

# Phénomène de sélectivité d'échange cationique dans certains minéraux argileux

## 2. Les sites d'adsorption du potassium

Ayérou D. ASSA

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

### RÉSUMÉ

*Nous avons pu diviser l'adsorption du potassium en adsorption sur des sites spécifiques ou préférentiels et en adsorption sur des sites non-spécifiques ou banaux dans l'illite, la muscovite, la biotite et la vermiculite. L'hypothèse relative à cette division n'a pas été vérifiée avec la montmorillonite. Les sites spécifiques retiennent K plus fortement que les sites non-spécifiques. Pour un minéral argileux donné, il y a un nombre fixe de sites spécifiques, comme l'a indiqué la constance de la capacité d'échange des cations pour les sites spécifiques. La capacité d'échange des cations pour les sites non-spécifiques a varié avec le taux de saturation des minéraux argileux en potassium.*

### ABSTRACT

*We were able to divide potassium adsorption into two parts: adsorption on specific or preferential sites and adsorption on non-specific or banal sites in illite, muscovite, biotite and vermiculite. The hypothesis relative to such a division was not verified in montmorillonite. Specific sites hold K more strongly than non-specific sites. For a given clay mineral, there is a fixed number of specific sites, as indicated by the constancy of the cation exchange capacity for the specific sites. The cation exchange capacity for the non-specific sites varied with the potassium saturation of clay minerals.*

### INTRODUCTION

Les résultats des études portant sur les équilibres ioniques entre K et Ca dans les sols (Beckett, 1964 ; Sumner et Marques, 1966) et l'illite (Bolt *et al.*, 1963 ; Schouwenburg et Schuffelen, 1963) ont été interprétés en supposant la présence de sites présentant différentes affinités avec K. De nombreuses expériences ont été tentées concernant la caractérisa-

tion de ces sites d'échange dans l'illite et la mesure de la force de rétention de chaque type de sites pour les ions.

Dans l'illite, Bolt *et al.* (1963) et Schouwenburg et Schuffelen (1963), ont montré la présence de sites spécifiques ou préférentiels et de sites non-spécifiques ou banaux pour K. Les sites banaux sont ceux sur lesquels, du point de vue échange, K est en compétition avec les autres cations présents dans

le milieu. Malheureusement, ces résultats n'ont pas été obtenus avec d'autres types de minéraux argileux rencontrés dans la fraction argileuse des sols, à savoir : la muscovite, la biotite, la vermiculite et la montmorillonite.

L'objectif spécifique de cette étude était de tenter de caractériser les sites d'adsorption du potassium dans la muscovite, la biotite, la vermiculite et la montmorillonite, et de confirmer les résultats obtenus avec l'illite.

## THÉORIE

Conformément aux résultats des travaux de Bolt *et al.* (1963) et de Schouwenburg et Schuffelen (1963), on peut diviser la réaction d'échange dans les minéraux argileux étudiés en réaction spécifique et non-spécifique, d'autant plus que tous ces minéraux sont du type 2/1. Les deux types de réaction peuvent être décrits par l'équation de Gapon (Gapon, 1933) telle qu'elle a été proposée par les auteurs pré-cités. En utilisant le modèle de Schouwenburg et Schuffelen, nous pouvons écrire les deux équations :

$$\frac{\gamma K_s}{\gamma Ca_s} = K_{Gs} \cdot R \quad (1)$$

$$\frac{\gamma K_{ns}}{\gamma Ca_{ns}} = K_{Gns} \cdot R \quad (2)$$

dans lesquelles  $\gamma K_s$  et  $\gamma K_{ns}$  se rapportent respectivement au potassium adsorbé sur les sites spécifiques et non-spécifiques.  $\gamma Ca_s$  et  $\gamma Ca_{ns}$  représentent respectivement le calcium adsorbé sur les sites spécifique et non-spécifique ;  $K_{Gs}$  et  $K_{Gns}$  sont les constantes de Gapon pour les sites spécifique et non-spécifique respectivement ;  $R$  est le rapport réduit  $[K]/[Ca]_{\frac{1}{2}}$  en  $(\text{Mole/l})_{\frac{1}{2}}$  ; dans ce rapport  $[K]$  et  $[Ca]$  sont respectivement les concentrations initiales de potassium et de calcium dans la solution.

En combinant et en réarrangeant les équations (1) et (2), et dans les conditions de saturation des sites spécifiques par K, on obtient la relation :

$$\gamma K = K_{Gns} \cdot R \cdot \gamma Ca + CEC_s \quad (3)$$

dans laquelle  $CEC_s$  est la capacité d'échange des cations pour les sites spécifiques ;  $\gamma K$  et  $\gamma Ca$  sont

respectivement le potassium et le calcium échangeables, et  $K_{Gns}$  est défini comme précédemment. Pour les valeurs de  $\gamma K$  élevées, la relation entre  $\gamma K$  (en ordonnée) et  $\gamma Ca$ . R (en abscisse) devrait donner une droite, les sites spécifiques étant saturés en K. La pente de cette droite donne  $K_{Gns}$  et l'ordonnée à l'origine est  $CEC_s$ . La capacité d'échange des cations pour les sites non-spécifiques est obtenue par différence entre la CEC totale et  $CEC_s$ . L'équation (3) peut s'écrire après transformation sous la forme :

$$\gamma K_{ns}/\gamma K_{ns} + \gamma Ca_{ns} = K_{Gns}R/K_{Gns}R + 1 \quad (4)$$

dans laquelle la somme  $\gamma K_{ns} + \gamma Ca_{ns}$  est la capacité d'échange des cations pour les sites non-spécifiques. L'équation (4) permet donc de calculer les quantités de cations échangeables sur les sites non-spécifiques. En soustrayant ces quantités des quantités totales déterminées expérimentalement, on obtient  $\gamma K_s$  et  $\gamma Ca_s$  qui sont respectivement le potassium et le calcium échangeable sur les sites spécifiques. Ces dernières valeurs sont alors utilisées pour calculer  $K_{Gs}$  d'après la relation :

$$\gamma K_s = K_{Gs}R \gamma Ca_s + C \quad (5)$$

dans laquelle C est une constante.

Enfin en combinant les équations (3), (4) et (5), on obtient l'équation générale liant  $\gamma K$  aux composantes dues aux sites spécifiques et non-spécifiques :

$$\gamma K = \frac{K_{Gns}R}{1 + K_{Gns}R} + \frac{K_{Gs}(CEC_s - C)}{1 + K_{Gs}R} + C \quad (6)$$

dans laquelle C est la constante de l'équation (5). La présence de la constante C peut représenter du potassium qui est extrait par l'acétate de magnésium, mais qui n'est pas en équilibre avec les ions K et Ca en solution.

L'équation (6) peut être utilisée pour tester la validité de la séparation du potassium échangeable en potassium adsorbé spécifiquement et non-spécifiquement.

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

Les matériels et méthodes ont déjà été présentés dans la première partie de cette étude (Assa, 1976).

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans la première partie, on a pu mettre en évidence l'augmentation de coefficient de sélectivité,  $K_G$ , avec une diminution du rapport réduit,  $R$ . Ce coefficient correspond à la constante de Gapon.

Sur la base de l'hypothèse selon laquelle il existe deux types de sites d'adsorption pour le potassium

dans les différents minéraux argileux étudiés, il a été possible de calculer après substitution dans les équations (1) à (6), la constante de Gapon et la capacité d'échange des cations pour les sites spécifique et non-spécifique dans chaque minéral argileux. Les résultats des différents calculs pour l'illite, la muscovite, la biotite, la vermiculite et la montmorillonite sont respectivement présentés dans les tableaux I, II, III, IV et V.

TABLEAU I

Constantes de Gapon et capacités d'échange des cations des sites spécifiques et non-spécifiques pour l'adsorption du potassium dans l'illite

R (mole/l) <sup>1/2</sup>	$K_{Gns}$ (l/mole) <sup>1/2</sup>	$K_{Gs}^*$ (l/mole) <sup>1/2</sup>	me/100 g						
			CEC <sub>ns</sub>	CEC <sub>s</sub>	$\gamma K_{ns}$	$\gamma K_s$	$\gamma Ca_{ns}$	$\gamma Ca_s$	
	1,35	1 743		2,80					
10 <sup>-5</sup>			23,00		0,0003	1,010	22,90	1,70	
10 <sup>-4</sup>			22,84		0,0031	1,387	22,83	1,41	
10 <sup>-3</sup>			23,60		0,0319	2,168	23,57	0,63	
10 <sup>-2</sup>			22,93		0,3054	2,875	22,62	0	
10 <sup>-1</sup>			23,99		2,8534	2,737	21,14	0	
1			22,70		13,040	4,220	9,66	0	
10			22,36		20,818	2,802	1,54	0	

\* Calculé à partir de l'équation (5) qui a donné  $C = 1,05$  me/100 g.

## L'illite

Dans leur étude sur l'illite, Bolt *et al.* (1963) et Schouwenburg et Schuffelen (1963) avaient identifié trois sites d'adsorption de K, à savoir : les sites externes, les sites sur les extrémités des feuillets et les sites internes. Dans la présente étude, nous avons supposé deux sites : spécifique et non-spécifique. Le site non-spécifique correspondrait au site externe des auteurs cités ci-dessus, tandis que le site spécifique correspondrait à la fois au site interne et au site sur les extrémités des feuillets.

Le tableau I montre les différents calculs concernant l'illite. En utilisant l'équation (3) et après représentation graphique des données, la constante de Gapon pour les sites non-spécifiques,  $K_{Gns}$ , a une valeur de 1,35 (litre/mole)<sup>1/2</sup>. La capacité d'échange des cations pour les sites spécifiques, CEC<sub>s</sub>, a une valeur de 2,80 m.e./100 g. Ces deux valeurs apparaissent dans la deuxième et la cinquième colonne du tableau I. La valeur de 2,80 m.e./100 g est conforme aux valeurs rapportées par Bolt *et al.* (1963) et Schouwenburg et Schuffelen (1963).

La capacité d'échange des cations pour les sites non-spécifiques, CEC<sub>ns</sub>, apparaît dans la colonne 4. CEC<sub>ns</sub> varie avec la saturation du complexe adsorbant en K parce que le nombre des sites non-spécifiques n'est pas limité. La saturation en K affecte la capacité totale d'échange des cations (CEC) et, puisque la capacité d'échange des cations pour les sites spécifiques est fixe, toute variation dans la CEC ne devrait affecter que la quantité de cations sur les sites non-spécifiques.

L'équation (4) a servi à calculer la quantité de K adsorbée sur les sites non-spécifiques,  $\gamma K_{ns}$  qui apparaît dans la colonne 6. Comme attendu,  $\gamma K_{ns}$  a subi une augmentation avec le rapport réduit R. La quantité de K adsorbée sur les sites spécifiques,  $\gamma K_s$ , a subi une augmentation avec l'augmentation de R, mais les résultats ne sont pas consistants.  $\gamma K_s$  est indiqué dans la colonne 7.

Les quantités de calcium adsorbées sur les sites non-spécifiques ( $\gamma Ca_{ns}$ ) et spécifiques ( $\gamma Ca_s$ ) ont subi une diminution parallèlement à une augmentation de R. A une valeur de R supérieure à 10<sup>-2</sup> (mole/l)<sup>1/2</sup>, aucune adsorption de calcium n'avait

eu lieu sur les sites spécifiques. Ceci est en accord avec la considération théorique qui disait qu'à des valeurs de R élevées, les sites spécifiques étaient totalement saturés de potassium.

La constante de Gapon pour les sites spécifiques,  $K_{Gs}$ , calculée à partir de l'équation (5), est indiquée dans la colonne 3 avec une valeur de 1 743 (litre/mole) $^{1/2}$ , ce qui traduit la préférence des sites spécifiques pour le potassium. Schouwenburg et Schuffelen avaient obtenu une valeur de 2 000 (litre/mole) $^{1/2}$  pour leur illite. Nous pensons que les deux résultats sont comparables malgré les différences possibles entre les deux matériels utilisés.

La constante C de l'équation (5) avait une valeur de 1,05 m.e./100 g, ce qui représente la quantité de K extraite par l'acétate de magnésium, mais qui n'était pas en équilibre avec les ions K et Ca en solution.

En substituant les différentes valeurs présentées dans le tableau I, dans l'équation 6 qui teste la validité de la séparation du potassium échangeable en K retenu spécifiquement et non-spécifiquement, nous avons obtenu les résultats présentés dans le tableau II. L'agrément entre les valeurs calculées et expérimentales est très raisonnable. Nous pouvons donc dire que notre hypothèse concernant l'existence de deux types de sites d'adsorption de K se trouve vérifiée dans l'illite.

TABLEAU II

Valeurs expérimentales et calculées du potassium échangeable,  $\gamma K$ , dans l'illite

R (mole/l) $^{1/2}$	Valeur expérimentale	Valeur calculée*
	$\gamma K$ , me/100 g	
10 <sup>-5</sup>	1,10	1,08
10 <sup>-4</sup>	1,39	1,32
10 <sup>-3</sup>	2,20	2,20
10 <sup>-2</sup>	3,18	3,01
10 <sup>-1</sup>	5,59	5,64
1	17,26	15,84
10	23,62	23,61

\* Calculée à partir de l'équation 6.

### Muscovite

En utilisant la même approche que dans l'illite, le tableau III présente les différents résultats obtenus avec la muscovite. La valeur de  $K_{Gns}$  est de 0,35 (litre/mole) $^{1/2}$ ; celle de  $K_{Gs}$  de 130 (litre/mole) $^{1/2}$ ;  $CEC_s = 8,1$  m.e./100 g; comme dans le cas de l'illite, la capacité d'échange des cations pour les sites non-spécifiques,  $CEC_{ns}$ , varie avec la saturation du complexe adsorbant en K.

TABLEAU III

Constantes de Gapon et capacités d'échange des cations des sites spécifiques et non-spécifiques pour l'adsorption du potassium dans la muscovite

R (mole/l) $^{1/2}$	$K_{Gns}$ (l/mole) $^{1/2}$	$K_{Gs}^*$ (l/mole) $^{1/2}$	me/100 g						
			$CEC_{ns}$	$CEC_s$	$\gamma K_{ns}$	$\gamma K_s$	$\gamma Ca_{ns}$	$\gamma Ca_s$	
	0,35	130		8,1					
10 <sup>-5</sup>			21,04		0,00007	1,680	21,04		6,42
10 <sup>-4</sup>			20,32		0,0007	1,739	20,32		6,36
10 <sup>-3</sup>			21,11		0,007	2,123	21,10		5,98
10 <sup>-2</sup>			21,22		0,074	5,676	21,15		0
10 <sup>-1</sup>			20,32		0,687	13,313	19,63		0
0,3			10,82		1,028	7,312	9,79		0,79
1			10,24		2,655	8,075	7,58		0,02
5			20,49		13,039	8,011	7,45		0,08
10			32,24		18,076	7,214	5,16		0

\* Calculé à partir de l'équation (5) qui a donné  $C = 1,65$  me/100 g.

TABLEAU IV

Valeurs expérimentales et calculées du potassium échangeable,  $\gamma K$ , dans la muscovite

R	Valeur expérimentale	Valeur calculée*
(mole/l) <sup>1/2</sup>	$\gamma K$ , me/100 g	
10 <sup>-5</sup>	1,68	1,65
10 <sup>-4</sup>	1,74	1,70
10 <sup>-3</sup>	2,13	2,39
10 <sup>-2</sup>	5,75	5,37
10 <sup>-1</sup>	14,0	8,32
0,3	8,34	8,96
1	10,73	10,71
5	21,05	21,12
10	25,29	26,17

\* Calculée à partir de l'équation 6.

Les quantités de calcium adsorbées sur les deux types de sites ont diminué avec une augmentation de R, mais dans le cas du calcium adsorbé sur les sites spécifiques, certaines valeurs nulles ont été obtenues. Ces valeurs nulles correspondent en réalité à des valeurs négatives indiquant qu'il n'y a pas eu d'adsorption de calcium, mais plutôt une libération de calcium.

Le tableau IV compare les valeurs expérimentales de  $\gamma K$  aux valeurs calculées à partir de l'équation 6. Comme dans le cas de l'illite, les deux résultats sont en parfait accord. Notre hypothèse se trouve encore vérifiée.

### Biotite

Les résultats de la biotite sont présentés dans le tableau V. La biotite s'est comportée de la même manière que la muscovite, mais les valeurs des différents paramètres sont supérieures à celles de la muscovite. Il faut noter que la valeur de  $K_{Gs}$ , estimée à plus de 31 000 (l/mole)<sup>1/2</sup>, est très supérieure à celle de l'illite et de la muscovite. Si les particules de biotite ont été plus fines que celles de muscovite au cours de la préparation des argiles, ceci pourrait causer des différences d'adsorption sur les sites spécifiques entre la biotite et la muscovite. Une autre possibilité serait une expansion du réseau de la biotite, ce qui entraînerait une adsorption d'ions entre les couches de ce minéral argileux. Comme l'indique le tableau VI, il y a accord entre les valeurs expérimentales et calculées de potassium échangeable, vérifiant ainsi l'existence des sites spécifiques et non-spécifiques.

TABLEAU V

Constantes de Gapon et capacités d'échange de cations de sites spécifiques et non-spécifiques pour l'adsorption du potassium dans la biotite

R (mole/l) <sup>1/2</sup>	$K_{Gns}$ (l/mole) <sup>1/2</sup>	$K_{Gs}^*$ (l/mole) <sup>1/2</sup>	CEC <sub>ns</sub>	CEC <sub>s</sub>	$\gamma K_{ns}$	$\gamma K_s$	$\gamma Ca_{ns}$	$\gamma Ca_s$
			me/100 g					
10 <sup>-5</sup>	0,48	31 528	29,74	13,50	0,0001	12,579	29,74	0,92
10 <sup>-4</sup>			30,01		0,001	13,208	30,01	0,29
10 <sup>-3</sup>			29,28		0,014	14,666	29,27	0
10 <sup>-2</sup>			25,84		0,123	18,416	25,72	0
10 <sup>-1</sup>			23,38		1,184	21,156	22,20	0
0,3			11,78		1,483	13,427	10,30	0
1			8,99		2,916	13,444	6,07	0
5			13,15		9,282	13,138	3,87	0,26
10			20,71		17,139	13,380	3,57	0,12

\* Calculé à partir de l'équation (5) qui a donné C = 12,2 me/100 g.

### Vermiculite

Comme l'indique le tableau VII, la valeur de  $K_{Gns}$  pour la vermiculite s'est avérée supérieure

à celle de la muscovite, de la biotite et de l'illite. La valeur de  $K_{Gs}$  est supérieure à celle de la muscovite, mais inférieure à celle de la biotite et de l'illite. L'hypothèse de deux types de sites est aussi justifiée par les résultats du tableau VIII.

TABLEAU VI

Valeurs expérimentales et calculées du potassium échangeable,  $\gamma_K$ , dans la biotite

R	Valeur expérimentale	Valeur calculée*
(mole/l) <sup>1/2</sup>	$\gamma_K$ , me/100 g	
10 <sup>-5</sup>	12,58	12,61
10 <sup>-4</sup>	13,21	13,18
10 <sup>-3</sup>	14,68	13,47
10 <sup>-2</sup>	18,54	13,62
10 <sup>-1</sup>	22,34	14,68
0,3	14,91	14,98
1	16,36	16,42
5	22,42	22,78
10	30,52	30,68

\* Calculée à partir de l'équation 6.

TABLEAU VIII

Valeurs expérimentales et calculées de potassium échangeable,  $\gamma_K$ , dans la vermiculite

R	Valeur expérimentale	Valeur calculée*
(mole/l) <sup>1/2</sup>	$\gamma_K$ , me/100 g	
10 <sup>-5</sup>	4,06	4,40
10 <sup>-4</sup>	4,66	4,64
10 <sup>-3</sup>	6,16	6,47
10 <sup>-2</sup>	12,94	13,02
10 <sup>-1</sup>	35,04	35,51
0,3	66,76	66,22
1	100,76	95,37
5	142,06	147,76
10	100,24	112,44

\* Calculée à partir de l'équation 6.

TABLEAU VII

Constantes de Gapon et capacités d'échange de cations des sites spécifiques et non-spécifiques pour l'adsorption du potassium dans la vermiculite

R (mole/l) <sup>1/2</sup>	K <sub>Gns</sub> (l/mole) <sup>1/2</sup>	K <sub>Gs</sub> * (l/mole) <sup>1/2</sup>	CEC <sub>ns</sub>	CEC <sub>s</sub>	$\gamma_{Kns}$	$\gamma_{Ks}$	$\gamma_{Ca_{ns}}$	$\gamma_{Ca_s}$
			me/100 g					
10 <sup>-5</sup>	2,01	314	135,57	12,0	0,003	4,057	135,57	7,94
10 <sup>-4</sup>			140,98		0,028	4,632	140,95	7,37
10 <sup>-3</sup>			138,48		0,268	5,892	133,21	6,11
10 <sup>-2</sup>			145,47		2,966	10,074	142,60	1,93
10 <sup>-1</sup>			141,87		23,743	11,296	118,14	0,69
0,3			144,34		54,296	7,974	90,04	4,03
1			124,88		83,392	17,368	41,49	0
5			149,28		135,770	6,289	13,51	5,71
10			105,44		100,443	0	4,76	12,44

\* Calculé à partir de l'équation (5) qui a donné C = 4,38 me/100 g.

### Montmorillonite

Les calculs pour la montmorillonite sont présentés dans le tableau IX. Les résultats pour la montmorillonite sont très inconsistants comparés à ceux des autres minéraux argileux. Par exemple, il n'a pas été possible d'obtenir K<sub>Gs</sub>, l'équation (5) ne pouvant pas être mise sous forme de graphique, les données étant en dents de scie.

Contrairement aux autres minéraux argileux, la séparation des sites d'adsorption de K en spécifiques et non-spécifiques n'est pas évidente.

### DISCUSSION GÉNÉRALE

Le potassium peut être spécifiquement retenu dans les minéraux argileux tels que l'illite, la muscovite, la biotite, la vermiculite et peut-être la montmorillonite. Il existe des différences entre les forces de rétention de K par ces minéraux argileux. Ces différences peuvent être attribuées aux différences de charge et de propriétés structurales des minéraux argileux étudiés.

Dans la vermiculite et l'illite par exemple, il existe des cavités dans les couches d'oxygène de deux

TABLEAU IX

Constantes de Gapon et capacités d'échange de cations des sites spécifiques et non-spécifiques pour l'adsorption du potassium dans la montmorillonite

R (mole/l) <sup>1/2</sup>	K <sub>Gns</sub> (l/mole) <sup>1/2</sup>	K <sub>Gs</sub> * (l/mole) <sup>1/2</sup>	CEC <sub>ns</sub>	CEC <sub>s</sub>	γK <sub>ns</sub>	γK <sub>s</sub>	γCa <sub>ns</sub>	γCa <sub>s</sub>
			me/100 g					
	1,92			2,0				
10 <sup>-5</sup>			102,02		0,002	0,428	101,02	1,60
10 <sup>-4</sup>			93,98		0,018	0,412	93,96	1,90
10 <sup>-3</sup>			85,19		0,163	0,267	85,03	1,73
10 <sup>-2</sup>			89,05		0,678	2,332	87,37	0
10 <sup>-1</sup>			85,12		13,716	0,283	71,40	1,72
0,3			64,58		23,611	0	40,97	10,17
1			88,12		57,952	2,118	30,17	0
5			—		—	—	—	—
10			—		—	—	—	—

\* Cette valeur n'a pas pu être obtenue parce qu'il n'a pas été possible de mettre l'équation (5) sous forme de graphique, du fait des valeurs γK<sub>s</sub> en dents de scie.

couches de silice adjacentes. Le potassium peut être logé dans ces cavités beaucoup plus précisément que les ions polyvalents (calcium par exemple). La différence de rétention de K entre la vermiculite et la montmorillonite, rétention qui est plus forte dans la vermiculite que dans la montmorillonite, peut être attribuée au fait que la vermiculite possède une charge supérieure à celle de la montmorillonite, et que dans la vermiculite, la distance séparant le potassium adsorbé et le site de la charge est plus faible que dans la montmorillonite. Autrement dit, dans la vermiculite, la charge a son origine dans la couche tétraédrique tandis que dans la montmorillonite, la charge provient en majeure partie de la couche octaédrique. Ainsi, on estime que la charge négative de la vermiculite est à 3,66 Å plus près de la charge positive du potassium (Wild et Keay, 1964). Comme l'attraction électrostatique entre les charges est inversement proportionnelle au carré de la distance qui les sépare, l'attraction entre les ions K et les couches de la vermiculite est plusieurs fois plus forte que dans la montmorillonite. C'est ce qui explique que le potassium serait moins spécifiquement adsorbé par la montmorillonite que la vermiculite et l'illite.

La différence de préférence pour K entre les micas est souvent mise en relation avec leur composition chimique. Par exemple, la biotite qui est un mica trioctaédrique, échange plus facilement le potassium que la muscovite qui est un mica dioac-

taédrique. Dans ces deux micas, l'orientation des groupes hydroxyles, OH, diffère. Dans les micas trioctaédriques, les OH sont orientés perpendiculairement à la base de l'unité cristalline. Dans les micas dioctaédriques, les OH sont orientés à 74° par rapport à la verticale. Selon Bassett (1960), lorsque les OH sont perpendiculaires à la base de la structure de l'argile, la charge protonique est proche du potassium présent entre les couches et le repousse, affaiblissant ainsi la force de rétention du K dans la structure. Par contre, lorsque les OH sont à 74° par rapport à la verticale, la charge protonique est plus éloignée des ions potassium et ne les repousse pas. C'est pourquoi la muscovite retient en général le potassium avec plus de force que la biotite. Cependant, nos résultats sont contraires à cette séquence puisque la biotite a retenu K plus fortement que la biotite muscovite. La différence entre la vermiculite et les micas en ce qui concerne la force de rétention de K peut être expliquée par le fait que dans les micas, le potassium est en coordination avec les oxygènes présents à la surface des couches adjacentes de façon à former un réseau plus ordonné.

#### Les faiblesses de la théorie

Bien que la répartition du potassium échangeable en sites spécifique et non-spécifique ait connu un certain succès dans l'illite et les micas et même

dans la vermiculite, nous pouvons relever certaines faiblesses de la théorie proposée. En effet, la subdivision de K en  $\gamma K_s$  et  $\gamma K_{ns}$  présuppose que les propriétés d'échange de deux types de sites peuvent être décrites par l'équation de Gapon, et que la constante de Gapon pour les sites non-spécifiques,  $K_{Gns}$ , est inférieure à la constante de Gapon pour les sites spécifiques,  $K_{Gs}$ . La première supposition n'est pas tout à fait justifiée puisque certains auteurs (Rich et Black, 1964 ; Schouwenburg et Schuffelen, 1963) ont montré que la distribution de K échangeable entre les deux sites dépend non seulement du rapport réduit, R, comme l'implique l'équation de Gapon, mais aussi de la concentration totale de la solution d'équilibre. D'ailleurs, nos résultats ont confirmé l'effet du rapport réduit sur la capacité d'échange des cations des sites non-spécifiques.

### Importance du phénomène de sélectivité dans les minéraux argileux

La connaissance de la réaction de K avec les minéraux argileux peut nous permettre de mieux apprécier les argiles siliceuses, en particulier les micas, et l'effet de l'ion K sur les propriétés de ces

argiles. Ceci, en retour, peut nous aider à mieux comprendre le phénomène de fixation du potassium dans les sols et ce que devient le potassium apporté sous forme d'engrais et par conséquent sa disponibilité aux plantes.

L'implication pratique des résultats obtenus dans la présente étude est que dans les conditions de terrain, une large proportion du potassium échangeable est retenue sur des sites préférentiels par l'illite et/ou les micas. Dans ce cas, si K est limitant, le facteur déterminant la quantité de K disponible serait le taux de diffusion vers les racines. Ceci poserait un problème en ce qui concerne les plantes annuelles, telles que le maïs, qui absorbent le potassium plus rapidement qu'il ne peut être fourni par diffusion. Les plantes pérennes n'auront pratiquement pas de problème à cet égard.

Une conséquence apparente de la sélectivité du potassium dans certains des minéraux argileux étudiés par rapport au calcium est qu'il serait difficile de saturer ces minéraux argileux en calcium et cela poserait un problème si on désire déterminer la capacité d'échange des cations à l'aide du calcium.

Manuscrit reçu au S.C.D. de l'ORSTOM le 5 janvier 1976

### BIBLIOGRAPHIE

- ASSA (D.A.), 1976. — Le phénomène de sélectivité cationique dans certains minéraux argileux. 1. La sélectivité du potassium dans un système potassium-calcium. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. XIV, n° 3 : 219-226.
- BASSETT (W.A.), 1960. — Role of hydroxyl orientation in mica alternation. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 71 : 449-450.
- BECKETT (P.H.T.), 1964. — Potassium-calcium exchange equilibria in soils : specific adsorption sites for potassium. *Soil Sci.*, 97 : 376-383.
- 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.
- GAPON (E.N.), 1933. — Theory of exchange adsorption in soils. *J. Gen. Chem. (USSR)* 3 : 144.
- GAST (R.G.), 1968. — The pH dependence of alkali metal cation selectivity on Wyoming bentonite. *Int. Congr. Soil Sci. Trans. 9th.* (Adelaide, Australia), 1 : 587.
- HEALD (W.R.) et al. 1964. — Ion adsorption on charged surfaces. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 28 : 622-627.
- KEY (J.) et WILD (A.), 1961. — The kinetics of cation exchange in vermiculite. *Soil Sci.*, 92 : 54-60.
- RICH (C.I.) et BLACK (W.R.), 1964. — Potassium exchange as affected by cation size, pH and mineral structure. *Soil Sci.* 97 : 384.
- SUMNER (M.E.) et MARQUES (J.M.), 1966. — Ionic equilibria in a ferrallitic clay : specific adsorption sites for K. *Soil Sci.* 102 : 187-192.
- VAN SCHOUWENBURG (J. Ch.) et SCHUFFELEN (A.C.), 1963. — Potassium exchange behaviour of an illite. *Neth. J. Agric. Sci.*, 11 : 13-22.
- WILD (A.) et KEY (J.), 1964. — Cation exchange equilibria with vermiculite. *J. Soil Sci.*, 15 : 135-144.