, celui de la géochimie, en acceptant de diriger ce travail, ainsi pour son aide, ses conseils, sa disponibilité, sa patience, ces encouragements et ces orientations.

Je remercie en particulier **M^r DRIDI B.**, maître de conférences au département de science du sol à l'ENSA El-Harrach, d'avoir accepté de juger ce travail, ainsi pour les efforts qu'il a fait pour la réussite de cette Ecole Doctorale.

Je remercie vivement **M^{me} KOURGLI N.**, chargée de cours au département science du sol à l'ENSA El-Harrach pour bien vouloir juger ce travail, ainsi pour son aide et sa gentillesse.

Je tiens à remercier vivement **M^r HAMDY AISSA B.**, maître de conférences à l'université de OUARGLA, **M^r DELLAL A.**, maître de conférences à l'université de TIARET et **M^r DJEMAI R.**, maître de conférences à l'université de ANNABA pour leur aide et leurs conseils.

J'adresse l'expression de mes vives et respectueuses gratitude à **M^{me} DOSSO M.**, enseignante - chercheur en science du sol au Centre National d'Etudes Agronomiques des Régions Chaudes (CNEARC), France, **M^{me} FAVRE F.**, professeur à l'Ecole d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg, Suisse et **M^r TESSIER D.**, directeur de l'Unité de Science du sol à l'INRA Versailles, France, qui m'ont fait bénéficier de leurs travaux sur la géochimie des sols salés ainsi que pour toute la documentation précieuse qu'il m'ont fait profit.

Je tiens également à témoigner ma reconnaissance à l'ensemble des techniciens du département de science du sol notamment, *Redouane, Ammar, Ahmed, Abd Erahim*, à la secrétaire *Madame Hassiba*, ainsi qu'au personnel de la bibliothèque centrale.

Ce mémoire n'aurait jamais pu voir le jour que grâce aux encouragements et au soutien indéfectible de ma chère mère. Merci beaucoup maman.

Je remercie du fond du cœur tous ceux qui par leur savoir, leur soutien, leur confiance ou leur amitié ont contribué à la réalisation et à l'achèvement de ce travail.

Résumé

Les processus géochimiques de la salinisation des sols du Bas-Chéiff

Ce travail porte sur l'étude des processus géochimiques qui contrôlent l'évolution de la composition chimique de la solution du sol et de la garniture cationique du complexe adsorbant lors des différentes phases de concentration de la solution de dix échantillons des du Bas-Cheliff. Les processus qui ont fait l'objet de ce travail sont la précipitation des minéraux et les échanges ioniques.

La méthodologie adoptée dans ce travail est basée sur le fait que l'ensemble des solutions des sols étudiées est considéré comme un même système hydrochimique qui se concentre par évaporation.

Les principaux résultats obtenus montrent que les ions Ca^{++} , Mg^{++} , l'alcalinité, et SO_4^- , sont impliqués dans des réactions de précipitation. Les ions Na^+ , K^+ sont contrôlés par des réactions d'échange ionique. Les anions HPO_4^{--} et NO_3^- sont peu contrôlés en solution, les concentrations en BO_3^{--} atteignent la limite de toxicité pour les plantes.

L'étude des faciès chimique montre que les solutions étudiées sont caractérisées par trois faciès chimique. Le faciès chloruré sodique principalement et les faciès chloruré calcique et sulfaté sodique secondairement.

L'étude du complexe adsorbant montre que la concentration de la solution s'accompagne d'une augmentation du taux de sodium échangeable et d'une diminution du taux de calcium sur le complexe adsorbant.

Les tests de saturation vis-à-vis des minéraux montrent que les solutions des sols sont en équilibre avec les minéraux suivants : l'hydromagnésite, la dolomite, la calcite, la magnésite et le gypse.

Le signe négatif de l'alcalinité résiduelle et des alcalinités résiduelles généralisées explique l'évolution de la salinisation de ces sols vers la voie saline neutre.

Mots clés : Salinité, géochimie, précipitation, échange ionique, alcalinité résiduelle

ملخص

الطرق الجيوكيميائية لتملح التربة في الشلف السفلى

هذه الدراسة تعالج الطرق الجيوكيميائية المتكاملة في تطور التركيبة الكيميائية لمحلول التربة و التركيبة الكتيونية لمعدن الادمصاص ، عند مختلف مراحل تركيز محلول التربة المعرضة للتبخر و بالتالي لتملح التربة. الطرق التي هدف إليها هذا العمل هي الترسيب و التبادل الأيوني.

تستند المنهجية المعتمد عليها في هذا العمل إلى أن جميع محاليل التربة المدروسة تعتبر كنفس النظام الهيدروكيميائي الذي يتركز بالتبخر.

أهم النتائج المتحصل عليها توضح :

تشارك أيونات الكالسيوم ، المغنيزيوم ، القاعدية و الكبريتات في تفاعلات الترسيب - الانحلال ، تخضع أيونات الصوديوم و البوتاسيوم للمراقبة بتفاعلات التبادل الأيوني ، انيونات الفوسفات و النترات مراقبة إلى حد ما في المحلول ، التركيز من حيث البورات يصل إلى حدود التسمم بالنسبة للنباتات.

دراسة الواجهة الكيميائية توضح أن المحاليل المدروسة تتميز بثلاثة واجهات كيميائية : الواجهة الكلورصودية أساسيا و الواجهتين الكلوركلسية و الكبريتات الصودية ثانويا. دراسة معدن الادمصاص توضح أن تركيز المحلول يترافق بارتفاع نسبة الصوديوم المتبادل و بانخفاض نسبة الكالسيوم على معدن الادمصاص.

توضح اختبارات التشبع من حيث المعادن أن المحاليل في توازن مع المعادن التالية : الهيدرومغنيزيت ، الدولوميت ، الكلسيت ، المغنيزيت و الجبس.

توضح الإشارة السالبة للقاعدية المتبقية و القاعدية المتبقية المعممة تطور تملح التربة في طريق الملوحة المحايد.

كلمات المفتاح: الملوحة، جيوكيميا، الترسيب، التبادل الأيوني، القاعدية المتبقية.

Abstract

Geochemical processes of the soils salinisation in Bas-Chélif

This work treats the geochemical processes which control the evolution of chemical composition of the soil solution and the cationic garniture of the adsorbent complex at the time of various concentration phases of the soil solution, which is subjected to evaporation and thus of soils salinisation, of Bas-Chélif. The processes which were the object of this work are precipitation of minerals and ions exchanges.

The methodology adopted in this work is based on the fact that all the soil solutions studied are regarded as the same hydrochimic system which concentrates by evaporation.

The principal results obtained show that:

Ions Ca^{++} , Mg^{++} alkalinity, SO_4^{--} are implied in reactions of precipitation.

The ions Na^+ , K^+ are controlled by reactions of ions exchanges.

Ions HPO_4^{--} , NO_3^- and BO_3^{--} are little controlled in solution.

The study of the chemical facies shows that the studied solutions are characterized by three chemical facies. The chloride - sodic facies mainly and chloride - calcic and sulphated - sodic facies secondarily.

The study of the adsorbent complex shows that the concentration of the solution is accompanied by an increase in the rate of exchangeable sodium and by a reduction in the rate of calcium on the adsorbent complex.

The tests of saturation with respect to minerals show that the soil solutions are in balance with following minerals: hydromagnesite, dolomite, calcite, the magnesite and gypsum.

The negative sign of residual alkalinity and generalized residuals alkalinities explains the evolution of the soil salinisation in the neutral way of salinisation.

Key words: salinity, geochemistry, precipitation, ions exchanges, residual alkalinity.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
1. Les mécanismes de la salinisation des sols	4
1.1. La salinisation.....	4
1.2. L'alcalinisation.....	5
1.3. Les principales voies de salinisation.....	7
1.4. La sodisation.....	9
2. Notions fondamentales de géochimie.....	10
2.1. Notion d'activité ionique.....	11
2.2. La force ionique.....	12
2.3. Calcul du coefficient d'activité ionique.....	12
3. Les processus géochimiques des milieux salés.....	14
3.1. La précipitation - dissolution des minéraux.....	14
3.1.1 Concept théorique.....	14
3.1.2. Traceur et facteur de concentration.....	18
3.1.3. Concentration des eaux par évaporation.....	19
3.2. Le phénomène d'échanges ioniques.....	21
3.2.1. Concept théorique.....	21
3.2.2. Echanges cationiques dans les sols salés.....	22
3.3. Notion d'alcalinité résiduelle.....	23
3.3.1. Définition.....	23
3.3.2. L'alcalinité résiduelle calcite.....	24
3.3.3. L'alcalinité résiduelle généralisée.....	27
Conclusion.....	28

CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES.....	30
1. Matériel d'étude.....	30
2. Méthodes d'étude.....	31
2.1. Analyses des échantillons.....	31
2.2. Les calculs géochimiques.....	32
2.2.1. Les éléments du calcul.....	33
2.2.2. Organisation du calcul.....	34
CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION.....	36
1. Caractéristiques analytiques des échantillons étudiés.....	36
2. Evaluation de la qualité des résultats analytiques.....	38
2.1. La solution du sol.....	38
2.2. Le complexe adsorbant	44
Conclusion.....	45
3. Les paramètres de caractérisation de la solution du sol.....	45
3.1. La salinité globale et le SAR.....	45
3.1.1. La conductivité électrique.....	46
3.1.2. Le SAR.....	46
3.1.3. Relation entre le SAR et la CE.....	46
3.2. La composition chimique de la solution du sol.....	47
3.2.1. Les cations solubles.....	47
3.2.2. Les anions solubles.....	51
3.3. Les faciès chimiques.....	56
Conclusion.....	58

4. Caractérisation du complexe adsorbant.....	59
4.1. La garniture cationique du complexe adsorbant.....	59
4.2. Relation entre l'ESP et le SAR.....	61
Conclusion.....	65
5. Approche géochimique de la caractérisation des solutions des sols.....	67
5.1. Les diagrammes des concentrations.....	67
5.2. Les équilibres minéraux –solutions.....	74
5.2.1. Saturation vis-à-vis de l'hydromagnésite.....	75
5.2.2. Saturation vis-à-vis de la dolomite	77
5.2.3. Saturation vis-à-vis de la calcite.....	80
5.2.4. Saturation vis-à-vis de la magnésite	81
5.2.5. Saturation vis-à-vis du gypse.....	83
5.2.6. Saturation vis-à-vis de la bloedite.....	84
Conclusion.....	86
5.3. Les échanges ioniques.....	87
5.4. L'alcalinité résiduelle.....	88
5.4.1. L'alcalinité résiduelle hydromagnésite.....	88
5.4.2. L'alcalinité résiduelle dolomite.....	90
5.4.3. L'alcalinité résiduelle généralisée.....	91
5.4.3.1. L'alcalinité résiduelle dolomite + calcite.....	92
5.4.3.2. L'alcalinité résiduelle dolomite + calcite + magnésite.....	93
5.4.3.3. L'alcalinité résiduelle dolomite + calcite + magnésite + gypse.....	94
Conclusion.....	96
CONCLUSION GENERALE.....	98

REFERENCES

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Diagramme d'équilibre minéraux – solution

Figure 2. Illustration de la loi du T

Figure 3. Diagramme de Stabler représentant l'alcalinité résiduelle calcite positive

Figure 4. Diagramme de Stabler représentant l'alcalinité résiduelle calcite négative

Figure 5. Evolution des concentrations des éléments en fonction de la concentration de la solution par évaporation

Figure 6. Variation de la somme des cations en fonction de la CE

Figure 7. Variation de la somme des anions en fonction de la CE

Figure 8. L'écart entre la somme des cations et la somme des anions en fonction de la CE

Figure 9. Variation du pH en fonction des teneurs en bicarbonates

Figure 10. Variation du pH en fonction des teneurs en carbonates

Figure 11. Variation du SAR en fonction de la CE

Figure 12. Variation du Na^+ soluble en fonction de la CE

Figure 13. Variation du Ca^{++} soluble en fonction de la CE

Figure 14. Variation du Mg^{++} soluble en fonction de la CE

Figure 15. Variation du K^+ soluble en fonction de la CE

Figure 16. Variation du Cl^- soluble en fonction de la CE

Figure 17. Variation du SO_4^{--} soluble en fonction de la CE

Figure 18. Variation du HCO_3^- soluble en fonction de la CE

Figure 19. Variation du NO_3^- soluble en fonction de la CE

Figure 20. Variation du HPO_4^{--} soluble en fonction de la CE

Figure 21. Variation du BO_3^{3-} soluble en fonction de la CE

Figure 22. Présentation des faciès chimiques des solutions des sols (Diagramme de Piper)

Figure 23. Taux de saturation en bases échangeables en fonction de la CE

Figure 24. Variation des SAR en fonction de la CE

Figure 25. Variation de l'ESP en fonction du $\text{SAR}_{(c)}$ et $\text{SAR}_{(a)}$

Figure 26. Variation de l'ESP en fonction du $\text{SAR}_{\text{adj}(c)}$ et $\text{SAR}_{\text{adj}(a)}$

Figure 27. Diagramme des concentrations de Ca^{++} , SO_4^{--} , Alcalinité, et Cl^- en fonction du facteur de concentration ($\log(\text{FC})$)

Figure 28. Diagramme des concentrations de Na^+ et Cl^- en fonction de $\log(\text{FC})$

Figure 29. Diagramme des concentrations de Mg^{++} , Alcalinité et Cl^- en fonction de $\log(\text{FC})$

Figure 30. Diagramme des concentrations de K^+ et Cl^- en fonction de $\log(\text{FC})$

Figure 31. Diagramme des concentrations des cations et des anions en fonction de $\log(\text{FC})$

Figure 32. Diagramme de saturation des solutions par rapport à l'hydromagnésite

Figure 33. Variation de l'indice de saturation de l'hydromagnésite en fonction de la CE

Figure 34. Diagramme de saturation des solutions par rapport à la dolomite

Figure 35. Variation de l'indice de saturation de la dolomite en fonction de la CE

Figure 36. Diagramme de saturation des solutions par rapport à la calcite

Figure 37. Variation de l'indice de saturation de la calcite en fonction de la CE

Figure 38. Diagramme de saturation des solutions par rapport à la magnésite

Figure 39. Variation de l'indice de saturation de la magnésite en fonction de la CE

Figure 40. Diagramme de saturation des solutions par rapport au gypse

Figure 41. Variation de l'indice de saturation du gypse en fonction de la CE

Figure 42. Diagramme de saturation des solutions par rapport à la bloedite

Figure 43. Variation de l'indice de saturation de la bloedite en fonction de la CE

Figure 44. Evolution du taux de saturation en sodium échangeable (ESP) et du taux de calcium échangeable (ECP) en fonction du facteur de concentration

Figure 44. Evolution du taux de saturation en sodium échangeable (ESP) et du taux de calcium échangeable (ECP) en fonction du facteur de concentration

Figure 45. Evolution de l'alcalinité résiduelle dolomite en fonction de la concentration de la solution du sol

Figure 46. Evolution de l'alcalinité résiduelle dolomite + calcite en fonction de la concentration de la solution du sol

Figure 47. Evolution de l'alcalinité résiduelle dolomite + calcite + magnésite en fonction de la concentration de la solution du sol

Figure 48. Evolution de l'alcalinité résiduelle dolomite + calcite + magnésite + gypse en fonction de la concentration de la solution du sol

Figure 49. Evolution des alcalinités résiduelles en fonction de $\log(\text{FC})$

Figure 50. Schéma de l'évolution de la composition chimique de la solution du sol en fonction de l'alcalinité résiduelle

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. Relation entre la CE et le degré de salinité

Tableau II. Les réactions d'équilibre du système $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ à 25°C

Tableau III. Valeurs des coefficients A, B et B_0 à 25°C

Tableau IV. Valeurs du Coefficient a^0 pour les ions majeurs

Tableau V. Origine des échantillons étudiés

Tableau VI. Résultats analytiques

Tableau VII. Représentation des sommes des cations, anions et leurs écarts

Tableau VIII : Carbonates calculés et pH

Tableau IX. Résultats de la CE et du SAR

Tableau X. Résultats analytiques du bilan cationique des solutions des sols

Tableau XI. Résultats analytiques du bilan anionique des solutions

Tableau XII. Faciès chimiques des solutions des sols

Tableau XIII. Garniture cationique du complexe adsorbant

Tableau XIV. Résultats des SAR

Tableau XV. Equations de régression entre les SAR et l'ESP

Tableau XVI. Molalités et logarithme des molalités des espèces ioniques analysées

Tableau XVII. Activités des espèces ioniques (mole/kg de solution)

Tableau XVIII. Tests de saturation des solutions vis-à-vis des minéraux

Tableau XIX. Calcul des alcalinités résiduelles (még/kg de solution)

INTRODUCTION

La salinisation est un processus pédogénétique fréquent dans les sols d'Algérie (DAOUD, 1993 ; HALITIM, 1988 ; AUBERT, 1976), au Maghreb (HACHICHA et *al.*, 1997 ; BAHRI et EL AMAMI, 1983), et dans le monde (CHEVERRY et ROBERT, 1998 ; SERVANT, 1975). Elle peut se produire dans des sols sans une intervention anthropique directe comme c'est le cas de la salinisation primaire, comme elle peut être aussi la résultante de pratiques d'irrigations non contrôlées dans le cas de la salinisation secondaire (DURAND, 1983 ; DJILI et *al.*, 2003 ; BEN HASSINE, 2005).

Les sols salés peuvent être subdivisés en trois catégories : les sols salins, les sols salins à alcalis et les sols à alcalis (USSL, 1954). Cette subdivision est essentiellement basée sur le niveau de salinité de la solution du sol (exprimé par la conductivité électrique de l'extrait de pâte saturée), et sur le niveau de sodicité du complexe adsorbant (exprimé par le taux de sodium échangeable).

Dans les régions sèches, les faibles pluies, la forte évaporation, la teneur relativement élevée en sels solubles des eaux d'irrigation, et éventuellement un drainage insuffisant constituent des facteurs qui affectent le bilan des sels des solutions, et conduisent à la salinisation des sols (HACHICHA et *al.*, 1997 ; MARLET et *al.*, 2005 ; DJAMAI et *al.*, 2006 ; HACHICHA, 2007).

Le processus d'évaporation joue un rôle important dans les changements de la composition des solutions par concentration (GONZALEZ-BARRIOS, 1992). Pour lixivier les sels, diluer la solution du sol, et satisfaire les besoins en eau des plantes, la mise en œuvre de l'irrigation est indispensable (DROUBI, 1976). En effet, les irrigations contrôlées et avec un drainage efficient limitent les processus de salinisation, de sodisation ou d'alcalinisation des sols à des niveaux non contraignants pour les cultures (MARLET, 2004). La gestion de la salinité nécessite donc une approche appropriée permettant de comprendre les processus impliqués et d'évaluer les décisions à adopter en matière de gestion des sols (MARLET et *al.*, 2005).

La sodisation, qui résulte de la fixation du sodium sur le complexe adsorbant, affecte les propriétés du sol en induisant une tendance à la dispersion des argiles, à la dégradation de la structure et à la perte de perméabilité (DAOUD et ROBERT, 1992). L'intensité de ces phénomènes dépend des caractéristiques du sol, de la qualité des eaux d'irrigation, des conditions de leur utilisation, et du drainage (CHEVERRY, 1972 ; BOIVIN *et al.*, 1998).

Il existe dans le sol trois processus de changement de phase qui peuvent contribuer au mécanisme de salinisation. Il s'agit des processus de précipitation–dissolution des minéraux, des processus d'échanges ioniques, et des processus d'oxydoréduction (CONDOM, 2000). Les processus de précipitation-dissolution des minéraux auront lieu lorsque la solution se concentre par évaporation. Au cours de cette concentration, des minéraux peuvent précipiter ou se dissoudre provoquant ainsi une modification de la composition chimique de la solution. Dans la plupart des cas, les minéraux les plus susceptibles de se former sont la calcite, les minéraux magnésiens et le gypse, contribuant au contrôle de l'alcalinité, des sulfates, du calcium, et du magnésium (DROUBI, 1976). L'évolution de ces éléments en solution conditionne la nature de la voie géochimique, la voie saline neutre ou la voie alcaline, de la salinisation (CHEVERRY, 1974).

Le phénomène d'échange ionique joue un rôle majeur dans le contrôle de l'évolution des caractéristiques chimiques des solutions. En effet, la garniture cationique du complexe adsorbant est en équilibre avec la composition chimique de la solution du sol (USSSL, 1954). Par ailleurs, lorsqu'un élément se concentre en solution sous l'effet de l'évaporation, il est préférentiellement adsorbé sur le complexe au détriment des autres cations. En effet, lors de la salinisation du sol, la concentration de la solution en sodium conduit à la sodisation du complexe adsorbant (DAOUD, 1993 ; HACHICHA, 2007).

Le processus d'oxydoréduction est important dans l'étude des sols alcalins. Ce processus a un impact sur le pH du sol, ce qui influence directement les équilibres carbonatés et par conséquent les autres processus géochimiques tels que les phénomènes de précipitation-dissolution des minéraux (CONDOM, 2000).

L'évolution géochimique des solutions des sols lors de leur concentration par évaporation est souvent évaluée sans tenir compte des équilibres permanents qui existent entre les solutions et le complexe adsorbant (BARBIERO *et al.*, 2008). Or, cet équilibre modifie, continuellement, la composition cationique de la solution par l'adsorption et la libération des cations en fonction de l'évolution de leur concentration (BARBIERO *et al.*, 2004). Cet équilibre affecte également l'alcalinité résiduelle des solutions qui détermine l'évolution des faciès chimiques des solutions qui se concentrent par évaporation (CHERNET *et al.*, 2001). Ces phénomènes d'évolution géochimique peuvent, actuellement, être mieux caractérisés grâce au développement de la géochimie des milieux confinés qui permet la prise en considération des processus de précipitation chimique qui contrôlent la composition chimique de la solution lors des différentes phases de sa concentration par évaporation (DROUBI, 1976 ; MONTOROI *et al.*, 1987 ; BARBIERO *et al.*, 2008).

Les sols de la plaine du Bas- Cheliff sont fortement affectés par la salinisation de leur solution du sol et par la sodisation de leur complexe adsorbant (DAOUD, 1993). En effet, 60 % des sols de la plaine du Bas Cheliff sont classés parmi les sols salés à très salés, 20 à 25 % font partie des sols moyennement salés, seuls 15 à 20 % des sols sont non salés (WALTER *et al.*, 2001 ; DOUAOUI *et al.* 2004).

Le présent travail porte sur l'étude des processus géochimiques de la salinisation des sols du Bas – Chéiff. Il a pour objectif de caractériser :

- l'évolution de la composition chimique de la solution du sol lors des différentes phases de concentration, et donc de salinisation,
- l'évolution de la garniture cationique du complexe adsorbant lors des différentes phases de concentration de la solution des sols. Il s'agit en particulier d'étudier la sodisation du complexe adsorbant et ses effets sur l'alcalinité résiduelle.

Le présent document est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique, le deuxième chapitre présente le matériel et les méthodes d'étude, le troisième chapitre présente les résultats obtenus et leur discussion.

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les sols salés, qui sont appelés aussi les sols halomorphes ou les sols salsodiques, sont les sols qui résultent des mécanismes pédologiques selon lesquels ils s'enrichissent en sels solubles et acquièrent, à un degré plus ou moins fort, le caractère salé (SERVANT, 1975). Ces sols sont caractérisés par leur teneur élevée en sels solubles, plus solubles que le gypse, ou par la dégradation de la structure sous l'influence de l'un des ions provenant de ces sels, en particulier du sodium, dans l'ensemble ou dans une partie du profil (AUBERT, 1976).

1. 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 (CONDOM, 2000).

1.1. La salinisation

Le processus de salinisation des sols se produit lorsque la minéralisation de la solution du sol dépasse un certain seuil sous l'influence de l'évaporation, du drainage insuffisant, ou de l'altération des minéraux et l'accumulation du complexe d'altération. Au delà de ce seuil, les végétaux subissent une sécheresse physiologique due à une forte pression osmotique, et une toxicité en certains éléments (MONTOROI, 2005).

La salinisation du sol est estimée par la salinité qui correspond à la teneur en sels solubles préjudiciable à la production végétale. La salinisation est le processus pédogénétique qui nécessite l'existence d'une source de sels solubles sous un climat évaporant (CHERBUY, 1991). Dans les systèmes irrigués, un dysfonctionnement hydrologique est toujours à l'origine de la salinisation des terres. En effet un excès d'eau entraîne la remontée d'une nappe phréatique salée tandis qu'un manque d'eau provoque une lixiviation insuffisante des sels (BOIVIN et *al.*, 1998).

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 (USSSL, 1954). Le tableau I, présente la relation entre la conductivité électrique et le degré de salinité.

Tableau I. Relation entre la CE et le degré de salinité (USSSL, 1954)

CE (dS/m)à 25°C	Degré de salinité
CE ≤ 2	Non salin
2 < CE ≤ 4	Très faiblement salin, seuls les végétaux sensibles sont affectés
4 < CE ≤ 8	Salinité modérée, de nombreuses cultures sont affectées
8 < CE ≤ 16	Fortement salin, seules les cultures résistantes peuvent se développer
CE > 16	Très fortement salin, seuls les végétaux halophiles peuvent prospérer normalement

1.2. L'alcalinisation

Les problèmes d'alcalinisation des sols ont été signalés sur de nombreux sites à travers le monde (BARBIERO et VALLES, 1992). L'alcalinisation des sols est considérée comme un processus d'expression rapide en pédologie, elle peut se manifester sur une zone aménagée et irriguée en quelques dizaine d'années et affecter considérablement les propriétés physiques et chimiques (BARBIERO et *al.*, 1995). 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, ou la réserve alcaline d'une eau, est définie par la quantité d'ions H^+ qu'il faut ajouter à une solution jusqu'à ce que toute nouvelle diminution du pH correspond exactement à toute nouvelle addition d'ions H^+ (DROUBI, 1976). Il s'agit de la capacité d'un système aqueux à neutraliser l'acidité (STUMM et MORGAN, 1970). L'alcalinité carbonatée est la somme algébrique des équivalents de cations conjugués de bases faibles et d'anions conjugués d'acides faibles (BOURRIÉ, 1976). Si les anions organiques, les ions complexes du phosphore du silicium et de l'aluminium sont considérés négligeables, l'alcalinité peut s'écrire (BARBIERO *et al.*, 1995).

$$\text{Alcalinité} = [HCO_3^-] + [CO_3^{--}] + [OH^-] - [H^+] \quad (\text{éq/l}) \quad (1)$$

Dans la plupart des milieux naturels, l'alcalinité s'écrit, en utilisant l'équation de neutralité électrique, comme la somme des équivalents de cations moins la somme des équivalents d'anions autres que les carbonates (VAN BEEK et VAN BREEMEN, 1973) :

$$\text{Alcalinité} = [Na^+] + [K^+] + [Mg^{++}] + [Ca^{++}] - [Cl^-] - [NO_3^-] - [SO_4^{--}] \quad (2)$$

La mesure de l'alcalinité dans une solution peut se faire de deux façons, soit par titration, soit par mesure de tous les éléments de calcul de l'équation, en considérant tous les cations et anions analysés. Dans le cas contraire, l'alcalinité est sous-estimée dans le cas d'un cation en moins et surestimée dans le cas d'un anion en moins (FAVRE, 2000).

D'après BARBIERO et BERRIER (1994), la désalcalinisation naturelle en milieu subaride est possible, même si l'alcalinisation est poussée, elle conduit à l'individualisation de nouveaux sols non alcalins, mieux structurés.

1.3. 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). La voie saline sulfatée acide n'est pas très répandue, elle concerne uniquement les régions littorales de mangroves (FAVRE, 2000).

-La voie saline neutre : la salinité neutre est une accumulation de sels neutres qui résultent de l'interaction entre une base forte et un acide fort (absence de carbonates et bicarbonates de sodium). Lors du phénomène de concentration de la solution, si la somme des équivalents de calcium et magnésium est supérieure à l'alcalinité, celle-ci décroît et les molarités en calcium et magnésium augmentent. L'évolution chimique qui en découle correspond à la voie saline neutre de la salinisation (CHEVERRY, 1974; SERVANT, 1975).

-La voie alcaline : la salinité alcaline est une accumulation de sels alcalins. Un sel alcalin résulte de la réaction d'une base forte et d'un acide faible. La présence d'un sel alcalin en solution provoque une augmentation du pH du sol. En général la salinité alcaline est carbonatée. Elle est caractérisée par la présence de bicarbonate et / ou de carbonate de sodium (CHEVERRY, 1974 ; SERVANT, 1975 ; FAVRE, 2000).

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 *Residual Sodium carbonate* (RSC) proposé par EATON (1950). Cette notion suppose que les anions sont quantitativement précipités dans le sol jusqu'à la limite du calcium et du magnésium présents dans l'eau. Autrement dit, le RSC indique le potentiel de précipitation de calcium et du magnésium qui induit une augmentation du taux de sodium effectif dans l'eau d'irrigation (CHEVERRY, 1972 ; PRASAD et *al.*, 2001 ; MC CARTY et *al.*, 2003). Le (RSC) est calculé à partir de l'équation suivante :

$$RSC \text{ (ég/l)} = \text{alcalinité} - [Ca^{++} + Mg^{++}] \quad (3)$$

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

$$RSC = [CO_3^{--} + HCO_3^-] - [Ca^{++} + Mg^{++}] \quad (4)$$

Le RSC mesure, précisément, la présence d'un excès de carbonates (CO_3^{--}) et de bicarbonates (HCO_3^-) par rapport aux ions Ca^{++} et Mg^{++} exprimés en éq/l. Les ions bicarbonates (HCO_3^-) et, dans une moindre mesure, les ions carbonates (CO_3^{--}) sont dominants dans les eaux à pH élevé.

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.



La dissociation de l'acide carbonique donne des ions bicarbonates dans une première étape et des ions carbonates dans une seconde étape (GLADE et AL-RAWAJFEH, 2008). Les réactions d'équilibre qui relient les diverses espèces carbonatées, par l'application de la loi d'action de masse et à 25° C, sont représentées dans le tableau II.

Tableau II. Les réactions d'équilibre du système $CO_2 - H_2O$ à 25°C

N° de la réaction	Réactions d'équilibre	log K
1	$CO_2 (g) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$	-1.46
2	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	-6.36
3	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{--}$	-10.33
4	$CO_2 (g) + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	-7.82
5	$CO_2 (g) + H_2O \rightleftharpoons 2 H^+ + CO_3^{--}$	-18.15

Selon le signe du paramètre (RSC) deux cas peuvent être distingués :

- Si le (RSC) est négatif, l'alcalinité ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) est inférieure aux équivalents de calcium et de magnésium, le pH reste neutre, c'est la voie saline neutre de la salinisation.
- Si par contre le (RSC) est positif, l'alcalinité ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) est supérieure aux équivalents de calcium et de magnésium, il y a plus d'ions hydroxydes qui se forment, alors que des ions hydrogènes disparaissent, le pH augmente, c'est la voie alcaline de la salinisation ou alcalinisation (MC CARTY et *al.*, 2003).

1.4. La sodisation

Le mécanisme de sodisation se produit lorsque le complexe d'échange est progressivement saturé par l'ion sodium. Ce dernier joue un rôle particulier vis-à-vis de la structure du sol. 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. (SERVANT, 1975 ; SUMNER, 1993). La sodisation est souvent accompagnée d'une augmentation du pH de la solution du sol, soit parce qu'elle est l'aboutissement d'un phénomène d'alcalinisation, soit parce qu'elle s'accompagne d'une protonation des argiles.

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 taux 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) :

$$ESP \% = \text{Na}^+ \times 100 / \text{CEC} \quad (6)$$

Na^+ et CEC sont exprimés en $\text{Cmol}(+) / \text{kg}$ de terre.

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

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) cité par Favre (2000) comme une expression de la quantité de sodium disponible dans une solution par rapport aux cations bivalents Ca^{++} et Mg^{++} . Le SAR se calcule ainsi :

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{++} + Mg^{++}}{2}}} \quad Na^+, Ca^{++} \text{ et } Mg^{++} \text{ sont exprimés en méq/l} \quad (7)$$

La qualité des eaux d'irrigation est généralement évaluée en fonction des deux critères, le SAR qui évalue le risque de sodisation du complexe adsorbant, et la CE qui évalue le risque de salinisation de la solution du sol. Cette façon d'aborder le risque de sodisation est discutable car le SAR n'offre qu'une vision statique de la composition d'une eau à un moment donné, cette composition évolue lors de l'évaporation (VAN HOORN, 2003 ; BARBIERO et *al.*, 2004). Cette évolution modifie les équilibres entre le complexe adsorbant et la solution du sol.

En résumé, la salinisation conduit à la formation de sols salés. La salinisation neutre est le mécanisme qui résulte de l'accumulation de sels neutres. La salinisation alcaline ou l'alcalinisation résulte de l'accumulation de sels alcalins. La prédiction de l'évolution d'un sol vers une voie saline neutre ou une voie alcaline est possible par le paramètre *Residual Sodium Carbonate* (RSC), qui reflète l'état d'alcalinisation d'une eau d'irrigation ou d'une solution du sol. La sodisation est une saturation partielle du complexe adsorbant en sodium échangeable. Tous ces mécanismes sont souvent réunis sous le terme de salinisation.

2. Notions fondamentales de géochimie

Le sol est un système hétérogène car il comporte plusieurs phases qui réagissent par leur surface de contact. Les réactions géochimiques sont des réactions hétérogènes entre solution et phase solide (CONDOM, 2000). Il est nécessaire, en premier lieu, d'expliquer les bases thermodynamiques qui permettent d'étudier les différents éléments d'un système

géochimique. Ces derniers interviennent lors des réactions de dissolution et de précipitation des minéraux lorsque la solution se concentre par évaporation.

2.2. Notion d'activité ionique

En solution, les éléments sont présents sous forme d'ions et de molécules simples ou complexes. L'application de la loi d'action de masse fait intervenir l'activité des ions en solution ou la concentration thermodynamique des ions en solution et des espèces dissoutes (DROUBI, 1976 ; SPOSITO, 1989).

Par définition, l'activité ionique est une mesure de la concentration effective d'un réactif ou d'un produit dans une réaction chimique (GARRELS et CHRIST, 1967 ; LINDSAY, 1979).

Dans les solutions très diluées, l'activité et la concentration se confondent. Dans les solutions concentrées les distances entre ions sont faibles, les interactions entre les différents ions d'une part et entre les ions et les molécules du solvant d'autre part, deviennent importantes, l'activité n'est plus égale à la concentration. Pour une espèce i l'activité se calcule ainsi :

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (8)$$

a_i : l'activité de l'ion i

m_i : la molalité ou la concentration en moles/ kg d'H₂O

γ_i : le coefficient d'activité de l'ion i .

Le coefficient d'activité est dans la majorité des cas inférieur à l'unité, donc l'activité reste inférieure à la molalité. Lorsque la solution est très diluée, le coefficient d'activité se rapproche de l'unité et l'activité devient égale à la molalité comme c'est le cas d'une solution idéale. Les coefficients d'activités peuvent être estimés pour chaque cation, anion et espèce neutre en solution (DROUBI, 1976 ; DROUBI et *al.*, 1976). Le calcul du coefficient d'activité fait intervenir la force ionique.

2.2. La force ionique

D'après (LEWIS et RANDALL, 1923 in GARRELS et CHRIST, 1967), dans les solutions diluées, le coefficient d'activité d'un électrolyte donné est le même dans toutes les solutions de même force ionique. La force ionique est calculée par la formule suivante :

$$I = 0.5 \sum m_i Z_i^2 \quad (9)$$

m_i : la molalité

Z_i : la charge de l'ion i dans la solution.

2.3. Calcul du coefficient d'activité ionique

Le calcul du coefficient d'activité fait intervenir la théorie de DEBYE-HÜCKEL, qui suppose que l'écart à l'état idéal d'une solution donnée est dû entièrement aux forces électrostatiques produites entre deux ions de charges de signes opposés. Par conséquent, elle considère que les autres forces intermoléculaires sont négligeables. L'équation de DEBYE-HÜCKEL n'est valable que pour les solutions dont la force ionique est inférieure à 0,1. L'équation qui permet le calcul du coefficient d'activité est la suivante :

$$\log \gamma_i = - \frac{A Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^0 B \sqrt{I}} \quad (10)$$

Z_i est la charge de l'ion i

I est la force ionique de la solution

A et B sont des constantes caractéristiques du solvant

a_i^0 est un coefficient qui tient compte du diamètre de l'ion hydraté i .

Les coefficients A , B et a_i^0 sont dépendants de la température.

Selon FRITZ (1975), l'équation de DEBYE-HÜCKEL peut être étendue pour les solutions concentrées ($I > 0,1$), en faisant intervenir un coefficient de correction B_0 .

$$\log \gamma = \frac{-AZ^2\sqrt{I}}{1 + a^{\circ} B \sqrt{I}} - B_0 I \quad (11)$$

A, B et a° sont les coefficients de DEBYE-HÜCKEL.

B_0 est un coefficient qui dépend de la température et de la nature des ions en solution.

Les valeurs de A, B et B_0 sont données dans le tableau III, les valeurs de a° sont données dans le tableau IV.

Tableau III. Valeurs des coefficients A, B et B_0 à 25°C (HELGESON, 1969)

Température Coefficient	25°C
A	0,5095
B	0,3284
B_0	0,0410

Tableau IV. Valeurs du Coefficient a° pour les ions majeurs (HELGESON, 1969)

Ions	a°
K^+ , Cl^-	$3. 10^{-8}$
Na^+ , SO_4^{--}	$4. 10^{-8}$
CO_3^{--} , HCO_3^-	$4,5. 10^{-8}$
Ca^{++} , Fe^{++}	$6. 10^{-8}$
Mg^{++}	$8. 10^{-8}$

En résumé, l'évolution de la composition chimique de la solution du sol par le biais des réactions de précipitation – dissolution des minéraux et des réactions d'échanges ioniques dans le sol, est le résultat d'un ensemble de réactions chimiques qui tendent à maintenir l'équilibre entre les minéraux, la phase aqueuse et les espèces dissoutes. Ces réactions

obéissent aux lois thermodynamique qui mettent en jeu des constantes d'équilibre basées sur les activités ioniques des éléments en solution.

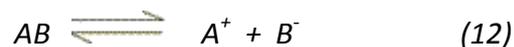
3. Les processus géochimiques des milieux salés

La salinisation est une résultante globale de plusieurs processus chimiques qui se produisent dans les sols. Il existe dans le sol trois processus de changement de phase qui peuvent contribuer au mécanisme de la salinisation : les processus de précipitation –dissolution des minéraux ; les processus d'échanges ioniques et les processus d'oxydoréduction. Les processus d'oxydoréduction sont encore peu connus et ne seront pas pris en considération dans ce travail.

3.1. La précipitation - dissolution des minéraux

3.1.1. Concept théorique

Lorsqu'un minéral se trouve au contact d'une solution sous-saturée par rapport à ce dernier, il se dissout jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. La composition chimique de la solution change au cours de la dissolution, mais les équilibres entre différentes espèces aqueuses sont respectés. Dans le cas contraire, lorsque la solution se concentre par évaporation, elle peut arriver à saturation par rapport au minéral, ce dernier précipite et les éléments qui le constituent sont extraits de la solution (DROUBI et *al.*, 1976) . Pour tout minéral, la réaction d'équilibre peut être représentée formellement par une réaction entre le minéral et différentes espèces aqueuses :



En fonction de la composition chimique de la solution du sol, en particulier de l'alcalinité, toute dissociation provoque un réarrangement de la distribution des ions simples et complexes, et entraîne éventuellement la précipitation d'autres minéraux (FRITZ, 1975). Une fois que la distribution des espèces aqueuses en solution est obtenue, et en particulier après avoir calculé la proportion d'ions simples qui interviennent dans les équilibres chimiques, un

test de saturation vis-à-vis des minéraux peut être réalisé (DROUBI, 1976). L'équilibre d'un sel avec l'anion et le cation qui le composent obéit à la loi d'action de masse. Cet équilibre est caractérisé par une constante thermodynamique d'équilibre (K_{ps}) qui dépend de la température (T) et de la pression de la réaction considérée. Pour la réaction (12), cette constante se calcule ainsi :

$$K_{ps} = \frac{(A^+_{\text{éq}})(B^-_{\text{éq}})}{(AB)} \quad (13)$$

K_{ps} : constante thermodynamique d'équilibre ou produit de solubilité.

Les () désignent les activités à l'équilibre.

Pour des espèces solides pures, l'activité est égale à un par convention ($(AB) = 1$), K_{ps} s'écrit alors :

$$K_{ps} = (A^+_{\text{éq}})(B^-_{\text{éq}}) \quad (14)$$

Si toutes les réactions se feront à une atmosphère de pression totale, la constante $K(T)$, à la température T est déduite de l'énergie libre standard de la réaction (l'énergie de Gibbs) ou encore l'enthalpie libre (DROUBI et *al.*, 1976) qui s'écrit ainsi :

$$\Delta G_r^\circ = - RT \ln K_{ps}(T) \quad (15)$$

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

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

T : la température absolue.

Pour tester l'état de saturation d'une solution vis-à-vis d'un minéral, le produit ionique (Quotient rationnel) Q du minéral est utilisé. Il se calcule ainsi :

$$Q = \frac{(A^+)(B^-)}{(AB)} \quad (16)$$

(A^+) et (B^-) sont les activités ioniques des éléments présents dans la solution à un moment donné.

Si le produit ionique Q d'un sel AB atteint la valeur de K_{ps} , la solution atteint l'équilibre avec ce sel. La comparaison de ces deux paramètres permet de définir l'état de saturation. Trois cas se présentent :

- $Q < K_{ps}$, 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.

- $Q > K_{ps}$, la concentration est plus rapide que la cinétique de formation du sel considéré, la solution est sursaturée par rapport au minéral, les éléments dissous quitteront la solution pour former un minéral solide. Les concentrations et donc les activités des éléments vont diminuer de manière à ce que Q diminue également, et le minéral précipite.

- $Q = K_{ps}$, la solution et le minéral sont en équilibre thermodynamique, il n'y a ni dissolution ni précipitation (FRITZ, 1975 ; DROUBI et *al.*, 1976 ; VALLES, 1989).

Dans la figure 1, l'équilibre est représenté par une droite de pente égale à -1 , il y a un équilibre entre les activités des espèces A^+ et B^- . Leur produit est constant d'après l'équation (14), si une activité ionique augmente, l'autre doit diminuer pour respecter l'équilibre avec K_{ps} .

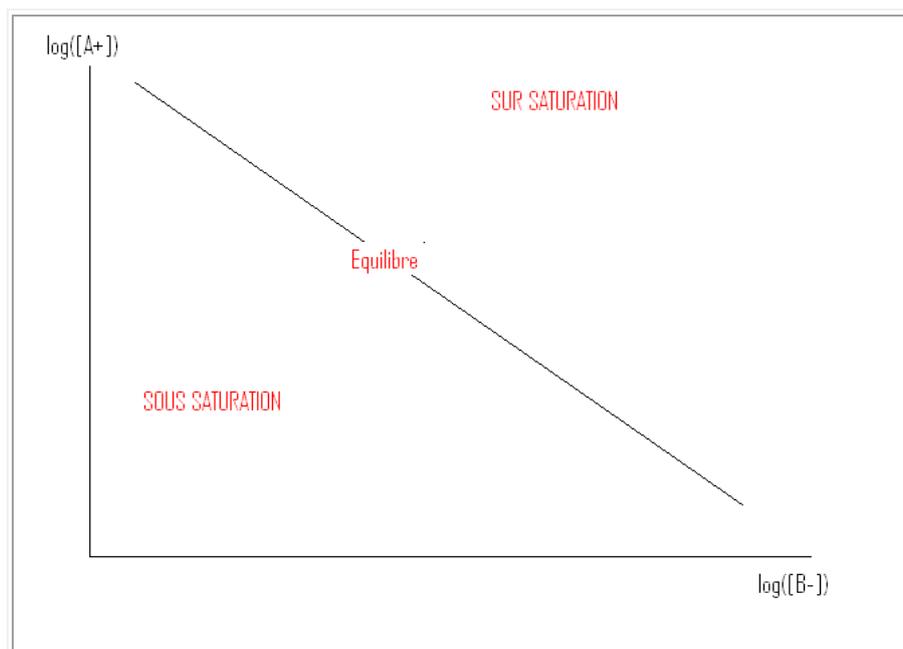


Figure 1. Diagramme d'équilibre minéraux – solution

L'état de saturation d'une solution peut être défini aussi à partir de l'énergie de Gibbs (ΔG_r) :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{(A^+)(B^-)}{(AB)} \quad (17)$$

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

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 (17) sera égale à :

$$\Delta G_r^\circ = - RT \ln \frac{(A^+_{\text{éq}})(B^-_{\text{éq}})}{(AB)} \quad (18)$$

En substituant (18) dans (17) :

$$\Delta G_r = RT \ln \frac{\frac{(A^+)(B^-)}{(AB)}}{\frac{(A^+_{\text{éq}})(B^-_{\text{éq}})}{(AB)}} \quad (19)$$

$$\Delta G_r = \ln \frac{[Q_{AB}]}{K_{AB}} \quad (20)$$

Avec ($A^+_{\text{éq}}$) et ($B^-_{\text{éq}}$) sont les activités des ions A et B à l'équilibre,

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 (CONDOM, 2000) :

$$IS_{AB} = \log \frac{Q_{AB}}{K_{AB}} \quad (21)$$

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.

3.1.2. Traceur et facteur de concentration

Les traceurs ont de multiples intérêts dans l'étude des sols. Ils sont couramment utilisés pour prévoir l'évolution de la géochimie des solutions (DROUBI, 1976 ; DOSSO, 1980 ; VALLES et *al.*, 1989). Par définition, un traceur conservatif est une substance ou une grandeur calculée qui marque les flux d'eau sans interagir avec le milieu. Seule la concentration par évaporation ou le mélange d'eau font varier sa concentration proportionnellement aux variations du volume (RIBOLZI et *al.*, 1993, MARLET et *al.*, 1996). C'est donc un élément présent dans le milieu en quantité suffisante pour être facilement quantifiable. Il doit répondre à deux critères :

- l'élément pris en compte ne doit pas précipiter au cours de la concentration,
- il ne doit pas s'échanger sur les argiles du milieu.

Un tel traceur aide à prévoir les changements affectant la composition chimique des solutions (DROUBI, 1976), et il permet un classement relatif des échantillons les uns par rapport aux autres (BARBIERO et VALLES, 1992). Il est possible d'estimer un facteur de concentration global d'une solution par le rapport entre la teneur en Cl⁻ de cet échantillon et la teneur en Cl⁻ de l'échantillon le plus dilué (HAMDI-AISSA, 2001 ; DJAMAI et *al.*, 2006 ; DJAMAI, 2007). Le facteur de concentration peut être calculé moyennant la relation de proportionnalité suivante (RIBOLZI et *al.*, 1993) :

$$FC = [T]_f / [T]_i \quad (22)$$

FC : facteur de concentration

[T]_f : molalité du traceur T après évaporation

[T]_i : molalité du traceur T à l'état initial.

L'ion chlorure est considéré comme un traceur hydrochimique car il est abondant et soluble et il ne précipite qu'à de fortes valeurs de salinité (VALLES, 1987 ; LARAQUE, 1991). Seuls les cas de faciès pauvres en Cl⁻ et affectés par de forts processus d'oxydoréduction sont inadaptés à l'utilisation des chlorures comme traceur à cause des phénomènes de sorption ou de co-précipitation des chlorures par des oxydes ou hydroxydes ferreux et ferriques

(DIOP, 1998 ; CONDOM, 2000 ; DJAMAI et *al.*, 2006 ; DJAMAI, 2007). L'ion chlorure sera donc l'indicateur du facteur de concentration à partir duquel le comportement des autres ions dans le milieu sera évalué.

3.1.3. Concentration des eaux par évaporation

Une eau de composition chimique donnée ne se concentre par évaporation que si aucune précipitation ou dissolution n'intervient au cours de cet événement, la molalité totale de chacun des éléments en solution augmente proportionnellement au facteur de concentration, la force ionique de la solution augmente, le coefficient d'activité change, le pH change et la distribution des espèces aqueuses simples ou complexes change. L'augmentation des concentrations des espèces aqueuses n'est pas proportionnelle au facteur de concentration. Certaines peuvent augmenter fortement ou faiblement, d'autres peuvent même diminuer lorsque la concentration totale augmente. Le calcul à chaque étape est difficile car il faut tenir compte des variations de force ionique (donc des coefficients d'activité), de la formation des paires d'ions ou espèces aqueuses complexes et respecter toutes les relations d'équilibre (DROUBI et *al.*, 1976). En utilisant le logarithme des activités, l'équation (14) s'écrit :

$$\log (A^+) + \log (B^-) = \log Kps \quad (23)$$

Lorsque l'équilibre avec le minéral AB est atteint et que la solution se concentre, les activités de A^+ et de B^- ne peuvent croître simultanément car le produit des activités de A^+ et de B^- étant constant, toute augmentation de l'activité de l'une des formes ioniques entraîne la diminution simultanée de l'autre pour respecter l'équilibre avec Kps (BARBIERO et VALLES, 1992). Trois cas peuvent être distingués lorsque la solution arrive à saturation vis du minéral et continue de se concentrer par évaporation :

$(A^+) = (B^-)$: la concentration dans la solution des deux espèces évoluent parallèlement,

$(A^+) > (B^-)$: (B^-) diminue et (A^+) augmente

$(A^+) < (B^-)$: (B^-) augmente et (A^+) diminue

Ce type de comportement des activités des ions les uns par rapport aux autres est appelée loi du T. En effet, si l'on rapporte sur un graphique l'évolution des ions lors de la concentration de la solution en équilibre avec un sel, cette évolution décrit un T (figure 2).

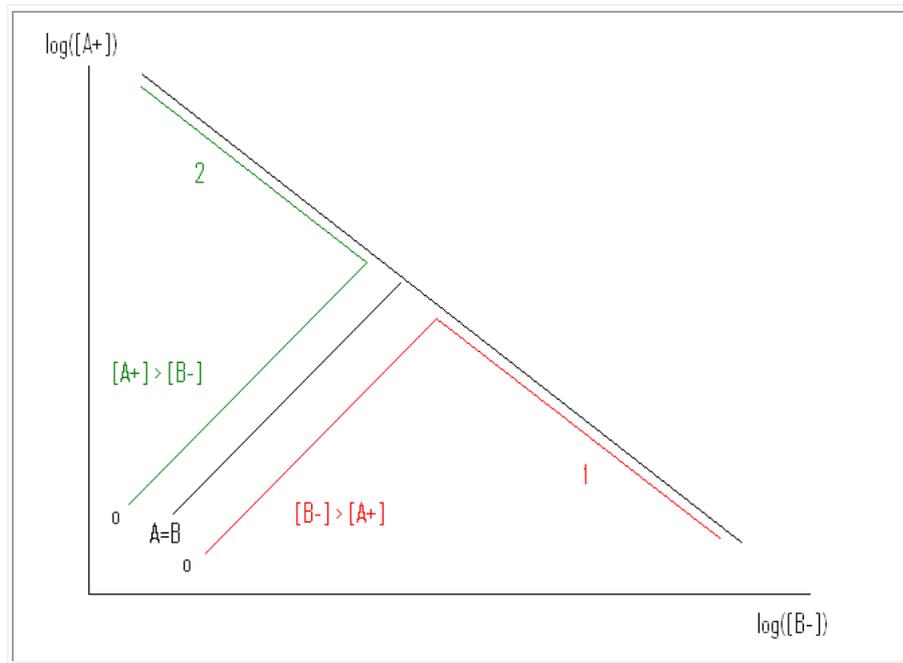


Figure 2. Illustration de la loi du T

L'exemple de la précipitation de la calcite est présenté pour illustrer ce type d'évolution. La calcite est le sel le moins soluble le plus couramment présent dans le milieu naturel. C'est le premier sel qui précipite généralement lors de la concentration de la solution de la solution du sol par évaporation (BARBIERO et al., 2001). L'équation d'équilibre de la calcite s'écrit :



A l'équilibre, la loi d'action de masse permet d'écrire :

$$\frac{(\text{Ca}^{++})(\text{CO}_3^{--})}{(\text{CaCO}_3)} = Kps \quad (25)$$

Après la précipitation de la calcite, si la solution continue de se concentrer par évaporation, les concentrations (et donc les activités) en calcium et carbonates évolueront ainsi :

Si $(Ca^{++}) = (CO_3^{--})$, après la précipitation de la calcite, lorsque la solution se concentre, la concentration de Ca^{++} augmente proportionnellement avec l'alcalinité carbonatée,

Si $(Ca^{++}) > (CO_3^{--})$, après la précipitation de la calcite, lorsque la solution se concentre, la concentration de Ca^{++} augmentera et l'alcalinité carbonatée diminuera,

Si $(Ca^{++}) < (CO_3^{--})$, après la précipitation de la calcite, lorsque la solution se concentre, la concentration en carbonates augmentera et la concentration en Ca^{++} diminuera.

3.2. Le phénomène d'échanges ioniques

3.2.1. Concept théorique

Le sol est un système à plusieurs composantes, contenant une phase solide (organique et minérale), une phase liquide (la solution du sol) et une phase gazeuse. Ces trois phases sont dans un état constant de flux, essayant de maintenir un état d'équilibre de la distribution des cations entre la phase solide et la solution du sol, ce sont les réactions d'échange qui sont responsables de cet équilibre (EVANGÉLOU et PHILIPS, 2005).

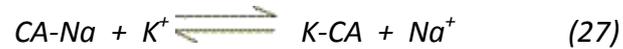
En vertu du principe d'électroneutralité, lorsqu'un solide présente une surface chargée, celle-ci est équilibrée par des ions de charge opposée.

Considérons 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 (BONNEAU et SOUCHIER, 1994) :



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. Des équations sont proposées sur la base de la loi d'action de masse, l'équation de GAPON (1933) en est un exemple. Dans le cas d'échange entre des homovalents la relation est la suivante :



CA : Complexe adsorbant

L'équation de GAPON (1933) s'écrit :

$$K_G = \frac{(K_e^+)(Na^+)}{(Na_e^+)(K^+)} \quad (28)$$

K_G : Constante de GAPON

K_e^+ , Na_e^+ : teneurs échangeables

Na^+ , K^+ : teneurs solubles

3.2.2. Echanges cationiques dans les sols salés

Certaines substances solides mises en contact avec une solution réagissent rapidement en échangeant des cations ou des anions (DROUBI, 1976). Dans les sols, les quantités de cations adsorbées, même pour les sols dont la capacité d'échange cationique (CEC) est faible, sont plus importantes au regard de celles qui sont en solution. Une variation de la composition de la solution du sol peut modifier les proportions relatives de cations sur le complexe adsorbant.

Dans un processus de concentration, le sodium, qui n'intervient pas dans la précipitation des minéraux, se concentre dans la solution et est adsorbé sur le complexe d'échange au détriment du calcium ou du magnésium souvent impliqués dans des réactions de précipitation des minéraux. Cela conduit à la sodisation du sol. Le phénomène d'échange cationique est un processus de changement de phase prépondérant pour expliquer

l'évolution chimique et physique des sols salés (CONDOM, 2000). Dans certains cas, les échanges de cations entre le complexe et la solution du sol affectent de manière significative la concentration en calcium. En général, les échanges provoquent la libération du calcium lors de la concentration des solutions, ce qui diminue l'alcalinité résiduelle lors de la précipitation de la calcite (VALLES, 1987 ; DOSSO, 1980 ; RIBOLZI et *al.*, 1993 ; BARBIERO et *al.*, 2001). Dans le cas d'une solution ayant une alcalinité résiduelle calcite positive, le complexe d'échange s'équilibre avec la solution par adsorption du sodium et libération du magnésium et du calcium qui participent à la précipitation de la calcite (BARBIERO et VALLES, 1992).

3.3. Notion d'alcalinité résiduelle

La dissolution et la précipitation des minéraux carbonatés peuvent entraîner des modifications de l'alcalinité puisque des espèces vont être soustraites (en cas de précipitation) ou fournies (en cas de dissolution) à la solution du sol. Pour mieux cerner l'évolution de la composition chimique d'une solution et de son pH lors de ces processus de précipitation et dissolution, VAN BEEK et VAN BREEMEN (1973) ont introduit la notion d'alcalinité résiduelle développée par EATON (1950) sous le nom de carbonates résiduelle.

3.3.1. Définition

Contrairement à l'alcalinité où chaque augmentation de l'alcalinité doit être accompagnée par une équivalente augmentation de la concentration totale des cations ou une équivalente diminution de la concentration totale des anions, l'alcalinité résiduelle est la part de l'alcalinité qui n'est pas équilibrée par les cations bivalents, elle est calculée en soustrayant à l'alcalinité les équivalents de cations et en additionnant les équivalents d'anions qui sont impliqués dans les précipitations (VAN BEEK et VAN BREEMEN, 1973 ; DROUBI, 1976). Elle est définie par rapport à un minéral donné (FAVRE, 2000), elle diminue lors de la dissolution ou précipitation d'un sel d'acide fort et de cation bivalent (cas du gypse), et elle ne varie pas lors de la dissolution ou la précipitation d'un sel d'acide faible et de cations bivalents (cas de la calcite) (DROUBI, 1976). Elle est définie par l'expression suivante lors de la précipitation de la calcite :

$$\text{Alcalinite résiduelle (éq/l)} = \text{Alcalinité} - 2 [\text{Ca}^{++}] \quad (29)$$

Dans les eaux naturelles, et lorsque les solutions se concentrent par évaporation, les activités des cations bivalents (Ca^{++} et Mg^{++}) sont rapidement contrôlées par la précipitation de minéraux peu solubles comme la calcite, la dolomite, la magnésite, les minéraux argileux (argile magnésienne, sépiolite). La précipitation de ces minéraux entraîne une diminution de l'alcalinité et donc du pH, et il devient difficile de concevoir une forte augmentation du pH en fin d'évaporation. Ceci se produit cependant dans de nombreux sols salés. La notion d'alcalinité résiduelle permet de mieux cerner les phénomènes de sodisation qui ne sont pas seulement la résultante d'une augmentation absolue du Na^+ dans la solution, mais surtout celle d'une baisse brutale de la teneur en certains ions par suite de la précipitation des minéraux (MONTOROI, 2005).

3.3.2. L'alcalinité résiduelle calcite

Dans les zones arides où le problème de salinité se pose fréquemment, le premier minéral non silicaté qui précipite lors de la concentration de la solution du sol par évaporation est le plus souvent la calcite (VALLES et *al.*, 1989). Le cas de la calcite est intéressant car sa précipitation modifie le rapport des ions Ca^{++} et Na^+ en solution (BARBIERO et *al.*, 1995). L'alcalinité résiduelle calcite (AR_c) se calcule ainsi :

$$\text{AR}_c \text{ (éq/l)} = \text{Alcalinité carbonatée} - 2[\text{Ca}^{++}] \quad (30)$$

Lorsqu'une solution se concentre par évaporation et atteint le point de saturation avec la calcite, il y a trois évolutions possibles selon le signe de l'alcalinité résiduelle calcite :

-Cas d'alcalinité résiduelle calcite positive ($\text{AR}_c > 0$) : lorsque l'alcalinité résiduelle est positive, l'alcalinité carbonatée est supérieure aux équivalents de calcium (figure 3). Lorsque la concentration de cette solution augmente, l'alcalinité et le calcium augmentent proportionnellement tant que l'équilibre avec la calcite n'est pas atteint. Lorsque la saturation est atteinte, le produit $[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}]$ devient constant. L'alcalinité dominant le calcium, la molalité de ce dernier commence alors à diminuer alors que l'alcalinité croît avec

le facteur de concentration mais moins rapidement que précédemment (selon la loi du T) (BARBIERO et VALLES, 1992). Le pH augmente. C'est la voie alcaline (CHEVERRY, 1974). La molalité en calcium étant faible, cet élément est désorbé du complexe d'échange au profit d'autres éléments, principalement les monovalents, tel que le Na^+ .

Le diagramme de Stabler (figure 3) représente la contribution de chaque espèce ionique à la somme cationique ou à la somme anionique. Les unités sont donc des eq/l . Le diagramme se décompose en deux barres, l'une pour les anions, l'autre pour les cations. Elles ont donc les mêmes longueurs car les solutions sont électriquement neutres, la somme des anions est égale à la somme des cations. Ce diagramme permet de visualiser rapidement l'alcalinité et l'alcalinité résiduelle calcite.

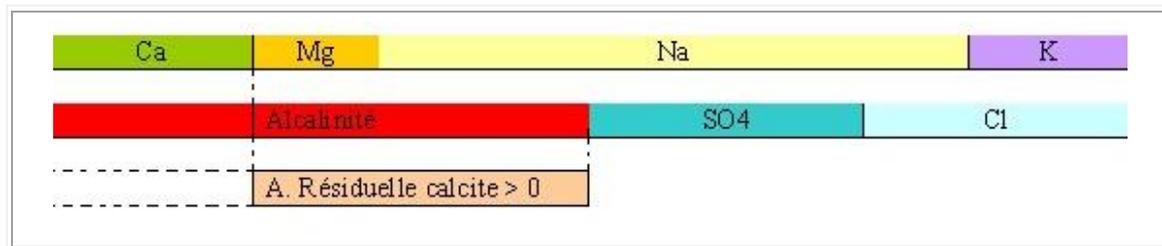


Figure 3. Diagramme de Stabler représentant l'alcalinité résiduelle calcite positive

-Cas d'alcalinité résiduelle calcite négative ($\text{AR}_c < 0$) : Si l'alcalinité résiduelle calcite est négative, les équivalents de calcium sont supérieurs à l'alcalinité carbonatée (figure 4). Lorsque la concentration de cette solution augmente, l'alcalinité et le calcium augmentent proportionnellement tant que l'équilibre avec la calcite n'est pas atteint. Lorsque la saturation est atteinte, le produit $[\text{Ca}^{++}] [\text{CO}_3^{--}]$ devient constant. L'alcalinité est dominée par le calcium. Elle commence alors à diminuer alors que la teneur en calcium croît avec le facteur de concentration mais moins rapidement que précédemment (BARBIERO et VALLES, 1992 ; OULD MOHAMEDOU et *al.*, 2001 ; HAMDIAISSA, 2001, DJAMAI et *al.*, 2006). Le pH diminue et se rapproche de la neutralité. Cette solution suit une évolution vers une voie saline neutre (CHEVERRY, 1974). Le calcium reste abondant sur le complexe d'échange. Les argiles restent flocculées et le milieu reste perméable. Ce cas est fréquent sur les sols se développant sur des roches sédimentaires marines (BARBIÉRO et *al.*, 1995).

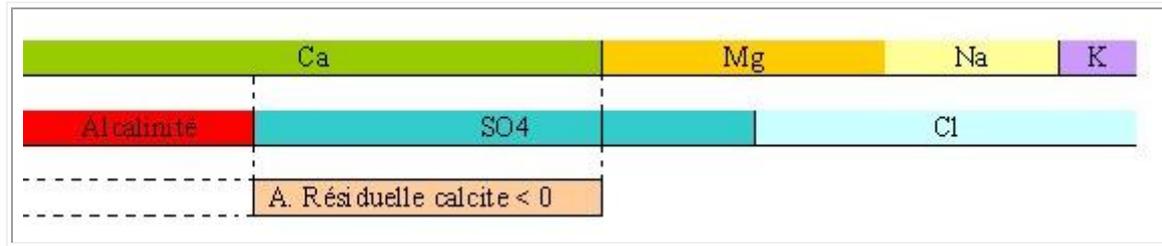


Figure 4. Diagramme de Stabler représentant l'alcalinité résiduelle calcite négative

-Cas d'alcalinité résiduelle calcite nulle ($AR_c = 0$) : lorsque l'alcalinité résiduelle calcite est nulle, les teneurs en calcium et en carbonates évoluent avec le facteur de concentration jusqu'au seuil de saturation de la calcite puis restent constantes lorsque ce seuil est atteint (FAVRE, 2000). Il est possible de représenter l'évolution des concentrations des différents éléments en fonction du facteur de concentration.

D'après la figure 5, les équivalents d'alcalinité sont supérieurs aux équivalents de calcium au moment où la calcite précipite, les équivalents d'alcalinité augmentent avec le facteur de concentration et les équivalents de calcium diminuent. Lorsque toute la réserve de calcium disparaît, un excédent d'alcalinité non "précipitable" par le calcium demeure : c'est l'alcalinité résiduelle calcite. Lorsque la solution se concentre, cet excédent d'alcalinité augmente proportionnellement au facteur de concentration. L'alcalinité tend progressivement vers une valeur égale à l'alcalinité résiduelle.

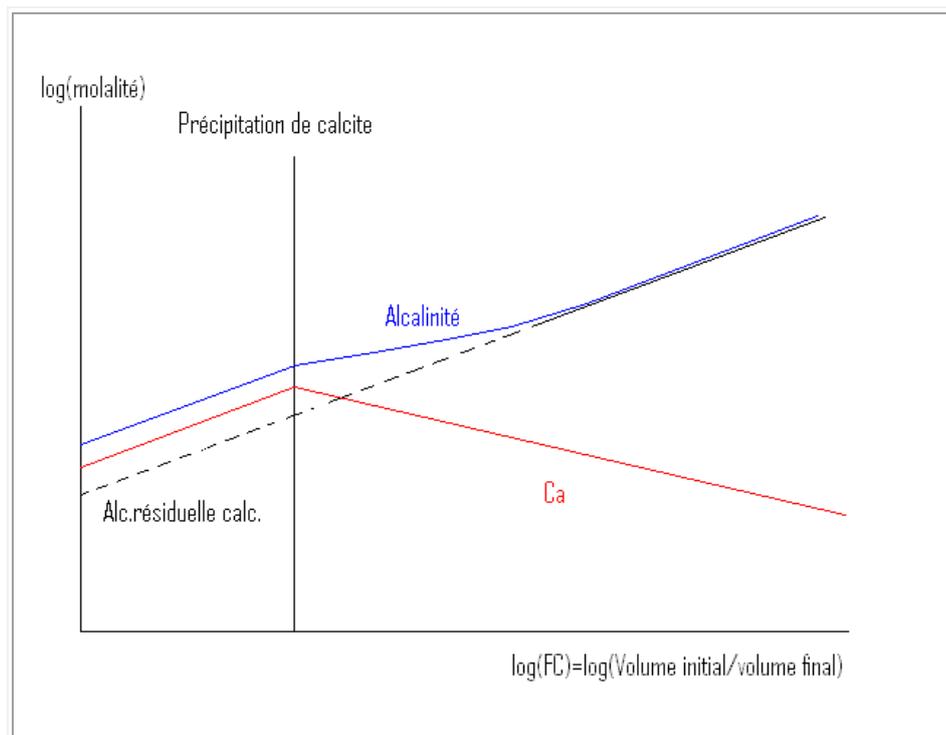


Figure 5. Evolution des concentrations des éléments en fonction de la concentration de la solution par évaporation

3.3.3. L'alcalinité résiduelle généralisée

L'alcalinité résiduelle généralisée, est l'alcalinité résiduelle calculée pour la précipitation successive de plusieurs minéraux (DROUBI, 1976). Elle se calcule à chaque étape en soustrayant successivement de l'alcalinité les équivalents de cations ou en ajoutant à l'alcalinité les équivalents d'anions qui rentrent dans la composition du minéral précipité (GONZALEZ- BARRIOS, 1992).

Lorsque la concentration de la solution permet la précipitation de la calcite et du gypse, trois cas peuvent encore se produire (VALLES et *al.*, 1989 ; GONZALEZ-BARRIOS, 1992). L'alcalinité résiduelle calcite plus gypse (Arc+g) s'écrit :

$$AR_{c+g} (\text{éq/l}) = [Alc] + 2 [SO_4^{--}] - 2 [Ca^{++}] \quad (31)$$

Si $l'Arc+g$ est positive, les carbonates et les sulfates sont donc plus abondants que le calcium. Lors de la concentration des eaux, l'alcalinité augmente conjointement avec le facteur de concentration et le pH ; les teneurs relatives en carbonates et en sulfates augmentent pendant que celle du calcium décroît (OULD MOHAMEDOU et *al.*, 2001) ; le SAR atteint des valeurs élevées.

Si $l'Arc+g$ est négative, les carbonates et les sulfates se trouvent en moindres concentrations que le calcium. Lors de la concentration de la solution, l'alcalinité diminue ainsi que le pH ; la teneur relative du calcium augmente malgré la précipitation du gypse et de la calcite.

Si $l'Arc+g$ est nulle, les carbonates et les sulfates se trouvent à quantité égale à celle du calcium. Lors de la concentration, l'alcalinité diminue ainsi que le pH. Les teneurs relatives du calcium et des sulfates restent proportionnelles après précipitation de la calcite.

Comme pour $l'ARc$, le signe de $l'Arc+g$ permet de définir de nouvelles voies d'évolution chimique des solutions (voie saline calcique ou voie saline sulfatée) (MONTOROI, 2005).

Le concept d'alcalinité résiduelle généralisée permet donc d'expliquer la voie géochimique vers laquelle s'engage une solution à chaque fois qu'un nouveau sel précipite (DROUBI, 1976). Ce concept peut être utilisée comme un critère majeur dans l'estimation de la qualité des eaux d'irrigation et dans la caractérisation des solutions des sols (VALLES et *al.*, 1990).

Conclusion

La salinisation conduit à la formation de sols salés. La salinisation neutre est le mécanisme qui résulte de l'accumulation de sels neutres. La salinisation alcaline ou l'alcalinisation résulte de l'accumulation de sels alcalins. La prédiction de l'évolution d'un sol vers une voie saline neutre ou une voie alcaline est possible par le paramètre *Residual Sodium Carbonate* (RSC), qui reflète l'état d'alcalinisation d'une eau d'irrigation ou d'une solution du sol. La sodisation est une saturation partielle du complexe adsorbant en sodium échangeable. Tous ces mécanismes sont souvent réunis sous le terme de salinisation.

L'évolution de la composition chimique de la solution du sol par le biais des réactions de précipitation – dissolution des minéraux et des réactions d'échanges ioniques dans le sol, est le résultat d'un ensemble de réactions chimiques qui tendent à maintenir l'équilibre entre les minéraux, la phase aqueuse et les espèces dissoutes. Ces réactions obéissent aux lois thermodynamique qui mettent en jeu des constantes d'équilibre basées sur les activités ioniques des éléments en solution.

Le concept d'alcalinité résiduelle généralisée permet donc de prévoir et d'expliquer la voie géochimique vers laquelle s'engage une solution à chaque fois qu'un nouveau sel précipite. Ce concept peut être utilisé comme un critère majeur dans la caractérisation de l'évolution de la composition chimique des solutions des sols lors de leur concentration par évaporation.

CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES

1. Matériel d'étude

Ce travail est réalisé sur 10 échantillons de terre provenant des sols du Bas-Cheliff. Ces échantillons de sols ont été retenus car ils couvrent une large gamme de salinité nécessaire aux objectifs de ce travail. Les dix échantillons ont été prélevés de sept profils, trois échantillons (11, 61 et 71) appartiennent à des horizons de surface, deux autres (22 et 32) à des horizons de subsurface, les cinq autres échantillons (13, 34, 54, 73 et 84) ont été prélevés d'horizons de profondeur (SAIDI, 1985) (tableau V).

Tableau V. Origine des échantillons étudiés (SAIDI, 1985)

Numéro du profil	Echantillons	Classification du sol (CPCS, 1967)	Coordonnées		
			X (m)	Y (m)	Z (m)
1	11	Sol peu évolué, non climatique, d'apport alluvial, modal	276,575	9377	69
	13				
2	22	Sol peu évolué, non climatique, d'apport alluvial, hydromorphe	276	3958,725	65
3	32	Sol peu évolué, non climatique, d'apport alluvial, vertique	277,15	3958,67	67
	34				
5	54	Sol peu évolué, non climatique, d'apport alluvial, modal	277,775	3959,5	64
6	61	Sol peu évolué, non climatique, d'apport alluvial, vertique et hydromorphe	268	3960,300	59
7	71	Sol halomorphe à structure non dégradée, salin à efflorescence saline	278,200	3961	53
	73				
8	84	Sol halomorphe à structure non dégradée, salin à efflorescence saline	279	3960,300	57

La plaine du Bas Chélif est située à 220 km à l'ouest d'Alger, elle s'étend d'Est en Ouest sur une cinquantaine de kilomètres de long et une superficie de plus de 400 km². Le climat est semi-aride. La pluviométrie moyenne annuelle est de 350 mm répartie essentiellement entre octobre et mars, et la température moyenne annuelle est de 18,4°C (SAIDI et *al.*, 2009). Durant la période hivernale, la nappe se retrouve parfois à moins de 2 m de profondeur. L'eau de la nappe présente une conductivité électrique comprise entre 12 et 58 dS/ m. Cette plaine est traversée par l'Oued Cheliff, elle est considérée comme une zone à haut potentiel agricole. Ce potentiel est fortement affecté actuellement par l'extension et l'intensification de la salinisation.

L'enjeu du développement agricole de cette plaine est de préserver les terres non salées et d'aller vers la récupération de milliers d'hectares déjà touchés par la salinisation (DOUAOUI et *al.*, 2004).

2. Méthodes d'étude

2.1. Analyses des échantillons

Les analyses ont été effectuées sur la terre séchée, broyée et tamisée à 2mm, le dosage du carbonate de calcium a été réalisé sur la fraction de 2 mm et de 0,200 mm.

L'analyse granulométrique : Méthode internationale à la pipette de Robinson, sans décarbonatation, après dispersion au pyrophosphate de sodium, les sables fins et grossiers sont récupérés par tamisage.

pH eau : Méthode électrométrique sur un rapport terre / eau = 1/ 2,5 (MATHIEU et PIELTAIN, 2003).

Calcaire total : Méthode volumétrique par attaque à l'HCl (MATHIEU et PIELTAIN, 2003).

Dolomite : Détermination par différence des carbonates totaux après attaque à l'HCl à 60 °C et titration avec NaOH (DUPUIS, 1969).

Gypse : Extraction par le carbonate d'ammonium, précipitation des sulfates par le chlorure de baryum, fixation par le glycérol et dosage par colorimétrie (VAN REEUWIJK, 1987).

Matière organique : Dosage du carbone organique par la méthode de Anne (AUBERT, 1978).

Capacité d'échange cationique (CEC) : Saturation à l'acétate de sodium par centrifugation, dosage du sodium par photomètre à flamme (MATHIEU et PIELTAIN, 2003).

Bases échangeables : déplacement des bases échangeables par centrifugation au chlorure de baryum, dosage du Na^+ , K^+ par le photomètre à flamme, le Mg^{++} au spectromètre d'adsorption atomique, le Ca^{++} par différence des 100% (JACKSON, 1958).

Solution du sol : l'extraction de la solution du sol a été réalisée sur un extrait de pâte saturée (USSL, 1954), les mesures réalisées portent sur la détermination de l'humidité à saturation, la mesure de la CE par conductivimétrie, le dosage des cations (Na^+ , K^+ et Ca^{++}) par spectrophotomètre à flamme ; Mg^{++} spectrophotomètre d'absorption atomique.

Le dosage des anions a mis en œuvre les méthodes suivantes :

Chlorures : Méthode de Mohr, dosage par titrimétrie au nitrate d'argent (RODIER, 2005).

Sulfates : Méthode colorimétrique au chlorure de baryum (VAN REEUWIJK, 1987).

Bicarbonates : Dosage par titrimétrie à l'acide sulfurique (RODIER, 2005).

Nitrates : Dosage par colorimétrie au salicylate de sodium (RODIER, 2005), et dosage de l'azote total par distillation pour l'échantillon 71 (MATHIEU et PIELTAIN, 2003).

Phosphates : Dosage des orthophosphates par colorimétrie (RODIER, 2005).

Borates : Dosage par colorimétrie au Carmin (RODIER, 2005).

2.2. Les calculs géochimiques

Le problème fondamental de la caractérisation des solutions concentrées est de rendre compte des diverses interactions chimiques entre les solutés eux mêmes et entre ces derniers et le solvant. Le coefficient d'activité est censé rendre compte de ces interactions. Les modèles classiquement utilisés pour tester les équilibres minéraux – solutions sont fondés sur la théorie d'atmosphère ionique de Debye-Hückel où les ions en solution sont assimilés à des particules de gaz dans un milieu diélectrique homogène non structuré.

Le modèle « ACTIVE » qui sera utilisé dans ce travail est un modèle d'association ionique.

Ce modèle a été mis au point par MONTOROI et RIEU (1987). Il a pour objectif de calculer l'activité des ions dans une solution aqueuse dont la force ionique n'excède pas 0.1. Il est

conçu pour le traitement des données brutes fournies par dosage au laboratoire des ions majeurs dans les eaux naturelles et les solutions du sol.

Ce modèle ne calcule pas la distribution de toutes les espèces en solution, il néglige les paires d'ions formés avec OH⁻, et considère que pour une force ionique inférieure à 0.1 la totalité de Na, K et Cl sont sous la forme libre.

2.2.1. Les éléments du calcul

Le modèle utilise les données analytiques des concentrations des éléments en solution suivants :

K⁺, Na⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Cl⁻, SO₄^{- -} et du pH.

Le modèle détermine la molalité et l'activité des 18 espèces suivantes :

CO₂, H₂CO₃[°], HCO₃⁻, CO₃^{- -}, H⁺, OH⁻, K⁺, Na⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Cl⁻, SO₄^{- -}, CaHCO₃⁺, MgHCO₃⁺, CaCO₃[°], CaSO₄[°], MgCO₃[°], MgSO₄[°].

Le calcul est basé sur les 17 équations suivantes :

- Les équations d'équilibres

$$[\text{H}_2\text{CO}^\circ] / p\text{CO}_2 = K_0 = 10^{-1.46}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]. [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-6.35} = K_1$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]. [\text{CO}_3^{--}] / [\text{HCO}_3^-] = 10^{-10.32} = K_2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]. [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$$

$$[\text{Ca}^{++}]. [\text{CO}_3^{--}] / [\text{CaCO}_3^\circ] = 10^{-3.20} = K_4$$

$$[\text{Ca}^{++}]. [\text{SO}_4^{--}] / [\text{CaSO}_4^\circ] = 10^{-2.31} = K_5$$

$$[\text{Ca}^{++}]. [\text{HCO}_3^-] / [\text{CaHCO}_3^+] = 10^{-1.27} = K_8$$

$$[\text{Mg}^{++}]. [\text{CO}_3^{--}] / [\text{MgCO}_3^\circ] = 10^{-3.40} = K_6$$

$$[\text{Mg}^{++}]. [\text{SO}_4^{--}] / [\text{MgSO}_4^\circ] = 10^{-2.25} = K_7$$

$$[\text{Mg}^{++}]. [\text{HCO}_3^-] / [\text{MgHCO}_3^+] = 10^{-0.9} = K_9$$

- Les équations de conservation de masse

$$K_t = K^+$$

$$Na_t = Na^+$$

$$Cl_t = Cl^-$$

$$Ca_t = Ca^{++} + CaCO_3^{\circ} + CaSO_4^{\circ} + CaHCO_3^+$$

$$Mg_t = Mg^{++} + MgCO_3^{\circ} + MgSO_4^{\circ} + MgHCO_3^+$$

$$SO_{4t} = SO_4^{--} + CaSO_4^{\circ} + MgSO_4^{\circ}$$

- L'équation d'électroneutralité

$$2(Ca^{++} + Mg^{++} - SO_4^{--} - CO_3^{--}) + K^+ + Na^+ + H^+ + CaHCO_3^+ + MgHCO_3^+ - HCO_3^- -$$

$$OH^- - Cl^- = 0.$$

2.2.2. Organisation du calcul

Le calcul de l'activité des ions libres est obtenu à partir des concentrations et des coefficients d'activités. Le calcul du coefficient d'activité nécessite la connaissance de la force ionique, le calcul de cette dernière demande la connaissance préalable des concentrations de toutes les espèces chargées qui ne sont déterminées qu'à la suite du calcul de la distribution des espèces totales en paires d'ions et ions libres qui à leur tour nécessite la connaissance des coefficients d'activités. Le calcul se fera par approximations successives (itérations convergentes).

- Calcul de la force ionique

La force ionique est fixée arbitrairement $I = 0$, une première distribution est calculée, un premier jeu de concentration et les activités des ions libres sont déduites, une première force ionique I_1 est calculée. Les coefficients d'activités seront calculés en utilisant I_1 , une deuxième distribution sera calculée, un deuxième jeu de concentration et des activités des ions libres sera déduit et une deuxième force ionique I_2 sera calculée.

Les calculs sont répétés jusqu'à ce que la condition de convergence sur la force ionique soit réalisée :

$$\frac{I_n - I_{n+1}}{I_n} \leq 0.005$$

où :

I_n est la valeur de la force ionique n

I_{n+1} est la valeur de la force ionique suivante.

-Calcul des activités ioniques

Une fois la force ionique, et le coefficient d'activité sont calculés. L'activité des ions libres est obtenue en multipliant la concentration de ces ions par leurs coefficients d'activité.

- Calcul de pCO₂ ou pH et espèces carbonatées

Si le pH est connu, le calcul est initialisé avec une pCO₂ arbitraire 10^{-3.5}.

Si la pCO₂ est connue, le calcul est initialisé avec un pH arbitraire 6.5.

Les activités des espèces carbonatées sont déduites à partir de la pCO₂ ou du pH.

Dans notre cas, le calcul utilise les valeurs mesurées des pH des solutions.

- Calcul des paires d'ions

Les concentrations des paires d'ions sont calculées au sein de chaque itération sur pH/pCO₂.

Les résultats obtenues par le modèle seront utilisés pour l'étude de l'évolution de la composition chimique des solutions des sols en fonction de leur concentration, ils permettent également la réalisation des tests de saturations vis-à-vis des minéraux susceptibles de se former dans ce genre de milieu, et enfin ils seront utilisés pour le calcul des alcalinités résiduelles.

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION

Le présent travail porte sur l'étude des processus géochimiques de la salinisation des sols du Bas – Chélif. Il a pour objectif de caractériser les principaux processus :

- contrôlant l'évolution de la composition chimique de la solution du sol lors des différentes phases de salinisation des sols. Ce contrôle met en œuvre des réactions de précipitation – dissolution des minéraux, et des réactions d'échanges ioniques,
- contrôlant l'évolution de la garniture cationique du complexe adsorbant lors des différentes phases de salinisation des sols. Il s'agit en particulier d'étudier la sodisation du complexe adsorbant et ses effets sur l'alcalinité résiduelle.

1. Caractéristiques analytiques des échantillons étudiés

Les résultats des analyses (tableau VI), montrent que les échantillons présentent une conductivité électrique qui varie de 1,97 dS/m pour l'échantillon 11 à 47,77 dS/m pour l'échantillon 34.

L'humidité à saturation varie entre 41 % pour l'échantillon 34 et 84,5 % pour l'échantillon 54. Le pH varie entre 7,98 pour l'échantillon 84 et 8,41 pour l'échantillon 34, la réaction du sol est donc alcaline.

La texture des échantillons 11, 32, 54, 71, 73 et 61 est argilo limoneuse, l'échantillon 22 est de texture limono argileuse fine, l'échantillon 13 est de texture argileuse, les échantillons 34 et 84 sont de texture limoneuse et limoneuse fine respectivement. La texture est de tendance relativement fine.

Les teneurs en matières organiques varient de 0,31 pour l'échantillon 84 à 2,43 % pour l'échantillon 71. Ces teneurs sont faibles par rapport aux teneurs en argile.

Les taux de calcaire varient de 11,5 % pour l'échantillon 13 à 22,5 % pour l'échantillon 73. Les échantillons sont donc calcaires. Le carbonate de calcium est préférentiellement localisé dans la fraction très fine (< 2 mm).

Tableau VI. Résultats analytiques

Echantillons		11	61	22	54	13	84	32	71	73	34
pH		8,01	8,20	8,14	8,21	8,13	7,98	8,07	7,99	8,08	8,41
Calcaire total (%)	2mm	19,5	20,5	20,5	22	11,5	20	21,5	20	22,5	21,5
	0,2 mm	19,19	19,85	18,52	19,19	11,02	18,52	19,85	18,08	22,5	19,41
Gypse (%)		0,02	0,511	0,045	0,134	0,388	1,72	0,756	0,526	0,992	1,36
Dolomite (%)		5,7	2,8	2,87	1,87	0,12	5,16	2,80	0,98	2,66	2,05
MO (%)		2,22	1,69	1,53	1,69	1,16	0,31	1,58	2,43	1,21	0,89
Granulométrie (%)	A	43,9	49,7	29,7	53,8	56,2	13,4	42,3	52,6	49	26,8
	LF	21,9	7,4	16,7	30,7	19,5	13,4	33,7	25,4	41	12,6
	LG	16,6	37,9	34,4	7	11,9	49,1	16,6	12,4	4,3	29,5
	SF	11,7	1,7	14,7	4,7	6,3	19,2	2	2,4	1,5	23,8
	SG	2,1	0,4	0,2	0,9	0,7	0,1	0,1	2	0,1	3,9
CE (ds /m)		1,97	3,87	4,69	5,57	7,86	12,48	12,67	15,14	36,64	47,77
Cations solubles (méq/l)	Na ⁺	6,04	25,43	25,43	32,86	38,17	92,21	103,91	106,3	279,7	445,36
	Ca ⁺⁺	17,94	16,66	19,73	21,15	17,56	31,79	46,41	32,69	36,69	44,87
	Mg ⁺⁺	1,45	2,88	3,44	6,64	6,05	17,10	7,56	11,10	12,10	12,6
	K ⁺	0,71	0,36	1,26	0,86	0,38	2,64	0,36	1,44	1,10	2,07
Anions solubles (méq/l)	Cl ⁻	8,0	25,0	29,0	18,0	46,0	69,0	83,0	129,0	297,0	427,5
	SO ₄ ²⁻	1,98	4,21	4,5	28,39	4,76	51,85	42,16	10,06	31,59	59,83
	HCO ₃ ⁻	2,0	2,5	3,0	2,0	2,5	6,0	2,0	3,0	1,5	2,23
	CO ₃ ³⁻	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	NO ₃ ⁻	0,176	1,12	0,07	0,352	0,337	0,067	0,69	0,335	0,096	0,135
	HPO ₄ ²⁻	0,0327	0,0055	0	0,0045	0,0007	0,0031	0,0045	0,0746	0,0035	0,0007
	BO ₃ ³⁻	1,169	1,462	0,51	0,8	0,8	2,19	0,72	0,65	2,85	2,63
Humidité à saturation (%)		53	59,5	43,5	84,5	56,5	46,5	59	58	64,5	41
CEC Cmol(+) /kg		18,65	21,93	17	28,25	29,06	11,24	21,39	18,65	24,13	11,79
Cations échangeables (Cmol(+) /kg)	Na ⁺	2,17	2,92	2,83	4,65	4,01	4,74	5,93	6,02	8,4	8,67
	Ca ⁺⁺	13,18	15,95	12,18	21,16	21,76	4,65	12,23	9,02	11,53	1,14
	Mg ⁺⁺	2,33	1,92	1,15	1,53	2,27	1,2	2,02	2,69	2,96	1,28
	K ⁺	0,97	1,14	0,84	0,91	1,07	0,65	1,21	0,92	1,24	0,7

Le taux de dolomite varie de 0,12 % pour l'échantillon 13 à 5,7 % pour l'échantillon 11. Il existe donc une teneur appréciable de dolomite dans ces échantillons.

Les taux de gypse varient entre 0,02 % pour l'échantillon 11 et 1,72 % pour l'échantillon 84. Le gypse est présent en très faible teneur dans ces échantillons.

La capacité d'échange cationique varie de 11,24 Cmol(+)/ kg pour l'échantillon 84 à 29,06 Cmol(+)/ kg de sol pour l'échantillon 13.

2. Evaluation de la qualité des résultats analytiques

Il s'agit d'évaluer la qualité des résultats des analyses effectuées sur la solution du sol et le complexe adsorbant.

2.1. La solution du sol

Les données analytiques concernant la solution du sol sont reprises dans le tableau VII.

Tableau VII. Représentation des sommes des cations, anions et leurs écarts

Echantillons	11	61	22	54	13	84	32	71	73	34
CE (dS/m)	1,97	3,87	4,69	5,57	7,86	12,48	12,67	15,14	36,64	47,77
Somme des cations (méq/l)	26,14	45,33	49,86	61,51	62,16	143,74	158,24	151,53	329,59	504,9
Somme des anions (méq/l)	13,36	34,30	37,08	49,55	54,40	129,11	128,57	143,12	333,04	492,33
$\frac{\sum(+)-\sum(-)}{\sum(-)} \cdot 100$	95,69	32,17	34,47	24,15	14,27	11,33	23,07	5,88	-1,04	2,55

- **Relation entre la conductivité électrique et la somme des cations** : La somme des cations solubles varie de 26,14 jusqu'à 504,9 méq/l lorsque la CE varie de 1,97 jusqu'à 47,77 dS/m (tableau VII). L'équation de corrélation qui lie ces deux paramètres est la suivante :

$$\Sigma(+) = 9,93 \text{ CE} + 5,67 \quad n = 10$$

La corrélation entre la somme des cations et la conductivité électrique est très hautement significative ($r_{\text{observé}} = 0,99$; $r_{\text{critique}} = 0,87$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,001$) (figure 6).

- **Relation entre la conductivité électrique et la somme des anions** : La somme des anions varie de 13,36 à 492,33 méq/l quand la CE varie de 1,97 à 47,77 dS/m (Tableau VII). L'équation de régression entre ces deux paramètres est la suivante :

$$\Sigma(-) = 10,09 \text{ CE} - 8,56$$

La corrélation entre la somme des anions et la conductivité électrique est très hautement significative ($r_{\text{observé}} = 0,99$; $r_{\text{critique}} = 0,87$ pour $n = 10$, $\alpha = 0,001$).

Les résultats obtenus montrent que, aux valeurs des constantes près, la somme des cations est égale à 9,93 fois la CE, et la somme des anions est égale à 10,09 fois la CE. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par l'USSL (1954) qui montrent que la somme des cations (ou la somme des anions) est égale à environ 10 fois la conductivité électrique.

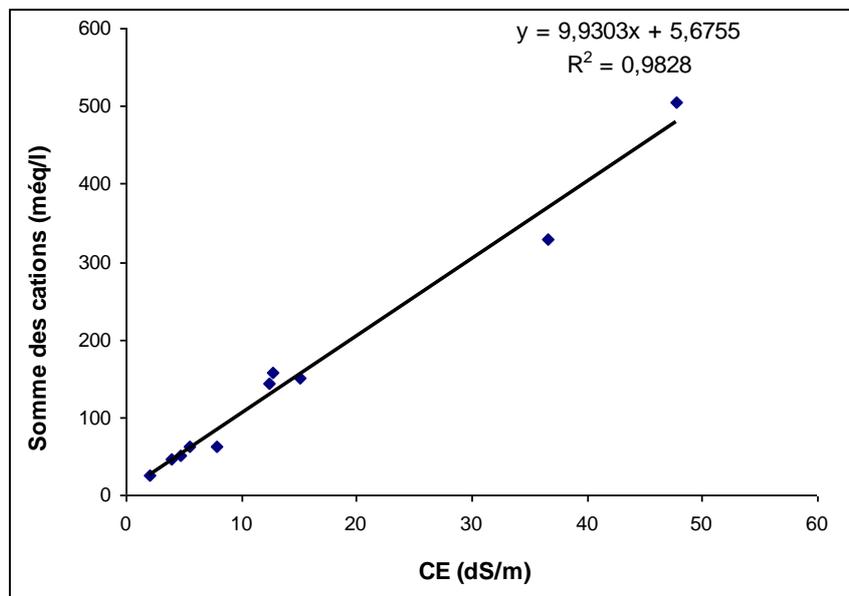


Figure 6. Variation de la somme des cations en fonction de la CE

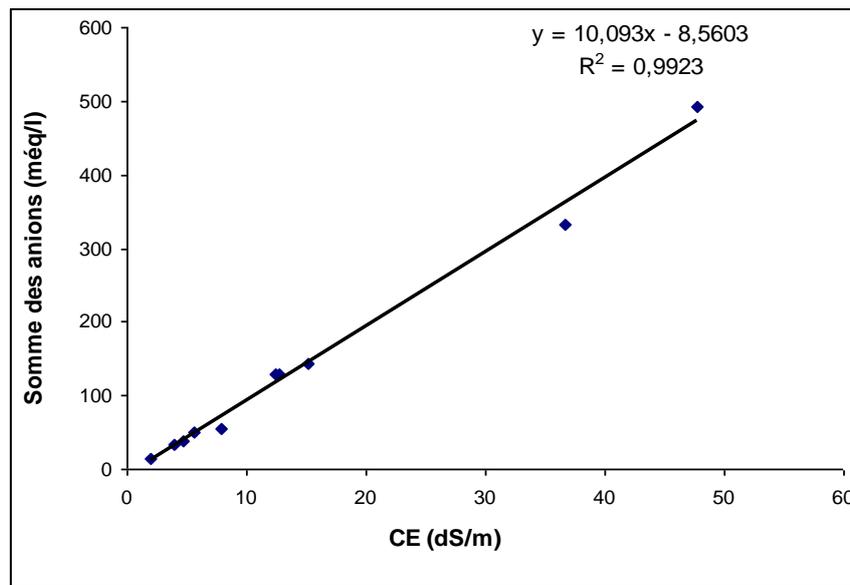


Figure 7. Variation de la somme des anions en fonction de la CE

- **Comparaison entre la somme des cations et la somme des anions** : La somme des cations est supérieure à la somme des anions pour neuf échantillons, à l'exception de l'échantillon 73. L'écart entre la somme des cations et la somme des anions varie entre 1,04 % et 95,69 % (figure 8). Les écarts les plus faibles sont observés dans le cas des solutions des sols les plus concentrées, et les écarts les plus élevés sont observés dans le cas des solutions des sols les plus diluées (leurs CE sont comprises entre 1,97 dS/m et 4,69 dS/m).

Conformément à la loi d'électroneutralité, la somme des cations doit être égale à la somme des anions dans une solution. Lorsque cette loi d'électroneutralité n'est pas vérifiée pour une solution, cela suggère deux éventualités :

- soit qu'un ou plusieurs ions présents en solution n'ont pas été quantifiés,
- soit que les manipulations ont engendré des erreurs d'analyse.

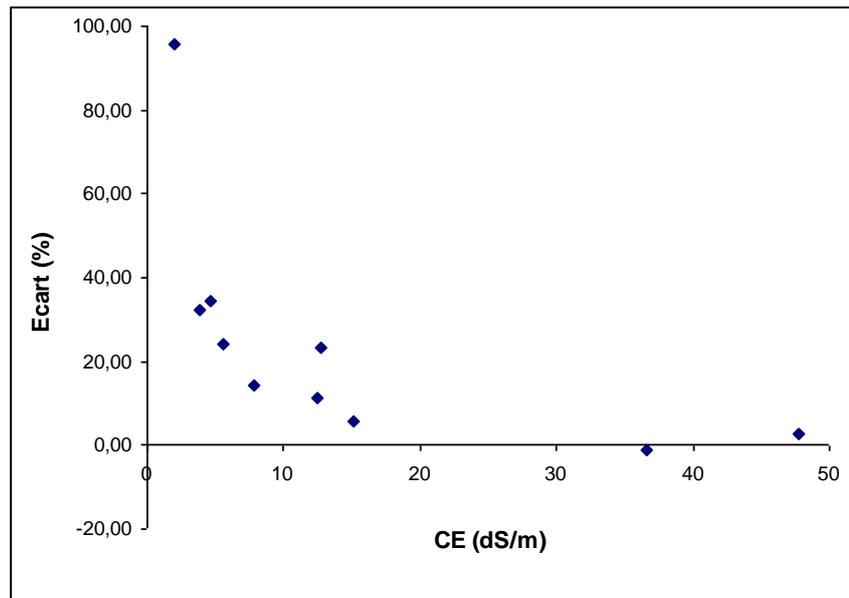


Figure 8. L'écart entre la somme des cations et la somme des anions en fonction de la CE

-Relation entre les anions carbonatés et le pH : Les valeurs du pH des échantillons sont comprises entre 7,98 et 8,41. Ces valeurs correspondent à une réaction du sol relativement alcaline caractéristique des milieux calcaires. Les variations des taux de bicarbonates sont comprises entre 1,5 et 6 méq/l. Les variations du pH ne sont pas liées aux variations du taux de bicarbonates (figure 9), leur corrélation est non significative ($r_{\text{observé}} = 0,37$; $r_{\text{critique}} = 0,63$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,05$).

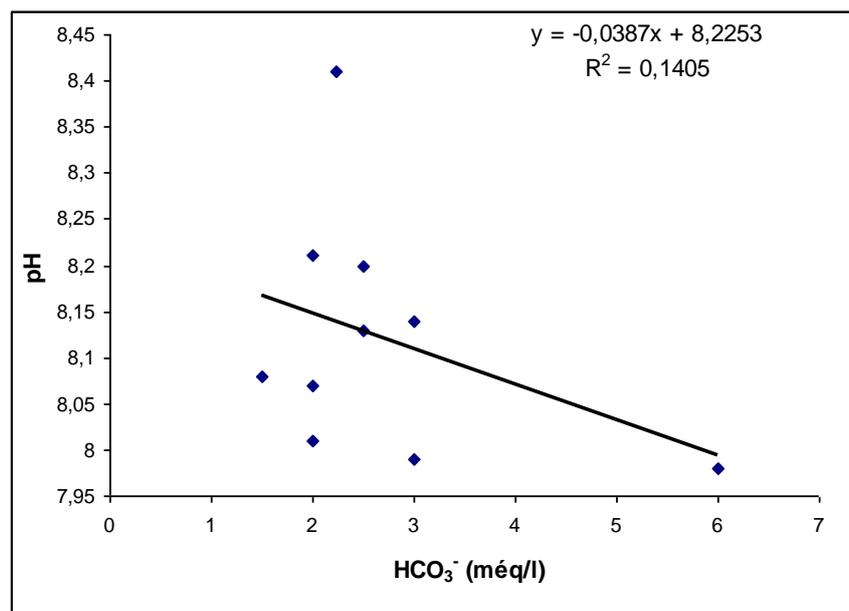
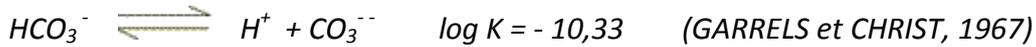
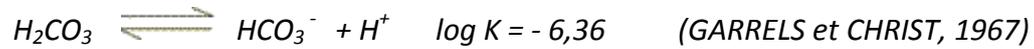
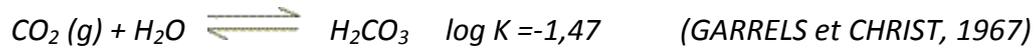


Figure 9. Variation du pH en fonction des teneurs en bicarbonates

Les taux de bicarbonates en solution sont soumis à des équilibres suivant les réactions suivantes :



Les teneurs en carbonates sont contrôlées dans la solution par la précipitation de la calcite suivant la réaction suivante :



Les concentrations en espèces carbonatées peuvent être calculées à partir du pH, en respectant la neutralité électrique de la solution, et en utilisant les réactions suivantes :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-1,46} \cdot p\text{CO}_2$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-6,35} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{CO}_3^{--}] = 10^{-10,32} \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$2(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} - \text{SO}_4^{--} - \text{CO}_3^{--}) + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{CaHCO}_3^+ + \text{MgHCO}_3^+ - \text{HCO}_3^{--}$$

$$\text{OH}^- - \text{Cl}^- = 0$$

La méthode titrimétrique utilisée n'a pas permis de quantifier la teneur en carbonates solubles des échantillons analysés. Les relations précédentes permettent de calculer les concentrations en carbonates des solutions (tableau VIII).

Tableau VIII : Carbonates calculés et pH

Echantillons	84	71	11	32	73	13	22	61	54	34
pH	7,98	7,99	8,01	8,07	8,08	8,13	8,14	8,20	8,21	8,41
CO ₃ ²⁻ (méq/l)	0,34	0,19	0,21	0,60	0,07	0,21	0,30	0,32	0,34	0,76

Les ions carbonates sont présents dans les solutions à des concentrations comprises entre 0,07 et 0,76 meq/l. La figure 10, montre que les valeurs du pH augmentent avec l'augmentation des teneurs en carbonates, leur corrélation est significative ($r_{\text{observé}} = 0,63$; $r_{\text{critique}} = 0,63$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,05$).

Il est utile de rappeler que les valeurs du pH ne peuvent suivre l'évolution des teneurs en carbonates que jusqu'à une valeur de 8,41 qui correspond au pH d'une solution soumise à un équilibre avec une phase solide de CaCO₃ sous une pression de CO₂ égale à 10^{-3,5} atm (GARRELS et CHRIST, 1967 ; DJILI et DAOUD, 1999).

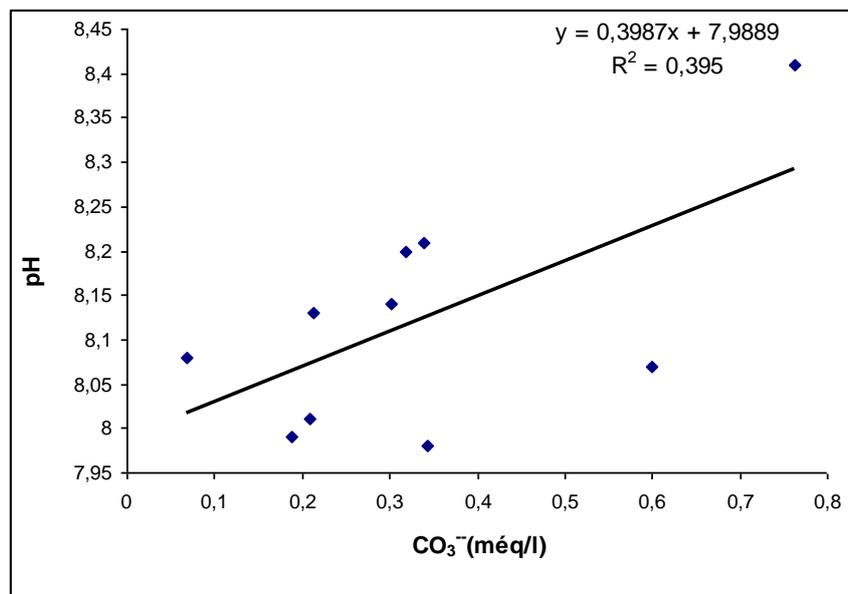


Figure 10. Variation du pH en fonction des teneurs en carbonates

2.2. Le complexe adsorbant

Les valeurs de la capacité d'échange cationique (CEC) sont comprises entre 11,24 et 29,06 Cmol(+)/kg, pour des taux d'argile (A) qui varient de 13,4 à 53,8 %, et des taux de matière organique (MO) qui varient de 0,31 à 2,43 %. L'équation de régression multiple calculée est la suivante :

$$CEC = 0,498 A - 4,206 MO + 5,573$$

La corrélation entre les trois paramètres est très hautement significative ($p = 0,0008$). La variation de la CEC serait directement proportionnelle à celle du taux d'argile, elle serait inversement proportionnelle à celle du taux de matière organique. La contribution de chaque constituant colloïdal sera testée.

La régression simple entre la CEC et le taux d'argile est présentée par l'équation suivante :

$$CEC = 0,37 A + 4,55$$

La corrélation est très hautement significative ($r_{\text{observé}} = 0,873$; $r_{\text{critique}} = 0,872$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,001$).

L'équation de corrélation entre la CEC et la matière organique est la suivante :

$$CEC = 3,17 MO + 15,53$$

La corrélation entre ces deux paramètres n'est pas significative ($r_{\text{observé}} = 0,32$; $r_{\text{critique}} = 0,63$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,05$).

Le travail de DJILI et DAOUD (2001), montre que l'équation de régression multiple entre la CEC, l'argile et la matière organique pour les sols du Nord de l'Algérie est la suivante :

$$CEC = 0,45 A + 0,59 MO + 6,67 \quad R^2 = 0,33 ; n = 848$$

La corrélation est très hautement significative. Ces auteurs montrent que chaque kilogramme d'argile et de matière organique contribue à la CEC respectivement pour 45 Cmol(+)/kg et 59 Cmol(+)/kg. Ils montrent aussi que la corrélation entre la CEC et l'argile est

très hautement significative et elle est non significative pour la corrélation entre la CEC et la matière organique. Ces résultats montrent donc que la CEC est fonction des taux d'argile.

Les résultats obtenus sur les échantillons des sols du Bas Cheliff concordent avec ceux de DJILI et DAOUD (2001) obtenus sur les sols du Nord de l'Algérie.

Conclusion

Les sommes des cations et des anions évoluent avec l'augmentation de la conductivité électrique selon un facteur de proportionnalité de l'ordre de 10. Les écarts entre les sommes des cations et les sommes des anions sont plus élevés pour les solutions des sols les plus diluées ($CE < 4,69$ dS/m). Les coefficients de régression obtenus entre la somme des cations et la CE et entre la somme des anions et la CE sont relativement proches et comparables à ceux recommandés par l'USSL (1954). Les bilans ioniques présentent donc une fiabilité suffisante pour être valorisés dans la suite de ce travail.

La variation des pH et des bicarbonates montre une absence de corrélation entre ces deux paramètres. Les calculs des ions carbonates montrent que ces derniers sont présents en solution à des concentrations appréciables. Les valeurs du pH sont liées aux variations des carbonates.

La capacité d'échange cationique des échantillons étudiés dépend des taux d'argile, et elle semble indépendante des taux de matière organique.

3. Les paramètres de caractérisation de la solution du sol

Il s'agit de caractériser les solutions du sol selon leur niveau de salinité, leur composition cationique et anionique, et l'évolution de leur faciès chimique.

3.1. La salinité globale et le SAR

Les résultats relatifs à ces deux paramètres sont rappelés dans le tableau IX.

Tableau IX. Résultats de la CE et du SAR

Echantillons	11	61	22	54	13	84	32	71	73	34
CE (dS /m)	1,97	3,87	4,69	5,57	7,86	12,48	12,67	15,14	36,64	47,77
SAR	1,94	8,14	7,47	8,82	11,11	18,65	20,00	22,72	56,63	83,08

3.1.1. La conductivité électrique

Les échantillons analysés présentent des niveaux de salinité qui couvrent une gamme de variation comprise entre 1,97 dS/m pour l'échantillon 11 qui est le moins salé et 47,77 dS/m pour l'échantillon 34 qui est le plus salé (tableau IX). Selon l'USSL (1954), l'échantillon 11 peut être considéré comme non salé, l'échantillon 61 est très faiblement salin, les échantillons 22, 54 et 13 présentent une salinité modérée, les échantillons 84, 32 et 71 peuvent être considérés comme fortement salins et les échantillons 73 et 34 sont très fortement salins.

3.1.2. Le SAR

Le SAR est un indicateur du risque de sodisation du complexe adsorbant que peut générer une solution du sol ou une eau d'irrigation pour une situation bien déterminée (USSL, 1954).

Les valeurs du SAR varient de 1,94 pour l'échantillon 11 à 83,08 pour l'échantillon 34 (tableau IX). Dans le cas des solutions des sols, Le SAR permet d'estimer le taux de sodium échangeable en équilibre avec la solution (RENGASAMY et OLSSON, 1993).

3.1.3. Relation entre le SAR et la CE

La figure 11 montre que le SAR augmente de façon proportionnelle avec la CE. L'équation de régression simple qui lie les deux paramètres est la suivante :

$$SAR = 1,68 CE - 1,24$$

La corrélation est très hautement significative ($r_{\text{observé}} = 0,99$; $r_{\text{critique}} = 0,87$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,001$). Ce résultat signifie que la salinisation du sol s'accompagne d'une sodisation du complexe adsorbant.

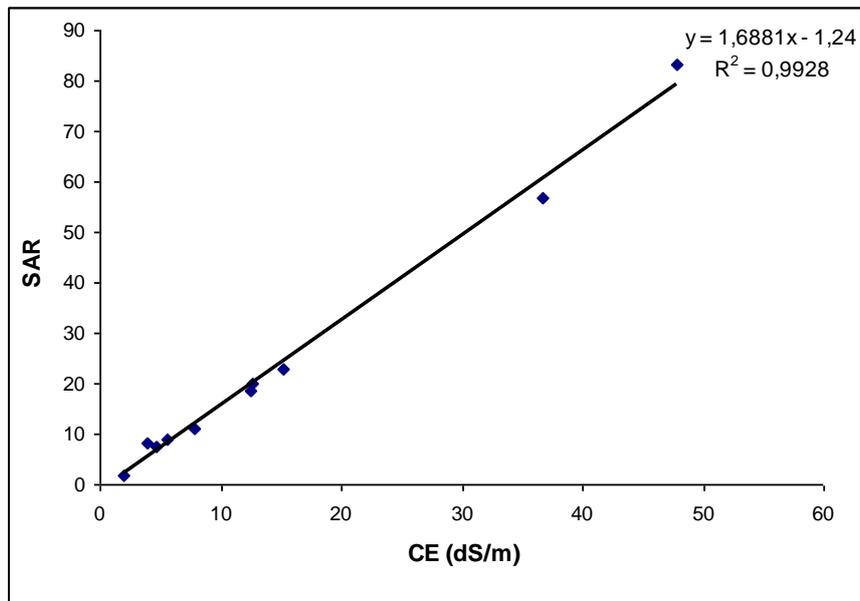


Figure 11. Variation du SAR en fonction de la CE

3.2. La composition chimique de la solution du sol

3.2.1. Les cations solubles

Les résultats obtenus sont rappelés dans le tableau X.

Tableau X. Résultats analytiques du bilan cationique des solutions des sols

Echantillons		11	61	22	54	13	84	32	71	73	34
Cations solubles (méq/l)	Na ⁺	6,04	25,43	25,43	32,86	38,17	92,21	103,91	106,3	279,7	445,36
	Ca ⁺⁺	17,94	16,66	19,73	21,15	17,56	31,79	46,41	32,69	36,69	44,87
	Mg ⁺⁺	1,45	2,88	3,44	6,64	6,05	17,10	7,56	11,10	12,10	12,6
	K ⁺	0,71	0,36	1,26	0,86	0,38	2,64	0,36	1,44	1,10	2,07

- **Le sodium** : Le sodium soluble constitue le cation dominant dans la solution du sol, sa concentration est comprise entre 6,04 et 445,36 méq/l (tableau X). L'équation de régression calculée entre le Na^+ et la CE est la suivante (figure 12) :

$$\text{Na}^+ = 9,14 \text{ CE} - 20,33$$

La corrélation est très hautement significative ($r_{\text{observé}} = 0,99$; $r_{\text{critique}} = 0,87$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,001$).

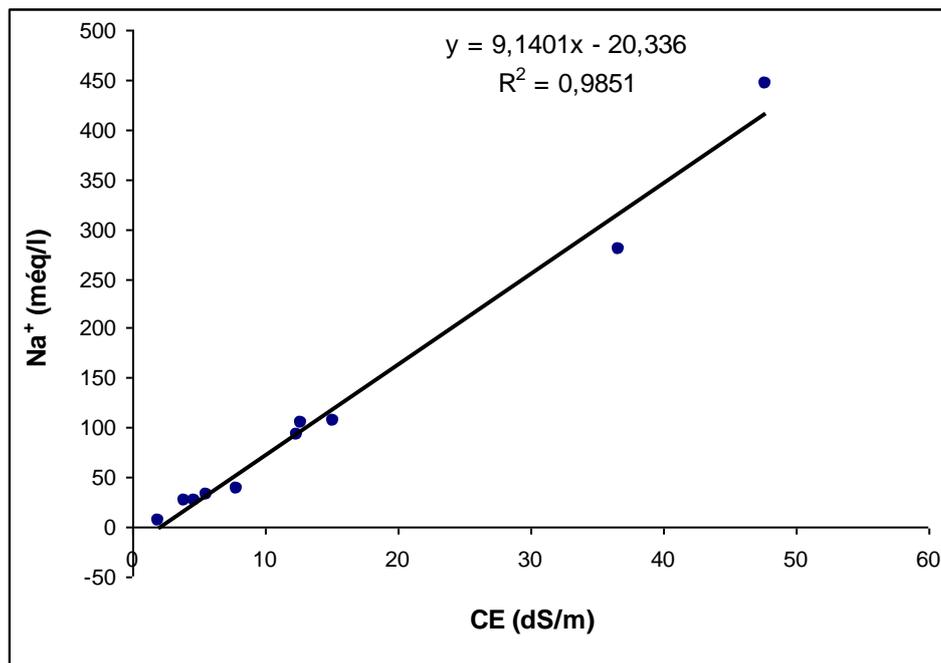


Figure 12. Variation du Na^+ soluble en fonction de la CE

- **Le calcium** : Le calcium soluble occupe une part appréciable de la somme des cations solubles, ses teneurs varient de 16,66 à 46,41 méq/l. L'équation de régression calculée entre le calcium soluble et la conductivité électrique est la suivante :

$$\text{Ca}^{++} = 12,28 \text{ CE}^{0,34}$$

L'évaluation du niveau de signification de ce modèle nécessite sa linéarisation. La linéarisation du modèle donne :

$$\log \text{Ca}^{++} = \log 12,28 + 0,34 \log \text{CE}$$

Si $\log Ca^{++}$ est appelé Y et $\log CE$ est appelé X, l'équation linéaire s'écrit ainsi :

$$Y = 1,089 + 0,34 X$$

Le coefficient de corrélation calculé entre X et Y est de 0,84. Ceci montre que la corrélation entre X et Y, c'est-à-dire entre $\log CE$ et $\log Ca^{++}$, est hautement significative ($r_{\text{observé}} = 0,84$; $r_{\text{critique}} = 0,76$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,01$).

La concentration en Ca^{++} soluble augmente de façon non linéaire avec l'augmentation de la CE (figure 13). Ce résultat serait dû à un contrôle du Ca^{++} dans la solution du sol par la précipitation de minéraux calciques.

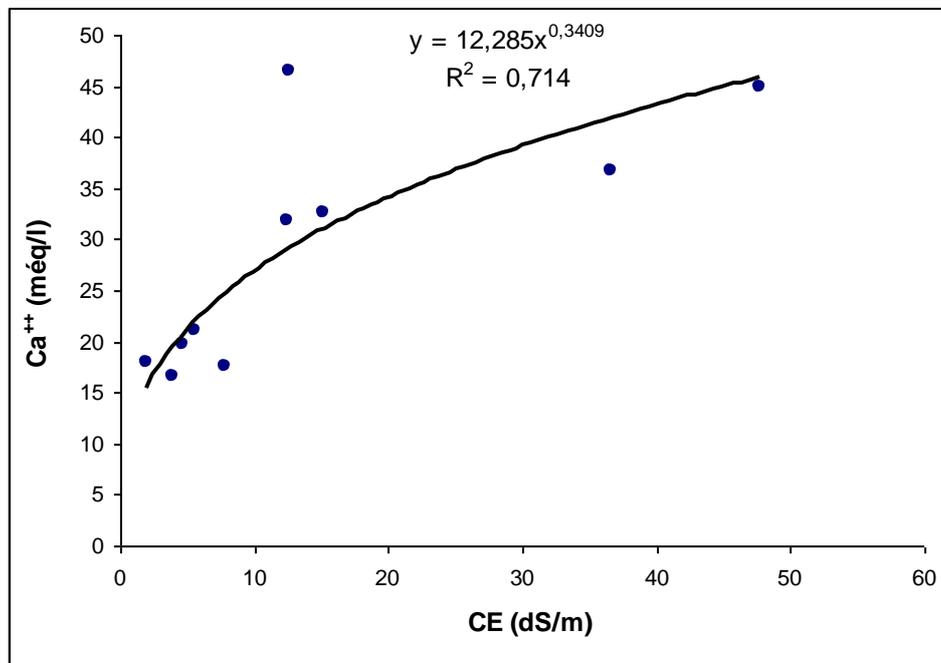


Figure 13. Variation du Ca^{++} soluble en fonction de la CE

- **Le magnésium** : Les teneurs en magnésium soluble sont variables et comprises entre 1,45 et 17,1 még/l. L'équation de régression calculée entre le magnésium soluble et la conductivité électrique est la suivante :

$$Mg^{++} = 1,40 CE^{0,67}$$

La linéarisation du model donne : $\log Mg^{++} = \log 1,40 + 0,67 \log CE$

Si $\log \text{Mg}^{++}$ est appelé Y et $\log \text{CE}$ est appelé X, l'équation s'écrit comme suit :

$$Y = 0,14 + 0,67 X$$

Le coefficient de corrélation calculé entre X et Y est de 0,866. La corrélation entre X et Y, C'est-à-dire entre $\log \text{CE}$ et $\log \text{Mg}^{++}$, est très hautement significative ($r_{\text{observé}} = 0,866$; $r_{\text{critique}} = 0,863$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,001$).

La variation de la concentration en Mg^{++} soluble semble comparable à la variation de la concentration en Ca^{++} ; elle évolue de façon non linéaire avec la concentration de la solution du sol (figure 14). Le comportement du magnésium peut être rapproché du phénomène de précipitation de minéraux magnésiens.

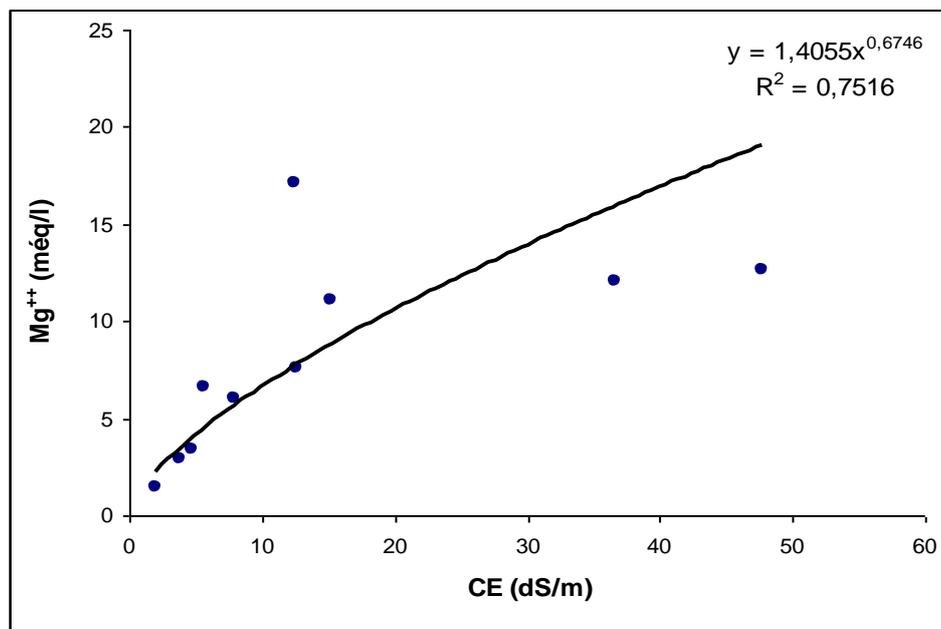


Figure 14. Variation du Mg^{++} soluble en fonction de la CE

- **Le potassium** : Les concentrations en potassium soluble sont relativement faibles, elles sont comprises entre 0,36 et 2,64 még/l. La corrélation entre les teneurs en potassium et la CE est non significative ($r_{\text{observé}} = 0,46$; $r_{\text{critique}} = 0,63$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,05$). Ce comportement du potassium serait provoqué par la fixation préférentielle du potassium, du type rétrogradation, par les minéraux argileux.

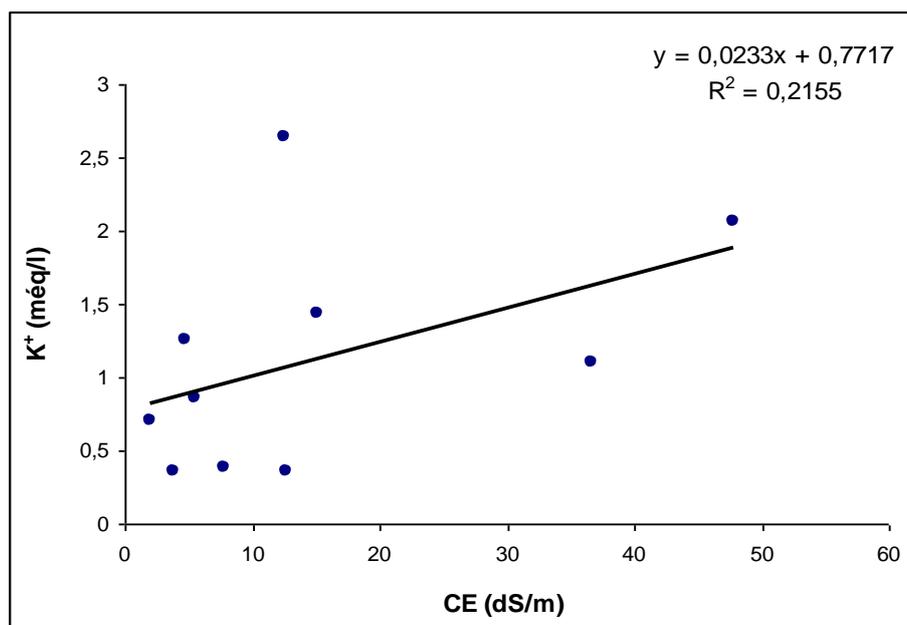


Figure 15. Variation du K^+ soluble en fonction de la CE

3.2.2. Les anions solubles

Les résultats obtenus sont rappelés dans le tableau XI.

Tableau XI. Résultats analytiques du bilan anionique des solutions

Echantillons		11	61	22	54	13	84	32	71	73	34
Anions Solubles (méq/l)	Cl^-	8,0	25,0	29,0	18,0	46,0	69,0	83,0	129,0	297,0	427,5
	SO_4^{2-}	1,98	4,21	4,5	28,39	4,76	51,85	42,16	10,06	31,59	59,83
	HCO_3^-	2,0	2,5	3,0	2,0	2,5	6,0	2,0	3,0	1,5	2,23
	CO_3^{--}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	NO_3^-	0,176	1,12	0,07	0,352	0,337	0,067	0,69	0,335	0,096	0,135
	HPO_4^{2-}	0,0327	0,0055	0	0,0045	0,0007	0,0031	0,0045	0,0746	0,0035	0,0007
	BO_3^{3-}	1,169	1,462	0,51	0,8	0,8	2,19	0,72	0,65	2,85	2,63

-**Les chlorures** : La concentration en chlorures varie de 8 à 427,5 méq/l (tableau XI), et elle évolue proportionnellement avec l'augmentation de la CE (figure 16). L'équation de régression calculée est la suivante :

$$Cl^- = 9,10CE - 22,179$$

La corrélation entre les deux paramètres est très hautement significative ($r_{\text{observé}} = 0,99$; $r_{\text{critique}} = 0,87$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,001$). Les chlorures présentent un comportement conservatif vis-à-vis de la concentration de la solution. Cet élément ne participe à la précipitation des minéraux que pour des valeurs de conductivité électrique extrêmement élevées, et il n'est pas affecté par les phénomènes d'échanges. Un tel comportement permet de les utiliser comme un bon indicateur du facteur de concentration.

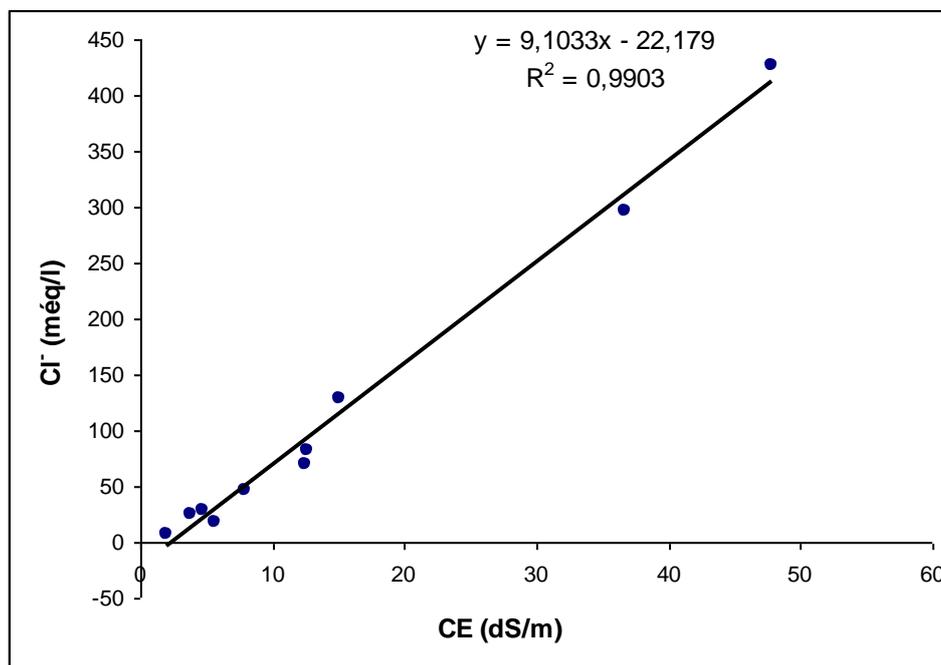


Figure 16. Variation du Cl^- soluble en fonction de la CE

-Les sulfates : Les teneurs en sulfates solubles sont comprises entre 1,98 et 59,83 mg/l (tableau XI). L'équation de régression calculée entre les sulfates solubles et la conductivité électrique est la suivante :

$$SO_4^{2-} = 15,93 \ln(CE) - 12,09$$

Si $\ln(CE)$ est posé égal à X et SO_4^{2-} égal à Y l'équation de linéarisation du modèle s'écrit ainsi :

$$Y = 15,93 X - 12,09$$

La corrélation entre X et Y, c'est-à-dire entre SO_4^{--} et $\text{Ln}(\text{CE})$ est significative ($r_{\text{observé}} = 0,72$; $r_{\text{critique}} = 0,63$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,05$).

La variation de la concentration en sulfates solubles (figure 17) semble comparable à celles du Ca^{++} et du Mg^{++} solubles. En effet, cet anion est probablement soustrait de la solution à partir d'une certaine valeur de conductivité électrique pour participer à la précipitation d'un minéral sulfaté.

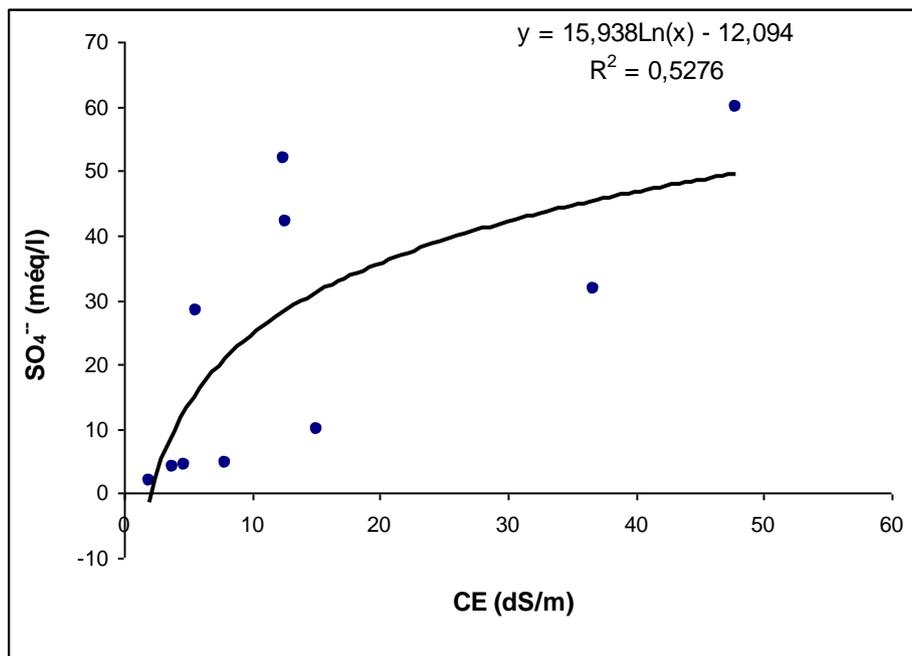


Figure 17. Variation du SO_4^{--} soluble en fonction de la CE

- **Les bicarbonates** : Les teneurs en bicarbonates solubles sont comprises entre 2 et 6 még/l (tableau XI). Les concentrations en bicarbonates solubles ne varient pas en fonction de la CE (figure 18), la corrélation entre ces deux paramètres est non significative ($r_{\text{observé}} = 0,18$; $r_{\text{critique}} = 0,63$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,05$).

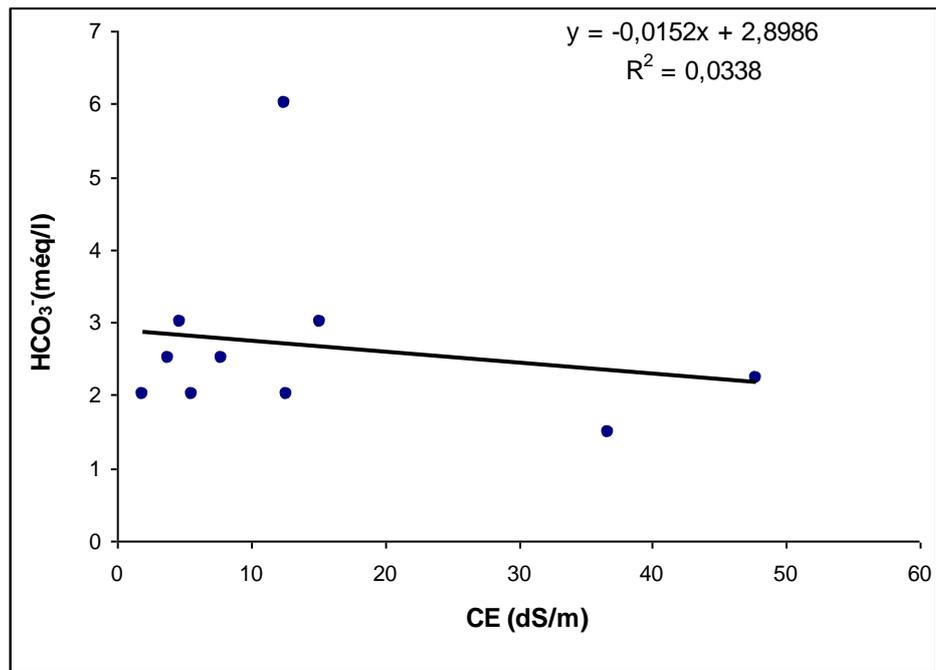


Figure 18. Variation du HCO₃⁻ soluble en fonction de la CE

-Les nitrates : Les concentrations en nitrates dans la solution du sol sont relativement faibles, elles varient de 0,067 à 1,12 méq/l (tableau XI). Elles ne varient pas en fonction de la CE (figure 19), la corrélation entre ces deux paramètres est non significative ($r_{\text{observé}} = 0,34$; $r_{\text{critique}} = 0,63$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,05$).

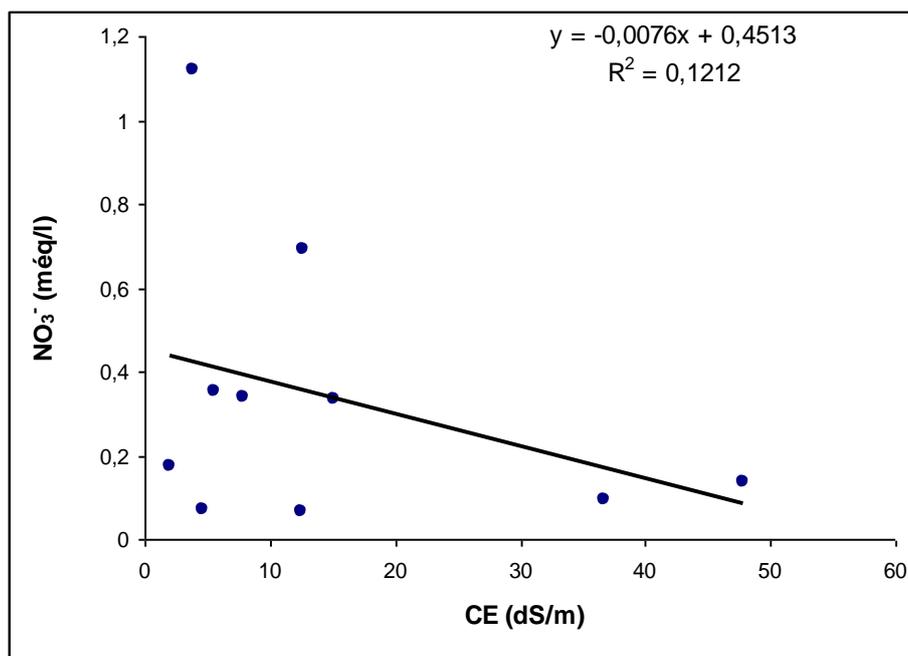


Figure 19. Variation du NO₃⁻ soluble en fonction de la CE

-**Les phosphates** : Les phosphates solubles sont présents dans la solution du sol sous forme de traces, les teneurs sont comprises entre 0 et $7,46 \cdot 10^{-2}$ méq/l (tableau XI), elles varient très peu avec la conductivité électrique (figure 20). La corrélation entre ces deux paramètres est non significative ($r_{\text{observé}} = 0,13$; $r_{\text{critique}} = 0,63$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,05$).

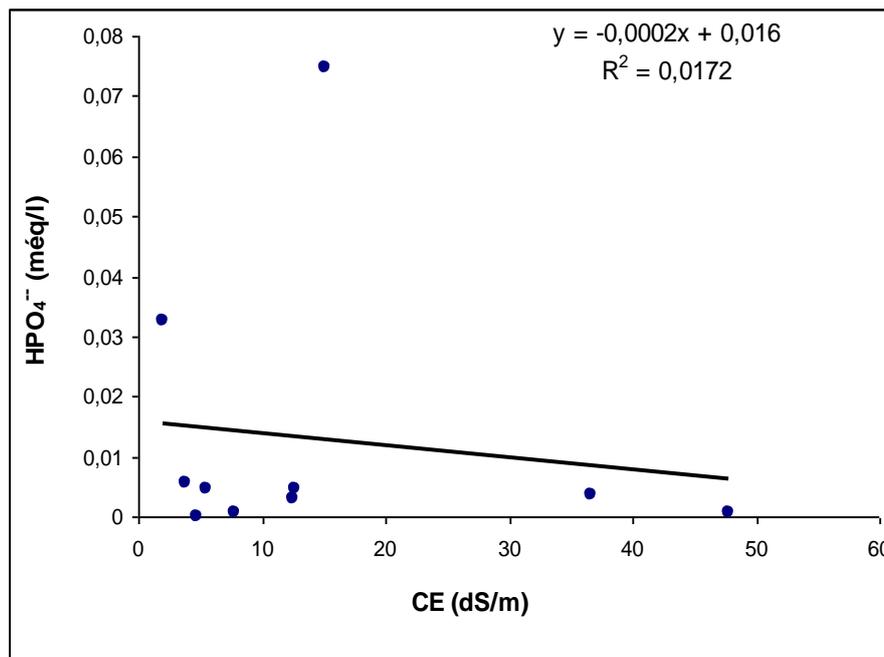


Figure 20. Variation du HPO_4^{2-} soluble en fonction de la CE

- **Les borates** : Les concentrations en borates varient de 0,51 à 2,85 méq/l (tableau XI), ces teneurs augmentent proportionnellement avec l'augmentation de la conductivité électrique (figure 21). L'équation de régression qui lie ces deux paramètres est la suivante :

$$\text{BO}_3^{3-} = 0,044 \text{ CE} + 0,72$$

La corrélation entre ces deux paramètres est hautement significative ($r_{\text{observé}} = 0,77$; $r_{\text{critique}} = 0,76$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,01$).

Les teneurs en bore des échantillons varient de 1,84 à 10,27 mg/l. Ces valeurs sont supérieures à la limite du danger de toxicité pour les plantes fixée à 1.5 mg/l par L'USSS (1954).

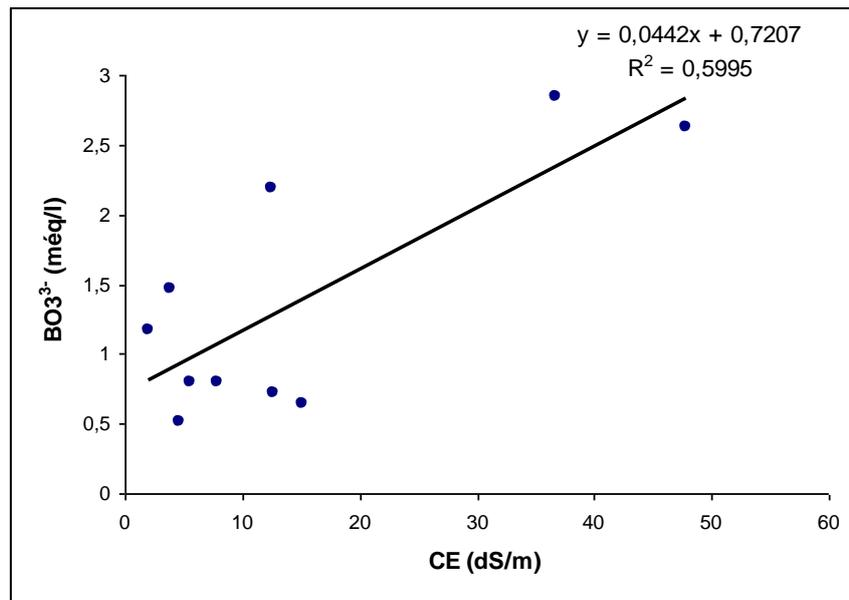


Figure 21. Variation du BO_3^{3-} soluble en fonction de la CE

3.3. Les faciès chimiques

Les faciès chimiques sont déterminés à partir des trois principaux cations et des trois principaux anions présents en solution. Parmi les cations solubles, le sodium est l'ion le plus dominant. Il représente entre 23,75 et 88,57 % de la somme des cations (tableau XII). L'ion calcium est en concentrations variables qui varient entre 8,92 et 70,55 % de la somme des cations. L'ion magnésium varie de 2,51 et 12,12%.

Pour ce qui est des anions, l'ion chlorure est dominant, sa proportion varie de 37,20 à 90,81 % de la somme des anions. L'ion sulfate est très variable, il varie de 7,08 à 58,67% de la somme des anions. Les bicarbonates varient de 0,45 à 16,69 %.

Les données analytiques ont été portées sur le diagramme de Piper (figure 22). Les points représentatifs des solutions montrent que le faciès chimique est de type chloruré sodique pour 8 solutions des sols. Le faciès est chloruré calcique pour l'échantillon 11, et il est sulfaté sodique pour l'échantillon 54.

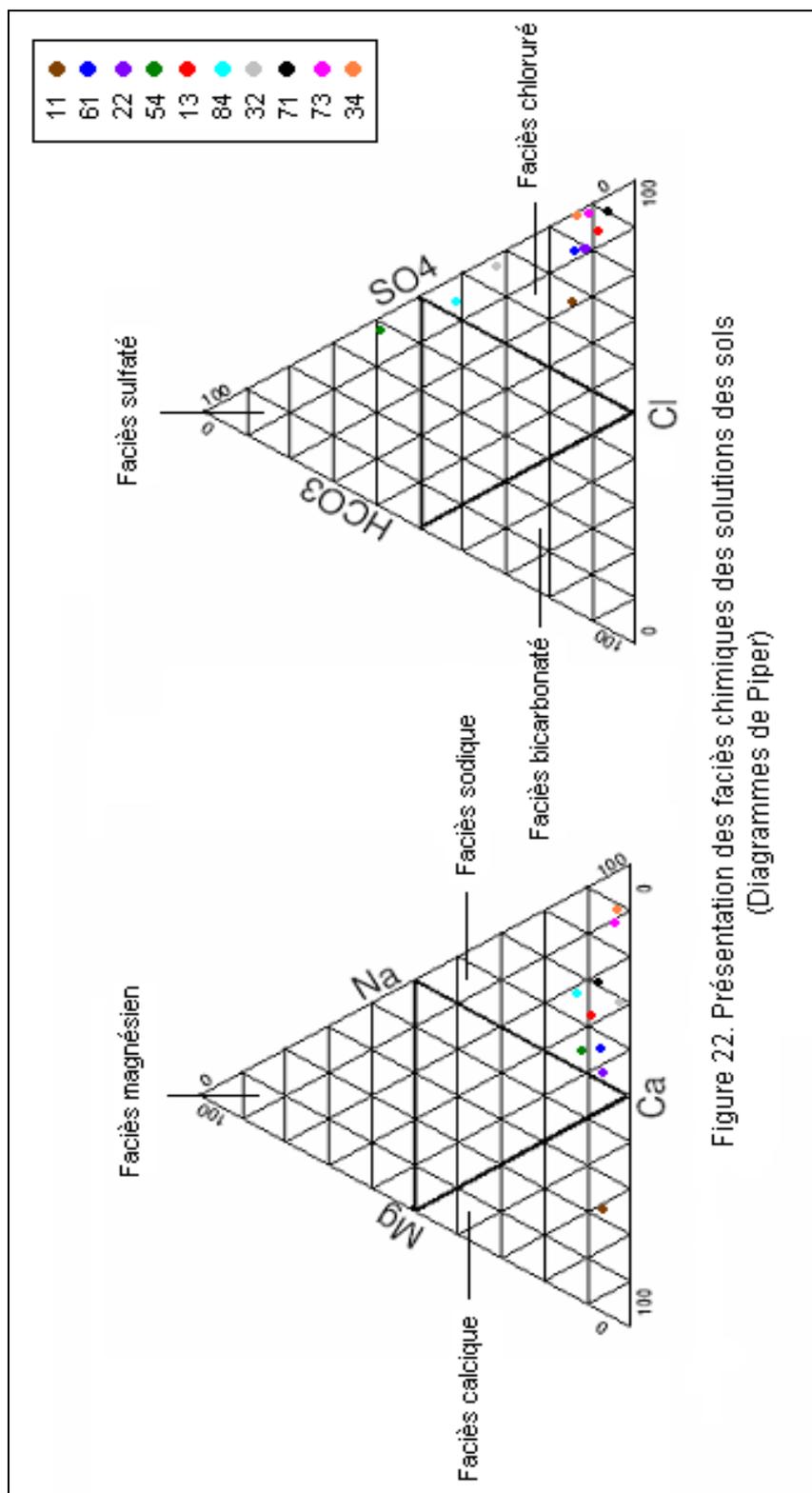


Figure 22. Présentation des faciès chimiques des solutions des sols (Diagrammes de Piper)

Tableau XII. Faciès chimiques des solutions des sols

Echantillons	11	61	22	54	13	84	32	71	73	34
Na ⁺ (%)	23,75	56,55	52,33	54,18	61,78	65,35	65,82	70,82	85,15	88,57
Ca ⁺⁺ (%)	70,55	37,05	40,60	34,87	28,42	22,53	29,40	21,78	11,17	8,92
Mg ⁺⁺ (%)	5,70	6,40	7,08	10,95	9,79	12,12	4,79	7,40	3,68	2,51
Cl ⁻ (%)	66,78	78,84	79,45	37,20	86,37	54,39	65,27	90,81	89,98	87,32
SO ₄ ⁻⁻ (%)	16,53	13,28	12,33	58,67	8,94	40,88	33,16	7,08	9,57	12,22
HCO ₃ ⁻ (%)	16,69	7,88	8,22	4,13	4,69	4,73	1,57	2,11	0,45	0,46
Type de faciès	<i>Cl-Ca</i>	<i>Cl-Na</i>	<i>Cl-Na</i>	<i>SO₄-Na</i>	<i>Cl-Na</i>	<i>Cl-Na</i>	<i>Cl-Na</i>	<i>Cl-Na</i>	<i>Cl-Na</i>	<i>Cl-Na</i>

Conclusion

Les échantillons étudiés présentent des niveaux de salinité qui couvrent une gamme de variation de la CE comprise entre 1,97 et 47,77 dS/m.

Les valeurs du SAR varient de 1,94 à 83,08. Les variations des SAR montrent que la salinisation du sol s'accompagne d'une sodisation potentielle du complexe adsorbant.

Les teneurs en sodium soluble évoluent parallèlement avec la conductivité électrique. Les teneurs en calcium, magnésium et sulfate sont contrôlées par la précipitation des minéraux calciques, magnésiens et sulfatés respectivement. Le potassium soluble serait fixé préférentiellement par les minéraux argileux. Les chlorures évoluent linéairement avec la conductivité électrique. Ces ions ne sont pas affectés par des contrôles en solution. Par leur caractère conservatif, ces ions peuvent être utilisés comme facteur de concentration de la solution. L'évolution des ions bicarbonates, nitrates et phosphates est indépendante de la conductivité électrique. Les concentrations en borates augmentent avec la conductivité électrique, elles sont supérieures à la limite de toxicité pour les plantes.

Les solutions étudiées sont caractérisées par trois faciès chimique. Le faciès est chloruré sodique pour 8 solutions, le faciès est chloruré calcique pour un échantillon, le faciès est sulfaté sodique pour un autre échantillon.

4. Caractérisation du complexe adsorbant

Il s'agit de caractériser la garniture cationique du complexe adsorbant et d'étudier sa sodisation en fonction de l'évolution de la composition chimique de la solution du sol.

4.1. La garniture cationique du complexe adsorbant

Les résultats obtenus sont rappelés dans le tableau XIII et présentés sur la figure 23.

Tableau XIII. Garniture cationique du complexe adsorbant

Echantillons		11	61	22	54	13	84	32	71	73	34
CEC Cmol(+)/kg		18,65	21,93	17	28,25	29,06	11,24	21,39	18,65	24,13	11,79
Cations échangeables en % de la CEC	Na ⁺	11,65	13,31	16,64	16,46	13,82	42,24	27,75	32,32	34,82	73,53
	Ca ⁺⁺	70,64	72,71	71,62	74,91	74,67	41,26	57,1	48,27	47,76	9,6
	Mg ⁺⁺	12,49	8,78	6,77	5,41	7,81	10,69	9,46	14,47	12,27	10,89
	K ⁺	5,22	5,2	4,97	3,22	3,7	5,81	5,69	4,94	5,15	5,98

- **Le sodium** : Les taux de Na⁺ échangeable (ESP) sont variables, ils sont compris entre 11,65 et 73,53 % de la capacité d'échange cationique (tableau XIII). L'équation de régression qui lie l'ESP à la CE est la suivante :

$$ESP = 1,10 CE + 11,86$$

La corrélation entre l'ESP et la CE est très hautement significative ($r_{\text{observé}} = 0,88$; $r_{\text{critique}} = 0,87$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,001$).

- **Le calcium** : Le calcium constitue le cation dominant pour la majorité des échantillons ; le taux de saturation varie de 9,6 à 74,91 % de la CEC (tableau XIII).

Le taux de saturation en calcium échangeable varie de façon inversement proportionnelle par rapport à la CE. L'équation de régression entre le taux de Ca⁺⁺ et la CE est la suivante :

$$Ca^{++} (\%) = - 1,20 CE + 74,70$$

La corrélation entre les deux paramètres est très hautement significative ($r_{\text{observé}} = 0,87$; $r_{\text{critique}} = 0,87$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,001$).

- **Le magnésium** : Le taux de saturation en magnésium échangeable est relativement stable, son taux varie de 5,41 jusqu'à 14,47 % de la CEC (tableau XIII). L'équation de régression qui lie le Mg^{++} échangeable à la CE est la suivante :

$$Mg^{++} (\%) = 0,007 CE + 8,83$$

Le magnésium échangeable n'est pas affecté par la concentration de la solution du sol, sa corrélation avec la conductivité électrique est non significative ($r_{\text{observé}} = 0,39$; $r_{\text{critique}} = 0,63$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,05$).

- **Le potassium** : Le taux de saturation en K^+ échangeable est compris entre 3,22 et 5,98 % de la CEC (tableau XIII). L'équation de régression qui lie le taux de potassium échangeable à la CE est la suivante :

$$K^+ (\%) = 0,025 CE + 4,61$$

Le taux de saturation en K^+ semble indépendant de l'augmentation de la conductivité électrique ($r_{\text{observé}} = 0,43$; $r_{\text{critique}} = 0,63$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,05$).

En résumé, lorsque la solution se concentre (augmentation de la CE), la concentration en Na^+ soluble augmente dans la solution du sol. Le sodium est fixé préférentiellement sur le complexe adsorbant au détriment des autres cations, principalement l'ion calcium. Les taux de saturation en magnésium et en potassium semblent indépendants de la conductivité électrique de la solution.

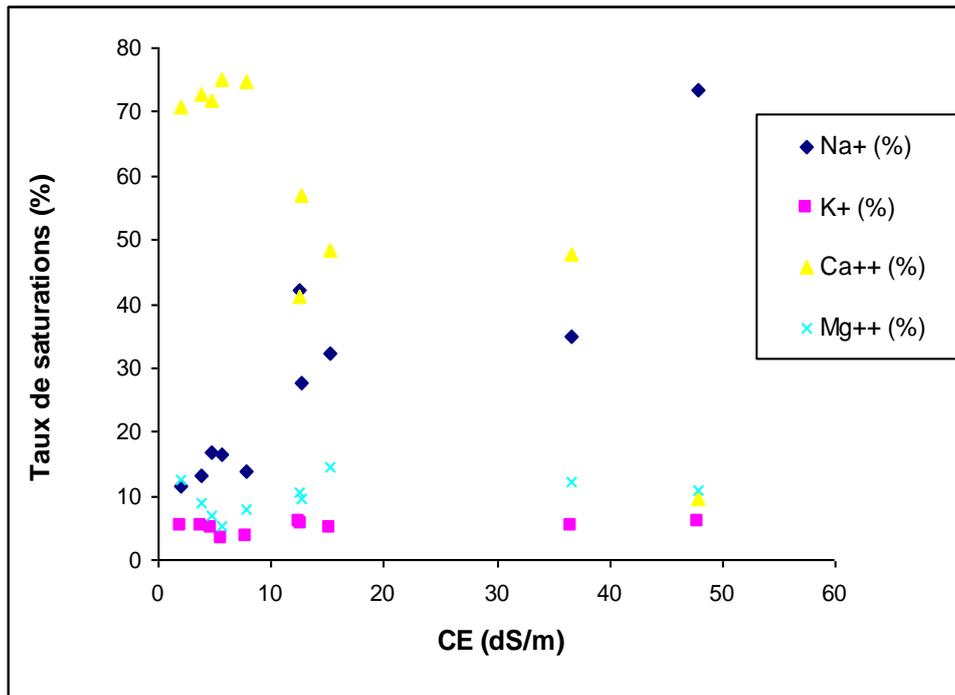


Figure 23. Taux de saturation en bases échangeables en fonction de la CE

4.2. Relation entre l'ESP et le SAR

Le SAR est un paramètre d'évaluation de la qualité des eaux d'irrigation. Son utilisation suppose que l'eau d'irrigation se transforme en solution du sol sans modification de sa composition. Ce paramètre permet de prédire le taux de sodium échangeable du sol lorsque le complexe adsorbant se mettra en équilibre avec cette eau. Par conséquent, le SAR est actuellement utilisé pour caractériser les équilibres solution du sol – complexe adsorbant.

Selon les paramètres utilisés, le SAR de la solution peut être calculé selon plusieurs approches :

- Le premier $SAR_{(c)}$ est calculé à partir des concentrations totales en sodium, en calcium et en magnésium solubles,
- Le second est calculé à partir des activités des ions simples en solution ($SAR_{(a)}$), ces SAR sont calculés à partir de la formule suivante :

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{++} + Mg^{++}}{2}}}$$

Na^+ , Ca^{++} et Mg^{++} sont exprimés en méq/l pour les concentrations et les activités.

-Le troisième, est le SAR ajusté ($SAR_{adj(c)}$) qui tient compte des équilibres entre la calcite et la solution du sol. En réalité, ce paramètre est généralement utilisé dans l'évaluation de la qualité des eaux d'irrigation, il tient compte des possibilités de modification de la teneur en calcium lorsque l'eau d'irrigation se met en équilibre avec la solution du sol. Trois cas sont possibles :

-- soit l'eau d'irrigation est en équilibre avec la calcite (son pH serait alors de 8,4), cette eau se transforme en solution du sol sans dissoudre et sans précipiter de la calcite, sa teneur en calcium n'est pas modifiée,

-- soit l'eau d'irrigation est sous-saturée par rapport à la calcite (son pH est inférieur à 8,4), en contact avec la solution du sol, elle provoquera la dissolution de la calcite, sa teneur en calcium augmentera,

-- soit l'eau d'irrigation est saturée ou sursaturée par rapport à la calcite (son pH est supérieur à 8,4), cette eau provoquera la précipitation de la calcite dans le sol, sa teneur en calcium diminuera.

Le $SAR_{adj(c)}$ sera calculé à partir des concentrations selon l'équation suivante (SUAREZ, 1981) :

$$SAR_{adj(c)} = SAR_{(c)} (1 + (8,4 - pH_c))$$

$SAR_{(c)}$ est le *Sodium Adsorption Ratio* calculé à base des concentrations ioniques en méq/l.

8,4 est le pH d'une solution en équilibre avec une phase solide de $CaCO_3$ sous une pression de CO_2 égale à $10^{-3,5}$ atm.

pH_c est le pH calculé, il est estimé par la formule suivante :

$$pH_c = (pK_2' - pK_c') + p(Ca^{++} + Mg^{++}) + p(Alc)$$

pK_2' est le négatif du logarithme de la seconde constante de dissociation de l'acide carbonique corrigé par la force ionique,

pK_c' est le négatif du logarithme de la constante de dissociation de la calcite corrigé par la force ionique. Le paramètre ($pK_2' - pK_c'$) peut être calculé par la formule suivante :

$$pK_2' - pK_c' = 2,027 + 0,059 \left(\frac{4(I)^{1/2}}{1 + 2(I)^{1/2}} + \frac{(I)^{1/2}}{1 + 1,45(I)^{1/2}} \right)$$

$p(Ca^{++} + Mg^{++})$ est le négatif du logarithme de la somme des concentrations en calcium et magnésium en mole/l,

$p(Alc)$ est le négatif du logarithme de la concentration en alcalinité en éq/l.

-Le quatrième, est le SAR ajusté ($SAR_{adj(a)}$) est calculé à partir des activités ioniques selon l'équation suivante (SUAREZ, 1981) :

$$SAR_{adj(a)} = SAR_{(a)} (1 + (8,4 - pH_c))$$

Les résultats de calcul des différents SAR sont présentés dans le tableau XIV.

Tableau XIV. Résultats des SAR

Echantillons	11	61	22	54	13	84	32	71	73	34
$SAR_{(c)}$	1,94	8,14	7,47	8,82	11,11	18,65	20,00	22,72	56,63	83,08
$SAR_{(a)}$	2,53	11,07	10,19	13,59	14,97	30,81	33,35	32,74	88,17	143,5
$SAR_{adj(c)}$	5,68	25,42	24,14	28,11	34,52	67,33	76,24	77,62	163,75	300,55
$SAR_{adj(a)}$	6,47	29,65	28,26	36,52	39,12	91,24	104,62	90,18	182,58	386,76

D'après le tableau XIV, les valeurs des $SAR_{(c)}$ calculés à partir des concentrations ioniques varient de 1,84 à 83,08. Les $SAR_{(a)}$ calculés à base des activités ioniques varient entre 2,53

et 143,5. Les $SAR_{adj(c)}$ ajustés calculés à partir des concentrations sont compris entre 5,68 et 300,55. Les $SAR_{adj(a)}$ ajustés calculés à partir des activités ioniques varient de 6,47 et 386,76.

Ces résultats montrent que les valeurs des différents SAR diminuent dans le sens suivant (figure 24) : $SAR_{adj(a)} > SAR_{adj(c)} > SAR_{(a)} > SAR_{(c)}$.

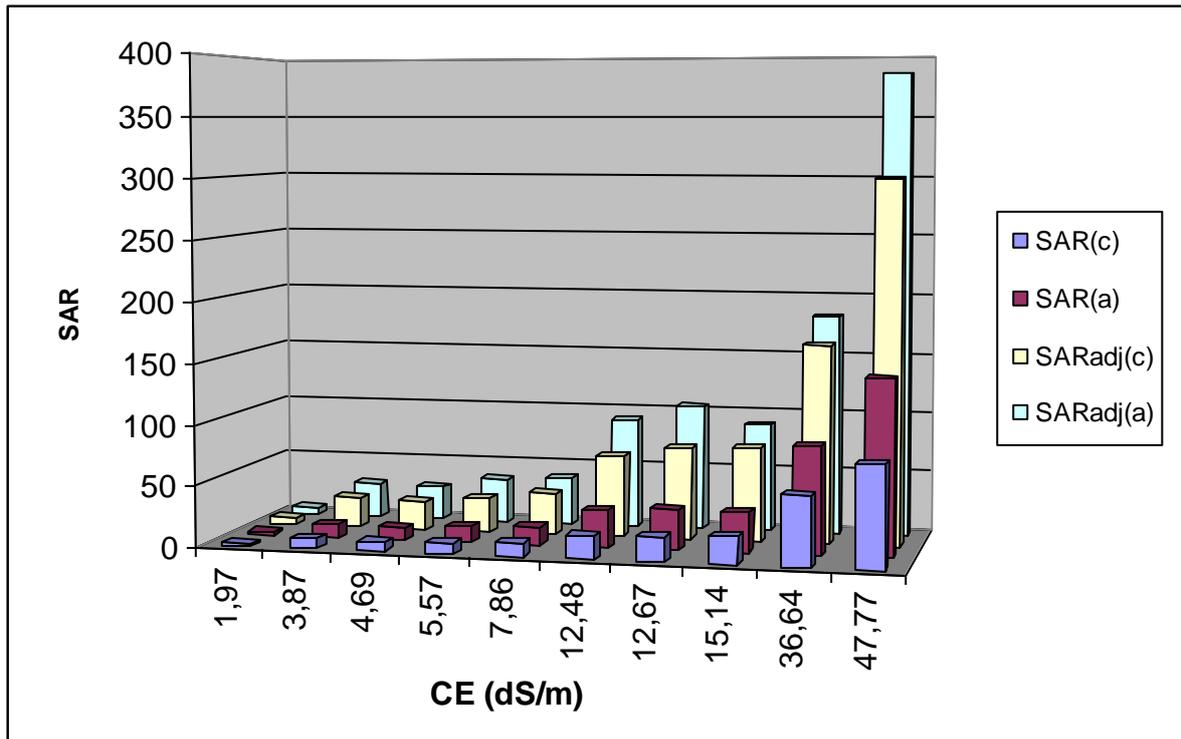


Figure24. Variation des SAR en fonction de la CE

Les corrélations entre l'ESP et les différents SAR (figure 25 et figure 26) sont hautement significatives (tableau XV).

Les valeurs du coefficient de corrélation montrent que la meilleure estimation de la sodisation complexe adsorbant est obtenue à partir des valeurs du SAR ajusté calculé sur la base des activités ioniques.

Tableau XV. Equations de régression entre les SAR et l'ESP

(r_{critique} = 0,87 pour n = 10 et α = 0,001).

Equations de régressions	Coefficients de corrélations
ESP (%) = 0,66 SAR _(c) + 12,48	r _{observé} = 0,89
ESP (%) = 0,39 SAR _(a) + 13,30	r _{observé} = 0,90
ESP (%) = 0,19 SAR _{adj(c)} + 12,32	r _{observé} = 0,92
ESP (%) = 0,15 SAR _{adj(a)} + 12,41	r _{observé} = 0,94

Conclusion

Les valeurs de l'ESP augmentent proportionnellement avec la conductivité électrique. Le calcium échangeable est le cation le plus dominant sur le complexe adsorbant, sa variation et inversement proportionnelle à la conductivité électrique. Les taux de magnésium échangeable sont peu variables sur le complexe adsorbant. Les taux de magnésium et du potassium échangeables sont indépendants de la conductivité électrique.

Les relations entre l'ESP et les différents SAR montrent que la meilleure estimation de la sodisation complexe adsorbant est obtenue à partir des valeurs du SAR ajusté calculé sur la base des activités ioniques.

Les variations de l'ESP en fonction des différents SAR montrent que la sodisation de la solution du sol s'accompagne d'une sodisation du complexe adsorbant.

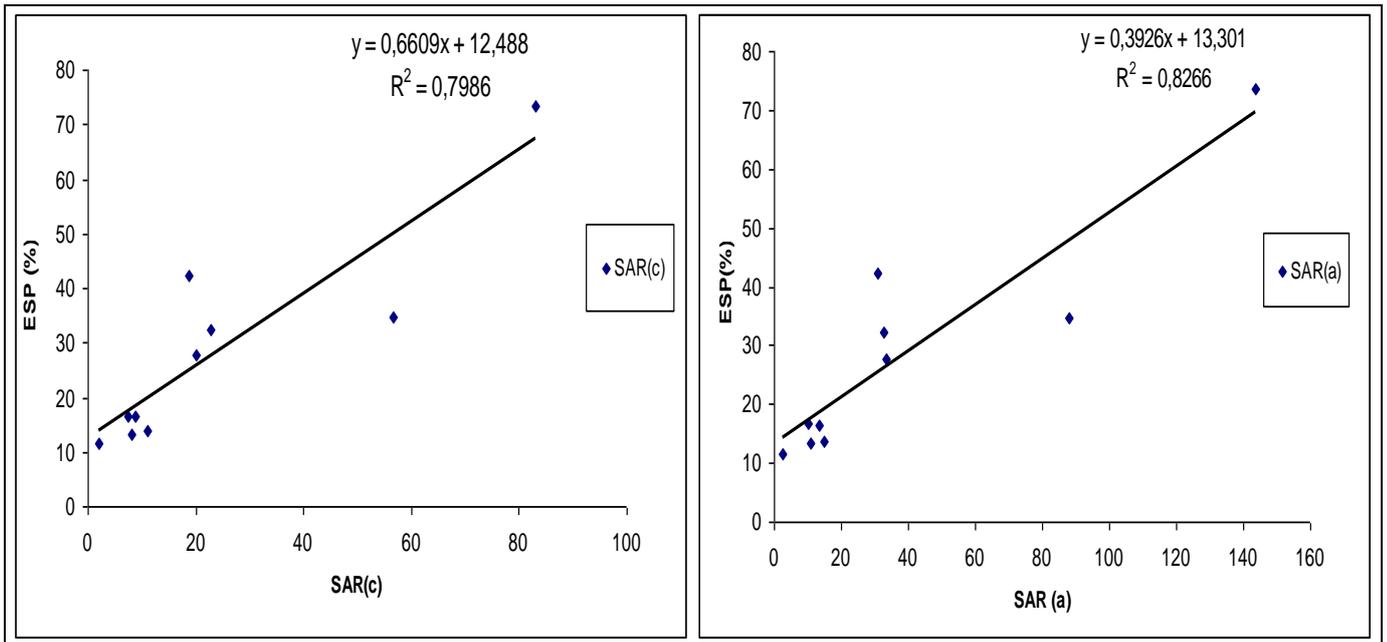


Figure 25. Variation de l'ESP en fonction du SAR_(c) et SAR_(a)

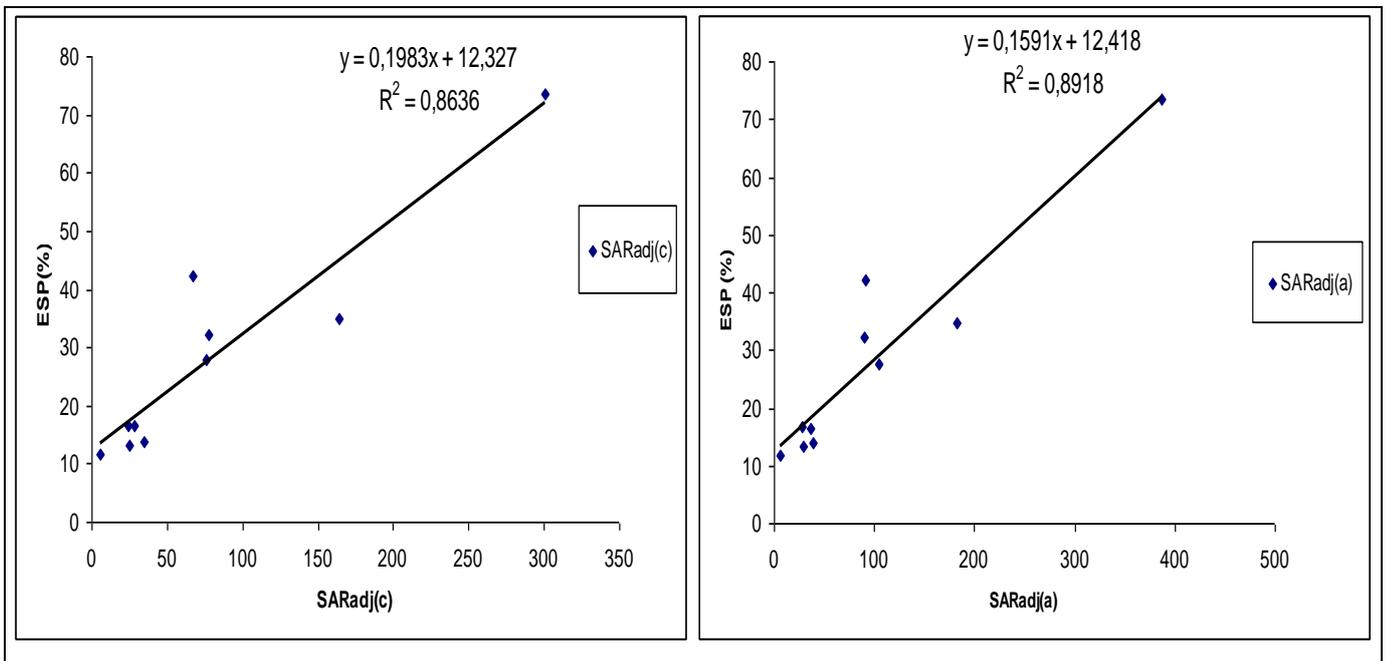


Figure 26. Variation de l'ESP en fonction du SAR_{adj(c)} et SAR_{adj(a)}

5. Approche géochimique de la caractérisation des solutions des sols

L'étude des processus géochimiques est basée sur le suivi de l'évolution d'un système se concentrant par évaporation. Dans cette approche géochimique, l'ensemble des solutions des sols étudiées est considéré comme un même système hydrochimique qui se concentre par évaporation. En effet, les échantillons étudiés proviennent d'un même contexte pédogénétique. Pour cela l'ensemble des échantillons est considéré comme un échantillon qui se concentre par évaporation passant d'une conductivité électrique de 1,97 dS/m à une conductivité électrique de 47,77 dS/m.

5.1. Les diagrammes des concentrations

Les diagrammes des concentrations présentent l'évolution chimique des molalités de chaque élément en fonction d'un traceur chimique. Le traceur chimique est un indicateur qui doit marquer le phénomène de concentration des solutions sans interagir avec son environnement, il ne doit pas participer à des phénomènes de précipitation ou d'échange avec la phase solide (CHERNET, 2001). La source de l'élément traceur doit être la même que la source des éléments dont le comportement est étudié au cours de la concentration.

Les ions chlorures, par leur caractère conservatif, sont utilisés comme traceur chimique pour déterminer l'état de concentration des solutions du sol. Le quotient entre la teneur en ions chlorures de la solution considérée avec la plus petite teneur en ions chlorures observée dans l'ensemble des solutions est utilisé. Lorsque les chlorures sont utilisés comme traceur, le diagramme de concentration ne sera plus valable au-delà de la précipitation de la halite. Le facteur de concentration présente l'avantage d'avoir un comportement conservatif. Son évolution suit exactement la concentration de la solution contrairement à la conductivité électrique dont l'évolution dépend de la nature et de la concentration en électrolytes présents en solution dont certains pourraient être impliqués dans des processus de précipitation-dissolution ou d'échanges ioniques.

Les résultats obtenus et les diverses conversions réalisées sont présentés dans le tableau XVI.

Tableau XVI. Molalités et logarithme des molalités des espèces ioniques analysées

Echantillons	11	61	22	54	13	84	32	71	73	34
[Na ⁺]	6,04 E-03	2,54 E-02	2,54 E-02	3,29 E-02	3,82 E-02	9,22 E-02	1,04 E-01	1,06 E-01	2,80 E-01	4,45 E-01
Log [Na ⁺]	-2,22	-1,59	-1,59	-1,48	-1,42	-1,04	-0,98	-0,97	-0,55	-0,35
[Ca ⁺⁺]	7,36 E-03	6,68 E-03	8,03 E-03	6,94 E-03	7,53 E-03	1,03 E-02	1,54 E-02	1,43 E-02	1,60 E-02	1,73 E-02
Log [Ca ⁺⁺]	-2,13	-2,18	-2,10	-2,16	-2,12	-1,99	-1,81	-1,85	-1,80	-1,76
[Mg ⁺⁺]	6,20 E-04	1,18 E-03	1,44 E-03	2,25 E-03	2,65 E-03	5,73 E-03	2,60 E-03	4,93 E-03	5,25 E-03	4,79 E-03
log [Mg ⁺⁺]	-3,21	-2,93	-2,84	-2,65	-2,58	-2,24	-2,59	-2,31	-2,28	-2,32
[K ⁺]	7,10 E-04	3,60 E-04	1,26 E-03	8,60 E-04	3,80 E-04	2,64 E-03	3,60 E-04	1,44 E-03	1,10 E-03	2,07 E-03
Log [K ⁺]	-3,15	-3,44	-2,90	-3,07	-3,42	-2,58	-3,44	-2,84	-2,96	-2,68
[Cl ⁻]	8,00 E-03	2,50 E-02	2,90 E-02	1,80 E-02	4,60 E-02	6,90 E-02	8,30 E-02	1,29 E-01	2,97 E-01	4,28 E-01
Log [Cl ⁻]	-2,10	-1,60	-1,54	-1,74	-1,34	-1,16	-1,08	-0,89	-0,53	-0,37
[SO ₄ ⁻]	6,87 E-04	1,96 E-03	1,63 E-03	1,08 E-02	1,76 E-03	1,96 E-02	1,56 E-02	3,64 E-03	1,17 E-02	2,50 E-02
Log [SO ₄ ⁻]	-3,16	-2,71	-2,79	-1,97	-2,76	-1,71	-1,81	-2,44	-1,93	-1,60
[NO ₃ ⁻]	1,76 E-04	1,12 E-03	7,00 E-05	3,52 E-04	3,37 E-04	6,70 E-05	6,90 E-04	3,35 E-04	9,60 E-05	1,35 E-04
Log [NO ₃ ⁻]	-3,75	-2,95	-4,15	-3,45	-3,47	-4,17	-3,16	-3,47	-4,02	-3,87
[HPO ₄ ⁻]	1,64 E-05	2,75 E-06	0	2,25 E-06	3,50 E-07	1,55 E-06	2,25 E-06	3,73 E-05	1,75 E-06	3,50 E-07
Log [HPO ₄ ⁻]	-4,79	-5,56	-	-5,65	-6,46	-5,81	-5,65	-4,43	-5,76	-6,46
[BO ₃ ⁻]	3,90 E-04	4,87 E-04	1,70 E-04	2,67 E-04	2,67 E-04	7,30 E-04	2,40 E-04	2,17 E-04	9,50 E-04	8,77 E-04
Log [BO ₃ ⁻]	-3,41	-3,31	-3,77	-3,57	-3,57	-3,14	-3,62	-3,66	-3,02	-3,06
[HCO ₃ ⁻]	1,42 E-02	1,31 E-02	1,40 E-02	1,30 E-02	9,79 E-03	1,99 E-02	2,80 E-02	1,06 E-02	2,85 E-03	1,41 E-02
[CO ₃ ⁻]	1,05 E-04	1,59 E-04	1,51 E-04	1,69 E-04	1,06 E-04	1,71 E-04	3,00 E-04	9,37 E-05	3,43 E-05	3,81 E-04
Alcalinité	1,43 E-02	1,32 E-02	1,42 E-02	1,31 E-02	9,90 E-03	2,00 E-02	2,83 E-02	1,07 E-02	2,89 E-03	1,45 E-02
log Alcalinité	-1,85	-1,88	-1,85	-1,88	-2,00	-1,70	-1,55	-1,97	-2,54	-1,84
FC	1,00	3,13	3,63	2,25	5,75	8,63	10,38	16,13	37,13	53,44
log FC	0,00	0,49	0,56	0,35	0,76	0,94	1,02	1,21	1,57	1,73

Le diagramme des concentrations présenté sur la figure 27 montre que les teneurs en calcium augmentent faiblement avec le facteur de concentration. Ce type de comportement serait à rapprocher du contrôle de l'évolution de la concentration en calcium par des phénomènes de précipitation chimique ou d'échange ionique. En effet, les points représentatifs de l'alcalinité sont relativement proches de ceux du calcium. Ce résultat suggère que les solutions sont, dès le départ, en équilibre vis-à-vis de la calcite.

Rappelons que les chlorures sont présentés en tant qu'indicateur puisqu'ils sont utilisés comme facteur de concentration.

Les points représentatifs des teneurs en sulfates sont dispersées, la concentration en sulfates varie faiblement en fonction du facteur de concentration. Ce résultat suggère un contrôle des sulfates par le phénomène de précipitation chimique à partir des faibles niveaux de concentrations en électrolytes (figure 27).

Les teneurs en sodium augmentent proportionnellement avec le facteur de concentration (figure 28). Le rapport Na/Cl est proche de 1, ce résultat signifie que le sodium n'est pas contrôlé dans la solution par des phénomènes de précipitation. Néanmoins, il convient de remarquer que l'évolution des teneurs en sodium marquent un fléchissement lorsque $\log(\text{FC})$ varie entre 1,02 et 1,21, cette observation serait provoquée par le phénomène d'échange avec le complexe adsorbant (HOUHA et *al.*, 2008).

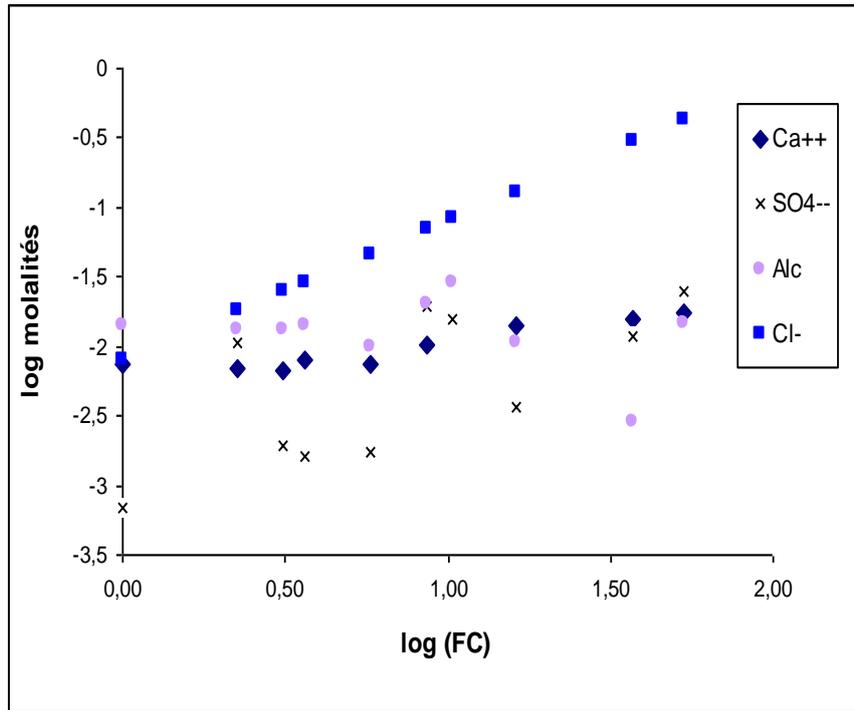


Figure 27. Diagramme des concentrations de Ca⁺⁺, SO₄⁻⁻, Alcalinité, et Cl⁻ en fonction du facteur de concentration (log (FC))

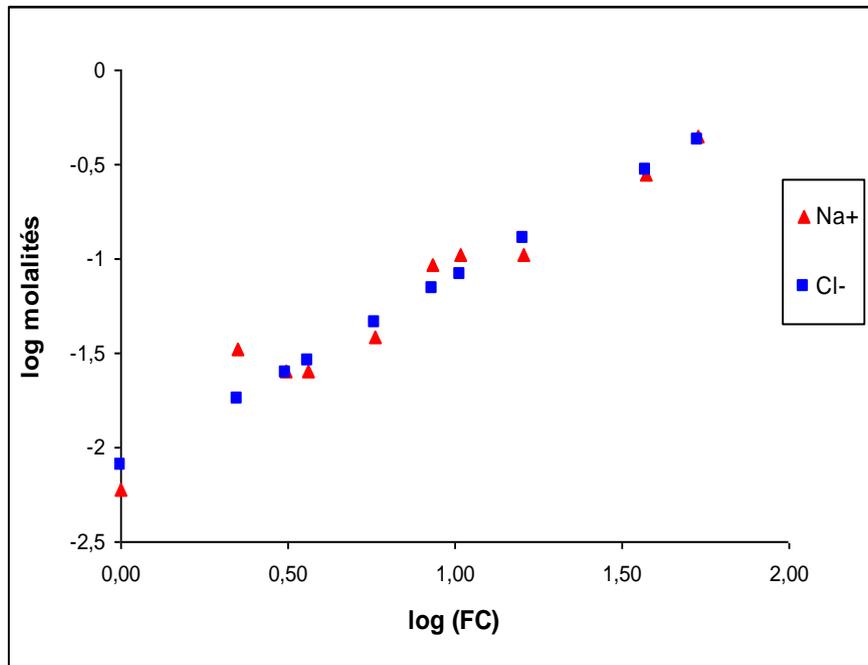


Figure 28. Diagramme des concentrations de Na⁺ et Cl⁻ en fonction de log (FC)

Les concentrations en magnésium varient de façon irrégulière en fonction du facteur de concentration (figure 29). En effet, la concentration en magnésium augmente entre les deux premières solutions, elles diminuent ensuite pour un facteur de concentration de l'ordre de 0,50, elles augmentent ensuite et tendent vers une stabilisation relative pour les niveaux de concentration les plus élevés. Ce type de comportement montre que le magnésium serait impliqué dans diverses réactions chimiques de précipitation ou d'échange ionique.

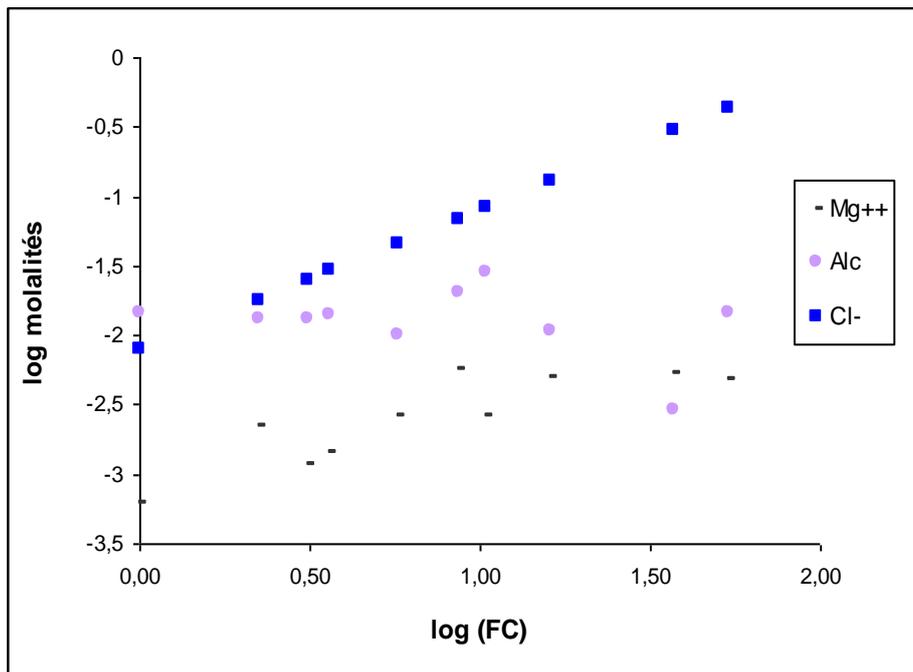


Figure 29. Diagramme des concentrations de Mg^{++} , Alcalinité et Cl^{-} en fonction de $\log (FC)$

La concentration en potassium varie faiblement en fonction du facteur de concentration (figure 30). Ce résultat signifie que la concentration en potassium des solutions est fortement contrôlée par des phénomènes d'échange ionique, cet élément n'étant pas généralement impliqué dans les phénomènes de précipitation chimique.

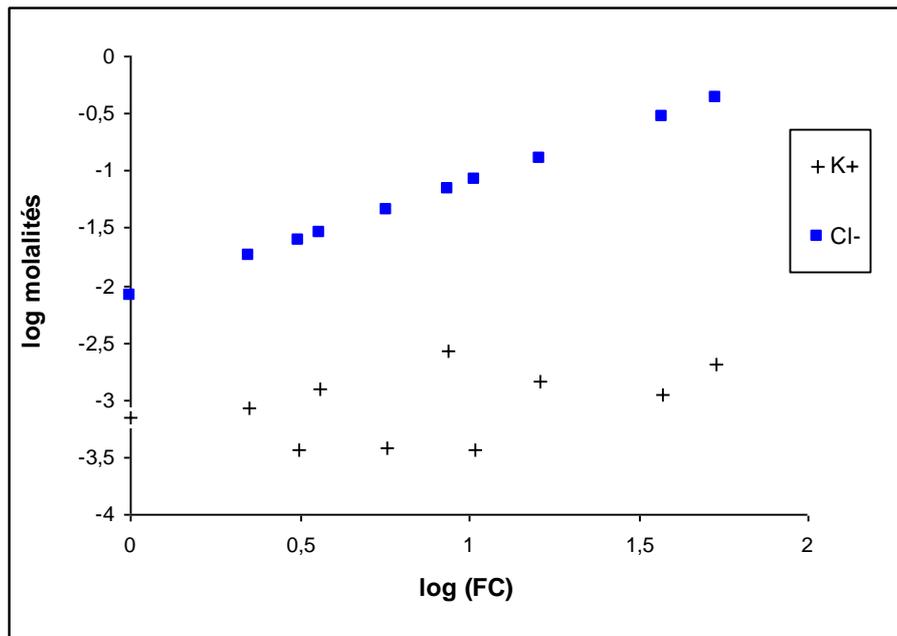


Figure 30. Diagramme des concentrations de K^+ et Cl^- en fonction de $\log (FC)$

Les anions phosphates, qui sont présents sous forme de traces ou en très faibles concentrations en solution, ainsi que les anions nitrates et les anions borates évoluent faiblement avec le facteur de concentration (figure 31).

La figure 31, qui regroupe l'ensemble des ions, montre certains comportements spécifiques en fonction du facteur de concentration.

Globalement, 4 familles d'ions peuvent être identifiées :

- Les ions qui seraient impliqués dans des réactions de précipitation ou d'échange ionique (Ca^{++} , Mg^{++} , alcalinité, SO_4^-),
- Les ions qui ne seraient pas impliqués dans des réactions de précipitation, mais qui seraient impliqués dans des réactions d'échange ionique (Na^+ , K^+),
- Les ions qui ne seraient pas impliqués dans des réactions de précipitation ou dans des réactions d'échange ionique (Cl^-),
- Les ions qui seraient impliqués dans des phénomènes chimiques difficiles à identifier (phosphates, nitrates, borates).

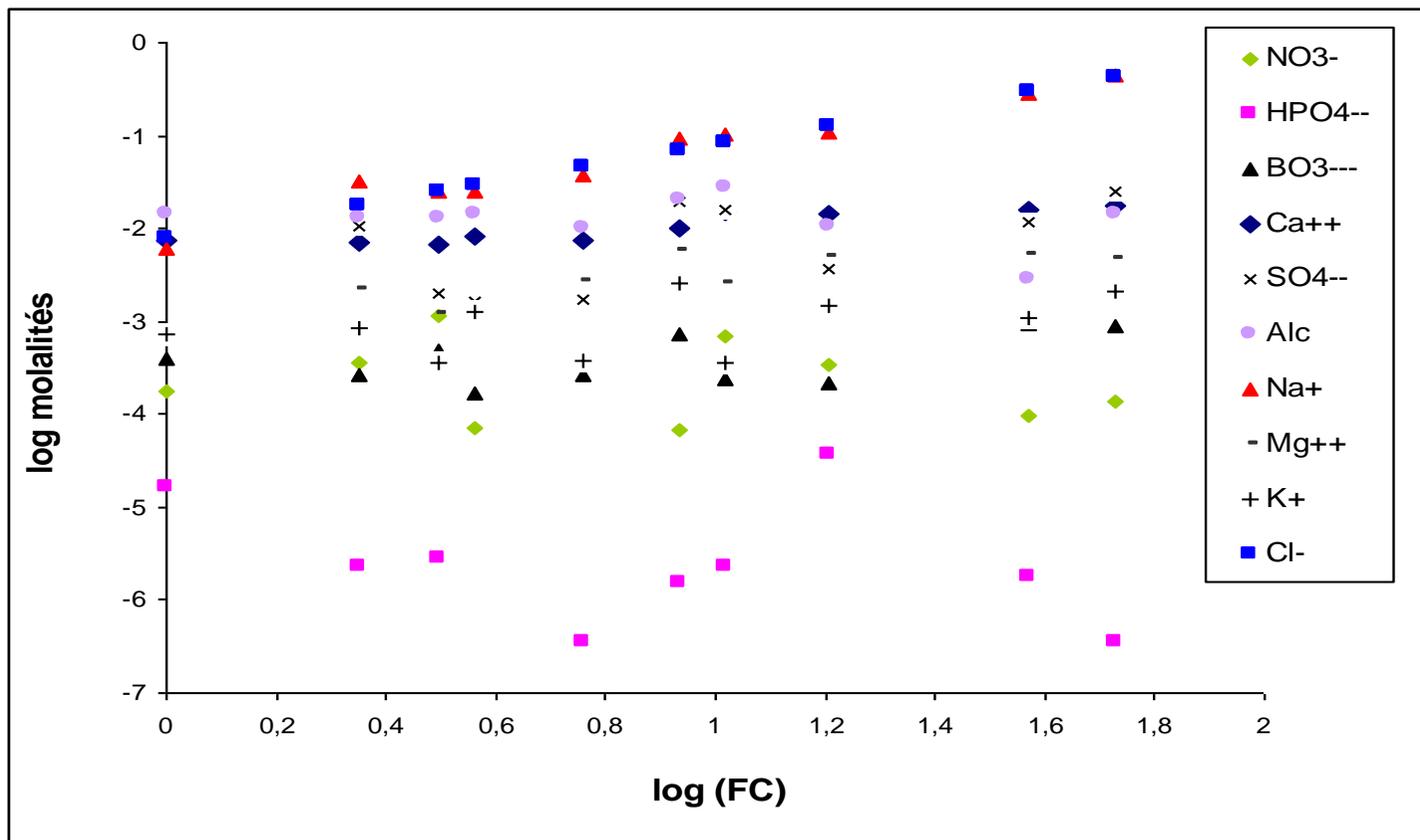


Figure 31. Diagramme des concentrations des cations et des anions en fonction de log (FC)

5.2. Les équilibres minéraux –solutions

Les relations entre les éléments en solution et le facteur de concentration suggèrent un contrôle de certains éléments par des phénomènes de précipitation.

Cette observation sera étudiée en mettant en œuvre les tests par rapport aux principaux minéraux susceptibles de se former lors des paragenèses salines. Les sels les moins solubles s'impliquent en premier lieu dans ces paragenèses. Il s'agit essentiellement de l'hydromagnésite, la dolomite, la calcite, la magnésite, le gypse et la bloedite (DROUBI, 1976).

L'utilisation des tests de saturations fait intervenir les activités ioniques des éléments en solution. Le calcul des activités ioniques est réalisé par l'utilisation du modèle d'association ionique « ACTIVE » (MONTOROI et RIEU, 1987). Ce modèle, fondé sur la loi de Debye-Hückel, calcule la distribution des éléments, leur forme libre et complexe (molalités, coefficients d'activité, activités) à partir du pH et des principaux ions dosés. Les résultats obtenus permettent de tester l'état de saturation des solutions par rapport aux sels retenus.

Les activités ioniques calculées pour les cations (Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++}) et les anions (CO_3^{--} , SO_4^{--} , OH^-) impliqués dans la composition des sels qui seront testés sont présentées dans le tableau XVII.

Tableau XVII. Activités des espèces ioniques (mole/kg de solution)

Echantillons	11	61	22	54	13	84	32	71	73	34
(Na^{++})	5,09 E-03	2,07 E-02	2,05 E-02	2,60 E-02	3,03 E-02	6,77 E-02	7,57 E-02	7,77 E-02	1,89 E-01	2,87 E-01
(Ca^{++})	3,72 E-03	2,93 E-03	3,41 E-03	2,73 E-03	2,98 E-03	2,99 E-03	4,34 E-03	4,08 E-03	3,33 E-03	3,01 E-03
(Mg^{++})	3,23 E-04	5,43 E-04	6,42 E-04	9,36 E-04	1,11 E-03	1,83 E-03	8,10 E-04	1,56 E-03	1,28 E-03	1,01 E-03
(CO_3^{--})	5,89 E-05	8,15 E-05	7,58 E-05	8,07 E-05	5,09 E-05	6,83 E-05	1,18 E-04	3,71 E-05	1,15 E-05	1,18 E-04
(SO_4^{--})	3,69 E-04	9,35 E-04	7,61 E-04	4,72 E-03	7,74 E-04	6,81 E-03	5,32 E-03	1,25 E-03	3,25 E-03	6,14 E-03
(OH^-)	1,02 E-06	1,59 E-06	1,38 E-06	1,62 E-06	1,35 E-06	9,55 E-07	1,18 E-06	9,77 E-07	1,20 E-06	2,57 E-06

L'état de saturation par rapport aux minéraux peut être testé soit par différence entre le produit ionique Q et le produit de solubilité Kps, soit par l'indice de saturation (IS = $\log(Q/Kps)$) :

- *Comparaison de Q et Kps :*

Q – Kps > 0 : solution sur saturée par rapport au minéral

Q - Kps = 0 : solution en équilibre avec le minéral

Q - Kps < 0 : solution sous saturée par rapport au minéral.

- *L'indice de saturation IS = log (Q/Kps)*

IS > 0 : solution sur saturée vis-à-vis du minéral

IS = 0 : solution en équilibre vis-à-vis du minéral

IS < 0 : solution sous saturée vis-à-vis du minéral.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau XVIII.

5.2.1. Saturation vis-à-vis de l'hydromagnésite

Le minéral non silicaté le moins soluble susceptible de précipiter dans les échantillons étudiés est l'hydromagnésite (DROUBI, 1976). La réaction de précipitation-dissolution de l'hydromagnésite s'écrit :



$$Kps = (Mg^{++})^4 \cdot (CO_3^{--})^3 \cdot (OH^-)^2 \cdot (H_2O)^3 = 10^{-35,87}$$

L'activité de l'eau est considérée égale à 1, cela donne :

$$Kps = (Mg^{++})^4 \cdot (CO_3^{--})^3 \cdot (OH^-)^2 = 10^{-35,87}$$

Et $\log Kps = 4 \log (Mg^{++}) + 3 \log (CO_3^{--}) + 2 \log (OH^-) = -35,87$

Tableau XVIII. Tests de saturation des solutions vis-à-vis des minéraux

Echantillons		11	61	22	54	13	84	32	71	73	34
pCO2		7,59 E-03	4,37 E-03	5,37 E-03	4,14 E-03	3,77 E-03	1,01 E-02	1,15 E-02	5,24 E-03	1,08 E-03	2,40 E-03
Force ionique		3,25 E-02	5,23 E-02	5,79 E-02	7,30 E-02	7,16 E-02	1,64 E-01	1,77 E-01	1,70 E-01	3,56 E-01	5,40 E-01
Q	Mg ₄ (CO ₃) ₃ (OH) ₂ .3H ₂ O	2,34 E-39	1,18 E-37	1,41 E-37	1,06 E-36	3,61 E-37	3,28 E-36	9,65 E-37	2,88 E-37	5,94 E-39	1,11 E-35
	CaMg(CO ₃) ₂	4,18 E-15	1,06 E-14	1,26 E-14	1,66 E-14	8,53 E-15	2,55 E-14	4,86 E-14	8,75 E-15	5,67 E-16	4,20 E-14
	CaCO ₃	2,19 E-07	2,39 E-07	2,59 E-07	2,20 E-07	1,51 E-07	2,04 E-07	5,10 E-07	1,51 E-07	3,84 E-08	3,54 E-07
	MgCO ₃	1,90 E-08	4,43 E-08	4,87 E-08	7,55 E-08	5,63 E-08	1,25 E-07	9,52 E-08	5,78 E-08	1,48 E-08	1,19 E-07
	CaSO ₄ 2H ₂ O	1,37 E-06	2,74 E-06	2,60 E-06	1,29 E-05	2,31 E-06	2,04 E-05	2,31 E-05	5,11 E-06	1,08 E-05	1,85 E-05
	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	1,14 E-15	2,03 E-13	1,57 E-13	1,41 E-11	6,08 E-13	3,89 E-10	1,31 E-10	1,48 E-11	4,83 E-10	3,14 E-09
Q-K	Mg ₄ (CO ₃) ₃ (OH) ₂ .3H ₂ O	-1,35 E-36	-1,23 E-36	-1,21 E-36	-2,88 E-37	-9,88 E-37	1,93 E-36	-3,84 E-37	-1,06 E-36	-1,34 E-36	9,75 E-36
	CaMg(CO ₃) ₂	4,17 E-15	1,06 E-14	1,26 E-14	1,66 E-14	8,53 E-15	2,55 E-14	4,86 E-14	8,74 E-15	5,57 E-16	4,20 E-14
	CaCO ₃	2,15 E-07	2,35 E-07	2,55 E-07	2,16 E-07	1,47 E-07	2,00 E-07	5,06 E-07	1,47 E-07	3,42 E-08	3,50 E-07
	MgCO ₃	9,92 E-09	3,51 E-08	3,96 E-08	6,64 E-08	4,72 E-08	1,16 E-07	8,61 E-08	4,87 E-08	5,64 E-09	1,10 E-07
	CaSO ₄ 2H ₂ O	-1,28 E-05	-1,14 E-05	-1,15 E-05	-1,25 E-06	-1,18 E-05	6,23 E-06	8,94 E-06	-9,01 E-06	-3,31 E-06	4,35 E-06
	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	-4,17 E-03									
IS	Mg ₄ (CO ₃) ₃ (OH) ₂ .3H ₂ O	-2,76	-1,06	-0,98	-0,10	-0,57	0,39	-0,15	-0,67	-2,36	0,92
	CaMg(CO ₃) ₂	2,64	3,04	3,12	3,24	2,95	3,43	3,71	2,96	1,77	3,64
	CaCO ₃	1,71	1,75	1,78	1,71	1,55	1,68	2,08	1,55	0,95	1,92
	MgCO ₃	0,32	0,69	0,73	0,92	0,79	1,14	1,02	0,80	0,21	1,11
	CaSO ₄ 2H ₂ O	-1,01	-0,71	-0,74	-0,04	-0,79	0,16	0,21	-0,44	-0,12	0,12
	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	-12,56	-10,31	-10,43	-8,47	-9,84	-7,03	-7,50	-8,45	-6,94	-6,12

Les résultats du test de saturation vis à vis de l'hydromagnésite (tableau XVIII, figure 32) montrent que l'état de saturation n'est atteint que pour deux solutions qui correspondent aux échantillons 84 et 34.

La figure 33 montre que l'échantillon 84, a une conductivité électrique de 12,48 dS/m et l'échantillon 34 est le plus salé avec une conductivité électrique de 47,77 dS/m.

L'état de saturation vis à vis de l'hydromagnésite n'est pas atteint pour les solutions les moins concentrées, mais il serait indépendant de la conductivité électrique pour les solutions concentrées.

5.2.2. Saturation vis-à-vis de la dolomite

La réaction de précipitation-dissolution de la dolomite peut être présentée comme suit :



$$K_{ps} = (\text{Mg}^{++}) \cdot (\text{Ca}^{++}) (\text{CO}_3^{--})^2 = 10^{-17,02}$$

$$\text{Et } \log K_{ps} = \log (\text{Mg}^{++}) + \log(\text{Ca}^{++}) + 2 \log(\text{CO}_3^{--}) = -17,02$$

Les résultats des tests de saturation vis à vis de la dolomite (tableau XVIII) montrent que le produit ionique des solutions est largement supérieur au produit de solubilité de la dolomite. La figure 34 montre que le nuage de points est totalement disposé en dessus de la droite d'équilibre vis-à-vis de la dolomite. Ce résultat signifie que toutes les solutions ont atteint la saturation vis-à-vis du minéral, et elles sont en sursaturation.

La figure 35, montre que l'état de sursaturation vis-à-vis de la dolomite est indépendant de la concentration des solutions, et donc de leur conductivité électrique.

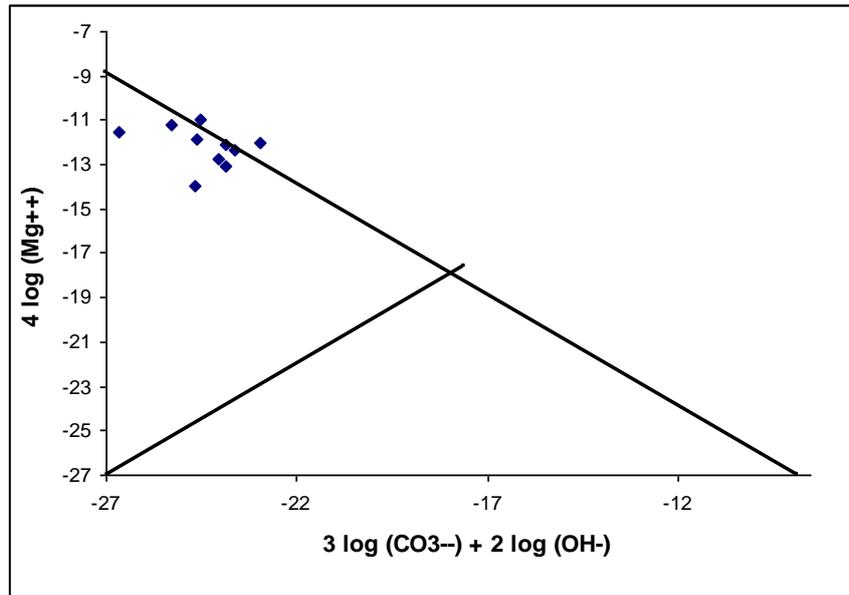


Figure 32. Diagramme de saturation des solutions par rapport à l'hydromagnésite

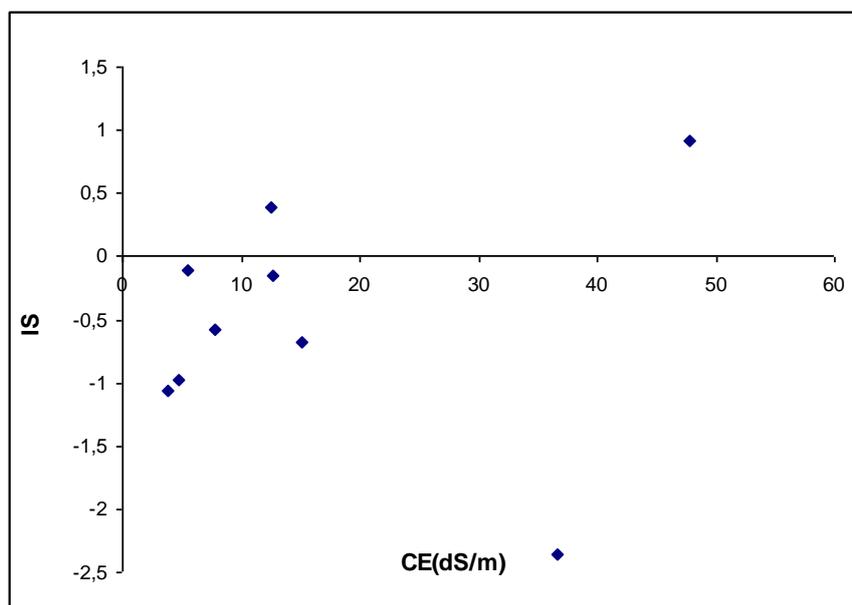


Figure 33. Variation de l'indice de saturation de l'hydromagnésite en fonction de la CE

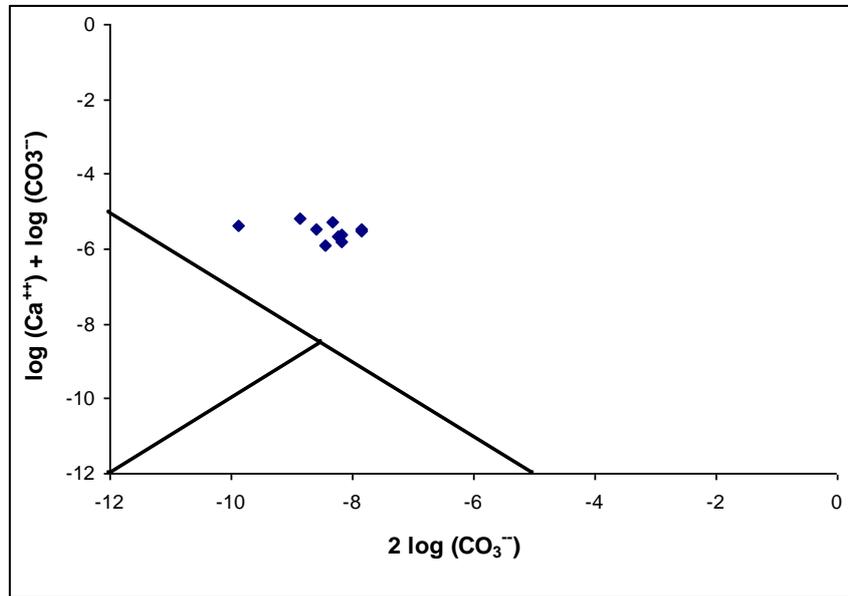


Figure 34. Diagramme de saturation des solutions par rapport à la dolomite

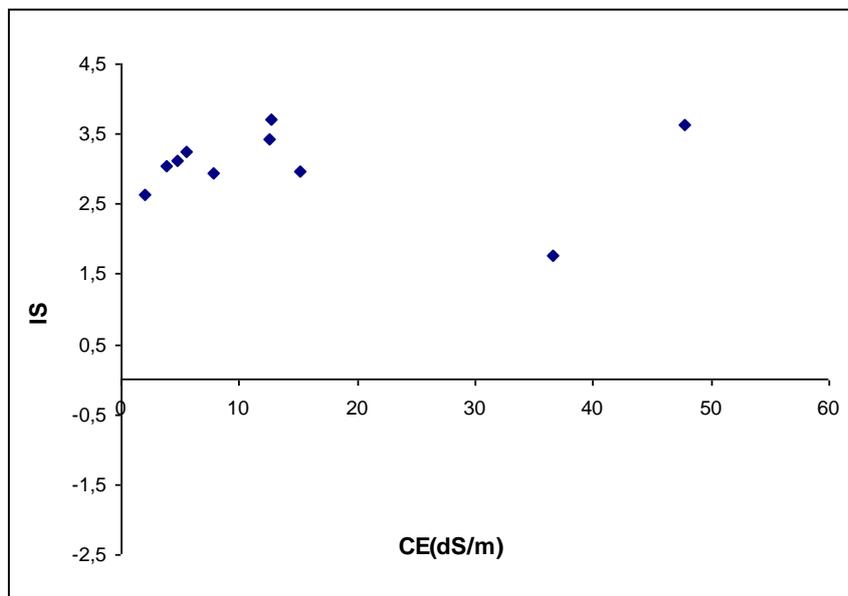


Figure 35. Variation de l'indice de saturation de la dolomite en fonction de la CE

5.2.3. Saturation vis-à-vis de la calcite

La réaction de dissolution-précipitation de la calcite peut être présentée ainsi :



$$K_{ps} = (\text{Ca}^{++}) \cdot (\text{CO}_3^{--}) = 10^{-8,37} \quad \text{et} \quad \log K_{ps} = \log (\text{Ca}^{++}) + \log (\text{CO}_3^{--}) = -8,37$$

Le diagramme de saturation par rapport à la calcite montre que toutes les solutions sont sursaturées vis-à-vis de la calcite (figure 36). Le nuage de points représentatif des solutions montre une tendance vers le pôle calcique.

L'importance de la sursaturation semble indépendante de la concentration de la solution (figure 37).

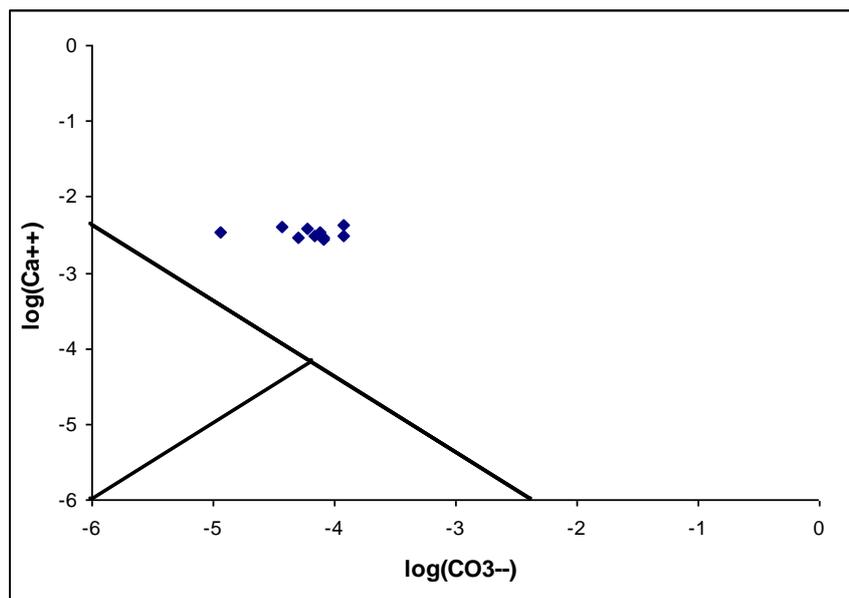


Figure 36. Diagramme de saturation des solutions par rapport à la calcite

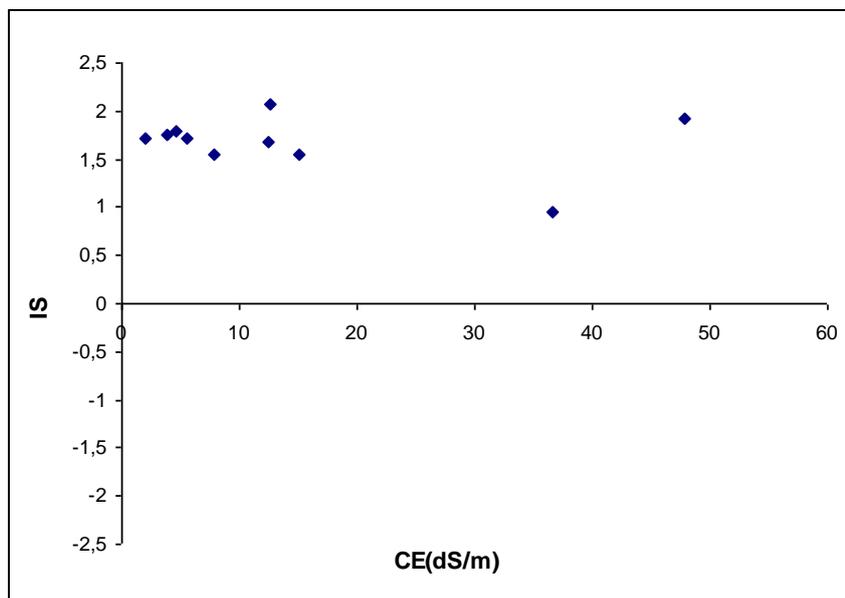


Figure 37. Variation de l'indice de saturation de la calcite en fonction de la CE

5.2.4. Saturation vis-à-vis de la magnésite

La réaction de précipitation –dissolution de la magnésite est la suivante :



$$K_{ps} = (\text{Mg}^{++}) \cdot (\text{CO}_3^{--}) = 10^{-8,04} \quad \text{et} \quad \log K_{ps} = \log (\text{Mg}^{++}) + \log (\text{CO}_3^{--}) = -8,04$$

Les solutions sont sursaturées vis-à-vis de la magnésite (figure 38). L'état de sursaturation des solutions semble indépendant de la concentration de la solution (figure 39).

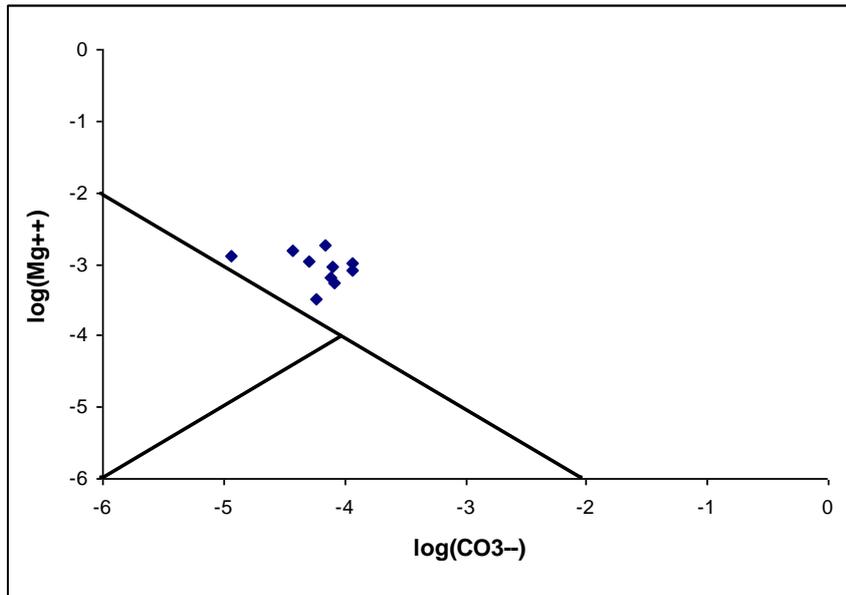


Figure 38. Diagramme de saturation des solutions par rapport à la magnésite

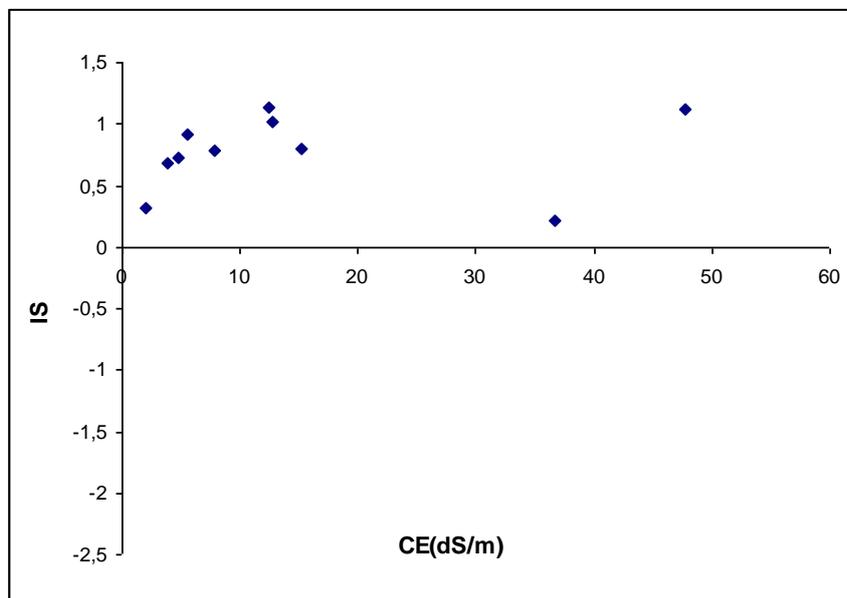


Figure 39. Variation de l'indice de saturation de la magnésite en fonction de la CE

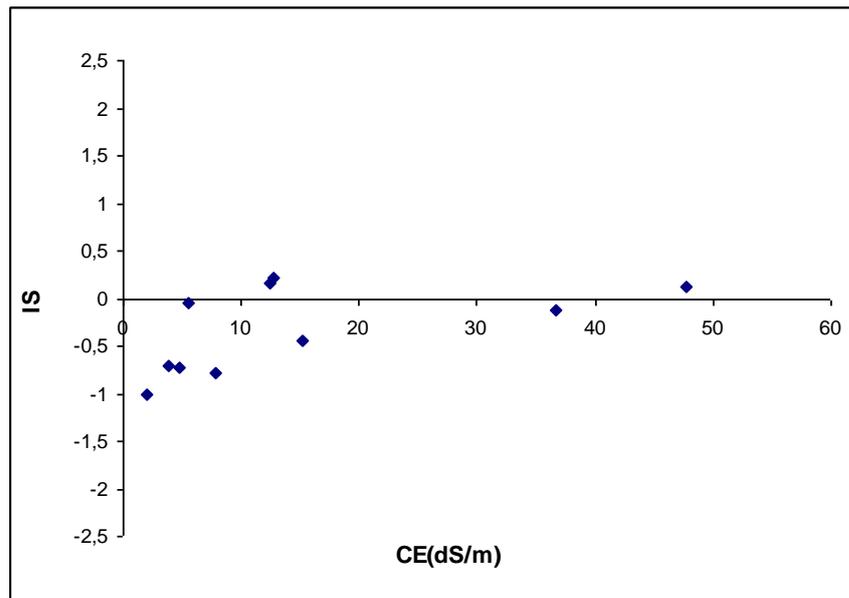
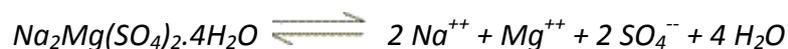


Figure 41. Variation de l'indice de saturation du gypse en fonction de la CE

5.2.6. Saturation vis-à-vis de la bloedite

Le premier sel soluble qui pourrait précipiter après le gypse est la bloedite. En général, c'est le premier sel soluble qui précipite dans le sol (DROUBI, 1976).

L'équation de précipitation-dissolution de la bloedite s'écrit comme suit :



$$K_{ps} = (\text{Na}^+)^2 \cdot (\text{Mg}^{++}) \cdot (\text{SO}_4^{-})^2 \cdot (\text{H}_2\text{O})^4 = 10^{-2,38}$$

L'activité de l'eau est considérée égale à 1 : $K_{ps} = (\text{Na}^+)^2 \cdot (\text{Mg}^{++}) \cdot (\text{SO}_4^{-})^2 = 10^{-2,38}$

$$\text{Et } \log K_{ps} = 2 \log (\text{Na}^+) + \log (\text{Mg}^{++}) + 2 \log (\text{SO}_4^{-}) = -2,38$$

Les résultats obtenus montrent que toutes les solutions sont sous saturées vis-à-vis de la bloedite (figure 42). L'indice de saturation augmente avec la CE des solutions (figure 43).

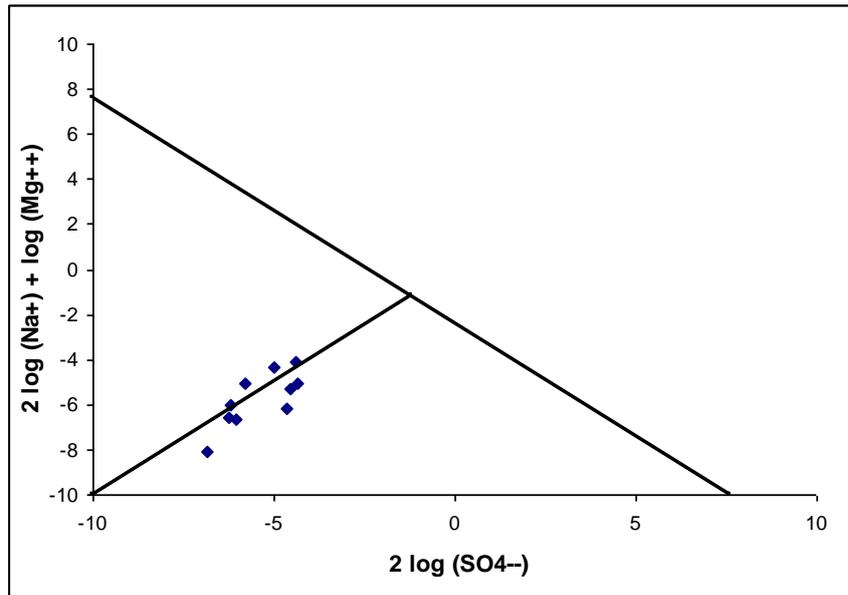


Figure 42. Diagramme de saturation des solutions par rapport à la bloedite

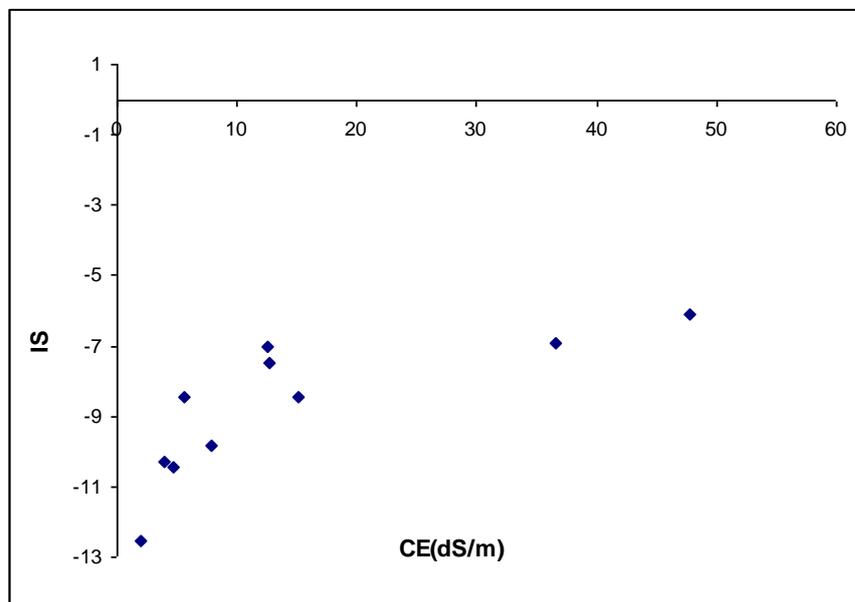


Figure 43. Variation de l'indice de saturation de la bloedite en fonction de la CE

Les tests de saturation ont montré que toutes les solutions sont saturées ou sursaturées vis-à-vis de la dolomite. Ces tests confirment les résultats analytiques qui montrent que la teneur en dolomite des sols est comprise entre 0,12 et 5,7 % (tableau VI).

Les échantillons sont calcaires, le taux de calcaire total est compris entre 11,5 et 22,5 % (tableau VI), la saturation ou la sursaturation vis-à-vis de la calcite est validée.

Les teneurs en gypse sont relativement faibles (elles sont inférieures à 1,72 %) (tableau VI), et seraient insuffisantes dans 7 échantillons pour permettre la saturation d'un extrait de pâte saturée.

L'hydromagnésite et la magnésite n'ont pas été analysées par défaut de méthodes d'analyse validées pour des échantillons de terre (JACKSON, 1958).

Conclusion

Les tests de saturation vis-à-vis des minéraux peu solubles montrent que :

- Seules deux solutions (84 et 34) ont atteint la saturation vis-à-vis de l'hydromagnésite, ces deux échantillons sont ceux qui présentent les teneurs en magnésium les plus élevées.
- Toutes les solutions sont sursaturées vis-à-vis de la dolomite, la calcite et la magnésite.
- Seules trois solutions (84, 32 et 34) ont atteint la saturation vis-à-vis du gypse, ces échantillons sont ceux qui présentent les teneurs en sulfates solubles les plus élevées.

Le test de saturation vis-à-vis des sels solubles montre qu'aucune solution n'a atteint la saturation vis-à-vis de la bloedite.

En résumé les tests de saturation vis-à-vis des minéraux permettent de déceler l'existence de la séquence de la paragenèse saline suivante : l'hydromagnésite, la dolomite, la calcite, la magnésite et le gypse.

5.3. Les échanges ioniques

Le taux de saturation en potassium échangeable est peu variable et peu abondant (< 5 %) sur le complexe adsorbant des échantillons étudiés. Le taux de saturation en magnésium échangeable varie entre 5,41 et 14,47 %. Les deux principaux cations échangeables sont donc le calcium et le sodium.

L'étude des échanges ioniques portera sur ces deux cations qui sont le calcium et le sodium.

La figure 44 présente l'évolution du taux de sodium échangeable (ESP) et du taux de calcium échangeable (ECP, soit *Exchangeable Calcium Percentage*) en fonction de la concentration des solutions. L'observation de la disposition des points montre que le taux de sodium échangeable augmente avec la concentration des solutions au détriment du calcium échangeable dont le taux de saturation diminue avec la concentration des solutions.

L'équation de régression entre l'ESP et log (FC) est la suivante :

$$ESP = 29,18 \log (FC) + 3,08$$

La corrélation entre ces deux paramètres est hautement significative ($r_{\text{observé}} = 0,82$; $r_{\text{critique}} = 0,76$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,01$).

L'équation de régression entre l'ECP et log (FC) est la suivante :

$$ECP = -32,07 \log (FC) + 84,50$$

La corrélation est hautement significative ($r_{\text{observé}} = 0,82$; $r_{\text{critique}} = 0,76$ pour $n = 10$ et $\alpha = 0,01$).

Ce résultat montre une sodisation du complexe adsorbant lorsque la solution se concentre par évaporation. Cette sodisation se produit essentiellement au dépend du calcium échangeable.

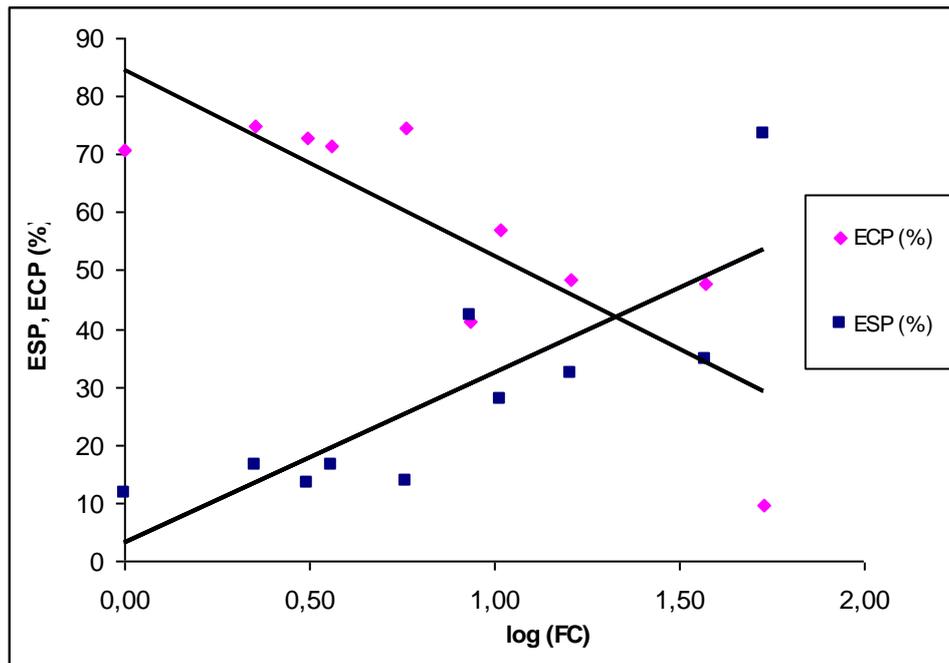


Figure 44. Evolution du taux de saturation en sodium échangeable (ESP) et du taux de calcium échangeable (ECP) en fonction du facteur de concentration

5.4. L'alcalinité résiduelle

Pour prédire le devenir des solutions à la suite de la précipitation de l'hydromagnésite, de la dolomite de la calcite, de la magnésite et du gypse, l'alcalinité résiduelle et l'alcalinité résiduelle généralisée sont utilisées. Les calculs réalisés ont permis d'obtenir les résultats présentés dans le tableau XIX.

5.4.1. L'alcalinité résiduelle hydromagnésite

L'alcalinité se définit comme la somme algébrique des équivalents de cations conjugués de bases faibles et d'anions conjugués d'acides faibles (BOURRIE, 1976). En considérant comme négligeables les anions organiques, les ions complexes du phosphore, du silicium et de l'aluminium, l'alcalinité peut s'écrire :

$$Alc = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

Alc = alcalinité

[] désignent les concentrations en équivalent par kilogramme de solution.

Tableau XIX. Calcul des alcalinités résiduelles (méq/kg de solution)

Echantillons	11	61	22	54	13	84	32	71	73	34
log FC	0,00	0,49	0,56	0,35	0,76	0,94	1,02	1,21	1,57	1,73
AR _h	-	-	-	-	-	-2,70 E-03	-	-	-	-4,25 E-03
AR _{h+d}	-	-	-	-	-	-6,68 E-02	-	-	-	-9,26 E-02
AR _d	-1,76 E-02	-1,81 E-02	-2,35 E-02	-2,35 E-02	-3,07 E-02	-	-4,35 E-02	-6,60 E-02	-8,19 E-02	-
AR _{h+d+c}	-	-	-	-	-	-1,08 E-01	-	-	-	-1,62 E-01
AR _{d+c}	-4,70 E-02	-4,48 E-02	-5,57 E-02	-5,12 E-02	-6,08 E-02	-	-1,05 E-01	-1,23 E-01	-1,46 E-01	-
AR _{h+d+c+m}	-	-	-	-	-	-1,31 E-01	-	-	-	-1,81 E-01
AR _{d+c+m}	-4,95 E-02	-4,95 E-02	-6,14 E-02	-6,02 E-02	-7,14 E-02	-	-1,16 E-01	-1,43 E-01	-1,67 E-01	-
AR _{h+d+c+m+g}	-	-	-	-	-	-1,72 E-01	-	-	-	-2,50 E-01
AR _{d+c+m+g}	-	-	-	-	-	-	-1,77 E-01	-	-	-

Les résultats des tests de saturation ont montrés que seuls deux échantillons (84 et 34) ont atteint la saturation vis à vis de l'hydromagnésite, pour cela l'alcalinité résiduelle hydromagnésite (AR_h) ne sera calculée que pour ces deux échantillons. L'alcalinité résiduelle hydromagnésite est calculée ainsi :

$$AR_h = Alc - 2[Mg^{++}]$$

Les résultats obtenus montrent que l'alcalinité résiduelle hydromagnésite (AR_h) est de signe négatif (tableau XIX). Le signe négatif de cette alcalinité résiduelle signifie qu'après la précipitation de l'hydromagnésite, les équivalents d'alcalinité diminuent et les équivalents de magnésium augmentent.

Dans le cas d'une solution se concentrant par évaporation, le signe de l'alcalinité résiduelle détermine l'évolution du faciès chimique de la solution. Lorsque l' AR_h est négative ($Alc < Mg^{++}$), l'alcalinité décroît avec le facteur de concentration et les équivalents de magnésium augmentent selon la loi du T, le pH reste neutre. La solution suit une évolution vers une voie saline neutre (CHEVERRY, 1974).

5.4.2. L'alcalinité résiduelle dolomite

Dans le cas de la précipitation de la dolomite, l'alcalinité résiduelle dolomite (AR_d) s'écrit :

$$AR_d = Alc - 2[Mg^{++}] - 2[Ca^{++}]$$

Pour les deux échantillons (84 et 34) qui ont atteint la saturation vis-à-vis de l'hydromagnésite, l'alcalinité résiduelle a été calculée après la précipitation de l'hydromagnésite et de la dolomite par la formule suivante :

$$AR_{h+d} = Alc - 4[Mg^{++}] - 2[Ca^{++}]$$

AR_{h+d} : alcalinité résiduelle hydromagnésite-dolomite

Pour simplifier la présentation des résultats, les deux échantillons qui ont atteint la saturation vis à vis de l'hydromagnésite sont considérés au même stade de l'alcalinité résiduelle que les autres échantillons, c'est-à-dire à alcalinité résiduelle dolomite.

Les résultats obtenus (tableau XIX, figure 45) montrent que l'alcalinité résiduelle dolomite (AR_d) est négative pour toutes les solutions des sols et elle continue à diminuer avec le facteur de concentration. Ces résultats montrent qu'après la précipitation de la dolomite et lorsque la solution se concentre, l'alcalinité diminue et les équivalents de calcium et de magnésium augmentent selon la loi du T.

Dans le cas d'une alcalinité résiduelle dolomite négative ($Alc < Ca^{++} + Mg^{++}$), le calcium et le magnésium sont plus abondants que les carbonates. Lors de la concentration de la solution, les carbonates et le pH diminuent et les équivalents de calcium et de magnésium

augmentent conjointement avec le facteur de concentration. La solution suit la voie saline neutre (CHEVERRY, 1974).

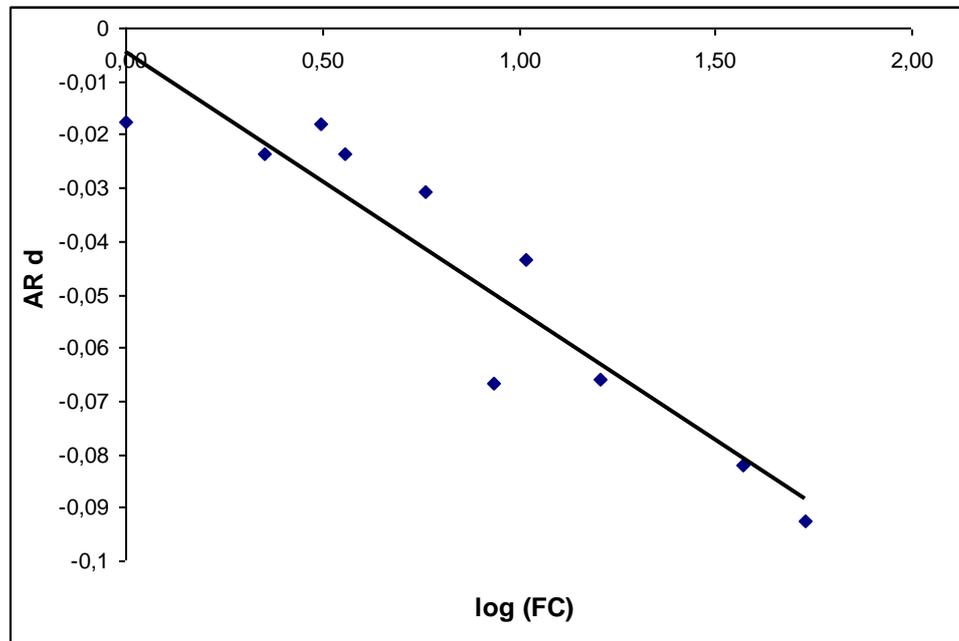


Figure 45. Evolution de l'alcalinité résiduelle dolomite en fonction de la concentration de la solution du sol

5.4.3. L'alcalinité résiduelle généralisée

L'alcalinité résiduelle généralisée est l'alcalinité résiduelle calculée pour la précipitation successive de plusieurs minéraux (DROUBI, 1976). Elle se calcule à chaque étape en soustrayant successivement de l'alcalinité les équivalents de cations ou en ajoutant à l'alcalinité les équivalents d'anions qui rentrent dans la composition du minéral précipité. Elle permet donc d'expliquer la voie géochimique vers laquelle s'engage une solution à chaque fois qu'un nouveau minéral précipite (GONZALEZ- BARRIOS, 1992).

5.4.3.1. L'alcalinité résiduelle dolomite + calcite

L'alcalinité résiduelle dolomite + calcite (AR_{d+c}) est calculé par la formule suivante :

$$AR_{d+c} = [Alc] - 2[Mg^{++}] - 4[Ca^{++}]$$

Les résultats de calcul montrent que l'alcalinité résiduelle dolomite + calcite (AR_{d+c}) est de signe négatif (tableau XIX). La figure 46 montre que lorsque la concentration de la solution augmente, l'alcalinité résiduelle dolomite + calcite diminue. Ce résultat signifie qu'après précipitation de la dolomite, l'alcalinité diminue et les équivalents de calcium et de magnésium augmentent avec le facteur de concentration. Une fois la saturation avec la calcite est atteinte, l'alcalinité continue à diminuer et les équivalents en calcium et magnésium continuent d'augmenter avec le facteur de concentration selon la loi du T.

Dans le cas d'une $AR_{d+c} < 0$, lorsque la solution se concentre, la concentration en carbonates diminue et les concentrations en calcium et magnésium augmentent avec le facteur de concentration, le pH reste neutre et la solution suit la voie de salinisation saline neutre (CHEVERRY, 1974).

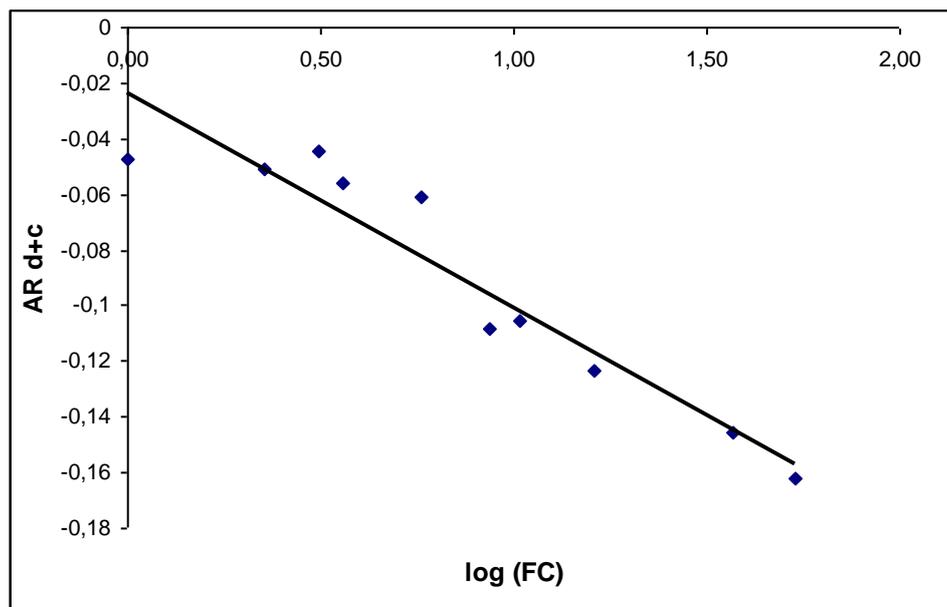


Figure 46. Evolution de l'alcalinité résiduelle dolomite + calcite en fonction de la concentration de la solution du sol

5.4.3.2. L'alcalinité résiduelle dolomite + calcite + magnésite

L'alcalinité résiduelle dolomite + calcite + magnésite (AR_{d+c+m}) est calculée par la formule suivante :

$$AR_{d+c+m} = [Alc] - 4[Mg^{++}] - 4[Ca^{++}]$$

Les résultats de calcul montrent que l'alcalinité résiduelle dolomite + calcite + magnésite (AR_{d+c+m}) est négative. Elle diminue avec le facteur de concentration de la solution (tableau XIX, figure 47).

Avec une $AR_{d+c+m} < 0$, lors des phases suivantes de concentration des solutions, l'alcalinité diminue et le calcium et le magnésium augmentent. Le pH reste neutre et la solution suit la voie saline neutre (CHEVERRY, 1974).

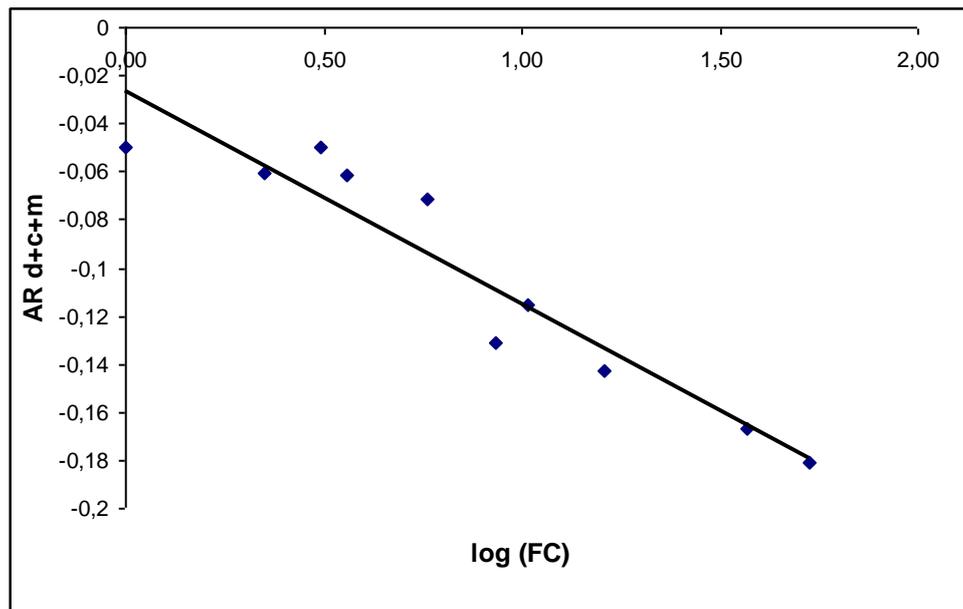


Figure 47. Evolution de l'alcalinité résiduelle dolomite + calcite + magnésite en fonction de la concentration de la solution du sol

5.4.3.3. L'alcalinité résiduelle dolomite + calcite + magnésite + gypse

Les résultats des tests de saturation vis-à-vis du gypse montrent que seules trois solutions (84, 32 et 34) ont atteint la saturation vis-à-vis de ce minéral. L'alcalinité résiduelle dolomite + calcite + magnésite + gypse ($AR_{d+c+m+g}$) est calculée par la formule suivante :

$$AR_{d+c+m+g} = [Alc] - 4[Mg^{++}] - 6[Ca^{++}]$$

Les résultats obtenus montrent que l'alcalinité résiduelle dolomite + calcite + magnésite + gypse ($AR_{d+c+m+g}$) est de signe négatif (tableau XIX). La figure 48, montre que $AR_{d+c+m+g}$ diminue lors de la concentration de la solution. Ces résultats montrent que lors de la précipitation du gypse, les équivalents de calcium et de magnésium sont supérieurs aux carbonates ; lorsque la solution se concentre, les équivalents d'alcalinité et de sulfates diminuent et les équivalents de calcium et de magnésium continuent d'augmenter avec le facteur de concentration.

Lors des phases suivantes de concentration, avec une $AR_{d+c+m+g} < 0$, l'alcalinité et les sulfates diminuent et le calcium et le magnésium augmentent avec le facteur de concentration. Le pH de la solution est neutre et la solution suit la voie saline neutre de salinisation (CHEVERRY, 1974).

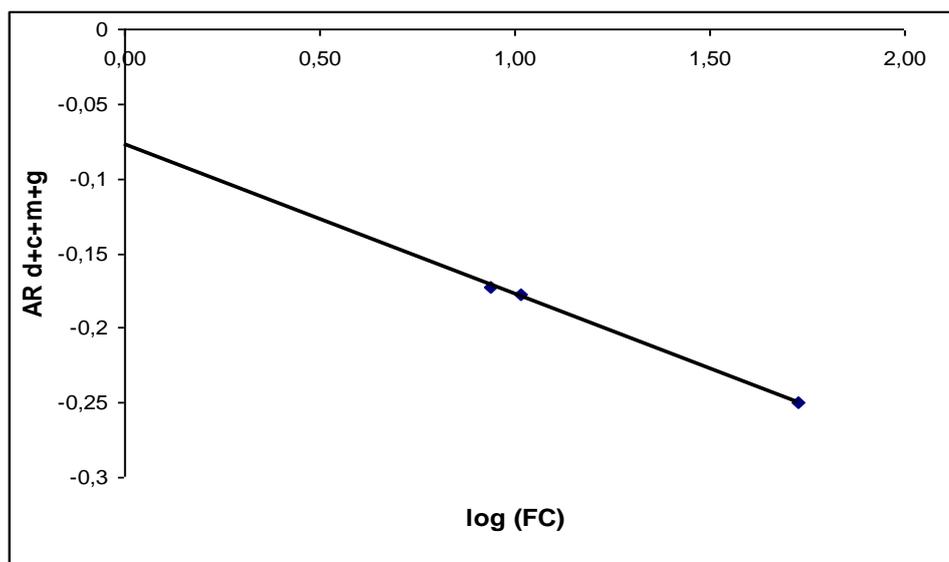


Figure 48. Evolution de l'alcalinité résiduelle dolomite + calcite + magnésite + gypse en fonction de la concentration de la solution du sol

En résumé, il s'avère que l'alcalinité résiduelle présente le même signe négatif lors des différents stades de saturation vis-à-vis des minéraux étudiés (figure 49). Ce signe conditionne le sens d'évolution des solutions du sol vers la voie saline neutre.

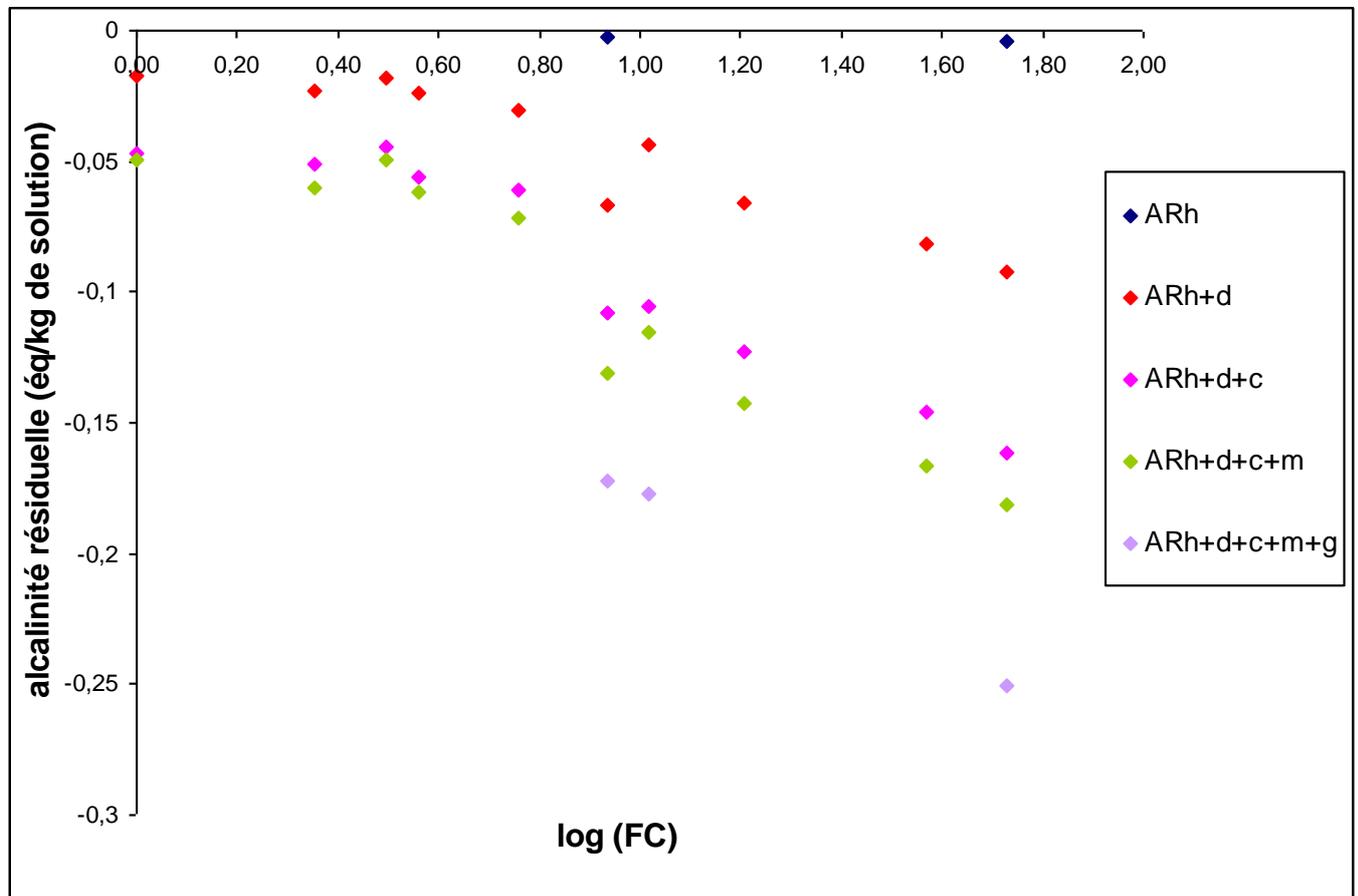


Figure 49. Evolution des alcalinités résiduelles en fonction de log (FC)

La figure 50 présente la prédiction de l'évolution de la composition chimique de la solution lors de ses différentes phases de concentration pour les ions impliqués dans des réactions de précipitation (Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^{--} , alcalinité) ainsi que le pH.

La comparaison de l'évolution des éléments chimiques prédits selon le signe de l'alcalinité résiduelle avec les résultats d'analyses (figures 27 et 29) sont relativement concordants. Cette tendance évolutive montre que :

- Les concentration en calcium et en magnésium augmentent avec la concentration de la solution,

- La concentration en alcalinité diminue avec la concentration de la solution. Ces résultats concordent avec les résultats de l'alcalinité résiduelle et des alcalinités résiduelles généralisés,
- Les concentrations en sulfates augmentent de façon faible et irrégulière avec le facteur de concentration de la solution.

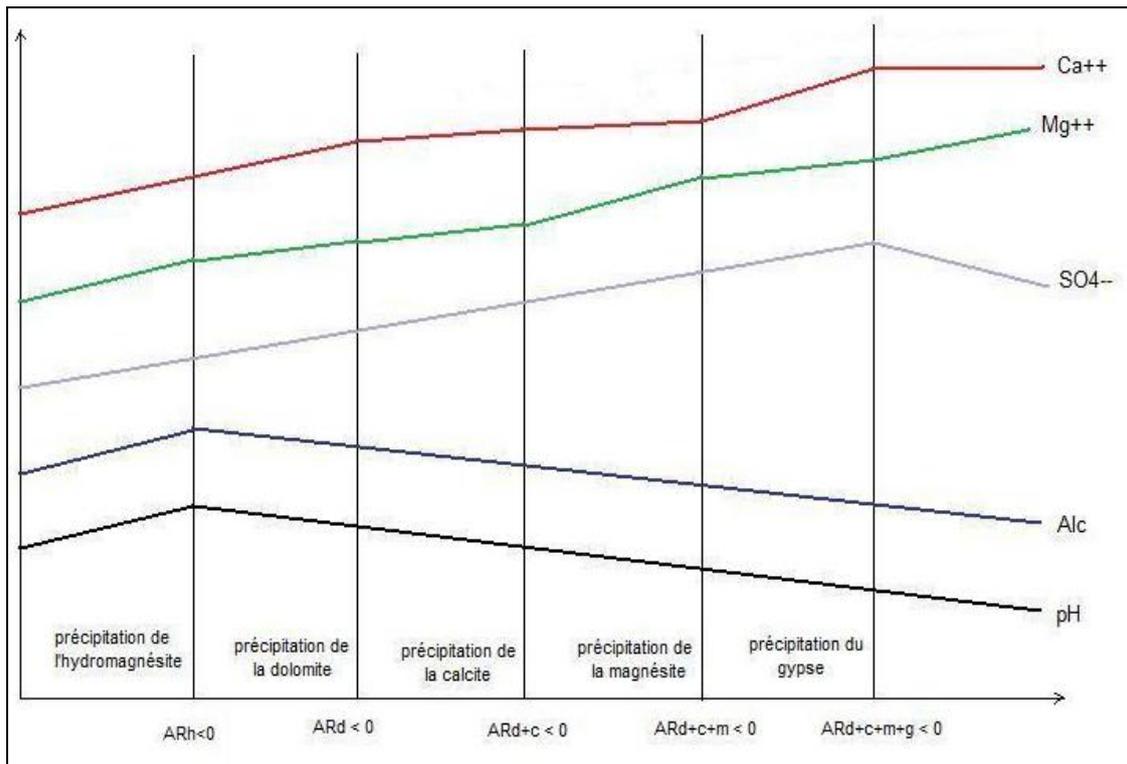


Figure 50. Schéma de l'évolution de la composition chimique de la solution du sol en fonction de l'alcalinité résiduelle

Conclusion

Les diagrammes des concentrations montrent que tous les ions ne se concentrent pas proportionnellement au facteur de concentration. Ce résultat met en évidence l'aspect non conservatif de certains ions dont la concentration est contrôlée par des phénomènes chimiques ou physico-chimiques

Les tests de saturation vis-à-vis des minéraux peu solubles montrent que :

- Seules deux solutions (84 et 34) ont atteint la saturation vis-à-vis de l'hydromagnésite, ces deux échantillons sont ceux qui présentent les teneurs en magnésium les plus élevées.
- Toutes les solutions sont sursaturées vis-à-vis de la dolomite, la calcite et la magnésite.
- Seules trois solutions (84, 32 et 34) ont atteint la saturation vis-à-vis du gypse, ces échantillons sont ceux qui présentent les teneurs en sulfates les plus élevées.

Le test de saturation vis-à-vis des sels solubles montre qu'aucune solution n'a atteint la saturation vis-à-vis de la bloedite.

L'étude du complexe adsorbant montre que la concentration de la solution s'accompagne d'une augmentation du taux de sodium échangeable et d'une diminution du taux de calcium sur le complexe adsorbant.

La désorption du calcium échangeable induit l'augmentation de la concentration du calcium en solution. Les concentrations en calcium deviennent supérieures à l'alcalinité, et l'alcalinité résiduelle devient négative.

Le signe négatif de l'alcalinité résiduelle et l'alcalinité résiduelle généralisée explique l'évolution de la salinisation de ces sols vers la voie saline neutre.

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail porte sur l'étude des processus géochimiques de la salinisation des sols du Bas – Chéiff. Il a pour objectif de caractériser l'évolution de la composition chimique de la solution du sol lors des différentes phases de concentration, et l'évolution de la garniture cationique du complexe adsorbant lors des différentes phases de concentration de la solution des sols.

Ce travail s'est déroulé en deux étapes. Une première étape consiste en une analyse des dix échantillons des sols représentatifs de l'état de salinité des sols du Bas-Cheliff. La seconde étape consiste en un traitement des données d'analyses par un modèle d'association ionique « ACTIVE » qui permet de calculer la distribution des espèces en solution et leurs activités ioniques.

Ce travail considère les solutions des dix échantillons étudiés comme un même système hydrochimique qui se concentre par évaporation. En effet, les échantillons étudiés proviennent d'un même contexte pédogénétique. Les échantillons étudiés présentent une large gamme de concentration, leur conductivité électrique est comprise entre 1,97 dS/m et 47,77 dS/m.

Les principaux résultats obtenus montrent que la somme des cations et la somme des anions sont bien corrélées avec la conductivité électrique selon un coefficient de régression de l'ordre de 10. Les écarts entre les sommes des cations et les sommes des anions sont plus élevés pour les solutions des sols les plus diluées.

Le pH et la concentration en bicarbonates évoluent de façon relativement indépendante. Les calculs des ions carbonates, absents à l'analyse, donnent des concentrations appréciables fortement liées aux variations du pH des solutions.

L'évaluation de la relation entre la capacité d'échange cationique et la teneur en argile et en matière organique révèle que la fraction argileuse du sol conditionne largement la réactivité de son complexe adsorbant.

Les teneurs en sodium soluble évoluent parallèlement avec la conductivité électrique. Les teneurs en calcium, magnésium et sulfate sont contrôlées par la précipitation des minéraux calciques, magnésiens et sulfatés respectivement. Le potassium soluble serait fixé préférentiellement par les minéraux argileux. Les chlorures évoluent linéairement avec la conductivité électrique. Ces ions ne sont pas affectés par des contrôles en solution. L'évolution des ions bicarbonates, nitrates et phosphates est indépendante de la conductivité électrique. Les concentrations en borates augmentent avec la conductivité électrique, elles sont supérieures à la limite de toxicité pour les plantes.

Les solutions étudiées sont caractérisées par trois faciès chimique. Le faciès est chloruré sodique pour 8 solutions, le faciès est chloruré calcique pour un échantillon, le faciès est sulfaté sodique pour un autre échantillon.

La salinisation des sols s'accompagne d'une sodisation du complexe adsorbant qui se produit essentiellement aux dépens du calcium échangeable. Les taux de saturation en magnésium et en potassium échangeables sont indépendants de la conductivité électrique. La capacité de sodisation des solutions est mieux évaluée à partir du SAR ajusté calculé sur la base des activités ioniques.

Les diagrammes des concentrations montrent que tous les ions ne se concentrent pas proportionnellement au facteur de concentration. Ce résultat met en évidence l'aspect non conservatif de certains ions dont la concentration est contrôlée par des phénomènes chimiques ou physico-chimiques. En effet, les tests de saturation vis-à-vis des minéraux peu solubles montrent que les deux solutions qui présentent les plus fortes concentrations en magnésium ont atteint la saturation vis-à-vis de l'hydromagnésite ; toutes les solutions sont sursaturées vis-à-vis de la dolomite, la calcite et la magnésite ; les trois solutions qui présentent les plus fortes concentrations en sulfates ont atteint la saturation par rapport au gypse ; et aucune solution n'a atteint la saturation vis-à-vis de la bloedite.

Le signe négatif de l'alcalinité résiduelle et l'alcalinité résiduelle généralisée explique l'évolution de la salinisation de ces sols vers la voie saline neutre.

REFERENCES

- AUBERT G., 1976.** Les sols sodiques en Afrique du Nord. *Annales INA, Alger*, 6 (1), 185-195.
- AUBERT G., 1978.** Méthodes d'analyses des sols. *C.R.D.P. Marseille*, 191p.
- BAHRI A., EL AMAMI S., 1983.** Evolution géochimique des eaux et des solutions interstitielles au cours de leur concentration en Tunisie centrale. *IAHS Publ.*, 146, 197-208.
- BARBIERO L., BERRIER J., 1994.** Mise en évidence d'une désalcalinisation « naturelle » des sols en région tropicale. Transformation de sols alcalins en sols bruns subarides dans un bas-fond sahélien du Niger. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 319, série II, 659-665.
- BARBIERO L., REZENDE FILHO A., FURQUIM S.A.C., FURIAN S., SAKAMOTO A.Y., VALLES V., GRAHAM R.C., FORT M., FERREIRA R.P.D., QUEIROZ NETO J.P., 2008.** Soil morphological control on saline and freshwater lake hydrogeochemistry in the Pantanal of Nhecolândia, Brazil. *Geoderma*, 148, 91-106.
- BARBIERO L., VALLES V., 1992.** Aspects géochimiques de l'alcalinisation des sols dans la vallée du Dallol Bosso (République du Niger). *Cahiers de l'ORSTOM, série pédologie*, 27 (2), 143-152.
- BARBIERO L., VALLES V., CHEVERRY C., 2004.** Reply to J.W. Van Hoorn "Some observations with respect to sodicity hazard of irrigation waters". *Agricultural Water Management*, 68, 177-184.
- BARBIERO L., VALLES V., REGEARD A., 1995.** Précipitation de la fluorine et contrôle géochimique du calcium dans des sols alcalins du Niger. Conséquences pour une estimation quantitative de l'évolution géochimique des sols. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 321, série II a, 1147-1154.
- BARBIÉRO L., VALLÈS V., REGEARD A., CHEVRRY C., 2001.** Residual alkalinity as a tracer to estimate the changes induced by forage cultivation in a non-saline irrigated sodic soil. *Agricultural water management*, 50, 229-241.
- BEN HASSINE H., 2005.** Effets de la nappe phréatique sur la salinisation des sols de cinq périmètres irrigués en Tunisie. *E.G.S.*, 12(4), 281-300.
- BOIVIN P., FAVRE F., MAEGHT J. L., 1998.** Les sols de la moyenne vallée du fleuve Sénégal. Caractéristiques et évolution sous irrigation. *E.G.S.*, 5(4), 235-246.

BOIVIN P., MAEGHT J. L., HAMMECKER C., BARBIERO L., FAVRE F., WOPEREIS M., 1998. Evolution of irrigated soils in the senegal river valley: alkaline or neutral Salinization process. *16^{eme} congrès mondial de science du sol, symposium 29, poster 1260, vol. II, p541.*

BONNEAU M., SOUCHIER B., 1994. Pédologie : Constituants et propriétés du sol. *Edition MASSON, 665p.*

BOURRIÉ G., 1976. Relation entre le pH, l'alcalinité et les équilibres de CO₂ dans les eaux naturelles. *Sciences du sol, 3, 145-159.*

CHERBUY B., 1991. Les sols et leurs réhabilitations : Etude bibliographique. *E.N.S.A Renne, 124p.*

CHERNET T., TRAVI Y., VALLES V., 2001. Mechanism of degradation of the quality of natural water in the lakes region of the Ethiopian rift valley. *Water Research, 35 (12), 2819 –2832.*

CHEVERRY C., 1972. Exemple d'application des travaux de l' « US Salinity Laboratory » (1963-1968) sur l'alcalinisation de sols soumis à l'action d'eaux bicarbonatées. *Cahiers de l'ORSTOM, série pédologie, 10 (2), 193-203.*

CHEVERRY C., 1974. Contribution à l'étude pédologique des polders du lac Tchad. Dynamique des sels en milieu continental subaride. Dans des sédiments argileux et organiques. *Thèse Doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg, 175 p.*

CHEVERRY C., ROBERT M., 1998. La dégradation des sols irrigués et de la ressource en eau : Une menace pour l'avenir de l'agriculture et pour l'environnement des pays au sud de la méditerranée. *E.G.S., 5(4), 217-226.*

CONDOM N., 2000. Analyse et modélisation couplée des processus hydro-géochimique de la salinisation des sols. Application aux sols rizicoles irrigués de l'Office du Niger (Mali). *Thèse Doctorat, ENA Montpellier, 240 p.*

C.P.C.S., 1967. Classification des sols. *ENSA Grignon, 87 p.*

DAOUD Y., 1993. Contribution à l'étude des sols des plaines du Chélib. Le phénomène de salinisation, conséquences sur les propriétés physiques des sols argileux. *Thèse Doctorat d'Etat, INA Alger, 233 p.*

DAOUD Y., ROBERT M., 1992. Influence of particle size and clay organization on hydraulic conductivity and moisture retention of clay from saline soils. *Applied clay science, 6, 281 - 293.*

DIOP A., 1998. Salinité des sols de la moyenne vallée du fleuve Sénégal : Zone de Mboyo, aspects morphologiques et géochimiques. *DEA, Université de Dakar, 78p.*

DJAMAI R., DAOUD Y., OUARDI J., VALLES V., FADEL D., LAIFA A., BENSLAMA M., 2006. Alcalinité et apport de la géochimie. Cas des sols du lac Fetzara (Nord-est algérien). *Physics and Chemistry News*, 32, 137-143.

DJAMAI R., 2007. Contribution à l'étude de la salinité des sols et des eaux du système endoréique du lac Fetzara (Nord-est algérien). Approche géochimique et évolution spatio-temporelle des phénomènes. *Thèse Doctorat d'Etat, INA Alger*, 167p.

DJILI K., DAOUD Y., 1999. Relation entre le pH et la teneur en carbonate de calcium des sols. Cas des sols du Nord Algérien. *Agrochimica, Vol. XLIII, n° 3-4*, 173-177.

DJILI K., DAOUD Y., 2001. Relation entre l'argile, la matière organique et la capacité d'échange cationique des sols du Nord de l'Algérie. *Agrochimica, Vol. XLV, n° 5-6*, 248-251.

DJILI K., DAOUD Y., GAOUAR A., BELDJOUDI Z., 2003. La salinisation secondaire des sols au Sahara. Conséquences sur la durabilité de l'agriculture dans les nouveaux périmètres de mise en valeur. *Sécheresse*, 14 (4), 241- 246.

DROUBI A., 1976. Géochimie des sols et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tchad. *Mémoire des Sciences Géologiques, n° 46*, 177 p.

DROUBI A., FRITZ B., TARDY Y., 1976. Equilibres entre minéraux et solutions. Programmes de calcul appliqués à la prédiction de la salure des sols et des doses optimales d'irrigation. *Cahiers de l'ORSTOM, série pédologie*, 15 (1), 13-38.

DOSSO M., 1980. Géochimie des sols salés et des eaux d'irrigation. Aménagement de la Basse vallée de l'Euphrate en syrie. *Thèse de Docteur Ingénieur Université Paul Sabatier Toulouse*, 181p.

DOUAOUI A., GASCUEL- ODOUX C., WALTER C., 2004. Infiltrabilité et érodibilité de sols salinisés de la plaine du Bas Chéiff (Algérie). Mesures au laboratoire sous simulation de pluie. *E.G.S., Vol. 11, n° 4*, 379- 392.

DUPOUIS M., 1969. Dosage des carbonates dans les fractions granulométriques de quelques sols calcaires et dolomitiques. *Annales agronomiques*, 20 (1), 61-88.

DURAND J.H., 1983. Les sols irrigables. *Presse universitaire de France*, 339p.

EATON F.M., 1950. Significance of carbonates in irrigation waters. *Soil Science*, 69, 123-133.

EVANGELOU V.P., PHILIPS R.E., 2005. Chemical precessus in soils. Chapter 7 : Cation Exchange in soils . *SSSAJ Book Series, n° 8*, 723p.

FAVRE F., 2000. Interactions entre oxydoréduction et dynamiques salines dans un vertisol irrigué par submersion. *Thèse Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, n° 2132*, 178p.

FRITZ B., 1975. Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. *Mémoire des Sciences Géologiques, n°41, 152 p.*

GONZALEZ –BARRIOS J. L., 1992. Eaux d'irrigation et salinité des sols en zone aride Mexicaines : Exemple dans la « Comarca Lagunera ». *Thèse Doctorat, Université Montpellier II, 323p.*

GARRELS R. M. et CHRIST C. L., 1967. Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses. *Edition Guauthier-Villars, 335 p.*

GLADE H. et AL-RAWAJFEH A. E., 2008. Modeling of CO₂ release and the carbonate system in multiple-effect distillers. *Desalination, 222, 605–625.*

HACHICHA M., M'HIRI A., BOUKSILA F., BACH HAMBIA I., 1997. Variabilité et répartition de l'argile et de la salinité dans le périmètre de Kalaât Landelous (Tunisie). Application à l'évaluation des risques de salinisation. *E.G.S., 4 (1), 53-67.*

HACHICHA M., 2007. Les sols salés et leur mise en valeur en Tunisie. *Sécheresse, 18(1), 45-50.*

HALITIM A., 1988. Sols des régions arides d'Algérie. *OPU, 384 p.*

HAMDI-AISSA B., 2001. Fonctionnement actuel et passé de sols du Nord du Sahara (cuvette de Ouargla). Approches micromorphologique, géochimique et minéralogique et variabilité spatiale. *Thèse Doctorat INA Pris-Grignon, 238p.*

HELGESON H.C., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal Science, 267, 729-804.*

HOUHA B., KHERICI N., KACHI S., VALLES V., 2008. Hydrochemical Differentiation of Salinisation Process of the Water in Endoreic Semi-Arid Basin: Case of Rémila Basin, Algeria. *American Journal of Applied Sciences, 5 (7), 891-895.*

JACKSON M.L., 1958. Soil chemical analysis. *Prentice Hall India, 498p.*

LARAQUE A., 1991. Comportement hydrochimiques des « Açudes » du nordeste Brésilien semi-aride. Evolution et prévisions pour un usage en irrigation. *Thèse Doctorat, Université Montpellier II, 446p.*

LINDSAY W. L., 1979. Chemical equilibria in soils. *John Wiley and Sons, 449 p.*

MARLET S., VALLES V., BARBIERRO L., 1996. Field study and simulation of geochemical mechanisms of soil alkalinisation in the sahelien zone of Niger. *Arid Soil Research and Rehabilitation, 10, 243-256.*

MARLET, S. 2004. Evolution des systèmes d'irrigation et gestion de la salinité des terres irriguées. *Séminaire WADEMED sur la modernisation de l'agriculture irriguée, RABAT 19 -21 AVRIL 2004.*

MARLET S., VINCENT B., VIDAL A., BOUARFA S., WU J., YANG J., N'DIAYE M.K., KUPER M., ZIMMER D., 2005. Gestion de l'eau et de la salinité et redistribution des sels dans les périmètres irrigués. *International commission on irrigation and drainage Nineteenth Congress Beijing, Symposium R.12.*

MATHIEU C., PIELTAIN F., 2003. Analyses chimiques des sols : méthodes choisies. *Lavoisier, 387 p.*

MC CARTY L. B., RODRIGUEZ L. R., TODD BUNNEL B., CLINT WALTZ F., 2003. Fundamentals of Turfgrass and agriculture. *John Wiley and Sons, 384 p.*

MONTOROI J.P., 2005. Sols et environnement : sols salés et environnements. *Dunod, Paris, 816p.*

MONTOROI J.P., RIEU M., 1987. Calcul des activités dans une solution aqueuse. Programme « ACTIVE » pour IBM-PC et compatibles. *Cahiers de l'ORSTOM, série pédologie, 13 (2), 133-150.*

OULD MOUHAMDOU A., BARBIERO L., FURIAN S, GIORNEI G., CARUBA R., 2001. Origine et répartition des sels dans la vallée du fleuve Sénégal (Sénégal - Mauritanie). *Sécheresse, 12 (4), 251-257.*

PRASAD A., KUMAR D., SINGH D. V., 2001. Effect of residual sodium carbonate in irrigation water on the soil sodication and yield of palmarosa (*Cymbopogon martinni*) and lemongrass (*Cymbopogon flexuosus*). *Agricultural water management, 50, 161-172.*

RENGASAMY P., OLSSON K. A., 1993. Irrigation and sodicity. *Australian Journal of soil research, 31, 821-837.*

RIBOLZI O., VALLES V., BARBIERO L., 1993. Contrôle géochimique des eaux par la formation de calcite en milieu méditerranéen et en milieu tropical. Arguments d'équilibre et argument de bilan. *Science du sol, 31 (1-2), 77- 95.*

RODIER J., 2005. L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, chimie, physico-chimie, bactériologie, biologie. *Dunod, Paris, 1383p.*

SAIDI D., 1985. Etude agropédologique de la plaine de la Mina et évaluation des propriétés physiques des sols. *Mémoire d'ingénieur, INA Alger, 80p.*

SAIDI D., DAOUD Y., ESSA M. A., 2009. Effects of saline conditions on the soil porosity in the Chellif valley, Algeria. *Ass. Univ. Bull. Environ. Res., 12 n°1, 39-55.*

SERVANT J., 1975. Contribution à l'étude pédologique des terrains halomorphes. L'exemple des sols salés du Sud et du Sud-Ouest de la France Tome 1. *ENSA Montpellier*, 194 p.

SPOSITO G., 1989. The chemistry of soils. *Oxford University Press, New York*, 277p.

SUAREZ D.L., 1981. Relations between pHc and Sodium Adsorption Ratio (SAR), and an alternative method for estimating SAR of soil and drainage waters. *S.S.S.A.J.*, 45, 469-475.

SUMNER M. E., 1993. Sodic soils: New perspectives. *Australian Journal of Soil Research*, 31, 683- 750.

U.S.S.L., 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkaline soils. *U.S.D.A. Handbook, VIII, n°60*, 160 p.

STUMM W., MORGAN J.J. 1970. Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. *Wiley Interscience Edition New York*, 583p.

VALLES V., BERTRAND R., BOURGEAT F., N'DIAYE M. K., 1989. Le concept d'alcalinité résiduelle généralisée et l'irrigation des sols sodiques : Application aux sols du Kouroumari (Mali) et de la vallée de l'oued Medjerdah (Tunisie). *Agronomie Tropicale*, 44 (3), 157-163.

VALLES V., VALLES A. M., DOSSO M., 1983. Irrigation des sols salés et doses de lessivage. *Cahiers de l'ORSTOM, série pédologie*, 20 (2), 119-127.

VALLES V., 1987. Modélisation des transferts d'eau et de sels dans un sol argileux - Application aux doses d'irrigation. *Mémoire des Sciences Géologiques, ENSA Toulouse*, 79, 148 p.

VALLES V., GHOLAMI M., LAMBERT R., 1990. Chimie des eaux et alimentation du bassin versant du Djajerud (Iran). *Hydrologie Continentale*, 5(1), 61-69.

VAN BEEK C., VAN BREEMEN N., 1973. The alkalinity of alcali soils. *Journal of Soil Science*, 24 (1), 129- 136.

VAN HOORN J. W., 2003. Comments on "Residual alkalinity as tracer to estimate the changes induced by forage cultivation in a non-saline irrigated sodic soil" Some observations with respect to sodicity hazard of irrigation water. *Agricultural Water Management*, 61, 229-231.

VAN REEUWIJK L. P., 1987. Procedures for soil analysis. *ISRIC, N° 9, Second Edition*, 13-14.

WALTER C., MC BRATNEY A. B., DOUAOUI A., MINASNY, B., 2001. Spatial prediction of topsoil salinity in the Chélif valley, Algeria, using local ordinary kriging with local variograms versus whole-area variogram. *Australian Journal of Soil Research*, 39, 259-272.