

# Etude expérimentale de la dynamique du potassium dans deux sols tropicaux utilisés pour la culture du palmier à huile

P. FALLAVIER (1), M. BREYSSE (2), J. OLIVIN (3)

**Résumé.** — Les résultats d'expériences de rétention du potassium, de mesure de dilution isotopique de l'ion K et les calculs des paramètres d'échanges cationiques identifient trois valeurs particulières de K échangeable. La plus faible donne la taille du compartiment échangeable initial dont les ions sont énergiquement retenus sur le complexe absorbant. La valeur intermédiaire indique la taille qu'il peut atteindre, avec des rapports de K, sans que le supplément d'ions retenus risque d'être lessivé. La valeur la plus élevée donne la taille maximale de ce compartiment : elle n'a pas d'intérêt pratique car les ions supplémentaires retenus sont très facilement lessivés.

Ces valeurs sont de 0,05, 0,10 et 0,27  $\mu\text{é}/100\text{ g}$  à LM et de 0,19, 0,29 et 0,75  $\mu\text{é}/100\text{ g}$  à AL. L'efficacité maximale des apports (13,4 % à LM, 56 % à AL) correspond au remplissage du compartiment intermédiaire. Elle est obtenue pour des apports allant de 1,8 à 2,45 kg KCl/arbre/an à LM et de 0,8 à 1,12 kg KCl/arbre/an à AL selon la méthode utilisée. Le fractionnement des apports ne présente pas d'intérêt dans ces sols. Le tracé de l'isotherme d'échange et le calcul du coefficient d'activité du K échangé, après calibrage avec des résultats obtenus au champ, paraît une bonne méthode d'étude car elle délivre des renseignements quantitatifs et qualitatifs sur la dynamique du potassium échangeable.

## INTRODUCTION

L'étude de la dynamique du potassium et du magnésium dans quelques sols tropicaux représentatifs des zones de culture du palmier à huile a été entreprise en laboratoire [Fallavier, Olivin, 1988]. Les résultats d'une partie des expériences réalisées en colonne de terre apportent des renseignements sur les quantités de potassium retenues et sur les échanges cationiques découlant des apports de KCl et  $\text{MgCl}_2$ . Nous décrivons ici d'autres méthodologies d'étude : mesure directe de la rétention du K par équilibre sol-solution, description du pool des ions K capables d'alimenter les plantes à l'aide du traceur  $^{42}\text{K}$ , mesure de paramètres thermodynamiques d'échange K-Ca, K-Mg et K-Al. Ces techniques permettent d'apporter des éléments d'explication de la dynamique du potassium.

Les expériences ont porté sur les sols de La Mé en Côte d'Ivoire (LM) et de Aek Loba en Indonésie (AL) dont les principales caractéristiques physico-chimiques sont dans le tableau I.

Les résultats globaux des percolations de solution de KCl sur les colonnes de terre de LM et AL sont rappelés dans le tableau II. Ils montrent que AL retient mieux le K que LM et qu'une partie du K est retenue sous une forme non échangeable dans AL. La dose de 2,3  $\mu\text{é}/100\text{ g}$  de K correspond à un apport de 100  $\text{g KCl}/\text{m}^2$ , si l'on suppose que la couche de sol a une épaisseur de 50 cm.

## I. — DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES

### 1. — Rétention de K.

Cette méthode permet de mesurer globalement et rapidement la quantité de K qu'un sol peut retenir.

On place dans des tubes à centrifuger 5 g de sol tamisé à 2 mm et 50 ml d'une solution de KCl dont la concentration va de 0 à 200  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , ce qui correspond à des apports de 0 à 5,11  $\mu\text{é}/100\text{ g}$  de K. Après 16 heures d'agitation à 20 °C, les tubes sont centrifugés et les surnageants sont filtrés sur

millipore de 0,05  $\mu\text{m}$ . On dose K, Ca, Mg, Al et  $\text{NH}_4$  dans cette solution. Le K retenu est la différence entre K apporté et K restant en solution.

### 2. — Cinétique de dilution isotopique.

Les plantes prélèvent les éléments nutritifs dans le pool des ions isotopiquement diluables [Fardeau *et al.*, 1979]. L'étude des échanges isotopiques entre du potassium radioactif introduit dans la solution du sol et ce pool permet d'appréhender la distribution du potassium entre la solution du sol, la forme échangeable et des formes plus difficilement échangeables.

Pratiquement, après avoir injecté une quantité  $r$  de radioactivité, sous une forme chimique unique  $^{42}\text{KCl}$  sans action sur les équilibres dans une suspension de sol dans un rapport sol/solution de 1/10, on suit l'évolution dans le temps de la radioactivité spécifique, rapport entre la quantité d'atomes radioactifs K et la quantité totale d'atomes de K.

La radioactivité  $r$  varie au cours du temps  $t$  selon la loi :  $r_t = r_1 * t^{-n}$  ou  $r_1$  est la radioactivité en solution après 1 min.  $n$  est un indice caractéristique du sol : il représente la pente de dilution isotopique. Plus  $n$  est petit, plus la dilution isotopique est rapide.

Par deux mesures après 1 min et 10 min, on peut connaître  $n = \log(r_1/r_{10})$ .

Le potassium isotopiquement dilué est  $E_t = \frac{r}{r_1} * p * t^n$ , où  $p$  est le potassium en solution ; et identifie la quantité de K facilement assimilable par les plantes.

Le potassium « isotopiquement échangeable » est évalué par  $E_t - p$ . Lorsque le sol a été enrichi en K d'une quantité KA, on peut estimer le potassium fixé non échangeable :  $K_{\text{fixe}} = KA - E_t$ .

On a mesuré  $r_1$ ,  $r_{10}$ ,  $p$  et calculé  $n$ ,  $E_1$ ,  $E_{10}$ ,  $K_{\text{ie}}$ ,  $K_{\text{fe}}$  pour des apports de K compris entre 95 et 2 570  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ . La dose de 95  $\mu\text{é}/100\text{ g}$  correspond à la teneur en K non radioactif des solutions de  $^{42}\text{K}$  livrées, la période très courte de  $^{42}\text{K}$  ne permettant pas d'obtenir des concentrations plus faibles.

Les apports de K sont réalisés en mettant en contact 100 g de sol avec la solution de KCl appropriée pendant 8 semaines, à 25 °C, l'humidité relative est maintenue à 30 %.

(1) Laboratoire d'analyses des sols GERDAT-CIRAD (3).

(2) Division d'Agronomie IRHO-CIRAD (3)

(3) CIRAD, B P 5035, 34032 Montpellier Cedex (France).

TABLEAU I. — Principales caractéristiques physico-chimiques des sols de Lamé (LM) et Aek-Loba (AL)  
(Main physico-chemical characteristics of La Mè (LM) and Aek-Loba (AL) soils)

	LM	AL		LM	AL
pH eau (water)	4,70	5,20	Complexe d'échange ( $\mu\text{é}/100\text{ g}$ ) (Exchange complex- $\mu\text{eq}$ )		
pH KCl	3,80	4,20	K	0,04	0,10
Argile % (clay)	11,6	22,7	Ca	0,30	1,10
Limon fin % (Fine silt)	2,8	1,6	Mg	0,13	0,14
Carbone %	0,93	1,24	Na	0,02	0,03
K total ( $\mu\text{é}/100\text{ g}$ )	1,0	57,0	NH <sub>4</sub>	0,13	0,12
minéralogie (mineralogy)	kaolinite goethite	kaolinite gibbsite	Al	0,45	0,16
			CEC	1,11	3,11

TABLEAU II — Résultats des expériences en colonne de terre  
(Results of soil column experiments)

	LM	AL	LM	AL
K apporté $\mu\text{é}/100\text{ g}$ (Applied K $\mu\text{eq}$ )	2 300	2 300	1 000	1 000
K retenu $\mu\text{é}/100\text{ g}$ (Retained K $\mu\text{eq}$ )	397	1 053	295	854
K retenu par échange (% de l'apport) (K retained by exchange) (% of application)	17	46	29,5	85,4
K fixé non échangeable (Non-exchangeable fixed K) % de l'apport (% of application)	0	7	4	17,9
Variation de K échangeable $\mu\text{é}/100\text{ g}$ (Variation in exchangeable K $\mu\text{eq}$ )	+ 0,38	+ 0,90	+ 0,255	+ 0,675

Pour réaliser la dilution isotopique sur les échantillons incubés, on agite pendant 17 h un mélange de 10 g de sol et 99 ml d'eau bidistillée. Au temps  $t = 0$  min, on ajoute 1 ml de solution radioactive. Aux temps  $t = 45$  sec. et 9 min 45 sec., on prélève à l'aide d'une seringue des fractions homogènes de la suspension sol/solution que l'on filtre sur millipore de 0,05  $\mu\text{m}$ , de façon à disposer aux temps exacts de 1 min et 10 min de solutions qui ne sont plus en contact avec le sol. Sur ces solutions, on mesure  $r_1$  et  $r_{10}$  par scintillation liquide et on dose le potassium en solution, p. R est mesurée dans une solution témoin sans sol selon le même protocole.

### 3. — Isothermes d'échange.

L'isotherme d'échange représente la variation de la fraction ionique d'un cation sur le complexe absorbant en fonction de sa fraction ionique en solution au cours d'un échange. Le traitement thermodynamique de cette courbe conduit à  $\delta G$ , variation d'énergie libre au cours de l'échange, dont le signe indique le sens spontané de la réaction d'échange et aux coefficients d'activités de surface des ions échangés. Ils varient de 0 et 1: leur valeur peut être

interprétée en termes de degré de liberté de l'ion échangé et renseigne sur l'énergie de sa rétention.

Dans le cas de l'échange de deux cations A et B, on procède comme suit :

— 50 g de sol tamisé à 2 min sont lavés par une solution de perchlorate du cation A, afin de saturer le complexe absorbant par A. Le sol est ensuite lavé jusqu'à élimination de l'excès de A, puis séché ;

— à partir de deux solutions de perchlorate de A et de B de concentration 0,01 N, on prépare six solutions contenant les deux cations en proportion variable mais telles que la concentration totale reste égale 0,01 N ;

— on place des fractions de 5 g de sol saturé par A dans une série de 6 tubes à centrifuger préalablement tarés, puis on ajoute 50 ml de chacune des 6 solutions ;

— les tubes sont bouchés, agités 48 heures, centrifugés. Dans le surnageant, on mesure les concentrations de A et B. MA et MB ( $\mu\text{é}/\text{l}$ ) d'où on tire les fractions ioniques en solution :

$$\overline{XA} = \frac{MA}{MA + MB} \quad \text{et} \quad \overline{XB} = \frac{MB}{MA + MB}$$

— sur le culot, on extrait les cations A et B échangés par une solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ces valeurs sont corrigées des quantités A et B restées en solution au contact du culot qui est pesé avant extraction.

On calcule les fractions ioniques sur le sol :

$$XA = \frac{A \text{ éch}}{A \text{ éch} + B \text{ éch}} \text{ et } XB = \frac{B \text{ éch}}{A \text{ éch} + B \text{ éch}}$$

Les isothermes sont les courbes  $XA = f(\bar{XA})$  et  $X = f(\bar{XB})$ .

La modélisation de l'échange décrite par Sposito [1981] conduit à  $\delta G$ ,  $fA$  et  $fB$  coefficients d'activités des ions échangés. On trouve le détail des calculs de ces paramètres dans Ouvry [1985].

## II. — RÉSULTATS — DISCUSSION

### 1. — Rétention du potassium.

Les courbes représentant le pourcentage de potassium retenu en fonction des apports (Fig. 1) soulignent deux points particuliers : l'un où la rétention est nulle qui correspond à la situation d'équilibre de la répartition des ions K entre les phases solide et liquide, l'autre où le taux de rétention est maximum.

Au point de rétention nulle, la concentration en solution est de  $117 \mu\text{é/l}$  sur LM et  $33,5 \mu\text{é/l}$  sur AL : les apports correspondants sont respectivement de 120 et  $35 \mu\text{é/100 g}$ . Ceci traduit globalement la plus grande capacité de rétention de AL. A LM, la solution de sol doit être concentrée pour que l'absorption de K se produise.

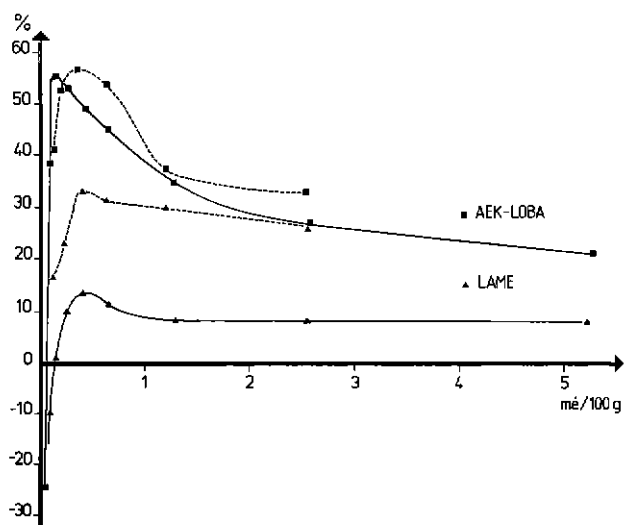


FIG. 1. — Taux de rétention du potassium en fonction des apports. (Potassium retention rate depending on applications).  
— Agitation 16 heures (Stirring 16 hours).  
----- Incubation 8 semaines (Incubation 8 weeks)

La quantité de K retenue augmente avec les apports et ne tend pas vers une limite (dans la gamme des apports effectués ici), même pour des apports supérieurs à la CEC initiale des deux sols.

Le taux de rétention maximum de AL est de 56 %. il est obtenu pour des apports compris entre 125 et  $190 \mu\text{é/100 g}$ , la variation du taux de rétention étant pratiquement nulle entre ces deux limites. A LM le taux de rétention maximum

est très faible (13,4 %) : il est obtenu pour un apport nettement supérieur de  $380 \mu\text{é/100 g}$ , mais entre des apports de 325 et  $425 \mu\text{é/100 g}$  il reste supérieur à 12,7 %. Ces apports provoquent une augmentation significative du K échangeable : entre 0,041 et  $0,054 \mu\text{é/100 g}$  pour LM, entre 0,073 et  $0,106 \mu\text{é/100 g}$  pour AL.

L'évolution de la concentration des autres cations en solution montre que pour des apports inférieurs à  $1200 \mu\text{é/100 g}$ , K est retenu par échange avec Ca et Mg (LM) ou Ca, Mg et  $\text{NH}_4$  (AL).

Lorsque les apports sont plus élevés, sur LM, K est retenu par échange avec Al. Sur AL par contre les bilans des cations échangeables montrent qu'une partie du K est retenue par d'autres mécanismes que l'échange. Dans les expériences en colonnes de terre, on a déjà constaté que des fractions allant de 7 % à 18 % du K retenu selon les modalités des apports n'étaient pas échangées.

Avec l'apport maximal de  $5115 \mu\text{é/100 g}$ , LM retient  $409 \mu\text{é/100 g}$  et AL  $1061 \mu\text{é/100 g}$ .

L'influence de l'anion apporté avec K a été évaluée pour deux doses : 2000 et  $5115 \mu\text{é/l}$ . On a utilisé  $\text{KNO}_3$ , KCl et  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Pour les deux sols les effets sont identiques : en présence de  $\text{NO}_3$ , la rétention de K et le passage correspondant en solution de Ca et Mg sont plus faibles qu'en milieu chlorure (de 15 % pour LM, et 5 %) pour AL.

En milieu  $\text{SO}_4^{2-}$ , la rétention est augmentée par rapport au milieu chlorure de 10 % pour LM et 35 % pour AL. Ce phénomène a été souvent observé, il est généralement attribué à l'adsorption spécifique de l'anion  $\text{SO}_4^{2-}$  qui augmente la densité de charges négatives et favorise la rétention des cations.

Afin de comparer les quantités de K retenues par cette expérience et les expériences sur colonne de terre, on peut calculer par interpolation les quantités retenues pour des apports de  $1 \mu\text{é/100 g}$  et  $2,3 \mu\text{é/100 g}$  utilisés dans ces dernières (Tabl. III). Pour l'apport de  $1 \mu\text{é}$ , l'expérience en colonne de terre conduit à des taux de rétention 3,5 fois (LM) et 2,3 fois (AL) plus élevées que les expériences de rétention.

TABLEAU III — Comparaison du K retenu dans les expériences en colonnes de terre et les expériences de rétention ( $\mu\text{é/100 g}$ )

(Comparison of the K retained in soil column experiments and in retention experiments —  $\mu\text{eq/100 g}$ )

Apport (Application)	LM	AL
1 000 (petites colonnes) (small columns)	295	854
1 000 (rétention)	85	377
2 300 (grandes colonnes) (large columns)	397	1 053
2 300 (rétention)	183	640

Pour l'apport de  $2,3 \mu\text{é}$ , ces rapports tombent à 2,2 (LM) et 1,65 (AL). Ils soulignent que les résultats obtenus dépendent très largement des méthodes utilisées qui diffèrent par les rapports sol/solution, les concentrations des solutions (lors des expériences colonne de terre les  $2,3 \mu\text{é}$  sont apportés lors du 1<sup>er</sup> arrosage), et la durée des expériences.

## 2. — Dilution isotopique du potassium.

Les valeurs du rapport  $r1/R$  (Tabl. IV) qui traduit la répartition du K entre la solution et le pool isotopiquement diluable montrent que, pour un apport donné, la solution du sol de LM est relativement beaucoup plus riche que celle de AL ; il s'ensuit que la fraction facilement échangeable est plus restreinte dans LM. Ces observations corroborent les résultats des mesures directes de rétention.

Les valeurs  $n$  à LM sont très faibles : cela traduit la rapidité de la dilution isotopique. A AL, elles révèlent l'existence d'une petite quantité de potassium moins facilement échangeable.

Dans tous les cas  $n$  diminue avec les apports de KCl car la proportion de K sous forme échangeable par rapport à la CEC augmente et freine la dilution avec d'autres compartiments.

Les résultats des mesures de K en solution (P), K isotopiquement diluable (Et), K isotopiquement échangeable (Kie) et K fixé non échangeable (Kfne) ont été portés dans le tableau IV. Pour un apport nul,  $p$  a été mesuré directement : à LM  $p = 21 \mu\text{é/l}$ , à AL  $p = 6 \mu\text{é/l}$ . Les autres valeurs initiales, correspondant à un apport nul, ont été extrapolées à partir des ajustements des variables par rapport à KA. Et croît avec le temps, très peu à LM où la dilution isotopique est rapide, plus nettement à AL. En fonction des apports KA, on a :

$$\text{pour LM } E1 = 62,8 + 0,80 * KA \quad (r^2 = .999) \\ \text{et } E10 = 77,2 + 0,83 * KA \quad (r^2 = .999)$$

$$\text{pour AL } E1 = 123,7 + 0,85 * KA \quad (r^2 = .999) \\ \text{et } E10 = 196,3 + 0,90 * KA \quad (r^2 = .998)$$

tous les paramètres étant exprimés en  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ .

Le potassium isotopiquement diluable du sol non enrichi est donc compris entre 63 et 77  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$  à LM, 123 et 196  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$  à AL. Kie, différence entre Et et P, est compris entre 42 à 56  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$  à LM et 118 à 190  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$  à AL.

Ces valeurs soulignent qu'à LM le K isotopiquement

échangeable est très rapidement échangé (72,5 % en 1 min) et la fraction de K plus difficilement échangeable est très petite : 14  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ . A AL le potassium plus difficilement échangeable est de 72  $\mu\text{é/l}$  et représente 38 % de l'ensemble du potassium échangeable.

Les doses de 2 570  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$  portent Kie à 718 et 270  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$  pour AL et LM.

Après 2 mois d'incubation, il existe une fraction de potassium retenue qui n'est pas échangeable (Kfne). Elle croît avec les apports de KCl.

Pour LM, Kfne atteint 505  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$  (mesure à 1 min) et 474  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$  (mesure après 10 min) pour l'apport le plus élevé (2 570  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ ). Pour l'apport le plus faible (95  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ ), Kfne va de 22  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$  (après 1 min de dilution isotopique) à 29  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$  (après 10 min). Les autres expériences n'ont pas toujours fait apparaître ce compartiment : dans les lessivages sur colonne de terre pour un apport voisin (2,3  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ ), le potassium est retenu sous forme échangeable. Sur les petites colonnes par contre une fraction de 13,5 % du K est retenue autrement que par échange pour un apport de 1 000  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ .

Pour AL, Kfne est compris entre 345 et 361  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$  selon la durée de la dilution isotopique pour l'apport de 2,57  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ . Pour l'apport de 1,19  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ , Kfne est compris entre 172 et 182  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ . Si dans ce dernier cas l'expérience en petite colonne conduit à un résultat identique (Kfne = 179  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$  pour un apport de 1  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ ), celle en grande colonne conduit à des valeurs plus faibles (Kfne = 156  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$  pour un apport de 2,3  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ ).

Pour les mêmes échantillons, on peut comparer les résultats obtenus par dilution isotopique et par dosage de K échangeable par Co (NH<sub>3</sub>), Kéch.

Pour LM (Fig. 2), il y a une bonne concordance entre les deux analyses. Pour AL, par contre Kéch est inférieur à Kie. Dans le sol initial, on a Kie = 118 à 190  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$  alors que Kéch = 70  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ .

Les augmentations de Kie et Kéch avec les apports sont freinées pour un apport de l'ordre de 0,3  $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ .

TABLEAU IV. — Résultats des mesures de dilution isotopique  
(Results of isotopic dilution measurements)

Sol (Soil)	Apport de K (K application)	p	n	E1	E10	Kie 1 min	Kie 10 min	Kfne 1 min	Kfne 10 min	r1/R
LM	95	79	0,024	136	143	57	64	22	29	58,4
	207	159	0,019	237	248	78	89	33	36	66,9
	363	243	0,013	352	362	109	119	74	78	69,1
	635	435	0,012	567	583	132	148	131	129	76,6
	1 190	831	0,012	1 021	1 050	190	219	232	217	81,4
	2 570	1 903	0,009	2 128	2 173	225	270	505	474	89,4
AL	95	56	0,068	249	291	193	235	0	0	22,4
	207	97	0,041	320	351	223	254	11	52	30,4
	363	156	0,041	410	451	254	295	77	108	38,0
	635	292	0,031	614	659	322	367	145	172	47,5
	1 190	650	0,024	1 132	1 196	482	546	182	196	57,4
	2 570	1 703	0,016	2 333	2 421	630	718	361	345	73,0

p : K en solution ( $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ ) (K in solution —  $\mu\text{eq}$ )

n : indice de vitesse de dilution isotopique (isotopic dilution speed index).

E1, E10 : K isotopiquement diluable en 1 min et 10 min ( $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ ) (K isotopically dilutable in 1 min and in 10 min —  $\mu\text{eq}$ )

Kie : K isotopiquement échangeable ( $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ ) (isotopically exchangeable K —  $\mu\text{eq}$ ).

Kfne : K fixé non échangeable ( $\mu\text{é}/100 \text{ g}$ ) (non exchangeable fixed K —  $\mu\text{eq}$ ).

r1/R : proportion du K isotopiquement diluable en solution (%) (isotopically exchangeable K —  $\mu\text{eq}$ )

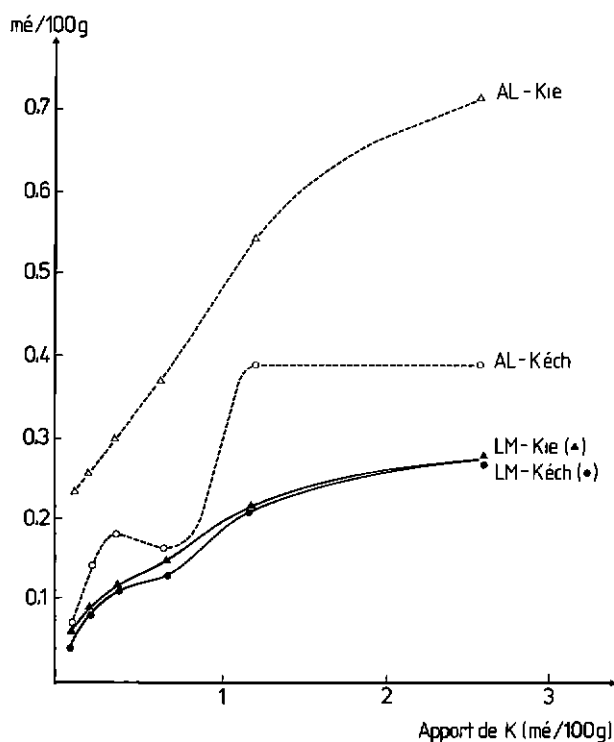


FIG. 2 — Comparaison de la mesure de K échangeable par l'ion  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (K éch.) et par diffusion isotopique (kie) (Comparison of measurement of k exchangeable by the ion  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (K exch) and by isotopic dilution-kie)

Alors que Kie croît régulièrement avec les apports, K échangé par l'ion  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  marque un palier pour la valeur de  $0,190 \mu\text{é}/100 \text{ g}$  qui pourrait correspondre au remplissage des compartiments indiqués plus haut. Ensuite il augmente jusqu'à un plafond de  $0,380 \mu\text{é}/100 \text{ g}$ , on sait que

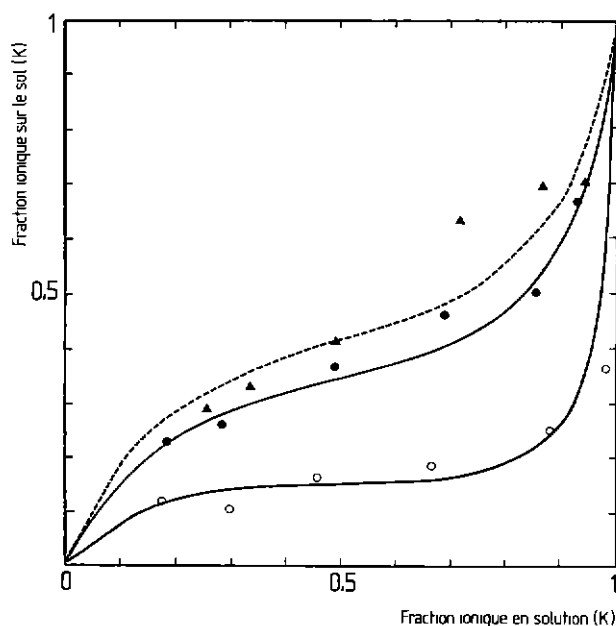


FIG. 3. — Isothermes d'échanges à · (Exchange isotherms for)  
La Mé: ○ K - Al  
La Mé: ● K - Ca  
Aek-Loba: ▲ K - Ca.

la taille de l'ion  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  lui interdit l'accès à certains sites d'échange.

Les mesures de K restant en solution permettent comme dans l'expérience précédente de déterminer les apports correspondant à la rétention maximum. Pour LM les deux techniques conduisent à des apports très proches ( $0,38 \mu\text{é}\%$  par mesure directe de rétention et  $0,34 \mu\text{é}\%$  par dilution isotopique), mais les fractions retenues sont différentes:  $13,4 \%$  et  $33,0 \%$  respectivement. Pour AL, à l'inverse, les rétentions maximales obtenues par les deux méthodes sont presque égales ( $56 \%$  et  $57 \%$ ) mais correspondent à des apports de  $190$  et  $363 \mu\text{é}\%$ . Ces différences proviennent pour AL de l'existence d'un compartiment difficilement échangeable et traduisent les durées respectives de contact sol/solution:  $16$  heures dans l'expérience de rétention, deux mois d'incubation avant la mesure par dilution isotopique. Pour LM elles découlent de la rétrogradation d'une partie de l'apport mise en évidence seulement par la mesure par dilution isotopique. Elle peut également être due à l'incubation préalable aux mesures.

Cependant les renseignements pratiques que l'on peut tirer des relations entre apports de K et K échangeable ne conduisent pas à des conclusions très éloignées (Fig. 5 et 6).

### 3. — Isothermes d'échanges.

La figure 3 montre les isothermes d'échange K-Ca pour les deux sols et K-Al pour LM. Les échanges K-Mg et K-Ca ayant des caractéristiques très semblables, seuls les isothermes des échanges K-Ca qui sont prépondérants dans les deux sols ont été représentés. On peut apprécier la préférence apparente du sol pour les deux cations échangés d'après la position de l'isotherme par rapport à la 1<sup>re</sup> bissectrice. On voit que Al est mieux retenu que K lors de l'échange K-Al, la proportion de Al par rapport à K étant toujours plus forte sur le sol qu'en solution. De même on note la préférence du sol pour Ca (et Mg) par rapport à K. Les ordres de

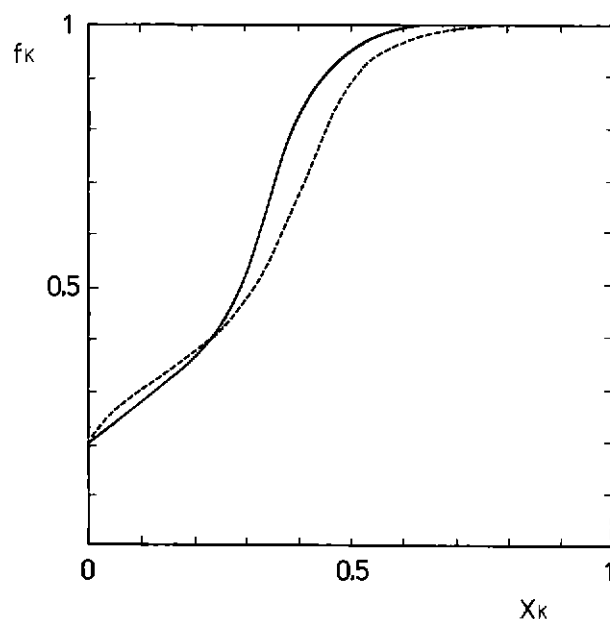


FIG. 4. — Variations du coefficient d'activités  $f_K$  du potassium échangé en fonction du taux de saturation  $X_K$  du complexe d'échange par le potassium (Variations in the coefficient of activity  $f_K$  for the potassium exchanged depending on the rate of saturation  $X_K$  of the exchange complex by potassium)

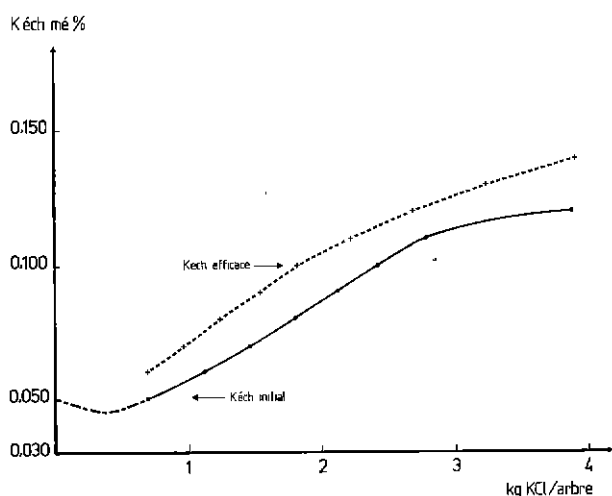


FIG. 5 — Variations de K échangeable en fonction des apports de KCl en kg/arbre (La Mé) (Variations in exchangeable K depending on KCl applications in kg/tree - La Mé).

— K retenu en 16 h (K retained in 16 hrs).  
 - - - - Kie 10 min

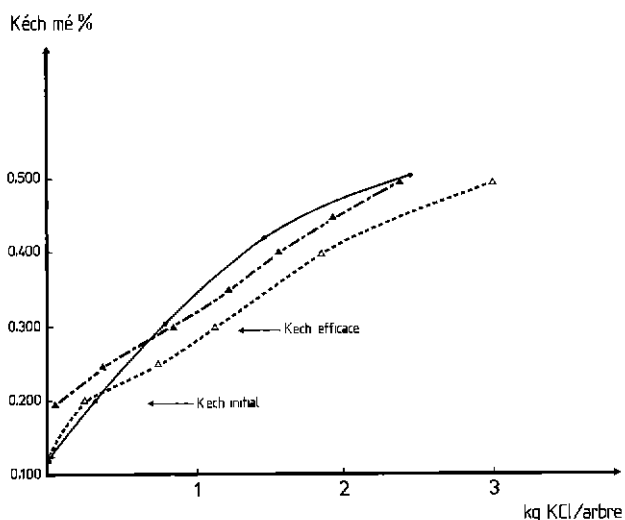


FIG. 6 — Variations de K échangeable en fonction des apports de KCl en kg/arbre (Aek-Loba) (Variations in exchangeable K depending on KCl applications in kg/tree-Aek-Loba)

— K retenu en 16 h.  
 - - - - kie 1 min.  
 -▲-▲ kie 10 min

préférence apparente sont étroitement liés à la concentration de la solution et peuvent être modifiés par les conditions opératoires. Le traitement thermodynamique conduit à des résultats indépendants de celles-ci. Les variations d'énergie libre  $\delta G$  (Tabl. V) donnent un ordre de sélectivité différent : les réactions sont spontanées dans le sens de l'absorption de K dans tous les cas. L'ordre de sélectivité décroissante est  $K > Ca, Mg > Al$  pour LM et  $K > Ca > Mg$  pour AL.

Les valeurs de  $\delta G$  obtenues confirment celles que l'on trouve dans la littérature [Goulding, 1984]. Pour l'échange K-Ca, elles vont de 4,8 à -1,05 kcal/mole : elles dépendent du pH, de la minéralogie, du taux de matière organique et de la fertilisation.

Au cours de l'échange, la sélectivité de l'échangeur vis-à-vis des cations varie : elle tend à diminuer pour un cation donné au fur et à mesure qu'il est échangé. Les coefficients d'activité  $f$  (Fig. 4) des ions échangeables qui vont de 0 à 1

TABLEAU V. — Variation d'énergie libre  $\delta G$  pour les échanges K-Ca, K-Mg, K-Al en kcal/mole

(Variation in free energy  $\delta G$  for K-Ca, K-Mg and K-Al exchanges in Kcal/mole)

Echange (Exchange)	LM	AL
K ↔ Ca	2,112	2,472
K ↔ Mg	2,108	2,620
K ↔ Al	3,161	—

par définition, rendent compte de cette évolution. On peut les interpréter globalement en termes de degré de liberté des ions au voisinage de la surface des colloïdes. Quand  $f$  est proche de 0, l'ion reste sur la surface et y est fermement retenu. Quand  $f$  se rapproche de 1, l'ion ne reste pas au voisinage immédiat de la surface et peut facilement passer en solution.

Pour LM, on constate que  $fK$  est de 0,20 lorsque  $XK$ , % de saturation de la CEC en K, est voisin de 0 %. Lorsque K s'échange avec Ca,  $XK$  augmente et  $fK$  tend rapidement vers 1 dès que  $XK$  atteint 20 %. Lorsque  $XK$  dépasse 40 %, on peut encore échanger du K, mais son coefficient d'activité est de 1 : ces ions sont retenus avec une très faible énergie et seront facilement lessivés si il y a un drainage suffisant. En pratique, il n'est pas possible de saturer la CEC par K au-delà de 20 à 25 %.

Sur AL, on constate que  $fK$  croît à partir de  $fK = 0,20$  pour  $XK = 0$  %. Ensuite l'évolution de  $fK$  est légèrement décalée par rapport à celle de LM vers des  $XK$  plus grands, ce qui traduit une capacité légèrement supérieure à fixer K pour AL. L'évolution plus lente de  $fK$  traduit également une plus grande variété de types de sites d'échange.

### III. — SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS

#### 1. — Sol de La Mé.

Toutes les méthodes concordent pour estimer le potassium échangeable à 50  $\mu\text{é}/100$  g

La dilution isotopique évalue cette fraction entre 42 et 56  $\mu\text{é}/100$  g selon la durée de l'échange. La vitesse élevée de dilution indique qu'elle est très facilement échangée. Les analyses du potassium échangeable par  $\text{Co}(\text{NH}_3)$  sur les échantillons des différentes expériences vont de 40 à 50  $\mu\text{é}/100$  g.

Lorsqu'on enrichit le sol en K, l'efficacité des apports (pourcentage de l'apport retenu par le sol) est maximale, 13,4 %, pour un apport de 380  $\mu\text{é}/100$  g. Cette rétention porte à 100  $\mu\text{é}/100$  g le K échangeable.

Pour les apports les plus forts (2 300 à 5 110  $\mu\text{é}/100$  g) le potassium retenu augmente K éch jusqu'à 270  $\mu\text{é}/100$  g (dilution isotopique) et 460  $\mu\text{é}/100$  g (rétention : 409  $\mu\text{é}/100$  g fixé et K éch initial d'environ 50  $\mu\text{é}/100$  g). Comme le montrent les expériences en grandes colonnes où K retenu passe de 579 à 397  $\mu\text{é}/100$  g entre le cinquième et le vingt-cinquième arrosage, la quantité de K retenue dépend dans ces cas-là des modes opératoires. Les valeurs de  $fK$  pour K éch = 0,270  $\mu\text{é}/100$  g et K éch = 0,460  $\mu\text{é}/100$  g — respectivement 0,41 et 0,83 — indiquent en effet que le supplément de K éch compris entre ces deux valeurs correspond à des ions faiblement retenus qui peuvent être lessivés après avoir été retenus.

En conclusion on peut identifier les formes existantes et potentielles suivantes :

— K échangeable initial de 0,05  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ , pouvant être porté à 0,100  $\mu\text{é}/100\text{ g}$  (K échangeable efficace) sans risque de pertes par lessivage des ions retenus responsables de cette augmentation ( $fK \leq 0,26$ ) ;

— K échangeable potentiel de 0,27  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ , sachant que l'excédent par rapport à la forme précédente, soit 0,170  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ , est lixiviable ( $0,26 \leq fK \leq 0,42$ ) ;

— K échangeable maximum de 0,46  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ , dont une part de 0,130  $\mu\text{é}/100\text{ g}$  est immédiatement lixiviable ( $0,42 \leq fK \leq 0,86$ ).

## 2. — Sol d'Aek-Loba.

Le potassium échangeable du sol non enrichi est évalué par l'analyse isotopique à 0,190  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ , mais l'accessibilité aux sites d'échange fait apparaître deux compartiments : l'un est rapidement échangé (0,120  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ ), l'autre est moins facilement échangé (0,070  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ ). 56 % des apports de K compris entre 0,120 et 0,190  $\mu\text{é}/100\text{ g}$  sont retenus : ils provoquent une augmentation de K échangeable de 0,067 à 0,106  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ . La quantité maximale de K qui peut être fixée est de 1,050  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ , mais une partie seulement est échangeable (0,750  $\mu\text{é}/100\text{ g}$  environ). Le K échangeable par Co (NH) est sous-estimé : on ne mesure que 0,070  $\mu\text{é}/100\text{ g}$  sur le sol non enrichi et son évolution avec les apports de K souligne l'existence d'un compartiment de 0,190  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ . En se basant sur ces mesures et sur les variations de fK on peut identifier les compartiments suivants du K sur le complexe d'échange :

— K difficilement échangeable de 0,070  $\mu\text{é}/100\text{ g}$  ( $fK \leq 0,22$ ) ;

— K échangeable de 0,120  $\mu\text{é}/100\text{ g}$  ( $0,22 \leq fK \leq 0,31$ ), soit un compartiment échangeable efficace de 0,190  $\mu\text{é}/100\text{ g}$  ;

— K échangeable potentiel de 0,290  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ , l'excédent par rapport à la forme échangeable, soit 0,100  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ , ne présentant pas de risque important de pertes par lixiviation ( $0,31 \leq fK \leq 0,36$ ) ;

— K échangeable maximal de 0,750  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ , dont l'excédent par rapport au K échangeable potentiel, soit 0,460  $\mu\text{é}/100\text{ g}$ , présente un risque de pertes par lixiviation ( $0,36 \leq fK \leq 0,82$ ).

Pour transposer sur le terrain les résultats de laboratoire, on peut considérer qu'un apport de 1  $\mu\text{é}\%$  de K est équivalent à un apport réel de 430 g de KCl/m<sup>2</sup> en supposant que l'épaisseur de la couche de terre dont la composition est

modifiée par celui-ci est de 50 cm et sa densité 1,15 (IRHO, 1960). Ainsi à LM où l'apport est réalisé sur une surface de 15 m<sup>2</sup> autour du tronc, 1  $\mu\text{é}\%$  de K correspond à 6,45 kg de KCl/arbre : à AL où l'apport est fait sur une couronne de 5 m<sup>2</sup>, 1  $\mu\text{é}\%$  correspond à 2,15 kg de KCl/arbre.

La figure 5 montre la variation de K échangeable en fonction des apports de KCl en kg/arbre pour LM. Les deux techniques utilisées conduisent à des résultats du même ordre de grandeur ; l'enrichissement du sol en K étant poursuivi dans l'expérience de rétention pendant une durée plus courte que dans l'expérience utilisant la dilution isotopique, pour un niveau de K échangeable donné, l'expérience de rétention conduit à des apports supérieurs car la quantité de K retenue est plus faible.

Le niveau de K échangeable « efficace » de 0,100  $\mu\text{é}\%$  est obtenu pour des apports compris entre 1,8 et 2,4 kg de KCl/arbre. Ces valeurs recourent les doses conseillées allant de 1,5 à 3 kg de KCl/arbre/an. Au-delà de ce seuil de 0,100  $\mu\text{é}\%$  les augmentations de K échangeable sont encore possibles mais elles deviennent très coûteuses, voire inutiles : les essais d'apport de KCl réalisés à Dabou dans des conditions écologiques identiques à celles de Lamé ont également conduit à proposer le seuil de 0,100  $\mu\text{é}\%$  comme le niveau de K échangeable suffisant à une bonne croissance des arbres (IRHO, 1960).

Les mêmes relations pour AL sont représentées sur la figure 6. Le K échangeable initial trouvé par les différentes méthodes allant de 0,120 à 0,190  $\mu\text{é}\%$ , pour les faibles apports (inférieurs à 0,5 kg de KCl/arbre) les courbes ne sont pas utilisables. Le niveau de 0,290  $\mu\text{é}\%$  proposé plus haut est obtenu pour des apports compris entre 0,75 et 1,12 kg de KCl/arbre. Pour ce sol la comparaison avec les résultats au champ est délicate car la carence en potassium est liée à la richesse de la solution du sol et du complexe absorbant en Ca. De plus la correction d'une carence phosphatée par des apports de phosphate de calcium augmente encore le déséquilibre K-Ca. Il serait nécessaire de réaliser des mesures telles que celles qui ont été exposées dans différentes conditions de composition cationique des solutions utilisées pour enrichir le sol en K.

En conclusion, on peut proposer l'expérience de rétention comme méthode rapide d'estimation du comportement du sol sous l'effet d'une fertilisation potassique. La réalisation d'isothermes d'échange apporte quant à lui des renseignements quantitatifs et qualitatifs. Ils présentent l'avantage de pouvoir être calibré par rapport au sol — définition du coefficient d'activité au-delà duquel les apports sont inutiles car lessivables — et par rapport aux plantes en définissant le seuil de ce même coefficient en deçà duquel le potassium échangeable ne peut pas être prélevé par la plante.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] OUVRY J. F. (1985). — Etude expérimentale de la dynamique du potassium sur deux sols tropicaux. *Thèse de Docteur-Ingénieur ENSA Montpellier*, 254 p.
- [2] FALLAVIER P., OLIVIN J. (1988). — Etude expérimentale de la dynamique du potassium et du magnésium dans quelques sols tropicaux représentatifs des zones de cultures du palmier à huile *Oléagineux*, 43, N° 3, p. 93-105.
- [3] FARDEAU J. C., HETIER J. M., JAPPE J. (1979). — Potassium assimilable du sol : identification au compartiment des ions isotopiquement diluables *C R Acad. Sci Paris*, tome 288, p. 1039-1042.
- [4] SPOSITO G. (1981). — The thermodynamics of soil solutions *Oxford Clarendon Press*, 223 p.
- [5] GOULDING K. W. T., TALIBUDEEN O. (1984). — Thermodynamics of K-Ca exchange in soils. *Journal of Soil Science*, 35, p. 397-408.
- [6] GODEFROY J., DORMOY M. (1988). — Dynamique des éléments minéraux fertilisants dans le complexe « sol-banane-climat ». Application à la programmation de la fumure. II. Cas des sols volcaniques peu évolués de moyenne altitude *Fruits*, 43, N° 3, p. 133-141.
- [7] IRHO (1960). — Rapport annuel, p. 70-71.

## RESUMEN

**Estudio experimental de la dinámica del potasio en dos suelos tropicales utilizados para el cultivo de la palma africana.**

P. FALLAVIER, M. BREYSSE, J. OLIVIN, *Oléagineux*, 1989, **44**, N° 5, p. 197-207.

Los resultados de experimentos de retención del potasio, de medición de dilución isotópica del ión K y los cálculos de los parámetros de intercambios catiónicos identifican tres valores especiales de K intercambiable. El valor más bajo señala el tamaño del compartimiento intercambiable inicial cuyos iones se hallan energéticamente retenidos en el complejo absorbente. El valor intermedio muestra el tamaño que puede alcanzar, con aportes de K, sin que el suplemento de iones retenidos amenace ser lixiviado. El valor más alto señala el tamaño máximo de este compartimiento: no tiene ningún interés desde el punto de vista práctico, porque los suplementos de iones retenidos se lixivian muy fácilmente. Estos valores oscilan entre 0,05-0,10 y 0,27  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  en La Mé y 0,19 a 0,29 y 0,75  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  en Aek Loba. La eficacia máxima de aportes (13,4 % en La Mé y 56 % en Aek Loba) corresponde al llenado del compartimiento intermedio. Esta eficacia se logra mediante aportes que van de 1,8 a 2,45 kg de KCl/árbol en La Mé y 0,8 a 1,12 kg KCl/año en Aek Loba, de acuerdo al método empleado. El fraccionamiento de aportes no muestra interés en estos suelos. El trazado de la isoterma de intercambio y el cálculo del coeficiente de actividad de K intercambiado, previa calibración con resultados obtenidos en el campo, parece un buen método de estudio porque proporciona informaciones cuantitativas y cualitativas sobre la dinámica del potasio intercambiable.

## SUMMARY

**Experimental study of potassium dynamics in two tropical soils used for oil palm growing**

P. FALLAVIER, M. BREYSSE, J. OLIVIN, *Oléagineux*, 1989, **44**, N° 5, p. 197-207

The results of potassium retention experiments and of K ion isotopic dilution measurements and the calculation of cation exchange parameters identify three particular values for exchangeable K. The lowest gives the size of the initial exchangeable compartment, whose ions are retained energetically in the absorbing complex. The intermediate value indicates the size it can reach, with K applications, without there being a risk of the additional ions retained being leached away. The highest value gives the maximum size of this compartment, it is of no practical interest since the additional ions retained are very easily leached away.

These values are 0.05, 0.10 and 0.27  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  at La Mé (LM) and 0.19, 0.29 and 0.75  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  at Aek Loba (AL). The maximum effectiveness of applications (13.4 p. 100 at LM and 56 p. 100 at AL) corresponds to the filling of the intermediate compartment. It is obtained from applications from 1.8 to 2.45 kg KCl/tree/year at LM and from 0.8 to 1.12 kg KCl/tree/year at AL method used. Split applications are not worthwhile on these soils. After calibration with results obtained in the field, tracing the exchange isotherm graph and calculating the coefficient of activity for exchanged K seem to be a good study method, since it provides quantitative and qualitative information about exchangeable potassium dynamics.

## Experimental study of potassium dynamics in two tropical soils used for oil palm growing

P. FALLAVIER (1), M. BREYSSE (2), J. OLIVIN (3)

## INTRODUCTION

The study of potassium and magnesium dynamics in some tropical soils representative of oil palm growing zones has been undertaken in the laboratory [Fallavier, Olivin, 1988]. The results of some of the experiments conducted on soil columns provide information as to the quantities of potassium retained and on the cation exchanges resulting from KCl and  $\text{MgCl}_2$  applications. Other study methods are described here: direct measurement of K retention by soil-solution balance, using the marker  $^{42}\text{K}$  to describe the pool of K ions capable of feeding the plants, thermodynamic parameter measurement of K-Ca, K-Mg and K-Al exchange. These techniques provide elements for explaining potassium dynamics.

The experiments concerned soils at La Mé in Côte d'Ivoire (LM) and at Aek Loba in Indonesia (AL), the main physico-chemical characteristics of which are given in table I.

The overall results obtained from percolating KCl solutions through soil columns from LM and AL are summarized in table II. They show that AL retains K better than LM and that some of the K is retained in non-exchangeable form in AL soil. The rate of 2.3  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  of K corresponds to an application of 100 g KCl/m<sup>2</sup>, if it is assumed that the layer of soil is 50 cm thick.

## I. — DESCRIPTION OF EXPERIMENTS

## 1. — K retention.

This method enables overall and rapid measurement of the quantity of K a soil is capable of holding.

5 g of soil sifted to 2 mm and 50 ml of a K solution whose concentration varies between 0 and 200  $\mu\text{g}/\text{ml}$  are placed in centri-

fuge tubes, this corresponds to applications of between 0 and 5.11  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  of K. After stirring for 16 hours at 20 °C, the tubes are centrifuged and the supernatant is filtered off through 0.5  $\mu\text{m}$  millipore. The quantities of K, Ca, Mg, Al and  $\text{NH}_4$  in this solution are determined. The K retained is the difference between the K applied and the K remaining in the solution.

## 2. — Kinetics of isotopic dilution.

The plants take nutritive elements from the pool of isotopically dilutable ions [Fardeau *et al.*, 1979]. The study of isotopic exchanges between the radioactive potassium introduced in the soil solution and this pool makes it possible to perceive the distribution of potassium between the soil solution, the exchangeable form and less easily exchangeable forms.

In practice, after injecting a quantity, R, of radioactivity in a unique chemical form,  $^{42}\text{KCl}$ , with no effect on the balances in a soil suspension with a soil/solution ratio of 1 : 10, the evolution of the specific radioactivity over time — the ratio between the radioactive K atoms and the total quantity of K atoms — is monitored.

Radioactivity, r, varies over time, t, in accordance with the law:  $r_t = r_1 * t^{-n}$ , where  $r_1$  is the radioactivity in the solution after 1 min, n is a characteristic soil index: it represents the isotopic dilution slope. The smaller the value of n, the faster the isotopic dilution.

Through two readings after 1 min and 10 min, it is possible to know  $n = \log(r_1/r_{10})$ .

The isotopically diluted potassium is  $E_t = \frac{R}{r_1} * p * t^{-n}$  where p is the potassium in solution.  $E_t$  designates the quantity of K which can easily be assimilated by the plants.

The « isotopically exchangeable » potassium is estimated by  $E_t - p$ . When the soil has been K-enriched by a quantity KA, the non-exchangeable potassium fixed can be estimated:

$$K_{\text{fne}} = KA - E_t.$$

(1) GERDAT-CIRAD soil analysis laboratory (3).

(2) IRHO-CIRAD Agronomy Division (3)

(3) CIRAD, B.P. 5035, 34032 Montpellier cedex (France).



$r_1$ ,  $r_{10}$  and  $p$  are measured and  $n$ ,  $E_1$ ,  $E_{10}$ ,  $K_{ie}$ ,  $K_{fne}$  calculated for K applications of between 95 and 2,570  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ . The rate of 95  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  corresponds to the non-radioactive K content of the  $^{42}\text{K}$  solutions delivered, the very short period of  $^{42}\text{K}$  preventing lower concentrations from being obtained.

K applications are made by bringing 100 g of soil into contact with the appropriate KCl solution for 8 weeks at 25 °C; relative humidity is maintained at 30 %.

Isotopic dilution on incubated samples is carried out by stirring a mixture of 10 g of soil and 99 ml of double distilled water for 17 hours. At time  $t = 0$  min, 1 ml of radioactive solution is added. At times  $t = 45$  sec and 9 min 45 sec, a syringe is used to take off homogeneous fractions of the soil/solution suspension, which is filtered through 0.05  $\mu\text{m}$  millipore, so as to have solutions, at the exact times of 1 min and 10 min, which are no longer in contact with the soil.  $r_1$  and  $r_{10}$  in these solutions are measured by liquid scintillation and  $p$ , the potassium in the solution, undergoes quantitative analysis.  $R$  is measured in a control solution without soil, using the same protocol.

### 3. — Exchange isotherms.

The exchange isotherm represents the variation in the ionic fraction of a cation in the absorbing complex depending on its ionic fraction in solution form during an exchange. Thermodynamic processing of this curve produces  $\delta G$ , the variation in free energy during the exchange, whose sign indicates the spontaneous direction of the exchange reaction, and to coefficients of surface activity for the ions exchanged.

They vary from 0 to 1 : their value may be interpreted in terms of the degree of freedom of the exchanged ion and provides information about the energy retaining it.

In the case of the exchange of two cations, A and B, the process is as follows :

— 50 g of soil sifted to 2 mm are washed in a perchlorate solution of cation A, in order to saturate the absorbing complex with A. The soil is then washed until excess A is eliminated, then dried ;

— using two perchlorate solutions, of A and B, at a concentration of 0.01 N, six solutions are prepared containing the two cations in varying proportions, but such that the total concentration remains equal to 0.01 N ;

— fractions of 5 g of A-saturated soil are placed in a set of 6 previously tared centrifuge tubes, then 50 ml of each of the 6 solutions is added ;

— the tubes are stoppered, stirred for 48 hours, then centrifuged. The concentrations of A and B, MA and MB ( $\text{meq}/\text{l}$ ) are measured in the supernatant, from which the ionic fractions in the solution are deduced :

$$\overline{XA} = \frac{MA}{MA + MB} \text{ and } \overline{XB} = \frac{MB}{MA + MB}$$

— the exchanged A and B cations are extracted from the residue by a solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , N. These values are corrected from the quantities of A and B remaining in the solution in contact with the residue which is weighed before extraction.

The ionic fractions are calculated in the soil :

$$XA = \frac{\text{Exch. A}}{\text{Exch. A} + \text{Exch. B}} \text{ and } XB = \frac{\text{Exch. B}}{\text{Exch. A} + \text{Exch. B}}$$

The isotherms are the curves  $XA = f(XA)$  and  $X = f(XB)$ .

Modelling of the exchange described by Sposito [1981] produces  $\delta G$ ,  $f_A$  and  $f_B$ , the coefficients of activity for the ions exchanged. Details of how these parameters are calculated can be found in Ouvry [1985]

## II. — RESULTS AND DISCUSSION

### 1. — Potassium retention.

The curves representing the percentage of potassium retained depending on the applications (Fig. 1) highlight two particular points : one where retention is nil, which corresponds to the situation where K ion distribution is balanced between the solid and liquid phases, the other where the rate of retention is maximum.

At the point of nil retention, the concentration in the solution is 117  $\mu\text{eq}/\text{l}$  in LM soil and 33.5  $\mu\text{eq}/\text{l}$  in AL soil ; the corresponding applications were 120 and 35  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  respectively. This generally reveals the greater retention capacity of AL soil. At LM, the soil solution has to be concentrated for K absorption to take place.

The quantity of retained K increases in line with applications and does not tend towards a limit (within the range of applications made here), even for applications greater than the initial CEC of the two soils.

The maximum retention rate for AL soil is 56 % ; it is obtained for applications between 125 and 190  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ , with virtually no variation in the retention rate between these two limits. At LM, the maximum retention rate is very low (13.4 %) ; it is obtained for a distinctly higher application of 380  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ , but between applications of 325 and 425  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ , it remains higher than 12.7 % These applications lead to a significant increase in exchangeable K : between 0.041 and 0.054  $\text{meq}/100\text{ g}$  for LM and between 0.073 and 0.106  $\text{meq}/100\text{ g}$  for AL.

The evolution of the concentration of the other cations in the solution shows that, for applications below 1,200  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ , K is retained by exchanging with Ca and Mg (LM) or Ca, Mg and  $\text{NH}_4$  (AL).

When applications are higher on LM soil, K is retained by exchange with Al. However, on AL soil, exchangeable cation balances show that some of the K is retained by mechanisms other than exchange. In the soil column experiment, it was already seen that fractions ranging from 7 to 18 % retained K, depending on the application methods, were not exchanged.

With the maximum application of 5,115  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ , LM retains 409  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  and AL 1,061  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ .

The effect of the anion added with the K was estimated for the two rates : 2,000 and 5,115  $\mu\text{eq}/\text{l}$   $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  were used. The effects are identical for both soils : in the presence of  $\text{NO}_3$ , K retention and the corresponding passage of Ca and Mg into the solution are lower than in a chloride medium (by 15 % for LM and 5 % for AL).

In an  $\text{SO}_4$  medium, retention is increased, compared to the chloride medium, by 10 % for LM and 35 % for AL. This phenomenon has often been observed ; it is generally attributed to the specific adsorption of the  $\text{SO}_4$  ion which increases the density of negative charges and favours cation retention.

In order to compare the quantities of K retained in this experiment and in the experiments on soil columns, it is possible to calculate the quantities retained, by interpolation, for applications of 1  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  and 2.3  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  used in the latter experiments (Table III). For the application of 1 meq, the experiment on soil columns leads to retention rates 3.5 (LM) and 2.3 (AL) times higher than the retention experiments.

For the application of 2.3 meq, these ratios fall to 2.2 (LM) and 1.65 (AL). They highlight the fact that the results obtained depend very greatly on the methods used, which differ with respect to the soil/solution ratio, the solution concentrations (during the experiment on soil columns, the 2.3 meq are applied in the first watering) and the duration of the experiments.

### 2. — Isotopic dilution of potassium.

The values of the  $r_1/R$  ratio (Table IV), which indicates the distribution of K between the solution and the isotopically dilutable pool, show that, for a given application, the LM soil solution is much richer than the AL soil solution ; it follows on from this that the easily exchangeable fraction is more restrained in LM soil. These observations corroborate the results of direct retention measurements.

The  $n$  values at LM are very low : this reflects the rapidity of isotopic dilution. At AL, they reveal the existence of a small quantity of less easily exchangeable potassium.

In all cases,  $n$  diminishes in line with KCl applications, since the proportion of K in exchangeable form, compared to the CEC, increases and slows down dilution with other compartments.

The results relative to the measurement of K in solution (P), isotopically dilutable K (Et), isotopically exchangeable K ( $K_{ie}$ ) and non-exchangeable fixed K ( $K_{fne}$ ) are shown in table IV. For nil application,  $p$  was measured directly : at LM,  $p = 21\ \mu\text{eq}/\text{l}$ , at AL,  $p = 6\ \mu\text{eq}/\text{l}$ . The other initial values, corresponding to nil application, were extrapolated from the adjustments of variables compared to KA. Et increases with time, though very little at LM where isotopic dilution is rapid and more markedly at AL. The following is obtained, depending on KA applications :

$$\begin{aligned} \text{for LM } E_1 &= 62.8 + 0.80 * KA \quad (r^2 = .999) \\ \text{and } E_{10} &= 77.2 + 0.83 * KA \quad (r^2 = .999) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{for AL } E_1 &= 123.7 + 0.85 * KA \quad (r^2 = .999) \\ \text{and } E_{10} &= 196.3 + 0.90 * KA \quad (r^2 = .998) \end{aligned}$$

All parameters are expressed in  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ .

Isotopically soluble potassium in non-enriched soil is therefore between 63 and 77  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  at LM and between 123 and 196  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  at AL.  $K_{ie}$ , the difference between Et and P, is between 42 and 56  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  at LM and between 118 and 190  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  at AL.

These values reveal that at LM, the isotopically exchangeable K is very rapidly exchanged (72.5 % in 1 min) and the fraction of least

easily exchangeable potassium is very small: 14  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ . At AL the least easily exchangeable potassium is 72  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  and represent 30 % of the total exchangeable potassium.

Rates of 2,570  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  bring  $K_{ie}$  to 718 and 270  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  for AL and LM.

After 2 months in incubation, a fraction of potassium is retained, which is not exchangeable ( $K_{fne}$ ). It increases in line with KCl applications.

For LM,  $K_{fne}$  reaches 505  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  (measured at 1 min) and 474  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  (measured after 10 min), for the highest application (2,570  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ ). For the lowest application (95  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ ),  $K_{fne}$  goes from 22  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  (after 1 min of isotopic dilution) to 29  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  (after 10 min).

The other experiments did not always reveal this compartment in leaching tests in soil columns for a similar application (2.3  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ ), potassium is retained in exchangeable form. In the small columns, however, a 15.5 % fraction of K is retained otherwise than by exchange for an application of 1,000  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ .

For AL,  $K_{fne}$  is between 345 and 361  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  depending on the duration of isotopic dilution for an application of 2.57  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ . For an application of 1.19  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ ,  $K_{fne}$  is between 172 and 182  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ . Although, in the latter case, the small column experiment gave an identical result ( $K_{fne} = 179\text{ }\mu\text{eq}/100\text{ g}$  for an application of 1  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ ), the experiment on large columns gave lower values ( $K_{fne} = 156\text{ }\mu\text{eq}/100\text{ g}$  for an application of 2.3  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ ).

For the same samples, the results obtained can be compared by isotopic dilution and quantitative analysis of exchangeable K by Co ( $\text{NH}_3$ ),  $K_{exch}$ .

For LM (Fig. 2), there is good agreement between the two analyses. However, for AL,  $K_{exch}$  is lower than  $K_{ie}$ . In the initial soil,  $K_{ie} = 118$  to 190  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ , whereas  $K_{exch} = 70\text{ }\mu\text{eq}/100\text{ g}$ .

The increases in  $K_{ie}$  and  $K_{exch}$  in line with applications are slowed down for an application of around 0.3  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ .

While  $K_{ie}$  increases regularly with the applications, K exchanged by the  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  ion reaches a plateau for the value of 0.190  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ , which could correspond to the filling of the compartments mentioned above. It then increases up to a ceiling of 0.380  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ ; it is known that the size of the  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  ion inhibits its access to certain exchange sites.

As in the previous experiment, measurements of the K remaining in the solution make it possible to determine the applications corresponding to maximum retention. For LM, both techniques lead to very similar applications (0.38  $\mu\text{eq}\%$  by direct retention measurement and 0.34  $\mu\text{eq}\%$  by isotopic dilution), but the fractions retained are different: 13.4 % and 33.0 % respectively. Conversely, for AL, the maximum retentions obtained using both methods are almost equal (56 % and 57 %) but correspond to applications of 190 and 363  $\mu\text{eq}\%$ . For AL, these differences stem from the existence of a compartment which is not readily exchangeable and reveal the respective duration of soil/solution contact: 16 hours in the retention experiment, two months in incubation before measurement by isotopic dilution. For LM, they stem from the retrogradation of part of the application, which is only revealed through measurement by isotopic dilution. It may also be due to incubation prior to measurement.

Nonetheless, the practical information that can be drawn from the relations between K applications and exchangeable K does not give rise to very different conclusions (Fig. 5 and 6)

### 3. — Exchange isotherms.

Figure 3 shows the K-Ca exchange isotherms for both soils and K-Al for LM. As the K-Mg and K-Ca exchanges have very similar characteristics, only the K-Ca exchange isotherms, which are preponderant in both soils, are represented. The apparent preference of the soil for the two cations can be seen through the position of the isotherm compared to the 1st bisector. It can be seen that Al is retained better than K during the K-Al exchange, as the proportion of Al compared to K is always higher in the soil than in the solution. Likewise, the soil is seen to have a preference for Ca (and Mg) compared to K. The orders of apparent preference are closely linked to the concentration of the solution and can be modified by the operating conditions. Thermodynamic processing leads to results independent from these conditions.

The variations in free energy  $\delta G$  (Table V) give a different order of selectivity: reactions are spontaneous in terms of K absorption in all cases. The decreasing order of selectivity is  $K > \text{Ca}$ ,  $\text{Mg} > \text{Al}$  for LM and  $K > \text{Ca} > \text{Mg}$  for AL.

The  $\delta G$  values obtained confirm those found in the literature [Goulding, 1984]. For K-Ca exchange, they range from 4.8 to -1.05 kcal/mole; they depend on the pH, the mineralogy, the rate of organic matter and fertilization.

During the exchange, exchanger selectivity varies with respect to the cations; it tends to diminish for a given cation as and when it is exchanged. The coefficients of activity,  $f$  (Fig. 4), for the exchangeable ions, which, by definition, go from 0 to 1, indicate this evolution. They can generally be interpreted in terms of the degree of freedom of the ions near the surface of the colloids. When  $f$  is close to 0, the ion remains on the surface and is firmly held there. When  $f$  approaches 1, the ion does not remain within the immediate vicinity of the surface and can easily pass into the solution.

For LM, it can be seen that  $fK$  is 0.20 when  $XK$ , the percentage of CEC K saturation, is close to 0 %. When K is exchanged with Ca,  $XK$  increases and  $fK$  veers rapidly towards 1 as soon as  $XK$  reaches 20 %. When  $XK$  exceeds 40 %, K can still be exchanged, but its coefficient of activity is then 1; these ions are retained by very low energy and will be easily leached if there is sufficient drainage. In practice, it is not possible to saturate the CEC with K by more than 20 to 25 %.

On AL soil, it can be seen that  $fK$  increases as of  $fK = 0.20$  when  $XK = 0\%$ . The evolution of  $fK$  is then slightly staggered, compared to that of LM soil, towards larger  $XK$  values, which reveals a slightly higher K fixation capacity for AL soil. The slower evolution of  $fK$  also reveals a greater variety of exchange site types.

## III. — SYNTHESIS AND CONCLUSIONS

### 1. — La Mé soil.

All the methods agree in estimating exchangeable potassium at 50  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ .

Isotopic dilution estimates this fraction to be between 42 and 56  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  depending on exchange duration. The high dilution speed suggests that it is very readily exchangeable. Analyses of the exchangeable potassium by  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  on samples from the different experiments range from 40 to 50  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ .

When the soil is enriched with K, the effectiveness of the applications (percentage of the application remaining in the soil) is maximum, 13.4 %, for an application of 380  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ . This retention brings exchangeable K to 100  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ .

For the highest applications (2,300 to 5,110  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ ) the potassium retained increases exchangeable K up to 270  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  (isotopic dilution) and 460  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  (retention: 409  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  fixed and initial exchangeable K approximately 50  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ ). As shown by the large soil column experiments where retained K went from 579 to 397  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  between the fifth and the twenty-fifth watering, the quantity of K retained depends on the operating conditions in these cases. The  $fK$  values for K exch. = 0.270  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  and K exch. = 0.460  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  - 0.41 and 0.83 respectively, indicate in fact that the additional K exch. included between these two values corresponds to weakly retained ions which can be leached after being retained.

To conclude, the following existing and potential forms can be identified:

- initial exchangeable K at 0.05  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ , which can be increased to 0.100  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  (effective exchangeable K), without the risk of losses through leaching of the retained ions which are responsible for this increase ( $fK \leq 0.26$ );
- potential exchangeable K at 0.27  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ , in the knowledge that the surplus compared to the above form, *i.e.* 0.170  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ , is leachable ( $0.26 \leq fK \leq 0.42$ );
- maximum exchangeable K at 0.46  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ , of which 0.130  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  is immediately leachable ( $0.42 \leq fK \leq 0.86$ ).

### 2. — Aek Loba soil.

The exchangeable potassium in non-enriched soil is evaluated by isotopic analysis at 0.190  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ , but accessibility to exchange sites reveals two compartments; one is rapidly exchanged (0.120  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ ), the other is less easily exchanged (0.070  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ ), 56 % of the K applications between 0.120 and 0.190  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  are retained; they lead to an increase in exchangeable K from 0.067 to 0.106  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ . The maximum quantity of K that can be fixed is 1.050  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ , but only part of it is exchangeable (approximately 0.750  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ ). The K exchangeable by  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  is underestimated: only 0.070  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  is measured on non-enriched soil and its evolution with K applications brings out the existence of a compartment of 0.190  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$ . Based on these measurements and the variations in  $fK$ , the following compartments can be identified for K in the exchange complex:

- K which is not readily exchangeable at 0.070  $\mu\text{eq}/100\text{ g}$  ( $fK \leq 0.22$ );

- exchangeable K at  $0.120 \mu\text{eq}/100 \text{ g}$  ( $0.22 \leq fK \leq 0.31$ ), i.e. an effective exchangeable compartment of  $0.190 \mu\text{eq}/100 \text{ g}$ ;
- potential exchangeable K at  $0.290 \mu\text{eq}/100 \text{ g}$ , with the surplus compared to the exchangeable form, i.e.  $0.100 \mu\text{eq}/100 \text{ g}$ , presenting no significant risk of losses due to leaching ( $0.31 \leq fK \leq 0.36$ );
- maximum exchangeable K at  $0.750 \mu\text{eq}/100 \text{ g}$ , whose surplus, compared to potential exchangeable K, i.e.  $0.460 \mu\text{eq}/100 \text{ g}$ , is liable to losses through leaching ( $0.36 \leq fK \leq 0.82$ )

When transposing the laboratory results to the field, it can be considered that a K application of  $1 \text{ meq } \%$  is equivalent to a true application of  $430 \text{ g}$  of  $\text{KCl}/\text{m}^2$ , assuming that the layer of soil whose composition is modified by this application is  $50 \text{ cm}$  thick with a density of  $1.15$  (IRHO, 1960). Thus at LM, where applications are made over a  $15 \text{ m}^2$  area around the trunk,  $1 \mu\text{eq } \%$  of K corresponds to  $6.45 \text{ kg}$  of  $\text{KCl}/\text{tree}$ , at AL where applications are made in a  $5 \text{ m}^2$  ring,  $1 \mu\text{eq } \%$  corresponds to  $2.15 \text{ kg KCl}/\text{tree}$ .

Figure 5 shows the variation in exchangeable K, depending on KCl applications in  $\text{kg}/\text{tree}$  for LM. The two techniques used give roughly the same results; as soil enrichment with K was continued for a shorter time in the retention experiment than in the isotopic dilution experiment, for a given level of exchangeable K, the retention experiment indicates higher applications since the amount of K retained is lower.

The level of « effective » exchangeable K —  $0.100 \mu\text{eq } \%$  — is obtained for applications of between  $1.8$  and  $2.4 \text{ kg KCl}/\text{tree}$ . These rates overlap with the recommended rates which range from  $1.5$  to  $3 \text{ kg KCl}/\text{tree}/\text{year}$ . Beyond this  $0.100 \mu\text{eq } \%$  threshold, increases in

exchangeable K are still possible, but they become very costly, or even unworkable: KCl application trials conducted at Dabou under identical ecological conditions to those at La M also led to the  $0.100 \mu\text{eq } \%$  threshold being proposed as the exchangeable K level which is sufficient for good three growth (IRHO, 1960).

The same relations are indicated in figure 6 for AL. As the initial exchangeable K found by the different methods ranges from  $0.120$  to  $0.190 \mu\text{eq } \%$ , the curves cannot be used for small applications (under  $0.5 \text{ kg KCl}/\text{tree}$ ). The level of  $0.290 \mu\text{eq } \%$  proposed above is obtained for applications of between  $0.75$  and  $1.12 \text{ kg KCl}/\text{tree}$ . For this soil, a comparison with field results is tricky, since potassium deficiency is linked to the richness of Ca in the soil solution and the absorbing complex. In addition, correcting phosphate deficiency with calcium phosphate applications further increases the K-Ca imbalance. It would be necessary to make measurements such as those described under different conditions with respect to the cationic composition of the solutions used to enrich the soil in K.

To conclude, the retention experiment can be proposed as a quick method of estimating the performance of the soil under the effect of potassium fertilization. The elaboration of exchange isotherms, for its part, provides quantitative and qualitative data. They offer the advantage of being open to calibration with respect to the soil — definition of the coefficient of activity beyond which applications are unworkable because they are leachable — and with respect to the plants, defining the threshold of this coefficient within which the exchangeable potassium cannot be taken up by the plant.



# SODECI

société de développement  
des cultures industrielles

23, rue de l'Amiral-d'Estaing  
75116 PARIS - Tél. : 47 23 72 30  
Télex Sofifom 610581 F

Représentant en France  
de  
SODECI INTERNATIONAL

Spécialisée dans l'agro-industrie tropicale pour  
toutes opérations d'études, de création, de  
réhabilitation et de gestion de Plantations.