



UNIVERSITE ABDEL HAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DEPARTEMENT D'AGRONOMIE

THÈSE

En vue de l'obtention du
Doctorat en sciences

Spécialité : Sciences du Sol et de l'Environnement

Présentée par

M. ZAIDI Hachemi

**Etude du mécanisme de fixation du potassium dans les
sols : Application à une smectite bionique Na-Ca**

Soutenue publiquement le 19 décembre 2019

Devant le jury :

Président de jury	: Pr. HADDAD	A.	Université de Mostaganem
Examineur	: Pr. BENDRAOUA	A.	Université des Sciences et de la Technologie d'Oran
Examineur	: Pr. BENABDELI	K.	Université de Mascara
Examineur	: Pr. MDERBEL	M	Université de Tiaret
Directeur de thèse	: Pr. BAKHTI	A.	Université de Mostaganem
Co-Directeur thèse	: Pr. LARID	M.	Université de Mostaganem

Année universitaire : 2019-2020

REMERCIEMENTS

La présente étude a été réalisée au laboratoire de biodiversité et conservation des eaux et des sols de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, le laboratoire d'agronomie environnementale de l'institut des ressources naturelles et agrobiologie de Séville (Espagne) et le département de géologie, UR Argiles, Géochimie et Environnements sédimentaires (AGEs) de l'université de Liège (Belgique).

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Monsieur le Professeur Bakhti A. pour m'avoir confié ce travail, accompagné, soutenu et pour ses orientations et ses remarques fructueuses pour mener à bien cette étude.

Je suis particulièrement reconnaissant à Madame Maria Del Carmen Hermosin Gavino, Professeur à l'IRNAS de Séville et Madame Nathalie Fagel, Professeur au département AGEs de l'université de Liège, qui nous ont grandement aidés pour les analyses qui ont largement contribué au bon déroulement de cette étude.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur LARID M. pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de codiriger cette étude, et pour sa disponibilité.

Je voudrais exprimer ma gratitude aux membres de jury, les professeurs Benabdeli K., Bendraoua A., Haddad A. et Mderbel K. de m'avoir honoré de leur présence en acceptant d'examiner ce travail, pour leur lecture attentive de ma thèse ainsi que pour les remarques qu'ils m'adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer mon travail.

Je ne pourrai terminer mes remerciements sans y associer ma famille, mes enseignants, mes amis et collègues pour leurs encouragements et leur soutien et à tous ceux qui m'ont apporté à un moment ou un autre une aide qui a conduit à ma réussite.

DEDICACES

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mes frères et sœurs

A tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce modeste travail.

Sommaire

Introduction	11
Chapitre I : Les argiles du sol	
I. 1. Définition	19
<i>I. 1. a. Définition minéralogique</i>	19
<i>I. 1. b. Définition granulométrique</i>	19
I. 2. Principaux constituants minéraux de la fraction argile des sols	19
I. 3. Structure des phyllosilicates – Argiles des sols	20
<i>I. 3. a. Structure générale des argiles</i>	20
<i>I. 3. b. Eléments structuraux des feuillets</i>	22
<i>I. 3. c. Espaces interfoliaires</i>	24
<i>I. 3. d. Les substitutions isomorphiques</i>	24
<i>I. 3. e. Compensation des charges</i>	25
I. 4. Classification des minéraux argileux	26
I. 5. Association de l'argile avec d'autres composés du sol	26
<i>I. 5. a. Association avec des composés minéraux</i>	26
<i>I. 5. b. Association avec des composés organiques</i>	26
I. 6. Argiles des sols-Minéralogie	28
I. 7. Les smectites	29
I. 8. Les minéraux argileux interstratifiés	32
I. 9. Principales propriétés physico-chimiques des smectites	33
<i>I. 9. a. Les propriétés de gonflement</i>	33
<i>I. 9. b. Propriétés d'échange</i>	34
<i>I. 9. c. Phénomène d'échange</i>	34
I. 10. Effet Hofmann-Klemen	35
Références bibliographiques	37

Chapitre II : Les phénomènes de fixation du potassium dans les sols

II. 1. Introduction	43
II. 2. Rôle du potassium dans les plantes	43
II. 3. Les cations dans le sol	44
II. 4. Potassium du sol	44
II. 5. Cycle biogéochimique du potassium	45
II. 6. Le potassium rétrogradé	45
Références bibliographiques	49

Chapitre III : Matériaux et techniques d'étude

III. 1. Matériaux utilisés	55
III. 2. Techniques d'étude	57
<i>III. 2. a. Granulométrie</i>	57
<i>III. 2. b. Caractérisation des matériaux argileux par diffraction aux rayons X</i>	58
<i>III. 2. c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR</i>	60
<i>III. 2. d. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique</i>	60
<i>III. 2. e. Analyse chimique élémentaire</i>	62
<i>III. 2. f. Capacité d'échange cationique (CEC)</i>	62
Références bibliographiques	65

Chapitre IV : Caractérisation de l'argile utilisée

IV. 1. Granulométrie	69
IV. 2. Caractérisation par diffraction aux rayons X	69
IV. 3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	72
IV. 4. Caractérisation par analyse thermique ATD/ATG	74
IV. 5. Analyse chimique et établissement de la formule structurale	75
IV. 6. Détermination de la CEC	77
<i>IV. 6. a. Méthode au bleu de méthylène</i>	77
<i>IV. 6. b. Méthode par titrage conductimétrique</i>	78
IV. 7. Conclusion	80
Références bibliographiques	81

Chapitre V : Etude des propriétés d'échange et de gonflement d'une beidellite-(Na, Ca), soumise à des alternances d'humectation et de dessiccation

V. 1. Introduction	86
V. 2. Evolution des propriétés d'échange	86
V. 2. a. <i>L'état initial</i>	86
V. 2. b. <i>Evolution de la CEC de la beidellite-(Na, Ca)</i>	88
V. 2. c. <i>Résultats obtenus</i>	88
V. 2. d. <i>Discussions</i>	93
V. 3. Evolution des propriétés de gonflement de la beidellite-(Na, Ca)	95
V. 3. a. <i>Introduction</i>	95
V. 3. b. <i>Essai d'interprétation de l'évolution des échantillons de Bd-(Na, Ca) en fonction du nombre de cycle HD</i>	95
V. 3. c. <i>Résultats obtenus</i>	95
V. 3. d. <i>Discussions</i>	100
V. 4. Conclusion	101
Références bibliographiques	102

Chapitre VI : Evolution des propriétés d'échange et de gonflement d'une beidellite-(Na, Ca), saturée en potassium, au cours d'alternances d'HD

VI. 1. Introduction	107
VI. 2. Evolution des propriétés d'échange	107
VI. 2. a. <i>L'état initial</i>	107
VI. 2. b. <i>Evolution de la CEC de la beidellite-(Na, Ca)-K</i>	108
VI. 2. c. <i>Résultats obtenus</i>	109
VI. 2. d. <i>Discussions</i>	113
VI. 3. Evolution des propriétés de gonflement de la beidellite Bd-(Na, Ca)-K	116
VI. 3. a. <i>Résultats et discussions</i>	116
VI. 3. b. <i>Discussions</i>	116
VI. 4. Conclusion	118
Références bibliographiques	119
Conclusion générale	123

LISTES DES TABLEAUX ET FIGURES

Liste des tableaux

Tableau I. 1 :	Principaux constituants minéraux de la fraction argile des sols	20
Tableau I. 2 :	Compensation des charges dans la structure des argiles	25
Tableau I. 3 :	Classification des minéraux argileux – Caractéristiques de quelques argiles	27
Tableau I. 4 :	Sol faiblement décalcifié en surface de craie sénonienne	28
Tableau I. 5 :	Sol brun non lessivé, acide, à mull, peu évolué, sur granite	28
Tableau I. 6 :	Sol brun, lessivé, de limon des plateaux	29
Tableau I. 7 :	Compositions moyenne des smectites	32
Tableau IV. 1 :	Résultats de l'analyse granulométrique	69
Tableau IV. 2 :	Les raies caractéristiques des impuretés	70
Tableau IV. 3 :	Composition chimique des smectites-Na calcinées	76
Tableau V. 1 :	Variation de la capacité d'échange cationique de l'argile Bd-(Na, Ca), pour différentes proportions de calcium, en fonction des cycles HD	94
Tableau V. 2 :	Variation de la raie d_{001} , pour différentes proportions de calcium, en fonction des cycles HD	100
Tableau VI. 1 :	Variation de la capacité d'échange cationique de l'argile Bd-(Na, Ca)-K en fonction des cycles HD.	113

Liste des figures

Figure I. 1 :	Couche tétraédrique des phyllosilicates	21
Figure I. 2 :	Couche octaédrique des phyllosilicates	21
Figure I. 3 :	Schéma structural d'une argile 1/1	22
Figure I. 4 :	Schéma structural d'une argile 2/1	22
Figure I. 5 :	Représentation schématique de l'espace interfoliaire. Cas de cations interfoliaires hydratés	24
Figure I. 6 :	Représentation d'une couche trioctaédrique	30

Figure I. 7 :	Représentation d'une couche dioctaédrique	30
Figure I. 8 :	Représentation schématique de la structure d'une smectite	31
Figure I. 9 :	Quelques possibilités d'interstratification au sein des phyllosilicates avec deux composants.	32
Figure II. 1 :	Les différentes formes de potassium dans le sol	45
Figure II. 2 :	Positions relatives de deux feuillets voisins dans le cas de la montmorillonite sodique et de la montmorillonite potassique déshydratées	47
Figure III. 1 :	Localisation du gisement de Hammam Boughrara	55
Figure III. 2 :	Schéma de la diffraction des rayons par une famille de plans réticulaires (<i>hkl</i>)	59
Figure III. 3 :	Schéma d'un diffractomètre	59
Figure III. 4 :	Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption IR	61
Figure III. 5 :	Représentation schématique d'une ATG (type Setaram)	61
Figure III. 6 :	Détermination de de la CEC par la méthode conductimétrique	63
Figure III. 7 :	Détermination de de la CEC par la méthode au bleu de méthylène	64
Figure IV. 1 :	Diagramme de DRX, obtenu à partir de poudres désorientées de l'argile brute	70
Figure IV. 2 :	Diagrammes de diffraction X de l'échantillon Bd-Na : (a) orienté et séché à l'air à température ambiante, (b) glycérolé.	71
Figure IV. 3 :	Diagramme de DRX de Bd-Na saturée au K ⁺ et chauffée à 110 °C	71
Figure IV. 4 :	Diagrammes de DRX de l'argile Bd-Na : (a) saturée au Li ⁺ , (b) saturée au Li ⁺ et chauffée à 300 °C, (c) saturé au Li ⁺ , chauffée à 300 °C et glycérolée.	72
Figure IV. 5 :	Spectre IR de la fraction fine Bd-Na	74
Figure IV. 6 :	Thermogrammes d'analyse thermique : (a) ATD, (b) ATG de la fraction fine Bd-Na	75
Figure IV. 7 :	Adsorption du bleu méthylène sur l'argile Bd-Na	78
Figure IV. 8 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO ₄ ajouté (en l'absence de l'argile Bd-Na)	79
Figure IV. 9 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO ₄ ajouté (en présence de l'argile Bd-Na)	79

Figure V. 1 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO ₄ ajouté	87
Figure V. 2 :	Diagrammes de diffraction X de la beidellite-(Na, Ca), pour les différentes teneurs en calcium, orientées et séchées à l'air ambiant	88
Figure V. 3 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO ₄ ajouté Bd-(Na, Ca) 100%Ca - 1 HD	89
Figure V. 4 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO ₄ ajouté Bd-(Na, Ca) 100%Ca - 2 HD	89
Figure V. 5 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO ₄ ajouté Bd-(Na, Ca) 100%Ca - 5 HD	90
Figure V. 6 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO ₄ ajouté Bd-(Na, Ca) 100%Ca - 10 HD	90
Figure V. 7 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO ₄ ajouté Bd-(Na, Ca) 100%Ca - 20 HD	91
Figure V. 8 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO ₄ ajouté Bd-(Na, Ca) 100%Ca - 40 HD	91
Figure V. 9 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO ₄ ajouté Bd-(Na, Ca) 100%Ca - 60 HD	92
Figure V. 10 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO ₄ ajouté Bd-(Na, Ca) 100%Ca - 80 HD	92
Figure V. 11 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO ₄ ajouté Bd-(Na, Ca) 100%Ca - 100 HD	93
Figure V. 12 :	Variation de la CEC de l'argile Bd-(Na, Ca), pour différentes proportions de calcium, en fonction du nombre de cycles HD	94
Figure V. 13 :	Diffraction de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 100% Ca – 1 HD	96
Figure V. 14 :	Diffraction de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 100% Ca -10 HD	96
Figure V. 15 :	Diffraction de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 100% Ca- 60 HD	97
Figure V. 16 :	Diffraction de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 100% Ca-100 HD	97
Figure V. 17 :	Diffraction de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 0% Ca - 1 HD	98
Figure V. 18 :	Diffraction de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 0% Ca - 10 HD	98
Figure V. 19 :	Diffraction de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 0% Ca - 60 HD	99
Figure V. 20 :	Diffraction de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 0% Ca - 100 HD	99

Figure V. 21 :	Evolution de la raie principale d_{001} de l'argile Bd-(Na, Ca), pour différentes proportions de calcium, en fonction des cycles HD	101
Figure VI. 1 :	Diagrammes de diffraction X des argiles Bd-(Na, Ca)-K, orientées et séchées à l'air ambiant : (a) 0% Ca, (b) 50 % Ca et (c) 100% Ca.	108
Figure VI. 2 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de $ZnSO_4$ ajouté.	108
Figure VI. 3 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de $ZnSO_4$ ajouté Bd-(Na, Ca)-K, 50%Ca -1HD	109
Figure VI. 4 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de $ZnSO_4$ ajouté Bd-(Na, Ca)-K, 50%Ca -2HD	109
Figure VI. 5 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de $ZnSO_4$ ajouté Bd-(Na, Ca)-K, 50%Ca-5HD	110
Figure VI. 6 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de $ZnSO_4$ ajouté Bd-(Na, Ca)-K, 50%Ca-10HD	110
Figure VI. 7 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de $ZnSO_4$ ajouté Bd-(Na, Ca)-K, 50%Ca-20HD	111
Figure VI. 8 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de $ZnSO_4$ ajouté Bd-(Na, Ca)-K, 50%Ca-40HD	111
Figure VI. 9 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de $ZnSO_4$ ajouté Bd-(Na, Ca)-K, 50%Ca-60HD	112
Figure VI. 10 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de $ZnSO_4$ ajouté Bd-(Na, Ca)-K, 50%Ca-80HD	112
Figure VI. 11 :	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de $ZnSO_4$ ajouté Bd-(Na, Ca)-K, 50%Ca-100HD	113
Figure VI. 12 :	Variation de la CEC en fonction du nombre de cycles HD.	114
Figure VI. 13 :	Diagrammes de DRX, obtenus à partir de poudres désorientées des argiles Bd-(Na, Ca)-K, qui contenaient 50 % en Ca avant la saturation par le K, ayant subi des cycles HD: (a) 0 HD, (b) 40 HD, (c) 60 HD et (d) 100 HD.	117
Figure VI. 14 :	Diagrammes de DRX des argiles Bd-(Na, Ca)-K ayant subi des cycles HD, orientés et séchés à l'air ambiant et après traitement à l'éthylène glycol : (a) 0 HD, (b) 40 HD et (c) 100 HD.	118

Introduction

Introduction

Le potassium fait partie des éléments majeurs intervenant dans la nutrition des plantes, sa disponibilité au niveau des racines est depuis longtemps un sujet d'étude pour beaucoup de chercheurs (Tarzi and Protz, 1979 ; Gaultier, 1981 ; Mengel and Busch, 1982 ; Srinivasa and Khera, 1995 ; Srivastava et al., 2002 ; Alves and Lavorenti, 2003 ; Shanwall, 2006 ; Simonsson et al., 2009 ; Zörb et al., 2014 ; Blanchet et al., 2017). En particulier, l'aptitude du potassium à atteindre les racines après avoir quitté les phases solides des sols, car seul le potassium contenu dans la solution ou susceptible d'y passer facilement, peut être considéré comme disponible pour la plante (Gaultier and Mamy, 1978 ; Sharpley, 1987 ; Poonia and Mehta, 1986 ; Barber, 1995 ; Ogaard and Krogstad, 2005 ; Zörb et al., 2014). Cette dynamique du potassium est affectée par plusieurs facteurs, elle est fonction des caractéristiques intrinsèques du sol, des pratiques culturales telles que la fertilisation et les effets climatiques (alternances humectation-dessiccation ou gel-dégel) (Arifin and Tan, 1973 ; Lee and Rowell, 1975 ; Mamy and Gaultier, 1979 ; Andreoli et al., 1989 ; Bouabid et al., 1991 ; Inoue et al., 2005 ; Simonsson et al., 2009 ; Kayser et al., 2012 ; Blanchet et al., 2017).

Beaucoup de travaux ont montré qu'une fraction des ions potassium apportés avec les engrais, peut passer progressivement à l'état non échangeable (Gaultier and Mamy, 1978 ; Inoue and Minato, 1979 ; Bouabid et al., 1991 ; Scherer et al., 2003 ; Zörb et al., 2014). Ce phénomène, désigné sous le nom de rétrogradation, est un sujet de préoccupation important. La recherche d'une optimisation de la fumure potassique, avec ses conséquences économiques, justifie l'intérêt que les agronomes attachent à ce problème. Il est apparu que cette rétention du potassium dans les sols peut être due à différents mécanismes physico-chimiques, mais ce sont toujours les silicates phylliteux qui en sont responsables (Lee and Rowell, 1975 ; Mamy and Gaultier, 1979 ; Bouabid et al., 1991 ; Zeng and Brown, 2000 ; Inoue et al., 2005 ; Öborn et al., 2005 ; Barre et al., 2008 ; Zörb et al., 2014 ;).

Des études sur les minéraux du type vermiculite ont montré que ces argiles peuvent fixer le potassium à l'état non échangeable (Barshad, 1954 ; Barshad and Kishk, 1970 ; Andreoli et al., 1989 ; Olk et al., 1995). Pour ces minéraux, dont la structure est ordonnée et la charge élevée, la pénétration du potassium entre les feuillets par échange s'accompagne d'une expulsion de l'eau et d'un rapprochement des feuillets qui leur confère une structure stable, proche de celle des micas (Barshad, 1954 ; Mamy and Gaultier, 1976 ; Andreoli et al., 1989 ; Olk et al., 1995). Les micas, dont la stabilité est

grande, sont en effet presque toujours potassiques et présentent des structures cristallines très ordonnées (Prost and Laperche 1990 ; Meng et al., 2015 ; Christenson and Thomson, 2016). Par ailleurs, d'autres recherches sur la fixation irréversible du potassium par les montmorillonites et les nontronites sous l'effet de cycles d'humectation et de dessiccation répétés, ont rapporté également que la rétention du potassium correspond à la transformation des minéraux argileux de ce type en minéraux structurellement proches du type illite (Arifin et al., 1973 ; Mamy and Gaultier, 1976 ; Inoue and Minato, 1979 ; Gaultier, 1981 ; Besson et al., 1982 ; De la Calle, 1982 ; Eberl, 1986 ; Suquet et al., 1987 ; Sucha and Siranova, 1991 ; Honty et al., 2003). Il serait d'ailleurs utile de voir si d'autres argiles gonflantes dont la localisation de la charge est différente et présentes dans de nombreux sols du monde telle que la beidellite (Aragoneses and Garcia-González, 1991 ; Robert et al., 1991 ; Hetzel and Harvey, 1993), peuvent évoluer de la même manière lorsque le potassium sature leur capacité d'échange.

Sur la base de ces considérations, et compte tenu du fait que la capacité d'échange des minéraux argileux contenus dans les sols est toujours saturée par plusieurs cations (Ruellan and Delatang, 1967 ; Sardi and Csitari, 1998). Nous avons entrepris donc l'étude de l'évolution d'une smectite biionique Na-Ca à caractère beidellitique saturée en potassium et soumise à des alternances d'humectation et de dessiccation. Les espèces ioniques Na^+ et Ca^{++} ont été choisis pour saturer la capacité d'échange cationique des échantillons de smectite biionique étudiés car elles sont généralement fréquentes sur le complexe d'échange des sols (Halitim, 1988 ; Ramade, 2011). Cette étude est subdivisée en quatre chapitres :

- ✚ Les chapitres I et II sont consacrés à un aperçu bibliographique sur les argiles du sol et les phénomènes de fixation (rétrogradation) du potassium dans le sol.
- ✚ Nous avons donné dans le chapitre III une description de la purification de notre argile naturelle pour la débarrasser des impuretés qu'elle contenait à l'état brut. Ensuite nous avons présenté les différentes méthodes d'investigation (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, analyses thermiques (ATD/ATG), analyse chimique...) utilisées pour caractériser la fraction fine de l'échantillon naturelle.
- ✚ Dans le chapitre IV nous avons présenté les résultats de caractérisation, par les différentes analyses physico-chimiques et structurales, obtenus et comparés avec ceux trouvés par d'autres auteurs pour des matériaux du même type et d'origines diverses.
- ✚ Nous nous sommes intéressés dans le chapitre V à étudier, en tenant compte des contraintes hydriques (en relation avec les variations climatiques), l'évolution des propriétés d'échange de notre fraction argileuse biionique (Na, Ca) soumise à des cycles

d'humectations et de dessiccations. Etant donné que les argiles homoioniques (purement sodique) ne pouvaient pas apporter une réponse entièrement satisfaisante car, dans les sols, leur garniture cationique n'est jamais totalement sodique.

✚ Enfin, dans le chapitre VI nous avons examiné la variation des propriétés physico-chimiques et des caractéristiques structurales des échantillons argileux bioniques (Na, Ca), saturées par le potassium et soumises à des alternances d'humectations et de dessiccations. Enfin, une synthèse de tous les résultats est donnée dans la conclusion générale.

Références bibliographiques

- Alves, ME., Lavorenti, A. 2003. Potassium-calcium exchange in electropositive oxisols: Description of exchange sites. *Australian Journal of Soil Research*, 41, 1423-1438.
- Andreoli, CY., Robert, M., Pons, CH. 1989. First steps of smectite-illite transformation with humectation and desiccation cycles. *Appl. Clay Sci.* 4, 423-435.
- Aragoneses, FJ., Garcia-González, MT. 1991. High-charge smectite in spanish "Raña" soils. *Clays Clay Miner.* 39(2), 211-218.
- Arifin, D., Perkins, HF., Tan, KH. 1973. Potassium fixation and reconstruction of micaceous structures in soil. *Soil Sci.* 116, 31-35.
- Barber, SA. 1995. *Soil Nutrient Bioavailability: A mechanistic approach*, 2nd ed., John Wiley, New York, 384 p.
- Barshad, I. 1954. Cation exchange in micaceous minerals: I. Replaceability of ammonium and potassium from vermiculite, biotite and montmorillonite. *Soil sci.* 77, 463-472.
- Barshad, I., Kishk, FM. 1970. Factors affecting potassium fixation and cation exchange capacities of soil vermiculites clays. *Clays Clay Miner.* 18:127-137.
- Barre, P., Montagnier, C., Chenu, C., Abbadie, L., Velde, B. 2008. Clay minerals as a soil potassium reservoir: observation and quantification through X-ray diffraction. *Plant Soil*, 302(1), 213–220.
- Besson, G., De la Calle, C., Rautureau, I., Tchoubar, C., Tsipurski, SI., Drits, VA. 1982. X-ray and electron diffraction study of the structure of the Garfield nontronite. *Pro. 7th Int. Clay Conf. Bologna and Pavia*, 29-40.
- Blanchet, G., Libohova, Z., Joost, S., Rossier, N., Schneider, A., Jeangros, B., Sinaj, S. 2017. Spatial variability of potassium in agricultural soils of the canton of Fribourg, Switzerland. *Geoderma*, 290, 107-121.
- Bouabid, R., Badraoui, M and Bloom, PR. 1991. Potassium fixation and charge characteristics of soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 1493–1498.
- Chiu, YC., Huang, LN., Uang, CM., Huang, JF. 1990. Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes. *Colloids Surf.* 46(2), 327-337.
- Christenson, HK., Thomson, NH. 2016. The nature of the air-cleaved mica surface. *Surf. Sci. Reports*, 71, 367-390.
- De la Calle, C. 1982. Estudio del orden-desorden en una nontronite potassica anhidra por difracción de rayos X. *Clay Miner.* 17, 301-311.
- Eberl, DD. 1986. Potassium fixation in smectite by wetting and drying. In: *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. Am. Chem. Soc., Washington, pp. 297-326.

- Gaultier, J-P., Mamy, T.J. 1978. Etude des facteurs influençant l'évolution structurale de la montmorillonite potassique et sa réversibilité. *Clay Miner.* 13, 139-146.
- Gaultier, J-P. 1981. Etude d'un mécanisme de fixation du potassium dans les sols; la réorganisation structurale de la montmorillonite. *Revue de la Potasse*, 74, 1-8.
- Halitim, A. 1988. Sols des régions arides d'Algérie. O.P.U., Alger.
- Hetzel, F., Harvey, ED. 1993. Some colloidal properties of beidellite: Comparison with low and high charge montmorillonites. *Clays Clay Miner.* 41(4), 453-460.
- Honty, M., Sucha, V. Puskelova, L. 2003. Potassium fixation in smectites by wetting and drying in NaCl solution. *Geologica Carpathica*, 54(4), 261-264.
- Inoue, A., Minato, H. 1979. Ca-K exchange reaction and interstratifications in montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 27(6), 393-401.
- Inoue, A., Lanson, B., Marques-Fernandes, M., Sakharov, BA., Murakami, T., Meunier, A., Beaufort, D. (2005). Illite-smectite mixed-layer minerals in the hydrothermal alteration of volcanic rocks: I. One-dimensional XRD structure analysis and characterization of component layers. *Clays Clay Miner.* 53, 423-439.
- Kayser, M., Benke, M., Isselstein, J. 2012. Potassium leaching following silage maize on a productive sandy soil. *Plant Soil environ.* 58(12), 545–550.
- Lee, R., Rowell, DL., 1975. The effect of particle morphology on the K-Ca Exchange properties of montmorillonite. *Eur. J. Soil Sci.* 26, 418-425.
- Mamy, J., Gaultier, J-P. 1976. Les phénomènes de diffraction des rayonnements X et électroniques par les réseaux atomiques ; Application à l'étude de l'ordre cristallin dans les minéraux argileux. *Annales Agronomiques*, 27 (1), 1-16.
- Mamy, J., Gaultier, J-P. 1979. Etude comparée de l'évolution des Montmorillonites biioniques K-Ca de Camp-Berteaux et du Wyoming sous l'effet des cycles d'humectation et de dessiccation. *Clay Miner.* 14, 181-192.
- Meng, P., Huang, Z., Li, Z., Hu, M., Chen, C., Chi, R. 2014. Conditions and mechanism for extracting potassium from muscovite in potassium-bearing shale by the barium ion-exchange method. *Int. J. Miner. Process.*, 142, 107-112.
- Mengel, K., Busch, R. 1982. The importance of the potassium buffer power on the critical potassium level in soils. *Soil Sci.* 133, 27-32.
- Miklos, D., Cichel, B. 1993. Development of interstratification in K and NH₄-smectite from Jelsovy Potok (Slovakia) treated by wetting and drying. *Clay Miner.* 28, 435-443.
- Öborn I., Andrist-Rangel Y., Askegaard M., Grant CA., Watson CA., Edwards AC. 2005. Critical aspects of potassium management in agricultural systems. *Soil Use and Manage.* 21(1), 102-112.

- Olk, DC., Cassman, KG., Carlson, RM. 1995. Kinetics of potassium fixation in vermiculitic soils under different moisture regimes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59(2), 423-429.
- Ogaard, AF., Krogstad, T. 2005. Release of interlayer potassium in Norwegian grassland soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 168, 80-88.
- Poonia, SR., Mehta, SC. 1986. Exchange equilibria of potassium in soil. *J. Soil Sci.* 141, 77-83.
- Ramade, F. 2011. Introduction à l'écochimie : Les substances chimiques de l'écosphère à l'homme. Editions Tec & Doc, Lavoisier.
- Robert, M., Hardy, M., Elsass, F. 1991. Crystallochemistry, properties and organization of soil clays derived from major sedimentary rocks in France. *Clay Miner.* 26, 409-420.
- Ruellan A., Delatang J. 1967 Les phénomènes d'échanges de cations et d'anions dans les sols. OSTROM, Paris.
- Sardi, K., Csitari, G. 1998. Potassium fixation of different soil types and nutrient levels. *Comm. Soil Sci. Plant Analysis*, 29, 1843-1850.
- Scherer, HW., Goldbach, HE., Clemens, J. 2003. Potassium dynamics in the soil and yield formation in a long-term field experiment. *Plant Soil Environ.* 12, 531-535.
- Shanwall, AV. 2006. Characterization of soil potassium derived from sorption-desorption experiments. *Plant and Soil*, 251(2): 331 - 341.
- Sharpley AN. 1987. The Kinetics of soil potassium desorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 912-917.
- Simonsson, M., Hillier, S., Öborn, I. 2009. Changes in clay minerals and potassium fixation capacity as a result of release and fixation of potassium in long-term field experiments. *Geoderma*, 151 (3-4), 109-120.
- Srinivasa, RC., Khera, MS. 1995. Fixation of added potassium and fertilizer K requirements of illite dominant soils as affected by K depletion. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 43, 405-407.
- Srivastava, S., Raghavareddy, Rupa, T., Swarup, A., Singh, D. 2002. Effect of long-term fertilization and manuring on potassium release properties in a typical ustochrept. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 165, 352-356.
- Sucha, V. Siranova, V. 1991. Potassium and ammonium fixation in smectites by wetting and drying. *Clays Clay Miner.* 39, 556-559.
- Suquet, H., malard, C., Pezerat, H. 1987. Structure et propriétés d'hydratation des nontronites. *Clay Miner.* 22, 157-167.
- Tarzi, JG., Protz, R. 1979. Increased selectivity of naturally weathered biotites for potassium. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 188-191.

Zeng, Q. Brown, PH. 2000. Soil potassium mobility and uptake by corn under differential soil moisture regimes. *Plant and Soil*, 221, 121–134.

Zörb, C., Senbayram, M., Peiter, E. 2014. Potassium in agriculture – Status and perspectives. *J. Plant Physiol.* 171, 656–669.

Chapitre I

Les argiles du sol

I. Les argiles du sol

I. 1. Définition

Les argiles, qui jouent un rôle important dans les propriétés physiques et chimiques des sols, présentent une hétérogénéité importante de composition chimique des minéraux, de taille granulométrique de l'ordre de μm et de structure cristalline (Caner, 2011). Plusieurs définitions ont été proposées (Caillère et al., 1982 ; Mohellebi, 1983 ; Decarreau, 1990 ; Halen et al., 1991), variables selon les critères choisis, mais souvent difficiles à élaborer, telles, par exemple, une définition concise se référant au comportement argileux. Nous n'en retiendrons ici que les définitions minéralogique et granulométrique.

I. 1. a. Définition minéralogique

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates et sont constitués par une couche tétraédrique bidimensionnelle de composition T_2O_5 , T pouvant être Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} . Ces tétraèdres sont liés dans un même plan par trois de leurs sommets, le quatrième étant orienté dans une autre direction (Caillère et al., 1982 ; Morel, 1989 ; Ben Brahim, 1985 ; Decarreau, 1990). Les couches tétraédriques sont liées dans la structure à des couches octaédriques ou à des groupes de cations ordonnés ou indépendants.

Les structures phyllosilicatées constituent une classe privilégiée tenant de leur aptitude à donner naissance, par des techniques relativement simples, à des matériaux microporeux, voir même mésoporeux (Daoud, 1982 ; Ben Hadj Amara, 1984 ; Morel 1989 ; Azouz, 1994 ; Dananaj et al., 2005).

I. 1. b. Définition granulométrique

Une argile, au sens agronomique du terme, est la fraction minérale d'un sol dont les particules ont des dimensions inférieures à $2\mu\text{m}$ (Demolon, 1996 ; Drouineau, 1982 ; Duchaufour, 1988 ; Morel, 1989 ; Decarreau, 1990).

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés secondaires tels que, le quartz, la calcite et les matières organiques.

I. 2. Principaux constituants minéraux de la fraction argile des sols

La fraction argileuse est en général dominée par les phyllosilicates mais comporte des minéraux finement divisés en quantité variable (quartz, calcite, oxy-hydroxydes de fer

et d'aluminium, oxydes de titane, ...) (Caner, 2011). Le Tableau I.1 indique la nature de ces constituants (Pedro, 1981 ; Sposito and Prost, 1982 ; Morel, 1989 ; Decarreau, 1990).

Tableau I. 1 : Principaux constituants minéraux de la fraction argile des sols.

Importance	Organisation structurale	Groupe	Cations principaux	Comportement
Minéraux essentiels	Structure feuilletée	Minéraux argileux	Variés	Argileux
Minéraux accessoires	Structure feuilletée	Silicates phylliteux (micas)	Variés	Non argileux
	Minéraux cristallisés	Oxydes et hydroxides Carbonates Sulfures Silicates non phylliteux (quartz, feldspaths)	Al, Fe, Mn Fe, Ca, Mg, Fe, Mn Variés	Non argileux
	Composés et gels amorphes	Hydrates Sulfures Hydrosilicates	Al, Fe, Mn, Si Fe Al, Fe	Non argileux

I. 3. Structure des phyllosilicates – Argiles des sols

I. 3. a. Structure générale des argiles

Les argiles sont des minéraux siliceux de structure microcristalline. A l'exception du groupe relativement peu important des argiles dites fibreuses, les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie, séparés par des intervalles désignés sous le nom d'espace interfoliaires (Jouenne, 1975 ; Bendjama, 1981 ; Ben Hadj-Amara et al., 1987). Chaque feuillet se présente comme une superposition de plans ioniques organisés suivant deux types précis de couches : le type tétraédrique (Te) et le type octaédrique (Oc).

La couche tétraédrique des phyllosilicates est constituée de tétraèdres comportant quatre oxygènes à leurs sommets et un cation central (Figure I. 1). Ce cation est principalement Si^{4+} , fréquemment Al^{3+} , et rarement Fe^{3+} . Les tétraèdres sont liés entre eux par la mise en commun de trois sommets, les oxygènes basaux, le quatrième restant libre est appelé oxygène apical (Decarreau, 1990, Caner, 2011).

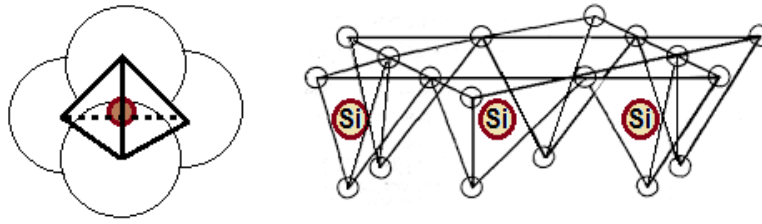


Figure I. 1 : Couche tétraédrique des phyllosilicates.

La couche octaédrique est formée par des octaèdres jointifs dont les sommets sont soit des oxygènes soit des hydroxyles. Ces anions sont liés à un cation central trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou bivalent (Fe^{2+} , Mg^{2+}) en coordination 6 (Decarreau, 1990, Caner, 2011) (Figure I. 2).

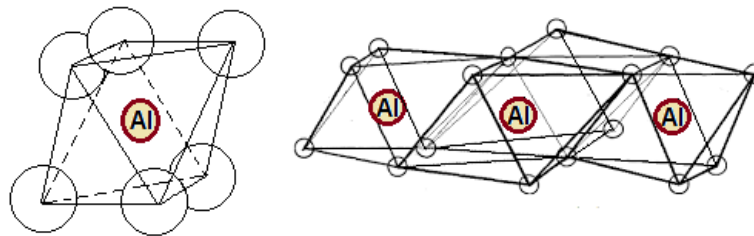


Figure I. 2 : Couche octaédrique des phyllosilicates.

La liaison entre couches octaédrique et tétraédrique pour former les feuillets se fait par le partage des oxygènes apicaux des tétraèdres qui remplacent autant d'hydroxyles formant les sommets des octaèdres (Duchaufour, 1988 ; Morel, 1989 ; Decarreau, 1990 ; Caner, 2011).

L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux (Tessier, 1984 ; Morel, 1989).

Les différentes argiles se distinguent (Demolon, 1966 ; Frank-Kamenetski et al., 1979 ; Abdelouahab et al., 1988 ; Azouz, 1994) :

- Par la structure et la composition chimique des feuillets :
 - Feuillets de type 1/1, à deux couches (Te, Oc) (Figure I. 3) ;
 - Feuillets de type 2/1, à trois couches (Te, Oc, Te) (Figure I. 4) ;
 - Et substitution d'éléments chimiques par des éléments différents.
- Par les espaces interfoliaires qui varient :
 - Dans leur grandeur (espacement plus ou moins important des feuillets) ;
 - Et dans la nature des éléments ou composés chimiques qui les emplissent : eau, cations divers, couche d'hydroxyde (Jouenne, 1975 ; Fripiat and Gatineau, 1984).

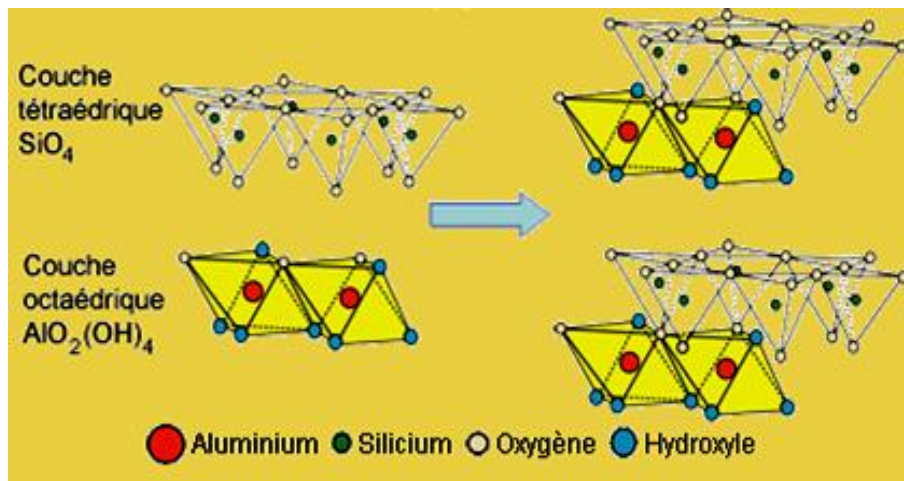


Figure I. 3 : Schéma structural d'une argile 1/1 (Luckham and Rossi, 1999).

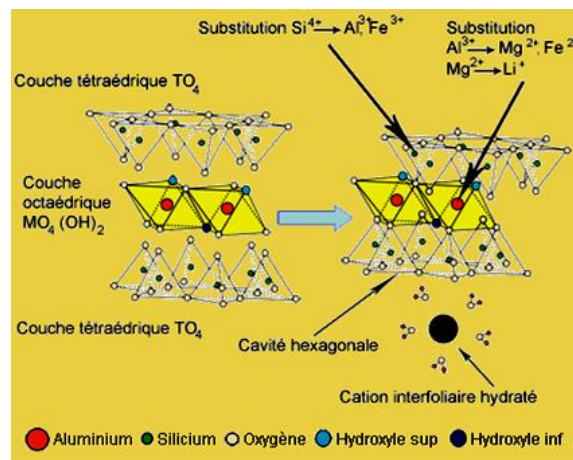


Figure I. 4 : Schéma structural d'une argile 2/1 (Luckham and Rossi, 1999).

Ces différences structurales se traduisent par des dimensions variées des feuillets et intervalles:

- Feuillet à deux couches (Te + Oc) : 7 Å;
- Feuillet à trois couches (Te + Oc + Te) : 10 Å;
- Et espaces interfoliaires: les dimensions varient de 0 à plusieurs Å (Figure I. 4); dans certaines argiles, ces espaces peuvent être de grandeur variable, notamment selon le degré d'hydratation (Fripiat and Gattineau, 1984).

1. 3. b. *Éléments structuraux des feuillets*

Quatre ions principaux forment la structure des feuillets : les ions Si_4^+ et Al^{3+} , l'ion hydroxyle OH^- . De plus, selon le type d'argile, d'autres ions sont également rencontrés tels que : Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Ces ions sont dans le feuillet disposés en une structure compacte, dont l'organisation s'explique par l'application de deux règles (Millot, 1954 ; Ruellan and Delatang 1967 ; Fripiat et al., 1971 ; Halitim, 1988 ; Pawlik and Laskowski, 2006).

- La règle de Pauling, relative à la répartition structurale des ions de signes opposés : les charges se neutralisent dans leur voisinage le plus immédiat ; ainsi, l'ion Si^{4+} a-t-il ses

quatre charges positives neutralisées par les charges négatives des ions oxygènes les plus proches.

- La règle de la coordinance : ce sont les dimensions relatives des différents ions qui orientent la disposition structurale du microcristal d'argile. En effet, la coordinance exprime un état d'équilibre résultant de l'action de deux types de forces, les forces attractives entre deux ions de charges opposées et les forces répulsives dues, lorsque les ions sont très proches l'un de l'autre, aux limites des atmosphères électroniques négatives. Ainsi, les positions relatives des ions dans le microcristal d'argile sont elles pour une large part déterminées par des considérations géométriques : un cation, par exemple, s'entoure d'un nombre d'anions d'autant plus grand qu'il est lui-même de plus grandes dimensions. On appelle coordinance ou indice de coordination le nombre d'anions qui peuvent se grouper autour d'un cation donné. En ce qui concerne les argiles, l'anion de référence est l'oxygène qui joue un rôle fondamentale dans la structure (Gaucher, 1968 ; Dyer and Gallardo, 1990 ; Sposito et al., 1999).

- Dispositif tétraédrique (Vogt and Koèster, 1978 ; Nicot, 1981 ; Nir et al., 1986)

Dans le feuillet, un ion silicium Si^{4+} (0,39 Å) s'insère dans l'espace compris entre quatre ions oxygènes disposés autour de lui (coordinance 4) ; géométriquement, Si^{4+} occupe le centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets seraient les centres des ions oxygènes (Figures I. 1, 3 et 4) ; le silicium est dit en position tétraédrique. Electriquement, les quatre charges positives de l'ion silicium sont neutralisées par quatre charges négatives appartenant aux quatre ions oxygènes qui entourent l'ion silicium ; il reste quatre charges négatives libres, compensées par les charges positives de cations voisins : un dispositif tétraédrique n'est en effet pas isolé, mais fait partie d'un ensemble structural. Dans un feuillet argileux, les dispositifs tétraédriques, situés les uns à côté des autres constituent la couche tétraédrique.

- Dispositif octaédrique (Nicot, 1981 ; Nir et al., 1986 ; Bouras, 2003)

L'ion aluminium (0,57 Å) se trouve dans le feuillet logé dans l'espace compris entre six ions oxygènes ou hydroxyles (coordinance 6) ; géométriquement, Al^{3+} occupe le centre d'un octaèdre dont les six sommets seraient les centres des six ions O^{2-} ou OH^- périphériques (Figures I. 2, 3 et 4) ; l'aluminium est dit en position octaédrique. Electriquement, les trois charges positives de l'ion aluminium sont neutralisées par trois des charges négatives des anions de l'octaèdre ; pour utiliser complètement leurs charges négatives, les ions O^{2-} et OH^- compensent des charges positives appartenant :

- soit à des octaèdres voisins ;

- soit à des tétraèdres voisins.

Dans les feuillets, les dispositifs octaédriques apparaissent disposés les uns à côté des autres, constituant la couche octaédrique.

1. 3. c. Espaces interfoliaires

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis (Pedro, 1981 ; Caillère et al., 1982) (Figure I. 5).

- Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des feuillets de type 1/1, ou par des liaisons de Van der Waals dans le cas du groupe des minéraux 2/1 type talc ou pyrophyllite.

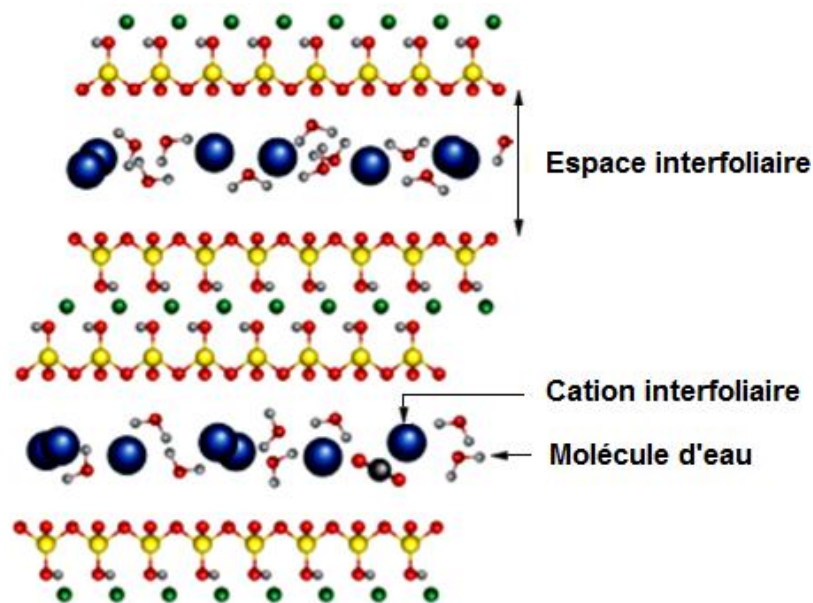


Figure I. 5 : Représentation schématique de l'espace interfoliaire. Cas de cations interfoliaires hydratés (Benjamin, 2014).

- Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge. Ces cations rétablissent l'électroneutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique (Pedro, 1981). Ces cations peuvent être soit «secs» soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ .

1. 3. d. Les substitutions isomorphiques

Dans un très grand nombre de cas, la neutralité électrique précédemment décrite n'est pas réalisée, le fait relevant de l'existence de substitutions isomorphiques qui correspondent au remplacement d'un cation du réseau par un cation de charge inférieure, égale ou supérieure. Deux types de substitutions peuvent se produire (Tessier, 1984 ; Tichit, 1990 ; Zachara et al., 1993) :

- Dans la couche tétraédrique, certains tétraèdres possèdent en leur centre un ion aluminium en place d'un ion silicium, substitution qui entraîne deux conséquences :

1. Géométriquement, les ions oxygènes sont plus espacés entre eux du fait que l'ion central Al^{+3} est plus gros que l'ion Si^{+4} habituel ; l'équilibre est moins stable, des phénomènes de tension interne dans la structure ;

2. Electriquement, trois charges positives se substituent à quatre charges positives ; il apparaît donc une charge négative dite non compensée. Reproduite sur un certain nombre de tétraèdres de la couche tétraédrique. Cette substitution confère à l'ensemble du feuillet une charge négative appelée charge réticulaire ou charge inhérente.

- Dans la couche octaédrique d'un feuillet, des ions Al^{+3} peuvent être remplacés par des ions divalents ; Fe^{+2} , Mg^{+2} ; il en résulte des conséquences identiques à celles précédemment évoquées :

1. Espacement plus grand des ions O^{2-} et OH^- dans l'octaèdre structural ;

2. Apparition d'une charge réticulaire qui s'ajoute à la charge éventuelle de la couche tétraédrique.

1. 3. e. Compensation des charges

La compensation des charges négatives créées par les substitutions isomorphiques représente un trait dominant dans l'organisation structurale et les propriétés des minéraux argileux. Cette compensation induit deux groupes de conséquences (Sposito and Prost, 1982 ; Tessier, 1984 ; Duchaufour, 1988 ; Chevalier et al., 1994 ; Siantar et al., 1994).

- l'édification de minéraux argileux différents par insertion de cations qui s'intègrent dans la structure ;

- la présence au niveau des intervalles et des surfaces externes des argiles de cations mobiles susceptibles de s'échanger avec des cations dispersés dans le milieu extérieur à la particule d'argile, les cations échangeables (Tableau I. 2).

Tableau I. 2 : Compensation des charges dans la structure des argiles.

Compensation à l'intérieur du feuillet			Cations structuraux
Compensation à l'extérieur du feuillet	Dans les intervalles	Couche d'hydroxyde Cations secs Cations hydratés	Cations échangeables
	Sur les surfaces externes	Surfaces de base Extrémités des feuillets	

I. 4. Classification des minéraux argileux

Le problème de la classification des argiles se révèle fort complexes. Le Tableau I. 3 présenté, de caractère descriptif, ne concerne que quelques espèces dont certaines sont fréquemment rencontrées dans les sols. On distingue parmi les phyllites les deux grands groupes structuraux définis (1/1 et 2/1) classés ensuite selon la nature de la population octaédrique.

La grandeur de l'espace interfoliaire est un caractère important, auquel est liée la valeur de la capacité d'échange de cations (c.e.c.) ; ainsi, la kaolinite, l'illite et la chlorite, dont les feuillets sont solidement liés entre eux, ne présentent qu'une c.e.c. faible. Par contre, la montmorillonite, la beidellite, la vermiculite, dont les feuillets sont séparés par des intervalles plus au moins larges, accusent une c.e.c. élevée (Daoud, 1982 ; Drouineau, 1982 ; Tessier, 1984 ; Morel, 1989).

Les argiles dont les espaces interfoliaires ont des dimensions variables selon le degré d'hydratation du minéral, forment le groupe des smectites; telles sont la montmorillonite et la beidellite (Woodruff, 1955a et b ; Shackelford et al., 1989 ; Rhodes and Brown, 1994 ; Smart and Moore, 1997).

I. 5. Association de l'argile avec d'autres composés du sol

Les particularités structurales d'une part, leur charge d'autre part, confèrent aux argiles des propriétés d'association avec nombre de composés minéraux et organiques dans le sol.

I. 5. a. Association avec des composés minéraux

Les hydroxydes forment de revêtement de surface sur les différentes fractions granulométriques du sol : sables, limon, argile. Par ailleurs, certains composés électropositifs, comme les hydroxydes, peuvent contracter avec l'argile une liaison de caractère électrostatique (Morel, 1989 ; Soltner, 1992).

I. 5. b. Association avec des composés organiques

Des composés organiques de faible poids moléculaire (acides aminés) peuvent s'insérer entre les feuillets argileux. Cependant, l'association la plus marquante demeure celle de l'argile et des fractions organiques de poids moléculaire élevé telles que les acides humiques (Shackelford et al., 1989 ; Siantar et al., 1994 ; Schultz and Mumpton, 1999 ; Lagaly, 2001).

Tableau I. 3 : Classification des minéraux argileux – Caractéristiques de quelques argiles (Morel, 1989).

Feuillets	Épaisseur des feuillets	Eau Inter-foliaire	Population octaédrique	Composition ionique de la couche tétraédrique	Composition ionique de la couche octaédrique	Équi-distance	Nature des cations inter-foliaire	Nom du minéral	Capacité d'échange (meq/100g)	Cations Echangeables inter-foliaire
Continus (phyllites)	7Å 1/1	Absence Présence	Dioctaédrique Dioctaédrique	Si ⁴⁺	Al ³⁺ Al ³⁺	Fixe Variable		<i>Kaolinite</i> <i>Halloysite</i>	<10 20 à 25	
	10Å 2/1	Absence Présence	Dioctaédrique Dioctaédrique	Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺	Al ³⁺	Fixe		<i>Pyrophyllite</i>		
				Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺	Mg ²⁺ , Fe Mn, Al ³⁺	Variable	Diverse	<i>Montmorillonite</i>	100 à 130	Présence
		Présence	Dioctaédrique	Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺	Al ³⁺	Variable	Diverse	<i>Beidellite</i>	100 à 120	Présence
		Absence	Dioctaédrique	Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺	Al ³⁺ , Mg ²⁺	Fixe	K ⁺	<i>Illite</i>	20 à 30	
		Présence	Trioctaédrique	Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Mg ²⁺	Variable	Diverse	<i>Vermiculite</i>	100 à 150	Présence
		Absence	Trioctaédrique	Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺	Al ³⁺	Fixe	Mg ²⁺ , Al ³⁺	<i>Chlorites vraies</i>	10 à 15	
	Présence	Dioctaédrique	Si ⁴⁺ , Al ³⁺	Al ³⁺	Variable	Mg ²⁺	<i>Pseudochlorites</i>	10 à 15	Présence	
Minéraux interstratifiés										
Discontinus (silicates fibreux)	10Å 2/1		Trioctaédrique Dioctaédrique					<i>Sepiolite</i> <i>Palygorskite</i>	20 à 30 20	

I. 6. Argiles des sols-Minéralogie

Les argiles de sols se rattachent aux différentes espèces indiquées sur le Tableau I. 3 Elles sont principalement représentées par les phyllosilicates, ainsi que le précisent les exemples suivants, choisis dans les différents sols (Tableaux I. 4, 5 et 6). Les espèces argileuses rencontrées varient (Frank-Kamenetski et al., 1979 ; Drouineau, 1982 ; Bajwa, 1982 ; Duchaufour, 1988 ; Morel, 1989) :

Suivant le sol

L'illite semble le constituant argileux le plus fréquent dans les sols des climats tempérés, sa proportion dépassant souvent 50%. Le chlorite vient ensuite, puis les smectite. La kaolinite beaucoup plus rare dans les sols.

Avec la profondeur

Dans les sols peu évolués, les minéraux argileux demeurent constants en nature et en proportion de bas en haut du profil ; puis des variations se manifestent, corrélatives de l'évolution du sol. Les smectites et le chlorite abandonnent peu à peu les horizons supérieurs ; l'illite offrant une plus grande résistance ; la vermiculite apparaît avec les phénomènes de podzolisation ; la kaolinite demeure généralement fixe. Ces différentes modifications sont à rattacher :

- à des phénomènes de lessivage, conduisant, après dispersion, à une migration des argiles ;
- à des phénomènes de caractères physico-chimiques. Ainsi, l'illite ou le chlorite peuvent-elles donner naissance à la vermiculite puis à la smectite selon les termes de passage suivant :

Illite → (illite-vermiculite) → Vermiculite → (vermiculite-smectite) → smectite

Tableau I. 4 : Sol faiblement décalcifié en surface de craie sénonienne.

Horizons	CaCO ₃ (%)	pH	Kaolinite	Illite	Chlorite	Illite-smectite
A ₁	69	8,1	10	50	40	Traces
C	81	8,7	10	50	40	Traces

Tableau I. 5 : Sol brun non lessivé, acide, à mull, peu évolué, sur granite.

Horizons	Argile %	pH	Kaolinite	Illite	Chlorite	Illite-smectite
A ₁	15,6	4,8	Traces	30	20	50
B	9,4	4,8	Traces	30	30	40
(B) C	9,3	4,9	Traces	30	35	35

Tableau I. 6 : Sol brun, lessivé, de limon des plateaux.

Horizons	Argile %	pH	Kaolinite	smectite	Illite	chlorite-vermiculite
A ₁ (0-20)	17,0	6,8	10	20	70	Traces
A ₂ (20-20)	-		10	20	70	
B (50-65)	24,0	7,0	10	50	40	
C (75-85)	26,3	7,1	20	50	30	

I. 7. Les smectites

Des travaux antérieurs sur des échantillons prélevés du même gisement que celui de notre échantillon naturel, ont montré que la plus grande proportion du minéral est constituée de bentonite (Abdelouahab et al., 1988 ; Bakhti et al., 2001), l'argile bentonite en particulier caractérise un complexe d'argiles composé en majorité de smectites (>70%). C'est pourquoi nous décrivons plus particulièrement cette famille d'argile. Le terme smectites provient du terme grec (smectos) qui veut dire savon (Ait Aghzzaf, 2004). Les smectites sont des phyllosilicates dont le feuillet est de type 2:1. La maille élémentaire du feuillet 2:1 comprend 8 sites tétraédriques (4 en haut et 4 en bas) et de 6 sites octaédriques. Lorsque tous les six sites octaédriques par maille sont occupés, le feuillet du minéral argileux est dit trioctaédrique (Figure I. 6); c'est le cas de l'occupation par l'ion divalent Mg^{2+} . En revanche, quand seulement 4 des 6 sites octaédriques par maille sont occupés, le feuillet du minéral argileux est dit dioctaédrique (Figure I. 7); tel est le cas de l'occupation par des ions trivalents tels que Al^{3+} ou Fe^{3+} (Ait Aghzzaf, 2004 ; Bergaya et al., 2006).

Le feuillet des smectites est chargé négativement en raison des substitutions isomorphiques au sein des couches tétraédriques et/ou octaédriques d'un cation par un cation de valence inférieure. L'électroneutralité de l'édifice est alors assurée par des cations appelés cations compensateurs. Ces derniers se logent dans les espaces entre les feuillets (espaces interfoliaires) (Ait Aghzzaf, 2004 ; Baldeyrou-Bailly, 2003 ; Bergaya et al., 2006).

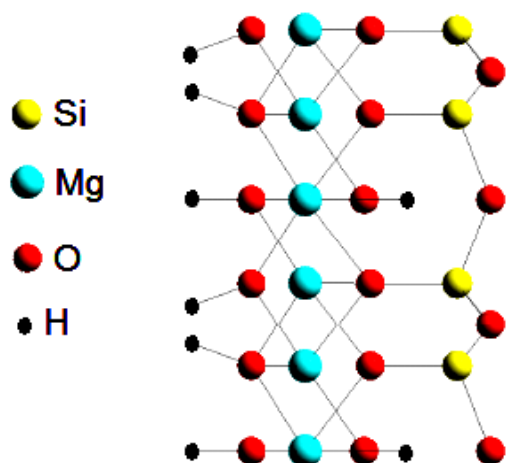


Figure I. 6 : Représentation d'une couche trioctaédrique (Salles, 2006).

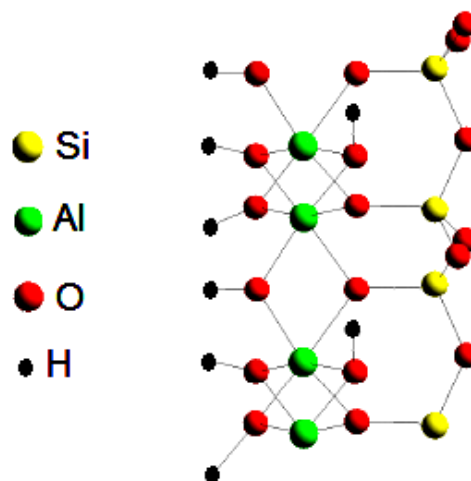
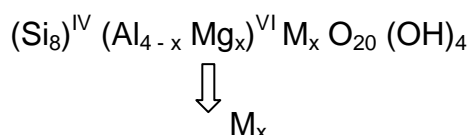


Figure I. 7 : Représentation d'une couche dioctaédrique (Salles, 2006).

Dans le cas idéal, les beidellites et les nontronites sont caractérisées par un déficit de charge principalement dans la couche tétraédrique (substitution du Si^{4+} par Al^{3+}), alors que les montmorillonites présentent un déficit de charge prédominant dans la couche octaédrique (substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+}). Naturellement, les smectites dioctaédriques possèdent le plus souvent à la fois des déficits de charge tétraédriques et octaédriques et selon le degré de ce déficit dans chacune des deux types de deux couches qu'une smectite dioctaédrique peut être attribuée à une montmorillonite ou à une beidellite (Tableau I. 7).

- La montmorillonite appartient à la famille des smectites dioctaédriques où l'aluminium octaédrique peut être remplacé par un atome de magnésium (Figure I. 8). Sa formule structurale est la suivante (Caillère et al., 1982) :



Les exposants IV et VI désignent les couches tétraédriques et octaédriques respectivement ; M_x , désigne le cation échangeable logé dans l'espace interfoliaire ; il compense le déficit de charge existant dans la maille élémentaire. Le cation compensateur peut être le sodium ou le potassium mais le plus souvent le calcium et le magnésium dans les échantillons naturels (Morel, 1989). La montmorillonite est un minéral dont la localité originelle est Montmorillon (Vienne, France). Elle a été décrite par Damour et Salvétat en 1847 (Knibbe and Thomas, 1972 ; Caillère et al., 1982 ; Bakhti, 2005). On en trouve très

nombreuses variétés chimiques où le cation Mg est remplacé par différents cations divalents, Fe, Mn,... (Decarreau, 1990 ; Eberhat, 1997).

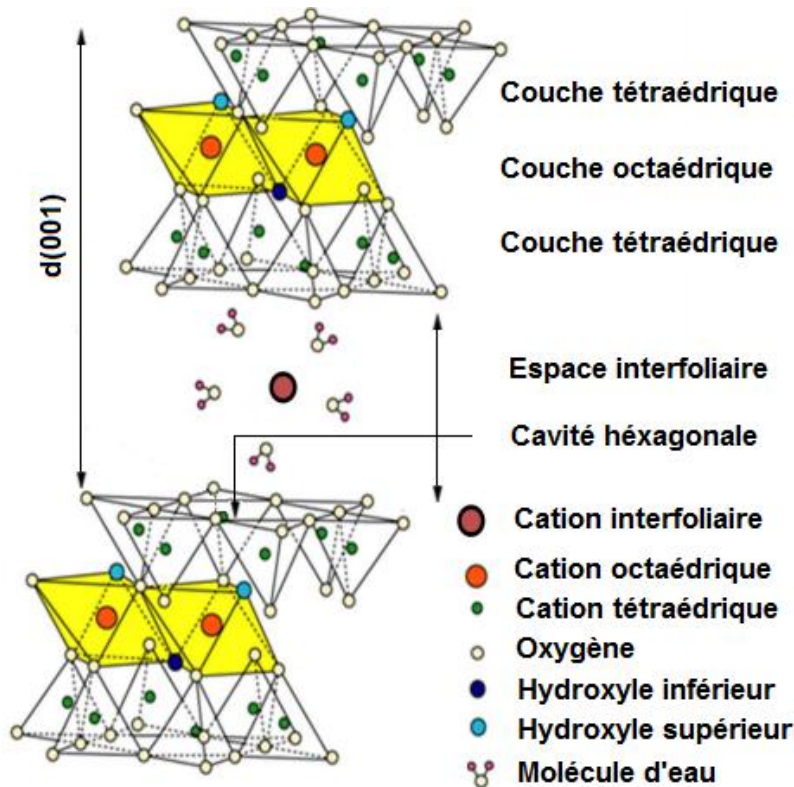


Figure I. 8 : Représentation schématique de la structure d'une smectite (Grim, 1968).

Cependant, il existe d'autres minéraux possédant ces mêmes propriétés mais caractérisés par des substitutions différentes. Nous pouvons citer :

- Les Beidélites : différent des montmorillonites par des remplacements $\text{Si} \leftrightarrow \text{Al}$ apparaissent dans les sites tétraédriques, et sont compensés par le remplacement de cations de magnésium par de l'aluminium dans les sites octaédriques.
- Les Nontronites : Dans ce cas, il y a remplacement partiel des Al^{3+} des montmorillonites par Fe^{3+} (Besson et al., 1982 ; Besson et al., 1983 ; Bonnin et al., 1985). C'est un minéral assez rare qui se présente le plus souvent sous forme de poches terreuses disséminées dans les Kaolins.
- Les saponites sont des smectites trioctaédriques. La couche octaédrique est entièrement remplie de Mg^{2+} . La couche tétraédrique présente des remplacements cationiques, et la charge de feuillet résultante est compensée par des cations en position interfoliaire.

Tableau I. 7 : Compositions moyenne des smectites (Baldeyrou-Bailly, 2003).

	Sites tétraédrique	Sites octaédrique
Smectites dioctaédriques		
Montmorillonite	Si ₄	Al _{1,67} Mg _{0,33}
Beidellite	Si _{3,67} Al _{0,33}	Al ₂
Nontronite	Si _{3,67} Al _{0,33}	Fe ₂ ³⁺
Smectites trioctaédriques		
Saponite	Si _{3,67} Al _{0,33}	Mg ₃
Hectorite	Si ₄	Mg _{2,67} Li _{0,33}
Sauconite	Si _{3,35} Al _{0,65}	Zn ₄₋₅ (Mg,Al,Fe ³⁺) ₂₋₁

I. 8. Les minéraux argileux interstratifiés

L'interstratification résulte de l'empilement aléatoire ou ordonné de plusieurs espèces de minéraux argileux (deux en règle générale) (Figure I. 9) (Baldeyrou-Bailly, 2003). Les combinaisons possibles entre différents minéraux sont extrêmement nombreuses, mais seulement quelques unes représentent la majorité des interstratifiés naturels. La description des interstratifiés nécessite d'identifier les feuillets constitutifs, ainsi que leurs proportions. Ce dernier point est toujours matière à discussion puisque plusieurs modèles de structure d'une des familles de minéraux interstratifiés les plus communs, les interstratifiés illite/smectite (I/S), sont actuellement disponibles. L'un de ces modèles (Reynolds, 1985) suppose que l'édifice I/S est constitué de cristaux composés d'un empilement, ordonné ou désordonné, de feuillets élémentaires d'illites et de smectites intimement liés. Dans le modèle de Nadeau et al. (1984), les interstratifiés sont constitués de 3 types d'unités fondamentales : illite ou unité K, smectite ou unité glycol, et chlorite.

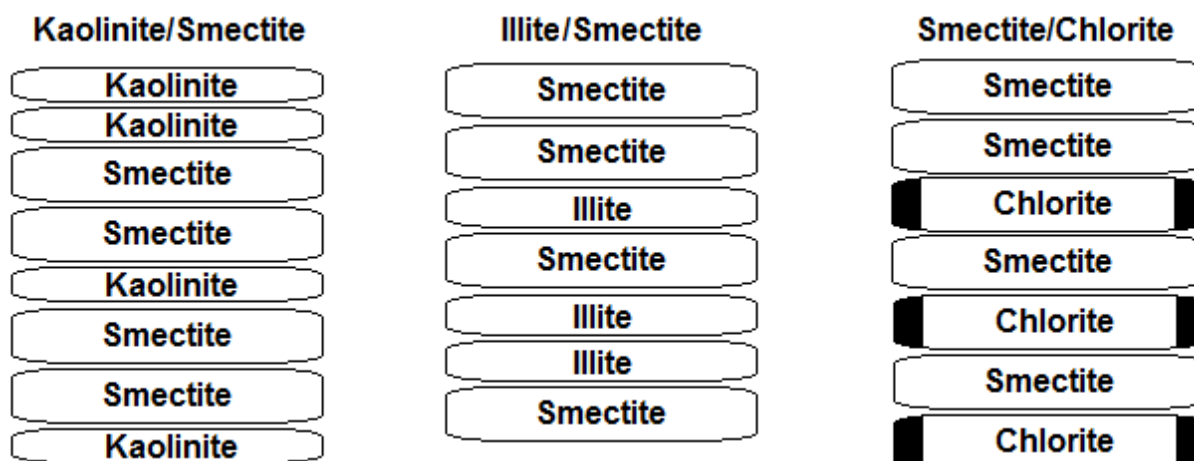


Figure I. 9 : Quelques possibilités d'interstratification au sein des phyllosilicates avec deux composants.

I. 9. Principales propriétés physico-chimiques des smectites

I. 9. a. Les propriétés de gonflement

On entend par gonflement l'accroissement de la distance interfoliaire dû à l'insertion de molécules de nature variée, mais particulièrement de l'eau. Les propriétés de gonflement des smectites ont été beaucoup étudiées. Le gonflement à l'eau résulte d'un bilan énergétique dans lequel interviennent un grand nombre de facteurs (Farmer, 1974 ; Caillère et al., 1982 ; Fripiat and Gatinéau, 1984 ; Duchaufour, 1988 ; Morel, 1989 ; Jones, 1992 ; Pawlik and Laskowski, 2006) :

1. L'énergie de solvation du cation compensateur,
2. L'énergie d'interaction eau-feuillet,
3. L'énergie d'interaction entre les molécules d'eau,
4. L'énergie d'interaction cation-feuillet,
5. L'énergie d'interaction interfoliaire.

Dans le cas où la somme des énergies (1 + 2 + 3) est dominante par rapport à la somme (4 + 5), le gonflement est possible, le cation échangeable s'hydrate ; les premières molécules d'eau pénètrent entre les feuillets provoquant un accroissement de la distance qui les sépare. A mesure que la pression partielle de vapeur d'eau dans laquelle est placé le minéral croît, la teneur en eau interfoliaire augmente, sans pour autant que l'espacement interfoliaire se modifie nécessairement. Les premières molécules d'eau jouent donc le rôle de cales en maintenant les feuillets écartés les uns des autres, permettant ainsi l'insertion de molécules supplémentaires. Le nombre de couches d'eau susceptibles de se former est déterminé par la nature du cation compensateur : il peut être faible, c'est-à-dire limité à une ou deux couches, ou au contraire illimité.

Les premières couches d'eau présentent une structure induite par le contact avec la surface du minérale. Cette organisation disparaît à mesure que l'on s'éloigne du feuillet ; les énergies d'interaction eau-feuillet ne sont pas suffisantes pour créer une structure ordonnée à grande distance. Il y a un effet d'écran produit par les premières couches de molécules d'eau vis-à-vis des suivantes. Les feuillets peuvent alors ne plus être séparés par des distances correspondant à des nombres entiers de couches de molécules d'eau. Dans ce cas, l'espacement interfoliaire moyen ne varie plus par des sauts correspondant à l'épaisseur d'une couche de molécules d'eau, mais croît linéairement avec la teneur en eau. Ceci a été observé sur les smectites sodiques. Le gonflement par palier ne se manifeste que jusqu'à quatre couches d'eau. En suspension il n'existerait plus que des feuillets isolés entourés de molécules d'eau.

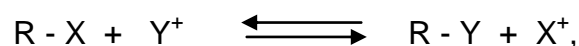
1. 9. b. Propriétés d'échange

L'aptitude au gonflement des smectites est une propriété extrêmement importante car elle conditionne l'échangeabilité des cations. Un cation hydraté peut migrer dans l'espace interfoliaire et être remplacé par un autre cation de nature différente se trouvant dans la solution saline en contact avec le minéral. La migration est d'autant plus facile que la quantité d'eau interfoliaire est importante et que l'interaction cations-feuillets sont faibles. Plusieurs facteurs sont favorables à l'échange des cations compensateurs des smectites : (Calvet and Prost, 1970 ; Hang and Brindley, 1970 ; Ben Hadj-Amara et al., 1987 ; El Guendi, 1995 ; Khan et al., 1995 ; Kraepiel et al., 1999 ; Matthes et al., 1999).

- La charge du feuillet est relativement faible ;
- Les substitutions sont pratiquement toutes localisées en couche octaédrique, ce qui, par rapport à un minéral dont la charge est localisée en couche tétraédrique, accroît la distance cation compensateur substitution, donc diminue l'énergie d'interaction cation-feuillet,
- Le désordre de superposition des feuillets diminue leur énergie d'interaction. L'aptitude au gonflement et à l'échange ionique des smectites est de plus modulée par l'existence de facteurs liés à la nature du cation compensateur : encombrement stérique, énergie de solvation différente selon la taille et la charge des ions et aux conditions physico-chimiques (concentration, température....).

1. 9. c. Phénomène d'échange

Le plasma du sol est constitué par la liaison entre matière organique et argile. Appelé complexe absorbant, il est formé de particules très fines, à grande surface spécifique et chimiquement très active. L'une des propriétés les plus importantes du complexe absorbant est de retenir à sa surface, par des forces électrostatiques, des ions qu'il peut facilement échanger avec ceux de la solution du sol suivant la réaction équilibrée.



R étant le complexe absorbant et X^+ et Y^+ des cations.

✓ Cause d'échange : L'eau du sol forme en réalité deux solutions, L'une, entourant les molécules colloïdales est les ions fixés, constitue la solution <interne> et l'autre, contenant les ions libres, non fixés, constitue la solution <externe> ou solution du sol proprement dite. C'est entre ces deux solutions que se font l'échange d'ions, est que s'établira un équilibre. Quant aux ions fixés, ils le sont généralement sur deux couches, dont l'intérieure est dense et l'extérieure plus lâche. Or les ions fixés, surtout sur la couche

extérieure, toute comme les ions libres, restent animés de l'agitation thermique, c'est-à-dire qu'ils se déplacent continuellement. C'est au cours de ces déplacements que les cations fixés peuvent s'échanger contre des cations libres de la solution (Muravyov and Sakharov, 1970 ; Knibbe and Thomas, 1972 ; Poonia and Mehta, 1986 ; Morel, 1989 ; Sardi and Csitari, 1998).

✓ Facteur influençant sur l'échange : Il est connu que les minéraux argileux ont tous la propriété d'être chargés électronégativement, mais ce qui diffère entre eux, ce sont les caractéristiques et les propriétés de leur réseau, de ce fait leur comportement vis-à-vis de la sélectivité d'échange diffère. Des travaux antérieurs (Lee and Rowell, 1975 ; Scherer et al., 2003), ont montré que si on met en compétition les ions Ca^{++} et K^+ , le premier sera relativement plus adsorbé par la montmorillonite et le second par l'illite. Ces adsorptions préférentielles s'expliquent par la fixation sous forme non échangeable du potassium dans les cavités hexagonales de la surface des argiles.

✚ Les effets climatiques : Une alternance de dessiccation et d'humectation a pour effet de modifier la répartition de certains cations entre les espaces interfeuillet et la surface externe à l'équilibre, mais aussi elle pourrait accélérer l'établissement de cet équilibre (Bajwa, 1982). Certaines argiles rétrogradent les cations (K^+ , NH_4^+ , Mg^{++} ...), en conditions humides (illite, vermiculite) et d'autre rétrogradent les cations en conditions sèches (montmorillonite) (Drouineau, 1982 ; Boyer, 1983 ; Goulding, 1987).

✚ Influence du pH : Le pH intervient dans la sélectivité d'échange par le fait qu'il est à l'origine des charges variables des argiles et cela par la dissociation des hydroxyles et des carboxyles (Halen et al., 1991; Matthes et al., 1999 ; Tombácz and Szekeres, 2004). Quant une argile se trouve en milieu acide, ce qui diminue le nombre de cations échangeables, elle retiendrait mieux les ions Ca^{++} (Halitim, 1988).

✚ Influence de la matière organique : La matière organique dans le sol affecte principalement la sélectivité des cations, et cela par une augmentation de la densité de charges de surface du sol qui se traduit par une augmentation de la préférence du sol pour K^+ ou Mg^{++} (Poonia and Mehta, 1986). Par contre Goulding and Talibudeen, 1984 ; Jardine and Sparks, 1984, ont montré une préférence pour les cations divalent, sur K^+ au fur et à mesure que la teneur en matière organique augmente.

I. 10. Effet Hofmann-Klemen

Cet effet, mis en évidence par Hofmann et Klemen et par Greene-Kelly, a été étudié par Calvet et Prost (Calvet and Prost, 1970) puis par d'autres auteurs (Nir et al., 1986 ; Ben Hadj-Amara et al., 1987). Il concerne uniquement les minéraux dioctaédriques à

substitutions localisées dans la couche octaédrique et dont la capacité d'échange est saturée par des cations de petit rayon (inférieur à 1 Å), tout particulièrement le lithium. Après avoir chauffé pendant 24 heures à 220°C une smectite dont la capacité d'échange est saturée par du lithium, on constate qu'elle perd ses propriétés de gonflement et que la quantité de cations échangeables est considérablement réduite (à environ 10% de sa valeur initiale). Le chauffage provoque une migration des ions Li^+ dont la taille est petite, vers les cavités octaédriques vacantes proches d'une substitution Al-Mg (Benchabane, 2006). La charge du feuillet est donc neutralisée à l'intérieur du feuillet lui-même et les cations Li^+ ne sont dès lors plus échangeables.

Références bibliographiques

- Abdelouahab, C., Aït Amar, H., Obretenov, TZ., Gaid A. 1988. Caractéristiques physico-chimiques et structurales de quelques argiles bentonitiques du Nord-Ouest Algérien. *Analisis*, 16, 292-299.
- Ait Aghzzaf, A. 2014. Argiles en tant que Réservoirs d’Inhibiteurs de Corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux (ARIC). Thèse de doctorat d’état, Université de Lorraine, Nancy, France.
- Azouz, A. 1994. Physico-chimie des tamis moléculaires, Edition O. P. U., Alger.
- Bajwa, MI. 1982. Soil clay mineralogy in relation to fertility management: effect of soil clay mineral types on ammonium fixation under conditions of wetland rice culture. *Agron J74*, 143–144.
- Bakhti, A. 2005. Elimination des polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées. Thèse de doctorat d’état, Université de Sidi Bel Abbes, Algérie.
- Baldehyrou-Bailly, A. 2003. Etude expérimentale et modélisation de la stabilité des phyllosilicates soumis a un fort gradient thermique. Thèse de doctorat d’état, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France.
- Ben Brahim, J. 1985. Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d’empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à une et deux couches d’eau de la beidellite-Na. Thèse de Doctorat d’état, Orléans, France.
- Benchabane, A. 2006. Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat de l’Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Bendjama, A. 1981. Etude des bentonites algériennes: application à la décoloration des huiles. Mémoire de Magister, E. N. Polytechnique, Alger.
- Ben Hadj Amara, A. 1984. Caractéristiques structurales des smectites en fonction des relations d'ordre-désordre dans la distribution des charges électriques. Thèse de Doctorat d'université. Orléans, France.
- Ben Hadj-Amara, A., Besson, G., Tchoubar, C. 1987. Caractéristiques structurales d'une smectite dioctaédrique en fonction de l'ordre - désordre dans la distribution des charges électriques. I. Etude des réflexions 001. *Clay Miner.* 22, 305-318.
- Benjamin, R. 2014. Physico-chimie des interfaces chargées : modélisation multi-échelle et applications pour l’énergie. Société chimique de France, 21-28.

- Besson, G., De La Calle, C., Rautureau, I., Tchoubar, C., Tsipurski, Sl., Drits, VA. 1982. X-ray and electron diffraction study of the structure of the Garfield nontronite. 7th Int. Clay Conference. Bologna and Pavia, 29-40.
- Besson, G., Drits, VA., Daynayak, LG., Smoliar, BB. 1987. Analysis of cation distribution in dioctahedral micaceous minerals on the basis of IR spectroscopy data. *Clay Miner.* 22, 465-478.
- Bonnin, D., Calas, G., Suquet, H., Pezerat, H. 1985. Sites occupancy of Fe³⁺ in Garfield nontronite: a spectroscopic study. *Physical and Chemical Minerals*, 12, 55-64.
- Bouras, O. 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat Es-Sciences, Université de Limoges, France.
- Boyer, J. 1983. Comportement du potassium dans les sols tropicaux cultivés. *Colloques*, I. P. I., Abidjan.
- Caillère, S., Henin, S., Rautureau, M. 1982. *Minéralogie des Argiles*. 2^e édition, 2 tomes. Masson, Paris.
- Calvet, R., Prost, R. 1970. Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays and Clay Minerals*, 19, 175-186.
- Caner, L. 2011. *Phyllosilicates des sols : de l'identification a la quantification*. Sciences de la Terre. Université de Poitiers.
- Chevalier, S., Franck, R., Suquet, H., Lambert, J.F., Barthomeuf, D. 1994. Al-pillared saponites. 1. IR studies. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 667-674.
- Daoud, Y. 1982. *Elément de chimie du sol, minéraux argileux, phénomène d'échange*. I. N. A., El Harrach, Alger.
- Dananaj, I., Frankovská, J., Janotka, I. 2005. The influence of smectite content on microstructure and geotechnical properties of calcium and sodium bentonites. *Appl. Clay Sci.* 28, 223–232.
- Decarreau, A. 1990. *Matériaux argileux, structure, propriétés et applications*, Edition Masson, Paris.
- Demolon, A. 1966. *Principes d'agronomie*. Tome 1, Edition Dunod, Paris.
- Drouineau, G. 1982. *Mieux comprendre les interactions sol-racine, incidence sur la nutrition minérale*. I. N. R. A., Paris.
- Duchaufour, P. 1988. *Abrégé de pédologie*. Edition Masson, Paris.
- Dyer, A., Gallardo, T. 1990. Cation and anion exchange properties of pillared clays. *Elsevier Applied Science*, 2, 75-84.
- Eberhat, JP. 1997. *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Edition Dunod, Paris.

- El Guendi, MS. 1995. Adsorption kinetics of cationic dyes stuffs onto natural clay, *Adsorption Sciences Technology*, 13, 295-303.
- Farmer, VC. 1974. *The Infrared Spectra of Minerals*. Monograph No 4, Mineralogical Society, London.
- Frank-Kamenetski, VA., Kotelnikova, EN., Kotov, NV., Starke R. 1979. Influence of tetrahedral aluminium on the hydrothermal transformation of montmorillonite and beidellite to mixed-layer illite-montmorillonite and illite. *Kristall und Technik*, 14, 303-311.
- Fripiat, JJ., Chaussidon, J., Jelli, A. 1971. *Chimie-physique des phénomènes de surface. Applications aux oxydes et aux silicates*. Edition Masson, Paris.
- Fripiat, JJ., Gatineau, L. 1984. Interaction eau-argile. *Sci. Geol. Bull.* 37, 283-296.
- Gaucher, G. 1968. *Traité de pédologie agricole. Le sol et ses caractéristiques agronomiques*. Edition Dunod, Paris.
- Goulding, KWT., Talibudeen, O. 1984. Thermodynamics of K-Ca exchange in soil. *Journal of Soil Science*, 35, 397-408.
- Goulding, KWT. 1987. Potassium fixation and release. In: *Proceedings of the 20th Colloquium of the International Potash Institute*, Berne, 137-154.
- Grim, RE. 1968. *Clay Mineralogy*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York.
- Halen, H., Van Bladel, R., Cloos P. 1991. Relations pH-adsorption du cuivre, du zinc et du cadmium pour quelques sols et minéraux argileux. *Pédologie*, 40, 47-68.
- Halitim, A. 1988. *Sols des régions arides d'Algérie*. O.P.U., Alger
- Hang, PT., Brindley, GW. 1970. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays and Clay Minerals*, 18, 203-212.
- Jardine, PN., Sparks, DL. 1984. Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system. *Soil Science America Journal*, 48, 44-50.
- Jones, W. 1992. Utilising clays and other layered solids for the design of new materials. *University of Wales, Review Science & Technology*, 8, 45-52.
- Jouenne, CA. 1975. *Traité de céramiques et matériaux*. Edition Dunod, Paris.
- Khan, SA., Riaz-Ur-Rehman, Khan, MA. 1995. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Management*, 15, 271-282.
- Knibbe, WGJ., Thomas, GW. 1972. Potassium-calcium exchange coefficients in clay fractions of some vertisols. *Soil Sciences Society America Journal*, 36, 568-572.
- Kraepiel, AML., Keller, K., Morel, FMM. 1999. A model for metal adsorption on montmorillonite. *Journal of Colloid Interface Sciences*, 210, 43-54.

- Lagaly, G. 2001. Pesticide-clay interactions and formulations, *Applied Clay Sciences*, 18, 205-209.
- Lee, R., Rowell, DL. 1975. The effect of particle morphology on the K-Ca Exchange properties of montmorillonite. *European Journal of Soil Science*, 26, 418-425.
- Luckham, PF., Rossi, S. 1999. Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Coll. Interf. Sci.* 82, 43-92.
- Matthes, W., Madsen, FT., Kahr, G. 1999. Sorption of heavy metal cations by Al and Zr-hydroxy-intercalated and pillared bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 5, 617-629.
- Mengel, K., Uhlenbecker, K. 1993. Determination of Available Interlayer Potassium and Its Uptake by Ryegrass. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 57, 761-766.
- Millot, G. 1954. *Géologie des argiles*. Masson, Paris.
- Mohellebi, M. 1983. Contribution à l'étude de l'argile de Mostaganem et échanges des cations Cu et Zn. Mémoire de Magister, E. N. Polytechnique, Alger.
- Morel, R. 1989. *Les sols cultivés*, Edition Technique Documentation, Lavoisier, Paris.
- Muravyov, VI., Sakharov, BA. 1970. Experimental study of the sorption of potassium by montmorillonite. *Sedimentology*, 15, 103-113.
- Nicot, E. 1981. Les phyllosilicates des terrains précambriens. *Bull. Minéral.* 104, 615-625.
- Nir, S., Hirsch, D., Navrot, J., Banin, A. 1986. Specific adsorption of lithium, sodium, potassium, and Strontium to montmorillonite: Observations and Predictions. *Soil Sciences Society America Journal*, 50, 40-45.
- Ogaard, AF., Krogstad, T. 2005. Release of interlayer potassium in Norwegian grassland soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 168, 80-88.
- Pawlik, M., Laskowski, JS. 2006. Stabilization of Mineral Suspensions by Guar Gum in Potash Ore Flotation Systems. *Canadian J. Chem. Eng.* 84, 532-538.
- Pedro, G. 1981. Les grands traits de l'évolution cristallochimique des minéraux au cours de l'altération superficielle des roches. *Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 37, 633-666.
- Poonia, S R., Mehta, SC. 1986. Exchange equilibria of potassium in soil. *J. soil sci.* 141, 77-83.
- Rhodes, CN., Brown, DR. 1994. Rapid determination of the cation exchange capacity of clay using cobalt (II). *Clay minerals.* 29,799-801.
- Ruellan, A. Delatang, J. 1967. *Les phénomènes d'échanges de cations et d'anions dans les sols*. OSTROM, Paris.
- Salles, F. 2006. Hydratation des argiles gonflantes: séquence d'hydratation multi-échelle et détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques.

Thèse de doctorat d'état, Université de Paris VI- Pierre et Marie Curie U.F.R. de sciences, France.

Sardi, K., Csitari, G. 1998. Potassium fixation of different soil types and nutrient levels. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29, 1843-1850.

Scherer, HW., Goldbach, HE., Clemens J. 2003. Potassium dynamics in the soil and yield formation in a long-term field experiment. *Plant, Soil Envir.* 49, 531-535.

Schultz, HV., Mumpton, FA. 1999. *The Clay Minerals Society*. Edition Bloomington, Indiana, 273-276.

Shackelford, CD., Daniel, DE., Liljestrand HM. 1989. Diffusion of inorganique chemical species in compacted clay soil. *J. Contam. Hydrology*, 4, 241-273.

Siantar, DP., Feinberg, BA., Fripiat, JJ. (1994). Interaction between organic and inorganic pollutants in the clay interlayer. *Clays Clay Miner.* 2 187-196.

Smart, L., Moore, E. 1997. *Introduction à la chimie du solide*. Edition Masson, Paris.

Soltner, D. 1992. *Les bases de la production végétale - le sol*. Tome I, 19^{ème} édition, Collection Sciences et Techniques Agricoles.

Sposito, G., Prost, R. 1982. Structure of water adsorbed on smectites. *Chemical Reviews*, 82, 554-572.

Sposito, G., Skipper, NT., Sutton, R., Park, SH., Soper, A. 1999. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences Colloquium "Geology, Mineralogy, and Human Welfare"* Irvin, USA, 96, 3358-3364.

Tessier, D. 1984. *Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux : Hydratation, gonflement et saturation au cours de la dessiccation et de la réhumectation*. Edition Technique documentation, Lavoisier, Paris.

Tichit, D. 1990. *Préparation et caractérisation de catalyseurs de craquage obtenus à partir d'argile*. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier.

Vogt, K., Koester, HM., 1978. Zur mineralogie kristallchemie and geochemie einiger montmorillonite aus bentoniten. *Clay Minerals*, 13, 25-43.

Woodruff, CM. 1955a. The energies of replacement of calcium by potassium in soils. *Soil Sc. Soc. Amer. Proceedings*, 19, 167-171.

Woodruff CM. 1955b. Ionic equilibria between clay and dilute salt solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proceedings*, 19, 36-40.

Zachara, JM., Smith, SC., McKinley, JP., Resch, CT. 1993. Cadmium sorption on specimen and soil smectite in sodium and calcium electrolytes. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 57, 1491-1501.

Chapitre II

Les phénomènes de fixation du potassium dans les sols

II. Les phénomènes de fixation du potassium dans les sols

II. 1. Introduction

La maîtrise de la fertilisation minérale indispensable à la croissance des végétaux demeure la clé du développement de systèmes de culture à la fois productifs et sains pour l'environnement (Morel, 1989 ; Leroy et al., 1973 ; Zaidi, 1999). Le sol renferme des éléments minéraux en abondance mais ces derniers ne sont pas totalement disponibles pour les plantes parce que seul les espèces ioniques contenues dans la solution ou susceptible d'y passer facilement, peuvent être considérées comme disponible pour la plante (Gaultier, 1981 ; Morel, R. 1989 ; Zeng et al., 2000 ; Deblay, S. 2006). Les besoins des cultures en potassium occupent la troisième place après ceux en azote et en phosphate. En effet, la demande mondiale annuelle en potasse est estimée 34,5 millions de tonnes contre une demande mondiale annuelle en azote de 119,4 et en phosphate de 46,6 millions de tonnes respectivement (FAO, 2018).

II. 2. Rôle du potassium dans les plantes

Le potassium est un élément essentiel dans la nutrition des plantes, Il est, d'ailleurs, considéré comme le troisième élément essentiel à la croissance des plantes (Barber, 1995 ; Simonsson et al., 2009 ; Kayser et al., 2012 ; Zörb et al., 2014). Il a de nombreux rôles. Il est considéré comme le régulateur des facteurs de croissance. Aussi, il est nécessaire à la turgescence cellulaire, à la régulation de l'économie en eau de la plante et au maintien du pH pour de nombreuses synthèses dans le cytoplasme (Sountoura, 2011). Le potassium contribue à une meilleure résistance des plantes au gel, à la sécheresse et aux maladies. Il est essentiel pour le transfert des assimilés vers les organes de réserve (bulbes et tubercules). La présence de K est nécessaire pour neutraliser les anions organiques et inorganiques afin de maintenir le pH des cellules entre 7 et 8. Il stimule les ATPases et facilite ainsi son transport actif à travers la membrane cellulaire (Ashley and Goodson, 1972 ; Ziadi, 1999 ; Sountoura, 2011).

Le maintien du pH dans la plante par le potassium permet l'acidification des parois cellulaires et une extensibilité pariétale indispensable à la croissance. Mais d'autres ions sont actifs dans le maintien du gradient de pH transmembranaire, en particulier le calcium (Shabala et Newman, 1999). Une carence en K cause une diminution de la photosynthèse et de la translocation, entraîne une diminution de la synthèse d'amidon et des protéines, retarde la croissance et produit une chlorose des feuilles mûres, réduit la lignification et augmente les risques de verse chez les graminées (Lanyon et Smith, 1985 ; Ziadi, 1999).

II. 3. Les cations dans le sol

Les espèces cationiques minérales sont présents dans les minéraux primaires; par altération lente (par hydrolyse essentiellement) ils se retrouvent dans la solution du sol ou incorporés dans les minéraux argileux néoformés: gibbsite (hydrolyse forte), kaolinite (hydrolyse moyenne), montmorillonite (hydrolyse faible) (Pedro, 1979 ; Fallavier and Olivin, 1988). Les cations échangeables, retenus par une force électrostatique à la surface de certains minéraux argileux et la matière organique du sol pour neutraliser les charges négatives de ces matériaux, présentent les fractions ioniques disponibles pour les besoins des cultures données. Sur le complexe absorbant, Les cations mono et divalent dans le sol, ainsi que d'autres cations tels que Al^{3+} , H_3O^+ , Mn^{2+} dans les sols acides, sont en compétition (Fallavier and Olivin, 1988). Les échanges entre ces cations se réalisent plus ou moins facilement en fonction de leur concentration dans la solution du sol, leur dimension et leur charge. Ils dépendent aussi de la nature des minéraux argileux. Pour les kaolinites, l'ordre de sélectivité croissante basé sur des quantités d'ions retenus est le suivant : $\text{Na}^+ < \text{H}_3\text{O}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ (Schachtschabel, 1940 ; Fallavier and Olivin, 1988). Selon Goulding, (1983) la capacité des cations à s'échanger est classée comme suit: $\text{Na}^+ < \text{H}_3\text{O}^+ < \text{K}^+$, $\text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$. Concernant les échanges entre Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ , le sol présente souvent une affinité pour les ions du potassium (Udo, 1978 ; Pleysier et al., 1979 ; Fallavier and Olivin, 1988). Dans le cas d'échanges entre K^+ et Al^{3+} , Sivasubramanian and Talibudeen (1972) ont trouvé que K^+ est préférentiellement échangé tant qu'il ne sature pas la capacité d'échange cationique au-delà de 30%.

II. 4. Potassium du sol

Le potassium est très abondant dans le sol car toutes les roches en contiennent. Sa présence dans le sol, presque exclusivement sous forme minérale, varie entre 1 et 4% (FAO, 2003). Il se retrouve surtout à l'état non échangeable (Mhiri, 2002 ; Chaouechi, 2014 ; Zörb et al., 2014) : (i) dans les minéraux primaires comme élément constitutif (micas, feldspaths) et (ii) fixé dans des feuillettes de certains minéraux d'argile (muscovite, biotite, illite, vermiculite et smectite). Mais aussi dans la solution du sol sous forme d'ions K^+ lors d'un apport de potassium sous forme d'engrais ou libérés par échange par les sites d'échange de la matière organique et de certains minéraux argileux (Chaouechi, 2014), et c'est sous cette forme unique que les plantes le prélèvent. Selon la FAO (2003), le potassium représente entre 1 à 4 % de la MS de la plante.

II. 5. Cycle biogéochimique du potassium

La transformation et du devenir du potassium dans le sol se résume comme suit : Les ions de potassium passent d'une forme à une autre aussitôt que l'équilibre est affecté par une addition ou une réduction de la teneur en potassium (Ziadi, 1999). Cependant, le taux d'équilibre dans chacun de ces formes est très variable. L'équilibre entre potassium dissout dans la solution du sol et celui échangeable est rapide. En revanche, l'équilibre entre le potassium difficilement échangeable, le potassium de la solution du sol et le potassium rapidement échangeable provenant des sites d'échange est lent. Quant au potassium des minéraux primaires, sa formation est très lente et dépend du type de minéraux. La Figure II. 1 montre la relation entre les différentes formes de K.

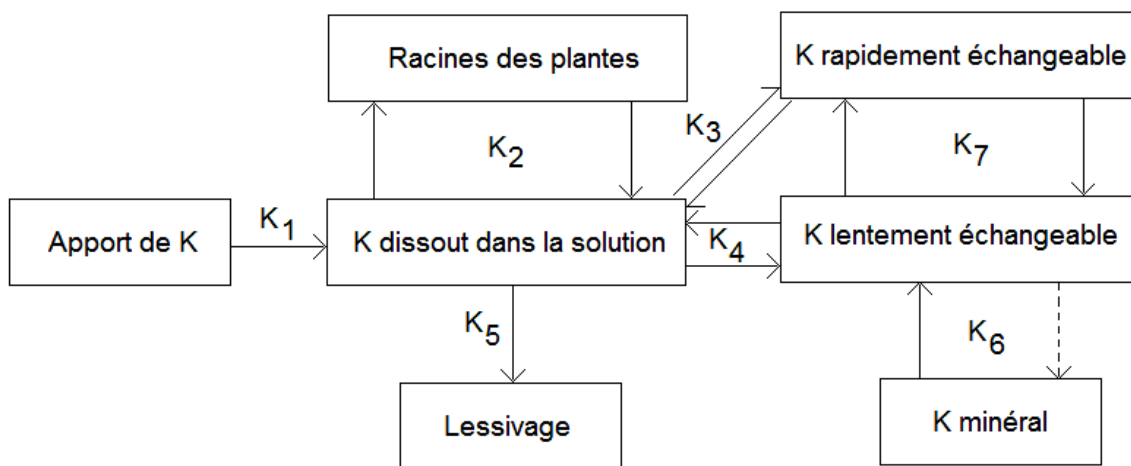


Figure II. 1 : Les différentes formes de potassium dans le sol (Simard et al., 1990 ; Ziadi, 1999).

II. 6. Le potassium rétrogradé

La dynamique du potassium dans le sol obéit à un ensemble de processus qui commandent son passage d'un compartiment à un autre (dissolution, altération, échange, fixation) ou d'un horizon à un autre (lixiviation, remontée capillaire) et l'absorption racinaire. Il est bien démontré que les apports de potassium, que l'on effectue pour corriger les carences en cet élément, n'ont pas l'efficacité attendue. Le potassium apporté passant en grande partie à l'état non échangeable, rapidement ou progressivement (Quemener, 1979; Gaultier, 1981 ; Barré et al., 2008). Cette rétrogradation du potassium est un sujet de préoccupation déjà ancien car la forme rétrogradée joue un rôle important dans la dynamique du potassium (Volk, 1934 ; Barshad, 1954 ; Mamy and Gaultier, 1976).

Une revue exhaustive des recherches liées à ce phénomène de rétrogradation a été proposée par Gaultier (1976).

- La première étude détaillée fut effectuée par Volk (1934), qui a montré que la fraction argileuse du sol était principalement responsable de la fixation du potassium, en particulier sous l'effet des alternations d'humectations et de dessiccations.
- Joffe and Kolodny (1938) puis Truog et Jones (1938) ont mis en évidence la relation qui existait entre la quantité de potassium fixé et la réduction de la capacité d'échange de la montmorillonite.
- Pour Page and Baver (1940), la déshydratation de la montmorillonite provoquerait la pénétration d'une partie du potassium dans les cavités vacantes de la surface des feuillets ; position qui empêcherait par la suite tout échange de potassium contre un autre cation.
- Selon Mortland and Gieseking (1951), la rétention du potassium serait liée à la présence de silice libre dans le milieu et à la formation de silicate de potassium se fixant sur la montmorillonite.
- Wear and White (1951) pensent que la fixation du potassium par les montmorillonites serait due à la localisation de la charge dans le feuillet. Weir (1965) assure, en examinant plusieurs argiles du type montmorillonites de charge différente, que la fixation n'est pas liée à sa localisation mais à sa valeur.
- Mering et Glaeser (1967) ont montré, sur la base d'un calcul statistique de répartition des charges, que la structure turbostratique doit être la plus stable dans la montmorillonite, car elle correspond à une meilleure neutralisation locale des charges. Chaque défaut de charge de la couche tétraédrique est neutralisé individuellement par un cation monovalent situé à proximité, au fond d'une cavité hexagonale.
- Arifin et al (1972) attribuent la rétention du potassium à la reconstitution de structures micacées à partir desquelles l'échange est plus difficile. C'est-à-dire, la transformation des montmorillonites en minéraux du type mica. Les micas, dont la stabilité est grande, sont en effet pratiquement tous potassiques et présentent des structures très ordonnées (Prost and Laperche 1990 ; Meng et al., 2015 ; Christenson and Thomson, 2016).
- Pour Gaultier and Mamy (1978), la rétention du potassium par la montmorillonite est due à une organisation structurale affectant l'ordre de superposition des feuillets. Le désordre turbostratique initial, qui maintient l'espacement interfoliaire de la montmorillonite à 10,20 Å, permet la libération du potassium. L'acquisition d'un ordre d'empilement régulier des feuillets, dans lequel les cavités hexagonales se font face, provoque une

diminution de la distance interfoliaire à 9,97 Å, en raison de la localisation du potassium dans le volume délimité par deux cavités hexagonales (Figure II. 2).

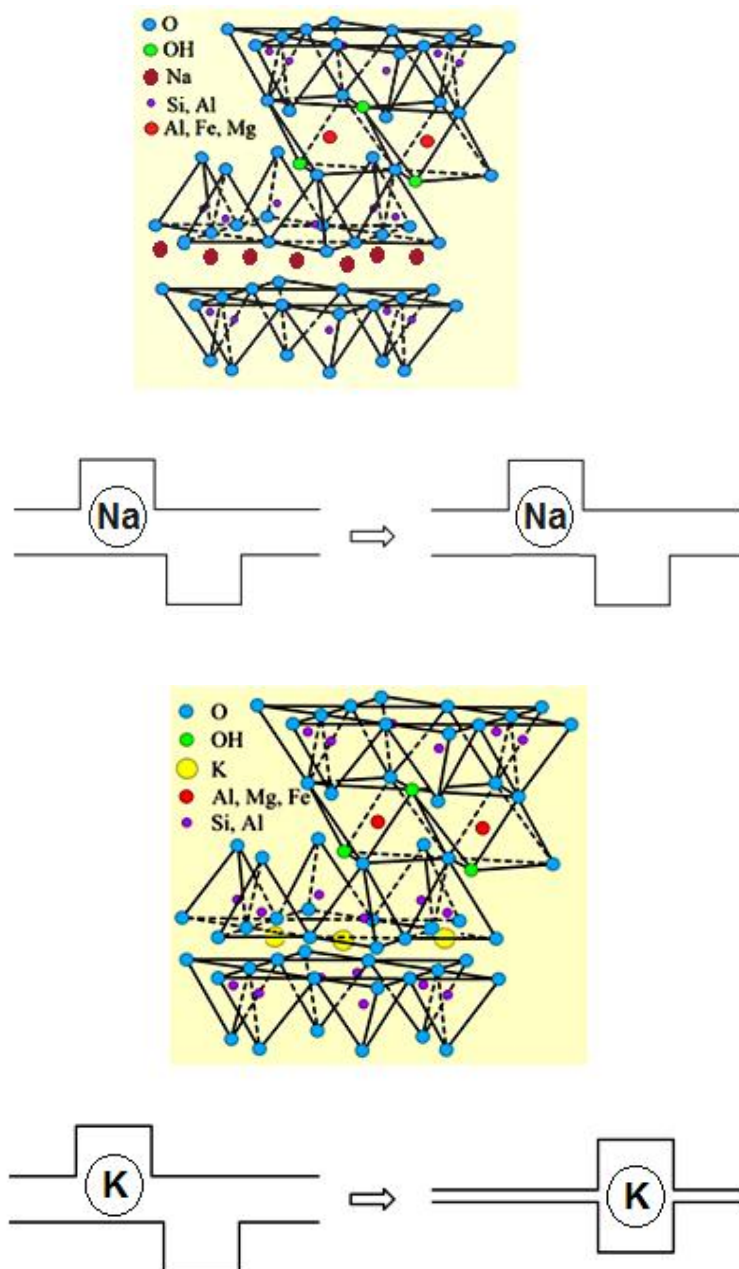


Figure II. 2 : Positions relatives de deux feuillets voisins dans le cas de la montmorillonite sodique et de la montmorillonite potassique déshydratées (Gaultier and Mamy, (1978)).

Cette disposition qui est comparable à celle observée dans les illites, est responsable de l'accroissement de l'énergie de fixation du potassium. Aussi, cette réorganisation structurale est essentiellement provoquée par les mouvements de l'eau dans les espaces interfeuillets lors des cycles Humectations et dessiccations. Le rôle de ces mouvements d'eau pourrait être d'assurer une redistribution des cations sur les

surfaces internes et (ou) de favoriser les rotations et les translations nécessaires pour créer un empilement ordonné.

- D'autres auteurs ont également rapporté que la rétention du potassium correspond à la transformation des minéraux argileux du type montmorillonite en minéraux structurellement proches du type illite (Andreoli et al., 1989 ; Sucha and Siranova, 1991 ; Velde and Vasseur, 1992 ; Miklos and Cichel, 1993 ; Berger et al., 1995 ; Altaner and Ylagan, 1997 ; Drits et al., 1997 ; Claret, 2001 ; Guillaume, 2002 ; Inoue et al., 2005 ; Ferrage et al., 2007). Ils ont proposé un schéma réactionnel qui se présente par une réaction en deux étapes successives. La première étape correspond à une organisation du matériau argileux en minéraux interstratifiés illite-smectite désordonnés. La seconde étape se caractérise par l'apparition d'interstratifiés ordonnés très riches en illite. Les illites se situent à la frontière entre les vermiculites et les micas. Elles ont la particularité de ne pas gonfler en présence d'eau, c'est-à-dire qu'aucune molécule d'eau ne pénètre dans les espaces interfoliaires. Cette caractéristique est due à la présence de cations potassium au sein des espaces interfoliaires (Salles, 2006 ; Ferrage et al., 2010 ; Tesson, 2016).

- Enfin, de nombreux auteurs ont tenté de proposer un modèle pour cette réaction d'illitisation. Une revue exhaustive de ces modèles a récemment été proposée par Altaner et Ylagan (1997). Parmi les modèles proposés, deux semblent plausibles (Claret, 2001) :

le mécanisme de "dissolution cristallisation" (DC)

et le mécanisme "solid state transformation" (SST).

Meunier et al. (2000) proposent un modèle associant ces deux mécanismes DC et SST. Malgré tout, la controverse reste très forte entre les différents auteurs pour le choix du mécanisme (Claret, 2001).

La rétrogradation est un processus complexe qui dépend notamment (Gaultier and Mamy, 1978 ; Inoue and Minato, 1979 ; Sharpley, 1987 ; Fallavier and Olivin, 1988 ; Bouabid et al., 1991 ; Zeng and Brown, 2000 ; Scherer et al., 2003 ; Inoue et al., 2005 ; Öborn et al., 2005 ; Barre et al., 2008 ; Ferrage et al., 2007 ; Ferrage et al., 2010 ; Zörb et al., 2014) :

- ✓ de l'énergie d'hydratation du cation : à la différence de Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , l'ion K^+ perd facilement son eau d'hydratation, ce qui favorise le rapprochement des feuillets argileux.

- ✓ de la taille des cavités hexagonales des minéraux argileux: le rapprochement des feuillets est facilité par la correspondance entre les tailles des cations et des cavités,

- ✓ de la densité de charge sur les feuillets argileux,

- ✓ de la succession des cycles dessiccation-humectation qui facilite le réarrangement des cations interfoliaires et le rapprochement des feuillets.

Références bibliographiques

- Altaner, SP., Ylagan, RF. 1997. Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays Clay Miner.* 45, 517-533.
- Andreoli, CY., Robert, M., Pons, CH. 1989. First steps of smectite-illite transformation with humectation and desiccation cycles. *Appl. Clay Sci.* 4, 423-435.
- Ashley, DA., Goodson, RD. 1972. Effect of time and plant potassium status on ¹⁴C-labeled photosynthate movement in cotton. *Crop Science*, 12, 686-690.
- Badraoui, M. 1988. Mineralogy and potassium availability in soils from Chaouia and Gharb regions of North Western Morocco. Ph. D. Diss. Soil Science Depart, Univ. of Minnesota.
- Barber, SA. 1995. Soil Nutrient Bioavailability: A mechanistic approach, 2nd ed., John Wiley, New York, 384 p.
- Barré, P., Montagnier, C., Chenu, C., Abbadie, L., Velde, B. 2008. Clay minerals as a soil potassium reservoir: observation and quantification through X-ray diffraction. *Plant Soil*, 302, 213-220.
- Barshad, I. 1954. Cation Exchange in Micaceous Minerals II: Replaceability of ammonium and potassium vermiculite, biotite and montmorillonite. *Soil Sci.*, 78, 57-76.
- Berger, G., Lachapagne, J.-C., Velde, B., Beaufort, D., Lanson, B. 1995. Mécanisme et contraintes cinétiques des réactions d'illitisation d'argiles sédimentaires, déduits de modélisations d'interaction eau-roche. *Bull. Centres Rech. Expior.-Prod. Elf Aquitaine*, 19, 225-234.
- Bouabid, R., Badraoui, M., Bloom, P.R., 1992. Potassium fixation and charge characteristics of soil clays. *Soil Science Society of America Journal*, 55, 1493-1498.
- Carson, B., Dixon, GP. 1972. Potassium selectivity in certain montmorillonitic soil clays. *Soil Science Society American Proceeding*. 36, 838-843.
- Chaouechi, A. 2014. Lixiviation du potassium sous culture de pomme de terre irriguée en sol sableux : Impact des engrais azotés. Mémoire de la Maîtrise ès sciences en sols et environnement, Québec, Canada
- Christenson, HK., Thomson, NH. 2016. The nature of the air-cleaved mica surface. *Surf. Sci. Reports*, 71, 367-390.
- Claret, F. 2001. Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses : Contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation. Thèse de doctorat d'état, Géophysique, géochimie & géomécanique, Université Joseph Fourier - Grenoble I.

- Deblay, S. 2006. Fertilisation et amendements. Editions Educagri, 2ème Edition. France. 129p.
- Deist, J. Talibudeen, O. 1967. Thermodynamics of K-Ca exchange in soils. *J. Soil Sci.* 18, 138-148.
- Desutter, TM., Pierzynsky, GM. 2005. Evaluation of soils for use as linear materials. *J. Environ. Qual.* 34, 951-962.
- Drits, VA., Lindgreen, H., Sakharov, BA., Salyn, AS. 1997. "Sequence structure transformation of illite-smectite-vermiculite during diagenesis of Upper Jurassic shales, North Sea." *Clay Miner.* 33, 351-371.
- Dufey, JE., Delvaux, B. 1989. Modelling potassium calcium exchange isotherms in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 53, 1297-1299.
- Evangelou, VP, Coale, FJ. 1987. The dependence of the Gapon coefficient on exchangeable Sodium for mineralogically different soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 51, 68-72.
- Evangelou, VP., Philips, RE. 1988. Comparaison between the Gapon and Vanselow exchange selectivity coefficients. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 52, 379-382.
- Gaines, GL., Thomas, HC. 1953. Adsorption studies on clay minerals. II.A. Formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Physic.* 21, 714-718.
- Fallavier, P., Olivin, J. 1988. Etude expérimentale de la dynamique du potassium et du magnésium dans quelques sols tropicaux représentatifs des zones de culture du palmier à huile. *Oléagineux* 43(3):93–101.
- FAO. 2003. Les engrais et leurs applications.
<ftp://ftp.fao.org/agl/agll/docs/fertusef.pdf>
- FAO. 2018. World fertilizer trends and outlook to 2018. <http://www.fao.org/3/a-i4324e.pdf>
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, BA., Geoffroy, N., Jacquot, E., Drits, VA. 2007. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *Am. Miner.* 92, 1731-1743.
- Ferrage, E., Lanson, B., Michot, LJ., Robert, J-L. 2010. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1. Results from X-ray diffraction profile modeling. *J. Phys. Chem.* 114, 4515-4526.
- Gaultier, JP., Mamy, TJ. 1978. Etude des facteurs influençant l'évolution structurale de la montmorillonite potassique et sa réversibilité. *Clay Miner.*, 13, 139-146.
- Goulding, KWT, Talibudeen, O. 1980. Heterogeneity of cation exchange sites for K- Ca exchange in alumino silicates. *J. Coll. Inter. Sci.* 78, 15-25.

Gaultier, JP. 1981. Etude d'un mécanisme de fixation du potassium dans les sols; la réorganisation structurale de la montmorillonite. *Revue de la Potasse*, 74, 1-8.

Guillaume, D. 2002. Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80°C et 300°C. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I.

Holtzapffel, T. 1985. Les minéraux argileux: Préparation, Analyse diffractométrique et détermination. *Soc. Géol. du Nord*, 12, 95-106.

Jackson, ML. 1979. *Soil chemical analyses: Advanced courses*. 2nd Ed. 11th printing. Published by the Author. University of Wisconsin Madison.

Inoue, A., Minato, H. 1979. Ca-K exchange reaction and interstratifications in montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 27, 393-401.

Inoue, A., Lanson, B., Marques-Fernandes, M., Sakharov, BA., Murakami, T., Meunier, A., Beaufort, D. 2005. Illite-smectite mixed-layer minerals in the hydrothermal alteration of volcanic rocks: I. One-dimensional XRD structure analysis and characterization of component layers. *Clays Clay Miner.* 53(5), 423-439.

Joffe, JS., Kolodny, L. 1938. Effect of alternate drying and wetting on the base exchange complex with special reference to the behaviour of the potassium soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 3, 107–111.

Quemener, J. 1979. The measurement of soil potassium. *Inst. Potas. Intern. Res. Top.*, 4, 48 p.

Kayser, M., Benke, M., Isselstein, J. 2012. Potassium leaching following silage maize on a productive sandy soil. *Plant Soil environ.*, 58(12), 545–550.

Knibbe, WGJ, Thomas, GW. 1972. Potassium-Calcium exchange coefficients in clay fractions of some vertisols. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36, 568-572.

Lanyon, LE., Smith, FW. 1985. Potassium nutrition of alfalfa and other forage legumes: temperature and tropical. pp: 861-893 *Nt R. D. Munson (ed.). Potassium in agriculture.* ASA, Madison, WI.

Leroy, P., Lévy, G., Strullu, DG. 1973. Action de la matière organique et des engrais minéraux en pépinière sur la croissance et les caractères foliaires du douglas. *Annals of Forest Science*, 30, 393-412.

Levy, GJ., van der Watt, HVH., Shainberg I., Plessis, HM. 1988. Potassium-calcium and sodium-calcium exchange on kaolinite and kaolinitic soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 52, 1259-1264.

- Mamy, J., Gaultier, JP. 1976. Les phénomènes de diffraction de rayonnements X et électronique par les réseaux atomiques: application à l'étude de l'ordre dans les minéraux argileux. *Annales Agronomiques*, 27, 1-16.
- Meng, P., Huang, Z., Li, Z., Hu, M., Chen, C., Chi, R. 2015. Conditions and mechanism for extracting potassium from muscovite in potassium-bearing shale by the barium ion-exchange method. *Intern. J. Miner. Proc.* 142, 107-112.
- Mering, J., Glaeser, R. 1967. Réarrangement structural de la montmorillonite sous l'effet du chauffage. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 265D, 1153-1156.
- Meunier, A., Lanson, B., Beaufort, D. 2000. Vermiculization of smectite interfaces and illite layer growth as a possible dual model for I-S illitization in diagenetic environments : a synthesis. *Clay Miner.* 35, 573-586.
- Mikloš, D., Čičel, B. 1993. Development of interstratification in K and NH₄-smectite from Jelsovy Potok (Slovakia) treated by wetting and drying. *Clay Miner.* 28, 435-443.
- Mhiri, A. 2002. Le potassium dans les sols de Tunisie, Atelier sur la gestion de la fertilité potassique, acquis et perspectives de la recherche. I N A de Tunisie. 13 p.
- Morel, R. 1989. Les sols cultivés, Edition Technique Documentation, Lavoisier, Paris.
- Mortland, MM., Gieseking, JE. 1951. Influence of the silicate ion on potassium fixation. *Soil Sci.* 71, 381-386.
- Moudjahid, Y. 2007. Physico-chimie, minéralogie et dynamique du phosphore et du potassium dans quelques sols marocains. Thèse de doctorat d'état, Chimie des sols, Faculté des sciences Rabat
- Page, JB., Baver, LD. 1940. Ionic size in relation to fixation of cations by colloidal clays: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 4, 150-155.
- Pedro, G. 1979. Caractérisation générale des processus de l'altération hydrolytique. *Bulletin de l'Association française pour l'étude du sol*, n° 2 et 3, pp. 93-105.
- Prost, R., Laperche, V. 1990. Far-infrared study of potassium in micas. *Clays Clay Miner.* 38(4), 351-355.
- Salles, F. 2006. Hydratation des argiles gonflantes: séquence d'hydratation multi-échelle et détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. Thèse de doctorat d'état, Université de Paris VI- Pierre et Marie Curie U.F.R. de sciences, France.
- Scherer, HW., Goldbach, HE., Clemens, J. 2003. Potassium dynamics in the soil and yield formation in a long-term field experiment. *Plant Soil Environ.* 12, 531-535.

- Sharpley, AN. 1987. The Kinetics of Soil Potassium Desorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 912-917.
- Simard, RR., Zizka, J., De Kimpe, CR. 1990. Le prélèvement du K par la luzerne (*Medicago sativa* L.) et sa dynamique dans 30 sols du Québec. *Canadian Journal of Soil Science*, 70, 379- 393.
- Simonsson, M., Hillier, S., Öborn I. 2009. Changes in clay minerals and potassium fixation capacity as a result of release and fixation of potassium in long-term field experiments. *Geoderma*, 151 (3-4), 109-120.
- Sountoura, F. 2011. Influence du potassium sur les rendements et les caractéristiques technologiques de la fibre de cotonnier conventionnel dans les zones cotonnières est et ouest du Burkina Faso, Mémoire d'Ingénieur, Université de Bobo-Dioulasso.
- Sucha, V., Siranova, V. 1991. Ammonium and Potassium fixation in smectites by wetting and drying. *Clays Clay Miner.* 39, 556-559.
- Tesson, S. 2016. Un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire. Thèse de doctorat, Ecole doctorale de chimie physique et chimie analytique de Paris Centre.
- Truog, E., Jones, RJ. 1938. Fate of soluble potash applied to soils. *Ind. Eng. Chem.* 30, 882-885.
- Velde, B., Vasseur, G. 1992. Estimation of the diagenetic smectites-to-illite transformation in time-temperature space. *Amer. Mineralogist*, 77, 967-976.
- Volk, NJ. 1934. The fixation of potash in difficulty available forms in soils. *Soil Sci.* 37, 17-22.
- Wear, JI., White, JL. 1951. Potassium fixation in clay minerals as related to crystal structure. *Soil Sci.* 71, 1-14.
- Weir, AH. 1965. Potassium retention in montmorillonites. *Clay Miner.* 6, 17-22.
- Ziadi, N. 1999. Optimisation de la fertilisation minérale dans la production des fourrages sous climat continental frais. Thèse de doctorat (PhD), Université de Laval, Canada.
- Zaidi, H., Bakhti, A., Larid, M. 2019. Potassium fixation in beidellite through wetting and drying. In: Doronzo, D., Schingaro, E., Armstrong-Altrin, J., Zoheir, B. (eds) *Petrogenesis and Exploration of the Earth's Interior. Advances in Science, Technology & Innovation* (Springer, Cham), 187-189.
- Zeng, Q., Brown, PH. 2000. Soil potassium mobility and uptake by corn under differential soil moisture regimes. *Plant and Soil*, 221, 121–134.
- Zörb, C., Senbayram, M., Peiter, E. 2014. Potassium in agriculture - Status and perspectives. *Journal of Plant Physiology*, 171, 656–669.

Chapitre III

Matériaux et méthodes

III. Matériaux et techniques d'étude

III. 1. Matériaux utilisés

Le matériau argileux utilisé a été prélevé sur le site dénommé Roussel du gisement de Hammam Boughrara. Ce gisement est situé à 25 km au Nord-Ouest de Maghnia (Figure III. 1).

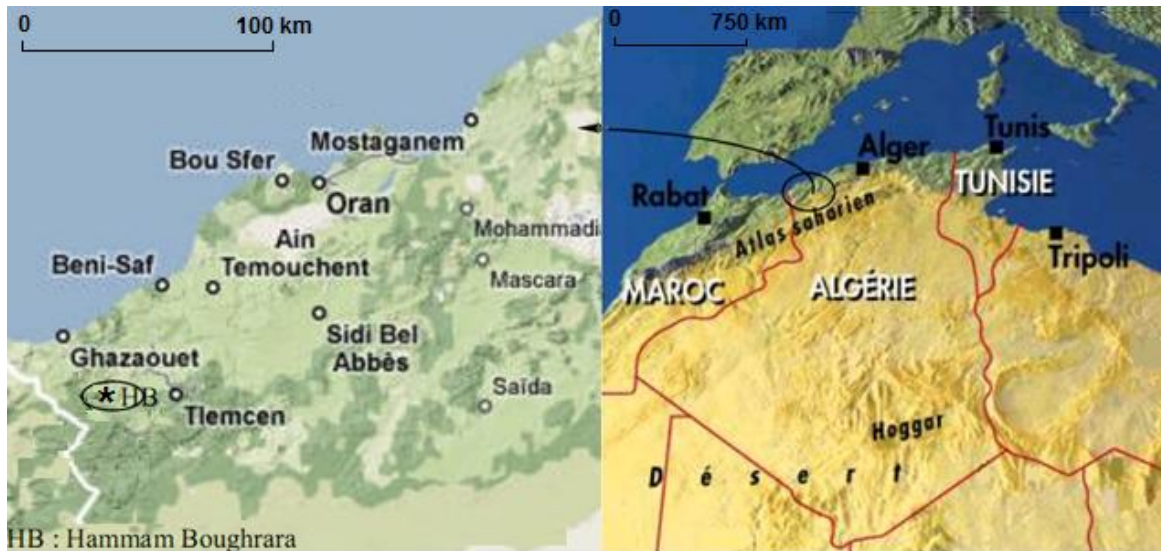


Figure III. 1: Localisation du gisement de Hammam Boughrara.

Provenant d'un milieu naturel, le matériau renferme de ce fait des impuretés associées avec la fraction fine (particules de dimensions inférieures à $2\mu\text{m}$) telles que les carbonates et les hydroxydes (Bouras, 2003 ; Bakhti, 2005 ; Khatem, 2017). Ces impuretés, qui forment des revêtements couvrant les surfaces des particules argileuses (Caillère et al., 1982 ; Decarreau, 1990), sont éliminées par lavage à l'acide chlorhydrique relativement dilué (Duchaufour, 1988). La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à $2\mu\text{m}$ (Caillère et al., 1982), la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée. Deux conditions sont préalables à la dispersion, c'est-à-dire à l'obtention d'une suspension stable dans l'eau. La première implique de saturer la capacité d'échange de l'argile par un cation monovalent, généralement le sodium. La seconde est de provoquer une agitation mécanique pour l'homogénéiser (Holtpzapffel, 1985). Ce sont de tels éléments qui nous ont servi de guide pour la purification de notre échantillon de départ.

500 g d'argile naturelles sont délayée dans un récipient haut de 6 L avec l'eau distillée sous agitation pendant 24 h pour permettre aux feuillets de l'argile de se disperser dans la

suspension aqueuse. Après agitation, la suspension est passée sur un tamis de 50 μm , puis on l'acidifie, par une solution 0,05 M d'HCl, jusqu'à un pH compris entre 1 et 2. Elle est ensuite agitée pendant 24 h, puis décantées. Après élimination du surnageant, on lave le solide à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide surmontant le culot reste opalescent, ce qui indique le début de la défloculation. Les suspensions sont mises en agitation suivie d'une décantation, avec remplacement de la solution surnageant par l'eau distillée. Enfin, on effectue des prélèvements dans les éprouvettes hautes de 2 L, à des profondeurs et à des moments déterminés (ces valeurs sont calculées selon la loi de Stokes) (Aubert, 1978 ; Holtzapffel, 1985). La fraction fine (argileuse), extraite du matériau brut, est agitée pendant 4 h dans une solution de chlorure du cation choisi pour saturer la capacité d'échange. La quantité de sel est calculée de telle sorte qu'elle représente 10 fois la valeur de la capacité d'échange de la masse d'argile considérée. Après centrifugation et élimination de l'excès de solution, on renouvelle 2 fois l'opération. La phase solide, lavée plusieurs fois jusqu'à test négatif au nitrate d'argent, est ensuite stockée en suspension dans l'eau. Nous avons choisi les cations Na^+ , K^+ et Ca^{2+} (les échantillons argileux ainsi obtenus seront appelés, respectivement Bd-Na, Bd-K et Bd-Ca).

Les argiles biioniques (Na, Ca) sont préparées en mélangeant des solutions titrées d'argile monoionique par agitation pendant 2 h, par exemple 25% en poids d'argile calcique Bd-Ca et 75% d'argile sodique Bd-Na. D'autres proportions ont été retenues : 50 et 75 % de Ca, auxquelles on adjoint une argile purement sodique et une argile 100 % Ca.

Les argiles biioniques (Na, Ca), notées Bd-(Na, Ca) ont été échangées en potassium (K) dans les conditions expérimentales analogues à celles qui ont été appliquées précédemment à l'argile purifiée. Les solides obtenus sont notés Bd-(Na, Ca)-K.

La procédure de traitement par des cycles d'humectations et de dessiccations est inspirée des travaux antérieurs (Mamy et Gaultier, 1976). L'humectation est la mise en suspension du minéral dans l'eau à raison de 50 mL d'eau par gramme d'argile. L'homogénéisation de la suspension est assurée par une agitation de 2 h. La dessiccation consiste en un séjour de 15 h environ à l'étuve à une température de 60°C. Après la première dessiccation on convient de dire que le minéral a subi un cycle 1 HD. Le choix de cette température (60°C) n'est pas arbitraire ; il tient compte des travaux antérieurs sur l'étude de la variation de l'échangeabilité du K dans la montmorillonite en fonction du nombre de cycles HD aux températures de 20, 40, 80, 160 et 240 °C (Gaultier and Mamy, 1978). Cette étude a montré que la déshydratation et non la température qui était principalement responsable de la rétention du K et la température de 40 °C est la température minimum à partir de laquelle le minéral peut être totalement déshydraté.

III. 2. Techniques d'étude

III. 2. a. Granulométrie

On entend par granulométrie, la détermination de la dimension des grains et de leur distribution dans le matériau. Pour notre cas, elle nous permettra surtout de connaître la proportion de la fraction argileuse (Bd-Na) dans l'échantillon naturel. Les méthodes pratiques d'analyse granulométrique sont nombreuses, on peut citer (Aubert, 1978):

- la sédimentométrie,
- la densimétrie (méthode de Mériaux),
- les méthodes d'observation microscopique,
- les méthodes électroniques.

L'analyse granulométrique a été réalisée par sédimentation - méthode de la pipette, selon la norme française (X31-107:1983 F). Cette méthode a recours aux différentes vitesses aux-quelles des particules de matière différentes par nature, dimension ou par ces deux facteurs ensemble, forment une sédimentation au sein d'un liquide. L'appareillage employé pour cette analyse est la pipette d'Andréasen. A noter que les pipettes sont de types multiples: d'Andréasen, de Kôhn, et de Robinson, le principe est le même pour toutes (Aubert, 1978).

- Mis en suspension des particules minérales d'un échantillon de terre, préalablement séché et stabilisation de cette suspension dans des conditions bien définies, en particulier destruction de la matière organique et des constituants carbonatés par traitement au peroxyde d'hydrogène 30% et à l'acide chlorhydrique N/20 respectivement. Enfin, pour obtenir une dispersion parfaite des particules, on fait subir à l'échantillon une alcalinisation au moyen d'un dispersant, une solution d'hexametaphosphate de sodium à 150 g/L.
- Séparation des différentes classes de particules par sédimentation pour les fractions dont la dimension leurs particules est inférieure à 50 μm et par tamisage pour les fractions supérieures.
- Les particules retenues sur le tamis sont lavées à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide soit limpide. Ensuite elles sont récupérées, séchées à 105 °C et pesées.
- Etalonnage de la pipette d'Andréasen : on introduit dans l'allonge 10 mL de dispersant, on complète à 1L avec de l'eau distillée. La solution est agitée puis on recueille un prélèvement de 20 mL dans une capsule, préalablement tarée. Après séchage à 105 °C jusqu'à masse constante, on détermine la masse du dispersant.
- Prélèvement des fractions dont la dimension leurs particules est inférieure à 50 μm : Après avoir mis en suspension 5 g de l'échantillon à étudier dans le liquide de suspension,

on prélève, dans le plan de mesure, à des temps échelonnés, un volume de 20 mL de la suspension. Pour chaque prélèvement, on pèse le résidu solide après séchage à 105 °C jusqu'à masse constante. Le calcul des différents temps en fonction des différentes profondeurs de prélèvement et diamètres correspondant aux prélèvements prévus, à la température de la suspension est établi par la loi de Stokes, applicable en régime laminaire et pour des particules de taille supérieure à 0,5 μm (Aubert, 1978).

III. 2. b. Caractérisation des matériaux argileux par diffraction aux rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode adaptée à l'identification de la composition minéralogique des assemblages argileux. Elle consiste à appliquer un rayonnement d'une longueur d'onde du domaine des rayons X (entre 0.1 et 10 nm) sur un échantillon orienté ou non (Hubert, 2008 ; Truche, 2010). L'analyse des phases cristallines est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique des cristaux. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. On fait appel à cette analyse, le plus souvent, pour déterminer la nature des argiles, les impuretés et la distance interfoliaire (Brown and Brindley, 1980; Holtzapffel, 1985). Cette dernière dépend du cation en position échangeable et du nombre de couche de molécules d'eau de solvation (Brown and Brindley, 1980; Holtzapffel, 1985 ; Morel, 1989; Decarreau, 1990). Elle est mesurée sur la réflexion d_{001} . Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle θ par rapport au faisceau incident (Figure III. 2) (Eberhart, 1989).

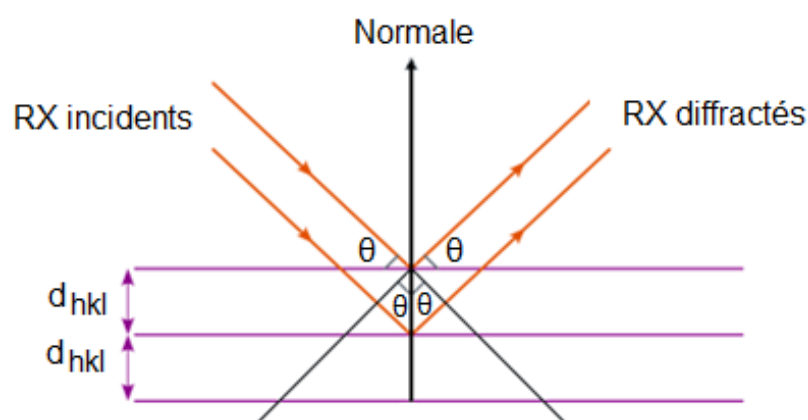


Figure III. 2: Schéma de la diffraction des rayons par une famille de plans réticulaires (hkl) (Truche, 2010).

Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction θ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les

distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg (Eberhart, 1989):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda,$$

où n , nombre entier, correspondant à l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

L'indexation des différents pics de diffraction du diagramme de rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentes en se référant aux fiches ATSM (American Society for Testing Materials) appelées aussi JCPDS (Bouna et al., 2012).

Les analyses par D.R.X ont été effectuées sur poudres et agrégats orientés à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000, (raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 45 kV, 40 mA). Il est constitué d'un tube à RX, d'un porte-échantillon, d'un détecteur, d'un système de fentes et d'un goniomètre (Figure III. 3). Les minéraux argileux ont des comportements physiques et des propriétés structurales qui varient avec la nature du cation occupant l'interfeuillet (Brown and Brindley, 1980 ; Bouna et al., 2012), à cet effet, la détermination de la famille des minéraux argileux a été obtenue grâce au déplacement de la raie principale correspondant à la diffraction sur le plan (001) et ce, sous l'action de traitements particuliers (Hofmann and Klemen, 1950 ; Greene-Kelly, 1955; Thorez 1976 ; Lim and Jackson, 1986 ; Bouna et al., 2012).

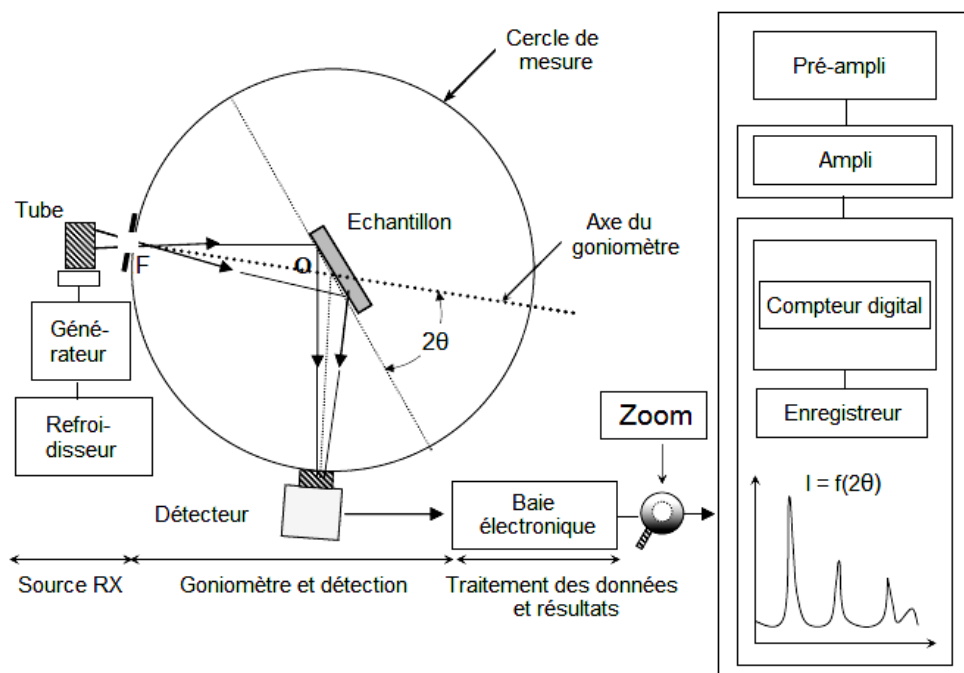


Figure III. 3 : Schéma d'un diffractomètre (Chekour, 2014).

- Traitement par saturation au K^+ : Il consiste à saturer l'argile par une solution de KCl. Le matériau obtenu est séché à 25°C puis à 110°C . Il permet de distinguer les smectites

des vermiculites. En effet, la vermiculite montre une fermeture des feuillets à 10 Å, par contre les smectites donne un pic au environ de 12 Å (Thorez, 1976 ; Pai et al., 1999).

- Test de Hoffman & Klemen : Le procédé consiste à saturer l'argile par de Li⁺ à l'aide d'une solution molaire de LiCl. L'argile est ensuite lavée par l'eau distillée jusqu'à un test négatif au nitrate d'argent. Deux à trois gouttes de la suspension argileuse sont déposées sur deux lames en verre à l'aide d'une pipette. Après séchage, l'échantillon de la première lame est analysé par DRX et celui du deuxième est calciné à 300°C pendant 4 h. Enfin, les deux lames sont déposées pendant 24 h dans un dessiccateur dans lequel règne une atmosphère de glycérol. Si le minéral conserve son pouvoir de réexpansion à 17 Å, Cette caractéristique exclut son appartenance au groupe des montmorillonites dont l'équidistance réticulaire se réduit à 10 Å à la suite de ce traitement (Lim and Jackson, 1986 ; Klopogge et al., 1990 ; Bouna et al., 2012).

III. 2. c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR

La spectrométrie IR est très souvent utilisée pour caractériser les minéraux argileux car chaque type d'argile possède une signature qui lui est propre (Farmer, 1974). L'étude des spectres permet de tirer deux types d'informations :

- Des informations qualitatives : l'identification d'un minéral est recherchée à partir de sa signature spectrale, par attribution des absorptions aux différentes liaisons chimiques en présence ;
- Des informations quantitatives : l'intensité de la bande d'absorption rend compte de la concentration du groupe chimique caractéristique de cette absorption (Bakhti et al., 2001). Cette technique peut aussi fournir des renseignements précieux sur les substitutions susceptibles d'exister dans nos matériaux argileux, les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux (Mermut et al., 1984 ; Bishop et al., 2002). Les spectres I.R ont été obtenus dans le domaine 400-4000 cm⁻¹ sur un appareil JASCO FT/IR-6300 type A dont le schéma général de principe est décrit en Figure III. 4 (Truche, 2010). Les échantillons ont été préparés sous forme de pastille par dispersion de 2 mg d'argile B-Na dans 198 mg de poudre de KBr.

III. 2. d. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les argiles, pour estimer déterminer les températures de destruction du matériau, l'humidité absorbée par le matériau et la quantité en composés organiques par exemple adsorbée sur le matériau (Caillère et al., 1982 ; Decarreau, 1990). Le principe de cette technique consiste à suivre

en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance (Figure III. 5), se trouve dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température (Mackenzie, 1970 ; Elm'chaouri and Simonot-Grange, 1999).

L'analyse thermique a été effectuée sur un appareil Setaram TG-DTA 16 entre 20 et 1100°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. L'échantillon finement broyé et de masse de 40 mg est introduit dans un creuset en alumine, puis est analysé.

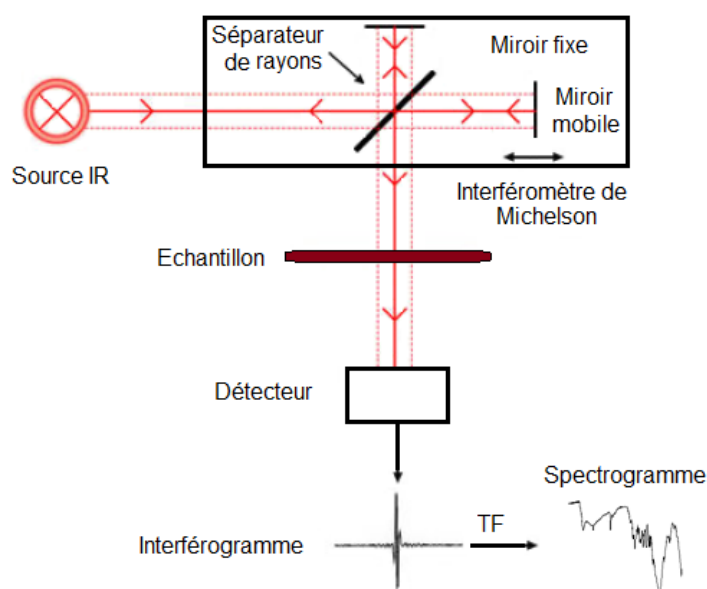


Figure III. 4 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption IR.

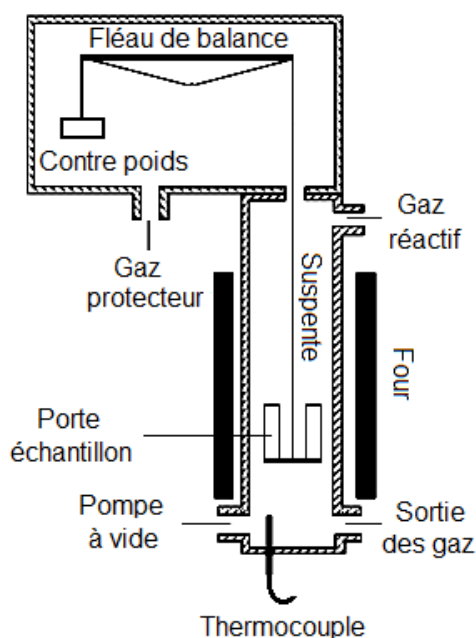


Figure III. 5 : Représentation schématique d'une ATG (type Setaram) (Rolland, 2012).

III. 2. e. Analyse chimique élémentaire

La spectrométrie à fluorescence X constitue un des outils privilégiés pour la détermination de composition chimique élémentaire dans diverses matrices minérales. Elle permet de doser quantitativement presque tous les éléments de la classification périodique dans diverses matrices. L'avantage de cette technique est que les échantillons ne sont pas endommagés au cours de l'analyse.

L'analyse chimique élémentaire de l'échantillon d'argile a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X de type «Thermo Scientific».

III. 2. f. Capacité d'échange cationique

Les argiles sont caractérisées par une capacité d'échange cationique (notée CEC), elle correspond donc au nombre de sites négatifs dans la matrice argileuse où peuvent être fixés les principaux cations du sol tels que : calcium, potassium, magnésium, sodium et ammonium (Halen et al., 1991). Elle est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs présents dans leurs espaces interfoliaires, pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile calcinée (Bouna et al., 2012). La mesure de la capacité d'échange cationique des argiles est importante puisqu'elle permet la prédiction du mécanisme de rétention des cations. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la CEC (Mantin and Glaeser, 1960 ; Hang and Brindley, 1970 ; Chiu et al., 1990 ; Kahr and Madsen, 1995). Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode conductimétrique (Chiu et al., 1990). Afin de vérifier l'exactitude de nos résultats, une deuxième méthode (méthode au bleu de méthylène) (Hang et al., 1970 ; Kahr et al., 1995).

- Méthode par titrage conductimétrique (Chiu et al., 1990) : Le principe de cette méthode consiste à saturer la capacité d'échange de l'échantillon argileux, par des ions de Ba^{2+} à pH 8. Le matériau récupéré est lavé plusieurs fois, puis séché. Les ions Ba^{2+} fixés sont déplacés par une solution titrée contenant d'ions Zn^{2+} . La quantité des ions Ba^{2+} peuvent être suivies par un titrage conductimétrique.

On met en suspension 1 g d'argile Bd-Na dans 100 mL d'eau distillée, on agite la suspension pendant 2 h. On ajoute à la suspension 150 ml de solution molaire de $BaCl_2$ et on ajuste le pH à la valeur 8 par une solution de triéthanolamine. Le mélange est maintenu sous agitation à la température ambiante pendant 4 heures. Après centrifugation et élimination de l'excès de solution, on renouvelle deux fois l'opération afin de saturer la capacité d'échange de l'argile. L'argile est lavée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorures puis séchée à 60 °C pendant 24 h. L'argile échangée au

baryum, de masse égale à 0,1 g, est d'abord délayée dans 25 mL d'eau distillée sous agitation pendant 2 h pour permettre aux feuillets de l'argile de se disperser. Ensuite, on procède à un titrage conductimétrique classique à l'aide d'une solution de sulfate de zinc 0,025 N. On note, après chaque addition de 0,5 mL de la solution titrante, la valeur de la conductance après stabilisation. On trace le graphe conductance corrigée en fonction du volume de la solution de titrage. La correction de la valeur de la conductance (équation 2) permet de compenser les effets de la dilution.

$$C = \left(\frac{V + v}{V} \right) \cdot C_{(\text{notée})}$$

où C, la conductance; V, le volume initial et v, le volume de sulfate de zinc ajouté.

Le point équivalent est obtenu soit graphiquement, soit par calcul de régression et égalisation des équations des deux branches linéaires du graphe (Figure III. 6).

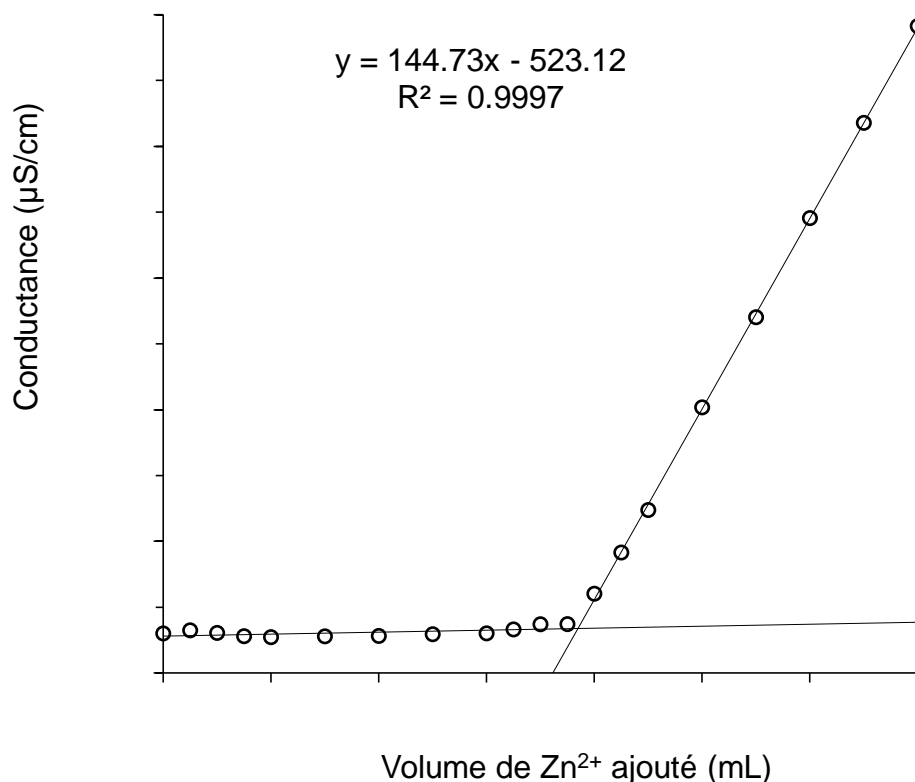


Figure III. 6 : Détermination de la CEC par la méthode conductimétrique (Chiu et al., 1990).

- Méthode au bleu de méthylène (BM) (Hang and Brindley, 1970 ; Kahr and Madsen, 1995) : Cette méthode consiste à mesurer par spectrophotométrie la quantité de colorant de BM nécessaire pour recouvrir la surface totale, externe et interne, de toutes les particules argileuses présentes dans la solution. Le principe de cette méthode est basé sur des interactions physico-chimiques déclenchées par les phénomènes d'échange

ioniques, ayant lieu entre les charges négatives développées par les smectites et les cations de BM se trouvant dans la solution. L'expérience a été réalisée à la température ambiante en mettant en contact une masse fixe de 0,4 g d'argile (en suspension) avec une solution aqueuse de BM à 0,5 g/l de volume variable. Les volumes des suspensions obtenus sont ajustés à 100 ml par l'eau distillée. Les suspensions sont agitées durant 2 h après quoi, elles sont centrifugées. Dans le surnageant, on mesure la concentration résiduelle en BM par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 665 nm.

La formule chimique de BM di-hydraté est $C_{16}H_{18}N_3S_2Cl \cdot 2H_2O$ avec un poids moléculaire correspondant à 355.81 g/mole. Dans une solution aqueuse le BM est un colorant cationique ($C_{16}H_{18}N_3S_2^+$, Cl^-) lequel est adsorbé par les surfaces des argiles (Hang et Brindley, 1970; Kahr and Madsen, 1995). Le tracé des quantités fixées de BM par 100 g d'argile (meq/100 g) en fonction des quantités ajoutées de B.M. par 100 g d'argile (Figure III. 7) nous permet de calculer la CEC.

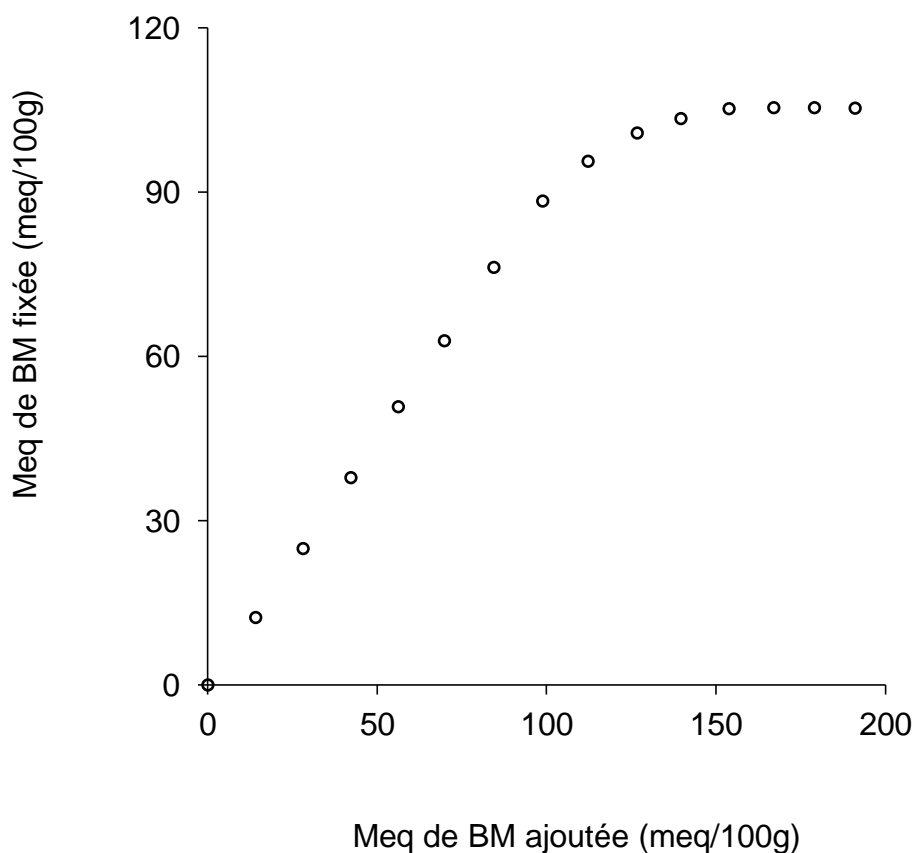


Figure III. 7 : Détermination de la CEC par la méthode au bleu de méthylène (Kahr and Madsen, 1995).

Références bibliographiques

- Aubert, G. 1978. Méthodes d'analyses des sols. 2^{ème} Edition Centre régional de documentation pédagogique, Marseille.
- Bakhti, A., Derriche, Z., Iddou, A., Larid, M. 2001. A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites. *European J. Soil Sci.* 52, 683-692.
- Bakhti, A. 2005. Elimination de polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées, Thèse de doctorat, Université Djilali Liabes Sidi Bel Abbès.
- Bishop, J., Madejová, J., Komadel, P., Fröschl, H. 2002. The influence of structural Fe, Al and Mg on the infrared OH bands in spectra of dioctahedral smectites. *Clay Miner.* 37, 607-616.
- Bouras, O. 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, Université de Limoges.
- Bouna, L., Rhouta, B., Daoudi, L., Maury, F., Amjoud, M., Senocq, F., Lafont, MC., Jada, A., Aït Aghzzaf, A. 2012. Mineralogical and physico-chemical characterizations of ferruginous beidellite-rich clay from agadir basin (morocco). *Clays Clay Miner.* 60, 278-290.
- Brown, G., Brindley, GW. 1980. X-ray procedures for clay minerals identification. In: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification* (Brindley, GW. and Brown, G. editors). Monograph 5, Mineralogical Society, London.
- Caillère, S., Henin, S., Rautureau, M. 1982. *Minéralogie des Argiles*. 2^e édition, 2 tomes. Masson, Paris.
- Chekour, L. 2014. *Eléments de diffraction des rayons X et travaux pratiques*, Faculté des sciences, Université Mentouri de Constantine
- Chiu, YC., Huang, LN., Uang, CM., Huang, JF. 1990. Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes. *Colloids Surf.* 46, 327-337.
- Decarreau, A. 1990. *Matériaux argileux, structure, propriétés et applications*, Edition Masson, Paris.
- Duchaufour, P. 1988. *Abrégés de pédologie*. 2^{ème} édition, Masson, Paris.
- Eberhart, JP. 1989. *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*. Dunod, Paris.
- Farmer, VC. 1974. *The Infrared spectra of minerals*. Monograph No 4, Mineralogical Society, London.

- Elm'chaouri, A., Simonot-Grange, MH. 1999. Données expérimentales et modélisation d'adsorption des systèmes $N_2(g)$ /montmorillonite potassique de Camp-Berteau et $N_2(g)$ /hydrotalcite carbonatée, *Thermochimica*, 339, 117-123.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, BA., Geoffroy, N., Jacquot, E., Drits, VA. 2007. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist*, 92, 1731-1743.
- Gaultier, JP., Mamy, TJ. 1978. Etude des facteurs influençant l'évolution structurale de la montmorillonite potassique et sa réversibilité. *Clay Miner.*, 13, 139-146.
- Greene-Kelly, R. 1955. Dehydration of montmorillonite minerals. *Mineralogical Magazine*, 30, 604-615.
- Halen, H., Van Bladel, R., Cloos, P. 1991. Relations pH-adsorption du cuivre, du zinc et du cadmium pour quelques sols et minéraux argileux. *Pédologie*, 40, 47-68.
- Hang, PT., Brindley, GW. 1970. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays Clay Miner.* 18, 203-212.
- Hofmann, U., Klemen, R. 1950. Verlust der austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 262, 95-99.
- Holtzapffel, T. 1985. Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société Géologique du Nord*, 12, 15-43.
- Hubert, F. 2008. Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implications minéralogique et pédologiques. *Terre solide et enveloppe superficielle. Thèse de doctorat, faculté des sciences fondamentales et appliquées. Université de Poitiers.*
- Qualité des sols. 1987. Normes Françaises, Edition A. F. NOR., Paris.
- Kahr, G., Madsen, FT. 1995. Determination of the cation exchange capacity of the surface area of bentonite by methylene blue adsorption. *Appl. Clay Sci.* 9, 327-336.
- Khatem, R. 2017. Etude des propriétés adsorbantes des argiles modifiées vis à vis de polluants organiques. Cas des pesticides et des produits pharmaceutiques. Thèse de doctorat, Université Abdel Hamid Ibn Badis, Mostaganem.
- Kloprogge, J. T., Jansen, J. B. H. & Geus, J. W. (1990). Characterization of Synthetic Na-Beidellite. *Clays Clay Miner.* 38, 409-414.
- Lim, CH., Jackson, ML. 1986. Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating *Clays Clay Miner.* 34(3), 346-352.

- Mackenzie, RC. 1970. Simple phyllosilicates based on gibbsite and brucite-like sheets. In: Differential Thermal Analysis (Mackenzie, RC. editors). Academic Press, London.
- Mamy, T.J., Gaultier, J.P. 1976. Les phénomènes de diffraction des rayonnements X et électroniques par les réseaux atomiques ; Application à l'étude de l'ordre cristallin dans les minéraux argileux. Annales Agronomiques, 27, 1-16.
- Martin, I., Glaeser, R. 1960. Fixation des ions cobalt hexamine par les montmorillonites acides. Bulletin du Groupe Français des Argiles, 50, 83-88.
- Mermut, A.R., Ghebre-Egziabier, K., Arnaud, R.J.S. 1984. The nature of smectites in some fine textured lacustrine parent materials in southern Saskatchewan. Canadian J. Soil Sci., 64, 481-494.
- Pai, C.W., Wang, M.K., Wang, W.M., Hwang, K.H. 1999. Smectites in iron rich calcareous soil and black soils of Taiwan. Clays Clay Miner. 47, 389-398.
- Rolland, R. 2012. Etude de l'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température d'un alliage chromino-formeur à base de nickel. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal.
- Thorez, J. 1976. Practical Identification of Clay Minerals. A Handbook for Teachers and Students in Clay Mineralogy. Editions G. Lelotte, Dison Belgique.
- Truche, C. 2010. Caractérisation des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie IR aux échelles du laboratoire et du terrain. Thèse de doctorat, Université de Toulouse 3 Paul Sabatier.

Chapitre IV

Caractérisation de l'argile utilisée

IV. Caractérisation de l'argile utilisée

IV. 1. Granulométrie

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV. 1. Nous constatons que l'opération de purification nous a permis d'obtenir une fraction argileuse presque pure. En effet, au terme de cette opération le pourcentage des particules $\leq 2 \mu\text{m}$ (~96 %) s'est amélioré nettement. L'argile Bd-Na obtenue donne dans l'eau distillée une suspension stable, persistante sans clarification notable pendant de longues journées.

Tableau IV. 1: Résultats de l'analyse granulométrique.

Diamètre des particules (D) (μm)	D >50	50 \geq D \geq 20	20 \geq D \geq 2	D \leq 2
Argile naturelle				
Répartition des particules (%)	35,3	21,6	14,7	28,4
Fraction fine de l'argile naturelle (Bd-Na)				
Répartition des particules (%)	-	-	4,1	95,9

IV. 2. Caractérisation par diffraction aux rayons X

Sur le diagramme de diffraction X, obtenu à partir de poudres de l'argile naturelle (Figure IV. 1), L'échantillon, présente une raie caractéristique d'une argile du type smectite avec une distance basale d_{001} d'environ 15,26 Å, saturée avec un cation divalent tel que Ca^{2+} dont la sphère d'hydratation contient deux équivalents de couches d'eau dans les conditions usuelles d'humidité du laboratoire (Brown and Brindley, 1980; Holtpzapffel, 1985 ; Bouna et al., 2012). Les cations Ca^{2+} sont généralement fréquents sur les sites d'échange des smectites de gisement (Ramade, 2011). On y observe également une réflexion d_{060} correspondant à une distance réticulaire d_{060} d'environ 1,49 Å. Un tel pic est caractéristique de smectites dioctaédriques (Chevalier and Dejou, 1982 ; Yamada et al., 1991). Cependant, à proximité de ce pic, un autre pic est apparu à 1,53 Å, est caractéristique des smectites trioctaédriques apparentées aux saponites (Chevalier and Dejou, 1982). Néanmoins, la taille de ce pic par rapport à celui des smectites dioctaédriques est faible. Ce qui suggère que la fraction fine est une smectite dioctaédrique (montmorillonite, beidellite ou nontronite) et possède également un faible caractère trioctaédrique. Par ailleurs, les raies de la kaolinite à 7,15 et 3,55 Å et celles de

l'illite à 10,03, 5,02 et 3,35 Å apparaissent également (Kontoyannis and Vagenaslacoviello, 2000 ; Flogeac et al., 2005), avec une faible intensité.

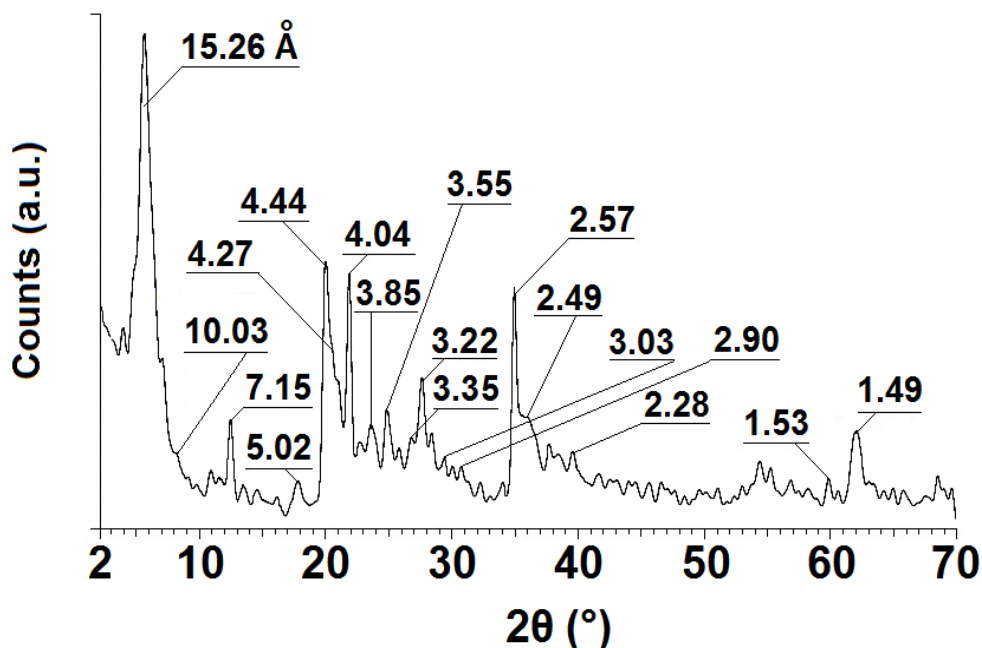


Figure IV. 1: Diagramme de DRX, obtenu à partir de poudres désorientées de l'argile brute.

Enfin, Le diagramme de rayons X de l'argile naturelle révèle la présence des pics caractéristiques d'autres phases cristallines non argileuses comme impuretés, qui se composent essentiellement de quartz, feldspath, de calcite et de dolomite (Hubert et al., 2009 ; Bouna et al., 2012 ; Khatem, 2017) (Tableau IV. 2).

Tableau IV. 2: Les raies caractéristiques des impuretés.

Quartz		Dolomite		Calcite		Feldspath	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
20,76	4,27	30,78	2,90	23,07	3,85	28	3,22
26,58	3,35	41,67	2,16	29,44	3,03	-	-
		-	-	35,99	2,49	-	-
				39,50	2,28		

Les diagrammes de diffraction X de la fraction fine Bd-Na, orientée et séchée à l'air ambiant et après solvation au glycérol, sont représentés sur la Figure IV. 2. L'échantillon Bd-Na, présente une raie caractéristique de smectites-Na ou de vermiculite-Na (Figure IV. 2a), à une couche d'eau ($d_{001}=12,44$ Å) (Bergaya et al., 1986; Sato et al., 1992).

Cependant, le diagramme de RX effectué sur la fraction fine de l'argile sodique (Bd-Na) traitée au glycérol montre une raie intense caractéristique de smectites gonflées (Figure IV. 2b), avec apparition d'une raie correspondant au premier ordre $d_{001} = 17,70 \text{ \AA}$. ce qui suggère qu'il s'agit d'une smectite car la vermiculite donne une raie au environ de 14 \AA après ce test (Brown and Brindley, 1980; Bergaya et al., 1986; Sato et al., 1992 ; Bakhti et al., 2001).

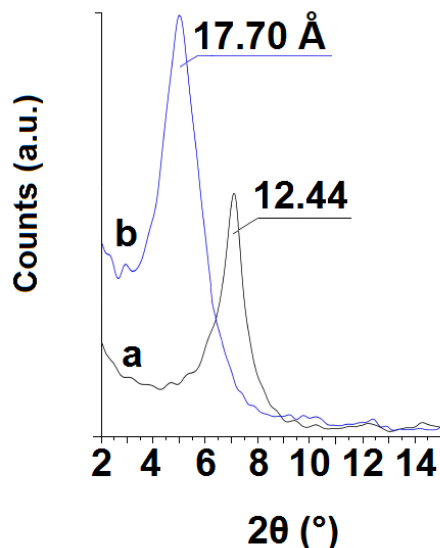


Figure IV. 2 : Diagrammes de diffraction X de l'échantillon Bd-Na : (a) orienté et séché à l'air à température ambiante, (b) glycérolé.

La saturation de l'argile Bd-Na par K^+ ramène la raie de base à 11.96 \AA (Figure IV. 3). Ce résultat confirme l'hypothèse précédente de la prédominance de la smectite dans la fraction fine, car la vermiculite s'effondrerait à 10 \AA lors de ce test (Pai et al., 1999).

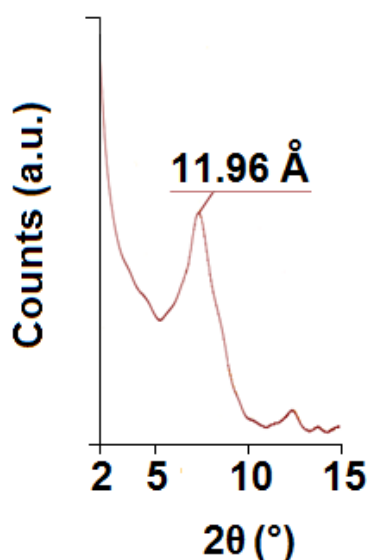


Figure IV. 3 : Diagramme de DRX de Bd-Na saturée au K^+ et chauffée à 110 °C .

La figure IV. 4 présente les diagrammes de diffraction X de l'argile Bd-Na après saturation au Lithium, chauffage d'une nuit à 300°C et immersion dans le glycérol. Les résultats montrent que le minéral conserve son pouvoir de réexpansion. Cette caractéristique exclut son appartenance au groupe des montmorillonites dont l'équidistance réticulaire se réduit à 10 Å à la suite de ce même traitement.

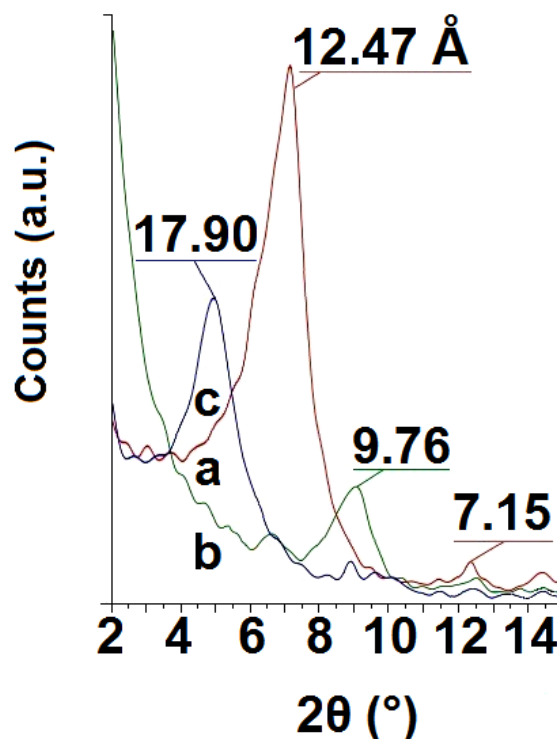


Figure IV. 4 : Diagrammes de DRX de l'argile Bd-Na : (a) saturée au Li⁺, (b) saturée au Li⁺ et chauffée à 300 °C, (c) saturée au Li⁺, chauffée à 300 °C et glycérolée.

IV. 3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'examen du spectre infrarouge du matériau Bd-Na (Figure IV. 5) conduit aux constatations suivantes:

1 Les bandes d'absorption de moindre intensité à 3700, 752 et 700 cm⁻¹, caractéristiques de la kaolinite (Farmer and Russell, 1967; Bishop et al., 2002; Schuttlefield et al., 2007), confirme la présence en faible quantité de ce minéral dans la fraction fine extraite de l'argile brute.

2 Les bandes à 3628 et 914 cm⁻¹, dues aux vibrations de valence et de déformation respectivement des hydroxyles dans les espèces [Al-Al-OH] de la couche octaédrique des phyllosilicates (Madejová et al., 1994 ; Pushpalettha et al., 2005), sont caractéristiques des smectites dioctaédriques (Farmer, 1974; Kloprogge et al., 1990; Madejová et al., 1994; Vantelon et al., 2001).

3 L'absence des bandes aux environs de 3565 et 820 cm^{-1} , attribuées aux vibrations de valence et de déformation respectivement dans les espèces Fe-Fe-OH dans les smectites du type nontronite (Goodman et al., 1976; Mermut et al., 1984; Vantelon et al., 2001; Bishop et al., 2002 ; Bouna et al., 2012), implique que la fraction fine ne peut pas être identifiée à une nontronite.

4 Deux bandes d'absorption à 3460 et 1638 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations de valence et de déformation des molécules d'eau intercalées et adsorbées (Kloprogge et al., 1990; Çoban and Ece, 1999; Schuttlefield et al., 2007 ; Bakhti et al., 2001).

5 Les bandes d'absorption à 2860 et 2940 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation C-H (Sorieul, 2003 ; Rachini, 2006), indiquent la présence de la matière organique que nous pouvons considérée comme impureté dans la structure argileuse.

6 Une bande d'absorption intense située entre 960 et 1200 cm^{-1} et centrée à 1042 cm^{-1} , correspond aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O, caractérise les phyllosilicates (Farmer, 1974; Kloprogge et al., 1990). Selon Goodman et al. (1976), la substitution de Si par Al dans les sites tétraédriques provoque le passage de cette bande de 1014 cm^{-1} dans le talc à 1005 cm^{-1} dans la saponite (Farmer, 1974) et de 1070 cm^{-1} dans la pyrophyllite à 1041 cm^{-1} dans le beidellite (Farmer and Russell, 1967).

7 La bande d'absorption de faible intensité observée à 845 cm^{-1} , qui caractérise les vibrations de déformation des entités Al-Mg-OH (Nadeau et al., 1985 ; Vantelon et al., 2001; Bishop et al., 2002; Christidis et al., 2005; Schuttlefield et al., 2007), suggère de faibles quantités de Mg^{2+} dans les sites octaédriques et par conséquent la fraction fine ne peut pas être identifiée à saponite.

8 La bande au voisinage à 795 cm^{-1} , de moindre intensité, traduit bien la présence de quartz (Mermut et al., 1984; Bishop et al., 2002 ; Bouna et al., 2012) en faible quantité. Ceci indique que des traces des impuretés du quartz existent encore dans l'échantillon purifié Bd-Na.

9 Les bandes observées à 629, 531 et 478 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation de Si-O dans les smectites riches en Al (Farmer, 1974; Goodman et al., 1976; Kloprogge et al., 1990; Kloprogge and Frost, 1999). Certains auteurs attribuent ces bandes de vibration à la beidellite (Mermut et al., 1984 ; Nadeau et al., 1985 ; Bishop et al., 2002).

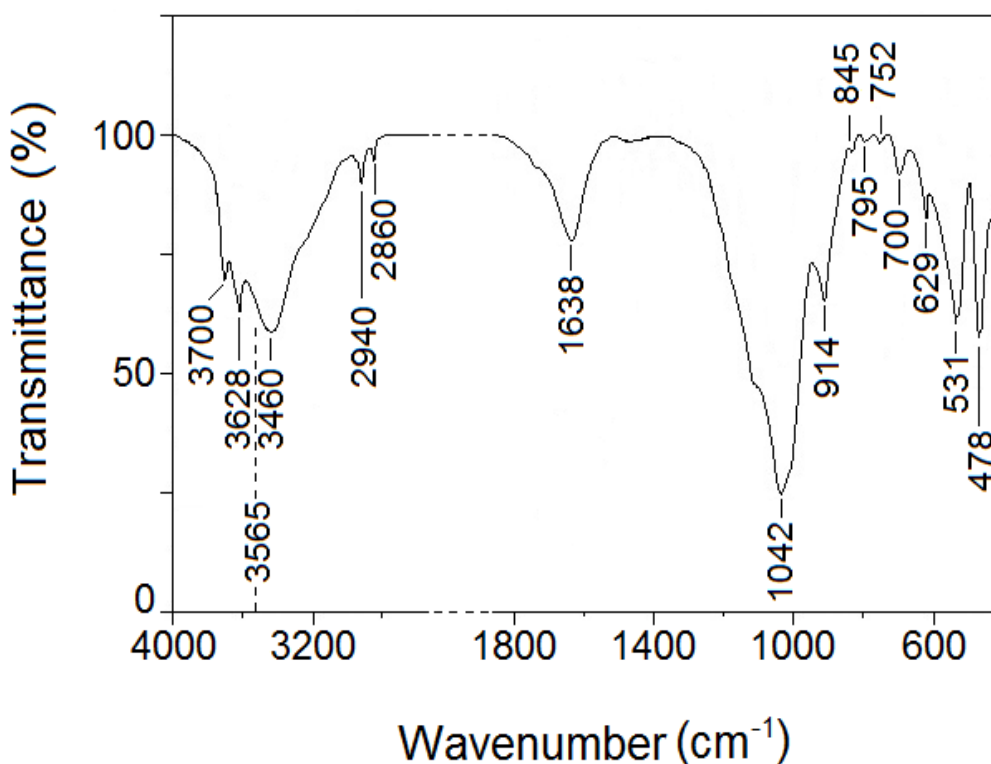


Figure IV. 5 : Spectre IR de la fraction fine Bd-Na.

IV. 4. Caractérisation par analyse thermique ATD/ATG

L'analyse thermique de l'argile Bd-Na montre quatre pics endothermiques et un pic exothermique (Figure IV. 6a). Dans l'intervalle de température de 30-220 °C, se manifeste le premier pic endothermique, avec un maximum aux alentours de 135 °C. Sur la courbe ATG nous constatons que ce pic est accompagné d'une perte de masse d'environ 10 % (Figure IV. 6b). Il est attribué à l'élimination de l'eau physisorbée sur les surfaces des particules argileuses et/ou à la déshydratation des cations interfoliaires (Caillère et al., 1982 ; Manea et al., 2006 ; Bouna et al., 2012).

Le deuxième pic endothermique, signataire de la présence de la kaolinite, apparaît dans la gamme de température 490 à 560 °C, avec un maximum aux alentours de 530 °C. Il correspond au processus de deshydroxylation des argiles du type de la kaolinite avec le départ d'eau de structure (de constitution) qui se manifeste par une perte de poids de 1,5 % (Figure IV. 6b). Il en résulte du métakaolin de structure mal organisée (Caillère et al., 1982 ; Decarreau, 1990 ; Bakhti et al., 2001).

Un autre pic endothermique relativement plus large est observé entre 560 et 720°C, accompagné d'une perte de poids correspondant à environ 2,5 %. Ce pic correspond à la deshydroxylation des (OH) structurels des couches octaédriques des phyllosilicates (Bouna et al., 2012). Plusieurs auteurs attribuent ce pic endothermique à la beidellite (Greene-Kelly, 1957 ; Weir and Greene-Kelly, 1962 ; Post and Noble, 1993 ; Post et al.,

1997 ; Bouna et al., 2012). Ce résultat conforte les résultats obtenus précédemment par diffraction aux rayons X et spectroscopie infra-rouge que la fraction fine Na-Bd est composée essentiellement de smectite de nature beidellite.

Le dernier pic endothermique observés aux alentours de 900 °C, auquel est associée de pertes de masse négligeables, correspondent probablement à l'achèvement de la déshydroxylation des minéraux argileux (Bouna et al., 2012). Enfin, un pic exothermique, observé à environ 940 °C et proche de celui rapporté pour la beidellite de Black Jake Mine (Weir and Greene-Kelly, 1962 ; Post et al., 1997 ; Christidis et al., 2005 ; Bouna et al., 2012), correspond à la recristallisation du phyllosilicate en une (ou des) nouvelle (s) phase (s) minérale (s) anhydre (s).

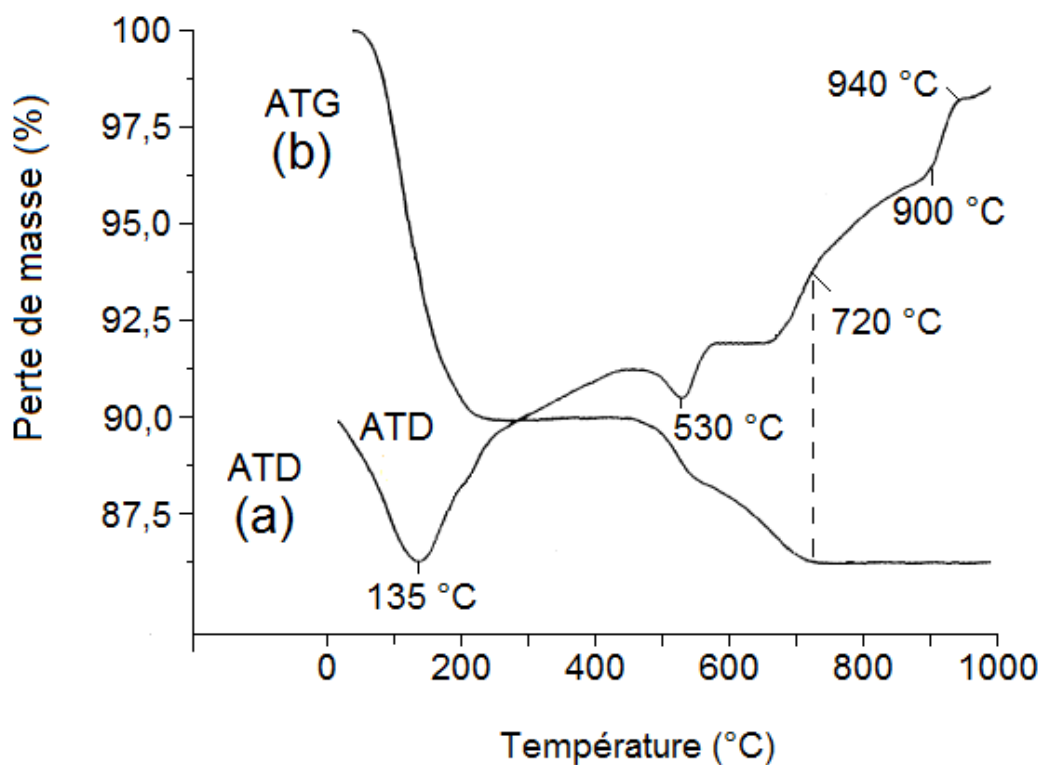


Figure IV. 6 : Thermogrammes d'analyse thermique : (a) ATD, (b) ATG de la fraction fine Bd-Na.

IV. 5. Analyse chimique et établissement de la formule structurale

Les résultats de l'analyse chimique de l'argile Bd-Na (Tableau IV. 3) vient confirmer les conclusions déjà avancées ; Le rapport molaire Si/Al = 1,79, proche de 2, est caractéristique de smectites dioctaédriques (Bergaya et al., 1986). La quantité du potassium, non échangée par le sodium, est non négligeable ce qui est en accord avec la présence d'illite dans cette phase.

La formule structurale établie pour le minéral Bd-Na déshydraté, en choisissant pour base 22 oxygènes, à partir de l'analyse chimique et suivant la méthode de Mauguin décrite par Caillère et al., 1982, est :



La valeur de la charge interfoliaire du minéral, voisine de 1, est comprise entre 0,40 et 1,20 confirme la nature smectite prédominante des phyllosilicates contenus dans la fraction argileuse étudiée (Chevalier and Dejou, 1982). Nous constatons aussi qu'environ 29 % de la charge sont dus à des substitutions dans la couche octaédrique.

Tableau IV. 3 : Composition chimique des smectites-Na calcinées : (a) Bd-Na, (b) Beidellite de Black Jack Mine (USA) (Weir, 1965), (c) Beidellite d'Unterrupsroth (Germany) (Weir, 1965 ; Nadeau et al., 1985), (d) Nontronite Manito (USA) (Köster et al., 1999), (e) Saponite de Vicálvaro (Espagne) (Casal et al., 1997).

Eléments constituants	a	b	c	d	e
SiO ₂	60,896	59,300	64,000	51,500	61,167
Al ₂ O ₃	30,001	36,110	29,000	8,967	5,702
Fe ₂ O ₃	2,090	0,500	0,210	35,084	2,032
MgO	2,201	0,100	3,030	0,460	27,023
CaO	0,063	0,020	-	0,034	0,590
K ₂ O	0,361	0,110	0,050	0,115	0,819
Na ₂ O	4,087	3,980	3,980	3,664	2,032
MnO	0,015	-	-	-	0,044
TiO ₂	0,031	-	-	0,195	0,164
P ₂ O ₅	0,002	-	-	-	-
Total	100,002	100,120	100,270	100,019	99,201

Il ressort également des résultats consignés dans le Tableau IV. 3 que la fraction argileuse étudiée présente une teneur en fer et en magnésium relativement beaucoup moins importante que celles publiées pour les smectites-Fe et -Mg, nontronites et saponites respectivement (Casal et al., 1997 ; Köster et al., 1999), De même, la composition chimique de notre échantillon argileux est nettement plus proche que celles des beidellites de Black Jake Mine (Idaho, USA) ou d'Unterrupsroth (Germany) (Weir, 1965 ; Nadeau et al., 1985), que de celles des nontronites et saponites, Ces résultats rapprochent donc notre fraction argileuse Bd-Na d'une beidellite.

IV. 6. Détermination de la capacité d'échange cationique

IV. 6. a. Méthode au bleu de méthylène (BM)

L'étude de son spectre visible à des longueurs d'onde comprises entre 400 et 700 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible type Jenway 6305 muni d'une cuve de 1 cm de largeur, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance (λ_{\max}), elle est de l'ordre de 662 nm. L'effet de la variation du pH sur la valeur de λ_{\max} et sur les variations du coefficient d'extinction moléculaire du réactif a été examiné à des valeurs de pH ($4 \leq \text{pH} \leq 8$). Les résultats démontrent que le pH n'a pas d'influence sur l'absorbance du colorant. Dans un domaine compris entre 0 et 5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ en BM, en accord avec la loi de Beer-Lambert, la densité optique mesurée est linéairement proportionnelle à la concentration du colorant. L'équation de la courbe d'étalonnage est la suivante (Equation 1), avec un coefficient de détermination $R^2 > 0,99$:

$$(10,1 \times C + 0,9) \times 10^{-3}, \quad (1)$$

où C représente la concentration en colorant.

Le tracé des quantités fixées de BM par 100 g d'argile (meq/100 g) en fonction des quantités ajoutées de BM par 100 g d'argile (Figure IV. 7) nous a permis de calculer sa capacité d'échange cationique (CEC). Cette dernière correspond à la quantité maximale de BM adsorbée (Hang et Brindley, 1970; Decarreau, 1990 ; Kahr and Madsen, 1995 ; Yukselen and Kaya, 2006). La valeur de la capacité d'échange cationique déduite pour l'argile Bd-Na est d'environ : CEC = 105 meq/100g d'argile

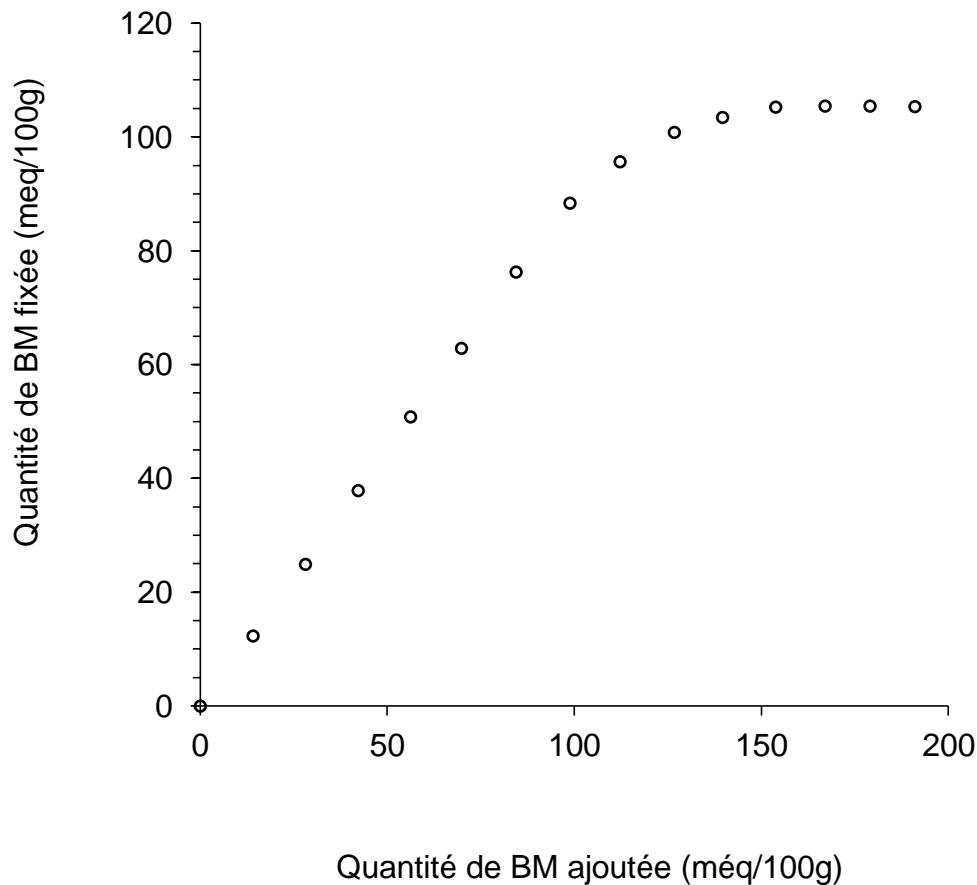


Figure IV. 7 : Adsorption du bleu méthylène sur l'argile Bd-Na.

IV. 6. b. Méthode par titrage conductimétrique

Après l'établissement de la courbe d'étalonnage de la variation de la conductance en fonction du volume de la solution de titrage ($ZnSO_4$) versé (Figure IV. 8) en l'absence de l'argile, nous avons tracé le graphe donnant la conductance corrigée en fonction du volume de la solution de titrage (Figure IV. 8). La correction de la valeur de la conductance (Equation 2) permet de compenser les effets de la dilution.

$$C_{(réelle)} = ((V + v)/V) C_{(mesurée)} , \quad (2)$$

où C est la conductance, V est le volume initial et v, le volume de sulfate de zinc ajouté. Le point équivalent est obtenu soit graphiquement, soit par le calcul de régression et égalisation des équations des deux branches linéaires du graphe. Le calcul donne un volume au point équivalent égal à 3,85 mL de sulfate de zinc ce qui correspond à une valeur de CEC d'environ : 96 meq/100g d'argile

$$CEC = (0,0125 \times 2) \times V \times 1000 \text{ meq/100 g d'argile Bd-Na} \quad (3)$$

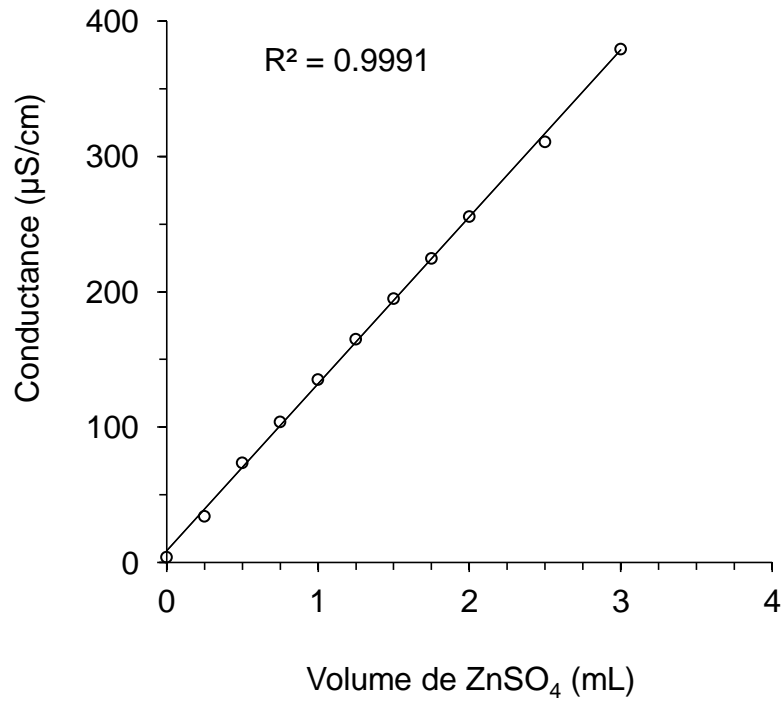


Figure IV. 8 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO₄ ajouté (en l'absence de l'argile Bd-Na).

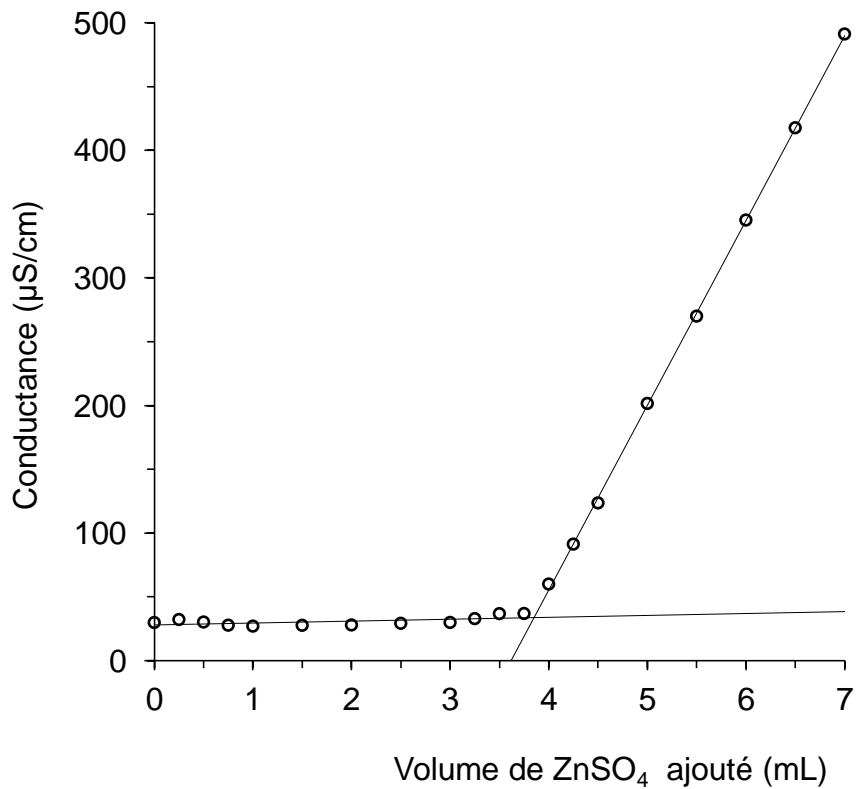


Figure IV. 9 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO₄ ajouté (en présence de l'argile Bd-Na).

Nous constatons que la CEC de la fraction fine Bd-Na mesurée par la méthode au bleu de méthylène (105 meq/100g) est légèrement supérieure à celle déterminée par la méthode conductimétrique (96 meq/100g). Ce résultat va dans le même sens que ceux des travaux effectués par Kahr and Madsen (1995) et Bouna et al. (2012), lesquels ont rapporté l'affinité accrue du BM pour les smectites. Ce qui suggère, en accord avec ces observations antérieures, que l'adsorption des cations du baryum s'opère principalement par un processus d'échange cationique en mettant principalement en jeu les groupements ionisables des feuillets (ions interfoliaires) de l'argile par contre, pour les cations du Bleu de Méthylène, qu'en plus de ce processus d'adsorption il y a également fixation de ce colorant sur des sites provenant des groupements situés sur les bords des feuillets (surface externe) (Bergmann and O'Konski, 1963 ; Cenens and Schoonheydt, 1988 ; Kahr and Madsen, 1995 ; Bouna et al., 2012). Enfin, les valeurs de la CEC mesurées par les deux méthodes sont comparables à celles trouvées pour d'autres beidellites d'origines diverses (Goodman et al., 1976; Bergaya et al., 1986 ; Suquet et al., 1987; Halen et al., 1991 ; Çoban and Ece, 1999).

IV. 7. Conclusion

Les différentes analyses physico-chimiques (diffraction aux rayons X, spectroscopie FTIR, analyse thermogravimétrique et composition chimique) ont permis d'une part de confirmer que la fraction fine de l'argile de gisement étudiée est une béidellite mixte où 71 % de la charge provient de substitutions tétraédriques et contient une proportion faible en kaolinite et en illite et d'autre part, d'établir sa formule minéralogique.



Références bibliographiques

- Bakhti, A., Derriche, Z., Iddou, A., Larid, M. 2001. A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites. *Eur. J. Soil Sci.* 52, 683-692.
- Bergaya, F., Stroiazza, J. P., Trauth, N., Van Damme, H. 1986. Caractérisation de la fraction fine de trois argiles de gisements exploités comme substance utile en France, Tunisie et Arabie. *Clay Miner.* 21, 965-970.
- Bergmann, K., O'Konski, CT. 1963. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer and complexes with montmorillonite. *J. Phys. Chem.* 67, 2169-2177.
- Bishop, J., Madejová, J., Komadel, P., Fröschl, H. 2002. The influence of structural Fe, Al and Mg on the infrared OH bands in spectra of dioctahedral smectites. *Clay Miner.* 37, 607-616.
- Bouna, L., Rhouta, B., Daoudi, L., Maury, F., Amjoud, M., Senocq, F., Lafont, MC., Jada, A., Aït Aghzzaf, A. 2012. Mineralogical and physico-chemical characterizations of ferruginous beidellite-rich clay from agadir basin (morocco). *Clays Clay Miner.* 60, 278-290.
- Brown, G., Brindley, GW. 1980. X-ray procedures for clay minerals identification. In: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification* (Brindley, GW. and Brown, G. editors). Monograph 5, Mineralogical Society, London.
- Caillère, S., Henin, S., Rautureau, M. 1982. *Minéralogie des Argiles*. 2^e édition, 2 tomes. Masson, Paris.
- Casal, B., Merino, J., Ruiz-Hitzky, E., Gutierrez, E., Alvarez, A. 1997. Characterization, pillaring and catalytic properties of a saponite from Vicálvaro, Madrid, Spain. *Clay Miner.* 32, 41-54.
- Cenens, J., Schoonheydt, RA. 1988. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, Laponite B and barasym in aqueous suspension. *Clays Clay Miner.* 36, 214-224.
- Chevalier, Y., Dejou, J. 1982. Etude d'une smectite magnésienne transition, a caractéristiques di-tri octaédriques et dérivée de l'évolution superficielle d'une trachydolerite de Provence. *Clay Miner.* 17, 349-357.
- Chiu, YC., Huang, LN., Uang, CM., Huang, JF. 1990. Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes. *Colloids Surf.* 46, 327-337.
- Christidis, GE., Dellisanti, F., Valdre, G., Makri, P. 2005. Structural modifications of smectites mechanically deformed under controlled conditions. *Clay Miner.* 40, 511-522.

- Çoban, F., Ece, Ö. 1999. Fe³⁺-rich montmorillonite-beidellite series in Ayvacik bentonite deposit, Biga Peninsula, northwest Turkey. *Clays Clay Miner.* 47, 165-173.
- Decarreau, A. 1990. *Matériaux argileux, structure, propriétés et applications*, Edition Masson, Paris.
- Farmer, VC. 1974. *The Infrared spectra of minerals*. Monograph No 4, Mineralogical Society, London.
- Farmer, VC., Russell, JD. 1967. Infrared absorption spectrometry in clay studies. *Clays Clay Miner.* 15, 121-142.
- Flogeac, K., Guillon, E., Aplincourt, M., Marceau, E., Stievano, L., Beaunier, P., Frapart, Y.M. 2005. Characterization of soil particles by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron paramagnetic resonance (EPR) and transmission electron microscopy (TEM). *Agron. Sustain. Dev.* 25, 345-353.
- Goodman, BA., Russell, JD., Fraser, AR., Woodhams, FWD. 1976. A Mössbauer and I.R. spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays Clay Miner.* 24, 53–59.
- Greene-Kelly, R. 1955. Dehydration of montmorillonite minerals. *Mineralogical Magazine*, 30, 604-615.
- Greene-Kelly, R. 1957. The montmorillonite minerals (smectites). In: *The differential thermal investigation of clays* (MacKenzie, RC. Editor). London Mineral, London.
- Halen, H., Van Bladel, R., Cloos, P. 1991. Relations pH-adsorption du cuivre, du zinc et du cadmium pour quelques minéraux argileux. *Pédologie*, 40, 47-68.
- Hang, PT., Brindley, GW. 1970. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays Clay Miner.* 18, 203-212.
- Hofmann, U., Klemen, R. 1950. Verlust der austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 262, 95-99.
- Holtzapffel, T. 1985. Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société Géologique du Nord*, 12, 15-43.
- Hubert, F., Caner, L., Meunier, A., Lanson, B. 2009. Advances in characterization of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: From decomposition to profile fitting. *European J. Soil Sci.* 60, 1093-1105.
- Iacoviello, F., Giorgetti, G., Nieto, F., Memmi, IT. 2002. Evolution with depth from detrital to authigenic smectites in sediments from AND-2A drill core (McMurdo Sound, Antarctica). *Clay Miner.* 47, 481-498.
- Kahr, G., Madsen, FT. 1995. Determination of the cation exchange capacity of the surface area of bentonite by methylene blue adsorption. *Appl. Clay Sci.* 9, 327-336.

- Khatem, R. 2017. Etude des propriétés adsorbantes des argiles modifiées vis à vis de polluants organiques. Cas des pesticides et des produits pharmaceutiques. Thèse de doctorat, Université Abdel Hamid Ibn Badis, Mostaganem.
- Kloprogge, JT., Jansen, JBH., Geus, JW. 1990. Characterization of Synthetic Na-Beidellite. *Clays Clay Miner.* 38, 409-414.
- Kloprogge, JT., Frost, RL. 1999. Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite. *Appl. Clay Sci.*, 15, 431-445.
- Kontoyannis, C.G., Vagenas, N.V., 2000. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy. *Analyst*, 125, 251–255.
- Köster, HM., Ehrlicher, U., Gilg, HA., Jordan, R., Murad, E., Onnich, K. 1999. Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich smectites. *Clay Miner.* 34, 579-599.
- Lim, CH., Jackson, ML. 1986. Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating *Clay Clay Miner.* 34(3), 346-352.
- Madejová, J., Komadel, P., Čičel, B. 1994. Infrared study of octahedral site populations in smectites. *Clay Miner.* 29, 319-326.
- Manea, F., Troquet, M., Avram, L. 2006. Analyse de certains minéraux argileux utilisés à la préparation des fluides de forage écologiques. Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, 28 Juin - 2 Juillet, Clermont-Ferrand, France.
- Mermut, AR., Ghebre-Egziabhier, K., Arnaud, RJS. 1984. The nature of smectites in some fine textured lacustrine parent materials in southern Saskatchewan. *Canadian J. Soil Sci.*, 64, 481-494.
- Nadeau, PH., Farmer, VC., McHardy, WJ., Bain, DC. 1985. Compositional variations of the Unterrupstroth beidellite. *Am. Mineral.* 70, 1004-1010.
- Pai, CW., Wang, MK., Wang, WM., Houn, KH. 1999. Smectites in iron rich calcareous soil and black soils of Taiwan. *Clays Clay Miner.* 47, 389-398.
- Post, JL., Noble, PN. 1993. The near-infrared combination band frequencies of dioctahedral smectites, micas and illites. *Clays Clay Miner.* 41, 639-644.
- Post, JL., Cupp, BL., Madsen, FT. 1997. Beidellite and associated clays from the DeLamar Mine and Florida mountain area, Idaho. *Clays Clay Miner.* 45, 240-250.
- Rachini, A., Miehe-Brendle, J., Burget, D. 2006. Nanocomposites argile/polymère par photopolymérisation : Synthèse et Caractérisation. Conférences Matériaux 2006 13-17 Novembre 2006, Dijon, France.
- Ramade, F. 2011. Introduction à l'écochimie : Les substances chimiques de l'écosphère à l'homme. Editions, Lavoisier Tec & Doc, Paris.

- Sato, T., Watanabe, T., Otsuka, R. 1992. Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays Clay Miner.* 40, 103-113.
- Schuttlefield, JD., Cox, D., Grassian, VH. 2007. An investigation of water uptake on clays minerals using ATR-FTIR spectroscopy coupled with quartz crystal microbalance measurements. *J. Geophys. Res.* 112, D21303.
- Sorieul, S. 2003. Étude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. Application au stockage des déchets radioactifs. Thèse de doctorat, Université Paris VI, Paris.
- Suquet, H., Malard, C., Pezerat, H. 1987. Structure et propriétés d'hydratation des nontronites. *Clay Miner.* 22, 157-167.
- Vantelon, D., Pelletier, M., Michot, LJ., Odile, B., Thomas, F. 2001. Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region. *Clay Miner.* 36, 369-379.
- Weir, AH., Greene-Kelly, R. 1962. Beidellite. *Am. Mineral.* 47, 137-146.
- Weir, AH. 1965. Potassium retention in montmorillonites. *Clay Miner.* 6, 17-22.
- Yamada, H., Nakazawa, H., Yoshioka, K., Fujita T. 1991. Smectites in the montmorillonite-beidellite series. *Clay Miner.* 26, 359-369.
- Yukselen, Y. Kaya, A. 2006. Prediction of cation exchange capacity from soil index properties. *Clay Minér.* 41, 827-837.

Chapitre V

Etude de l'évolution de la capacité d'échange cationique et
les propriétés de gonflement d'une beidellite-(Na, Ca),
soumise à des à des alternances d'humectation et de
dessiccation

V. Etude de l'évolution de la capacité d'échange cationique et les propriétés de gonflement d'une beidellite-(Na, Ca), soumise à des à des alternances d'humectation et de dessiccation

V. 1. Introduction

Les travaux ultérieurs, sur la fixation des cations par les argiles de la famille des smectites, ont fait l'objet de plusieurs hypothèses (Gaultier and Mamy, 1978 ; Sharpley, 1987 ; Andreoli et al., 1989 ; Sucha and Siranova, 1991 ; Mikloš and Čičel, 1993 ; Altaner and Ylagan, 1997 ; Cuadros and Altaner, 1998 ; Honty et al., 2003 ; Ferrage et al., 2010 ; Zörb et al., 2014). Considérant les propriétés de gonflement et de contraction de ce groupe d'argile en fonction de leur teneur en eau et le diamètre des cations monovalents saturant leur capacité d'échange cationique, ont formulé l'hypothèse que la déshydratation de cette famille d'argile provoquerait la pénétration d'une partie de certains cations monovalents tels que le potassium et l'ammonium dans les cavités vacantes de la surface des feuillets et que cette position empêcherait par la suite tout échange par un autre cation, ce qui réduit leur capacité d'échange cationique. La plupart de ces travaux se sont focalisés sur la fixation de ces cations dans des montmorillonites, à déficit de charge principalement octaédrique (Chaussidon, 1963 ; Goulding and Talibudeen, 1980 ; Ferrage et al, 2007). Or, les smectites possèdent le plus souvent à la fois des déficits de charges tétraédriques et octaédriques (Badraoui, 1988 ; Guillaume, 2002 ; Moudjahid, 2007). En tenant compte des contraintes hydriques, en relation avec les variations climatiques, nous avons étudié l'évolution des propriétés d'échange de notre argile du type beidellite, à déficit de charge majoritairement tétraédrique, soumise à des cycles d'humectations et de dessiccations (HD). L'étude de la beidellite purement sodique ne pouvait pas apporter une réponse entièrement satisfaisante car, dans les sols, sa garniture cationique n'est jamais totalement sodique (homoionique) (Inoue and Minato, 1979 ; Gaultier, 1985). Nous avons donc entrepris l'étude de la beidellite-(Na, Ca), étant donné l'abondance du sodium et du calcium dans les sols (Halitim, 1988 ; Ramade, 2011).

V. 2. Evolution des propriétés d'échange

V. 2. a. L'état initial

L'état initial des matériaux argileux étudiés est celui qui existe avant la première dessiccation (0 HD), c'est-à-dire après la saturation de la capacité d'échange de la fraction inférieure à 2 μ m de l'argile de gisement par du calcium (Bd-Ca), sodium (Bd-Na) ou par du

potassium (Bd-K). Les CEC mesurées sont de 100, 96 et 93 meq/100 g respectivement pour les minéraux Bd-Ca, Bd-Na et Bd-K (Figure V. 1).

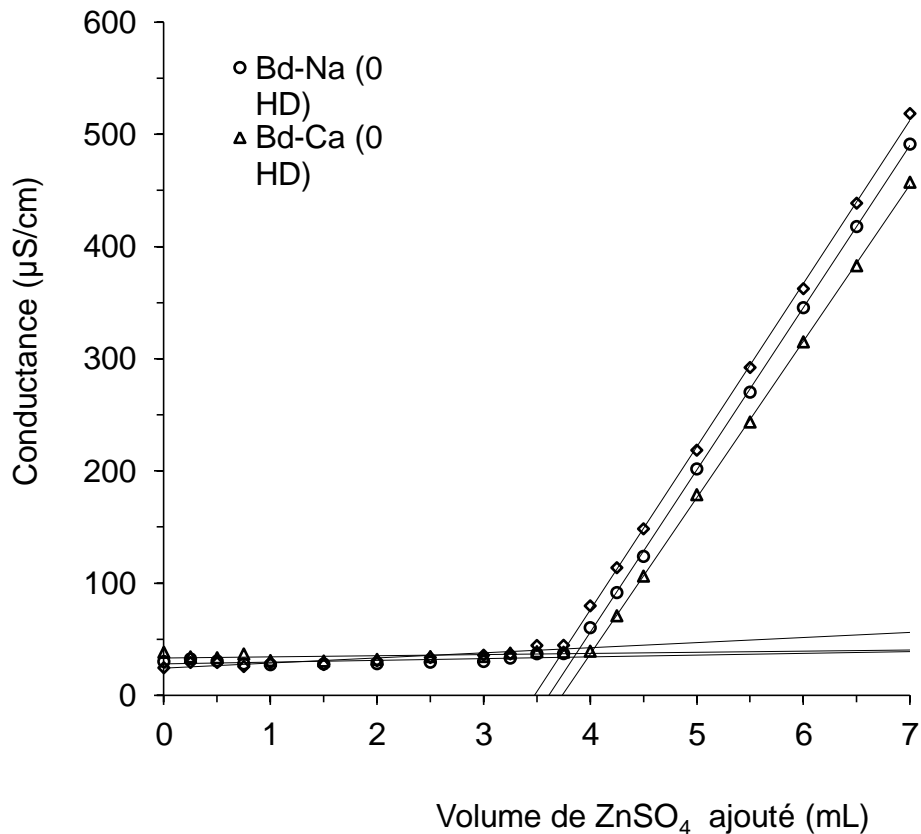


Figure V. 1 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO₄ ajouté.

Nous constatons aussi sur la Figure V. 2 que lorsque la proportion en calcium dans les espaces interfoliaires est inférieure à 25 %, l'adsorption d'eau est limitée à la formation d'une monocouche (identique à celle obtenue avec une saturation de la capacité d'échange par du sodium) et lorsque la teneur en calcium est supérieure à 50 %, l'argile Bd-(Na, Ca) gonfle plus, mais la formation de deux couches d'eau (identique à celle obtenue avec une saturation de la capacité d'échange par du calcium) n'est atteinte que pour une teneur en calcium supérieure à 75 %. Les états intermédiaires correspondent à des espaces interfoliaires occupées à la fois par du sodium et par du calcium et dont l'état d'hydratation se situe entre une et deux couches d'eau. Des observations analogues, dans les conditions usuelles d'humidité relative du laboratoire, ont été rapportées par Mering and Glaeser (1954), Glaeser and Mering (1954), Mamy and Gaultier (1979), Gaultier (1981), Sato et al. (1992), Tamura et al. (2000) respectivement pour des montmorillonites biioniques (Na, Ca) et des smectites homoioniques sodique et calcique.

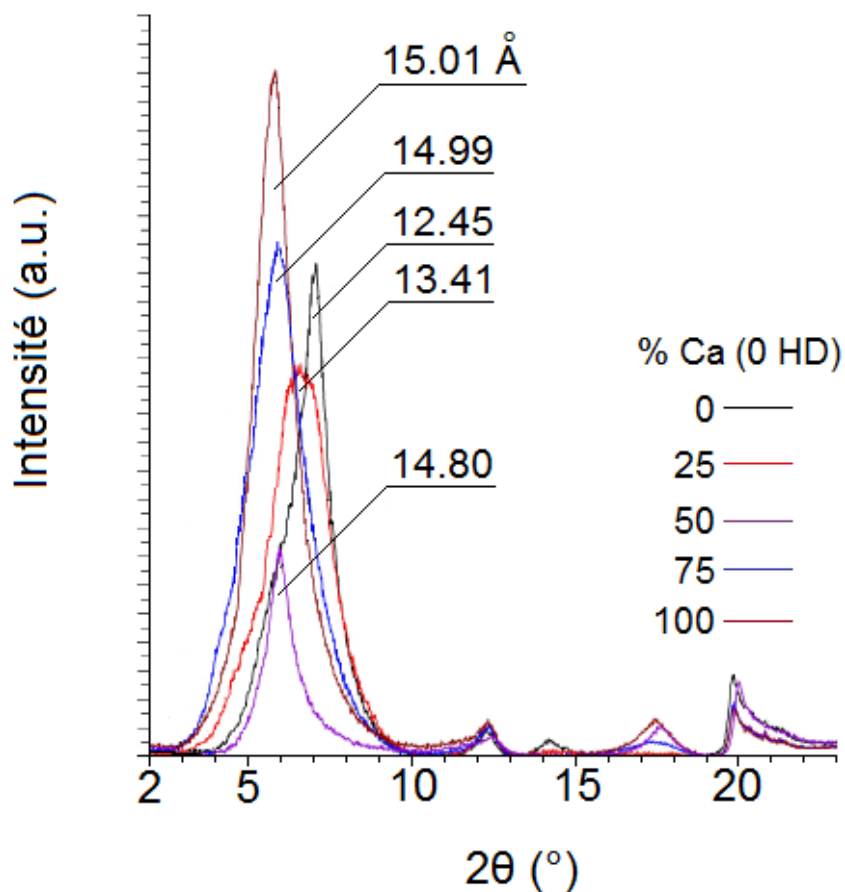


Figure V. 2 : Diagrammes de diffraction X de la beidellite-(Na, Ca), pour les différentes teneurs en calcium, orientées et séchées à l'air ambiant.

V. 2. b. Evolution de la capacité d'échange cationique de la beidellite-(Na, Ca)

Nous avons étudié l'évolution de la CEC des échantillons argileux soumises à des cycles d'humectations et de dessiccations à la température de 60 °C, comme ci-indiqué précédemment. Et vu le nombre important d'échantillons, nous avons présenté les résultats obtenus pour les échantillons d'argiles de teneurs 0 et 100% en Ca. La détermination de la CEC des échantillons étudiés a été effectuée, en utilisant la méthode conductimétrique (Chiu et al., 1990).

V. 2. c. Résultats obtenus

Les résultats de la variation de la CEC des échantillons Bd-(Na, Ca) ayant subi des cycles HD sont regroupés dans les tableaux V. 3-11.

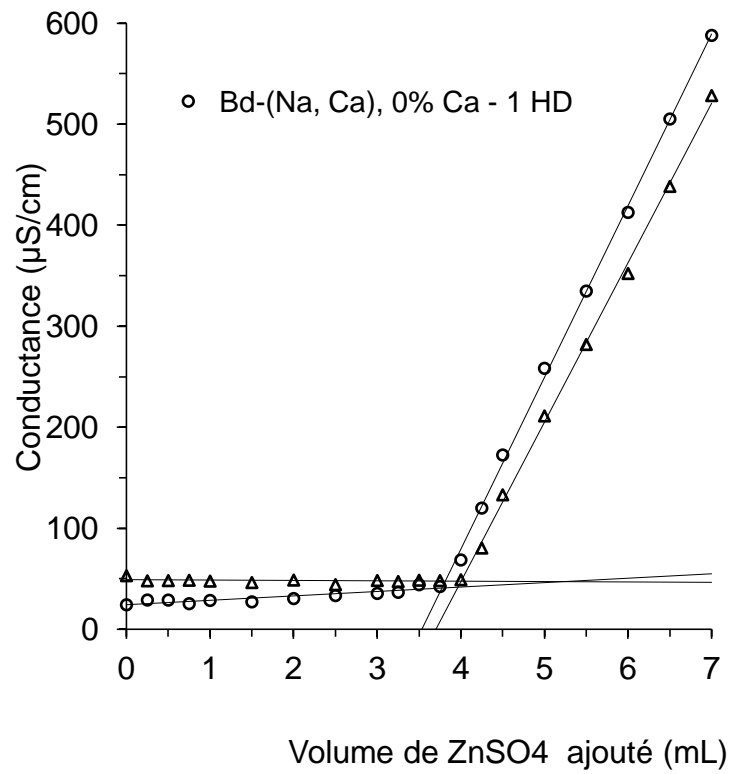


Figure V. 3 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO₄ ajouté.

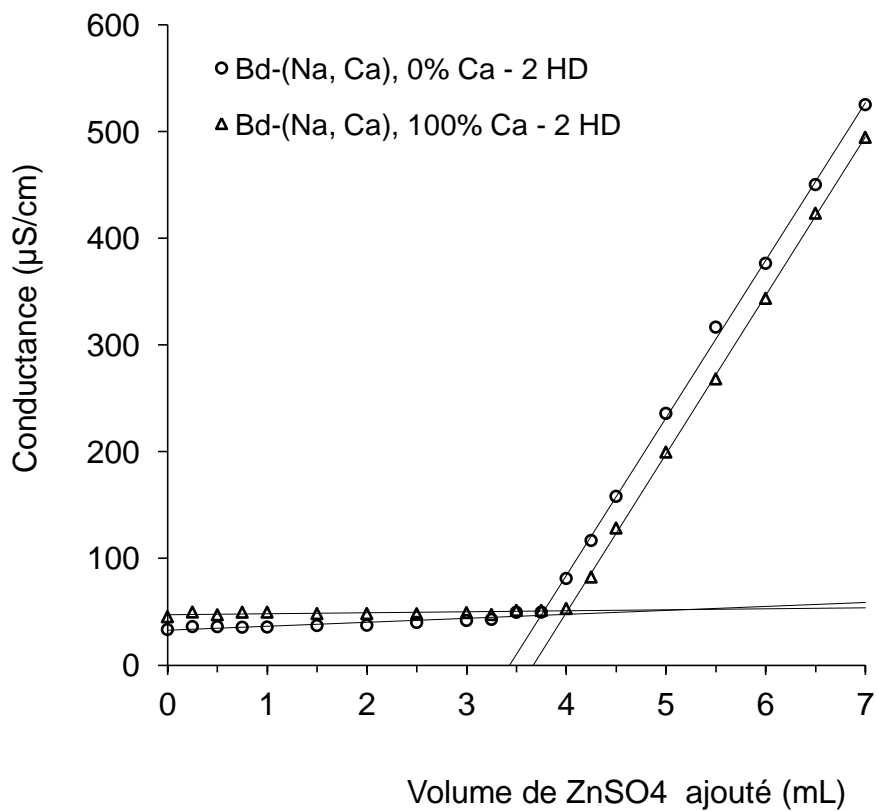


Figure V. 4 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO₄ ajouté.

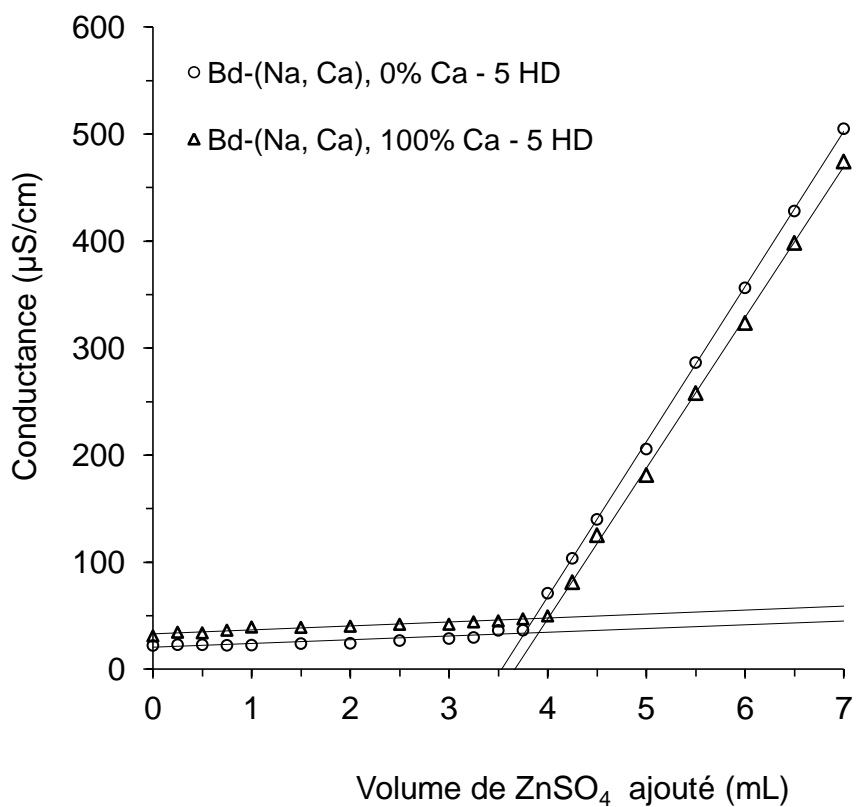


Figure V. 5 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO_4 ajouté.

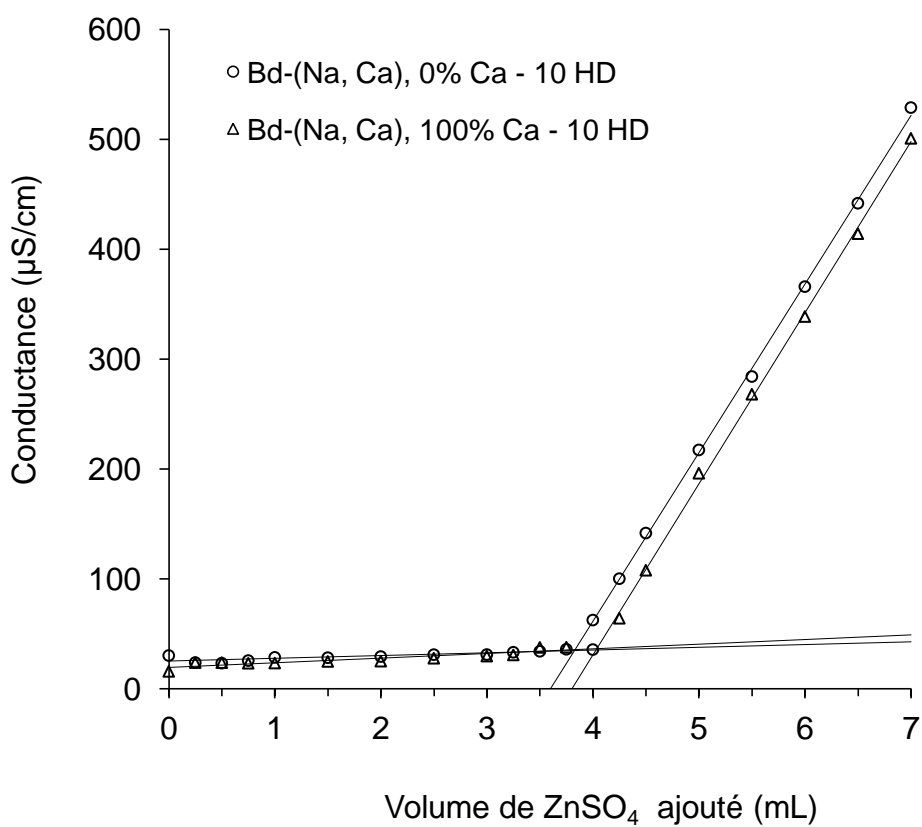


Figure V. 6 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO_4 ajouté.

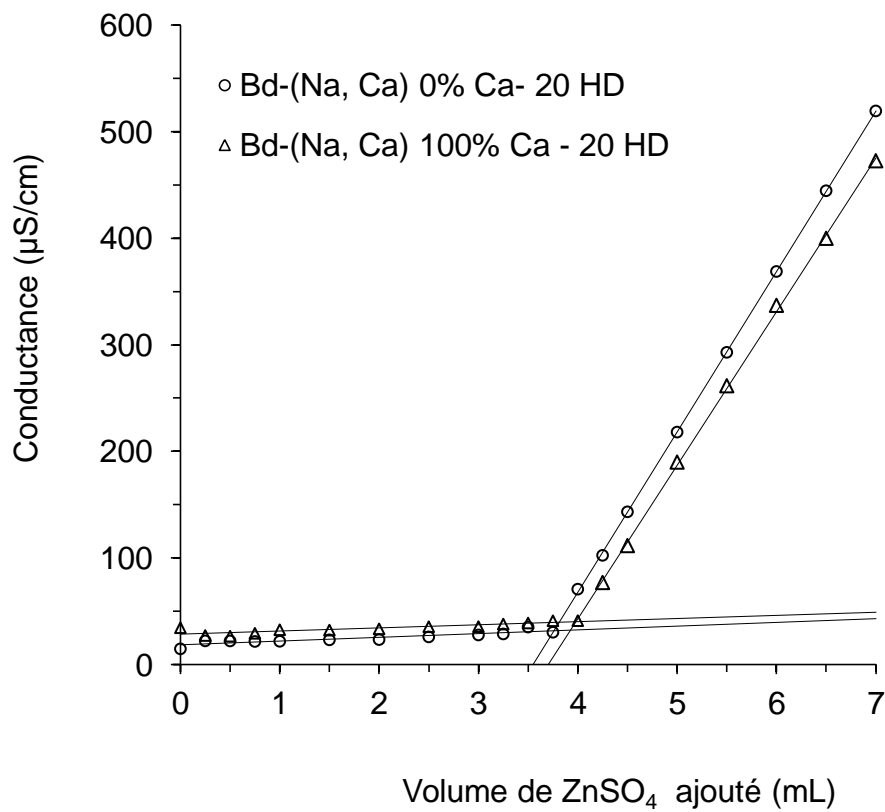


Figure V. 7 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO_4 ajouté.

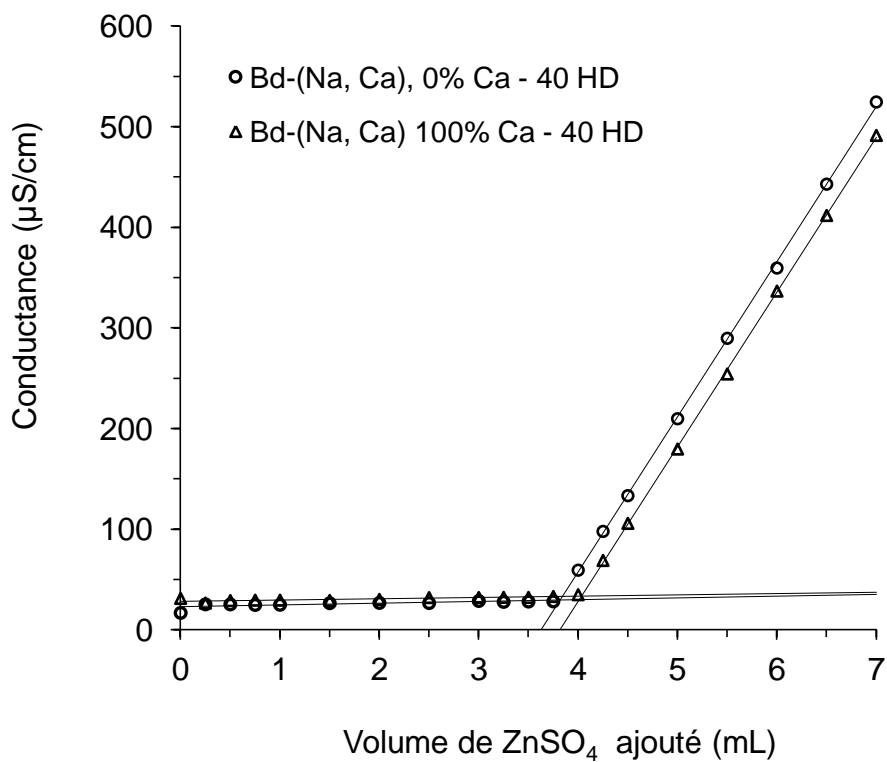


Figure V. 8 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO_4 ajouté.

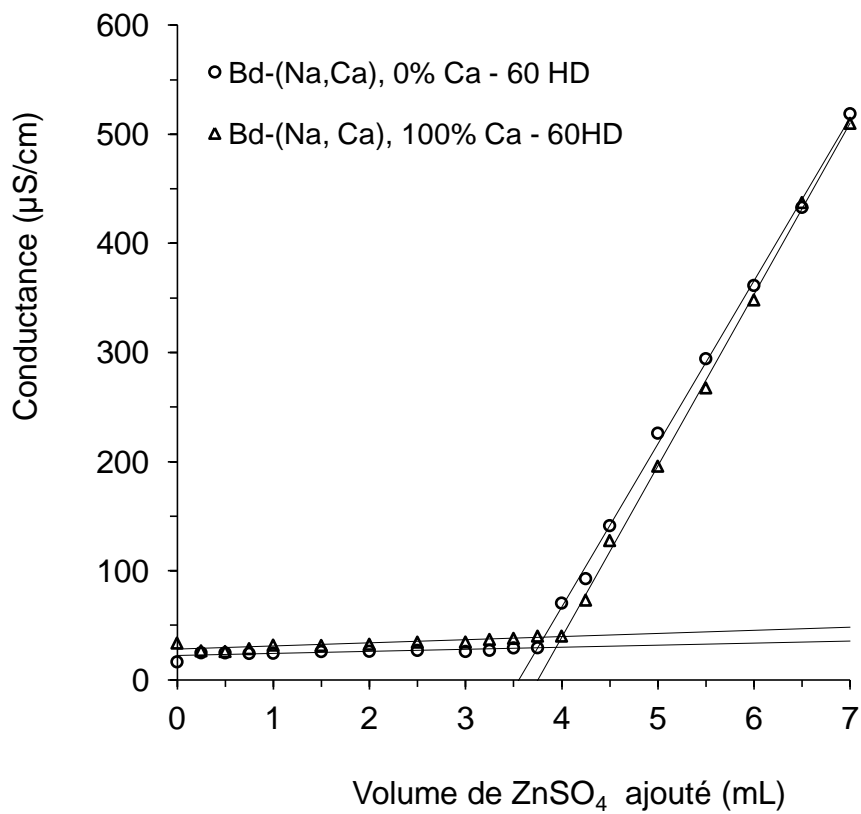


Figure V. 9 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO_4 ajouté.

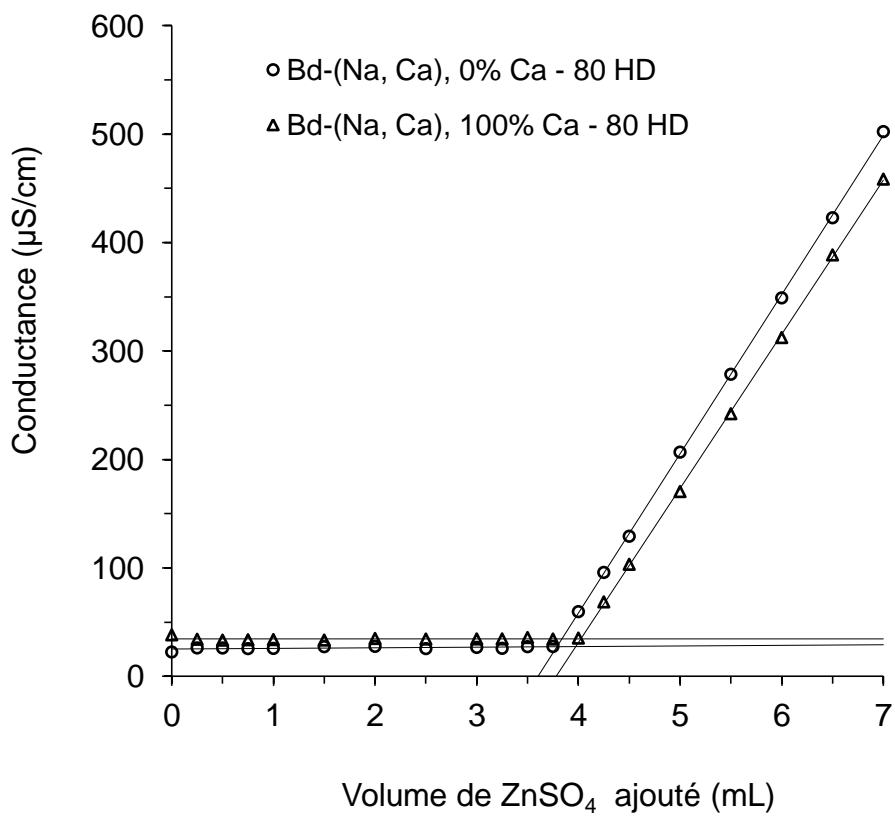


Figure V. 10 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO_4 ajouté.

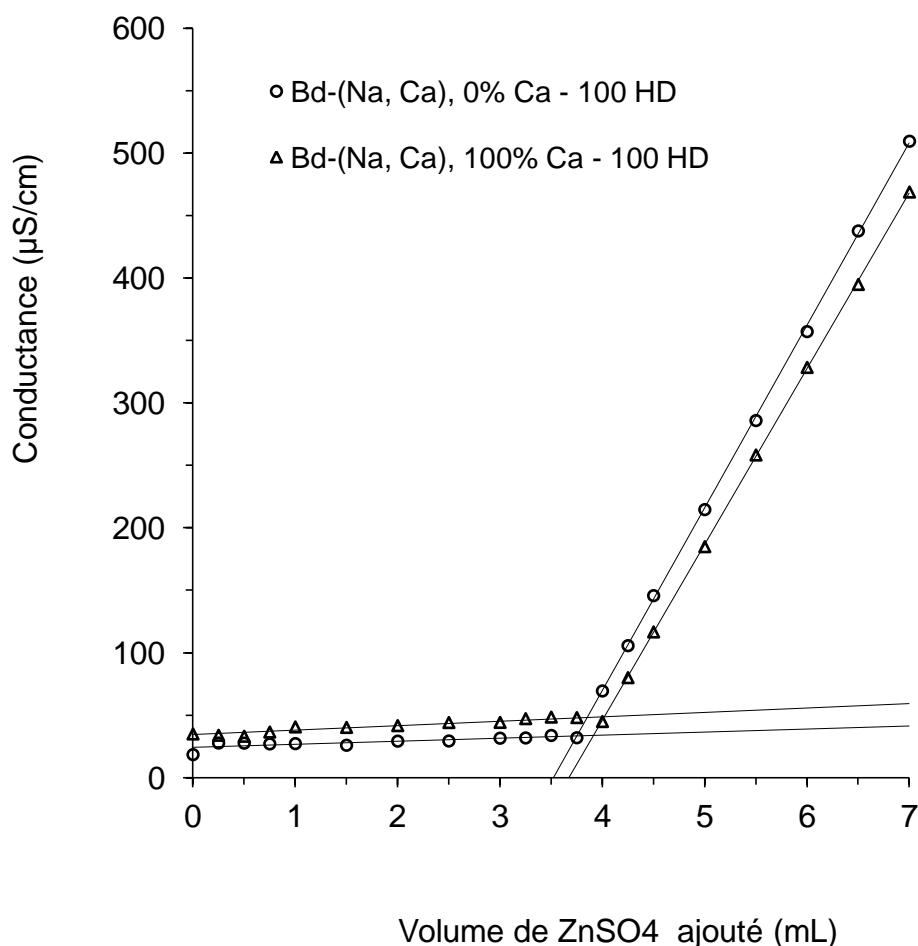


Figure V. 11 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO₄ ajouté.

V. 2. d. Discussions

L'examen des résultats des expériences relatives à l'évolution de la CEC des échantillons testés en fonction du nombre de cycles HD (Tableau V. 1 et Figures V. 3-12) indiquent que les alternances d'humectations et de dessiccations n'ont pas un effet notable sur la variation de la CEC des matériaux Bd-(Na, Ca) pour différentes proportions en calcium. En effet la CEC des ces échantillons reste constante après 100 cycles HD. Ce résultat rejoint l'observation faite précédemment par Mering and Glaeser (1954); Posner and Quirk (1964); Ruellan and Delatang (1967); Levy and Franos (1975); Gaultier (1981); Levy et al. (1988); Dufey and Delvaux (1989); Salles (2006); Ferrage et al. (2010). Les cations compensateurs Na⁺ et Ca²⁺ restent toujours dans un état échangeable.

Tableau V. 1: Variation de la capacité d'échange cationique de l'argile Bd-(Na, Ca), pour différentes proportions en calcium, en fonction des cycles HD.

Bd-(Na, Ca), 100% Ca										
Cycles HD	0	1	2	5	10	20	40	60	80	100
CEC (meq/100g)	100	100	99	97	100	97	100	99	100	100
Bd-(Na, Ca), 75% Ca										
Cycles HD	0	1	2	5	10	20	40	60	80	100
CEC (meq/100g)	98	99	100	98	100	97	98	99	98	96
Bd-(Na, Ca), 50% Ca										
Cycles HD	0	1	2	5	10	20	40	60	80	100
CEC (meq/100g)	96	98	97	97	95	94	96	97	98	98
Bd-(Na, Ca), 25% Ca										
Cycles HD	0	1	2	5	10	20	40	60	80	100
CEC (meq/100g)	95	96	97	95	96	97	96	95	94	94
Bd-(Na, Ca), 0% Ca										
Cycles HD	0	1	2	5	10	20	40	60	80	100
CEC (meq/100g)	96	95	96	94	96	94	95	93	96	93

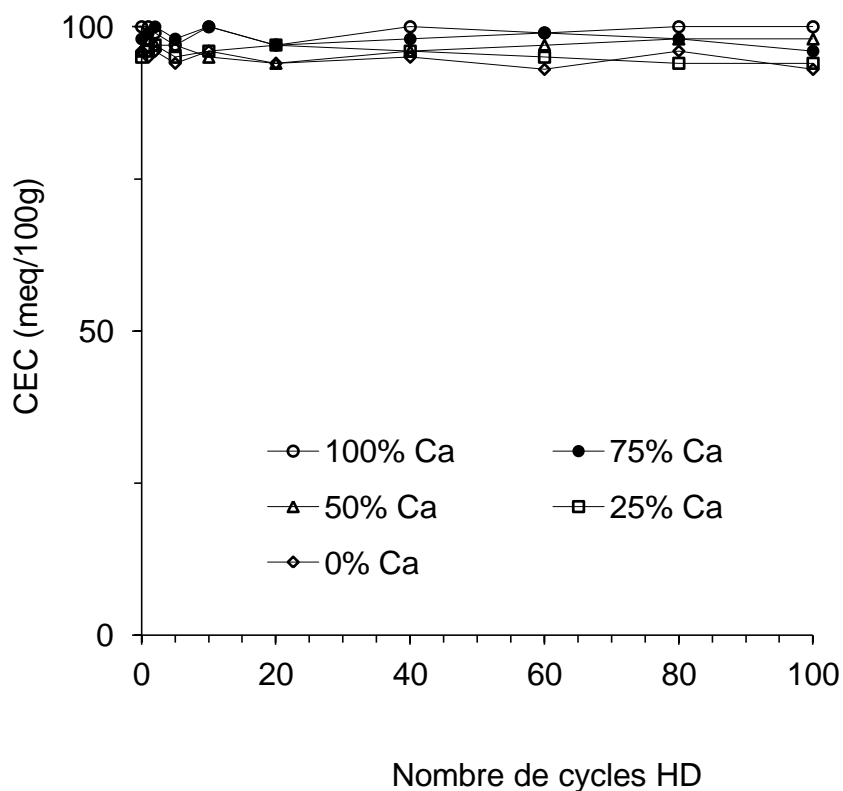


Figure V. 12 : Variation de la CEC de l'argile Bd-(Na, Ca), pour différentes proportions en calcium, en fonction du nombre de cycles HD.

V. 3. Evolution des propriétés de gonflement de la beidellite-(Na, Ca)

V. 3. a. Introduction

La diffraction des rayons X a depuis longtemps joué un rôle important pour l'étude des matériaux argileux. Dans son utilisation, elle a permis en particulier de préciser le mode d'empilement des feuillets, ainsi que le gonflement intracristallin (Mering and Glaeser, 1967 ; Mamy and Gaultier, 1976 ; Inoue et al., 1979 ; Besson et al., 1982 ; Meunier and Beaufort, 2005). Donc, grâce à cette technique on peut suivre sur les diffractogrammes l'évolution de la distance interfoliaire des échantillons de Bd-(Na, Ca) en fonction du nombre de cycle HD. Cette étude repose sur la détermination de la position des raies 00l c'est à dire sur la variation du paramètre d_{001} en fonction du nombre de couches de molécules d'eau adsorbées entre les feuillets. Une propriété inhérente à la structure en couche que possèdent ces minéraux (Brown and Brindley, 1980 ; Meunier et al., 2000 ; Tesson, 2016).

V. 3. b. Essai d'interprétation de l'évolution des échantillons de Bd-(Na, Ca) en fonction du nombre de cycle HD

L'évolution, en fonction du nombre de cycle HD de tous les profils, peut être décrite de trois composantes dont les intensités relatives normalement, varient en fonction de la teneur en calcium et du nombre de cycle HD.

Une phase a 15 Å environ correspondant à la beidellite hydratée à deux couches d'eau et un comportement du type smectite calcique.

Une phase a 12,5 Å correspondant à la beidellite hydratée à une couche d'eau et un comportement du type smectite sodique.

Une phase a 10 Å environ correspondant à la beidellite déshydratée, c'est-à-dire des feuillets au contact ; ce qui signifie que le cation qui était localisé dans l'espace interfoliaire a pénétré dans les cavités internes, ce qui empêcherait la réhydratation de la smectite et son échange contre un autre cation.

V. 3. c. Résultats obtenus

Les diagrammes de DRX des échantillons Bd-(Na, Ca) ayant subi des cycles HD, orientés et séchés à l'air ambiant, sont présentés sur les Figures V. 13-38.

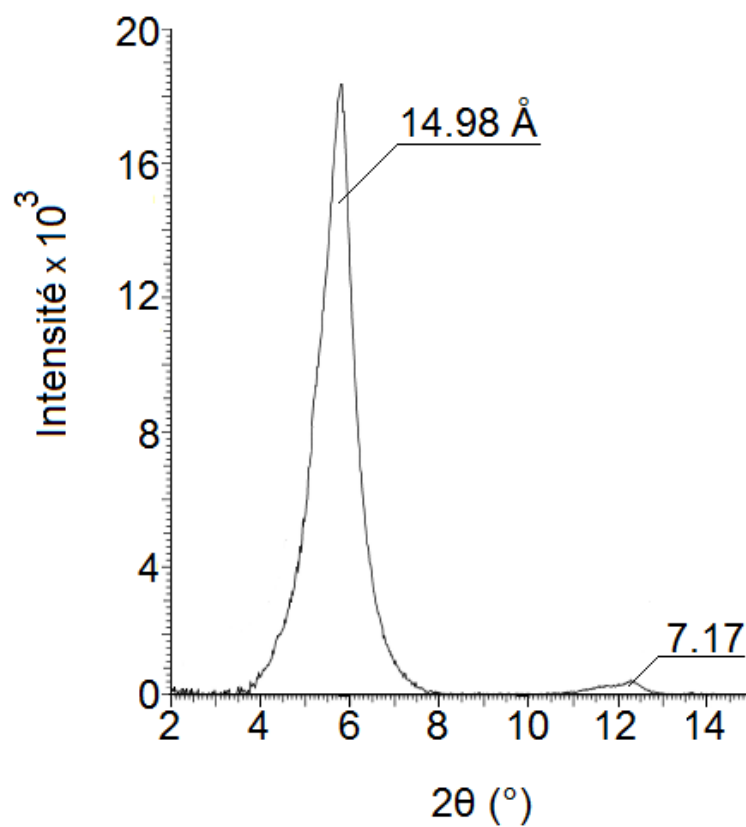


Figure V. 13 : Diffractogramme de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 100% Ca – 1 HD.

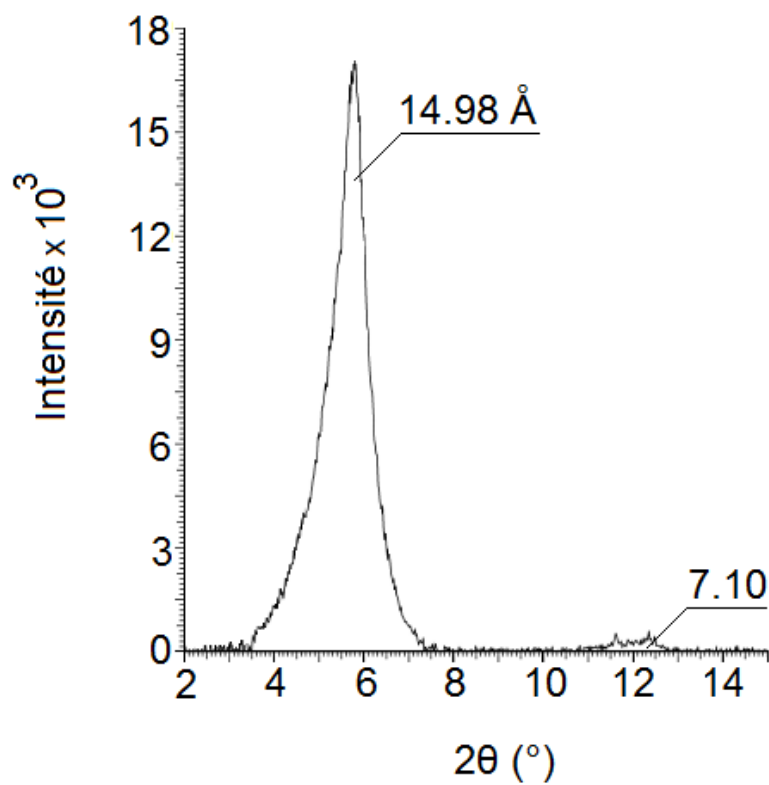


Figure V. 14 : Diffractogramme de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 100% Ca – 10 HD.

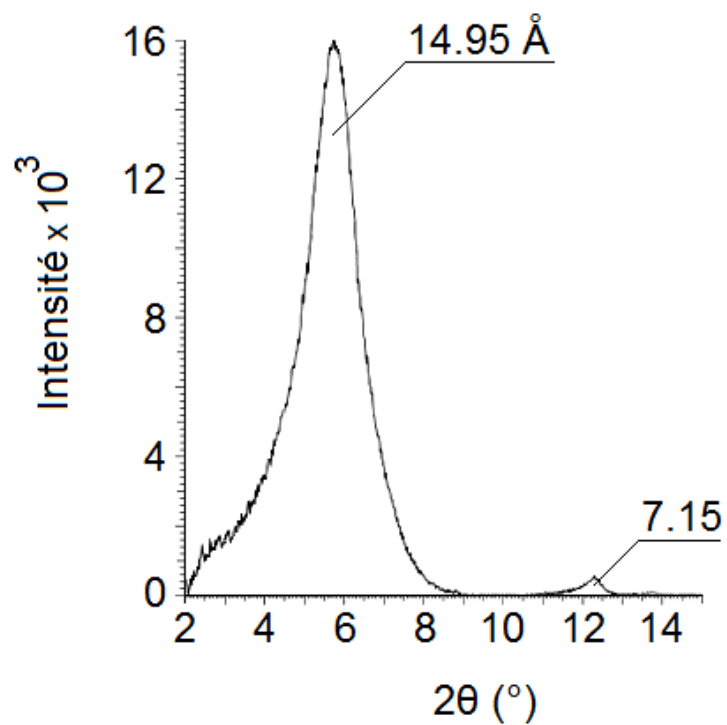


Figure V. 15 : Diffractogramme de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 100% Ca - 60 HD.

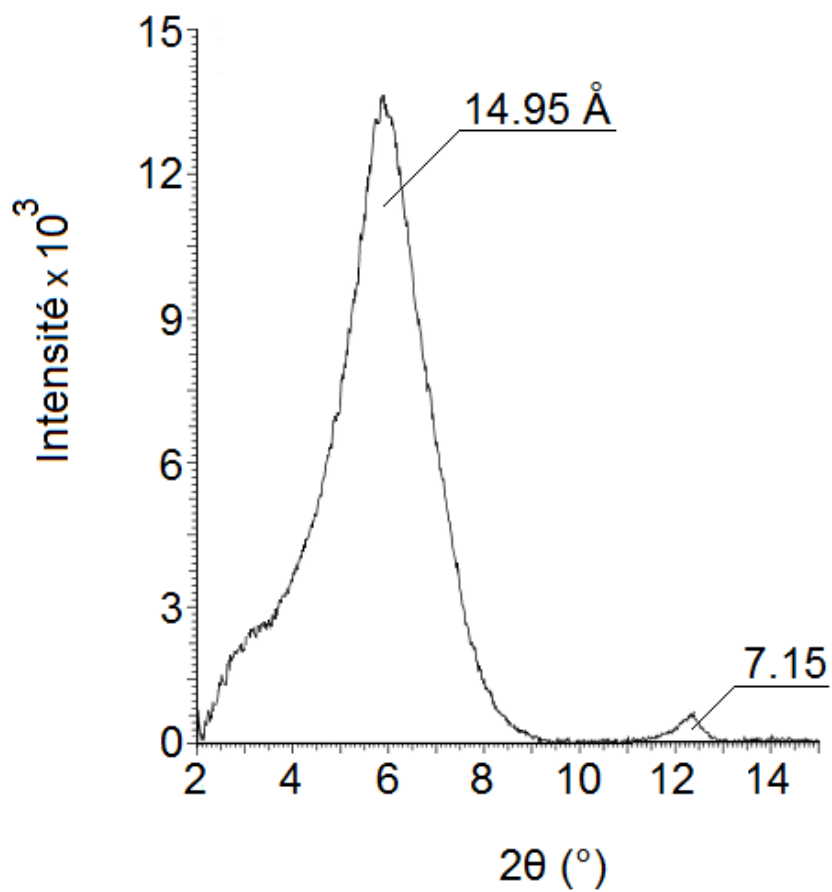


Figure V. 16 : Diffractogramme de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 100% Ca - 100 HD.

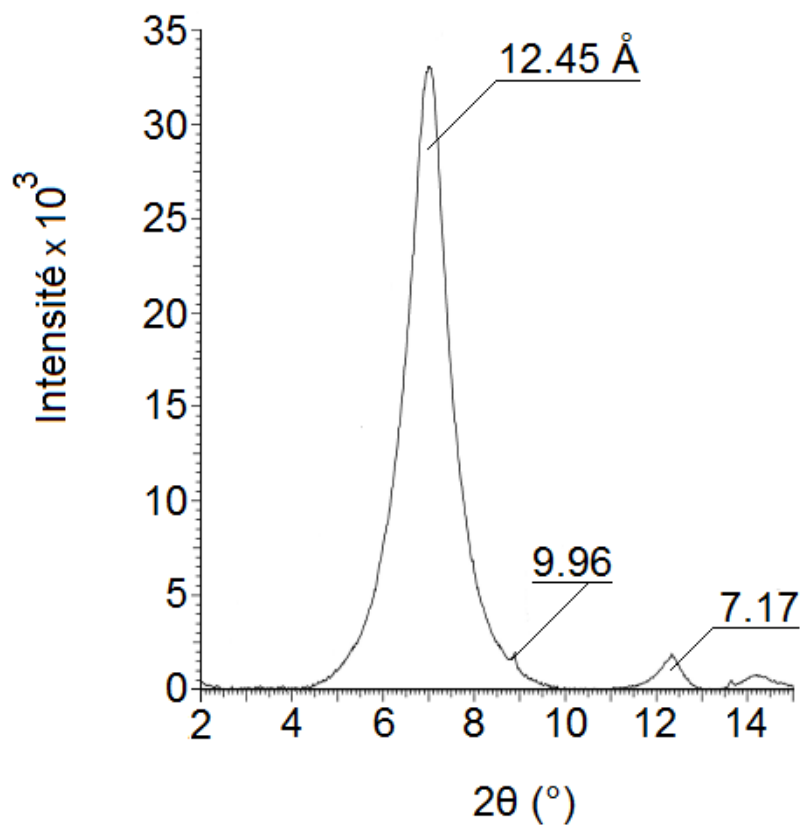


Figure V. 17 : Diffractogramme de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 0% Ca - 1 HD.

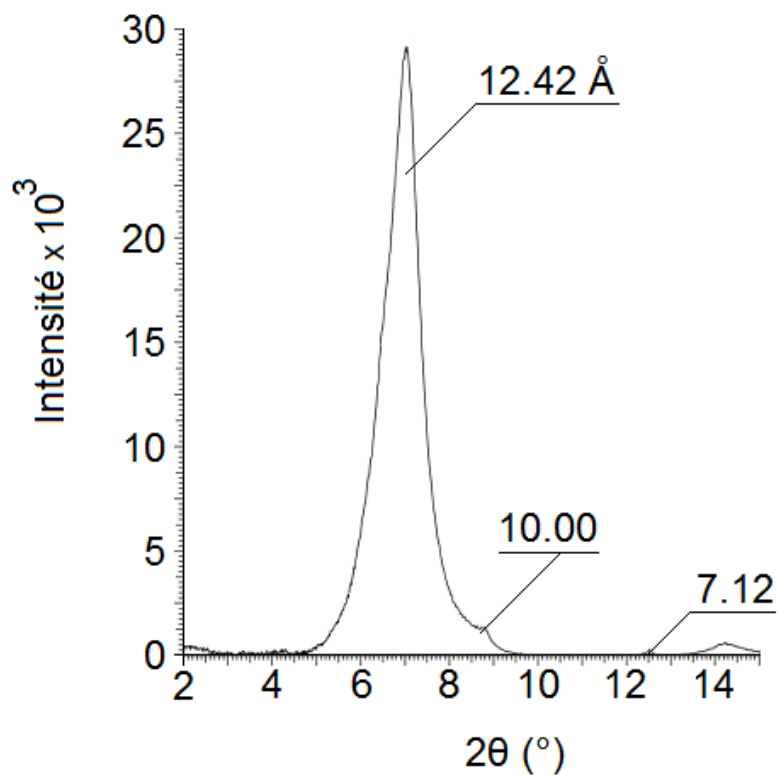


Figure V. 18 : Diffractogramme de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 0% Ca - 10 HD.

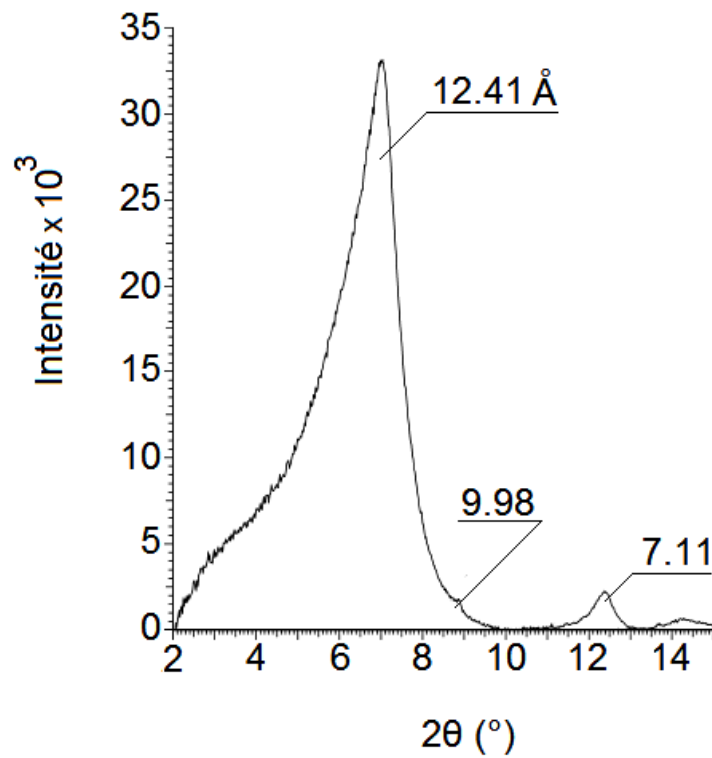


Figure V. 19 : Diffractogramme de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 0% Ca - 60 HD.

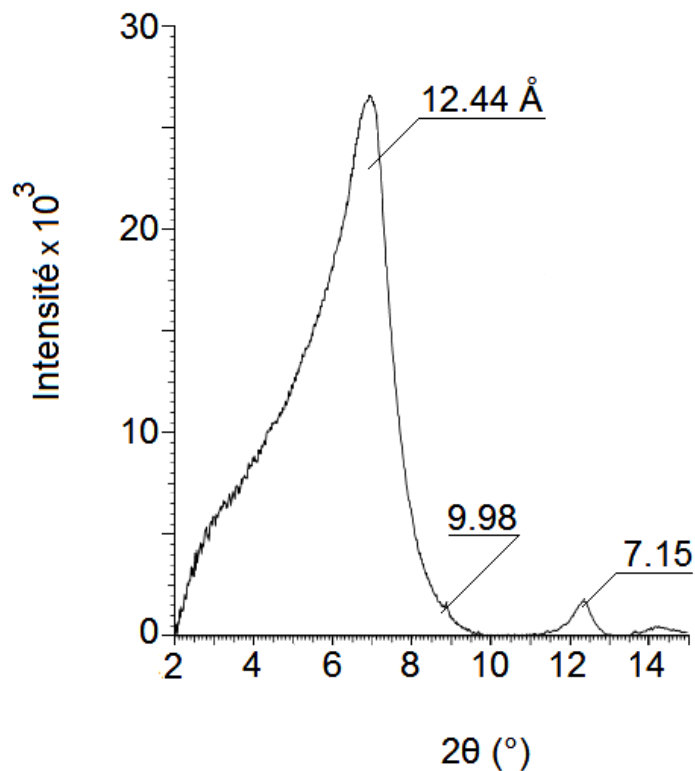


Figure V. 20 : Diffractogramme de RX de l'argile Bd-(Na, Ca), 0% Ca - 100 HD.

Les valeurs de la raie principale correspondant à la diffraction sur le plan (001) obtenues graphiquement, des échantillons étudiés et en fonction de l'effet des cycles HD, sont regroupées dans le Tableau V. 2.

Tableau V. 2: Variation de la raie d_{001} , pour différentes proportions en calcium, en fonction des cycles HD.

Bd-(Na, Ca), 100% Ca										
Cycles HD	0	1	2	5	10	20	40	60	80	100
$d_{001}(\text{Å})$	15,01	14,98	14,97	14,97	14,98	14,98	14,96	14,96	14,97	14,96
Bd-(Na, Ca), 75% Ca										
Cycles HD	0	1	2	5	10	20	40	60	80	100
$d_{001}(\text{Å})$	14,97	14,95	14,97	14,97	14,96	14,94	14,95	14,95	14,94	14,93
Bd-(Na, Ca), 50% Ca										
Cycles HD	0	1	2	5	10	20	40	60	80	100
$d_{001}(\text{Å})$	14,79	14,76	14,74	14,76	14,78	14,76	14,74	14,76	14,77	14,76
Bd-(Na, Ca), 25% Ca										
Cycles HD	0	1	2	5	10	20	40	60	80	100
$d_{001}(\text{Å})$	13,41	13,44	13,42	13,41	13,37	13,37	13,41	13,35	13,38	13,37
Bd-(Na, Ca), 0% Ca										
Cycles HD	0	1	2	5	10	20	40	60	80	100
$d_{001}(\text{Å})$	12,45	12,45	12,43	12,45	12,42	12,45	12,46	12,41	12,47	12,44

V. 3. d. Discussions

Les diffractogrammes des rayons X obtenus (Figures V. 13 - 20) des beidellites biioniques Na-Ca soumises à des cycles HD et reproduits sur la Figure V. 21, montrent que les échantillons 50%, 75% et 100% Ca. Subissent une évolution semblable à celles d'une beidellite calcique pure, l'intensité de la raie vers 15 Å environ reste constante, quelque soit le nombre de cycle HD. Pour un taux de calcium égal à 50%, la répartition des cations Na et Ca est homogène dans les espaces interfoliaires, qui se manifeste sur les diffractogrammes des rayons X par une phase à 13,4 Å. Enfin, pour les échantillons 0% Ca le même type d'évolution peut être décrit. Une phase à 12,5 Å, elle correspond à l'existence d'une phase hydratée à une couche d'eau. Ces résultats s'accordent avec des résultats antérieurs (Mamy and Gaultier, 1979; Tessier, 1984 ; Tsipursky and Drits, 1984 ; Suquet et al., 1987 ; Salles, 2006 ; Ferrage et al., 2010).

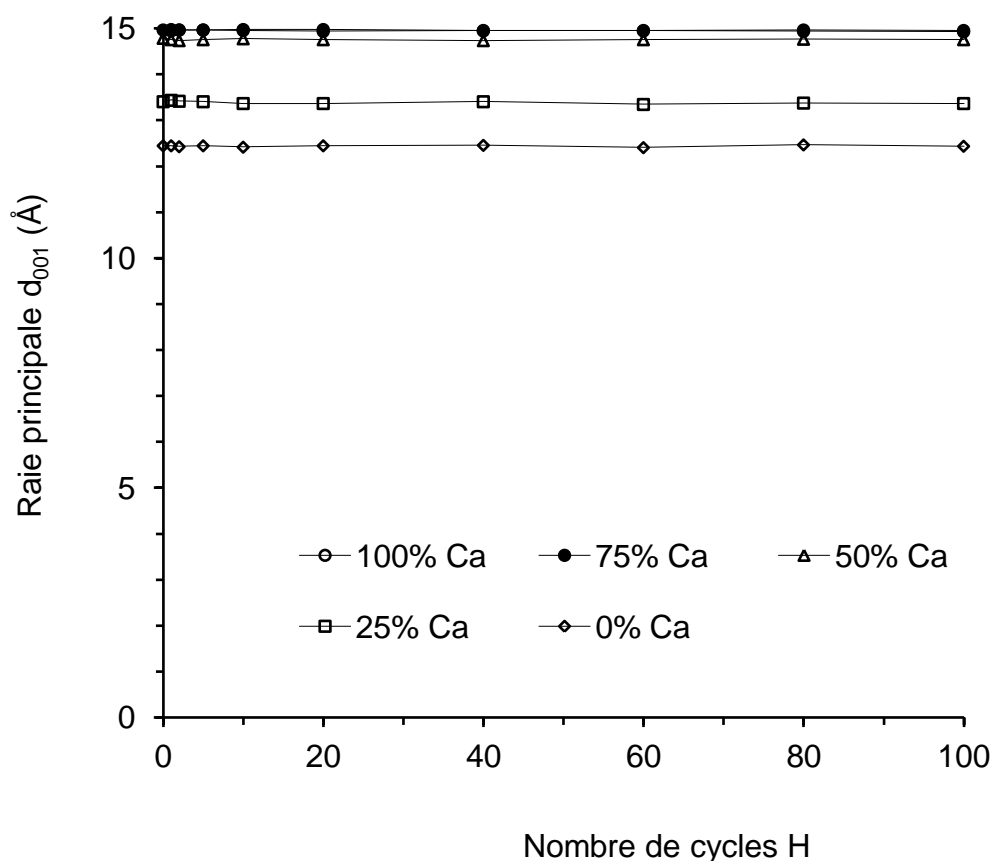


Figure V. 21 : Evolution de la raie principale d_{001} de l'argile Bd-(Na, Ca), pour différentes proportions en calcium, en fonction des cycles HD.

IV. 4. Conclusion

Les analyses par diffraction aux rayons X ne révèlent pas des modifications notables d'ordre structural affectant les propriétés d'hydratation de l'argile Bd-(Na, Ca), pour différentes proportions en calcium, au cours des cycles HD. En effet, les diffractogrammes de rayons X obtenus ne sont pas significativement différents: les raies de diffraction d_{001} des échantillons d'argile sodique et calcique de l'ordre de 12,5 et 15 Å respectivement, n'évoluent pas et que la phase à 10 Å, qui correspond à la une beidellite déshydratée même après 100 cycles HD n'a pas apparaît, ce qui signifie que les deux cations (Na et Ca) restent dans un état échangeable, ce qui confirme les résultats de l'évolution de la capacité d'échange cationique. Les valeurs des raies de diffraction d_{001} et celles de la CEC obtenus sont en accord avec celles rapportées par d'autres auteurs pour des smectites de diverses origines (Calvet and Prost, 1971; Suquet, 1978 ; Mamy and Gaultier, 1979 ; Ben Brahim, 1985 ; Suquet et al., 1987 ; Tessier, 1991 ; Salles, 2006 ; Ferrage et al., 2010).

Références bibliographiques

- Altaner, SP., Ylagan, RF. 1997. Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays Clay Miner.* 45, 517-533.
- Andreoli, CY., Robert, M., Pons, CH. 1989. First steps of smectite-illite transformation with humectation and desiccation cycles. *Appl. Clay Sci.* 4, 423-435.
- Badraoui, M. 1988. Mineralogy and potassium availability in soils from Chaouia and Gharb regions of North Western Morocco. Ph. D. Diss. Soil Science Department, University of Minnesota.
- Ben Brahim J. 1985. Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches ins&kes et mode d' empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à une et deux couches d' eau de la beidellite -Na. Thèse de Doctorat d'Etat, Orleans, France.
- Besson, G., De la Calle, C., Rautureau, M., Tchoubar, C., Tsipurski, SI., Drits, VA. 1982. X-ray and electron diffraction study of the structure of the Garfield nontronite. *Developments in Sedimentology*, 35, 29-40.
- Brown, G., Brindley, GW. 1980. X-ray procedures for clay minerals identification. In: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification* (Brindley, GW. and Brown, G. editors). Monograph 5, Mineralogical Society, London.
- Calvet, R., Prost, R. 1971. Cation migration into empty octahedralsites and surface roperties of clays. *Clays Clay Miner.* 19, 175-186.
- Chaussidon J. 1963. Evolution des caractéristiques chimiques et cristallographiques de montmorillonites biioniques K-Ca au cours d'alternances répétées d'humectation dessiccation. *Proc. Int. Clay Conf. Stockolm* 1, 195-201.
- Cuadros, J., Altaner, SP. 1998. Characterization of mixed-layer illite-smectite from bentonites using microscopic, chemical, and X-ray methods: Constraints on the smectite-to-illite transformation mechanism. *Am. Miner.* 83, 762-774.
- Drits, VA., Lindgreen, H., Sakharov, BA., Salyn, AS. 1997. "Sequence structure transformation of illite-smectite-vermiculite during diagenesis of Upper Jurassic shales, North Sea." *Clay Miner.* 33, 351-371.
- Dufey, JE., Delvaux, B. 1989. Modelling potassium calcium exchange isotherms in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 53, 1297-1299.

- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, BA., Geoffroy, N., Jacquot, E., Drits, VA. 2007. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *Am. Miner.* 92, 1731-1743.
- Ferrage, E., Lanson, B., Michot, LJ., Robert, J-L. 2010. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1. Results from X-ray diffraction profile modeling. *J. Phys. Chem.* 114, 4515-4526.
- Gaultier, JP., Mamy, TJ. 1978. Etude des facteurs influençant l'évolution structurale de la montmorillonite potassique et sa réversibilité. *Clay Miner.*, 13, 139-146.
- Gaultier, JP. 1981. Etude d'un mécanisme de fixation du potassium dans les sols; la réorganisation structurale de la montmorillonite. *Revue de la Potasse*, 74, 1-8.
- Gaultier, JP. 1985. Etude de la répartition des cations Interfoliaires dans les phlogopites Altérées-(Na, Ca) et (Na, K) *Clay Miner.* 20, 1-14.
- Goulding, KWT, Talibudeen, O. 1980. Heterogeneity of cation exchange sites for K- Ca exchange in aluminosilicates. *J. Coll. Inter. Sci.* 78, 15-25.
- Glaeser, R., Mering, J. 1954. Isothermes d'hydratation des montmorillonites bioniques (Na, Ca). *Clay Miner.* 2, 188-193.
- Guillaume, D. 2002. Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80°C et 300°C. Thèse de doctorat, Sciences de l'Univers, Université Henri Poincaré, Nancy I.
- Halitim, A. 1988. Sols des régions arides d'Algérie. O.P.U., Alger.
- Holtzapffel, T. 1985. Les minéraux argileux: Préparation, Analyse diffractométrique et détermination. *Soc. Géol. du Nord*, 12, 95-106.
- Honty, M., Sucha, V., Puskelova, L. 2003. Potassium fixation in smectites by wetting and drying in NaCl solution. *Geologica Carpathica*, 54, 261-264.
- Inoue, A., Lanson, B., Marques-Fernandes, M., Sakharov, BA., Murakami, T., Jackson, ML. 1979. Soil chemical analyses: Advanced courses. 2nd Ed. 11th printing. Published by the Author. University of Wisconsin Madison.
- Inoue, A., Minato, H. 1979. Ca-K exchange reaction and interstratifications in montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 27, 393-401.
- Meunier, A., Beaufort, D. 2005. Illite-smectite mixed-layer minerals in the hydrothermal alteration of volcanic rocks: I. One-dimensional XRD structure analysis and characterization of component layers. *Clays Clay Miner.* 53, 423-439.
- Levy, R., Franos CW. 1975. Demixing of sodium and calcium ions in montmorillonite crystallites. *Clays Clay Miner.* 23, 475-476.

- Levy, GJ., Van der Watt, HVH., Shainberg I., Plessis, HM. 1988. Potassium-calcium and sodium-calcium exchange on kaolinite and kaolinitic soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 52, 1259-1264.
- Mamy, J., Gaultier, JP. 1976. Les phénomènes de diffraction de rayonnements X et électronique par les réseaux atomiques: application a l'étude de l'ordre dans les minéraux argileux. *Annales Agronomiques*, 27, 1-16.
- Mamy, J., Gaultier, J-P. 1979. Etude comparée de l'évolution des Montmorillonites biioniques K-Ca de Camp-Berteaux et du Wyoming sous l'effet des cycles d'humectation et de dessiccation. *Clay Miner.* 14, 181-192.
- Mering, J., Glaeser, R. 1954. Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la montmorillonite. *Bull. Soc. Française Minéral.* 77, 519-530.
- Mering, J., Glaeser, R. 1967. Réarrangement structural de la montmorillonite sous l'effet du chauffage. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 265D, 1153-1156.
- Meunier, A., Lanson, B., Beaufort, D. 2000. Vermiculization of smectite interfaces and illite layer growth as a possible dual model for I-S illitization in diagenetic environments : a synthesis. *Clay Miner.* 35, 573-586.
- Mikloš, D., Čičel, B. 1993. Development of interstratification in K and NH₄-smectite from Jelsovy Potok (Slovakia) treated by wetting and drying. *Clay Miner.* 28, 435-443.
- Moudjahid, Y. 2007. Physico-chimie, minéralogie et dynamique du phosphore et du potassium dans quelques sols marocains. Thèse de doctorat d'état, Chimie des sols, Faculté des sciences Rabat
- Posner, AM., Quirk, JP. 1964. Changes in basal spacings of montmorillonite in electrolyte solutions. *J. Colloid Sci.* 19, 798-812.
- Ramade, F. 2011. Introduction à l'écochimie : Les substances chimiques de l'écosphère à l'homme. Editions Tec & Doc, Lavoisier.
- Ruellan, A. Delatang, J. 1967. Les phénomènes d'échanges de cations et d'anions dans les sols. OSTROM, Paris.
- Salles, F. 2006. Hydratation des argiles gonflantes: séquence d'hydratation multi-échelle et détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. Thèse de doctorat d'état, Université de Paris VI- Pierre et Marie Curie U.F.R. de sciences, France.
- Sato, T., Watanabe, T., Otsuka, R. 1992. Effects of the layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays Clay Miner.* 40, 103-113.

- Sharpley, AN. 1987. The Kinetics of Soil Potassium Desorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 912-917.
- Sucha, V., Siranova, V. 1991. Ammonium and Potassium fixation in smectites by wetting and drying. *Clays Clay Miner.* 39, 556-559.
- Suquet H. 1978 Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Pierre & Marie Curie, Paris, France.
- Suquet, H., Malard, C., Pezerat, H. 1987. Structure et propriétés d'hydratation des nontronites. *Clay Miner.* 22, 157-167.
- Tamura, K., Yamada, H., Nakazawa, H. 2000. Stepwise hydration of high-quality synthetic smectite with various cations. *Clays Clay Miner.* 48, 400-404.
- Tessier, D. 1984. Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux, Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse de doctorat, Université de Paris VII.
- Tessier, D. 1991. Behaviour and microstructure of clays minerals. In: *Soil Colloids and their Associations in Aggregates* (de Boodt, M., Hayes, M., Herbillon, A. editors). Plenum Press, New York.
- Tesson, S. 2016. Un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire. Thèse de doctorat, Ecole doctorale de chimie physique et chimie analytique de Paris Centre.
- Tsipursky, SI., Drits, VA. 1984. The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Miner.* 19, 177-193.
- Zörb, C., Senbayram, M., Peiter, E. 2014. Potassium in agriculture – Status and perspectives. *J. Plant Physiol.* 171, 656–669.

Chapitre VI

Evolution des propriétés d'échange et de gonflement d'une beidellite-(Na, Ca), saturée en potassium, au cours d'alternances d'humectations et de dessiccations

Chapitre VI. Evolution des propriétés d'échange et de gonflement d'une beidellite-(Na, Ca), saturée en potassium, au cours d'alternances d'humectations et de dessiccations

VI. 1. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons étudié l'évolution des propriétés d'échange et de gonflement d'une beidellite-(Na, Ca), de teneurs en calcium et en sodium variables et sous l'effet d'une cinquantaine de cycles d'humectations et de dessiccations (HD). Cette étude a permis de mettre en évidence une CEC constante des argiles. En outre, l'étude de gonflement à l'eau par la mesure de la raie principale (d_{001}), qui correspond à la diffraction sur le plan (001), a montré qu'en aucun cas il y a apparition des raies dont l'intensité de la composante à 10 Å environ, correspondant à une beidellite déshydratée, ce qui signifie que les cations Na^+ et Ca^{2+} sont restés dans l'espace interfoliaire de l'argile et seront échangeables. Au cours de cette étude, nous avons suivi l'évolution des propriétés d'échange et d'hydratation de la beidellite-(Na, Ca), saturée en potassium (K), sous l'effet de cycles d'HD répétés.

VI. 2. Evolution des propriétés d'échange

VI. 2. a. *L'état initial*

Les échantillons argileux biioniques (Na, Ca), pour les différentes proportions en calcium choisies, ont été échangés au potassium. Les matériaux obtenus sont notés Bd-(Na, Ca)-K. Nous constatons que la saturation de ces échantillons par le potassium homogénéise la garniture ionique (Figure VI. 1). On y a fait figurer trois cas correspondant à 0, 50 et 100 % en calcium dans les échantillons. Les valeurs de l'espacement d_{001} à 12,27 Å environ sont identiques, qui montrent la formation d'espaces interfoliaire entièrement potassiques. Un contrôle de la saturation de la capacité d'échange a été effectué : on trouve une valeur de CEC moyenne de 93 meq/100 g pour les argiles Bd-(Na, Ca)-K (Figure VI. 2). Cette valeur est en accord avec celle obtenue précédemment pour l'argile Bd-K.

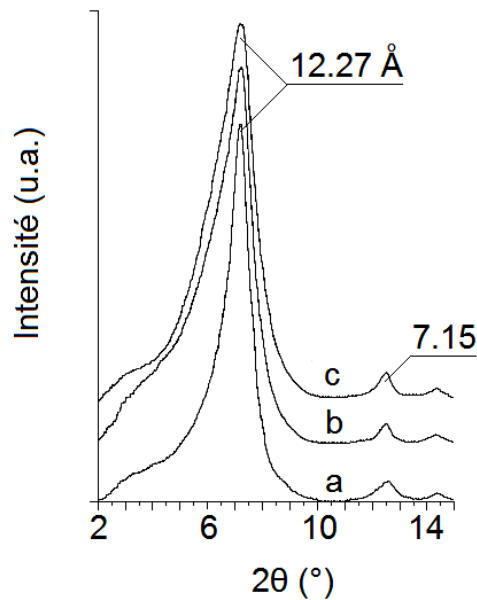


Figure VI. 1 : Diagrammes de diffraction X des argiles Bd-(Na, Ca)-K, orientées et séchées à l'air ambiant : (a) 0% Ca, (b) 50 % Ca et (c) 100% Ca.

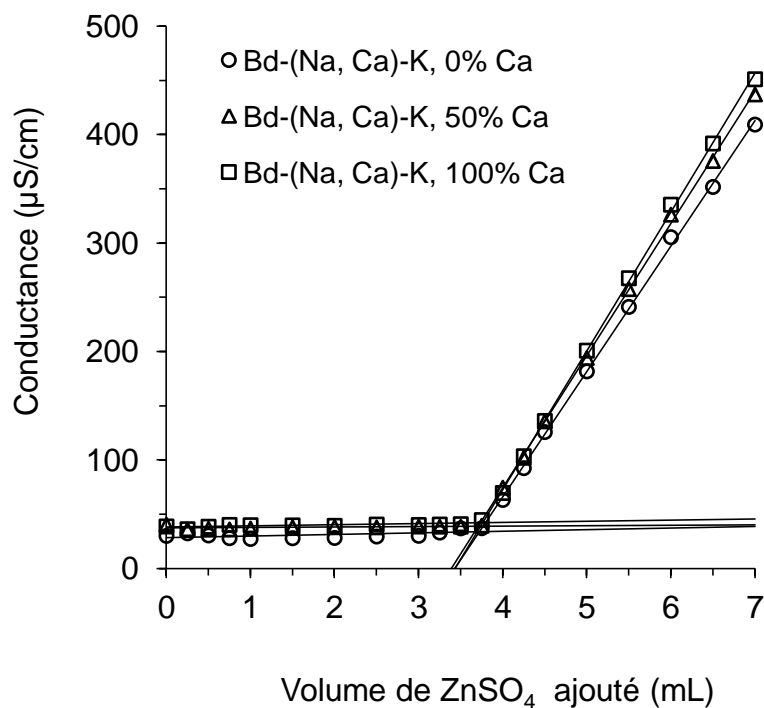


Figure VI. 2 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de $ZnSO_4$ ajouté.

VI. 2. b. Evolution de la capacité d'échange cationique de la beidellite-(Na, Ca)-K

Les échantillons de Bd-(Na, Ca)-K, qui contenaient 50 % en Ca avant la saturation par le K, ont été retenus pour la suite de cette étude. Ils ont été ensuite soumis à une centaine de cycles HD à la température de 60 °C. A des nombres déterminés de cycles HD, nous avons mesuré les CEC des échantillons étudiés.

VI. 2. c. Résultats obtenus

Les résultats sont présentés sur les Figures VI. 3-11.

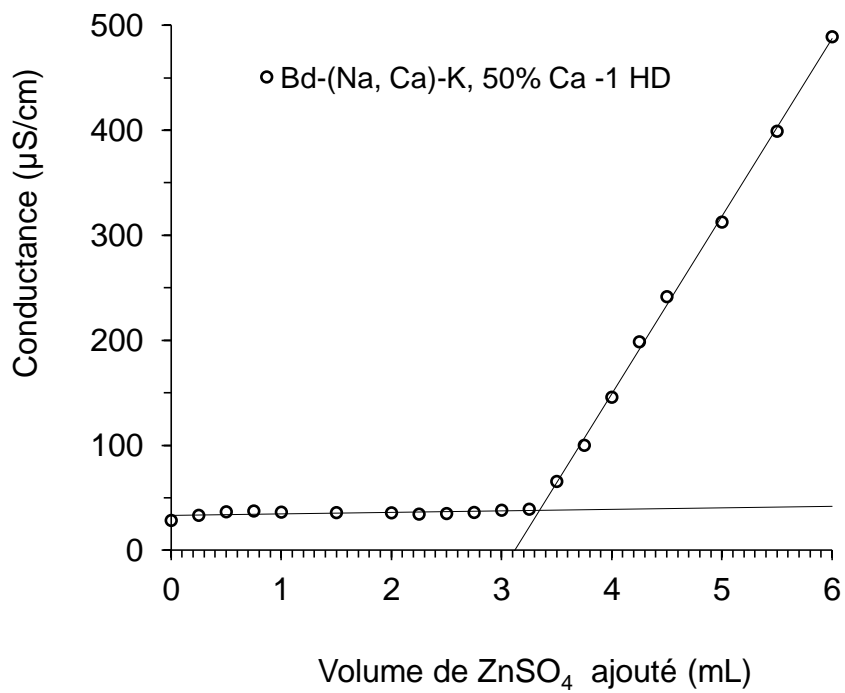


Figure VI. 3 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO_4 ajouté.

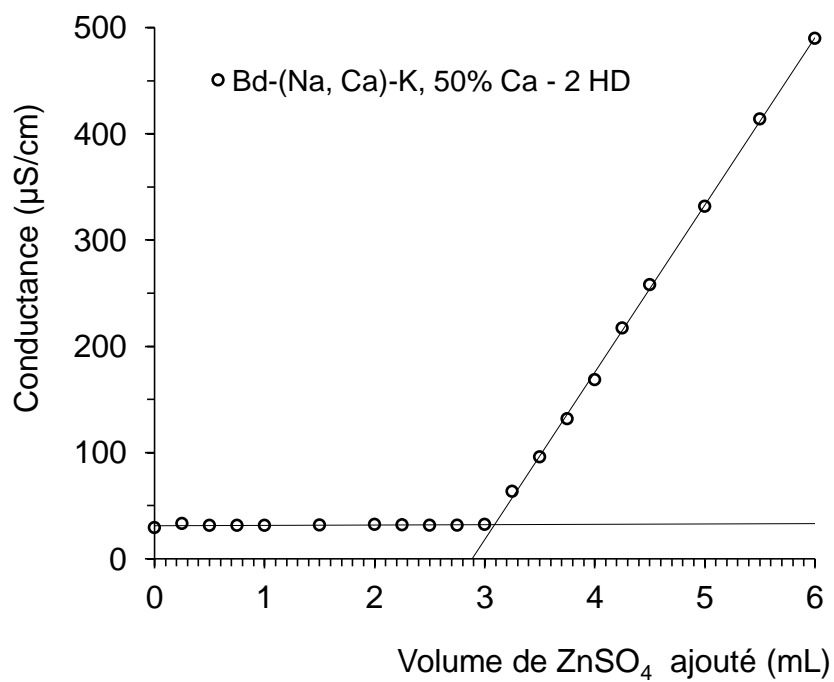


Figure VI. 4 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO_4 ajouté.

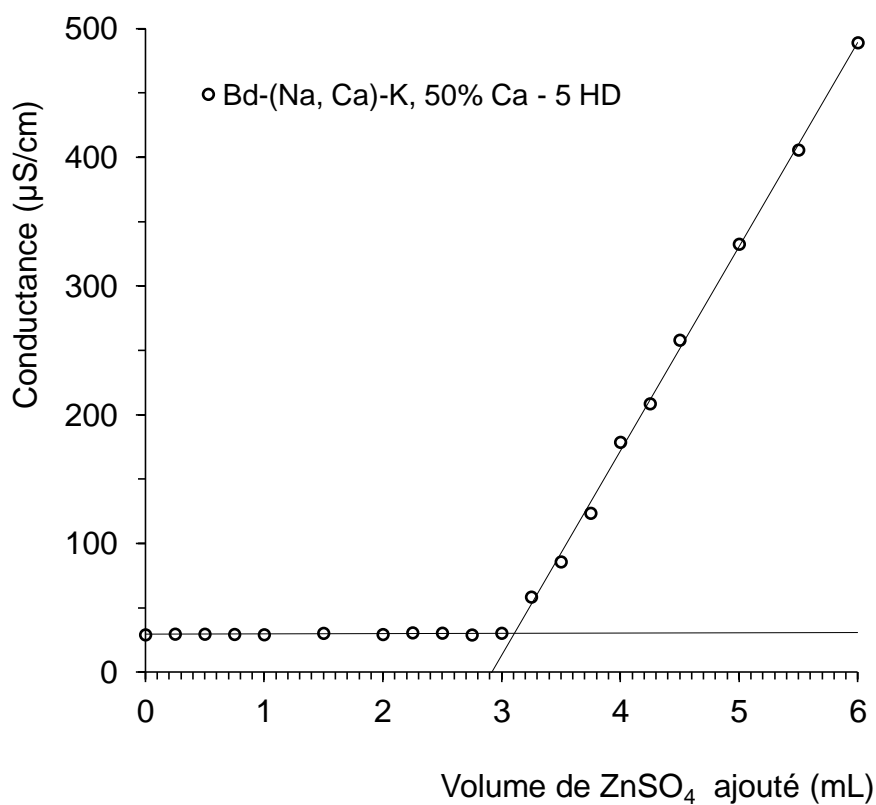


Figure VI. 5 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO₄ ajouté.

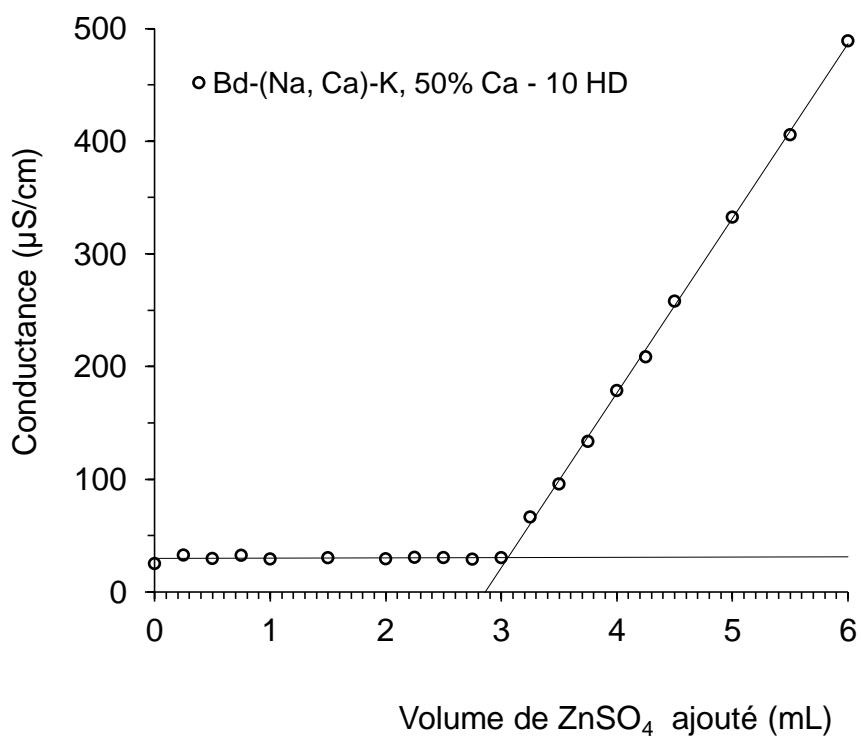


Figure VI. 6 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO₄ ajouté.

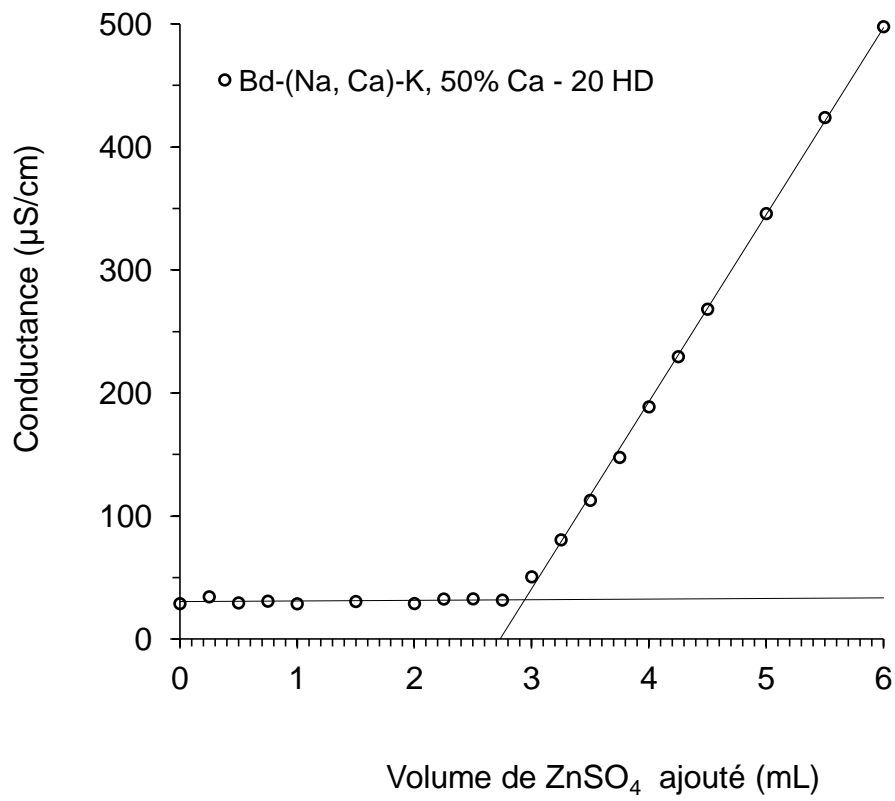


Figure VI. 7 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO₄ ajouté.

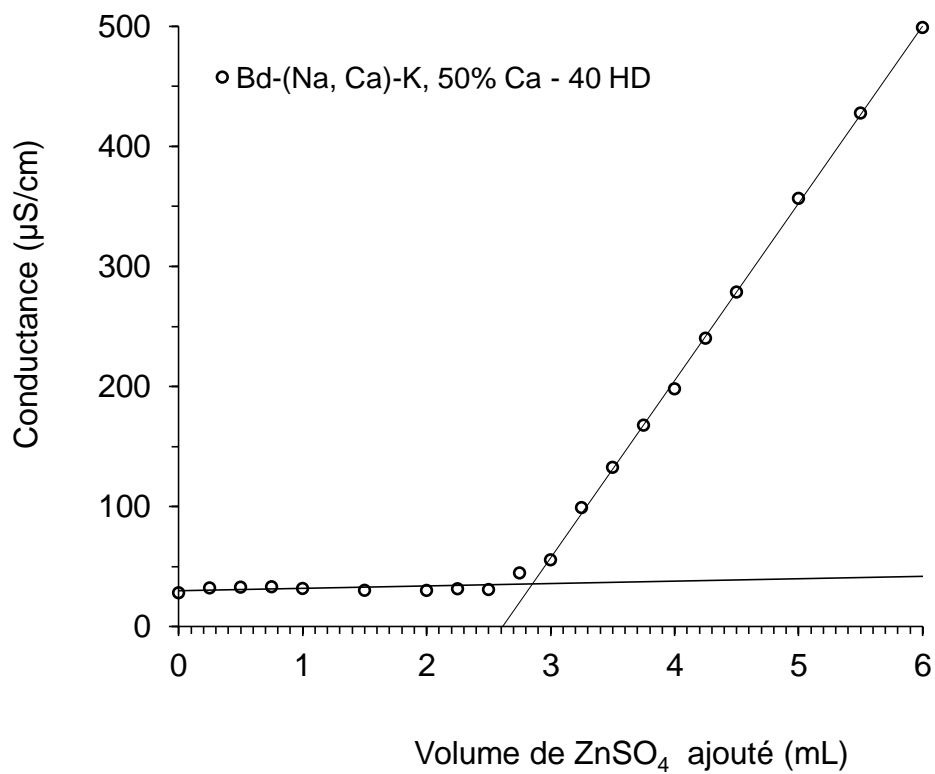


Figure VI. 8 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO₄ ajouté.

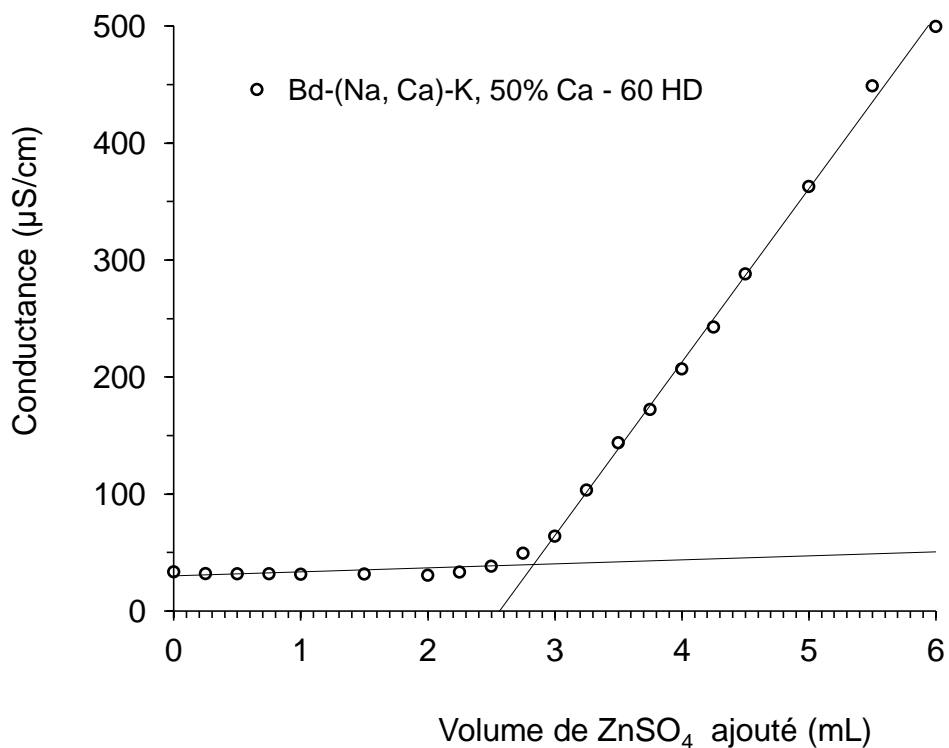


Figure VI. 9 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO₄ ajouté.

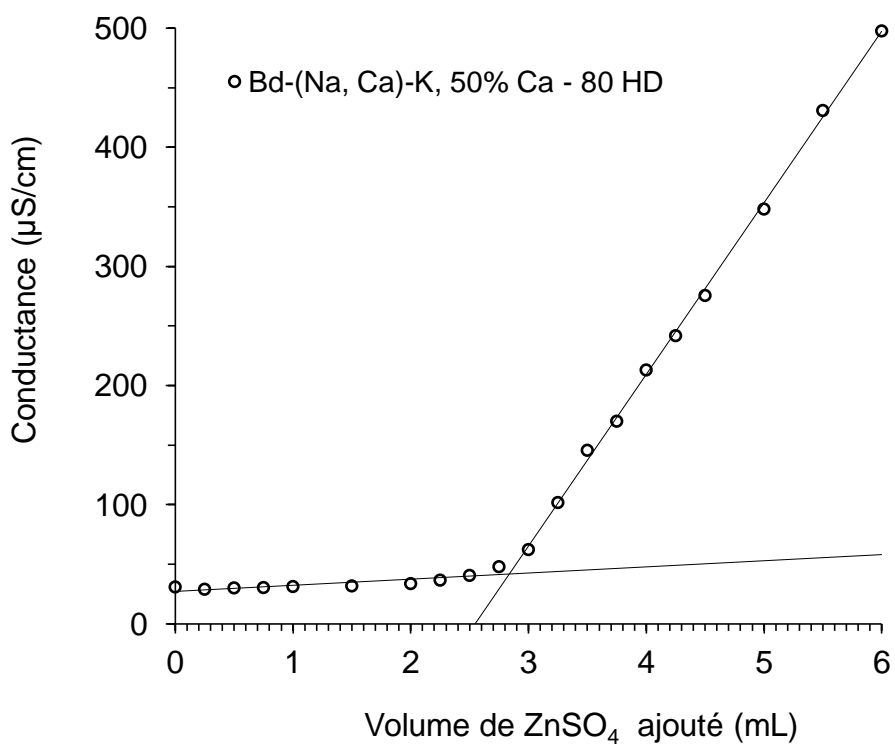


Figure VI. 10 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO₄ ajouté.

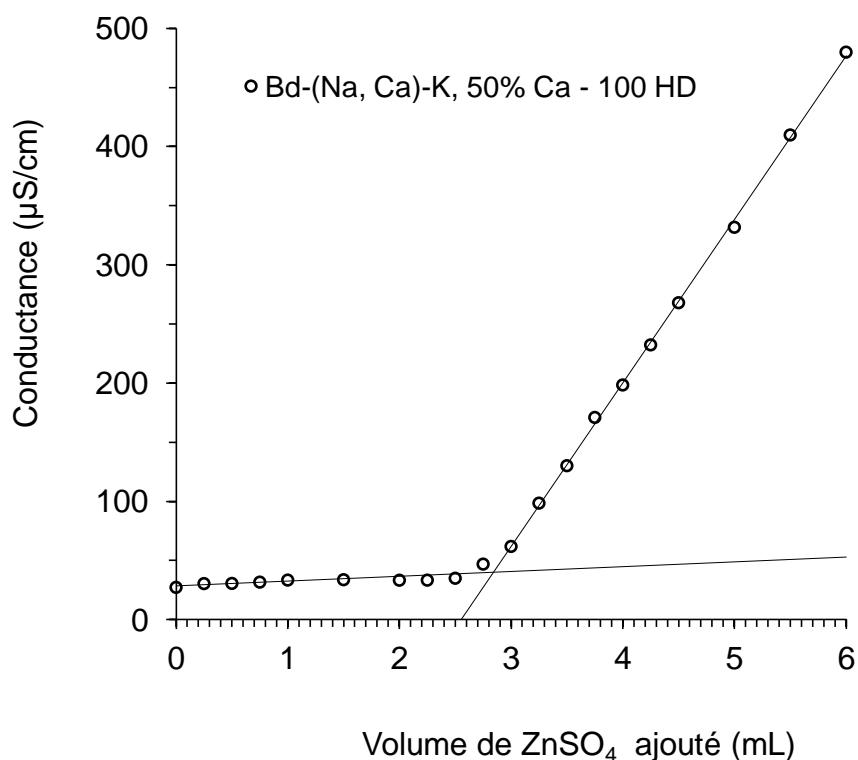


Figure VI. 11 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO_4 ajouté.

Tableau VI. 1: Variation de la capacité d'échange cationique de l'argile Bd-(Na, Ca)-K en fonction des cycles HD.

Cycles HD	0	1	2	5	10	20	40	60	80	100
CEC (meq/100g)	93,5	84,2	82,1	78,1	76,3	73,4	71,4	70,5	71,3	71,4

VI. 2. d. Discussions

La Figure VI. 12 compare l'évolution de la CEC en fonction du nombre de cycles HD subis par notre échantillon argileux Bd-(Na, Ca)-K (Figures VI. 3-12), et d'une montmorillonite potassique du Wyoming, à substitutions majoritairement octaédriques (Mamy and Gaultier, 1979 ; Gaultier, 1981 ; Yamada et al., 1991 ; Salles, 2006). On y constate que les deux courbes donnant la variation de la CEC pour les deux minéraux argileux présentent la même allure et dans les deux cas, nous observons une diminution rapide de la CEC, puis un ralentissement et une stabilisation vers une quantité minimale constante de potassium échangeable, matérialisée par l'apparition d'un palier. La quantité limite de potassium échangeable est atteinte plus rapidement dans le cas de notre échantillon Bd-(Na, Ca)-K; 40 cycles suffisent pour atteindre la valeur de 71 meq/100 g.

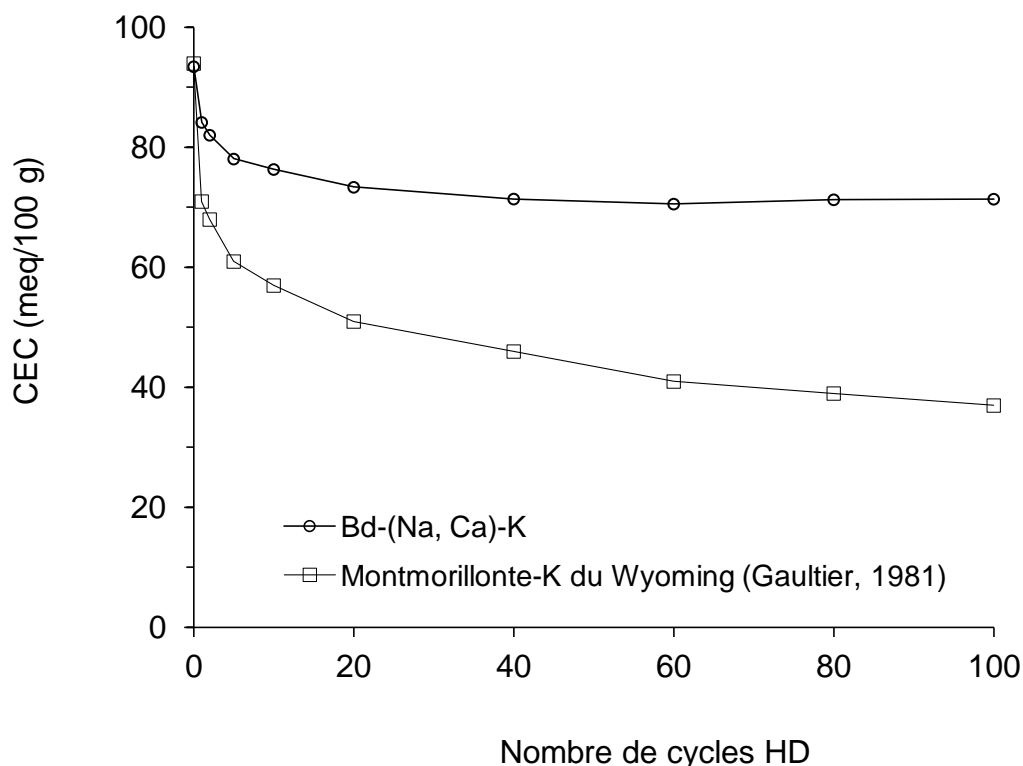


Figure VI. 12 : Variation de la CEC en fonction du nombre de cycles HD.

Pour la montmorillonite-K du Wyoming l'échangeabilité du potassium continue à décroître après 100 cycles HD : une valeur limite n'est atteinte que pour un nombre de cycles dépassant 150 (Mamy and Gaultier, 1979 ; Gaultier, 1981). A 150 cycles HD la quantité du potassium échangeable atteint une valeur à environ 33 meq/100 g. La rétention du K est donc plus forte pour le minéral du Wyoming. Ce blocage du potassium a été également observé par d'autres auteurs sur des montmorillonites potassiques de diverses origines soumises à une série de cycles HD (Arifin et al., 1973; Mamy and Gaultier, 1979; Inoue, 1983; Goulding and Talibudeen, 1984 ; Andreoli et al., 1989; Sucha and Siranova, 1991; Miklos and Cicel, 1993; Altaner and Ylagan, 1997 ; Cuadros and Altaner, 1998 ; Honty et al., 2003). De nombreux auteurs (Mamy and Gaultier, 1979; Gaultier, 1981 ; Andreoli et al., 1989; Cuadros and Altaner, 1998) considèrent que la rétention du potassium serait liée à une modification de l'ordre de superposition des feuillets élémentaires apparaissant au cours des cycles d'HD. Lorsque le minéral est hydraté, l'eau interfoliaire sert de lubrifiant et les feuillets peuvent glisser les uns sur les autres. Quand survient la déshydratation, les feuillets se rapprochent et une proportion définie d'entre eux se superposent. Ce réarrangement structural, en mettant les cavités hexagonales de deux feuillets voisins face à face, réduit la distance interfoliaire et accroît, par conséquent, l'énergie d'interaction en créant la situation la plus stable possible, comme dans les illites (Mamy and Gaultier,

1976 ; Nir et al., 1986 ; Reynolds, 1992; Altaner and Ylagan, 1997). Cela empêchera l'accessibilité de l'eau à une partie des espaces interlamellaires. Par conséquent, une proportion du potassium passe à l'état non échangeable. Suite à ces travaux, plusieurs chercheurs (Altaner and Ylagan, 1997; Honty et al., 2003; Inoue et al., 2005) ont tenté de proposer un modèle pour cette réaction d'illitisation des smectites. Parmi les modèles proposés, le mécanisme "Solid State Transformation (SST)" semble décrire le mieux l'illitisation dans la plupart des montmorillonites (Drits et al., 1997; Cuadros and Altaner, 1998 ; Claret, 2001). Néanmoins, la controverse reste très forte entre les différents auteurs pour le choix du mécanisme (Meunier et al., 2000; Claret, 2001 ; Inoue et al., 2005).

Le calcul du pourcentage de potassium non échangeable doit tenir compte des cations retenus par les liaisons de bordures, ces derniers étant considérés comme toujours échangeables (Pezerat and Mering, 1967 ; Pons, 1980 ; Besson et al., 1982 ; Tessier, 1984). Pour les smectites, la capacité d'échange due aux liaisons de bordure est estimée à environ 15 % de la capacité d'échange totale (Ben Hadj-Amara et al., 1987 ; Tessier, 1991 ; Čumakov et al., 2000). Nous pouvons constater que 28 % du potassium restent fixés sur le minéral Bd-(Na, Ca)-K, soumis aux cycles HD, par rapport à la quantité de potassium interfoliaire totale (79 meq/100 g). Cette proportion de K fixée est proche de celle de la charge d'origine octaédrique. En comparant nos résultats avec ceux trouvés pour une montmorillonite du Wyoming (Mamy and Gaultier, 1979) où la quantité du potassium non échangeable a atteint 79% de la CEC de l'espace interlamellaire. La fixation de K est plus forte donc pour l'argile du Wyoming. La différence de comportement entre la montmorillonite du Wyoming et notre échantillon, beidellite à déficit de charge mixte, peut être liée à l'hétérogénéité dans la distribution de charge dans les feuillets de notre minéral, phénomène courant dans les smectites (Ben Hadj-Amara et al., 1987; Watanabe and Sato, 1988; Lagaly, 1994; Ferrage et al., 2007; Ferrage et al., 2010). Cette hétérogénéité est en partie attribuée à la présence de différents types de feuillets à l'échelle microstructurale au sein d'une même smectite. Ces feuillets, à charge purement tétraédrique ou mixte, alors que d'autres sont à charge purement octaédrique (Lagaly and Weiss, 1975; Ben Hadj-Amara et al., 1987; Ferrage et al., 2007; Ferrage et al., 2010), peuvent présenter des comportements différents vis-à-vis des cycles HD. Ce qui laisse supposer que l'effet des alternances d'humectations et de dessiccations favorise les rotations et les glissements des feuillets à charge octaédrique existant dans les beidellites mixtes. Il en résulte un accroissement d'ordre dans l'empilement de ces feuillets. Cette disposition qui est comparable à celle observée dans les illites, est responsable de l'accroissement de l'énergie de rétention du potassium. Pour les feuillets tétraédriques, la

proximité de la charge tétraédrique de l'espace interfoliaire crée donc une forte interaction avec les cations compensateurs. Ceci implique une grande cohésion de la structure. Il est donc possible de considérer que ces feuillettes ne sont pas concernés par la réorganisation structurale et que par suite le potassium qu'ils contiennent reste échangeable. Ce résultat rejoint l'observation faite précédemment par d'autres travaux (Weir, 1965 ; Cuadros and Altaner, 1998 ; Chittamart et al., 2010), à savoir que la beidellite ne fixe pas une quantité importante de potassium à l'état non échangeable et il n'y a pas de relation entre la quantité de potassium retenue et la capacité d'échange tétraédrique.

VI. 3. Evolution des propriétés de gonflement de la beidellite Bd-(Na, Ca)-K

L'étude des propriétés de gonflement à l'eau des beidellites Bd-(Na, Ca) soumises à des cycles HD par la mesure de la raie principale d_{001} à l'aide de la diffraction des rayons X, ont montré qu'en aucun cas il y a apparition des raies dont l'intensité de la composante à 10 Å environ, correspondant à une beidellite déshydratée, ce qui signifie que l'argile n'a pas perdu son pouvoir de gonflement. La suite de ce travail consiste à étudier les propriétés de gonflement des matériaux Bd-(Na, Ca), qui contenaient 50 % en Ca, saturés par le potassium et soumis à une centaine de cycles HD à la température de 60 °C.

VI. 3. a. Résultats

La figure VI. 13 représente l'évolution des différents diffractogrammes de RX obtenus, dans les mêmes conditions expérimentales et à partir de poudres désorientées, sur des échantillons d'argile Bd-(Na, Ca)-K soumis à des cycles HD.

VI. 3. b. Discussions

Nous constatons que l'espacement interfeuillelet décroît à mesure que le nombre de cycles HD croît. La distance interfoliaire passe de 12,20 à 11,36 Å, ce qui correspond à l'existence d'une interstratifié 10 - 12,20 Å. (Figures VI. 13a-d). Ce qui suggère, en accord avec plusieurs observations antérieures (Gaultier, 1981; Tsipursky and Drits, 1984 ; Andreoli et al., 1989; Reynolds, 1992 ; Miklos and Cichel, 1993 ; Meunier and Beaufort, 2005 ; Ferrage et al., 2010) que le nombre d'espaces interfoliaires contenant une couche d'eau ($d_{001}=12,20$ Å) diminue au profit du nombre d'espaces interfoliaires déshydratés (feuillettes fermés) ($d_{001}=10$ Å), ce qui diminue l'aptitude au gonflement par l'eau du matériau argileux. Une proportion croissante d'espaces interfoliaire devient donc inaccessible à l'eau ; le potassium non échangeable est localisé dans ces espaces. Nous notons aussi que l'évolution de l'état d'hydratation de notre minéral potassique Bd-(Na, Ca)-K paraît se stabilisé pour environ 60 cycles HD. Cette évolution est cohérente avec la

diminution de l'échangeabilité du potassium observée (Figure VI. 12). Si on fait l'hypothèse qu'il y a proportionnalité entre la diminution d'échangeabilité du potassium et le taux d'espaces interfoliaires non accessibles à l'eau, il devrait y avoir environ 38 % de ces derniers. Cette valeur est un peu différente avec celle trouvée précédemment (28%). Cette surestimation de la quantité du potassium fixé par rapport à la proportion d'espaces interfoliaires à 10 Å a également été soulignée par d'autres auteurs dans le cas de la montmorillonite potassique (Mering and Glasser, 1954; Mamy and Gaultier, 1976) et communément justifiée à l'existence de sites à deux charges qui retiendraient plus fortement le potassium.

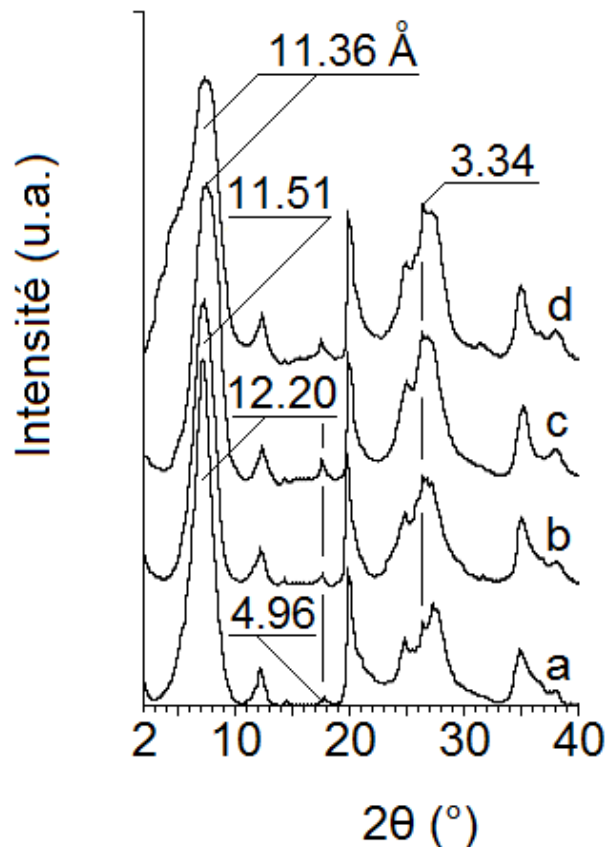


Figure VI. 13 : Diagrammes de DRX, obtenus à partir de poudres désorientées des argiles Bd-(Na, Ca)-K, qui contenaient 50 % en Ca avant la saturation par le K, ayant subi des cycles HD: (a) 0 HD, (b) 40 HD, (c) 60 HD et (d) 100 HD.

Il ressort également des diffractogrammes de RX des échantillons Bd-(Na, Ca)-K soumis à des cycles HD (Figures VI. 13) et saturés à l'éthylène glycol (Figure VI. 14) une augmentation dans l'intensité des raies, caractéristiques des illites, correspondant au premier, deuxième et troisième ordre ($d_{001} = 10$, $d_{002} = 4,96$ et $d_{003} = 3,34$ Å) au cours du traitement par HD. De tels effets ont été rapportés par d'autres auteurs (Andreoli et al., 1989; Miklos and Cichel, 1993; Cuadros and Altaner, 1998; Honty et al., 2003). Ces observations semblent confirmer l'existence d'une fraction du minéral Bd-(Na, Ca)-K qui

subit, à mesure que le nombre de cycles HD croît, une réorganisation structurale provoquant la fermeture des feuillets. Cette phase, qui présente des caractères proches de ceux des illites, est responsable de la rétrogradation du potassium.

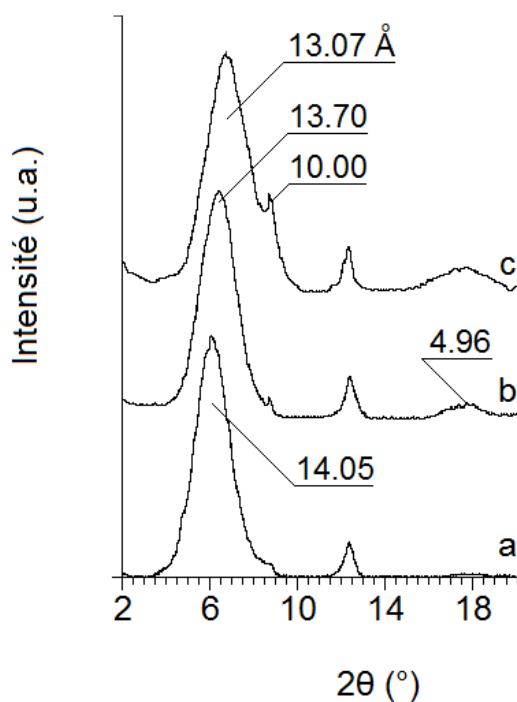


Figure VI. 14 : Diagrammes de DRX des argiles Bd-(Na, Ca)-K ayant subi des cycles HD , orientés et séchés à l'air ambiant et après traitement à l'éthylène glycol : (a) 0 HD, (b) 40 HD et (c) 100 HD.

VI. 4. Conclusion

Une centaine de cycles d'humectations et de dessiccations ont été effectués sur une beidellite biionique (Na, Ca), avec un déficit de charge mixte (70% de substitution dans les couches tétraédriques), saturée par du potassium. Ils ont permis de mettre en évidence que la pénétration du potassium dans les espaces interfoliaires, en remplacement du calcium et du sodium, s'accompagne d'une diminution de potassium échangeable. La proportion du K retenue par rapport à la quantité de K interfoliaire totale correspond sensiblement à la charge octaédrique. L'étude des propriétés d'hydratation du minéral à l'aide de la DRX a montré que l'espacement interfeuille décroît avec le nombre croissant d'HD. Toutes les valeurs d'espacement observées correspondent à des états interstratifiés dans lesquels le nombre de feuillet fermés croît progressivement. Cependant la phase soumise à une réorganisation est plus limitée pour notre minéral. En effet, l'évolution de son état d'hydratation se stabilise à un espacement interfeuille de 11,36 Å après 60 cycles HD contre 10,2 Å pour une montmorillonite du Wyoming après 100 cycles HD.

Références bibliographiques

- Altaner, SP., Ylagan, RF. 1997. Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays Clay Miner.* 45, 517-533.
- Andreoli, CY., Robert, M., Pons, CH. 1989. First steps of smectite-illite transformation with humectation and desiccation cycles. *Appl. Clay Sci.* 4, 423-435.
- Arifin, D., Perkins, HF., Tan, KH. 1973. Potassium fixation and reconstruction of micaceous structures in soil. *Soil Sci.* 116, 31-35.
- Ben Hadj-Amara, A., Besson, G., Tchoubar, C. 1987. Caractéristiques structurales d'une smectite dioctaédrique en fonction de l'ordre-désordre dans la distribution des charges électriques. I: Etudes des réflexions 00l. *Clay Miner.* 22, 305-318.
- Besson, G., De la Calle, C., Rautureau, M., Tchoubar, C., Tsipurski, Sl., Drits, VA. 1982. X-ray and electron diffraction study of the structure of the Garfield nontronite. *Developments in Sedimentology*, 35, 29-40.
- Claret, F. 2001. Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses : Contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation. Thèse de doctorat d'état, Géophysique, géochimie & géomécanique, Université Joseph Fourier - Grenoble I.
- Chittamart, N., Suddhiprakarn, A., Kheoruenromne, I., Gilkes, R. J. 2010. Charge properties and potassium fixation by clay from Thai Vertisols. In *Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science: Soil solutions for a changing world*.
- Cuadros, J., Altaner, SP. 1998. Characterization of mixed-layer illite-smectite from bentonites using microscopic, chemical, and X-ray methods: Constraints on the smectite-to-illite transformation mechanism. *Am. Mineral.* 83, 762-774.
- Čumakov, A., Hrnčiarova, K., Komadel, P. 2000. Extraction of potassium from the clay fraction of a bentonite. *Ceramics-Silikáty*, 44, 48-53.
- Drits, VA., Sakharov, BA., Lindgreen, H., Salyn, A. 1997. Sequential structure transformation of illite-smectite-vermiculite during diagenesis of Upper Jurassic shales from the North Sea and Denmark. *Clay Miner.* 32, 351-371.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, BA., Geoffroy, N., Jacquot, E., Drits, VA. 2007. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *Am. Miner.* 92, 1731-1743.

- Ferrage, E., Lanson, B., Michot, L.J., Robert, J-L. 2010. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1. Results from X-ray diffraction profile modeling. *J. Phys. Chem.* 114, 4515-4526.
- Gaultier, J-P. 1981. Etude d'un mécanisme de fixation du potassium dans les sols; la réorganisation structurale de la montmorillonite. *Revue de la Potasse*, 74 (8), 1-8.
- Gier, S., Ottner, F., Johns, W.D. 1998. Layer-charge heterogeneity in smectites of IS phases in pelitic sediments from the Molasse Basin, Austria. *Clays Clay Miner.* 46, 670-678.
- Goulding, KWT., Talibudeen, O. 1984. Thermodynamics of K-Ca exchange in soil. *J. Soil Sci.* 35, 397-408.
- Honty, M., Sucha, V., Puskelova, L. 2003. Potassium fixation in smectites by wetting and drying in NaCl solution. *Geologica Carpathica*, 54, 261-264.
- Inoue A. 1983. Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment. *Clays Clay Miner.* 31, 81-91.
- Inoue, A., Lanson, B., Marques-Fernandes, M., Sakharov, B.A., Murakami, T., Jardine, P.N., Sparks, D.L. 1984. Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system. *Soil Sci. Am. J.* 48, 44-50.
- Lagaly, G., Weiss, A. 1975. The layer charge of smectitic layer silicates. *Proc. 5th Int. Clay Conf.*, Wilmette 157-171.
- Lagaly, G. 1994. Layer charge determination by alkylammonium ions. In: *Layer charge characteristics of 2: silicate clay minerals* (Mermut, A.R. editor). *Clay Miner. Soc. workshop lectures 6*, Clay Minerals Society, Boulder Co.
- Mamy, J., Gaultier, J.P. 1976. Les phénomènes de diffraction de rayonnements X et électronique par les réseaux atomiques: application à l'étude de l'ordre dans les minéraux argileux. *Annales Agronomiques*, 27, 1-16.
- Mamy, J., Gaultier, J-P. 1979. Etude comparée de l'évolution des Montmorillonites biioniques K-Ca de Camp-Berteaux et du Wyoming sous l'effet des cycles d'humectation et de dessiccation. *Clay Miner.* 14, 181-192.
- Meunier, A., Lanson, B., Beaufort, D. 2000. Vermiculization of smectite interfaces and illite layer growth as a possible dual model for I-S illitization in diagenetic environments : a synthesis. *Clay Miner.* 35, 573-586.
- Meunier, A., Beaufort, D. 2005. Illite-smectite mixed-layer minerals in the hydrothermal alteration of volcanic rocks: I. One-dimensional XRD structure analysis and characterization of component layers. *Clays Clay Miner.* 53(5), 423-439.

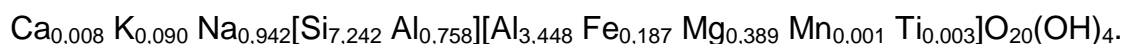
- Mikloš, D., Čičel, B. 1993. Development of interstratification in K and NH₄-smectite from Jelsovy Potok (Slovakia) treated by wetting and drying. *Clay Miner.* 28, 435-443.
- Nir, S., Hirsch, D., Navrot, J., Banin, A. 1986. Specific adsorption of lithium, sodium, potassium, and Strontium to montmorillonite: Observations and Predictions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 40-45.
- Pezerat, H., Mering, J. 1967. Recherches sur la position des cations échangeables et de l'eau dans les montmorillonites. *Comptes Rendus. Académiques des Sciences*, 265, 529-532.
- Pons, CH. 1980. Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectite par diffusion aux petits angles du rayonnement X synchrotron. Thèse de doctorat, Université Orléans.
- Reynolds, RC. Jr. 1992. X-ray diffraction studies of illite/smectite from rocks, < 1 μ randomly oriented powders, and < 1 μ oriented powder aggregates: the absence of laboratory-induced artifacts. *Clays Clay Miner.* 40, 387-396.
- Salles, F. 2006. Hydratation des argiles gonflantes: séquence d'hydratation multi-échelle et détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. Thèse de doctorat d'état, Université de Paris VI- Pierre et Marie Curie U.F.R. de sciences, France.
- Sucha, V. Siranova, V. 1991. Ammonium and Potassium fixation in smectites by wetting and drying. *Clays Clay Miner.* 39, 556-559.
- Tessier, D. 1984. Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux, Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse de doctorat, Université de Paris VII, France.
- Tessier, D. 1991. Behaviour and microstructure of clays minerals. In: *Soil Colloids and their Associations in Aggregates* (de Boodt, M., Hayes, M., Herbillon, A. editors). Plenum Press, New York.
- Tsipursky, SI. Drits, VA. 1984. The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Miner.* 19, 177-193.
- Watanabe, T., Sato, T. 1988. Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions. *Clay Sci.* 7, 129-138.
- Weir, AH. 1965. Potassium retention in montmorillonites. *Clay Miner.* 6, 17-22.
- Yamada H., Nakazawa H., Yoshioka K., Fujita T. 1991. Smectites in the montmorillonite-beidellite series. *Clay Minerals*, 26, 359-369.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons étudié l'évolution de la quantité de potassium échangeable et des propriétés d'hydratation d'une beidellite biionique (Na, Ca) saturée par le potassium sous l'effet des alternances d'humectations et de dessiccations répétés.

L'argile beidellitique utilisée dans cette étude, provenant d'un milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. Elle a été donc purifiée par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée. La fraction inférieure de 2 µm est homoionisée par le sodium, puis lavée plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorure. Les différentes analyses physico-chimiques (diffraction aux rayons X, spectroscopie FTIR, analyse thermogravimétrique et composition chimique) ont permis d'une part de confirmer que la fraction fine de l'argile de gisement étudiée est une béidellite mixte où 71 % de la charge provient de substitutions tétraédriques et contient une proportion faible en kaolinite et en illite et d'autre part, d'établir sa formule minéralogique.



Sa capacité d'échange cationique, déterminée par deux méthodes différentes, avoisine 100 meq/100 g.

Une centaine de cycles d'humectations et de dessiccations ont été effectués sur des échantillons de beidellites biioniques (Na, Ca) contenant diverses proportions de calcium. Ils ont permis de mettre en évidence que les alternances d'humectations et de dessiccations n'ont pas un effet notable sur la variation de la capacité d'échange cationique des matériaux testés pour différentes proportions en calcium. Les diffractogrammes de rayons X obtenus pour ces matériaux ne sont pas significativement différents: les raies de diffraction d_{001} des échantillons d'argile sodique et calcique de l'ordre de 12,5 et 15 Å respectivement, n'évoluent pas et que la phase à 10 Å, qui correspond à une beidellite déshydratée même après 100 cycles HD n'a pas apparaît, ce qui signifie que les deux cations (Na et Ca) restent dans un état échangeable, ce qui confirme les résultats de l'évolution de la capacité d'échange cationique.

Nous avons également étudié l'évolution des propriétés d'échange et d'hydratation de la beidellite biionique (Na, Ca) saturée par le potassium sous l'effet des alternances d'humectations et de dessiccations répétés. Au vu des résultats, nous avons remarqué tout d'abord que la saturation de la beidellite biionique (Na, Ca) par le potassium homogénéise la garniture ionique. Les valeurs de l'espacement d_{001} à 12,27 Å environ

sont identiques, qui montrent la formation d'espaces interfoliaires entièrement potassiques. Ceci signifie que le minéral obtenu se comporte comme un échantillon purement potassique. Les résultats obtenus ont permis aussi de mettre en évidence que la pénétration du potassium dans les espaces interfoliaires, en remplacement du calcium et du sodium, s'accompagne d'une diminution de potassium échangeable. La proportion du K retenue par rapport à la quantité de potassium interfoliaire totale correspond sensiblement à la charge octaédrique (29%). Comparativement à une montmorillonite du Wyoming où la quantité du potassium non échangeable a atteint 79% de la capacité d'échange de l'espace interlamellaire, la fixation de K est plus forte donc pour l'argile du Wyoming. L'étude des propriétés d'hydratation du minéral à l'aide de la diffraction aux rayons X a montré que l'espacement interfeuillelet décroît avec le nombre croissant d'humectations et de dessiccations. Toutes les valeurs d'espacement observées correspondent à des états interstratifiés dans lesquels le nombre de feuillelet fermés croît progressivement. Cependant la phase soumise à une réorganisation est plus limitée pour notre minéral. En effet, l'évolution de son état d'hydratation se stabilise à un espacement interfeuillelet de 11,36 Å après 60 cycles HD contre 10,2 Å pour une montmorillonite du Wyoming après 100 cycles d'humectations et de dessiccations. Enfin, nous pouvons dire que les mêmes phénomènes de fixation du potassium et de réorganisation structurale que ceux observés dans les montmorillonites se retrouvent mais avec une intensité plus faible. Ces différences pourraient être liées à la localisation de la charge du feuillelet. C'est un point important pour la dynamique du potassium dans les sols riches en argiles gonflantes. En effet, ce mécanisme peut être une des causes de la rétrogradation du potassium. Cette étude apporte déjà quelques informations concernant la fixation du potassium par une beidellite mixte, à charge tétraédrique dominante. Cependant, ces informations pourront être précisées et affinées par des études en microscopie et microdiffraction électroniques. Les questions soulevées sont encore nombreuses, nous espérons que les résultats présentés dans cette étude, aideront à une meilleure compréhension d'un des rôles importants de la beidellite dans les sols.