

O.R.S.T.O.M. - I.D.E.R.T.

Pédologie

LA CAPACITE D' ECHANGE

et

LES CATIONS ET ANIONS

ECHANGEABLES .

par Alain RUELLAN

"Il y a adsorption d'une substance gazeuse ou dissoute quand elle se fixe sur une autre sans réaction chimique proprement dite. L'adsorption est dite polaire quand il y a fixation sélective d'ions d'un signe déterminé. Elle est apolaire pour les corps non ionisables et pour les électrolytes lorsque cations et anions sont fixés en quantités équivalentes. La matière fixée peut être enlevée par l'emploi d'un solvant approprié sans qu'elle soit altérée. Ce sont là des actions d'interface qui s'observent chaque fois qu'une substance dissoute se trouve en présence d'un solide lui offrant une grande surface de contact. Tel est le cas d'une dispersion colloïdale". (A 15)

Le sol, et dans le sol essentiellement, la fraction argileuse et l'humus possèdent la propriété d'adsorber diverses substances. Cette adsorption porte surtout sur des anions et des cations; l'adsorption moléculaire existe également mais fut beaucoup moins étudiée.

Les ions adsorbés sont, en grande partie, retenus sous forme échangeable, c'est-à-dire que si l'on traite un sol par une solution contenant des ions différents de ceux retenus par ce sol, il y aura échange entre les ions du sol et ceux de la solution.

Il est inutile de rappeler ici l'importance du "complexe adsorbant" pour la nutrition des plantes. Elle ressortira d'elle-même au cours de notre exposé. N'oublions pas cependant que le Pédiologue n'est pas le seul intéressé par l'étude de ces phénomènes: tous ceux qui utilisent les argiles doivent en tenir compte. Un exemple simple et bien connu de réaction d'échange d'ions est l'adoucissement des eaux en utilisant des zéolithes, permutites ou échangeurs carboniques.

Première Partie : LES ECHANGES DE CATIONS

1.- Définitions:

T = Capacité d'échange = capacité de saturation = somme des cations qu'un sol peut fixer par ses colloïdes minéraux et organiques. Nous verrons que cette valeur est assez mal définie aussi bien du point de vue théorique que du point de vue expérimental.

S = Somme des cations échangeables actuellement retenus par un sol.

T et S s'expriment en milliéquivalents pour 100 gr. de terre.

V = Degré de saturation de la capacité d'échange d'un sol

$$V = \frac{S \times 100}{T}$$

L'acidité d'échange =



11.- Historique:

D'après KELLEY (B 76) ces phénomènes sont connus depuis très longtemps. Par exemple, on sait depuis longtemps que le purin est décoloré et désodorisé par filtration à travers un sol.

Il semble que THOMPSON soit le premier chercheur à avoir étudié systématiquement la capacité d'échange en cations. Il fit ses expériences en 1845 mais ne les publia qu'en 1850 (B 123). Il montra que des sols mélangés à de l'ammoniaque puis lavés à l'eau retenant beaucoup d'ammoniaque.

C'est cependant WAY que revient le mérite d'une étude détaillée du phénomène (B 130 et B 131). Il montra que l'échange des cations dans un sol était dû à la fraction argile et qu'il

dépendait des composés silicatés du sol. " Il constata:

1° que l'ammoniaque appliquée sous forme d'alcali libre est adsorbée en totalité par la terre;

2° que l'ammoniaque appliquée sous forme de sel provoque, en se fixant sur la terre, le passage en solution d'une quantité sensiblement équivalente de chaux;

3° que les autres bases alcalines ou alcalino-terreuses, potasse, soude, chaux, magnésie, se comportent comme l'ammoniaque;

4° que le phénomène est très rapide;

5° qu'il varie dans son intensité avec la nature des terres et comporte dans chaque cas une limite supérieure". (A 15).

WAY a donc mis en évidence les faits essentiels qui caractérisent les échanges de cations dans un sol.

En 1850 également, G. FORSCHAMER montra qu'en lavant un sol avec de l'eau de mer, celle-ci entraînait du Calcium et du Magnésium.

WAY voulut expliquer les faits qu'il observa par une double décomposition ordinaire par voie chimique. Mais à cette époque LIEBIG déclarait ne pouvoir expliquer par voie chimique une réaction susceptible de se réaliser tantôt dans un sens, tantôt dans le sens opposé. Et ce n'est qu'en 1867 que la loi d'action de masse de GULDBERG et WAAGE vint éclairer le sens des réactions dans les systèmes en équilibre.

Après ces premiers travaux, les recherches se sont multipliées et se poursuivent encore activement de nos jours. En dehors des argiles, les zéolithes, les permutites, des protéines, des savons et des résines furent utilisés comme matériel pour l'étude des phénomènes d'échange.

III.- Les causes de la capacité d'échange:

D'une façon générale, on assimilait autrefois les sols à des polyacides faibles, peu dissociés. On considérait que ces acides étaient insolubles, qu'ils étaient essentiellement dus aux particules minérales du sol, mais aussi à l'humus; que la fraction argileuse était le principal siège de cette activité. C'est à ces acides faibles que l'on attribuait l'adsorption des cations: on parlait d'argiles H^+ , d'humus H^+ , l'un H^+ pouvant être remplacé par un autre: Ca^{++} , K^+ , etc... (argile K^+ , argile Ca^{++} , etc...). Pour mettre en évidence cette acidité faible du sol, il suffit d'établir des courbes tampons: le sol est en effet bien tamponné, mais il est visible (fig. 1) que ces courbes dépendent beaucoup de la base utilisée et de la concentration du sel présent, et qu'elles

sont très différentes de celle d'un acide faible typique (fig 2).

Actuellement beaucoup d'auteurs considèrent encore que le sol est en partie un acide, mais admettent que cette acidité n'est pas la seule cause de cette capacité d'échange. Par contre certains auteurs affirment que le sol H^+ n'existe pas.

A.- Les causes de la capacité d'échange des argiles.

1) - Des substitutions peuvent se produire à l'intérieur des feuillets d'argile; c'est le cas de nombreux minéraux phylliteux à 10 Å. Ces substitutions peuvent se produire en position octaédrique: remplacement d'une partie des Al^{+++} des minéraux dioctaédriques par des Mg^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} ou Fe^{++} (Montmorillonites); remplacement d'une partie des Mg^{++} de minéraux trioctaédriques par des Li^+ (hectorite) ou par rien du tout (stévensite). Ces substitutions peuvent également se produire en position tétraédrique: remplacement d'une partie des Si^{++++} par des Al^{+++} (beidellite, nontronite, illites, saponite, lédikite, vermiculites) ou par des Fe^{+++} (saponite, vermiculites).

Ces remplacements de cations tétra, tri, et divalents par des cations tri, di et monovalents donnent naissance à des déficits de charges positives qui seront compensés en surface des feuillets par des cations échangeables. Notons cependant que quelquefois ces déficits sont en partie contrebalancés à l'intérieur même des feuillets par d'autres substitutions: O^{--} par OH^- , ou bien, dans le cas d'un déficit tétraédrique, substitution de Mg^{++} par Al^{+++} en position octaédrique, ou encore comblement des octaèdres d'un minéral dioctaédrique (vermiculites).

Ces substitutions existent également dans les minéraux phylliteux à 7 Å, mais sont toujours exactement compensées à l'intérieur même des feuillets (donbassite, berthierine, cronstedtite).

Les minéraux argileux phylliteux à 10 Å présentent toujours de fortes capacités d'échange (80 à 130 meq/100 gr), 80 à 90 % de cette capacité étant due à des substitutions. Dans une montmorillonite dont le poids moléculaire est de 720, il suffit en effet de remplacer 1/6 d' Al^{+++} par Mg^{++} en position octaédrique pour obtenir une capacité d'échange de 100 meq/100 gr.

Quatre minéraux phylliteux à 10 Å présentent cependant des capacités d'échange faibles:

- la pyrophyllite et le talc: 0 à 20 meq/100 gr; ces minéraux ne comportent en effet aucun remplacement: leurs feuillets sont neutres.

- les micas: illites et lédikites (40 à 60 meq/100 gr) dont les déficits de charges dus à des remplacements tétraédriques sont compensés par des cation K^+ qui s'adaptent parfaitement grâce à leur taille, dans des cavités hexagonales des couches lâches

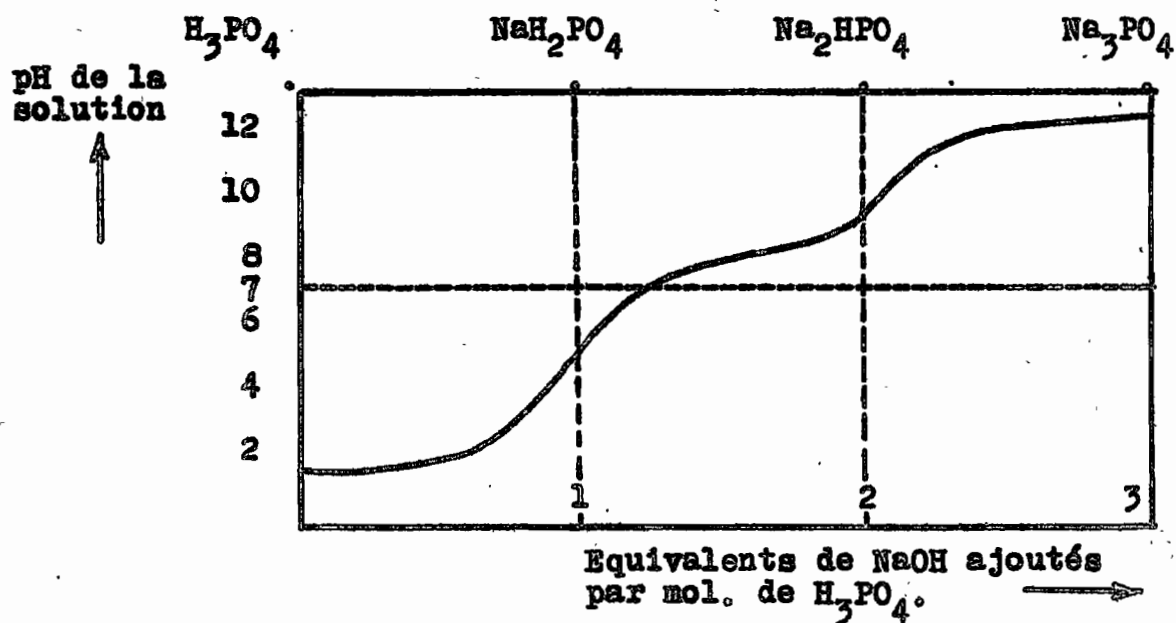
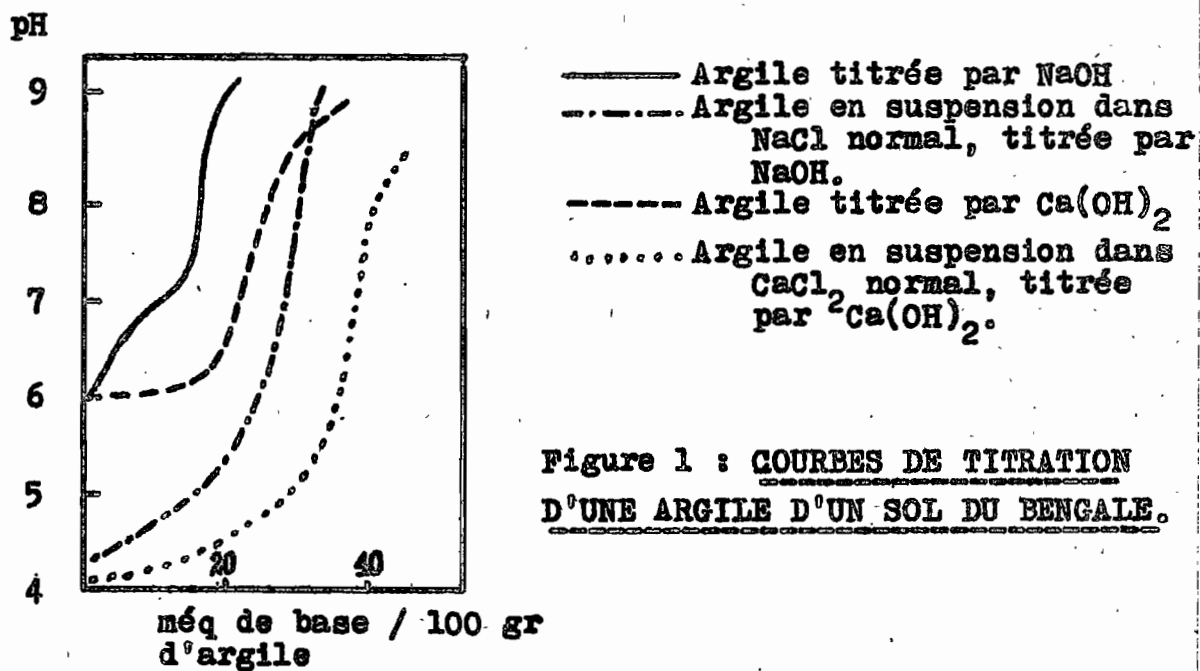


Figure 2: COURBE DE TITRATION DE H_3PO_4 PAR NaOH (A 48)

d'oxygènes des couches tétraédriques, constituent de véritables tenons entre les feuillets qu'ils maintiennent fermés. Ces ions K ne sont naturellement pas échangeables, sauf ceux situés en surface des paquets de feuillets: la capacité d'échange des micas augmente donc quand on les broie.

Signalons enfin que puisque les octaèdres sont situés plus loin de la surface des feuillets que les tétraèdres, les cations échangeables retenus par des charges négatives dues à des substitutions en position octaédrique le seront moins fortement que ceux retenus par des charges dues à des substitutions en position tétraédrique.

2) - Prenons un cristal de kaolinite et cassons-le (fig 3 et 4). De chaque côté vont apparaître des valences libres que nous appellerons des liaisons de bordure. En supposant que c'est l'eau qui s'hydrolyse, nous aurons fixation d'un OH^- par la valence libre du Si du morceau (I); fixation d'un H^+ par la valence libre de l'O du morceau (II); fixation de deux OH^- par les deux demi-valences libres de l'Al du morceau (I), puis fixation d'un H^+ par les deux demivalences libres des deux OH du morceau (II). On a donc fixation des ions de trois molécules d'eau. Ce schéma est également valable pour les minéraux à 10 Å : il suffit d'ajouter une couche tétraédrique.

Les H^+ ainsi fixés sont échangeables, mais pas tous. D'après la plupart des auteurs, seuls les H^+ des OH liés aux Si sont échangeables. Mais d'après d'autres auteurs les H^+ retenus par les OH liés aux Al sont également échangeables. (A 7 et A 25, A 26).

Pour les minéraux phylliteux, ces liaisons se trouvent naturellement sur les faces non clivées, c'est-à-dire sur les plans verticaux parallèles à l'axe c. Pour les minéraux fibreux (sépiolite, palygorskite, attapulgite), ces liaisons se trouveraient plutôt sur les plans horizontaux perpendiculaires à l'axe c. (A 22).

Le nombre de liaisons de bordure par unité de volume et par suite, la capacité d'échange due à cette cause, croît naturellement quand la taille des particules décroît. De même, l'altération et les torsions que peuvent subir les feuillets augmentent le nombre de liaisons brisées, et il faut donc s'attendre à ce que la capacité d'échange augmente quand le degré de cristallisation d'un minéral diminue.

Pour les minéraux à 7 Å, dont le feuillet élémentaire est neutre, cette cause est majoritaire (voir l'étude récente de FRIPIAT, GASTUCHE et VAN COMPERNOLLE : A 21). De même pour la pyrophyllite et pour le talc. Pour les illites, lédikites, chlorites et minéraux fibreux, cette cause est importante, et son importance augmente d'autant plus que la cristallisation est meilleure. Pour les autres minéraux phylliteux à 10 Å (montmorillonite, vermiculites), les liaisons de bordure ne sont responsables que de 5 à

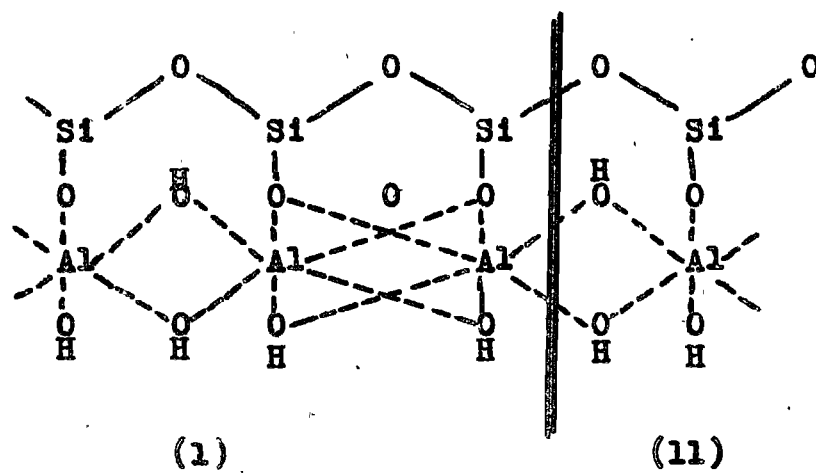


Figure 3.

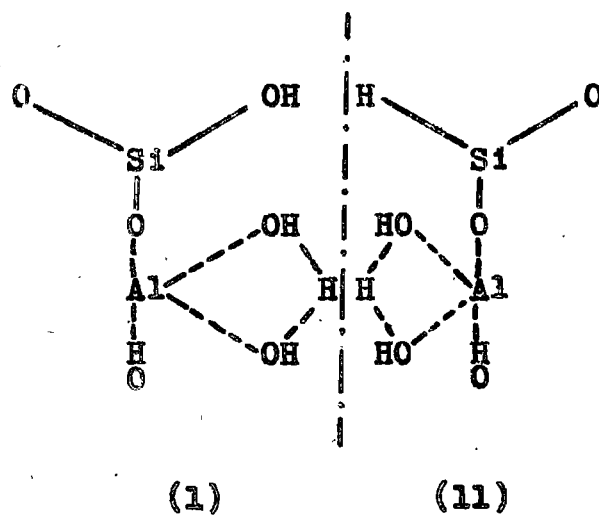


Figure 4.

20 % de la capacité d'échange, le reste étant dû en grande partie à des substitutions. Nous pouvons donc conclure que plus la capacité d'échange d'un minéral argileux est faible, plus les liaisons de bordure sont responsables de cette capacité d'échange: en d'autres termes, la capacité d'échange due aux liaisons de bordure est beaucoup plus faible que celle due aux ~~liaisons de bordure~~ substitutions. Cependant JOHNSON (B 74) prétend que toute la capacité d'échange des montmorillonites est due aux liaisons de bordure; en effet, il a constaté que la capacité d'échange de cette argile augmentait quand la taille des particules diminuait. Mais comme le dit GRIM (A 22), c'est une déduction un peu rapide; cette augmentation est faible: un plus grand nombre de liaisons de bordure doit être en cause, mais aussi une plus grande accessibilité des surfaces basales des feuillets.

3) - En dehors des OH de bordure, les minéraux phylliteux à 7 Å présentent sur une des faces de leurs feuillets une couche de OH liés aux Al^{+++} ou aux autres cations tri ou divalents de la couche octaédrique. Certains auteurs admettent que ces OH peuvent se dissocier, les H^+ devenant remplaçables par d'autres cations.

Cette cause ne doit pas jouer, sauf en surface des paquets d'argile, pour les minéraux bien cristallisés comme la kaolinite et certaines antigorites, les feuillets de ces minéraux étant étroitement joints par des liaisons H: les solutions du sol ne peuvent pénétrer entre les feuillets et aller échanger leurs cations contre les H^+ . Par contre pour les minéraux mal cristallisés tels l'halloysite, les fire-clays, les antigorites, dont les feuillets s'écarteraient facilement, cette cause serait importante; il suffit de comparer les capacités d'échange pour s'en rendre compte:

kaolinite: 5 à 10 méq/100 gr

halloysite : 15 à 40 méq/100 gr.

Cependant certains auteurs (R.K. SCHOFFIELD en particulier) estiment que les OH liés aux Al ne peuvent se dissocier et échanger leur H^+ dans les mêmes conditions de pH que ceux liés aux Si; il faudrait des pH beaucoup plus faibles, exceptionnels dans les sols.

Cette cause ne joue également pas pour les minéraux à 10 Å qui ne présentent pas d'OH à la surface des feuillets, mais seulement des Oxygènes. Cependant EDELMAN et PAVEJEE (B 40) proposèrent un schéma de la structure de la montmorillonite (et également de l'halloysite), mettant en surface des feuillets des OH liés aux Si (504 méq/100 gr) (fig.5). D'autre part, MC DONNELL (B 84) proposa une structure alternative pour la montmorillonite, mettant également des OH à la surface des feuillets. Pour ces auteurs, la capacité d'échange de la montmorillonite serait alors en grande partie due au remplacement des H^+ de ces OH de surface. Mais ces théories sont loin d'être admises par tout le monde. BERGER (A 5) apporta des arguments en faveur des idées de EDELMAN et PAVEJEE en fixant du diazométhane :



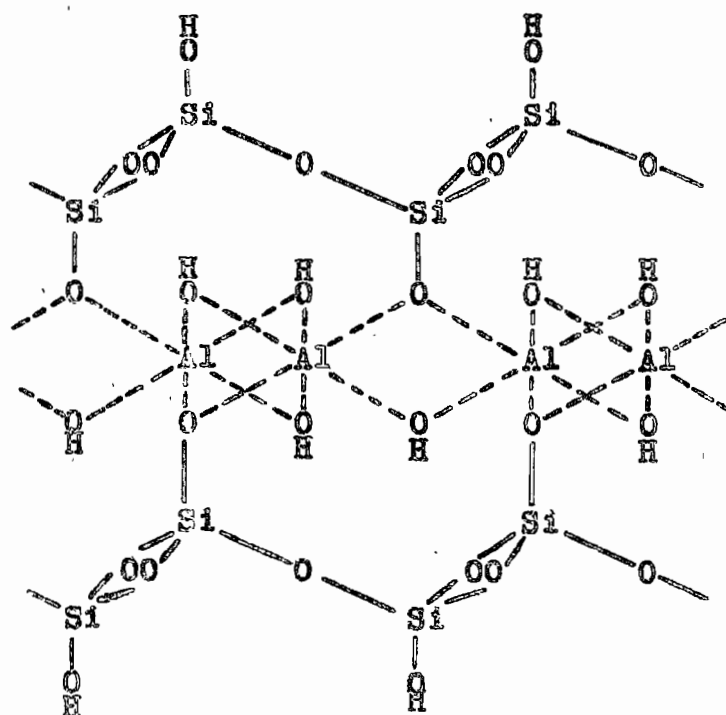


Figure 5.

sur la montmorillonite; les $-CH_2$ donnent des CH_4 avec les H^+ des OH et N_2 se dégage; on peut alors soit doser la quantité de N_2 qui s'en va, soit déterminer par hydrolyse postérieure la quantité de CH_4 fixée. BERGER constata qu'une montmorillonite privée de cations échangeables fixait 122 meq de méthoxys pour 100 gr d'argile, mais n'en fixait plus que 54 après traitement par NaOH ou $Ba(OH)_2$; d'où il déduit l'influence de la dissociation des OH dans les échanges de cations.

4) - La rétention des cations peut se faire également par liaison de Van der Waals; ce type de rétention intéresse en particulier les grands cations organiques; elle permet également d'expliquer l'adsorption des molécules.

B.- Les causes de la capacité d'échange de la matière organique.

Si on discute l'appellation d'acide pour les argiles, il n'en est pas de même pour les matières organiques. Les matières organiques et en particulier les acides humiques semblent être de véritables acides donnant de vrais sels.

La capacité d'échange de la matière organique est due:

- 1) aux groupes $COOH$, liés à différents composés, qui peuvent

se dissocier et libérer des ions H^+ à des pH inférieurs à 6, la valeur exacte du pH de dissociation dépendant du composé auquel appartiennent les COOH (pH 4,6 pour les acides humiques);

2) aux OH liés également à différents composés de la matière organique, et qui peuvent se dissocier à des pH supérieurs à 6 et de plus en plus quand le pH croît.

La capacité d'échange ~~mg~~ de la matière organique augmente avec le degré d'humification. Mais les chiffres de capacité d'échange sont très variables suivant les auteurs. D'une façon générale elle est plus élevée que celle de l'argile: 350 à 400 méq/100 gr (A 15), et elle serait maxima pour la fraction limono-humique (B 87). D'après MC GEORGE (B 86) et TURNER (B 127), un humus contenant 58 % de carbone n'aurait que 150 à 250 méq/100 gr de capacité d'échange, OLSON et BRAY (B 106) utilisant les mêmes méthodes ayant trouvé des chiffres variant de 30 à 280. Par contre plusieurs auteurs obtinrent des chiffres variant de 100 à 500 (B 90, B 44, B 32). Enfin, PRATT (A 44) détermina récemment la capacité d'échange du Carbone organique: 490 meq/100gr, cette capacité étant la même quel que soit le type de matière organique; HOSKING (A 26) n'avait trouvé que 280 meq/100 gr de C organique.

Cette dispersion des chiffres s'expliquerait par le fait que la capacité d'échange de l'humus dépendrait de son degré d'oxydation: plus il est fort et plus il y a de groupes COOH acides; ce degré d'oxydation dépendrait lui-même des conditions de pH qui ont régi la formation de l'humus. Ainsi MATTSON et ANDERSON (B 98) montrèrent que l'humus d'un chernozem, formé dans un milieu neutre ou légèrement alcalin, est plus oxydé d'où une capacité d'échange plus grande que l'humus d'un podzol formé en milieu acide. De même, RIDALEVSKAYA et TISCHENKO (B 112) trouvèrent qu'à pH 7 l'humus d'un podzol avait une capacité d'échange de 288 meq, alors que celle d'un humus de chernozem était de 490 meq/100 gr.

D'après TIURIN (B 124), les acides ~~humiques~~ ^{humiques} ont la même capacité d'échange que les acides humiques.

C.- Les causes de la capacité d'échange des fractions limoneuses et sableuses.

Les fractions limoneuses et sableuses des sols ont des capacités d'échange qui sont loin d'être négligeables. JOFFE et KUNIN (B 73) trouvèrent que la fraction limoneuse de l'horizon A de deux sols avait une capacité d'échange en cations de 5,6 meq/100 gr, et qu'elle augmentait avec la profondeur. D'autre part, KUNIN et ROBBINS (A 33) montrèrent qu'un limon saturé par de l'acétate de calcium puis lavé à l'eau distillée retenait 12,5 meq/100 gr de Ca; dans les mêmes conditions la fraction sableuse en retenait 27,2. Ils firent pousser des plants de tomate sur les fractions limoneuses et sableuses ainsi traitées: aucune carence

en calcium n'est apparue. D'après eux, le calcium échangeable est en partie retenu dans les crevasses de la surface des sables. HOSKING (A 26) nota également l'importance de la capacité d'échange des sables et des limons. D'après lui cette capacité est liée à la présence de minéraux argileux. C'est également l'avis de RUSSEL (A 48). Enfin FARIM et ISLAM trouvèrent pour les limons une capacité d'échange variant de 9 à 15 meq/100 gr. (A 27).

Très récemment MC ALEESE et MC CONAGHY (A 34) étudièrent en détail sur des sols basaltiques cette capacité d'échange des fractions limoneuses et sableuses. Ils trouvèrent les chiffres suivants:

sables : 6,9 à 20,9 meq/100 gr.

limons : 9 à 28

argiles: 8,3 à 35.

et dans les sous-sols mal drainés ils trouvèrent au maximum:

sables: : 17,2 meq de Mg pour 100 gr de sables.

limons: 27,3 " " de limons

argiles: 32,2 " " d'argiles.

Ils notèrent que quelquefois la fraction limoneuse a autant de Mg échangeables que la fraction argileuse.

D'après eux, ces chiffres élevés ne peuvent être attribués à une mauvaise dispersion, c'est-à-dire à la présence d'agré-gats dans d'argile dans les fractions limoneuses et sableuses; si les limons et sables n'avaient aucune capacité d'échange, une mauvaise dispersion ne donnerait pas des chiffres si forts. Ils étudièrent alors en détail la fraction limoneuse et constatèrent qu'en dehors des quartz et des feldspaths elle contenait des agrégats d'argile en quantité variable. Ces agrégats sont de deux types:

- les vrais agrégats constitués par des particules inférieures à 2μ cimentées par des hydroxydes libres qui sont en quantité importante dans les sols basaltiques;

- des "pseudo-agrégats": particules ayant la taille d'un limon et d'aspect floconneux, écailleux. Il s'agit soit de verniculite (sols bien drainés) soit de montmorillonite (sols mal drainés) Ce seraient des minéraux hydratés: ils représenteraient les formes intermédiaires entre les minéraux primaires des roches et les argiles.

D'après certains auteurs, ce sont certainement ces "pseudo-agrégats" qui sont en grande partie responsables de la capacité d'échange des limons; le rôle des vrais agrégats serait faible. Cependant, même en admettant que ces pseudo-agrégats ont une forte capacité d'échange, ils ne suffisent pas à expliquer les chiffres élevés de certains échantillons. Il faut alors admettre que l'hydratation de la surface des grains de feldspath peut également donner naissance à une certaine capacité.

D.- Autres minéraux et matériaux ayant une capacité d'échange en cations.

D'après GRIM (A 22) tous mes minéraux inorganiques très fins ont au moins une capacité d'échange petite, due aux liaisons

de bordure. Cette capacité croît naturellement quand la taille des particules décroît, mais même pour des tailles inférieures à $2/\mu$ elle est généralement insignifiante.

Les zéolithes, alumino-silicates que l'on peut trouver dans certains sols (chabasie, glauconie) ont une forte capacité d'échange: 100 à 300 meq/100 gr. (les permutites sont des zéolithes artificielles).

Enfin, VAN DER MAREL (A 51) note que l'adsorption des cations est plus forte dans des sols contenant des gels amorphes de sesquihydroxydes et de sesquihydroxydes siliciques acides.

IV.- Position des cations échangeables.

La position exacte des cations échangeables dépend forcément des causes de la capacité d'échange. La kaolinite et l'hallowsite qui doivent leur capacité d'échange à des liaisons de bordure retiennent les cations échangeables en bordure des feuillets; ceci fut encore montré récemment par FRIPWAT, GASTUCHE et VANCOILLERNE (A 21). Par contre dans les argiles montmorillonitiques et vermiculitiques, 80 à 95 % des cations échangeables sont situés entre les feuillets. Dans les illites, chlorites et minéraux fibreux, la plupart des cations sont en bordure des feuillets pour les deux premiers, et à la surface des fibres pour les autres.

Dans une argile contenant assez peu d'eau, c'est-à-dire pas plus qu'il n'en faut pour rendre cette argile plastique, il est probable que les cations adsorbés sont situés très près de la surface de l'argile, parallèlement à celle-ci, certains cations peuvent même être directement en contact avec celle-ci: la "double couche" est condensée (A 22 et A 53 et A 48) ("double couche": une couche interne de charges négatives appartenant à l'argile; une couche externe de cations neutralisant les charges négatives; l'ensemble particule d'argile + nuage de cations est neutre; le nuage de cations contient en réalité des anions et on peut écrire: argile + anions du nuage = cations du nuage). S'il s'agit d'une argile gonflante, les ions adsorbés entre les feuillets se trouveraient à mi-chemin des deux surfaces (B18)

Par contre, quand l'argile est en suspension dans l'eau, les cations échangeables vont s'éloigner de la surface des particules d'argile; on aura une double couche diffuse (fig. 6) L'épaisseur de cette double couche ou plutôt du nuage d'ions entourant une particule d'argile est fonction de la concentration en électrolytes de la solution: quand

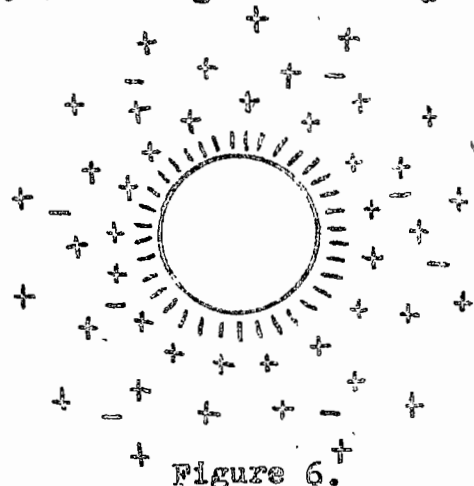


Figure 6.

cette concentration augmente, l'épaisseur diminue. D'autre part, plus la valence de l'électrolyte est forte plus la double couche est mince. De même, le nuage d'ions est plus épais si les cations échangeables sont monovalents que s'ils sont divalents, et si on compare les cations Na^+ et K^+ , c'est le premier qui est moins retenu qui donne le nuage d'ions le plus épais. Ceci s'explique en grande partie par l'hydratation des ions: les ions très hydratés (Li^+ , Na^+) donnent des nuages d'ions plus épais que ceux qui sont peu hydratés (K^+).

Pour expliquer la répartition des ions dans le nuage, on a deux théories essentielles. D'après Gouy et Duclaux, on a une répartition exponentielle (fig. 7) pour les cations; les deux courbes (anions et cations) tendent vers zéro si la solution ne contient pas d'électrolyte, ou vers la concentration de cette solution. D'après STERN, entre deux surfaces chargées négativement (entre deux feuillets d'argile par exemple), les cations se répartissent comme l'indique la figure 8: un certain nombre de cations restent collés à la paroi: les autres suivent la loi de Gouy et Duclaux.

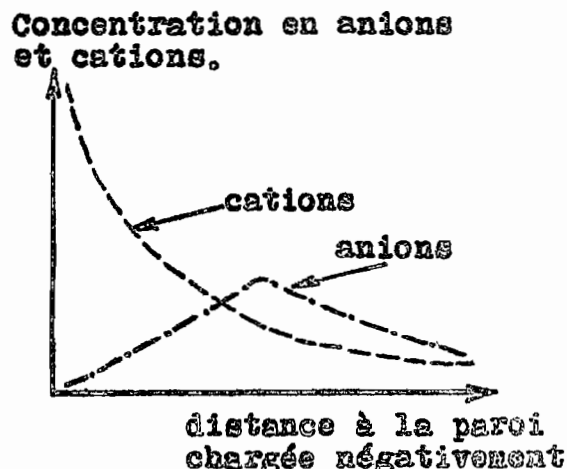


Figure 7 (A 25)

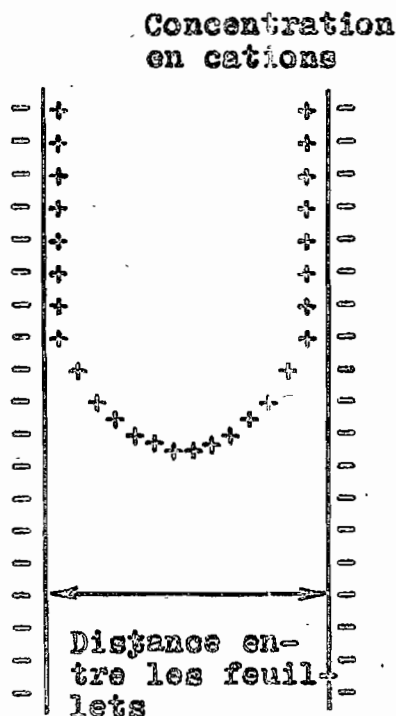


Figure 8 (A 25)

MARSHALL et ses collègues étudièrent en détail l'influence de différents facteurs sur la position exacte des cations échangeables d'une argile en suspension. MARSHALL (B 92) montra d'abord que sur une montmorillonite il y avait 10 fois moins de calcium dissocié que de sodium et que sur une kaolinite 4 à 2 fois moins; d'autre part il indiqua que sur une kaolinite il n'y a que 1 à 3 ions Na pour mille qui soient dissociés, c'est à-dire dans le nuage d'ions. Un peu plus tard MARSHALL et MC LEAN (A 37 et B 88) prouvèrent que, pour les cations alcalins:

- l'ordre d'ionisation des argiles est: Attapulgite > Kaolinite > Montmorillonite > Illite.
- l'ordre d'ionisation de Na, K et NH_4 n'est pas toujours le même bien que NH_4 semble moins actif.

Récemment, MARSHALL et CHATTERJEE montrèrent de nouveau (A 38 et B 60) qu'une moins grande fraction de Ca^{++} est ionisée par rapport à K^+ et Na^+ . Ils montrèrent également que:

- pour Ca^{++} , Ba^{++} et Mg^{++} , l'illite est plus ionisée que la montmorillonite; pour la kaolinite, c'est variable;
- pour des concentrations en argile de 50 %, la fraction active de calcium est un peu moindre pour la kaolinite que pour la montmorillonite et beaucoup moins que pour l'illite. A 100 % on a: kaolinite > montmorillonite > illite. A 50 % pour le Magnésium on a: kaolinite > montmorillonite > illite, mais à 100 % on a kaolinite > illite > montmorillonite.

On peut penser que les cations situés entre les feuillets sont plus fortement retenus par l'argile que ceux situés en bordure; d'autre part les argiles ne sont pas toutes ionisées de la même façon. Mais tout ceci ne suffit pas à expliquer tous les chiffres de MARSHALL (tableau I et II): beaucoup de choses restent à expliquer.

V.- Vitesse de réaction et d'échange.

Cette vitesse dépend essentiellement de la cause qui est à l'origine de la capacité d'échange.

D'après GRIM (A 22) les échanges de bordure se font très rapidement, presque instantanément (kaolinite). Par contre, quand il doit y avoir pénétration entre les feuillets (montmorillonite, vermiculite) les échanges seraient plus longs.

D'après BORLAND et REITEMEIR (A 8) qui utilisèrent le Ca^{45} , l'équilibre pour le calcium est réalisé au bout d'une demi-heure environ, mais KRISHNAMOORTHY et OVERSTREET (A 30) montrèrent que sur des bentonites, des résines et des argiles, 99 % de l'équilibre est réalisé au bout de quelques minutes. Donc la pénétration entre les feuillets est peut-être plus longue que les échanges de bordure, mais est quand même rapide.

Avec les minéraux fibreux, l'équilibre est très long à atteindre car la pénétration dans les tunnels de ces minéraux est difficile. Pour les illites et les chlorites, les réactions seraient très longues; les échanges de bordure se font très rapidement, mais les échanges entre les feuillets, retenus solidement entre eux, sont très lents (cependant parmi les argiles de Krishnamoorthy et Overstreet, une est illitique).

A R G I L E	Concen- tration %	C.E. meq %	Cation	FRACTION ACTIVE		
				Saturation		
				50 %	75 %	100 %
Montmorillonite.. (Bentonite de Wyoming)	2,8	100	Na	0,377	0,258	0,381
	3,3	100	K	0,295	0,271	0,297
	3,0	100	NH ₄	0,264	0,249	0,245
Illite	10,0	28	Na	0,073	0,076	0,125
	10,0	28	K	0,144	0,130	0,134
	10,0	28	NH ₄	0,144	0,130	0,134
Kaolinite	10,0	2,75	Na	0,263	0,246	0,312
	10,0	2,75	K	0,192	0,215	0,297
	10,0	2,75	NH ₄	0,234	0,239	0,265

TABLEAU 1 : Ionisation de quelques cations échangeables monovalents pour différentes argiles (d'après MARSHALL, A 38).

A R G I L E	Concen- tration %	C.E. meq %	Cation	FRACTION ACTIVE		
				Saturation		
				50 %	75 %	100 %
Montmorillonite.. (Bentonite de Wyoming)	1,04	100	Mg	0,0122	0,0086	0,0085
	1,07	100	Ca	0,0175	0,0172	0,055
	1,07	100	Ba	0,0036	0,0063	0,0235
Illite	4,9	28	Mg	0,047	0,030	0,025
	4,9	28	Ca	0,048	0,032	0,034
	4,9	28	Ba	0,0036	0,0027	0,0087
Kaolinite	9,0	2,75	Mg	0,0100	0,0059	0,042
	9,0	2,75	Ca	0,0144	0,0170	0,086
	9,0	2,75	Ba	0,0193	0,038	0,105

TABLEAU 11 : Ionisation de quelques cations échangeables divalents pour différentes argiles (d'après MARSHALL, A 38).

VI.- Environnement des réactions d'échange:

En général, les échanges de cations se font en milieu aqueux, et la plupart des recherches faites sur la capacité d'échange l'ont été dans ce milieu. Cependant, il fut montré que les argiles peuvent adsorber des ions à partir de substances très insolubles et de minéraux résistants mis en suspension dans l'eau, ceci par adsorption ionique; et il est probable que la réaction peut se produire dans des suspensions très concentrées (A 22).

BRADFIELD (B 15) montra que des argiles N a étaient capables d'adsorber suffisamment de Ba à partir de sulfate de baryum pour saturer 1/5 de leurs positions d'échange. D'autre part, GRAHAM (B 53) prouva qu'une argile desaturée était capable d'extraire du calcium d'une anorthite par un simple phénomène d'échanges de cations qui fut expliqué par GIESEKING (B 51): les minéraux en suspension dans l'eau sont en équilibre avec des traces d'ions qui se dissolvent de leurs surfaces; cet équilibre est détruit par les argiles qui adsorbent les ions; d'où nouvelle libération d'ions par les argiles qui adsorbent les ions; d'où nouvelle libération d'ions par le minéral pour maintenir l'équilibre. Ce phénomène est d'ailleurs certainement un des modes importants de décomposition naturelle des minéraux (A 22).

Plusieurs auteurs (B 75, B 70, B 71) émirent l'hypothèse suivante qu'ils démontrèrent ensuite à l'aide d'éléments traceurs: les échanges d'ions peuvent se faire directement entre racines et argiles, dans les deux sens, sans solution intermédiaire. D'après JENNY (B 68) les ions échangeables sont continuellement en état d'agitation, et quand deux zones voisines d'agitation se recouvrent il y a possibilité pour un cation donné de sauter d'un point à un autre à condition qu'un ion de charge équivalente saute en même temps dans le sens contraire.

Les échanges directs peuvent également se produire entre les argiles et la matière organique (A 22).

VII.- Les variations de la capacité d'échange:

A.- En fonction de la taille des particules:

Quand la taille des particules d'argile décroît, la capacité d'échange augmente. Ceci est dû à:

- une augmentation du nombre de liaisons de bordure.
- une plus grande accessibilité des surfaces inter-lamelaires, cette cause étant beaucoup moins importante.

Il en résulte que la capacité d'échange d'argiles kaoliniques et illitiques sera très affectée par la taille des particules, mais non celle d'argiles montmorillonitiques et vermiculitiques.

B.- En fonction de l'humidité:

Récemment, BROWN (A 9) fit une étude détaillée du comportement des cations échangeables de différents sols (argileux, limoneux, limono-sableux) en fonction de l'humidité qu'il fit varier de pF 3 à pF 4,2. Il constata naturellement que les échanges sont d'autant plus importants que l'humidité est plus grande, mais les variations, fortes dans les sols limoneux et limono-sableux, sont faibles dans les sols argileux quand on reste entre pF 3 et 4,2; au-dessus de pF 4,2, les échanges diminuent beaucoup. Ce rapport existant entre les échanges d'ions et l'humidité s'explique, d'après l'auteur, par la taille et la continuité des films d'eau dans les pores du sol, films d'eau servant de milieu de diffusion des cations.

C.- En fonction du pH:

Procédons à l'expérience suivante (A 10): traitons un sol par des solutions d'acétate d' NH_4 ajustées à des pH allant de 5 à 10 et dosons la quantité d'ions NH_4^+ adsorbés, c'est-à-dire la capacité d'échange; nous constatons que celle-ci croît d'un minimum à pH 5 à un maximum à pH 9 et décroît ensuite rapidement. Le taux de croissance par unité pH varie de 0,5 à 3 meq/100 gr; d'autre part cette variation est indépendante du type d'argile, du type de sol et de l'importance de l'échange. Des travaux de RHODES (A 45) mettent également en évidence l'influence du pH sur la capacité d'échange.

La capacité d'échange d'une argile ou d'un sol dépend donc du pH: il suffit d'ailleurs pour s'en rendre compte de regarder les courbes tampons de la fig. 2. Mais nous n'avons dit que ces courbes étaient très différentes de celles d'un acide faible typique, et nous allons maintenant essayer de les expliquer.

R.K. SCHOFFIELD montra que le pouvoir de rétention en cations des argiles se sépare en deux parties: entre pH 2,5 et 5, elles retiennent une quantité définie de cations, assez pour neutraliser le déficit de charges dû aux substitutions à l'intérieur des feuillets. Au-dessus de pH 6, les OH liés aux Si en bordure des feuillets commencent à se dissocier, et les argiles vont alors retenir en supplément assez de cations pour neutraliser l'acidité faible produite par cette dissociation. Pour SCHOFFIELD, les OH liés aux Al de la couche octaédrique ne participent pas à cette dissociation. La figure 9 donne une des courbes de Schoffield pour la montmorillonite, et le tableau III les capacités d'échange qu'il trouva pour la montmorillonite et la kaolinite en meq par 100 gr d'argile. Ces chiffres montrent bien que le nombre d'ions OH dissociés entre pH 6 et 7 est à peu près le même pour les deux argiles, bien que la charge permanente de l'argile montmorillonitique due aux substitutions à l'intérieur des feuillets soit à peu près 20 fois plus forte que celle de la kaolinite.

Les idées de SCHOFFIELD ne sont pas discutées pour la montmorillonite, mais il n'en est pas de même pour la kaolinite.

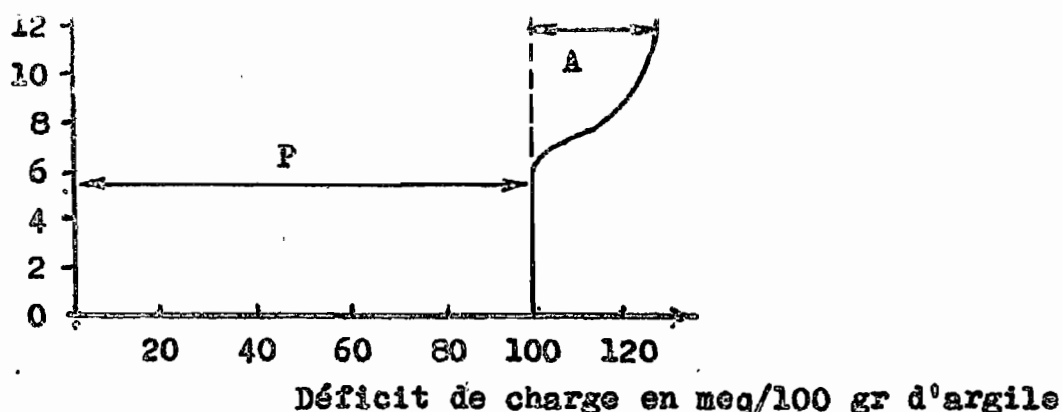


Figure 9.: Courbe de titration de la montmorillonite (A 48)

P = déficit de charge permanent de l'argile (substitutions)
 A = déficit de charge supplémentaire apparaissant aux pH élevés (dissociation des OH).

A R G I L E	pH		Due à la dissociation: des OH à pH 7
	2,5- 6	7	
Kaolinite	4	10	6
Montmorillonite	95	100	5

Tableau III

Il admet en effet (B 119) pour expliquer le déficit de charge permanent de cette argile, qu'il y a des substitutions dans la couche tétraédrique: ceci est difficilement acceptable. Ce déficit de charge permanent (A 25) serait plutôt dû à l'ion H^+ lié aux OH^- qui sont eux-mêmes liés aux Al de la couche octaédrique en bordure de feuillets. Dans la montmorillonite, cette cause s'ajouterait au déficit de charge dû aux substitutions pour former le déficit de charge permanent.

Au lieu de travailler sur des argiles pures, travaillons maintenant sur la fraction argile des sols. On constate alors que la courbe tampon obtenue (fig. 10) est très différente. En effet, le sol contient en plus de l'argile des composés inorganiques cristallins que l'on peut qualifier d'impuretés et qui, en milieu acide, acquièrent une charge positive par départ d'ions OH^- ; de ce gaz

fait, quoique le déficit de charge positif de l'argile proprement dite reste constant, le mélange qui constitue le sol voit son déficit de charge diminuer quand le pH baisse, et la plus grande partie de la courbe située à gauche de la ligne pointillée est due au développement des charges positives. Si on élimine les impuretés donnant ces charges positives, la courbe tampon obtenue devient semblable à celle de la montmorillonite (fig 9).

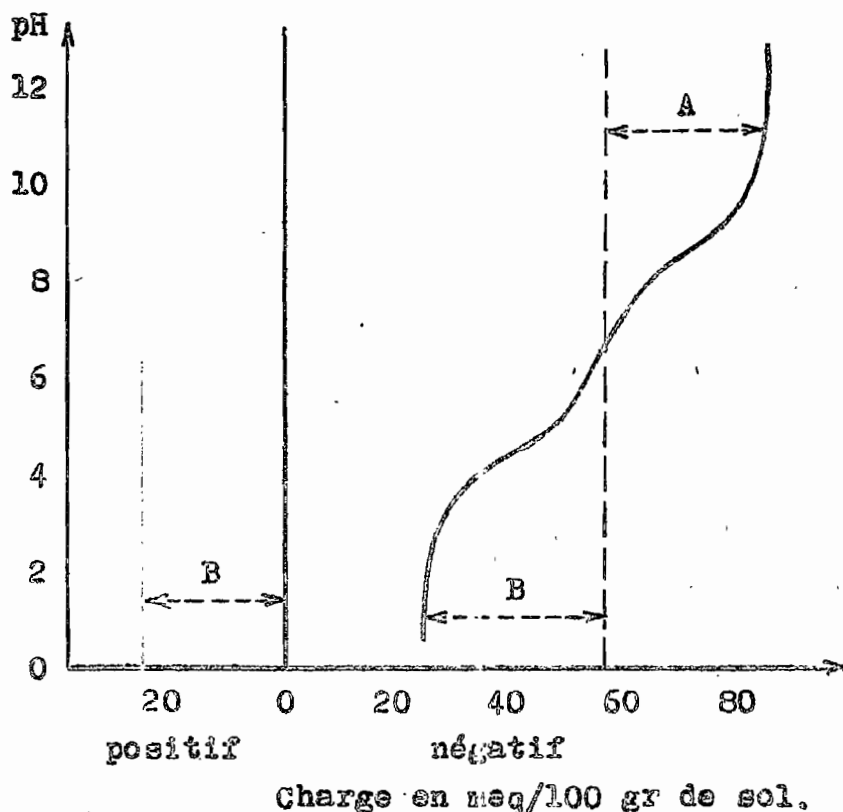


Figure 10 : Courbe de titration d'un sol argileux alluvial lourd.

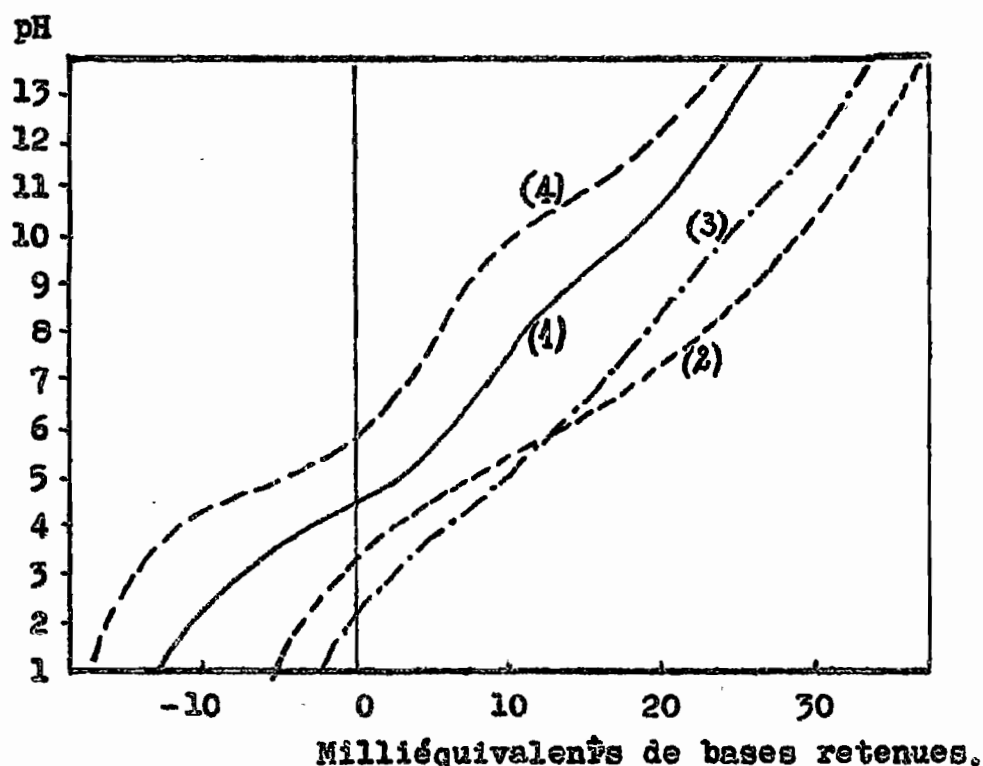
- P = charge négative permanente de l'argile.
- A = charge négative supplémentaire due à un pH élevé
- B = charge positive due à un pH faible.

D'après certains auteurs, l'apparition des charges positives serait également due au départ des ions OH liés aux Al de la couche tétraédrique en bordure des feuillets.

Les courbes de la figure 2 dépendraient également d'autres facteurs dont il ne fut pas tenu compte dans les figures 9 et 10.

On sait depuis longtemps que les sols acides contiennent de l'Aluminium facilement déplaçable; si un sol acide est lessivé par un sel neutre, une quantité considérable mais définie de composés alumineux est entraînée. D'autre part, SCHOFFIELD montra que

la courbe tampon d'un sol acide est fonction de l'aluminium: un sol n'ayant reçu aucun engrais minéral depuis plusieurs années, traité en laboratoire par de l' AlCl_3 , donnera une courbe semblable (courbe III de la fig. 11) à celle donnée par le même sol ayant reçu 600 livres de sulfate d'ammoniaque par acre et par an; d'après PAVER et MARSHALL (B 108) ceci indique que dans les sols acides l'aluminium se conduit comme un cation échangeable. De même, si on élimine l'Al du sol ayant reçu des engrais, en le déplaçant par du calcium, la courbe tampon obtenue (courbe 4) est identique à celle du sol n'ayant reçu aucun engrais (courbe 1).



- (1) : sol sans engrais depuis 1856
- (2) : sol ayant reçu 600 livres de sulfate d'ammoniaque par acre et par an depuis 1856
- (3) : sol sans engrais traité par AlCl_3
- (4) : sol ayant reçu des engrais, traité par HCl dilué puis par de l'eau pure

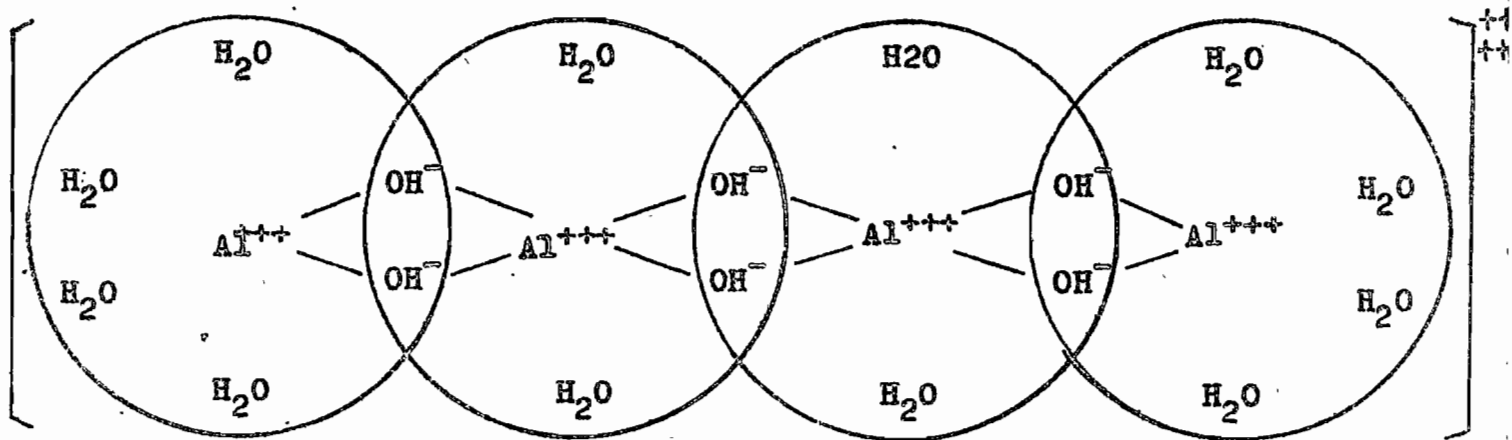
Figure 11 : Influence de l'aluminium sur la courbe tampon d'un sol de Rothamsted (R.N. Schoffield).

Le processus détaillé par lequel l'Al donne ces effets tampons n'est pas encore parfaitement connu. SCHOFFIELD (B 117) proposé le mécanisme suivant. Dès que l'acidité d'un sol devient

très grande ($\text{pH} < 4$) sa stabilité diminue et il se décompose en libérant suffisamment d'Al pour neutraliser une partie du déficit de charges positives permanentes de l'argile. Donc dans les sols très acides, l' Al^{+++} est présent sous forme d'ions isolés, chacun de ces ions étant entouré de 6 molécules d'eau. Quand le pH augmente par addition d'une base, ce qui augmente naturellement le nombre d'ions OH^- dans la suspension, des ions H^+ quittent une ou deux des molécules d'eau entourant les Al^{+++} , afin de neutraliser les OH^- , et par conséquent l'ion Al^{+++} aura pour entourage 4 ou 5 H_2O et 1 ou 2 OH^- . Cette unité semble être instable: si chacune a perdu un H^+ , elles mettent en commun les deux OH^- et perdent chacune 1 molécule d'eau; la nouvelle unité ne portera plus que 4 charges positives au lieu de 6, et ce seront les autres cations de la base ajoutée qui neutraliseront les deux charges négatives permanentes de l'argile qui ne seront plus neutralisées par les Al^{+++} . Ce processus peut être représenté ainsi:



Si le pH continue à monter, de plus en plus de molécules d'eau se dissocient, et finalement on obtient des unités de ce genre:



Si le pH dépasse 5, ces unités se réunissent et précipitent sous forme d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui reste stable jusqu'à pH 9; au-dessus de ce pH l'aluminium devient tétracoordonné et donne naissance à l'anion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

L'aluminium semble être le seul élément du sol qui puisse jouer ce rôle. L'hydroxyde ferrique précipite à pH 2,5 donc trop faible. En fait l'aluminium est à peu près le seul cation que l'on entraîne quand on lave les sols acides avec des sels neutres. Cependant MOREL (A 41) a montré qu'en milieu acide la vermiculite et la sépiolite perdent du Magnésium ce qui provoque une remontée du pH.

La conclusion de tout ce que nous venons de dire serait d'après RUSSEL (A 48) que la partie minérale des sols et les argiles, en milieu acide, ne seraient pas H^+ mais Al^{+++} . En effet, les feuillets d'argile sont instables si les seuls cations disponibles pour neutraliser leurs déficits de charge permanents sont des ions H^+ ; plusieurs auteurs (B 108, B 23, B 102 et A 21) montrèrent bien qu'il est impossible de préparer une argile entièrement saturée par H^+ ; les feuillets se détruisent pour libérer suffisamment d' Al^{+++} tétraédrique ou octaédrique, ou d'autres cations, avant que la saturation par H^+ soit complète. Ces conclusions sont certainement applicables aux autres argiles, d'autant plus qu'elles sont plus gonflantes ou qu'elles sont du type fibreux. Plusieurs auteurs en déduisent que l'argile ne serait pas H^+ mais H^+Al^{+++} . Des travaux inédits de G. MICHELSON sur la montmorillonite (voir Grim: A 22) suggèrent que le mouvement de l' Al des positions internes aux positions de cations échangeables sont favorisés par le séchage. D'autre part, la partie minérale d'un sol ou d'une argile, mise en suspension dans une solution acide d'un sel de concentration donnée ($ClNH_4$ N/5 par ex.) n'aurait pratiquement aucune de ces charges négatives neutralisées par H^+ , dans la gamme de pH 2,5 à 5: en effet, dans le nuage d'ions entourant les particules, le cation fusel est en quantité plus grande que l'ion H^+ . Ce n'est que lorsque le pH tombe en-dessous de 2,5 que la concentration en ions H^+ devient suffisante dans la suspension pour qu'elle soit dans le nuage d'ions en quantité équivalente à celle des cations; mais la solution est alors si acide que le feuillet d'argile est très instable.

D'après RUSSEL, une argile ne possède donc aucun pouvoir tampon véritable ni de vrais groupes acides à des pH inférieurs à ceux à partir desquels les OH liés aux Si de bordure commencent à se dissocier, c'est-à-dire à des pH inférieurs à 5 - 6. On peut parler de sols ou acides ou d'argiles acides, mais pas d'acides argileux ni d'argile H^+ .

D. - En fonction des cations échangeables:

D'après DEMONON et FARBIER (B 34 et A 15) la capacité d'échange des argiles est indépendante de la nature des ions (ils présentèrent des résultats qui sont assez convaincants: voir A 15 p. 290). Cependant, il fut montré par BRADFIELD que lorsqu'on utilisait différentes bases pour titrer les argiles, le pH et la quantité de bases nécessaires pour atteindre le point d'inflexion de la courbe varie énormément en fonction de la base utilisée. C'est surtout le pH qui change, et les variations sont frappantes si on compare des cations monovalents et divalents: les seconds donnent toujours des valeurs plus faibles.

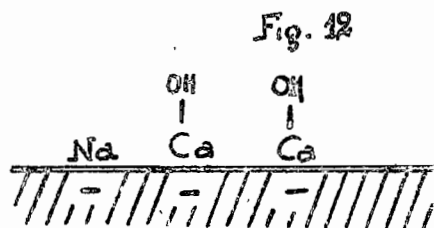
En 1932, MITRA (B 101) attira l'attention sur ce qu'il appelle un effet spécifique du cation sur la capacité d'échange. Il put établir que les quantités de bases nécessaires pour atteindre les points d'inflexion sont dans l'ordre: $Na < Ba < Ca$. Il montra également que les titrations faites en présence de sels

donnent des valeurs plus fortes que les titrations faites en présence de la base seule, bien que les pH des points d'inflexion soient nettement plus faibles.

La capacité d'échange varierait donc en fonction des cations échangeables. Pour expliquer ce phénomène, on peut avancer que:

- les cations échangeables sont retenus plus ou moins fortement par les argiles; nous examinerons cette rétention en détail plus loin.
- certains cations sont fixés sous forme non échangeable: il y a diminution de la capacité d'échange; nous en reparlerons également.

Pour expliquer l'augmentation de la capacité d'échange quand les cations échangeables sont polyvalents, plusieurs auteurs travaillant sur des montmorillonites, émettent l'hypothèse suivante: soit une surface d'un feuillet de montmorillonite avec ses charges négatives; si les cations échangeables sont monovalents, il n'y a pas de problème: ils se fixent sur les charges; mais s'il s'agit de cations divalents (A 25) il faudra deux charges négatives pour neutraliser chaque cation; or entre deux charges, on peut calculer qu'il y a une distance de 20 à 40 Å: l'ion Ca^{++} , par exemple, qui ne fait que 5 Å, ne va pas pouvoir neutraliser les deux charges; il va se placer sur une charge et fixer un anion, OH^- par exemple (fig. 12). Il y a donc fixation excédentaire de calcium et fixation d'anions pour compenser cet excédent.



BOWER et TRUOG (B 14) confirmèrent cette théorie: sur une montmorillonite, la capacité d'échange augmente beaucoup (100 à 200 %) quand on utilise des bases polyvalentes faibles (beryllium, fer ferrique, cuivre, thorium) en solution aqueuse; mais en solution dans l'alcool méthylique, les valeurs obtenues sont pratiquement normales. Le phénomène est donc bien imputable à la formation d'ions tels que $\text{Be}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{++}$. Les mêmes résultats furent obtenus sur les beidellites et illites; pour la kaolinite, les résultats sont moins significatifs. JENNY et ENGABALY (B 69) obtinrent les mêmes résultats avec le zinc.

Enfin, l'augmentation de la capacité d'échange est encore plus marquée si les cations échangeables sont de grands cations organiques polyvalents. Il suffit à ce sujet de citer les travaux récents de MOREL (A 41) qui montra que la fixation de ces grands cations organiques (dodécylpropylènediamine, dodécyltripropylène-tétramine) est toujours nettement supérieure à la capacité d'échange des argiles déterminées par des cations métalliques, et que cette fixation s'accompagne de celle d'anions Cl^- sur les charges non saturées des cations. On a : quantité de cations fixés = capacité d'échange + quantité d'anions fixés. On peut représenter

schématiquement le phénomène: figure 13 (A 25).

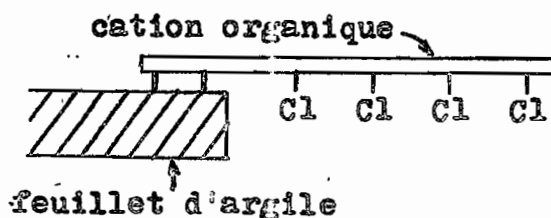


Figure 13.

E.- En fonction des anions:

Nous avons déjà montré qu'en milieu acide des charges positives peuvent apparaître par départ d'ions OH^- : la capacité d'échange en cations diminue.

Mais les anions peuvent également provoquer une augmentation de la capacité d'échange. C'est ce qui fut en particulier montré par TOIH (A 50) en phosphatant, silicatant et humifiant la fraction colloïdale d'un sol de Sassafrá. Cette augmentation de la capacité d'échange dépend de la nature du cation échangeable. D'après lui, cette augmentation de la capacité d'échange est due à la formation de nouveaux complexes ayant une capacité d'échange. Ces nouveaux complexes se formeraient par réaction entre les ions solubles ajoutés et des ions solubles présents dans les solutions du sol et capables de former des sels insolubles. En plus, des réactions entre les hydroxydes de fer et d'aluminium, ou un échange entre les anions ajoutés dans la solution et les OH^- présents sur l'argile, pourraient être responsables de la formation de nouveaux complexes. Ces hypothèses sont assez vagues.

F.- Par blocage des positions d'échange.

Ce blocage peut se faire de plusieurs façons.

1) Nous avons déjà montré que certains auteurs avaient prouvé qu'il était impossible d'obtenir une argile entièrement saturée par H^+ . En milieu suffisamment acide, des ions Al^{+++} sortent du feuillet et viennent saturer les positions d'échange: il y a diminution de la capacité d'échange par blocage des positions d'échange par Al qui est difficilement échangeable.

2) Sur les argiles de type vermiculite, la fixation d'ions K^+ ou NH_4^+ provoque le rapprochement des feuillets, la "fermeture" des feuillets (A 25, A 19), bloquant ainsi toutes les positions d'échange situées à la surface des feuillets. Le phénomène ne se produirait pas sur les montmorillonites car leurs charges négatives sont trop irrégulièrement réparties (A 25). Signalons que le

phénomène inverse peut se produire (A 19): sous l'action des racines des plantes et de l'eau, les feuillets d'argile illitiques fortement retenus entre eux par des ions K^+ peuvent "s'ouvrir", la capacité d'échange en cations augmente.

3)- Il peut y avoir précipitation d'hydroxydes entre les feuillets, bloquant les cations échangeables.

4)- Les grands ions organiques, s'adsorbant à plat sur les feuillets peuvent bloquer des positions d'échange (fig. 14). Ceci fut en particulier démontré par HENDRICKS (B 57) sur la montmorillonite: il suffit que la molécule organique ou l'ion organique couvre $80 \text{ \AA}^2$ pour bloquer une position d'échange. MOREL (A 41) constata également que la quantité de Calcium libérée était inférieure à la quantité de grands ions fixés, en tenant compte naturellement de la fixation excédentaire compensée par la fixation d'anions. MOREL l'explique en supposant que les ions Ca sont retenus fixés en des points inaccessibles (anfractuosités dues à des impuretés telles que les hydroxydes fixés sur l'argile) aux ions organiques trop grands.

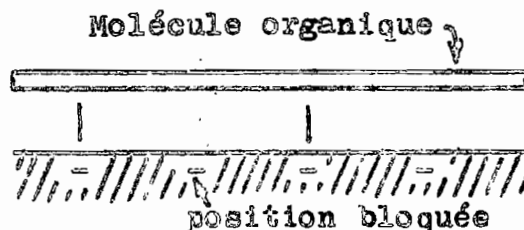


Fig. 14

Mais on peut également l'expliquer par le blocage des ions Ca par les ions organiques (fig. 15). Enfin, MC LEAN (A 36) constata également que la capacité d'échange d'une beidellite humique était plus faible que la somme des capacités d'échange des deux constituants; mais d'après lui cette perte de capacité d'échange n'est pas non plus due à un blocage des positions d'échange sur l'argile mais plutôt à une perte de capacité d'échange des acides humiques.

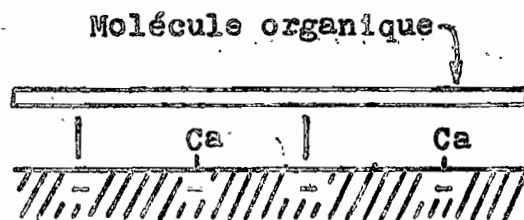


Fig. 15

On peut maintenant se rendre compte à quel point il est difficile de définir et par suite de mesurer la capacité d'échange d'un sol. RUSSEL (A 48) propose qu'on la définisse comme étant la charge permanente d'un sol qui correspond au point d'inflexion de sa courbe de titration. Mais nous avons vu que la

position de ce point est variable. L'idée de HOSKING (A 26) est meilleure, semble-t-il: pour une caractérisation complète des réactions d'échange, il faudrait donner:

- la capacité d'échange mesurée au pH du sol;
- la capacité d'échange mesurée à pH 9,
- la variation de la capacité d'échange en fonction du pH.

Mais encore faut-il être sûr de ce que l'on mesure comme pH, et d'autre part cette solution ne tient pas compte de l'influence des cations eux-mêmes. Nous rediscuterons de ce problème dans l'annexe consacrée aux méthodes de mesure.

VIII.- Lois quantitatives régissant les échanges.

Il est possible d'énoncer les lois suivantes:

A) Les réactions d'échanges ont toujours lieu entre cations.

B) Les réactions d'échange sont stoechiométriques, c'est-à-dire qu'un cation divalent d'échangera contre un autre cation divalent ou deux cations monovalents. Ceci fut encore vérifié récemment par R. MOREL (A 41) qui étudia le comportement d'ions de tailles très variées. D'autre part il montra que même pour les cations de grande dimension, il n'y a pas d'empêchement stérique à leur fixation.

C) "Les phénomènes d'échange entre un corps solide et une solution saline consistent en des substitutions équivalentes, qui modifient la composition ionique de la solution, c'est-à-dire les rapports mutuels des divers ions, mais non la quantité totale des molécules dissoutes. Avant d'en étudier les lois, il convient de se demander si le pouvoir absorbant du sol consiste uniquement en des phénomènes d'échange, ou si, au contraire, le complexe absorbant est capable d'agir sur la quantité totale de sels dissous, par fixation ou abandon de molécules salines. A cet égard, BARBIER et CHAMINADE (B 9) ont étudié comment varie la concentration saline des extraits aqueux d'un sol lorsqu'on fait varier le taux d'humidité. En opérant sur la couche arable d'un limon, ils ont constaté que dans des conditions d'humidité voisines de celles de la nature, la conductibilité électrique des extraits aqueux ainsi que leur concentration en calcium sont presque rigoureusement proportionnelles au rapport terre/eau (fig. 16). La quantité totale des électrolytes dissous rapportée à l'unité de poids de terre est donc très approximativement constante. Le sol n'adsorbe pas de molécules salines lorsque la concentration des sels augmente et n'en cède pas lorsqu'elle diminue. La solution se concentre ou se dilue comme si elle était séparée du sol.

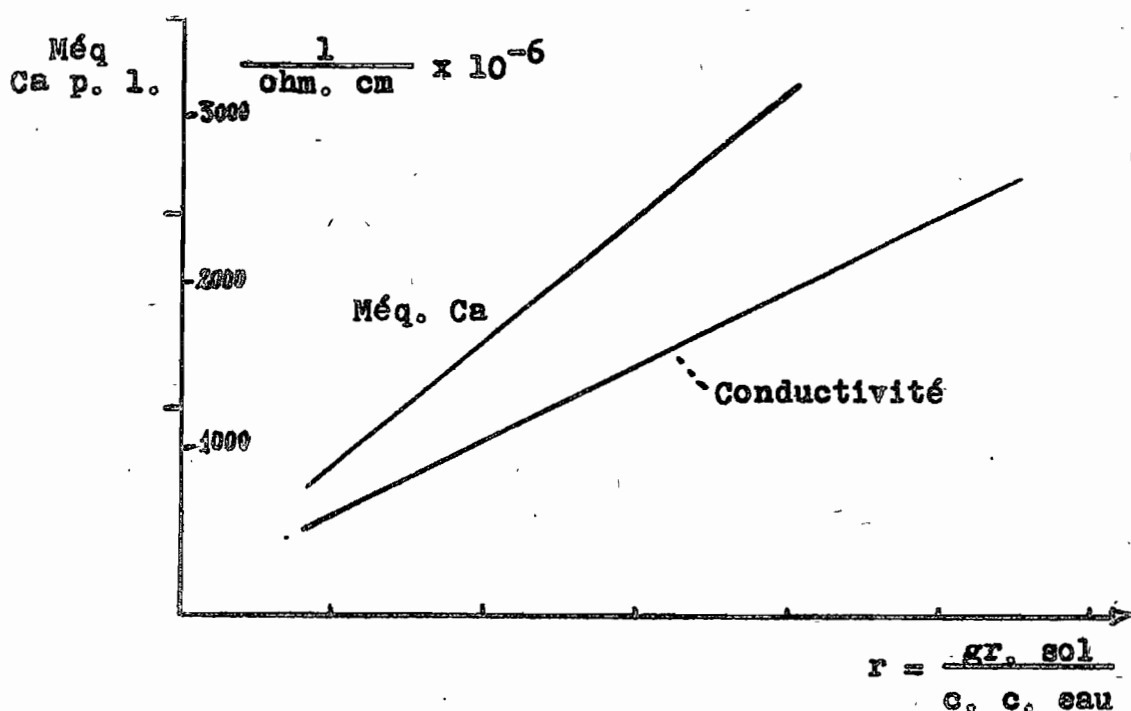
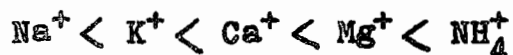


Fig. 16.- Influence de la variation du rapport sol/eau sur les extraits aqueux de sols. (B 9, A 15).

Le pouvoir absorbant du sol agit donc peu sur la concentration saline globale de la solution (A 15).

IX.- Echangeabilité des cations échangeables.

WAY (B 131) avait remarqué que, toutes autres choses étant égales par ailleurs, les divers cations ne sont pas aussi facilement déplaçables pour un cation donné, et par suite, qu'ils ne possèdent pas tous le même pouvoir d'hydratation pour remplacer d'autres cations. Il établit la série suivante:



ce qui signifie, par exemple, qu'en général le calcium déplacera facilement le sodium, mais que le sodium déplacera difficilement le calcium.

Ces phénomènes ayant une grande importance pratique, furent très étudiés. Il fut naturellement assez vite démontré que les choses n'étaient pas aussi simples que cela, et à l'heure

actuelle bien des problèmes restent à résoudre. Les facteurs qui entrent en jeu sont nombreux, et il en est de même des hypothèses proposées à partir de faits d'observations souvent très contradictoires. Nous nous proposons d'examiner ces différents facteurs, étant entendu que l'ordre dans lequel nous les présentons ne signifie rien quant à leur importance relative.

A.- Nature de l'ion.

1) Cations métalliques:

Toutes choses étant égales par ailleurs, plus la valence d'un cation est grande et plus son pouvoir de déplacement est grand d'une part, plus il est difficile à déplacer d'autre part. Sur ce point, tout le monde est à peu près d'accord. Reste maintenant à expliquer l'ordre des ions de même valence.

JENNY et GIESEKING (B 66 et B 49) établirent que, quel que soit l'ion préexistant sur l'argile, les ions monovalents étaient adsorbables dans l'ordre suivant:

$Li^+ < Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+ < H^+$; c'est la série lyotropique normale, et deux hypothèses peuvent être émises pour l'expliquer:

a) c'est la taille de l'ion hydraté qui détermine l'échangeabilité d'un cation: plus sa taille hydratée est grande et plus il est échangeable. Cette hypothèse fut défendue par:

- WIEGNER et JENNY (B 136) qui montrèrent que dans l'alcool la série lyotropique normale est inversée: c'est alors la vraie taille ionique qui influence l'échangeabilité des cations.

- ALTEN et KURMIES (B 5)

- WIEGNER (B 137) qui spécifia cependant que tout changeait quand on avait fixation sous forme non échangeable dans le réseau cristallin. Ce qui joue alors c'est la taille de l'ion deshydraté et non sa valence ou sa taille hydratée. C'est, en particulier le cas du K dont la taille ionique est de 2,66 Å, c'est-à-dire à peu près celle des cavités hexagonales de la couche lâche d'oxygènes où il peut donc se loger en devenant difficilement échangeable.

- MARSHALL (A 37)

b) c'est la taille de l'ion deshydraté qui joue; plus l'ion est petit et plus il est échangeable.

- BERNAL et FOWLER (B 11) présentèrent des données mettant en doute l'hydratation de certains cations.

- HENDRICKS, NELSON et ALEXANDER (B 60) firent des

	Rayon ionique en Å				Hydratation en molécules d'eau				
	Non hydraté		Hydraté						
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Li	0,68	0,78	10,03	7,3	12,6	10	15	11-13	13-14
Na	0,98	0,98	7,90	5,6	8,4	5	8	9-11	8-9
K	1,33	1,33	5,32	3,8	4,0	1	4	5-6	5
NH ₄	..	1,43	5,37	..	4,4	..	..	2-3	..
Rb	..	1,49	5,09	3,6	..	0,5			
Cs	..	1,65	5,05	3,6	..	0,2			
Mg	0,89	0,78	..	10,8	13,3	33	21	20-23	
Ca	1,17	1,06	..	9,6	10,0	22	22	19-22	
Sr	1,34	1,27	..	9,6	8,2	21			
Ba	1,49	1,43		8,8	4,1	17	14	18-20	
Al	0,79	0,57					57		
La	4,30	1,22					30,5		

Tableau IV.- Taille et hydratation des ions selon différents auteurs. (A 22)

A = Zachariassen; B = Goldschmidt; C = Jenny; D = Pallman
E = Remy; F = Pallman; G = Brintziner et Ratanarat; H = Bourion;
Ronyer et Hun; I = Baborovski, Velisch et Wagner.

études soigneuses de deshydratation qui semblent prouver que les ions Na, H et K et les ions trivalents ne sont pas hydratés quand ils sont adsorbés sur les argiles. D'autre part, Ca n'aurait que 6 H₂O et Li 3 H₂O.

- GRIM (A 22 et B 55) soutient cette théorie.

D'autres hypothèses furent émises. Pour Bar et TENDERLOO (B 8), la remplaçabilité d'un ion est liée à sa polarisation; quand elle augmente, la remplaçabilité ~~diminue~~ diminue car l'ion est tenu plus près de la surface adsorbante. KELLEY (B 76) fit remarquer que le pouvoir de déplacement d'un ion croit qualitativement avec son nombre atomique dans le cas d'ions de mêmes valence. Enfin WIKLANDER (A 57) définit le coefficient d'activité ionique qui dépend du rayon, de la valence et de l'hydratation de l'ion, mais aussi, comme nous le verrons, du degré de

protolysation, de la capacité d'échange de l'adsorbant et de la concentration de l'ion.

La situation est donc très confuse; tout le monde est à peu près d'accord sur l'ordre des cations; pour les divalents on aurait:

Mg Ca Sr Ba La

Mais il n'en est plus de même quand il s'agit d'expliquer cet ordre qui n'est valable, spécifions-le, que dans le cas d'un échangeur idéal.

Disons encore un mot de l'ion H que tout le monde reconnaît comme étant exceptionnel. D'après WIEGNER (B 137) et GRIM (B 22) il se comporte en général comme un di ou un trivalent peu hydraté. Mais JENNY et GIESEKING (B 66 et B 49) l'avaient placé à la fin de la série des ions monovalents, et SCHACHTSCHABEL (B 116) entre Na et K.

2) Cations organiques:

Les charges des argiles peuvent être neutralisées par de grands cations organiques. Ces cations ont un pouvoir de fixation très fort (A 19) dû en partie à des liaisons de Van der Waals (B 57). Il s'agit souvent d'une adsorption interlamellaire parallèlement aux feuillets d'argiles, et qui peut se faire sous forme moléculaire (B 16, B 85, A 35, B 113, B 10, B 132, B 121, A 41, A 47, A 19, B 57). Les cations organiques adsorbés sont déplaçables par d'autres cations de même taille, mais pas par des cations plus petits (A 50). Les protéines seraient adsorbées en tant que cations quand on se trouve du côté acide du point isoélectrique (B 41 et B 42).

B.- Action de l'adsorbant.

Plusieurs auteurs (B 66, B 49, B 8, B 64) mirent en évidence ce facteur. Les travaux de SCHACHTSCHABEL (B 116) sont très complets. Il montra que:

- sur une montmorillonite NH_4 : H et K sont également échangeables; les ions monovalents, mis à part Rb et Cs sont plus échangeables que les ions divalents; les divalents sont tous également échangeables (fig. 18)

- sur une kaolinite NH_4 quelques différences, mais faibles; cependant NH_4 est plus fortement retenu (fig 17)

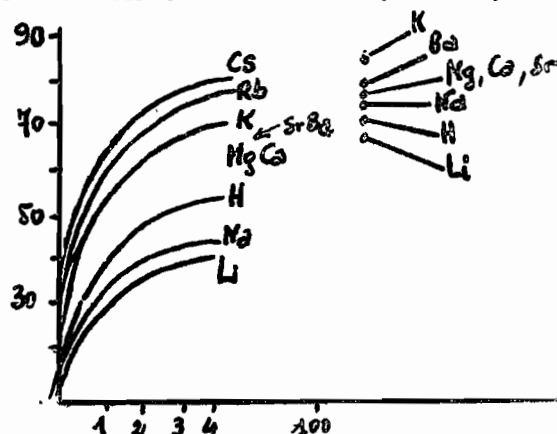


Fig. 17.- Echanges entre une kaolinite NH_4 et divers chlorures.

- sur une muscovite broyée NH_4^+ : NH_4^+ est encore plus fortement retenu et l'ordre des cations est assez différent (fig. 19); en particulier, H et K sont plus fortement retenus que les ions divalents.

- si on traite un mélange de montmorillonite et muscovite par une solution contenant de l'acétate d'ammonium et de l'acétate de calcium, la muscovite adsorbera relativement plus d'ions NH_4^+ et la montmorillonite relativement plus d'ions Ca; de même, si on met en compétition Ca et K, le premier sera relativement plus adsorbé par la montmorillonite et le second par la kaolinite. Ces adsorptions préférentielles s'expliquent très certainement par la fixation sous forme difficilement échangeable de NH_4^+ et K dans les cavités hexagonales de la surface des illites. SCHACHTSCHABEL proposa d'utiliser ces propriétés pour déterminer l'abondance relative d'illite et montmorillonite dans les sols. (HENDRICKS et ALEXANDER (B 59) étudièrent également le comportement d'un mélange montmorillonite + illite vis-à-vis d'un mélange H + Ca: les illites adsorbent plus d'H et les montmorillonites plus de Ca; d'où également des méthodes de dosage).

ALLAWAY (B 2) étudia plus spécialement le déplacement de Ca par H et Ba sur différentes argiles. En ce qui concerne le déplacement de Ca par H, ce qui correspond à la disponibilité du Ca pour les plantes, il trouva:

bentonite < illite < kaolinite < tourbe.

Le remplacement de Ca par Ba donne à peu près les mêmes résultats

MATTSON et LARSON (B 96 et B 97) résumèrent les faits de la façon suivante: les argiles ayant une forte capacité d'échange en cations, donc ayant en surface des feuillets une forte concentration en ions échangeables, retiennent le Ca par rapport au Na et au K, plus fortement que les particules d'argiles ayant une faible capacité d'échange, donc peu de cations à la surface des feuillets. Ainsi, si on met une montmorillonite et une kaolinite séparément dans une solution contenant KCl et CaCl_2 , la kaolinite adsorbera relativement plus de K par rapport à Ca que la montmorillonite (ceci pourrait s'expliquer par le fait que la montmorillonite peut fixer beaucoup plus de CaOH^+ que la kaolinite). Donc, quand une argile se trouve en milieu acide, ce qui diminue le nombre de cations échangeables, elle retient mieux les ions K que les ions Ca; en pratique: quand un sol est soumis à un lessivage, son acidité grandissant, le calcium disparaît plus vite que le potassium.

C'est à WIKLANDER (A 57) que nous devons une explication théorique satisfaisante de cette action des adsorbants sur les échanges d'ions. Il résulte des expériences que le pouvoir de déplacement de l'ion H dépend intimement de la force acidoïde. Par conséquent, pour un acidoïde complètement protolysé du type de la résine sulfonique, la tendance à l'adsorption de l'ion H est déterminée par les mêmes facteurs que pour les autres cations.

D'après l'aptitude des ions étudiés à déplacer NH_4 d'une résine, la série suivante, qui correspond à un acidoïde idéal, a été obtenue:



H est donc placé ici tout au début de la série; mais plus l'acidoïde devient faible, plus le pouvoir de déplacement de l'ion H croît, et plus sa place dans la série évolue vers la droite. Dans les acidoïdes qui contiennent à la fois des groupes acides forts et faibles, le pouvoir de déplacement de l'ion H devient une fonction du degré de saturation en cations, l'énergie de fixation de l'ion H augmentant plus rapidement que pour les autres cations avec le degré de saturation. Quand des échangeurs de forces différentes sont mélangés, ou lorsqu'un échangeur d'ions a des groupes acidoïdes de forces différentes et de distribution irrégulière, la distribution des cations adsorbés sur l'échangeur varie suivant le degré de saturation en cations: plus celui-ci est faible et plus la distribution devient irrégulière.

La théorie de WIKLANDER que nous venons d'exposer permet donc de comprendre et le comportement de l'ion H dans les échanges, et l'influence de l'adsorbant sur ces échanges.

Pour terminer, nous signalerons encore quelques travaux:

- BARSHAD (B 10): sur la vermiculite, les échanges sont réversibles entre Na, Ca, Mg, et K, mais pas entièrement entre K, NH_4 , Rb et Cs car il y a fixation sous forme non échangeable.

- WALKER et MILNE (B 133), obtinrent les mêmes résultats que Barshad.

En résumé, l'influence des adsorbants sur l'échangeabilité des cations est due:

- a) à leur capacité d'échange (origine et importance)
- b) aux accidents de surface tels les cavités hexagonales.

C.- Action de la concentration:

Les premiers faits rapportés à ce sujet le furent par KELLEY et CUMMINS (B 78): le déplacement des ions Ca et Mg par l'ion Na dans des sols de Yolo de Californie est d'autant plus important que la concentration en Na dans la solution est plus forte.

Ce fut ensuite GEDROIZ (B 48) qui présenta des résultats intéressants obtenus sur un chernozem: le remplacement de Ca et Mg par NH_4 augmente quand la concentration en NH_4 de la solution augmente; si les échanges de cations sont des réactions

stoechiométriques qui suivent la loi d'Action de Masse, cette observation n'a rien d'anormal (A 22); mais GEDROIZ ajoute qu'il ne s'agit pas d'une relation directement proportionnelle, et le rapport Ca déplacé / Mg déplacé n'est pas égal à 1. Le facteur concentration n'est donc certainement pas le seul facteur qui influence l'échangeabilité des cations. C'est d'ailleurs ce que démontrent les courbes de SCHACHTSCHABEL (B 116) (fig. 17, 18 et 19): une augmentation de la concentration provoque une augmentation du pouvoir de déplacement d'un cation, mais la valeur de cette augmentation dépend du cation à remplacer, du cation remplaçant et des valences des deux cations.

Nous avons dit que Gedoiz avait remarqué que le rapport Ca déplacé / Mg déplacé n'est pas égal à l'unité. Plusieurs auteurs en cherchèrent les raisons (A 57, A 49, B 75). Les résultats sont concordants: quand on met en présence d'une argile les mêmes quantités de deux ions de même valence et même pouvoir de remplacement ($K^+ - NH_4^+$, $Ca^{++} - Ba^{++}$), ils sont à peu près également adsorbés quelles que soient leurs concentrations dans la solution du sol. Par contre, dans le cas de paires d'ions de valences différentes, une diminution de la concentration provoque une augmentation de l'adsorption du cation polyvalent et une diminution de l'adsorption du cation monovalent (tabl. V). D'après KELLEY (B 76) aucune explication satisfaisante de ces faits ne peut être donnée.

	Sol 14037				Sol 16617			
	0,005N	0,05 N	0,25 N	1,0 N	0,005N	0,025N	0,25 N	1,0 N
	még	még	még	még	még	még	még	még
Ca	6,62	5,26	3,38	2,52	5,28	5,00	2,86	1,84
Mg	5,31	4,35	2,56	1,93	4,18	4,12	2,26	1,79
K	2,06	4,35	9,06	11,70	2,00	4,40	7,48	10,74
H	14,01	13,95	13,00	12,05	14,64	12,48	13,30	11,63
Totaux	13,99	14,05	15,00	15,95	11,36	13,52	12,70	14,37

Tableau V.- Quantités de cations retenus, en még/100 gr, par deux sols après percolation par une solution contenant 4 cations (A 40).

D.- Influence des cations préexistants sur l'adsorbant.

WIEGNER (B 135) compara l'adsorption des ions NH_4 et Ca et constata que c'est l'ion qui a été adsorbé le premier sur l'argile qui est le plus fortement retenu. Ceci peut, à première vue, s'interpréter facilement: il est normal de penser que ce sont les plus fortes liaisons de l'adsorbant qui seaturent les premières. Wiegner observa encore que ce phénomène d'hystérésis, assez important pour les permutites et les kaolinites, était presque négligeable pour les bentonites (montmorillonites). Par contre, BOTTINI (B 13) trouva que le phénomène était au contraire assez marqué sur les permutites et les bentonites, et négligeable sur les kaolinites. Enfin, VANSELOW (B 129) montra que certains couples de cations tels Ba-Ca et Ba-Cu ne présentaient aucun phénomène d'hystérésis: la remplaçabilité de ces cations entre eux n'est pas fonction de l'ordre dans lequel ils sont adsorbés par l'argile. Les résultats sont donc assez contradictoires.

GEDROIZ (B 48): le pouvoir de remplacement des cations varie avec le cation préexistant sur l'argile. S'il s'agit de remplacer Ca , l'ordre est le suivant:



Mais s'il s'agit de Mg , on a:



et s'il s'agit de déplacer Ba , on a:



En particulier, NH_4 change donc complètement de position quand on remplace Ca par Ba sur l'adsorbant.

JENNY et GIESEKING (B 66 et B 49) reprirent les travaux de Wiegner et Gedroiz et trouvèrent que pour les ions monovalents le facteur cation préexistant sur l'argile n'affectait pas l'ordre dans lequel ils sont classés. Par contre, pour les cations divalents, il trouva:

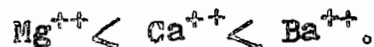
- remplacement de NH_4 :



remplacement de H :

$\text{Mg}^{++} < \text{Ba}^{++} < \text{Ca}^{++} < \text{Sr}^{++}$; ceci est en désaccord avec les résultats de MITRA (B 101) qui avait trouvé que $\text{Ca}^{++} < \text{Ba}^{++}$.

- remplacement de Ca :



E.- Influence du degré de saturation et de la nature
de l'ion complémentaire.

L'opinion générale qui a prévalu pendant longtemps est la suivante: un cation échangeable devient de plus en plus difficile à remplacer quand sa concentration à la surface de l'adsorbant diminue. Mais bientôt apparut l'importance des ions complémentaires.

"Prenons par exemple une terre à briques (A 15 et B 33)
1° renfermant un excès de carbonate de calcium;
2° décarbonatée mais saturée de Ca à pH 7;
3° complètement décalcifiée, et comparons dans les trois échantillons la fixation de l'ion K d'une solution de KCl 1% renouvelée plusieurs fois (tabl. VI). On constate que la fixation de l'ion K se trouve assurée d'une manière d'autant plus énergique que l'argile est mieux pourvue en Ca échangeable" (A 15).

	1er passage	2e passage	3e passage	4e passage	Après 5 passages
CaCO ₃ en excès	0,640	0,142	0,125	0,058	1,007
décarb. pH = 7,0	0,646	0,420	0,104	0,046	0,954
décalcifié acide	0,025	0,105	0,064	traces	0,395

Tableau VI.- K fixé (en KCl) pour 100 gr de terre
à briques (B 33).

AYERS (B 7) et BRAY (B 17) arrivèrent aux mêmes résultats. Par contre JENNY et AYERS (B 68) avaient trouvé qu'une augmentation de la saturation d'un sol en Calcium libérait du K. Plusieurs auteurs essayèrent d'expliquer ces résultats contradictoires. D'après MEHLICH (B 99) et REITEMEIR (B 111) ils sont dus à l'utilisation de différents matériaux d'échange, et REITEMEIR ajoute qu'il est impossible de généraliser l'influence de la saturation en Ca sur l'adsorption en K. Cependant PEECH et BRADFELD (B 109) émettent l'hypothèse suivante:

1) Quand une argile est en suspension dans une solution contenant des sels neutres d'un acide fort, le Ca échangeable augmente. Dans ce cas, le K diminuera dans la solution quand on augmentera la saturation en Ca puisque des H fortement adsorbés ont été remplacés par des Ca moins fortement adsorbés. Cependant, comme le précisent HARWARD et MEHLICH (A 24), ceci suppose que H est toujours plus fortement adsorbé que Ca, ce qui peut ne pas être vrai.

2) Le calcium échangeable augmente aussi dans les argiles en suspension dans des solutions ne contenant pas de sels

neutres. Mais dans ce cas, l'hydrolyse des cations augmentera quand l'argile sera de plus en plus saturée en Calcium; il y aura donc moins de Calcium K adsorbé sur les sols saturés en Ca.

Les travaux de WIKLANDER (B 31) puis de WIKLANDER et GIESEKING (B 49) précisèrent bien des points. D'après WIKLANDER l'échangeabilité ou le pourcentage de remplacement d'un ion quelconque adsorbé (M) par l'addition d'une petite quantité d'un électrolyte, est déterminé par:

- la facilité avec laquelle l'ion (M) est libéré, ceci étant exprimé par le coefficient d'activité de l'ion dans la condition adsorbé. Nous avons vu que ce coefficient d'activité dépend du rayon, de la valence et de l'hydratation de l'ion. Plus l'activité de l'ion est faible par rapport à celle des ions complémentaires, et plus le remplacement de cet ion sera difficile.

- le degré de saturation (D) de l'ion (M), exprimé en % du total des ions échangeables. Plus il y a de différence entre le coefficient d'activité d'un ion et ceux des ions complémentaires, plus l'échangeabilité de cet ion est influencé par la variation du degré de saturation.

- par la valence de l'ion (M) en regard de celle des ions complémentaires.

- la nature des ions complémentaires exprimée par leur coefficient d'activité à l'état adsorbé, et leur valence. L'échangeabilité de l'ion (M) grandira si un ion complémentaire de faible coefficient d'activité est remplacé par un ion ayant un fort coefficient d'activité, et inversement. Pour un échangeur idéal l'ordre d'échangeabilité des ions est:



quand ces ions fonctionnent séparément comme ions complémentaires. Le coefficient d'activité de ces ions décroît de Li à La;

- la capacité d'échange,
- la quantité totale d'ions remplacés.

Si le colloïde est saturé par deux ions M1 et M2 de même valence quand le degré de saturation de M1 diminue, son échangeabilité peut grandir, ne pas changer ou décroître. Elle grandira si le coefficient d'activité de M1 est plus grand que celui de M2; elle ne changera pas si $M1 = M2$; elle diminuera si M1 est inférieur à M2. Le premier et le troisième cas sont illustrés par les ions K et Na. Le rapport des coefficients Na/K est de 1,96 sur une résine. Si on ajoute une certaine quantité d'électrolytes à un adsorbant saturé en K et Na, le pourcentage de Na remplacé augmentera quand le degré de saturation en Na diminuera. Si l'échangeur n'est saturé qu'en Na ($D_{Na} = 100$), peu de Na sera remplacé, mais quand la quantité de Na diminuera, son remplacement augmentera et tendra vers une valeur maximum quand D_{Na} tend vers zéro. Pour le potassium, c'est le contraire: l'échangeabilité est maximum pour $D_K = 100$, $D_{Na} = 0$; elle tend vers un minimum quand D_K tend vers zéro. Pour le calcium, il deviendra de plus en plus difficilement échangeable quand sa concentration sur l'argile diminuera.

Ces résultats restent valables à des concentrations très faibles (B 49) de l'ordre de 0,1 %: l'échangeabilité de K diminue quand la concentration en K diminue sur l'argile si l'ion complémentaire est Na, mais augmente si l'ion complémentaire est Ba; en effet, $Na > K > Ba$ au point de vue coefficient d'activité. En ce qui concerne l'action du calcium apporté par les chaulages sur l'échangeabilité des autres ions, tout dépend de la nature de l'argile. Ca a un plus grand pouvoir de déplacement que H dans la montmorillonite; mais c'est le contraire dans la plupart des autres échangeurs. Par conséquent, un remplacement de H par Ca ne se traduit pas par une plus grande échangeabilité des ions complémentaires que dans certains cas. Enfin, les limites maximum et minimum de l'échangeabilité d'un ion dépend de la nature de cet ion, des ions complémentaires et de l'échangeur. (Signalons que les travaux de Wiklander et Giesecking se rapportant aux faibles concentrations ont été réalisés sur un échangeur idéal (Amberlite IR-1) ne comportant aucune cavité pouvant fixer des ions sous forme non échangeable. Il faut donc être prudent si on veut appliquer leurs résultats aux sols: les erreurs introduites par ces cavités sont naturellement d'autant plus grandes que les concentrations sont plus faibles. A partir de moins de 10 %, les erreurs deviennent trop grandes. Les travaux de Wiklander et Giesecking ne sont donc applicables aux sols que pour les ions facilement échangeables).

Pour terminer, il nous faut parler des travaux plus récents de WHITNEY et PEECH d'une part, HARWARD et MEHLICH d'autre part.

WHITNEY et PEECH (A 56) montrèrent, en utilisant la membrane de DONNAN pour déterminer l'activité des ions, que l'activité des Na^+ provenant de l'argile et des sels diffusibles de sodium, dans les suspensions d'argiles, augmentait quand la saturation en Na de l'argile augmentait et quand la concentration en NaCl ou Na-argile augmentait dans la suspension. Cette augmentation anormale de l'activité des ions peut être attribuée à la diminution de l'épaisseur de l'atmosphère ionique des particules d'argiles, d'où une plus grande concentration en Na^+ osmotiquement actif dans la partie extérieure de la "double-couche".

HARWARD et MEHLICH (A 24), travaillant sur une bentonite et une halloysite, étudièrent l'influence d'additions d'acide (HCl) sur ces argiles saturées en bases (K et Ca). Sur la bentonite, quand on ajoute plus de 0,09 méq d'HCl pour 1 méq de capacité d'échange, la quantité de K non adsorbé par l'argile augmente avec le degré de saturation en Ca, atteint un maximum puis décroît. La valeur exacte de ce maximum dépend de la quantité d'HCl ajoutée. Donc l'influence du degré de saturation en Ca sur l'adsorption du K dépend de l'acidité. En supposant que les argiles sont H - Al, on peut s'attendre à ce que, si on ajoute toujours

la même quantité de KOH mais des quantités croissantes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on aura donc successivement les systèmes suivants:

argile H - K - Al

Argile H - K - Ca - Al

argile K - Ca - Al

argile K - Ca

En supposant exacte la série $\text{Al} > \text{Ca} > \text{H}$: pour une acidité donnée, la quantité de K déplacé va croître quand la saturation en Ca augmente, ceci jusqu'au moment où tous les H seront remplacés par des Ca. Après, la quantité de K déplacé diminuera quand la saturation en Ca augmentera. Il est normal que le maximum dépende de l'acidité, c'est-à-dire de la quantité d'ions H dans le système. Ces phénomènes ne peuvent plus se produire dans les minéraux à 7 Å : H y est plus fortement retenu que Ca. Des quantités appréciables de K et Ca sont en solution quand il n'y a pas d'électrolytes. Dans ces conditions, K et Ca en solution augmenteront quand la saturation en Ca augmentera.

F.- Influence des anions.

D'après NEZNAYKO (B 105), le déplacement de Na par Ca sur une montmorillonite dépend beaucoup de l'anion présent dans la solution: OH^- ou SO_4^{--} .

D'après HARWARD et MEHLICH (A 24), en l'absence d'interaction spécifique entre l'anion et le cation métallique, telle la formation d'un sel insoluble, l'échange entre H et un cation est indépendant de l'anion présent dans la solution, tant que le pH se trouve au-dessus de celui pour lequel l'acide de l'anion est complètement neutralisé.

D'après MELSTED et BRAY (A 40), les anions n'affectent pas les échanges de cations.

TOTH (A 50) fit une étude détaillée de l'influence des anions fixés par le sol. Il sépara la fraction colloïdale de l'horizon B d'un sol de Sassafras et la traita par des phosphates, silicates et humates. Voici ses résultats:

1) La rétention des cations est influencée par le traitement:

sol non traité ou humifié:	$\text{K} < \text{Ca} < \text{Ba} < \text{Mg}$
sol phosphaté:	$\text{K} < \text{Ca} < \text{Mg} < \text{Ba}$
sol silicaté:	$\text{Ca} < \text{K} < \text{Ba} < \text{Mg}$

2) L'hydrolyse des cations à partir des colloïdes saturés en cations et traités, est plus grande qu'à partir de colloïdes non traités. La quantité de cations hydrolysés après 4

semaines donne les séries suivantes:

- colloïde non traité: $Ba < Ca < K < Mg$
- colloïde K: hum. > Phosph. > silic. > non traité
- " Ca: phosph. > silic. > hum. > non traité
- " Mg: hum. > silic. > phosph. > non traité
- " Ba: non traité = hum. > silic. > phosph.

Donc les traitements augmentent la libération des cations.

Enfin, récemment, SCHUFLE (A 49) étudia l'influence des anions complexants sur la kaolinite. En l'absence d'anion complexant, on a:



Mais quand un anion complexant (citrate ou fluorure 0,01 N) est présent, l'ordre est exactement renversé. L'auteur note que dans l'humus on trouve de bons agents complexants. L'adsorption du potassium par l'argile des sols doit être facilitée par la présence de ces agents. Et il est possible que l'addition d'agents complexants organiques ou inorganiques au moment de la fumure potassique facilite l'adsorption du K.

G.- Influence de la température.

Cette influence, dont l'intérêt est assez théorique, interessa de nombreux auteurs, car son étude permet d'apporter quelques précisions sur le comportement des cations. Mais une fois de plus, les résultats sont assez contradictoires.

D'après KELLEY (B 76), l'effet de la température sur les échanges de cations est en général faible. WIEGNER (B 135) avait cependant trouvé un petit coefficient négatif et KELLEY et BROWN (B 77) trouvèrent que les réactions d'échange sont un peu accélérées par une augmentation de la température.

Trois auteurs: HOFMANN, ENDELL et KLEMEN (B 61) (B 62) étudièrent la question plus à fond. Leurs résultats sont résumés dans le tableau VII. On voit que d'une façon générale la capacité d'échange est réduite par le chauffage, mais cette réduction n'est pas uniforme et varie avec le cation échangeable présent. D'autre part, la place des cations dans les séries de remplaçabilité change. Par exemple, pour les montmorillonites Li et Ca, la réduction de la capacité est forte dès 125°; mais elle est faible pour la montmorillonite Na: ceci veut dire que le chauffage affecte la remplaçabilité de Li et Ca mais pas celle de Na. D'autre part, cette réduction de la capacité d'échange s'accompagne toujours de la perte du pouvoir gonflant de la montmorillonite.

Les auteurs interprètent leurs résultats de la façon suivante: quand on chauffe, les ions ont tendance à pénétrer à l'intérieur des feuillets. Comme l'ion Li est petit, il peut fa-

Minéral	Temp. de chauffa- ge en °C	Temps de séchage en jours	d(001) en Å		Cations échang. en méq %
			Argile dessé- chée	Argile hydratée	
Montmorillonite Ca.	105	2	10,2	20	93
	300	2	9,8	20	41
	390	14	9,6	9,6	12
	490	14	9,6	9,6	6,1
	700	2	9,6	9,6	26
Montmorillonite Na	105	2	9,8	9,6	95
	300	2	9,8	30	90
	390	14	9,6	21	68
	490	14	9,6	9,6	39
	700	2	9,6	9,6	3,4
Montmorillonite Li	20	..	10,2	30	98
	105	2	10,5	30	56
	125	2	10	10	31
	200	2	10	10	20
Illite, Sarospatak, Hongrie.	105	2	..	...	17
	300	2	..	...	14
	500	2	..	...	11
	700	2	..	...	9

Tableau VII.- Influence de la température
sur la capacité d'échange (B 22)

cilement pénétrer dans les feuillets, atteignant peut-être les espaces vides de la couche octaédrique, et il suffit de chauffer un peu pour provoquer le phénomène. Par contre, l'ion Na est assez gros; il faudra chauffer fortement et longtemps pour provoquer sa pénétration: une montmorillonite saturée en Na conservera donc sa capacité d'échange plus longtemps.

MARSHALL et ses collègues (B 91) obtinrent des résultats semblables, et ANDREWS et MALDONADO (B 6) montrèrent que la quantité relative de K, Ca, et H remplaçable diminuait quand

on chauffait, alors que Na et Mg augmentaient. Enfin, WIKLANDER (A 57) montra qu'en chauffant à 100° dans l'eau, l'échangeabilité des ions adsorbés diminuait, mais l'amplitude de cette diminution dépend des ions: elle est beaucoup plus marquée pour K et Mg que pour Ca et Na.

Nous concluons en disant avec Grim (B 22) qu'il est logique de penser que l'influence de la température sur l'échangeabilité des cations sera plus accentuée pour les argiles gonflantes type montmorillonite qui ont des cations échangeables entre les feuillets, que pour les argiles dont la capacité d'échange est surtout due à des liaisons de bordure (kaolinite). D'autre part, à température élevée, quand il n'y a plus ou presque plus d'eau entre les feuillets, c'est la taille de l'ion et sa forme géométrique par rapport à la structure des couches d'oxygènes qui commandent sa remplaçabilité.

H.- Influence de l'humidité.

Nous signalerons à ce sujet les travaux récents de BROWN (A 9) dont nous avons déjà parlé. Le tableau VIII montre que quand l'humidité baisse, le K échangeable diminue (fixation de K sous forme non échangeable), le phénomène étant d'autant plus marqué que la granulométrie du sol est plus fine.

Type de sol	Ca / K	
	pF 3	pF 4,2
Argileux	275	110
	266	95
Limoneux	20	65
	10	60
Sablo-limoneux.....	7	10

Tableau VIII.- Influence de l'humidité sur le rapport Ca / K d'après BROWN (A 9).

K.- Rétrogradation des ions.

Ce problème devant être traité dans un exposé sur le K, nous n'insisterons pas.

Il s'agit d'une fixation des cations sous forme non échangeable. Elle intéresse surtout les ions K, NH₄ et Mg (A 12)

mais également les ions Rb et Cs (B 10) qui, nous l'avons vu, (fig. 17, 18 et 19) sont toujours retenus en plus grande quantité que la plupart des ions monovalents et même divalents (B 116). Pour les ions K et NH₄, cette fixation se fait dans les cavités hexagonales des couches tétraédriques. Il en serait de même pour Mg qui pourrait également se fixer par formation d'une couche brucitique donnant naissance à une chlorite. (B 21). Cette fixation des ions K, NH₄ et Mg est très forte sur les illites et vermiculites, moins sur les montmorillonites et nulle sur les kaolinites dont les feuillets sont parfaitement accolés entre eux (A 22).

XI.- Les lois quantitatives régissant les échanges.

L'étude des différents facteurs qui agissent sur la capacité d'échange et sur l'échangeabilité des cations fait bien ressortir à quel point les phénomènes d'échanges sont complexes et qu'il doit être impossible d'établir des lois précises qualitatives et quantitatives permettant de prévoir exactement ce qui va se passer. Pourtant de nombreux auteurs ont essayé de traduire les phénomènes d'échange par des équations ayant essentiellement pour but de calculer les constantes d'équilibre de ces échanges. Nous nous proposons de passer en revue la plupart de ces équations, et nous verrons qu'aucune ne satisfait tout le monde. Ceci n'a rien d'anormal: ce n'est que le jour où tous les facteurs intervenant seront parfaitement connus que l'on pourra essayer d'établir des équations valables dans tous les cas possibles.

La plupart des équations proposées sont fondées sur:

1) La loi de Freundlich (B 45):

"Si à volume constant on fait varier la proportion des deux phases, il s'établit très rapidement entre la concentration y dans l'adsorbant et la concentration x dans le liquide un équilibre régi par la relation exponentielle de la forme:

$$y = K x^{1/p}$$
 où p est une constante supérieure à l'unité et K la constante d'équilibre. Plus 1/p est petit et plus l'adsorption est énergique. On déduit de la formule précédente un certain nombre de caractères importants du phénomène:

- la concentration dans l'adsorbant varie beaucoup moins vite que la concentration dans la solution; elle est plus intense pour les solutions diluées que pour les solutions concentrées.
- dans la région de la courbe la plus éloignée de l'origine, le rapport dy/dx, c'est-à-dire l'inclinaison de la tangente sur l'axe des y est petit et varie peu, c'est-à-dire qu'à

une faible variation de concentration dans l'adsorbant correspond une variation importante dans la solution en équilibre avec lui. Au contraire, quand on s'éloigne suffisamment de la saturation pour se rapprocher de l'origine de la courbe, ~~dx/dx~~ dy/dx augmente rapidement et devient très grand: il y a rétention énergétique des ions adsorbés." (A 15).

2) La loi d'action de masse de Guldberg et Waage:

"A température constante et en milieu homogène, la vitesse de réaction à l'instant t est proportionnelle au produit des concentrations moléculaires des corps réagissant, chacune de ces concentrations étant affectée d'un exposant égal au nombre de molécules qui participent à la réaction". Cette loi est improprement appelée loi d'action de masse: il vaudrait mieux dire loi d'action des concentrations. Si une réaction est représentée par l'équation chimique:



la vitesse de la réaction est donnée par la relation:

$$v = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$$

C_A et C_B désignant les concentrations moléculaires des corps A et B dans le mélange. S'il s'agit d'un équilibre, les vitesses des deux réactions seront données par les relations suivantes:

$$v' = k' \cdot C_{A'}^{m'} \cdot C_{B'}^{n'} \quad \text{et} \quad v = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$$

Quand l'équilibre est atteint, on a $v = v'$, et:

$$\frac{C_{A'}^{m'} \cdot C_{B'}^{n'}}{C_A^m \cdot C_B^n} = \frac{-k}{k'} = K = \text{constante d'équilibre}$$

Cette équation peut s'écrire symboliquement:

$$\frac{(A')^{m'} \cdot (B')^{n'}}{(A)^m \cdot (B)^n} = K$$

3) La loi de Donnan:

"Si on désigne par x la concentration en anions et cations dans la solution extérieure, y celle de la solution micellaire et z celle des cations combinés à l'argile, l'équilibre est exprimé par la formule: (A 15)

$$x^2 = y (y + z)$$

Cette loi s'applique en particulier à un gel de consistance suffisante pour empêcher la diffusion de micelles colloïdales dans la solution extérieure. Mettons par exemple ce gel chargé négativement dans une solution de NaCl. Il est considéré comme étant

contraint par sa paroi, et les ions Na^+ qu'il va retenir ne pourront pas non plus diffuser. Par contre les ions Na^+ et Cl^- non retenus pourront circuler à travers la paroi (fig. 20), jusqu'au moment où on aura:

Inter. $\text{Gel}^- \quad \text{Na}^+$ $\text{Na}^+ \quad \text{Cl}^-$	Exter. $\text{Na}^+ \quad \text{Cl}^-$	$(\text{Na inter.}) \cdot (\text{Cl inter.}) =$ $(\text{Na exter.}) \cdot (\text{Cl exter.})$ Il suffira donc de doser les chlorures des deux côtés de la paroi pour connaître la quantité de sodium fixé par le gel.
---	---	---

Fig. 20

4) Les lois de Gouy (B 52)

Duclaux, Boltzmann, Helmholtz, Stern:

Ce sont des équations qui ont pour but d'expliquer la répartition des ions autour des micelles colloïdales (double couche). Pour plus ample information on peut consulter les travaux de BOLT et PEECH (A 6 et A 7).

D'autres lois ont également servi à l'établissement d'équations d'équilibre.

A.- Equations et lois dérivées de la loi de Freundlich.

1927: WIEGNER et JENNY (B 65 et B 136) proposèrent l'équation suivante:

$$(a - x) = K \left(\frac{x}{a - x} \right)^{1/p^0}$$

a = concentration initiale en ions apportés dans la solution (en méq)

x = concentration en ions apportés dans la solution après équilibre (en méq)

K = constante d'équilibre.

p^0 = constante supérieure à 1.

$a - x$ représente naturellement la quantité de cations échangés, perdus par la solution et fixés par l'argile du sol.

Traçons une permutite calcique par une solution d'un sel de potasse. Soit P et C , les concentrations en méq des ions K^+ et Ca^{++} dans la permutite après équilibre, et p et c , les concentrations correspondantes dans la phase liquide. On a donc $a - x = P$ de potassium fixé sur la permutite = c de calcium libéré par la permutite. D'autre part, on a $x = p$ de potassium restant en solution après équilibre. On a donc:

$$P = K \left(\frac{p}{c} \right)^{1/p^0}$$

Cette relation, qui fait intervenir les deux cations en présence, montre que:

- la dilution n'entraîne aucune modification de l'équilibre établi;

- le potassium fixé se trouve déterminé par le rapport du potassium au calcium dans la phase liquide en équilibre. Il en est de même du rapport des deux cations dans la phase solide puisque $P + C$ est constant et égal à la capacité d'échange. (A15)

1930: VAGELER et WOLTERSDORF (B 128) établirent:

$$y = \frac{a S}{a + c}$$

y = quantité adsorbée en méq par gramme de substance adsorbante.

a = quantité de sel en méq apportée par gramme de substance adsorbante.

S = capacité d'échange maximum de l'adsorbant en méq.

c = constante représentant la concentration en sel qu'il faut atteindre pour saturer 50 % de la capacité d'échange.

Cette équation peut également s'écrire (A 15):

$$y = \frac{a S}{a + qS}$$

q étant une constante qui dépend du cation utilisé et qui influe sur la forme de la courbe (fig. 21):

Cette relation hyperbolique indique que pour $a = 0$, on a $y = 0$ et que pour une valeur très grande de a , y tend vers S .

Si on pose $a = \frac{1}{X}$ et $S = \frac{1}{K}$

la formule précédente prend une forme linéaire

$$Y = K + q X.$$

1935: BARBIER et CHAMINADE (B 9): une terre à briques neutre non calcaire a été lessivée jusqu'à équilibre par des solutions mixtes de CaCl_2 + MgCl_2 , le rapport Ca/Mg variant de 10 à 0,2 et la concentration molaire globale étant constante (0,1 n). Ca et Mg fixés dans le sol ont été

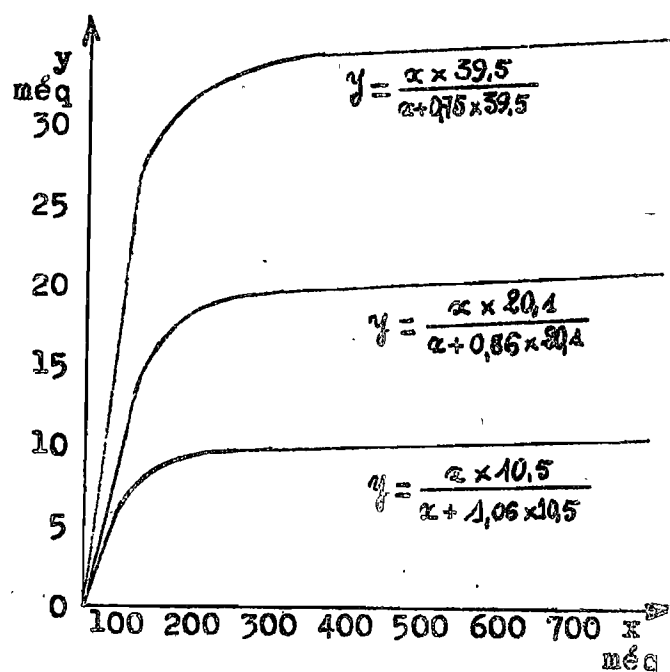


Fig. 21 : Fixation de NH_4 par échange de bases dans trois sols présentant des capacités d'adsorption différentes (formule de Vageler) (A 15)

dosés par déplacement au moyen de HCl 0,05 N. On a ainsi obtenu:

Rapport équivalentaire Mg/Ca à l'équilibre:

Dans la solution

Dans le sol

0,1

0,268

0,2

0,315

1,0

0,807

5,0

2,78

Ces résultats correspondent sensiblement à la formule empirique suivante, du type de

$$\frac{(Mg)_s}{(Ca)_s} = k \left\{ \frac{(Mg)_l}{(Ca)_l} \right\}^{\frac{1}{p}} \quad \begin{matrix} (s = \text{sol} \\ l = \text{solution}) \end{matrix}$$

dans laquelle les constantes k et 1/p ont pour valeurs 0,91 et 0,58.

On voit que le rapport du Mg au Ca dissous augmente plus rapidement que le rapport du Mg au Ca fixés. De même, si on traite une argile par une solution N/10 de $CaCl_2 + NaCl$ avec un rapport Na/Ca variable, on constate que pour obtenir un excès de sodium dans l'argile, c'est-à-dire un rapport Na/Ca supérieur à 1, il faut dans la solution un rapport Na/Ca d'environ 15.

La formule précédente demeure approximativement valable quel que soit le couple de cations envisagé, à la valeur des coefficients près. Elle permet d'analyser le phénomène de l'adsorption sélective d'un cation vis-à-vis d'un autre. Celui-ci est dû à deux causes bien différentes:

- lorsque les deux cations se trouvent en quantités équivalentes dans le système, l'un se fixe en général davantage que l'autre, ce qui se traduit dans la formule par un coefficient k différent de l'unité. Ce mode d'adsorption élective est lié, pour un complexe absorbant de nature donnée, à la nature des cations en présence. Dans l'exemple ci-dessus, Mg se fixe un peu moins énergiquement que Ca ($k = 0,91$).

- si on considère deux cations se fixant avec la même énergie ($k = 1$), il résulte de la présence dans la formule d'un exposant $1/p < 1$, que celui des deux cations qui se trouve en moindre quantité est proportionnellement davantage fixé.

Nous discuterons des limites de ces formules dans le paragraphe suivant.

B.- Equations et lois fondées sur la loi d'action de masses

1913: GANS (B 46) établit l'équation suivante:

$$K = \frac{x^2}{(m \cdot n - x)(g - x)}$$

K = constante d'équilibre

n = quantité totale de bases échangeables adsorbées

m = poids en grammes du complexe d'échange

g = quantité totale de sel en solution.

x = quantité adsorbée.

1918 : ROTHMUND et KORNFIELD proposèrent: (B 114)

$$\left(\frac{C_1}{C_2} \right)_{\text{solide}} = K \left(\frac{C_1}{C_2} \right)_{\text{solution}}$$

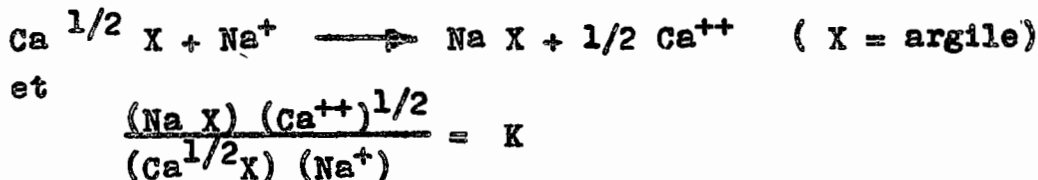
C₁ = concentration en ions (1)

C₂ = concentration en ions (2)

1928 : KERR (B 80) proposa une équation identique à celle de Gans.

1932 : VANSELOWW (B 129), travaillant sur des solutions diluées, essaya aussi d'appliquer la loi d'action de masse, mais trouva qu'elle n'était applicable qu'à certains systèmes argiles ions; il suggéra que les manques à la loi sont dus aux phénomènes d'hystérésis dont nous avons déjà parlé. D'autre part, il indiqua que la forme des équations d'échange dépendait de l'adsorbant et qu'il était nécessaire de considérer les argiles comme étant monoacides si on veut obtenir des constantes d'échange satisfaisantes. Or nous savons qu'une simple particule d'argile peut porter plusieurs milliers de sites d'adsorption. Nous discuterons des formules de Vanseloww un peu plus loin.

1933 : Gapon (B 47) : soit une argile saturée en Ca et mise en présence d'ions Na. On peut écrire:



Nous discuterons également de cette formule. (Les quantités mises entre parenthèses sont exprimées en meq pour les ions adsorbés et en millimoles pour les ions en solution).

Toutes les formules que nous venons de présenter sont très empiriques et approchées; elles ne font intervenir aucune considération thermodynamique et ne reflètent pas le mécanisme

exact du processus. Elles oublient de tenir compte de nombreux facteurs: valeur des ions, activité des ions, ions complémentaires, anions, etc...

Si la loi d'action de masse était applicable, le rapport des concentrations de deux cations en solution varierait proportionnellement au rapport des quantités fixées par le sol. De nombreux travaux ont établi qu'en fait, il n'en est pas ainsi (A 15). D'autre part, RUSSEL (A 48) met le doigt sur le fait qu'il est quand même difficile de considérer l'argile comme un simple ion de valence définie. Il est également faux à la base d'utiliser la loi de Freundlich qui fait appel à des abaissément de tension superficielle et non à des questions ioniques.

Cependant, d'après WALTON, (B 134) c'est l'équation de Rothmund et Kornfeld qui est la plus satisfaisante de toutes les équations proposées jusqu'en 1941. En appliquant cette équation, il retrouve l'influence des différents facteurs:

- plus le poids atomique de l'ion est grand, plus il est fortement retenu, et il s'établit la série lyotropique normale des cations.

- pour une concentration constante, les ions monovalents, à l'exception de H, sont retenus moins fortement que les ions divalents et ces derniers moins que les trivalents.

- pour des ions de même valence, le rapport des concentrations en ions sur l'adsorbant dépend uniquement du rapport de concentrations respectives dans la solution et non de la concentration totale de la solution. Par contre, si on a des ions de valence différente, plus la solution sera diluée et plus la proportion en ions de forte valence sera grande sur l'adsorbant.

MAGISTAD, FIREMAN et MABRY (B 89) (1944) expérimentèrent différentes équations et trouvèrent également que celles fondées sur les lois d'action de masse sont plus satisfaisantes que celles fondées sur des théories d'adsorption (Freundlich).

C.- Equations et lois dérivées de la loi de Donnan.

1929 : MATTSON (B 93) : à partir de la surface chargée négativement s'étant un nuage d'ions avec prédominance de cations, dont la composition doit être supposée constante quelle que soit la distance à la surface de l'argile; au-delà d'un certain plan qui représente la membrane de Donnan (fig 22) la solution contient autant d'anions que de cations. Pour appliquer les équations établies à partir de cette

-	+	-	+	-	+	-	+
-	-	+	-	+	-	+	-
-	+	-	+	-	+	-	+
-	-	+	-	+	-	+	-
-	+	-	+	-	+	-	+
-	-	+	-	+	-	+	-
-	+	-	+	-	+	-	+

Fig. 22.-

théorie, on fait des mesures de potentiel, d'activité des ions, dans le nuage d'ions et dans la solution. On voit donc que l'utilisation de cette théorie dont nous discuterons plus loin, est très délicate d'application: on risque de mesurer n'importe quoi (A 37).

1947 : WIKLANDER (A 57) proposa également une théorie fondée sur les lois de Donnan.

D.- Equations et lois dérivées des théories de Gouy, Duclaux Boltzmann, Stern.

1953 : Bolt et Peech (A 7): en connaissant la densité de charge à la surface de l'argile, c'est-à-dire la capacité d'échange de cette argile, et la concentration en électrolytes de la solution, on peut calculer la densité de charge et la répartition potentielle du nuage d'ions entourant les particules d'argile. L'interaction de deux nuages d'ions conduit à une équation différentielle qui n'est valable que pour des suspensions contenant des électrolytes symétriques (valence = / valence = 1). Cependant, en faisant quelques approximations, l'équation est également applicable avec une précision suffisante dans le cas de suspensions contenant des électrolytes dissymétriques. Cette équation permet de calculer l'adsorption des anions, la pression osmotique et le potentiel de surface de l'argile considérée comme une membrane. Les auteurs précisèrent eux-mêmes les limites d'application de leurs équations:

1) On suppose que l'attraction entre les ions et les argiles est purement électrostatique, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de différence entre les ions de même valence. Or des forces d'adsorption spécifiques existent pour les ions situés en contact de la surface d'argile.

2) On ne peut définir, au contact d'une argile, la taille exacte des ions car la densité de charge des argiles est trop faible.

On peut surmonter ces deux premières objections en divisant le nuage d'ions en deux:

- une couche d'ions adsorbés directement sur l'argile (couche de Stern);
- une couche d'ions diffuse.

L'équation de Gouy s'applique alors à la couche diffuse mais en prenant pour densité de charge de l'argile celle qui n'a pas été neutralisée par les ions situés dans la couche de Stern (il est en général possible de calculer le nombre d'ions situés dans cette couche). Cependant on ne peut plus appliquer la théorie avec précision quand on a plusieurs cations, car il est difficile de calculer la quantité adsorbée dans la couche de Stern, à moins que dans l'équation de Boltzmann on fasse entrer

le potentiel d'adsorption spécifique.

3) On suppose que les surfaces d'argiles sont planes et infiniment grandes, c'est-à-dire que les vides existant entre les bords de particules voisines sont très petits par rapport aux distances séparant les feuillets; d'autre part, on suppose que la densité de charge en bordure des feuillets est négligeable par rapport à celle de la surface des feuillets. Mais quand les particules sont petites, les vides existant entre les bords des particules constituent une partie importante du vide total, d'où des erreurs importantes quand on calcule la distance qui sépare les feuillets ou les paquets de feuillets, ce qui entraîne des erreurs dans le calcul de la pression osmotique et du potentiel théorique de la membrane.

1955: BOLT (A 6) améliora les équations de Bolt et Peech en introduisant un nouveau facteur qui tient compte des interactions ioniques, de la polarisation des ions, de la saturation diélectrique et de la distance minimum qui peut exister entre les ions et la surface de l'argile. Les résultats (pression osmotique, adsorption négative) obtenus avec cette nouvelle équation sont fort peu différents de ceux que l'on obtient avec l'équation non corrigée de Bolt et Peech, ceci tant que la charge du colloïde ne dépasse pas $2 \text{ à } 3 \cdot 10^{-4}$ méq par cm^2 , ce qui est en général le cas des argiles. Dans un cas cependant, l'introduction de ce nouveau facteur est importante: il montre que le rôle du rayon de l'ion hydraté est primordial dans la détermination des rapports d'adsorption des différents ions; en effet, la polarisation et les interactions ioniques dépendent de ce rayon; d'autre part, c'est ce rayon qui détermine la distance minimum qui existera entre l'ion et l'argile. Donc plus le rayon hydraté sera petit et plus l'ion sera adsorbé.

Il aurait fallu également introduire un facteur tenant compte des ~~interactions~~ attractions spécifiques qui existent entre certains ions et certaines argiles. Mais d'après l'auteur c'est impossible: si on suppose que les ions ainsi fortement adsorbés sont deshydratés, ce qui semble logique, la valeur de ces attractions spécifiques doit être due à la différence existant entre l'énergie d'hydratation des ions et l'énergie d'interaction à courte distance entre l'argile et les ions; or ces deux termes ne peuvent être calculés. La seule chose que l'on peut faire, c'est calculer les rapports théoriques d'après la loi de Gouy corrigée et les comparer aux données expérimentales pour voir quels systèmes argile - ion présentent une adsorption spécifique.

D'une façon générale, il est admis que les équations dérivées des lois de Gouy sont plus réalistes que celles dérivées des lois de Donnan (B 30, A 37, A 7 et A 6). En effet, tous les auteurs sont d'accord pour affirmer que dans le nuage d'ion la concentration en cations n'est pas constante mais diminue

quand on s'éloigne de la paroi chargée, les anions augmentant, l'ensemble tendant vers la composition de l'électrolyte en solution. D'autre part, la position du plan imaginaire à partir duquel anions et cations sont en concentrations équivalentes est très variable. Il faudrait donc non pas une mais toute une série d'équations de Donnan pour définir le nuage d'ions. Signalons cependant que Davis (B 31) considère que les lois de Donnan sont les plus représentatives de toutes les équations proposées jusqu'en 1945.

E.- Autres équations et théories proposées.

1936 : JENNY (B 68) : considère que chaque ion a un "volume moyen d'oscillation". Les échanges deviennent possibles quand les volumes d'oscillations se recouvrent, ceci si l'ion remplaçant a pu se placer entre l'ion à déplacer et la surface de l'argile. Il établit alors, pour les ions de même valence (Na - K) l'équation suivante:

$$W^2 \left(1 - \frac{V_K}{V_{Na}} \right) - W (S + N) + S N = 0$$

N = quantité de HCl ajoutée, exprimée en nombre d'ions.

W = nombre d'ions adsorbés (K) ou désorbés (Na)

S = capacité d'échange de l'argile.

V_K et V_{Na} = volume d'oscillations.

Donc quand N est très grand, W tend vers S, ce qui est normal. D'autre part, si le volume d'oscillation de l'ion ajouté est plus grand que celui de l'ion préexistant, l'échange sera moins poussé que dans le cas contraire. Si l'on veut, un grand volume d'oscillation correspond à une grande hydratation donc à un pouvoir de déplacement faible.

Signalons que d'après Melsted et Bray (A 40) l'équation de Jenny peut très bien se déduire de la loi d'action de masse.

D'après MARSHALL (A 37) qui fit une étude détaillée de cette équation, c'est la meilleure proposée jusqu'en 1949.

1939 : JENNY et AYERS (B 68 et B 72) introduisirent dans la formule de Jenny l'influence des ions complémentaires. En général, un ion sera d'autant plus facilement libéré que l'ion complémentaire possède un plus petit volume d'oscillation. Ils établirent également que la probabilité de recouvrement de deux volumes d'oscillations était forte.

1940 : CLARENS et LACROIX (B 26) étudièrent le déplacement du calcium par le potassium. Ils représentèrent l'argile Ca comme une argile Ca-1, Ca-2, Ca-3, Ca-n, l'index indiquant l'ordre de déplacement. Sur cette base, ils proposèrent la formule:

$$\frac{dy}{dx} = K (A - y)$$

qui après intégration donne $\log (A - y) = -Kx + C$

A = capacité d'échange

y = Ca remplacé

x = K ajouté

C et K = constantes.

1941 : IVANOV et GAPON (B 63) considèrent que les échanges d'ions dépendent de la dilution de la solution utilisée. Leur théorie, fondée sur les échanges entre silicates et électrolytes, suggère que la quantité de cations adsorbés est indépendante de la dilution de la solution en équilibre si les ions qui s'échangent ont la même valence. Mais si les ions sont de valence différente, la dilution de la solution accroît l'adsorption de l'ion de plus forte valence. D'où l'équation:

$$S_1 = \alpha_1^0 + W \log (A_1^{1/N_1} / A_2^{1/N_2})$$

S₁ = ion adsorbé

A₁ et A₂ = activités des ions

N₁ et N₂ = valences des ions.

1942 : BRAY (B 17) s'attaque à l'établissement d'une équation exprimant les échanges englobant plus de deux ions. D'après lui, la proportion d'un cation dans l'ensemble des cations libérés quand on ajoute une petite quantité d'électrolytes dépend:

- de la quantité de ce cation qui se trouvait sous forme échangeable;
- de son échangeabilité;

L'équation proposée est la suivante:

$$K_p = \frac{Kf_k}{Kf_k + Caf_{ca} + Mgf_{mg} + Hf_h}$$

K_p = potassium libéré / total des cations libérés, ceci quand la quantité de cations libérés est faible par rapport à la capacité d'échange.

K, Ca, Mg, H sont les cations échangeables.

f_k, f_{ca}, f_{mg}, f_h sont les constantes exprimant la facilité de libération des cations respectifs.

Sur cette base, Bray établit 6 équations grâce auxquelles il est possible de calculer les équilibres de toutes sortes de systèmes, tout calcul demandant l'utilisation de 3 équations. Il énonça les 7 lois suivantes:

- 1) Quand un cation ayant un f fort (facile à déplacer) est

remplacé sur l'adsorbant par un cation ayant un f faible, les autres ions présents sur l'adsorbant seront plus facilement libérables.

2) Si c'est un cation de faible f qui est remplacé par un cation de fort f , c'est le contraire.

3) Plus le f moyen de tous les cations présents sur l'adsorbant est fort, plus l'adsorption d'un autre cation sera facile.

4) Si dans la solution on substitue un cation de faible f à un cation de fort f , les autres cations de la solution seront plus facilement adsorbés.

5) L'inverse est valable.

6) Plus le f moyen des cations de la solution est fort, plus son pouvoir de remplacement est faible.

7) La valeur f des cations a d'autant plus d'importance que la concentration en électrolytes est plus faible.

Les équations de Bray semblent donc donner des résultats très valables. MELSTED et BRAY (A 40) testèrent les valeurs f sur les sols et les trouvèrent correctes, sauf pour l'ion H. Le tableau IX donne quelques valeurs de f calculées par Melsted et Bray.

Adsorbants électrodialysés	NaCl		KCl		MgCl ₂		HCl	
	Ca déplacé pour 100 gr	f	Ca déplacé pour 100 gr	f	Ca déplacé pour 100 gr	f	Ca déplacé pour 100 gr	f
Sol 1	15,7	5,4	33,7	2,0	44,8	1,2	70,2	0,42
Sol 2	15,2	5,6	36,6	1,7	46,6	1,1	70,8	0,41
Argile 1	14,4	5,9	36,6	1,7	45,0	1,2	68,9	0,45
Argile 2	15,9	5,2	36,8	1,7	47,0	1,1	71,5	0,40
Amberlite IR	15,9	5,2	23,3	3,3	40,4	1,5	48,8	1,05

Tableau IX.- Déplacement du Ca d'un adsorbant saturé en calcium, par addition d'une quantité symétrique de sel, et valeurs des f . (A 40)

1949: KRISHNAMOORTHY et OVERSTREET (A 29) proposèrent une équation basée sur la "Thermodynamique statistique" de GUGGENHEIM (B 56). Ils ont considéré que les cations échangeables

se trouvaient dans une seule couche idéale, et que chaque site d'adsorption avait quatre voisins sur la surface de l'échangeur (A 30). Ils comparèrent leurs équations à celles de VANSELOW (B 129) et GAPON (B 47) en travaillant sur une bentonite, trois résines synthétiques et trois argiles extraites de sols (Yolo: montmorillonite; Hanford: mica hydraté; Aiken: kaolinite). Nous nous proposons de résumer leurs résultats.

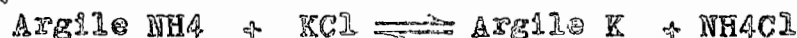
Le système d'échange d'ions le plus simple est celui qui porte sur une seule paire de cations monovalents. Les 3 équations proposées se ramènent à celle-ci:

$$k_{AB} = \frac{A(ad)}{A^+} \cdot \frac{B^+}{B(ad)} \cdot \frac{\gamma_{\pm}^2 (BCl)}{\gamma_{\pm}^2 (ACl)}$$

(ad) = état adsorbé

$\gamma_{\pm} BCl$ et $\gamma_{\pm} ACl$ = coefficients d'activité moyens des sels des deux ions en solution.

Cette équation est valable quel que soit l'ion préexistant sur l'argile (A ou B). S'il s'agit par exemple d'étudier la réaction:



on calculera K en écrivant:

$$K = \frac{A^+ (ad)}{(A^+)} \cdot \frac{(NH_4^+)}{NH_4(ad)}$$

les termes entre parenthèses dénotant les activités, les autres termes étant des concentrations mesurées soit en millimoles soit en még par unité de volume.

Pour les paires d'ions divalents, les différentes théories arrivent également toutes à la même équation qui est très semblable à celle des paires d'ions monovalents.

Pour les paires mono-divalentes, les équations n'ont pas les mêmes formes. Par exemple pour l'échange entre NH_4 et Ca on obtient:

- théorie de Gapon:

$$k = \frac{(NH_4(ad))}{(NH_4^+)} \cdot \frac{(Ca^{++})^{1/2}}{Ca(ad)}$$

- théorie de Vanselow:

$$k = \frac{NH_4(ad)^2}{(NH_4^+)^2} \cdot \frac{(Ca^{++})}{Ca(ad) [Ca(ad) + NH_4(ad)^+ \dots]}$$

- théorie statistique:

$$K = \frac{NH_4(ad)^2}{(NH_4^+)^2} \cdot \frac{(Ca^{++})}{Ca(ad) [1/2 Ca(ad) + NH_4(ad) + \dots]}$$

les quantités entre parenthèses indiquant les activités.

Les équations d'échange pour des paires d'ions monovalents sont également différentes:

- Gapon:
$$k = \frac{Cs(ad)}{(Cs^+)} \cdot \frac{(La^{+++})^{1/3}}{La(ad)}$$

- Vanselow:

$$k = \frac{Cs(ad)}{(Cs^+)^3} \cdot \frac{(La^{+++})}{La(ad) [La(ad) + Cs(ad) + \dots]^2}$$

- Statistique:

$$k = \frac{Cs(ad)^3}{(Cs^+)^3} \cdot \frac{(La^{+++})}{La(ad) [2La(ad) + Cs(ad) + \dots]^2}$$

Les expériences faites avec des apires d'ions monovalents et des paires d'ions divalents donnèrent des constantes très satisfaisantes pour toutes les paires étudiées sauf celles contenant de l'H. Ceci est vrai pour tous les matériaux utilisés. D'autre part, la constante pour une paire donnée est indépendante de la présence d'autres ions. De plus, la constante d'échange pour une paire d'ions est indépendante de la masse de l'adsorbant et du volume de la solution. Les résultats obtenus pour les paires d'ions mono-divalents montrent que la formule de Gapon n'est pas bonne. Par contre celle de Vanselow et l'équation statistique semblent être toutes les deux à peu près également satisfaisantes. Pour les paires d'ions mono-trivalentes seule l'équation statistique donne des résultats valables.

En se fondant sur des considérations théoriques les auteurs ont pu conclure que pour des adsorbants composés de deux ou plusieurs substances pures, on ne pouvait plus obtenir des constantes d'échange, quelles que soient les paires d'ions utilisées. Il ne faut donc pas s'attendre à obtenir des constantes d'équilibre satisfaisantes pour un sol formé de minéraux dont les propriétés d'adsorption d'ions sont très différentes.

Ces formules ne sont pas valables quand l'ion H intervient. Mais elles le deviennent (A 31) si on remplace $H(ad)$ par $fH(ad)$ qui est fonction de $\frac{H(ad)}{P}$

$$\text{et } k = \sqrt{2 La(ad) + 1,1/2 Ca(ad) + K(ad) + Na(ad) + H(ad) + \dots}$$

On peut alors écrire les trois équations suivantes:

$$\frac{fH(ad)}{(H^+)} \cdot \frac{(K^+)}{K(ad)} = k_{H-K}$$

$$\frac{[fH(ad)]^2}{(H^+)^2} \cdot \frac{(Ca^{++})}{Ca(ad)\mu} = k_{H-Ca}$$

$$\frac{[fH(ad)]^3}{(H^+)^3} \cdot \frac{(La^{+++})}{La(ad) \cdot \mu^3} = k_{H-La}$$

Pour appliquer ces formules on commence par tracer les courbes de $fH(ad)$ (exprimé par $(A(ad)/A^+ \cdot H^+)$, A étant l'ion complémentaire de H) en fonction de $H(ad)/\mu$ pour l'adsorbant considéré. (fig. 23 et 24).

1953 : HARWARD et COLEMAN (A 23) testèrent le comportement du coefficient $K_K - Ca$ calculé par l'équation de Krishnamoorthy et Overstreet, $K - Ca$ en présence de petites quantités d'électrolytes et ils trouvèrent qu'il n'était pas parfaitement constant. Il augmente quand la saturation en K augmente et diminue quand la saturation en Ca augmente; cependant ces variations sont faibles, et l'équation reste très applicable.

1956 : RIOS et PINO VAZQUEZ (A 46): dans les équilibres d'échange entre les cations alcalins et l'ion H , en solutions diluées, l'équation de la loi d'action de masse donne:

$$\log K_a = \log \bar{K}_a - b \frac{n_M}{n_H}$$

où b est une constante qui dépend de la nature du cation; n_M et n_H sont les quantités de cations adsorbés; $\bar{K}_a$ est la limite de K_a quand n_M / n_H tend vers 0.

A partir de considérations cinétiques et de renseignements expérimentaux, on arrive à la conclusion que la constante d'équilibre est égale au rapport des carrés des rayons hydratés. En accord avec ce fait, et en admettant que le rayon hydraté du cation alcalin n'est pas transformé dans les solutions diluées par la présence de l'ion H dans la phase d'adsorption, l'équation précédente devient:

$$fH(ad) = \frac{Rb(ad)}{Rb^+} \cdot H^+ \text{ en meq / 1,45 mg}$$

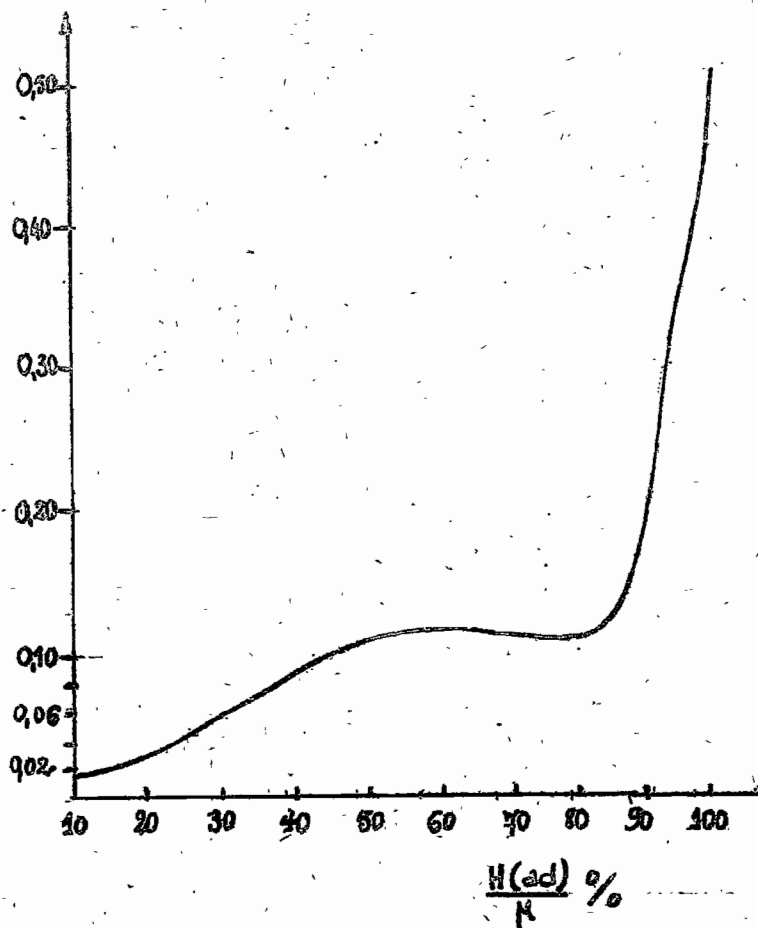


Fig 23 : Relation entre $fH(ad)$ et $\frac{H(ad)}{\mu}$ pour une bentonite de l'Utah.

$$fH(ad) = \frac{K(ad)}{K^+} \cdot H^+ \text{ en meq / mg.}$$

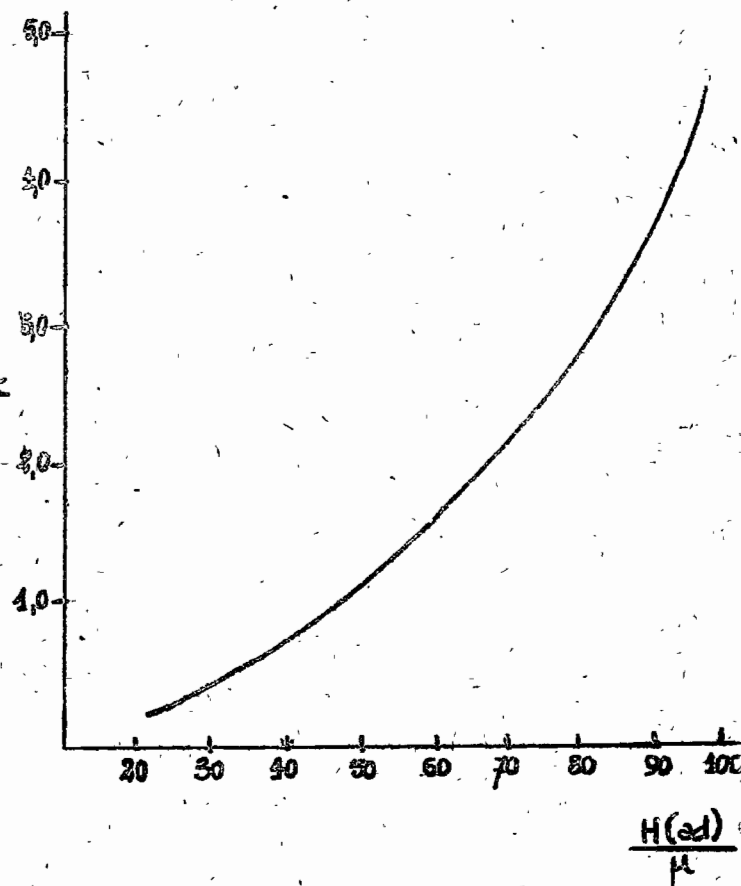


Fig. 24 : Relation entre $fH(ad)$ et $\frac{H(ad)}{\mu}$ pour une résine synthétique IR 100.

$$\log \frac{r_H^2}{r_M^2} = \log \frac{\bar{r}_H^2}{\bar{r}_M^2} - b \frac{n_M}{n_H}$$

Cette équation indique une influence du cation alcalin dans la phase d'adsorption sur le rayon hydraté r_H de l'ion H^+ : r_H augmente quand n_M/n_H diminue et tend vers une limite $\bar{r}_H$ quand ce rapport tend vers 0.

Deuxième partie: LES ECHANGES D'ANIONS

Les sols, en milieu acide adsorbent aussi bien des anions que des cations. RUSSEL (A 48) nous en donne un exemple caractéristique (fig. 25). Ce sol argileux rouge tropical de Natal possède une charge négative permanente de 5 meq/100gr, mais à faible pH, apparaissent 10 meq de charge positive; ce sol possède donc un point isoélectrique qui se situe dans les conditions de l'expérience, à pH 4; pour ce pH, le sol est neutre; pour un pH inférieur il est positif et l'addition d'un sel s'accompagnera de l'apparition d'une alcalinité d'échange (par exemple: Argile OH + phosphate potassique $\rightleftharpoons$ argile PO₄ + KOH); pour un pH supérieur, il est négatif et l'addition d'un sel s'accompagnera de l'apparition d'une acidité d'échange. Ce sol a donc un caractère amphotère. Mais ces sols à caractère amphotère sont très rares dans les régions tempérées: les charges positives peuvent certainement apparaître dans tous les sols, mais elles sont rarement en quantité suffisante pour équilibrer ou dépasser les charges négatives permanentes; la plupart des sols donnent donc des courbes de titration identiques à celles de la figure 10.

Les causes de la capacité d'échange des anions et les lois qui régissent ces échanges sont encore plus mal connues et beaucoup plus discutées que pour les cations. (En ce qui concerne les phosphates, nous ne distinguerons pas ce qui est fixation irréversible de ce qui est adsorption sous forme échangeable; ces problèmes seront discutés dans un autre exposé).

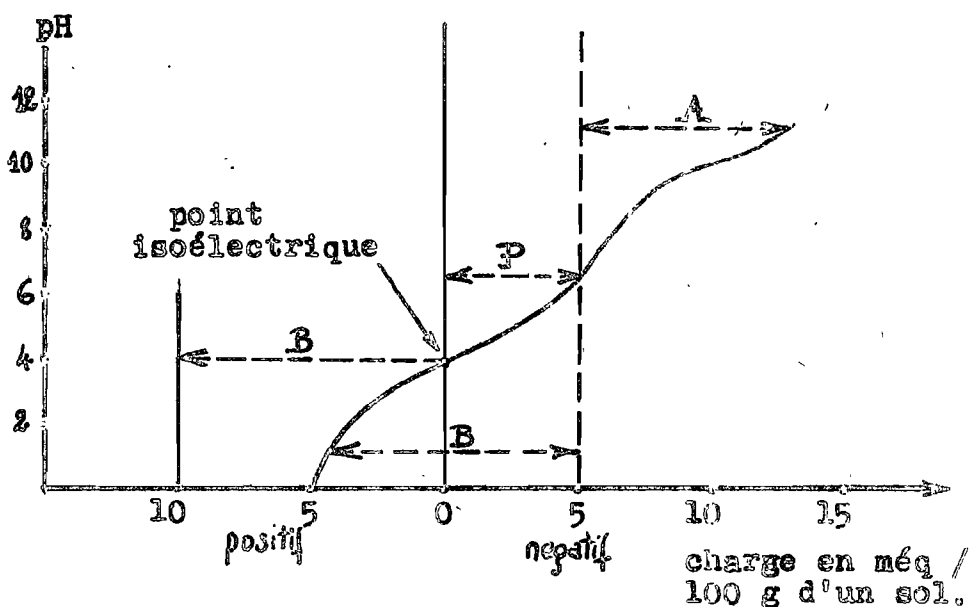


Fig. 25.- Courbe de titration d'une terre rouge tropicale (A 48)

P= charge négative permanente des particules du sol
A= charge négative supplémentaire développée à fort pH
B= charge positive développée à faible pH.

La flèche indique l'adsorption maximum de chlorure à partir d'HCl alcoolique.

I.- D'après RUSSEL (A 48) les charges positives ne font pas partie des cristaux d'argile, mais sont situées sur des hydroxydes de fer associés à de l'aluminium et d'autres ions qui peuvent être entièrement éliminés du sol en utilisant le réactif de Tamm (solutions acides d'oxalate d'ammonium et de sodium). La composition exacte de ces composés, et la taille des particules qu'ils forment ne sont pas connues. On sait seulement qu'ils sont présents dans la fraction argileuse. Il est possible, mais non prouvé, que des particules d'hydroxydes d'al-

luminium, tel $Al(OH)_3$, portent également des charges positives dans certaines conditions.

Ces charges positives seraient dues à la dissociation des ions OH^- de ces composés (départ des ions OH^-), départ d'autant plus fort que le pH du milieu diminue.

Plusieurs auteurs (B 126, B 23 et B 4) ont montré que l'élimination des oxydes de fer libres réduit de beaucoup l'adsorption des anions phosphates. Mais d'après DEAN et RUBINS (A 14) qui constatèrent que la réduction de la capacité d'échange en anions n'était pas proportionnelle à la quantité de fer éliminée, cette diminution est en effet assez forte (la capacité d'échange peut passer de 10 à moins de 2 mmol/100gr) n'est pas forcément due à la simple élimination des composés du fer: le traitement chimique est assez fort pour détruire d'autres substances cristallines.

D'après BARBIER et CHABANNES (A 2 et A 3), les sesquioxides libres de fer ou autres ne jouent qu'un rôle effacé dans la fixation rapide des phosphates, mais plus important pour la fixation lente.

De nombreux auteurs ont encore montré que les argiles des sols retiennent plus de phosphates si elles contiennent du fer (B 116, B 12, B 125, B 28), et récemment FRIED et DEAN (A 20) en travaillant sur des résines qu'ils ont artificiellement rendues ferrifères ou alumineuses, ont montré que la présence de fer et d'aluminium augmente de façon considérable la capacité de rétention des phosphates. Cette rétention est d'ailleurs moins forte si les résines ferreuses sont desséchées; ceci est en accord avec les études de FORD (B 43) et KELLEY et MIDGLEY (B 79) ces derniers ayant montré que seuls les hydroxydes de fer retiennent les phosphates. Les auteurs constatèrent également que dans un mélange résine ferrifère plus résine alumineuse, c'est la première qui retient la plupart des phosphates, bien que prises séparément, les résines ferrifères ne retiennent qu'un peu plus de phosphates que les résines alumineuses.

II.- D'après de nombreux auteurs (B 20, B 83, B 37, B 36, B 122, B 19, B 115, A 14 et A 20), l'adsorption des anions se ferait également et même essentiellement par remplacement des ions OH^- des argiles. La grandeur de la réaction dépendrait de l'accessibilité des OH^- , et d'après GRIM (A 22), le seul facteur empêchant une substitution complète est le fait que beaucoup d' OH^- sont situés entre les feuillets donc difficilement accessibles pour certaines argiles (kaolinite).

Ce sont les OH^- situés en bordure de feuillets qui seraient échangeables. En effet, la capacité d'échange en anions croît quand la concentration en argile croît et quand la surface par unité de volume croît (B 19, B 104, A 14). D'autre part,

DEAN et RUBINS (A 14) montrèrent que pour les argiles dont la capacité d'échange en cations est due aux liaisons de bordure (kaolinite) les capacités d'échange en anions et cations sont faiblement identiques; par contre, pour la montmorillonite et la vermiculite, la capacité d'échange en anions est beaucoup plus faible que celle en cations. Pour les illites, chlorites et minéraux fibreux, la capacité en anions est légèrement moindre que celle en cations. COLEMAN et MEHLICH (A 15 et A 29) en déduisirent une méthode pour reconnaître le type d'argile contenu par les sols. Pour les minéraux phylliteux à 7 Å, la capacité d'échange en anions varie avec le degré de cristallisation: une kaolinite mal cristallisée, dans laquelle la superposition des feuillets est défectueuse, quelconque, ont beaucoup d'OH exposés, d'où une plus grande capacité d'échange en anions.

Seuls les OH liés aux Al de la couche octaédrique en bordure de feuillets seraient remplaçables. Ceci fut tout particulièrement étudié par WEY (A 52, A 53, A 54, A 55). Il montra que la fixation de l'anion phosphate par l'argile ne se faisait qu'à des pH inférieurs à 7 (au-dessus il y a précipitation des phosphates) et qu'il en était de même pour les hydroxydes d'aluminium. D'autre part alors que toutes les argiles contenant de l'Al dans leurs feuillets donnent lieu à cette fixation, les argiles magnésiennes au contraire ne fixent pas d'anions PO_4H_2^- . WEY, travaillant sur une montmorillonite, donne encore les preuves suivantes:

- la capacité de fixation est maximum pour un pH de 4,5 c'est-à-dire pour une montmorillonite H. Elle correspond sensiblement à la capacité d'échange en anions que l'on peut calculer théoriquement.

- l'introduction dans les solutions d'anions présentant une affinité particulière pour l'Al, tels que l'aluminon, inhibent plus ou moins complètement la fixation des anions phosphoriques par le minéral;

- toutes choses étant égales par ailleurs, la quantité d'anions phosphoriques retenus est influencée par la nature et la concentration en électrolytes en solution, ceci pour ceux, comme les chlorures, dont l'anion n'est pas retenu par les particules d'argile. C'est d'ailleurs le cation de ces électrolytes

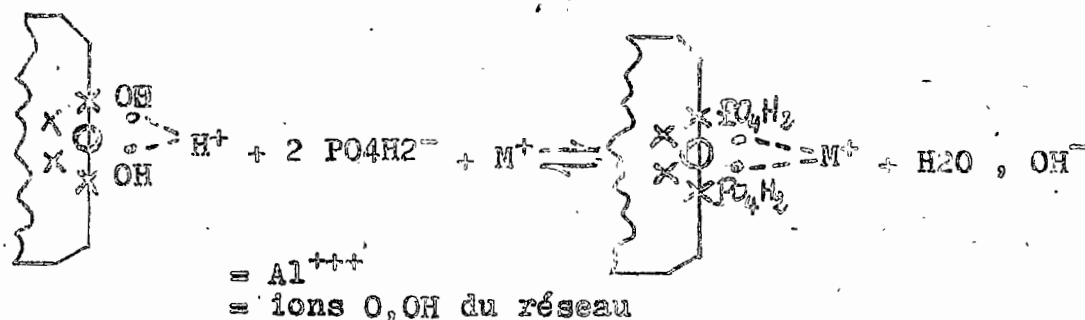


Fig. 26

qui est responsable de cette action en s'adsorbant sur la montmorillonite en même temps que les anions PO_4H_2^- dont il modifie la rétention. WEY propose alors le schéma de la figure 26. N'oublions pas de signaler que les travaux de WEY ne concernent que la fixation rapide et réversible des phosphates.

III.- D'après de nombreux auteurs, la fixation des phosphates se fait également par précipitation. Ce problème ne concernant que les phosphates, nous n'en parlerons pas.

IV.- HENDRICKS (travaux inédits) suggéra que les échanges d'anions dépendent aussi de la géométrie de l'anion par rapport à celle du feuillet d'argile. Les anions tels que les phosphates, arsénates, borates, etc..., qui ont à peu près la même taille et la même forme que les tétraèdres de silice pourraient être adsorbés en s'encasturant, s'adaptant sur les bords des feuillets au niveau des tétraèdres de silice, formant comme des extensions de ces feuillets. D'autres anions tels les sulfates, chlorures, nitrates, etc... sont beaucoup moins adsorbés car ils n'ont pas la forme voulue pour s'encasturer.

Selon WIEGNER, il y aurait même adsorption des ions phosphates, c'est-à-dire pénétration à l'intérieur des micelles d'argiles: en certains points, là où la concentration en phosphates est forte (présence de particules d'engrais), la pression des ions phosphoriques provoque la pénétration. L'étude cristallographique des argiles a en effet montré que certaines montmorillonites étaient capables de fixer des ions à l'intérieur de leur réseau cristallin.

V.- Certains auteurs pensent que la capacité d'échange en anions peut être également due à des déficits de charges négatives à l'intérieur des feuillets d'argile: excès d'Al en position octaédrique. SCHOFFIELD indiqua que des argiles en solution très acide pouvaient adsorber à la fois K et Cl. COLEMAN et MEHLICH (A 13) pensent que ce type d'adsorption expliquerait pourquoi la capacité d'échange en cations augmente quand on phosphate un sol au-delà de ces fix possibilités de fixation d'anions par échange avec les OH. Mais Grim (A 22) voit mal comment une argile peut présenter à la fois des déficits positifs et négatifs qui devraient se neutraliser à moins qu'elles se trouvent éloignées les unes des autres.

VI.- Beaucoup de chercheurs ont remarqué que les argiles Ca fixent plus de phosphates que les argiles Na (B 3, B 27, B 110, B 115). Ceci peut s'expliquer par le mécanisme que nous avons décrit pour expliquer l'adsorption excédentaire des cations polyvalents (voir p. 22).

BARBIER et CHABANNES étudièrent le phénomène en détail

(A 1, A 2 et A 3). Ils constatèrent (en ce qui concerne la fixation rapide des phosphates) qu'une kaolinite, exempte de sesquioxydes libres, ne fixe pas de phosphate en milieu suffisamment acide (pH 3) car elle est alors privée de cations échangeables; par contre, si on élève le pH par addition de CaO, l'argile, qui retient des ions Ca, va retenir également une quantité de plus en plus grande de phosphates. Cette rétention est maximum à pH 6,2 puis décroissance rapide. L'ion K donne à peu près les mêmes résultats, ce qui est plus difficilement explicable. L'accroissement du pH a donc un double effet: il favorise l'adsorption d'anions en accumulant sur les argiles des cations qui les attirent; ils l'entravent par enrichissement de la solution en anions OH qui tendent à se substituer à d'autres anions sur l'argile. L'un ou l'autre de ces deux effets prédomine suivant le pH et le cation échangeable. Cette liaison entre les cations échangeables et les anions expliquerait pourquoi le traitement d'un sol neutre par un réactif acide qui détache les cations échangeables des argiles, libère en même temps des phosphates.

Mais la présence de cations échangeables ne suffit pas pour déterminer l'adsorption des ions PO_4 . Barbier et Chabannes notent que le support des cations échangeables doit posséder une certaine structure ou une certaine composition que possèdent les argiles.

L'adsorption des sulfates ne nécessite pas la présence de cations échangeables.

La conclusion des études de Barbier et Chabannes est la suivante: l'adsorption des phosphates comporte deux phases. "La première phase comporte une liaison des anions PO_4 avec les cations métalliques superficiels (échangeables) de l'argile, notamment avec le Ca; l'équilibre correspondant à ce mode de liaison est rapidement atteint. Une deuxième phase comporte une liaison des anions phosphoriques avec les cations non échangeables (qui font partie intégrante du granule d'argile et qui migrent avec lui à l'anode dans l'électrophorèse), cations plus lentement accessibles que les cations échangeables, notamment le fer des sesquioxydes dits libres. Cette deuxième, dont l'équilibre n'est atteint qu'après des mois ou des années, comporte en outre un remaniement (parfois appelé "rétrogradation") des ions PO_4 déjà retenus dans la première phase. Ces derniers passent partiellement à la deuxième phase, c'est-à-dire que le premier système adsorbant se vide au profit du deuxième, jusqu'à un équilibre entre les deux". Des minéraux argileux purs cristallisés (exempts de gels de sesquioxydes et de silice) - une kaolinite et une montmorillonite - se comportent d'une façon étroitement analogue à l'argile de sol ferrugineux étudié, pour ce qui est de l'adsorption des phosphates limitée à sa première phase initiale mais de façon très différente pour ce qui est de l'évolution ultérieure des phosphates, laquelle ne s'est manifestée nettement que dans l'argile des sol".

FRIED et DEAN (A 20) constatèrent également que le Ca provoque toujours une plus grande rétention que le Na. Mais d'après des auteurs, c'est le système résine-Fe-H qui retient le plus de phosphates, puis vient le système résine-Fe-Ca, puis très loin derrière, le système résine-Fe-Na, enfin le système-Ca. Les systèmes résine-Na et résine-H ne retiennent rien.

D'après WEY (A 52, A 55 et A 54) les cations échangeables ne jouent aucun rôle dans l'adsorption des phosphates, si ce n'est celui dont nous avons déjà parlé (p. 61), car les argiles H en fixent plus que les argiles saturées en Ca et Na, et parce que dans certaines conditions, on observe aucune variation de l'équidistance des feuillets de la montmorillonite.

WILD (B 138) soutint également que le mécanisme de l'adsorption des anions par l'intermédiaire d'un cation divalent tel le Ca, est faux, les ions monovalents étant presque aussi actifs. D'après lui, la rétention des ions PO_4^{---} est due à la formation d'un précipité de phosphate basique d'aluminium $PO_4H_2 Al (OH)_2$. Les cations échangeables agiraient sur la rétention des phosphates de deux façons:

- la formation du phosphate basique est plus importante avec Ca qu'avec Na ;
- la distribution des ions PO_4 dans le nuage d'ions : moins le cation est retenu par l'argile, et moins il y aura d'anions PO_4 dans la double couche.

VIII.- La matière organique /des sols joue aussi un rôle dans la fixation des anions, mais ce rôle est très discuté.

CHAMINADE (A 10 et B 22) montra qu'en lavant un sol humifère alternativement par un sel d'ammonium neutre et normal, et par l'eau, l'humate d'ammonium extrait était toujours accompagné d'une quantité importante d'acide phosphorique. Par contre, l'humate extrait des sols acides en contient très peu : il y a donc une relation entre l'humus et le P_2O_5 : complexes phospho-humiques.

D'après RUSSEL (A 48), les acides humiques typiques contenant peu de cendres, ne présentent aucune propriété amphotérique notable puisqu'ils ne peuvent posséder aucun groupe basique dissociable tels les groupes amines, en quantité importante ; ceci fut également constaté par DEMOLON (A 15).

Mais quelques préparations humiques, principalement celles contenant du fer et de l'aluminium, peuvent posséder assez de groupes basiques pour être amphotériques (E 94 et B 95) et pour posséder 1 ou quelquefois deux points isoélectriques. Cependant ces propriétés seraient dûes au fer ou à l'Al et non à des groupes basiques organiques fonctionnels. Toujours d'après RUSSEL, les groupes basiques de la matière organique appartiendraient à des groupes imino-nitrogènes.

ADERIKHIN (B 1) montra cependant que l'humus adsorbe des ions phosphates à partir du phosphate monocalcique. Par contre DOUGHTY (B 38) n'avait trouvé aucune influence de la matière organique. Plusieurs auteurs (B 54, B 81 et A 57) montrèrent que les résines organiques synthétiques contiennent des groupes amines libres qui seraient responsables de la capacité d'échange en anions. D'après MORTLAND et GIEZEKING (A 43), les complexes polyamine-argile ont des groupes amines libres pour les échanges d'anions, mais ces complexes à basicité suffisante pour adsorber les anions n'existeraient pas en grande quantité dans les sols.

V VIII. - Les limons et probablement les sables fixent des anions. D'après KARIM et ISLAM (A 27), la capacité d'échange en anions de la fraction limoneuse est de 6 à 10 meq pour 100 gr.

Quels sont les facteurs influençant la capacité d'échange en anions ?

Notons d'abord (A 48) que les charges positives qui apparaissent ne demandent pas nécessairement à être neutralisées par des anions. Si la concentration du milieu en électrolytes n'est pas trop forte, les nuages d'ions situés autour des points chargés négativement et positivement sont assez étendus et peuvent s'interpénétrer : il y aura simplement diminution du nombre de cations. Le maximum d'adsorption ne sera obtenu que pour une concentration en électrolytes suffisante pour comprimer les nuages d'ions de façon à ce qu'il n'y ait plus interpénétration. BARBIER et CHABANNES (A 1) précisent même que l'adsorption des anions ne devient constante que lorsque la floculation du milieu intervient.

La fixation des anions dépend de la nature de ces anions (B 36). Mais d'après DEAN et RUBINS (A 14) il n'y a apparemment pas de règles régissant l'adsorbabilité des anions. A première vue, ils émettent l'hypothèse que l'adsorbabilité des anions croît quand la solubilité du composé formé avec le cation du feuillet décroît ; ceci expliquerait pourquoi les phosphates et non les chlorures sont adsorbés par les

sois ; mais ceci n'explique pas pourquoi les ions F sont fortement adsorbés. D'après DEMOLON (A 15), il y a deux types d'anions :

- les ions Cl , NO_3 , SO_4 , acétique, qui ne sont pas ou presque pas fixés. Cl et NO_3 ne seraient pas fixés, parce qu'ils sont très fortement dissociés dans le complexe absorbant : ils sont totalement déplacés par les ions OH dès que la concentration en électrolytes autour des micelles est assez faible (pour RUSSEL les ions Cl et NO_3 se trouvant loin des charges positives qui les retiennent, la diminution de la concentration en électrolytes autour des particules provoque l'interpénétration des nuages d'ions dûes aux charges positives et négatives, ces derniers compensant largement les premiers).

Cependant d'après JENNY et ENGABALY (B 69), Cl et NO_3 pourraient se fixer sur la valence restant libre d'un cation divalent fixé sur l'argile.

- les ions "actifs" (B 35) qui sont vraiment fixés par les argiles, qui s'échangent entre eux et avec les OH et qui en se fixant modifient les propriétés de ces argiles (action dispersante essentiellement). Ce sont les ions F , PO_4 , SiO_3 , citrique, oxalique, tartrique, humique, arsenique. D'après DEMOLON, on a : $\text{PO}_4 \leftarrow \text{SiO}_3$. D'après DEAN et RUBINS (A 14) :



seraient moins adsorbés que les phosphates car dans certaines conditions (pH 5,7) les premiers sont divalents (HAsO_4^{--}) alors que les seconds sont monovalents (H_2PO_4^-). D'autre part, les ions phosphates sont beaucoup plus petits que les ions arsénates : on peut donc concevoir que certaines positions de la surface du cristal d'argile ne peuvent être atteints par les arsénates. BAFBIER et CHABANNES (A4) étudièrent l'adsorption de l'anion borique ; ils constatèrent qu'il était beaucoup moins adsorbé que les phosphates, mais nettement plus que SO_4 . Son adsorption est minimum à pH 5,2 ; elle augmente beaucoup quand on élève le pH aussi bien pour la kaolinite que pour l'argile de sol. Enfin notons que certains auteurs (A 48, A 14 et B 82) pensent que les anions tels les citrates, tartrates, oxalates, que déplacent les phosphates, ne le font pas par des réactions d'échange typique. Ces ions agiraient surtout par dissolution des matériaux riches en Fe et Al et qui supportent une bonne partie des phosphates. De même l'action des fluorures est incertaine ! il y a plus de F adsorbé que de phosphates libéré.

BIBLIOGRAPHIE A : Ouvrages et articles consultés

- A 1 : Barbier G. et Chabannes J. .- " Relation entre l'adsorption d'anions par les argiles et leur flocculation"; C.R.Ac. des Sciences ; 226: p. 1036 - 1038 ; 1948
- A 2 : idem .- " Rôle des cations échangeables dans l'adsorption d'anions par les argiles"; C.R.Ac. des Sciences ; 226: p. 749 - 751 ; 1948
- A 3 : idem .- " Adsorption des phosphates par divers constituants des argiles des sols"; Ann. Agron.; 1949: p. 343 - 379 ; 1949
- A 4 : idem .- " Sur l'adsorption des borates par des argiles"; C.R.Ac. des Sciences; 236 : p. 966 - 967 ; 1953
- A 5 : Berger-G. .- " The Structure of montmorillonite"; C.R. Conf. de Pédol. Médit.; p. 119; 1947
- A 6 : Bolt G.H. .- " Ion adsorption by clay"; Soil Sci.; 79 : p. 267 - 276 ; 1955
- A 7 : Bolt G.H. et Pesch M. .- " The application of the Gouy theory to soil water system"; Soil Se. Soc. of Am. Proc.; 17: p. 210 - 213; 1953
- A 8 : Borland J.W. et Reitemeier R.F. .- " Kinetic exchange studies on clays with radioactive calcium"; Soil Sci.; 19 : p. 251 - 260 ; 1950
- A 9 : Brown D.A. .- " Cation exchange in soils through the moisture range saturation to the wilting percentage"; Soil Se. Soc. Am. Proc.; 17; p. 92 - 96 ; 1953

- A 10 : Chaminaide R. .- " Les formes du phosphore dans le sol.
Nature et rôle des complexes phospho-
humiques" ; Ann. Agron.; 1944 : p. I - 52 ; 1944
- A 11 : Chaminaide R. .- " Contribution à l'étude de la fixation
par le sol de l'anion phosphotique" ;
Ann. Agron. ; 1952: p. 171 - 183 ; 1952
- A 12 : Chaminaide R. et Druineau G. ; - " Recherches sur la mé-
canique chimique des
cations échangeables"; Ann. Agron. ; 1936 : p. 677-690 ;
1936
- A 13 : Coleman H.T. et WEBER A. .- " Some chemical properties
of soils as related to
their cation exchange - anion exchange ratios"; Soil Sci.
Soc. Am. Proc.; 15 : p. 175 - 178 ; 1948
- A 14 : Dean L. A. et Rubins E.J. .- " Anion exchange in Soils "
Soil Sci.; 65 : p. 377 - 406 ;
1947
- A 15 : Denolon A. .- " Dynamique du Sol " ; Dunod, Paris; 5^e édit.;
520 p. ; 1952
- A 16 : Duchaufour Ph. .- " Cours de Pédologie " ; Centre de Doc.
Univers.; Paris
- A 17 : Duchaufour Ph. .- " Pédologie. Applications forestières
et agricoles " ; Ec. Nat. des Eaux et
Forêts, Nancy; 1956
- A 18 : Duchaufour Ph. .- " Pédologie. Tableaux descriptifs et
analytiques des sols " ; idem; 1957
- A 19 : Franc de Ferrière P.J.J. .- " Argiles et cations " ; Ann.
Agron.; 1952: p. 819-828
1952
- A 20 : Fried M. et Dean L.A. .- " Phosphate retention by iron
and aluminium in cation ex-
change systems " ; Soil Sci. Soc. am. Proc.; 19 : p. 143-
147 ; 1955
- A 21 : Fripiat J.J., Gastuche M.C. et Vancompernelle G. .-
" Les Groupes hydroxyles de surface de la kaolinite et
sa capacité d'échange ionique " ; C.R. 5^e Congr. Int.
Sci. du Sol, Léopoldville; 2: p. 401 - 422; 1954
- A 22 : Grim R.E. .- " Clay Mineralogy " ; Mc Graw Book Company
Inc.; New-York - Toronto - Londres; 384 p.;
1953

- A 23 : Harvard M.B. et Coleman H.T. .- "Ion exchange equilibria in the presence of small amounts of electrolytes" ; Soil. Sci. Soc. Am. Proce.; 17: p. 339-342 ; 1953
- A 24 : Harvard M.B. et Mehlich A. .- " Factors affecting distributions of cations in clay electrolyte systems"; Soil Sci. Soc. Am. Proce.; 17 : p.227 - 230 ; 1953
- A 25 : Menia S. .- " Cours de physique du sol", ORSTOM ; 1957
- A 26 : Hocking J.S. .- " The cation exchange capacity of soils and soils colloids"; J. Council for scientific and industrial research (Australia); 21 : p. 21-50 ; 1948
- A 27 : Maria A. et Islam A. .- " A study of ion-exchange properties of silt"; Soil Sci.; 62 : p. 477-478; 1956
- A 28 : Holley W.P. .- " Adsorbed Na⁺, cation-exchange and percentage Na⁺ saturation of alkali soils"; Soil Sci.; 64: P. 473-478; 1957
- A 29 : Krishnamoorthy C. et Overstreet R. .- " Theory of ion-exchange relationships"; Soil Sci., 68,p. 307-315; 1949
- A 30 : idem .- " An experimental evaluation of ion-exchange relationships"; id. 69 : p. 41-53 ; 1950
- A 31 : idem .- " Behavior of hydrogen in ion-exchange reactions" ; id. : p. 87-93; 1950
- A 32 : Kunia R. et Robbins W.R. .- " The relative availability to plants of exchangeable cations from soil separates of sand, silt and clay"; Soil Sci.; 57: p. 137-142 ; 1944
- A 33 : Mc Alessa D.M. et Mc Connaghy S. .- " Studies on the basaltic soils of Northern Ireland: III.- Exchangeable cation contents of sands, silt and clay separates" The Journ. of Soil Sci.; 9: p.66-75 ; 1958
- A 34 : Mc Ewan D.M.C. .- " Solvation of clay minerals in relation to crystal structure : interlamellar adsorption by clay minerals" ; 4^o Congr. Int.Sci. du Sol. Amsterdam; I: p.107-109, 1950

- A 36 : Mc Lean E.O. .- " The effect of humus on cationic interactions in a beidellite clay"; Soil Sci. Soc. Am. Proc.; 16 : p. 134-137 ; 1952
- A 37 : Marshall C.E. .- " The colloids chemistry of the silicate minerals" Academic Press, New York; 195 p.; 1949
- A 38 : IDEM .- " The electro chemistry of the clay minerals in relation to pedology"; 4^e Congr.Int. Sci.du Sol, Amsterdam; I: p. 71-82; 1950
- A 39 : Mehlich A. .- " Determination of cation and anion exchange properties of soils"; Soil Sci.;66:P. 429 - 445 ; 1948
- A 40 : Helsted S.W. et Bray R.H. .- " Base-exchange equilibria in soils and other exchange materials"; Soil Sci.; 63 p. 209-225; 1947
- A 41 : Morel R. .- " Etude expérimentale des phénomènes d'échange sur différents minéraux argileux"; Ann.Agron.; 1957: p. 5-90 ; 1957
- A 43 : Mortland M.M. et Gieseking J.E. .- " Anion sorption and exchange by amineclay complexes"; Soil Sci.; 68: p. 391-397; 1949
- A 44 : Pratt P.F. .- " Effect of fertilizers and organic materials on the cation exchange capacity of an irrigated soil "; Soil Sci. ; 83 : p. 85-89 ; 1957
- A 45 : Rhodes D.W. .- " The effect of pH on the uptake of radioactive isotopes from solution by a soil "; Soil Sci. Soc.Am.Proc.; 21: p. 389-392 ; 1957
- A 46 : Rios E.G. et del Pino Vazquez C. .- " Exchange equilibrium between hydrogen and alkali ions"; 6^e Congr. Int.Sci. du Sol; B: p. 685-692; 1956
- A 47 : Ros L., Rodriguez A., et Rios E.G. .- " Interlamellar complexes of montmorillonite with acetone"; 6^e Congr. Int.Sci.du Sol; Paris; B: p. 299-303 ; 1956
- A 48 : Russel E.J. et E.W. .- " Soil conditions and plant growth"; Longmans, Green and Co; Londres, New-York, Toronto; 8^e édit.; 635 p.; 1950
- A 49 : Schaufle A.J. .- " Effect of complexing agents on the order of cation exchange on kaolinite"; Soil Sci.; 84: p. 323-328; 1957

- A 50 - Toth S.J. .- " Release of adsorbed K, Ca, Mg and Ba from a soil colloid as influenced by the nature of the acidoid link"; Soil Sci.; 63: p. 141-150; 1947
- A 51 : Van der Marel H.W. .- " The determination of the cationic exchange capacity of the inorganic soil particles"; 4^o Congr. Intern. Sci. du Sol, Amsterdam; 2: p. 94 - 97 ; 1950
- A 52 : Wey R. .- " Sur l'adsorption de l'anion phosphorique par la montmorillonite" ; C.R.Ac. Sciences ; 236 : p. 1298 ; 1954
- A 53 : Wey R. .- " idem idem 238 : p. 389 ; 1954
- A 54 : Wey R. .- " Adsorption des anions par des minéraux argileux bien définis" ; 6^o Congr.Int.sci.du sol; Paris B: p. 7 5-78 ; 1956
- A 55 : Wey R. .- " Etude de la rétention des anions phosphoriques par les argiles : montmorillonite et kaolinite"; Ann.Agr.; 1956 : p. 1-62 ; 1956
- A 56 : Whitney R.S. et Pesch N. .- " Ion activities in sodium clay suspensions" ; Soil Sci. Soc. Am. Proc.; 16: p. 117-122 ; 1952
- A 57 : Wiklander L. .- " Studies on ionic exchange with special reference to the conditions in soils" Ann. Roy. Agr. Col. de Suède; 14: p. 1-172 ; 1947
- A 58 : Wiklander L. et Cieseking J.E. .- " Exchangeability of adsorbed cations as influenced by the degree of saturation and the nature of the complementary ions with special reference to trace concentrations" ; Soil Sci.; 66 : p.377-384 ; 1948

BIBLIOGRAPHIE B : Ouvrages et Articles cités mais
=====
=====
non consultés
=====

- B 1 .- Aderikhin .- " Rôle of colloids in P 205, absorption
by soils" Pedology; 9: p. 550-554 ;
1946
- B 2 .- Allaway W.H. .-"Availability of replaceable calcium
from different types of colloids as
affected by degree of calcium satura-
tion"; Soil Sci.; 59 : p. 207-217; 1945
- B 3 .- Allison L.E. .-" The trends of phosphorus absorption by
inorganic colloids from certain
Indiana soils"; Soil Sci.; 55: p. 333-
341 ; 1943
- B 4 .- Allison L.E. et Scarseth G.D. .-"A biological reduction
method for removing free iron oxides
from soils and colloidal clays";
Journ. Amer. Soc. Agron.; 34: p. 616-
623; 1942
- B 5 .- Alten F. et Kurmies B. .-" Handbuch der Bodenlehre";
Vol. 8; Springer, Berlin; 1931

- B 6 .- Andrews J.S. et Maldonado J.F. .- "Effects of temperature on the base - exchange capacity of clays" ; J. Agr. Univ. Puerto Rico; 24, p. 133-142 ; 1940
- B 7 .- Ayers A.S. .- Soil Sci. 51 : p. 265 ; 1941
- B 8 .- Bär A.L.S. et Tenderloo H.J.C. .- "Über die Doppelschicht der Tonkolloide" ; Kolloid-Beihfte ; 44: p. 97-124; 1936
- B 9 .- Barbier G. et Chaminade R. .- Soil Research; 4, n° 1; 1934
- B 10 .- Barshad I. .- "Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base-exchange reactions, X-ray analysis, differential thermal curves and water content" ; Amer. Min.; 33: p. 655-678 ; 1948
- B 11 .- Bernal J.D. et Fowler R.H. .- " A theory of water and ionic solution with particular reference to Hydrogen and Hydroxyl ions"; J. Chem. Phys.; 1: p. 515-548; 1933
- B 12 .- Black C.A. .- "Phosphate fixation by kaolinite and other clays as affected by pH, phosphate concentration and time of contact"; Soil Sci. Soc. Am. Proc.; 7: p. 123-133; 1943
- B 13 .- Bottini O. .- " Über die thermische Zersetzung von Ammonium permutit, Ammonium bentonit und Ammonium RTon" ; Koll. Z.; 78: p. 68 ; 1937
- B 14 .- Bower C.A., Truog E. .- "Base exchange capacity determination as influenced by nature of cation employed and formation of base exchange salt"; Soil Sci. Soc. Am. Proc.; 5 :p. 86, 1940
- B 15 .- Bradfield R. .- "The concentration of cations in clay soils " ; J. Phys. Chem. ;36, p. 340-347 ; 1932
- B 16 .- Bradfield F. .- " Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids " ; J. Am. Chem. Soc.; 67: p. 975-981; 1945
- B 17 .- Bray R.E.J. .- "Ionic competition in base exchange reactions " ; J. Am. Chem. Soc.; 64: p. 954-963 ; 1942
- B 18 .- Brown G. .- " A Fourier investigation of montmorillonite"; Miner. Soc. Gr. Britain Clay Mineral Bull.; 4 : p. 109-111; 1950
- B 19 .- Burd J.S. et Murphy H.F. .- " The use of chemical data in the prognosis of phosphate deficiency in soils" ; Hilgardia; 12: p. 323-340 ; 1939

- exchange materials"; J. Am. Chem. Soc.; 63: p. 2554-2559 ; 1944
- B 21 .- Caillère S. , Henin S. et Mering J. .-"Experimental transformation of montmorillonite to a phyllite of stable c-distance of 14 Å"; C.R.Ac. des Sciences; 224: p. 842-843; 1947
- B 22 .- Chaminade R. .- C.R.Ac. des Sciences; 223: p. 168; 1946
- B 23.- Chandler W.V. .-"Phosphorus absorption by five Alabama soils as influenced by reactions, base saturation and free sesquioxides"; J. Am. Soc. Agron.; 33: p. 1-12; 1941
- B 24 .- Chatterjee B. et Marshall V.E. .- " Studies in the ionization of Mg, Ca, Ba clays"; J. Phys. & Colloid Chem.; 54: p. 671-681; 1950
- B 25 .- Chatterjee B. et Paul M. .- "Interaction between hydrogen clays and neutral salts"; Indian J. Agr. Sci.; 12: p. 113-120; 1942
- B 26 .- Clarens J. et Lacroix J. .-" La potasse et le sol. Déplacement du Ca par le K"; C.R.Ac. des Sciences; 210: p. 787-789; 1940
- B 27 .- Coleman et Russel. .-" The absorption of phosphate by kaolinitic and montmorillonitic clays"; Soil Sci. Soc. Am. Proc.; 7: p. 134-138; 1942
- B 28 .- idem .-" Phosphorus fixation by the coarse and fine clay fractions of kaolinite and montmorillonite clays"; Soil Sci.; 58: p. 71-78; 1944
- B 29 .- Davidson R.C. .- "Cracking sulphur stocks with natural catalysts"; Petroleum Refiner; 1947
- B 30 .- Davis L.E. .- "Significance of Donnan equilibrium for soil colloidal systems"; Soil Sci.; 54: p. 199; 1942
- B 31 .- Davis L.E. .- Theories of base exchange equilibriums"; Soil Sci. 59: 379-395
- B 32 . - De Leenheer, de Boedt et Welvaert .-" La détermination de la capacité d'échange de la fraction minérale et organique des sols de Polders marins belges"; 4^e Congr. Int. Sc. du Sol; Amsterdam; 1 : p. 129-132 ; 1950
- B 33. - Demolon A. .- G. R. Ac. des Sciences; 182: p. 1236; 1926
- B 34 .- Demolon A. et Barbier G. .- idem; 185: p. 149; 1927
- B 35 .- Demolon A. et Bastisse .- idem; 195: p. 790; 1932
- B 36 .- Demolon A. et Bastisse E. .-" Contribution à l'étude de la mécanique des anions dans le sol"; Ann. Agron.; 1934: p. 53-76; 1934

- 37 .- Brindley G.N. et Bray K.H. .- "Replacement of adsorbed phosphate from kaolinite by fluoride"; Soil Sci.; 52: p. 265-275; 1941
- B 38 .- Doughty .- "Phosphate fixation in soils, particularly as influenced by organic matter"; Soil Sci.; 40; p. 191-202, 1935
- B 39 .- Eckstein O. .- "Arbeiten über Kalidüngung"; Berlin; p. 52-95; 1935
- B 40 .- Edelman C.H. et Favejee J.C.L. .- "On the crystal structure of montmorillonite and halloysite"; Z. Krist.; 102: p. 417-431; 1940
- B 41 .- Ensminger L.E. et Gieseking J.E. .- "The absorption of proteins by montmorillonitic clays"; Soil Sci.; 48: p. 467; 1939
- B 42 .- idem .- "The absorption of proteins par montmorillonitic clays and its effect on base exchange capacity"; Soil Sci.; 51: p. 125; 1941
- B 43 .- Ford M.C. .- "The nature of phosphate fixation in soils"; J. Amer. Soc. Agron.; 25: p. 134-143; 1933
- B 44 .- Francis M. .- "Sur la matière organique dans les argiles Verres silicates ind."; 14:155-158, 1949
- B 45 .- Freundlich H. .- "Kappillarchemie"; Akademische Verlagsgesellschaft; Leipzig, 2^e éd.; 1922
- B 46 .- Gans R. .- "Über die chemische oder physikalische Natur des Kelleidalen wasserhaltigen Tenerdesilikate"; Centbl. Min., Geol.u.Paläontol.; p. 728-741, 1913 (II)
- B 47 .- Gapon E.N. .- "Theory of exchange absorption in soils"; J. Gen. Chem. (U.R.S.S.); 3 (2): p. 144-152, 153-158; 1933
- B 48 .- Gedroiz E. .- "On the absorption power of soils" J. Expt. Agron. (U.R.S.S.); p. 269; 1918. 20: p. 31; 1919. Traduit par S. Waksman et diffusé en 1922 par le "U.S. Department of Agriculture". Résumé par H.J. Page dans Trans. Ent. Soc Soil Sci., Comm. 2, 1926, A, P. 208
- B 49 .- Gieseking J.E. et Jenny H. .- "Behavior of polyvalent cations in base exchange"; 1936; Soil Sci.; 42: p. 273-280; 1936
- B 50 .- Gieseking J.E. .- "Mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nontronite type of clay minerals"; Soil Sci., 47:p. 1-3; 1939
- B 51 .- idem .- "The clay minerals in soils"; Adv. in Agron.; 1: p. 159-204; 1949
- B 52 .- Gouy G. ;.- J. Physique; IV; p. 457; 1910
- B 53 .- Graham E.R. .- "Calcium transfer from mineral to plant through colloidal clay"; Soil Sci.; 51: p. 65-71; 1941
- B 54 .- Griessbach .- "Über die Herstellung und Anwendung neuer Austauschadsorbentein, insbesondere auf Harzbasis" Angew. Chem., 52: p. 215-219; 1939

- B 56 .- Guggenheim E.A. .- "Statistical thermodynamics of mixtures with zero energy of mixing". Roy. Soc. (Londres) Proc.; Ser.A, 183: p. 203-213; 1944
- B 57 .- Hendricks S.B. .- "Base-exchange of the clay mineral montmorillonite for organic cations and its dependence upon absorption due the Van Der Waals forces"; J. Phys. Chem.; 45: p. 65-81; 1941
- B 58 .- idem .- "Base-exchange of crystalline silicates"; Industr. and Engin. Chem.; 37, p. 625-630, 194
- B 59 .- Hendricks, S.B. et Alexander L.T. .- "Semiquantitative estimation of montmorillonite in clays" Soil Sci. Soc. Am. Proc.,; 5 : p. 95-99, 1940
- B 60 .- Hendricks S.B., Nelson R.A., Alexander L.T. .- "Hydration mechanisms of the clay mineral montmorillonite, saturated with different ions"; J. Am. Chem. Soc.; 62: p. 1457-1464; 1940
- B 61 .- Hofmann U. et Endelle J. .- "Die Abhängigkeit des Kationenaustausches und der Quellung bei Montmorillonite von der Vorerhitzung"; Ver. deut. Chemiker Beihefte, 35, p. 10; 1939
- B 62 .- Hofmann U. et Klemen R. .- "Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung"; Z anorg. Chem., 262: p. 95-99; 1950
- B 63 .- Ivanov A.N. et Gapon E.M. .- "Ion exchange between solid and liquid phase; I. Dependence of cation exchange upon dilution"; J. Phys. Chem. (URSS); 15 : p. 659-664; 1941
- B 64 .- Jarusov S.S. .- "Mobility of exchangeable cations in the soil", Soil Sci., 43: p. 285-303; 1937
- B 65 .- Jenny H. .- Koll. Chem. Beih; 23: p. 428; 1927
- B 66 .- Jenny H. .- "Studies on the mechanism of ionic exchange in colloidal aluminium silicates"; J. Phys. Chem.; 36: p. 2217; 1932
- B 67 .- Jenny H. .- "A simple kinetic theory of ionic exchange" J. Phys. Chem.; 40: p. 501-517; 1936
- B 68 .- Jenny H et Ayers A.D. .- "The influence of the degree of saturation of soil colloids on the nutrient intake by roots"; Soil Sci.; 48: p. 443-459; 1939
- B 69 .- Jenny H. et Engabaly M.M. .- "Cation and anion interchange with zinc montmorillonite clays"; J. Phys. Chem., 47: p. 399-410; 1943
- B 70 .- Jenny H. et Overstreet R. .- "Cation interchange between plant roots and soil colloids"; Soil Sci.; 47: p. 257-272; 1939
- B 71 .- Jenny H., Overstreet R. et Ayers A.D. .- "Contact depletion of barley roots as revealed by radioactive indicators"; Soil Sci.; 48, p. 9-24; 1939

- p. 1102; 1929
- B 73 .- Joffre J.S. et Kunin R. .-"Mechanical separates and their fraction in the profile:II"; Soil Sci. Soc. of Am. Proc.; 8;p. 384-387; 1944
 - B 74 .- Johnson A.J. .-"Surface area and its effect on exchange capacity of montmorillonite";J. Am. Ceram. Soc.; 32: p. 210-213; 1949
 - B 75 .- Kelley W.P. .-" A general discussinge of the chemical and physical perperties of alkali soils"; C.R. I^e Congr. Int. Sci. du sol; 4: p.483-489; 1927
 - B 76 .- Kelley W.P..-"Cation exchange in soils"; Reinhold; New York; 1948
 - B 77 .- Kelley W.P. et Brown S.M. .-"Replaceable bases in soils" Calif. Agr. Expt. Sta. Tech. Paper; 15; 1924
 - B 78 .- Kelley W.P. et Cummins A.B. .-"Chemical effects of salts on soils"; Soil Sci.; 11: p.139-159; 1921
 - B 79 .- Kelley J.B. et Midgley A.R. .-"Phosphate fixation en exchange of phosphate and hydroxyl ions"; Soil Sci.; 55: p. 167; 1943
 - B 80 .- Kerr HW .-" The nature of base-exchange and soil acidity" J. Am. Soc. Agron.; 20 : p. 309-335; 1928
 - B 81 .- Kunin et Pyers .-"The anion exchange equilibria in an anion exchange resin"; J. Am. Chem. Soc.; 69: p. 2874-2878: 1947
 - B 82 .- Kurts T., De Turk E.E. et Bray R.H. .-"Phosphate adsorption by Illinois soils"; Soil Sci.; 61, p. 111-124; 1946
 - B 83 .- Mc Auliffe C.D., Hall M.S., Dean L.A. et Hendricks S.B. .-" Exchange reaction between phosphates and soils"; Soil Sci. Soc. Am. Proc.; 12: p. 119-123; 1947
 - B 84 .- Mc Connell D. .-"The crystal chemistry of montmorillonite" Am. Mineral; 35: p. 166-172; 1950
 - B 85 .- Mc Ewan D.M.C..-"Complexes of clays with organic compounds I." Trans. Faraday Soc.;44:p.349-367 1948
 - B 86 .- Mc George W.T..-Arizona Agric. ExptSta., Tech. Bull; 30; 1930
 - B 87 .- idem .-Am. Soc. Agron.; 22 :p. 331; 1931
 - B 88 .- Mc Lean E.O. et Marshall C.E. .-"Reciprocal effects of Ca and K as shown by their cationic activities in Montmorillonite"; Soil Sci. Soc. Am. Proc.; 13: p. 179 = 182; 1948
 - B 89 .- Magistad O.C., Fireman M. et Mabry B. .- "Comparison of base-exchange équations founded en the law of mass action"; Soil Sci.; 57: p. 371-379

- B 90 .- Malquori A. .-"Behavie^r of humus in clay-bearing soils,
II, Base exchange capacity of organic subs-
tances"; Ann. Chim. Applicata; 23: p.111-126; 1944
- B 91 .- Marshall C.E. et al. .-"The electrical properties of
mineral membranes"; J. Am. Chem.
Soc. et J. Phys. Chem.; série d'articles commencés en
1941
- B 92 .- Marshall C.E. .- Soil Sci.; 65: p. 57; 1948
- B 93 .- Mattson S. .-"The laws of soil colloidal behavie^r";
Soil Sci.; 28:p. 179; 1929
- B 94 .- Mattson S. .- LantbrHögsk Ann., 2: p. 115; 1935
- B 95 .- Mattson S. .- idem 7: p. 63; 1939
- B 96 .- Mattson S. .- idem 12: p. 119; 1945
- B 97 .- Mattson S. .- idem 12: p. 222; 1945
- B 98 .- Mattson S. et Andersson E.K. .-idem; 11:p. 107; 1943
- B 99 .- Mehlich A. .- Soil Sci.; 62: p. 393; 1946
- B 100 .- Mering J. .-" Les réactions de la montmorillonite";
Bull. Soc. Chim. de FRANCE; D:p.218; 1949
- B 101 .- Mitra R.P. .-"Electrochemical aspects of ion exchange
in clays, bentonites and clays minerals";
Bull. Indian Soc. Soil Sci.; 4: p. 41; 1942
- B 102 .- Mukherjee J.N., Chatterjee B. et Goswami P.C. .-"Lim-
iting exchange of aluminium from hydrogen
clay on the addition of neutral salts" ; J. Indian Chem.
Soc.; 19: p. 400-407; 1942
- B 103 .- Mukherjee J.N. et Mitra R.P.;- Indian J. Agric. Sci., 12
p. 433; 1942
- B 104 .- Nelson R.A. et Hendricks S.B.: " Specific surface of
some clay mineral, soil, and soil colloids";
Soil Sci.; 56: p. 285-296; 1943
- B 105 .- Nazmayko M. .- Communication personnelle à Grim (A 22)
- B 106 .- Olson L.C. et Bray R.H. .- Soil Sci.; 45: p. 483; 1938
- B 107 .- Page J.B. et Baver L.D. .-"Ionic size in relation to
fixation of cations by colloidal clay";
Soil Sci. Soc. Am. Proc.; 4: p. 150-155; 1939
- B 108 .- Paver H. et Marshall C.E. .-"The role of alumina in the
reactions of clays"; J. Soc. Chem. Indus.
Londres; 53 p. 750-760; 1934
- B 109 .- Peech M. et Bradfield R. .- Soil Sci., 55: p.37; 1943
- B 110 .- Pratt P.F. et Thorne D.W. .-"Solubility and physiologi-
cal availability of phosphate in sodium and
calcium systems"; Soil Sci. Am. Prec; 13: p.213-217; 1948

- B 112 .- Ridalevskaya M.D. et Tischenko V.V..- Pedology: 1944
p. 91 ; 1944
- B 113 .- Riviere M. .-Communication au Groupe Français des Argiles; 15 Juin 1949
- B 114 .- Rethmund V., Kornfeld G. .-"Der Basenaustausch im Permutit"; Ztschr. Anorgan. Chem.; 103 :
p. 129-162; 1918
- B 115 .- Scaeseth G.D. .-"The mechanism of phosphate retention by natural alumine-silicate colloids"; J. An.
Soc. Agron.; 27: p.596-617; 1935
- B 116 .- Schachtschabel, P. .-"Untersuchungen über die Sorption der Tonmineralien und organischen Boden Kollide"; Kolloid-Beihfte; 51, p. 199-276; 1940
- B 117 .- Schofield R.K. .- Soils and Fert.; 9: p. 265; 1946
- B 118 .- idem .- Nature; 160: p. 407; 1947
- B 119 .- idem .- Clay Min. Bull.; 1-2, p. 18; 1948
- B 120 .- idem .- J. Soil Sci.; 1: p. 1; 1949
- B 121 .- Stephen I. et Mc Ewan D.M.C. .-"Chloritic clay Minerals in the Keuper Marl" lu le 9 Avril 1949 à la rencontre du Groupe des argiles. Un résumé doit paraître sous le titre "Swelling Chlorite" dans Géochimie 1949
- B 122 .- Stout P.R. .-"Alterations in the crystal structure of clay minerals as a result of phosphate fixation"; Soil Sci. Soc. Amer. Proc.; 4: p. 177-182; 1939
- B 123 .- Thompson H.S. .-"On the absorbent power of soils"; J. Roy Agr. Soc. Engl.; 11 : P. 68-74; 1850
- B 124 .- Tiurin I.V. .- Trans Dokuchaev Inst.; 23 p. 23; 1940
- B 125 .- Toth S.J. .-" Anion absorption by soil colloids in relation to changes in free iron oxides"; I9
Soil Sci.; 44: p. 299-314; 1937
- B 126 .- Toth S.J. .-" The effect of iron oxide removal on some properties of soil colloids"; Soil Sci.;
48 : p. 385-401; 1939
- B 127 .- Turner P.E. .- J. Agri. Sci.; 22 : p. 72; 1932
- B 128 .- Vageler P. et Woltersdorf J..-"Beitrag zur Frage des Basenaustausches und der Aziditäten";
Atschr. Pflanzenernähr, Düngung.u. Bodenk; 15: p.329-342
16: p. 184-204
- B 129 .- Vanselow A.P. .-"Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permutites, soil collids and zeolites"; Soil Sci. 33: p. 95-113; 1932
- B 130 .- Way J.F. .-"On the power of soils to adsorb manure";
J. Roy. Agr. Soc. Engl., 11: p. 313-379; 1850

- B 131 .- Way J.F. .- idem : 13 : p. 123-143 ; 1852
- B 132 .- Walker G.F. .-" The decomposition of biotite in the soil"
Min. Mag.; 28: p. 693-703; 1949
- B 133 .- Walker G.F. et Milne A. .-"Hydration of vermiculite
saturated with various cations"; 4^e Congrès
Science du Sol; 2, p. 62-67; 1950
- B 134 .- Walten H.F. .-"Ion exchange between solids and solutions"
J. Franklin Inst.; 232: p. 305-338; 1941
- B 135 .- Wiegner G. .-" Zum Basenaustausch in der Ackererde"; J.
Landw.; 60: p. 11-150; 1912
- B 136 .- Wiegner et Jenny H. .-"Über Basenaustausch an Permutiton"
Kolloid Ztschr.; 43: p. 268-272; 1927
- B 137 .- Wiegner G. .-"Ionenumtausch und Struktur"; Trans. Intern.
Cong. Soil Sci.; 3^e Cong. Oxford; 3:
p. 5-28; 1935
- B 138 .- Wild .- J. of Soil Sci.; Janvier 1953