

Phénomène de sélectivité d'échange cationique dans certains minéraux argileux

I. La sélectivité du potassium dans un système potassium-calcium

Ayé mou D. ASSA

Université Nationale de Côte d'Ivoire, Faculté des Sciences, B.P. 4322, Abidjan

RÉSUMÉ

Le phénomène de sélectivité d'échange cationique (SEC), ou adsorption préférentielle d'un cation par rapport à un autre, a été étudié dans l'illite, la muscovite, la biotite, la vermiculite et la montmorillonite en utilisant un système K-Ca dans lequel la concentration de Ca était maintenue constante tandis que celle de K variait. Les résultats ont montré que les cinq minéraux argileux différaient dans leur sélectivité d'échange cationique et que cette dernière augmentait avec la saturation en K suivant l'ordre : montmorillonite < vermiculite < illite < muscovite < biotite.

Le coefficient de sélectivité, K_G , exprimé en (litre/mole)^{1/2} a été également déterminé dans chaque minéral argileux. Ce coefficient, qui croît avec une diminution de la saturation du complexe absorbant en K, a suivi le même ordre que la SEC, à savoir :

montmorillonite < vermiculite < illite < muscovite
< biotite

ABSTRACT

The phenomenon of cation exchange selectivity (CES) or preferential adsorption of a cation compared to another, was studied in illite, muscovite, biotite, vermiculite and montmorillonite using a K-Ca system in which Ca concentration was maintained constant while that of K was varied. Results showed that the five clay minerals differed in the cation exchange selectivity and that this latter increased with K saturation in the following order : montmorillonite < vermiculite < illite < muscovite < biotite.

The selectivity coefficient, K_G , expressed in (l/mol)^{1/2} was also determined for each clay mineral. This coefficient which increases with a decrease in K saturation of the exchange complex, followed the same order as CES, namely :

montmorillonite < vermiculite < illite < muscovite < biotite.

INTRODUCTION

Les études d'échange ionique dans les sols ont révélé qu'en général, au cours du processus d'échange, l'un des ions est retenu très fortement

sur certains sites d'échange contre tout déplacement par les autres ions de la solution du sol. Cette adsorption préférentielle d'un ion par rapport à un autre est appelée sélectivité d'échange ionique. Dans le cas de deux cations, on utilise l'expression sélectivité d'échange cationique (SEC).

L'adsorption préférentielle du potassium et du calcium par les colloïdes du sol peut être d'une importance capitale en fertilité du sol puisqu'elle peut déterminer la concentration relative de ces cations dans la solution du sol et, par conséquent, leur mouvement relatif vers les racines des plantes à la fois par masse et par diffusion. Plusieurs investigateurs ont rapporté que le potassium est retenu plus fortement que le calcium sur les minéraux argileux (Beckett, 1964 ; Beckett and Nafady, 1967 ; Bolt *et al.*, 1963 ; Deist, 1966 ; Deist and Talibudeen, 1967 ; Rich and Black, 1964 ; Schouwenburg and Schuffelen, 1963).

Les objectifs spécifiques de cette étude étaient :

1° la caractérisation de l'adsorption du potassium et du calcium dans l'illite, la muscovite, la biotite, la vermiculite et la montmorillonite ;

2° l'étude de l'effet de la variation du rapport K/VCa sur le coefficient de sélectivité, K_G .

THÉORIE

Pour les équilibres sur les sites d'échange des sols et/ou des minéraux argileux dans un système K-Ca, l'équation de Gapon (Gapon, 1933) nous permet d'écrire :

$$\frac{\gamma_K}{\gamma_{Ca}} = K_G \frac{[K]}{[Ca]^{1/2}} \quad (1)$$

dans laquelle γ_K et γ_{Ca} sont respectivement le potassium échangeable et le calcium échangeable en mé/100 g ; $[K]$ et $[Ca]$ sont respectivement la concentration de potassium et la concentration de calcium en solution en moles/litre ; K_G est la constante de Gapon ou le coefficient de sélectivité. Par simplicité, le rapport $[K]/[Ca]^{1/2}$ est remplacé par R et l'équation (1) devient :

$$\frac{\gamma_K}{\gamma_{Ca}} = K_G R \quad (2)$$

ou $\gamma_K = K_G R \cdot \gamma_{Ca}$.

Le rapport γ_K/γ_{Ca} est la sélectivité d'échange cationique (SEC).

Théoriquement, il est implicite que K_G est indépendant de la concentration totale de la solution.

Cependant, dans certaines études (Bolt, 1955, Lagerwerff et Bolt, 1959), K_G a varié dans une certaine mesure avec la composition et la concentration de la solution. Cette variation de la valeur de K_G est due au fait qu'un des cations est retenu préférentiellement à la surface du minéral argileux.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

1. Matériels

Les minéraux argileux utilisés ont été les suivants :

- illite en provenance de Fithian dans l'Illinois (USA) (American Petroleum Institute Clay n° 35) ;
- muscovite en provenance de Effingham dans l'Ontario (Canada) ;
- biotite en provenance de Bancroft dans l'Ontario (Canada) ;
- vermiculite en provenance de Montana (USA), et
- montmorillonite en provenance de Polkville dans le Mississippi (USA) (American Petroleum Institute Reference Clay n° 21).

Tous ces minéraux ont été obtenus par l'intermédiaire du Dr John H. Baker, Département d'Agronomie, Université du Massachusetts, Amherst, Massachusetts.

2. Traitement des minéraux argileux

Des feuillets du matériel pur ont été broyés dans un « mixer » Waring et mis en suspension dans de l'eau ; les particules inférieures à 2 microns de diamètre ont été séparées par sédimentation selon la méthode de Jackson (Jackson, 1956). La suspension a été concentrée à l'aide d'une bougie à filtre. Le pourcentage d'argile dans chaque suspension a été déterminé en faisant sécher une fraction aliquote à l'étuve à 110 °C et en déterminant son poids. Les pourcentages d'argile dans la suspension de montmorillonite, vermiculite, illite, muscovite et biotite étaient respectivement de 1,45 %, 1,70 %, 2,30 %, 2 % et 2 %. Chaque minéral argileux a été saturé de sodium à l'aide de NaCl.

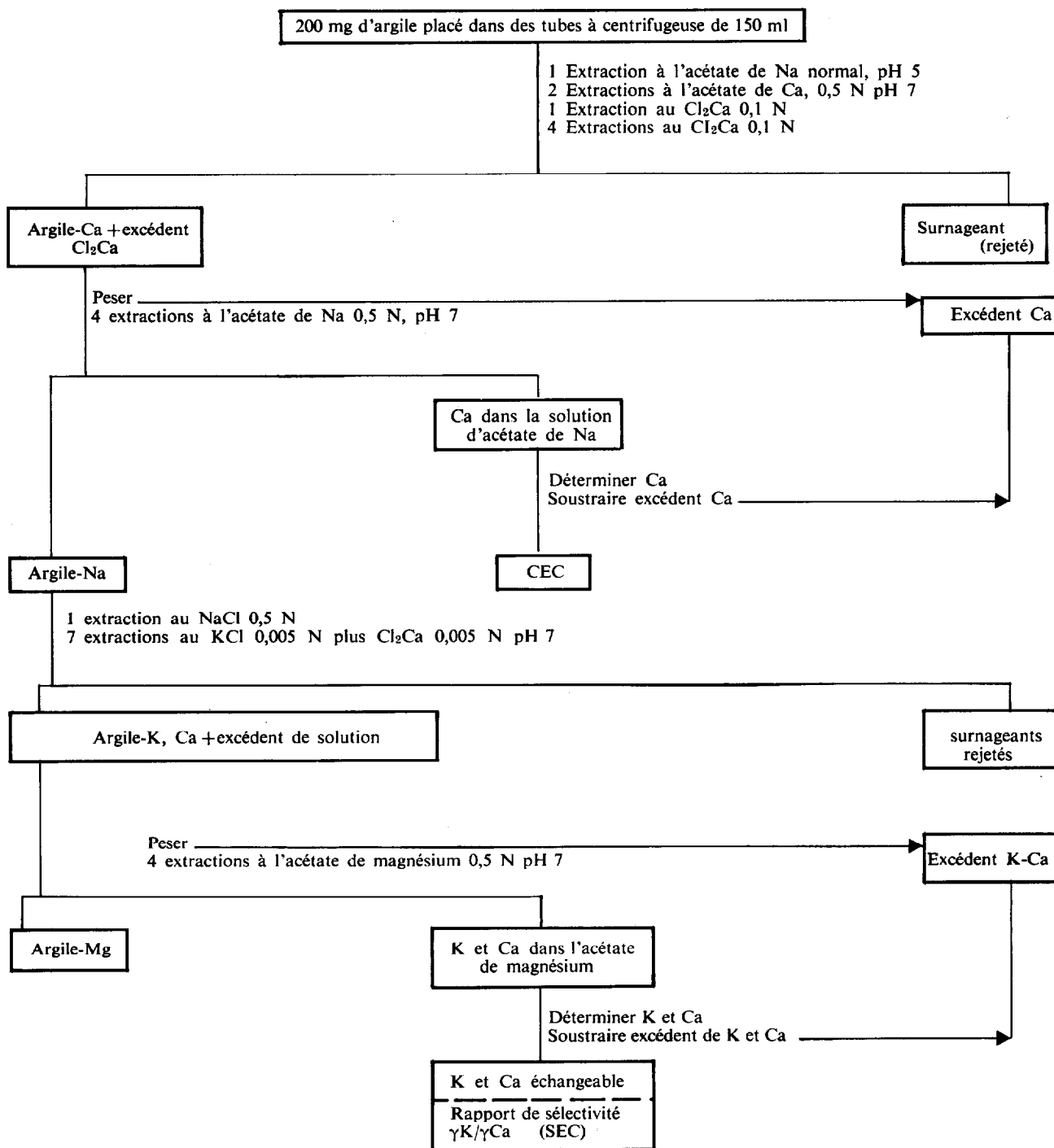


FIG. 1. — Organigramme pour les déterminations de la capacité d'échange des cations (CEC) et de la sélectivité d'échange cationique (SEC) des minéraux argileux (d'après Dolcater *et al.*, 1968).

3. Méthodes analytiques

La capacité d'échange des cations (CEC) et la sélectivité d'échange cationique (SEC) des minéraux argileux ont été déterminées selon la méthode de Dolcater *et al.* (1968). L'organigramme de cette méthode est présenté dans la figure 1. Dans la détermination de la SEC, un échantillon de 200 mg d'argile saturée de Na (argile-Na) a été mis en équilibre dans des tubes de centrifugeuse de 150 ml qui avaient été préalablement pesés. Des quantités aliquotes de 40 ml de différentes solutions variant en rapport $K/(Ca)^{1/2}$ de 10^{-5} à 10 (moles/litre)^{1/2}, lorsque les concentrations de K et Ca en solution sont exprimées en moles/litre, ont été ajoutées aux argiles. Le tableau I présente la composition des

TABLEAU I

Composition des solutions utilisées dans l'étude de la sélectivité d'échange cationique dans les minéraux argileux

KCl (mole/litre)	Cl ₂ Ca (mole/litre)	R (mole/litre) ^{1/2}
5×10^{-7}	0,0025	10^{-5}
5×10^{-6}	0,0025	10^{-4}
5×10^{-5}	0,0025	10^{-3}
5×10^{-4}	0,0025	10^{-2}
5×10^{-3}	0,0025	10^{-1}
$1,5 \times 10^{-3}$	0,0025	0,3
5×10^{-2}	0,0025	1
$2,5 \times 10^{-1}$	0,0025	5
5×10^{-1}	0,0025	10

différentes solutions utilisées. A l'exception de l'illite, les rapports intermédiaires de 0,3 et 5 (moles/litre)^{1/2} ont également été utilisés.

Chaque suspension, agitée pendant 30 minutes à l'aide d'un agitateur va-et-vient, est ensuite passée à la centrifugeuse et le surnageant rejeté. Cette opération est répétée 7 fois pour chaque échantillon. Après le dernier passage à la centrifugeuse, les tubes sont pesés de nouveau et le poids de l'excédent de solution de (KCl + CaCl₂) déterminé par différence. Les argiles saturées de K-Ca sont ensuite extraites 4 fois à l'aide de fractions aliquotes de 40 ml d'une solution d'acétate de magnésium 0,5 N, pH 7. Les quantités de K et Ca extraites sont mesurées par adsorption atomique. La quantité de K et Ca échangeable est calculée en soustrayant les quantités d'ions

présentes dans l'excédent de solution (KCl + CaCl₂) de la quantité totale extraite par l'acétate de magnésium. Le calcul des différentes quantités est basé sur la moyenne de deux déterminations.

Pour éviter l'influence du pH sur la sélectivité d'échange cationique, toutes les solutions (KCl + CaCl₂) ont été ramenées à pH 7 à l'aide de Ca(OH)₂. Nous avons pris la précaution d'éviter des diminutions de pH dues à l'action du CO₂, en recouvrant les solutions de feuilles d'aluminium. Cependant, il a été noté qu'avant la septième extraction des échantillons d'argile-Na, la plupart des solutions avaient un pH voisin de 6,8. La vitesse de diminution du pH n'étant pas assez prononcée, on peut penser que le processus d'extraction n'a pas été perturbé. Une grande diminution de pH aurait pu augmenter la libération du potassium à partir des minéraux argileux.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Sélectivité d'échange cationique (SEC)

Les calculs des équilibres ioniques pour l'illite, la muscovite, la biotite, la vermiculite et la montmorillonite sont présentés dans les tableaux II, III, IV, V et VI. Dans ces tableaux, la colonne 6 donne les valeurs de SEC définies comme étant le rapport des équivalents de K et Ca échangeables, γ_K/γ_{Ca} (cf. fig. 1).

Pour l'illite (tabl. II), les valeurs de SEC varient entre 0,04 et 15,34 lorsque le rapport réduit, R, passe de 10^{-5} à 10. Pour la muscovite (tabl. III), la biotite (tabl. IV) et la vermiculite (tabl. V), les valeurs correspondantes de SEC sont respectivement de 0,06 à 5, 0,41 à 8,28, 0,03 à 5,83, pour les mêmes variations de R. Dans le cas de la montmorillonite (tabl. VI), il n'y a pas eu d'adsorption de K aux rapports R = 5 et R = 10, et la SEC varie de 0,004 à 2 lorsque R passe de 10^{-5} à 1.

En considérant l'ensemble des cinq minéraux argileux, et pour un rapport R donné, la SEC augmente en général dans l'ordre :

Montmorillonite < vermiculite < illite < muscovite < biotite.

Bien que l'ordre des trois premiers minéraux argileux soit conforme aux résultats d'autres auteurs (Dolcater *et al.*, 1968), celui des deux derniers

TABLEAU II

Equilibre ionique pour l'illite saturée de potassium et calcium

R	K échang. (γ_K)	Ca échang. (γ_{Ca})	$\gamma_K + \gamma_{Ca}$	$R\gamma_{Ca}$	γ_K/γ_{Ca} (SEC)	γ_K/CEC^*	KG
(mole/l) ^{1/2}	m.e./100 g					(%)	(l/mole) ^{1/2}
10 ⁻⁵	1,10	24,70	25,80	0,002	0,044	4,26	4 400
10 ⁻⁴	1,39	24,25	25,64	0,002	0,057	5,42	570
10 ⁻³	2,20	24,20	26,40	0,024	0,091	8,33	91
10 ⁻²	3,18	22,55	25,73	0,226	0,141	12,35	14
10 ⁻¹	5,59	21,20	26,79	2,120	0,264	20,86	2,64
1	17,26	8,24	25,50	8,24	2,095	67,68	2,10
10	23,62	1,54	25,16	15,40	15,338	93,87	1,53

TABLEAU III

Equilibre ionique pour la muscovite saturée de potassium et calcium

R	K. échang. (γ_K)	Ca échang. (γ_{Ca})	$\gamma_K + \gamma_{Ca}$	$R\gamma_{Ca}$	γ_K/γ_{Ca} (SEC)	γ_K/CEC	KG
(mole/l) ^{1/2}	m.e./100 g					(%)	(l/mole) ^{1/2}
10 ⁻⁵	1,68	27,46	29,14	0,0003	0,061	5,76	6 100
10 ⁻⁴	1,74	26,68	28,42	0,003	0,065	6,12	650
10 ⁻³	2,13	27,08	29,21	0,027	0,078	7,29	78
10 ⁻²	5,75	23,57	29,32	0,236	0,244	19,61	24,4
10 ⁻¹	14,0	14,42	28,42	1,442	0,979	49,26	9,8
0,3	8,34	10,58	18,92	3,174	0,788	44,08	2,6
1	10,73	7,61	18,34	7,61	1,408	58,50	1,4
5	21,05	7,54	28,59	37,70	2,790	73,63	0,6
10	25,29	5,05	30,34	50,05	5,008	83,36	0,5

TABLEAU IV

Equilibre ionique pour la biotite saturée de potassium et calcium

R	K. échang. (γ_K)	Ca échang. (γ_{Ca})	$\gamma_R + \gamma_{Ca}$	$R\gamma_{Ca}$	γ_K/γ_{Ca} (SEC)	γ_K/CEC	KG
mole/l) ^{1/2}	m.e./100 g					(%)	(l/mole) ^{1/2}
10 ⁻⁵	12,58	30,66	43,24	0,0003	0,410	29,09	41 000
10 ⁻⁴	13,21	30,30	43,51	0,003	0,436	30,26	4 360
10 ⁻³	14,68	28,10	42,78	0,028	0,522	34,32	522
10 ⁻²	18,54	20,80	39,34	0,208	0,891	47,13	89,1
10 ⁻¹	22,34	14,54	36,88	1,454	1,536	60,57	15,4
0,3	14,91	10,37	25,28	3,111	1,438	58,98	4,6
1	16,36	6,13	22,49	6,13	2,667	72,74	2,7
5	22,42	4,13	26,55	20,65	5,428	84,44	1,1
10	30,52	3,69	34,21	36,90	8,276	89,21	0,8

TABLEAU V

Equilibre ionique pour la vermiculite saturée de potassium et calcium

R	K. échang. (γ_K)	Ca échang. (γ_{Ca})	$\gamma_K + \gamma_{Ca}$	$R\gamma_{Ca}$	γ_K/γ_{Ca} (SEC)	γ_K/CEC	K_G
(mole/l) ^{1/2}	m.e./100 g					(%)	(l/mole) ^{1/2}
10 ⁻⁵	4,06	143,51	147,57	0,0014	0,028	2,75	2 800
10 ⁻⁴	4,66	148,32	152,98	0,015	0,031	3,05	310
10 ⁻³	6,16	139,32	145,48	0,139	0,044	4,23	44
10 ⁻²	12,94	144,53	157,47	1,445	0,090	8,21	9
10 ⁻¹	35,04	118,83	153,87	11,883	0,295	22,77	2,95
0,3	66,76	94,07	160,83	28,221	0,710	41,50	2,36
1	100,76	36,12	136,88	36,12	2,790	73,61	2,79
5	142,06	19,22	161,28	96,10	7,391	88,08	1,48
10	100,24	17,20	117,44	172,0	5,828	85,35	0,58

TABLEAU VI

Equilibre ionique pour la montmorillonite saturée de potassium et calcium

R	K. échang. (γ_K)	Ca échang. (γ_{Ca})	$\gamma_K + \gamma_{Ca}$	$R\gamma_{Ca}$	γ_R/γ_{Ca} (SEC)	γ_R/CEC	K_G
(mole/l) ^{1/2}	m.e./100 g					(%)	(l/mole) ^{1/2}
10 ⁻⁵	0,43	102,62	103,05	0,001	0,004	0,42	400
10 ⁻⁴	0,43	95,55	95,98	0,010	0,004	0,45	40
10 ⁻³	0,43	86,76	87,04	0,087	0,005	0,49	5
10 ⁻²	4,01	87,04	91,05	0,870	0,046	4,40	4,60
10 ⁻¹	14,0	73,12	87,12	7,312	0,191	16,07	1,91
0,3	15,44	51,14	66,58	15,342	0,302	23,19	1,01
1	60,07	30,05	90,12	30,050	1,995	66,66	2,00
5	0	22,95	22,95	144,75	—	—	—
10	0	17,85	17,85	178,50	—	—	—

(muscovite et biotite) se trouve inversé par rapport aux résultats obtenus par Dolcater *et al.* (1968) et Rich and Black (1964). En effet, la plupart des études rapportent que la muscovite possède une valeur de SEC plus élevée que la biotite.

En comparant les micas (muscovite et biotite) aux autres minéraux argileux (illite, vermiculite, montmorillonite), les premiers ont donné des valeurs de SEC plus élevées. L'illite a donné des valeurs de SEC intermédiaires entre les micas et la vermiculite et la montmorillonite. On peut penser que

l'ordre ainsi établi correspond à l'ordre croissant de charge et de surface spécifique, et à la diminution de la capacité d'échange des cations des minéraux argileux. Les micas possèdent une charge plus élevée que la vermiculite et la montmorillonite, et leur capacité d'échange cationique tend à diminuer plus rapidement que celle de la vermiculite et de la montmorillonite (Rich and Black, 1964). L'illite est intermédiaire au point de vue charge et surface spécifique entre les micas et la vermiculite et la montmorillonite, d'où sa position intermédiaire en SEC.

Coefficient de sélectivité

Le coefficient de sélectivité, K_G , est défini par la relation :

$$K_G = \frac{\gamma_K}{\gamma_{Ca}} \frac{[Ca]^{1/2}}{[K]} \quad (4)$$

dans laquelle les crochets expriment la concentration en moles/litre.

Les valeurs de K_G pour l'illite, la muscovite, la biotite, la vermiculite et la montmorillonite sont respectivement présentées dans la dernière colonne des tableaux II, III, IV, V et VI. Ce coefficient de sélectivité mesure en fait la différence relative de préférence pour le potassium et le calcium dans le système solution-minéral argileux. Il représente la résultante de toutes les interactions qui ont lieu à la fois dans la solution et dans le minéral argileux et qui donnent naissance à la sélectivité.

Le coefficient de sélectivité augmente avec une diminution du rapport réduit, R . L'ordre d'augmentation de K_G correspond à celui de la sélectivité d'échange cationique (SEC) : montmorillonite < vermiculite < illite < muscovite < biotite. Les micas ont donné des valeurs K_G plus élevées que la vermiculite et la montmorillonite, tandis que l'illite est restée intermédiaire entre les deux groupes. Les valeurs K_G varient de 41 000 (biotite) à 400 (1/mole)^{1/2} (montmorillonite) pour les valeurs élevées, et de zéro (montmorillonite) à 1,5 (1/mole)^{1/2} (illite) pour les valeurs faibles.

Les tableaux II, III, IV, V et VI montrent aussi, dans la colonne 3, qu'en augmentant la quantité de potassium en solution, on diminue l'adsorption du calcium de 94, 82, 88, 88 et 83 % respectivement dans l'illite, la muscovite, la biotite, la vermiculite et la montmorillonite lorsque R passe de 10⁻⁵ à 10 (moles/litre)^{1/2}. Le potassium a affecté l'adsorption du calcium plus dans l'illite que dans les autres minéraux argileux.

La capacité d'échange des cations pour l'illite, la muscovite, la biotite, la vermiculite et la montmoril-

lonite est indiquée dans la colonne 4 des tableaux II, III, IV, V et VI respectivement. La capacité d'échange obtenue par la somme de K et Ca échangeables a été préférée à la méthode utilisant la saturation du complexe absorbant par un seul cation, car la somme des cations entrant dans le système considéré permet de répartir la charge des argiles proportionnellement aux concentrations d'équilibre de ces cations. La diminution de la capacité d'échange des cations avec une augmentation de la saturation en K pourrait être attribuée soit à une « fixation » des ions K, soit au fait que les larges cations de calcium hydratés ont été retenus dans le réseau des argiles lorsque les couches périphériques de ces argiles se rétrécissent à la suite d'adsorption des ions K. La deuxième hypothèse semblerait plus probable dans la présente étude.

CONCLUSION

La sélectivité d'échange cationique (SEC) et le coefficient de sélectivité K_G pour l'illite, la muscovite, la biotite, la vermiculite et la montmorillonite varient avec la saturation du complexe absorbant en potassium dans le système K-Ca. La sélectivité d'échange cationique augmente avec la saturation en K suivant l'ordre : montmorillonite < vermiculite < illite < muscovite < biotite. Le coefficient de sélectivité qui est une mesure de la différence relative de préférence des minéraux argileux pour le potassium dans le système K-Ca, augmente avec une diminution de la saturation du complexe absorbant en potassium. L'ordre d'augmentation de ce coefficient est le même que celui de la sélectivité cationique.

Cette première partie de cette étude a permis de caractériser le phénomène de sélectivité d'échange cationique dans les cinq minéraux argileux. Dans une seconde partie, on tentera de caractériser les sites d'adsorption du potassium.

BIBLIOGRAPHIE

- BECKETT (P.H.T.), 1964. — Studies on soil potassium. 2. The immediate Q/I relations of liable potassium in the soil. *J. Soil Sci.*, 15 : 1-9.
- BECKETT (P.H.T.) et NAFADY (M.H.M.), 1967. — Studies on soil potassium. 6. The effect of K fixation and release on the form of the K: (Ca+Mg) exchange isotherm. *J. Soil Sci.*, 18 : 244-264.
- BOLT (G.H.), 1955. — Ion adsorption by clays. *Soil Sci.*, 79 : 267-276.
- BOLT (G.H.), SUMNER (M.E.) et KAMPHORST (A.), 1963. — A study of the equilibria between three categories of potassium in an illitic soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 27 : 294-299.
- DEIST (J.), 1966. — Cation exchange equilibria and kinetics in soils and clay minerals with particular reference to potassium in the cation pairs K-Ca, K-Na, K-Rb. Ph. D. Thesis, London.
- DEIST (J.) et TALIBUDEEN (O.), 1967. — Thermodynamics of K-Ca ion exchange in soils. *J. Soil Sci.*, 18 : 139-148.
- DOLCATER (E.G.) *et al.*, 1968. — Cation exchange selectivity of some clay-sized minerals and soil materials. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32 : 795-798.
- GAPON (E.N.), 1933. — Theory of exchange adsorption in soils. *J. Gen. Chem. (USSR)*, 3 : 144.
- JACKSON (M.L.), 1956. — Soil Chemical analysis : advanced course. Univ. of Wisconsin (mimeographed manual). Dept. of Soils, Madison, p. 101.
- LAGERWERFF (J.V.) et BOLT (G.H.), 1959. — Theoretical and experimental analysis of Gapon's equation for ion exchange. *Soil Sci.*, 87 : 217-222.
- RICH (C.I.) et BLACK (W.R.), 1964. — Potassium exchange as affected by cation size, pH and mineral structure. *Soil Sci.*, 97 : 384-???
- SCHOUWENBURG (J.Ch.), VAN et SCHUFFELEN (A.C.), 1963. — Potassium exchange behaviour of an illite. *Neth. J. Agric. Sci.*, 11 : 13-22.