

# CHOIX ET MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE DE DOSAGE DU FER FERREUX APPLICABLE AUX SOLS HYDROMORPHES MINÉRAUX\*

par J. F. VIZIER\*\*

Collaboration technique : C. BLANCH\*\*\*

## RÉSUMÉ

*Les problèmes concernant le mode de prélèvement et la représentativité des échantillons sont discutés avant le choix et la mise au point d'une méthode de dosage du fer ferreux dans les Sols Hydromorphes minéraux. Le chlorure d'aluminium à 0,5 % est utilisé comme réactif d'extraction. Le temps d'extraction assez long permet de prélever des échantillons sur le sol en place et de finir le dosage, avec le 2 - 2' dipyridyl par spectrophotométrie en laboratoire. L'absence de sensibilité et la dispersion des résultats sont dues à l'hétérogénéité des horizons des Sols Hydromorphes minéraux.*

## SUMMARY

*The problems relating to the sampling method and representativeness of the samples are discussed before choosing and developing a method for the determination of ferrous iron in mineral hydromorphic soils. 0,5 % aluminum chloride is used as an extractive reagent. The rather long extraction time makes it possible to take samples of the soil in the field and to complete the determination spectrophotometrically in the laboratory using 2,2' dipyridyl. The method is sensitive and the spread in results brings out the heterogeneity of the mineral Hydromorphic Soil horizons.*

\* Cette mise au point se situe dans la phase méthodologique préalable à un programme destiné à l'étude des manifestations des phénomènes d'hydromorphie et de leur déterminisme dans quelques types de sols du Tchad.

\*\* Chargé de Recherches. Centre ORSTOM de Fort-Lamy (Tchad).

\*\*\* Ingénieur chimiste. Chef du Laboratoire du Centre ORSTOM de Fort-Lamy (Tchad).

## PLAN

### INTRODUCTION

#### I. LES PRINCIPES DE LA MÉTHODE DE DOSAGE DU FER FERREUX

1. Mode de prélèvement. Représentativité de l'échantillon.
2. Principe du dosage du fer ferreux. Choix d'une méthode.

#### II. MISE AU POINT DE LA MÉTHODE AU LABORATOIRE

1. Le matériel d'étude.
2. Extraction du fer ferreux.
3. Dosage du fer ferreux.
4. Sensibilité de la méthode.

#### III. CONCLUSION

1. Conclusion sur la méthode de dosage.
2. Critique et utilisation des résultats.

## INTRODUCTION

L'excès d'eau dans les Sols Hydromorphes crée des conditions anaérobies qui provoquent des réductions : celle du *fer* en particulier. L'intensité de ces phénomènes dans le sol dépend de la persistance de l'anaérobiose, mais aussi des caractères des horizons dans lesquels se produisent ces phénomènes (richesse en matière organique, pH...).

La réduction du fer est un processus pédogénétique important ; elle favorise son déplacement, la redistribution de cet élément dans le sol, et permet par voie de conséquence la formation de *ségrégations*. Par ailleurs, le maintien des formes réduites ou la réoxydation du fer se signalent par la juxtaposition de zones de couleurs différentes (grises, brunes, jaunes, rouges...). La présence de ces *caractères morphologiques* semble étroitement liée aux conditions de formation des sols et à ce titre elle intervient à un niveau élevé de la classification actuelle des Sols Hydromorphes minéraux.

La connaissance des quantités de fer ferreux présentes dans le sol à un moment donné peut donc être un des éléments essentiels à la compréhension de la pédogenèse des Sols Hydromorphes minéraux.

### I. LES PRINCIPES DE LA MÉTHODE DE DOSAGE DU FER FERREUX

#### 1. MODE DE PRÉLÈVEMENT. REPRÉSENTATIVITÉ DE L'ÉCHANTILLON

Les analyses de sol courantes s'effectuent sur des quantités de terre de l'ordre de quelques grammes, provenant d'un échantillon plus important prélevé dans un horizon, en général, et qui a été séché, homogénéisé, tamisé et parfois même broyé. La prise de quelques grammes de terre utilisée pour l'analyse est

est dû au fait que le fer réduit se réoxyde très rapidement quand l'échantillon reste à l'air libre (IGNATIEFF, 1941). Il est par conséquent essentiel de mettre *immédiatement* l'échantillon prélevé en contact avec le réactif utilisé pour l'extraction du fer ferreux et de placer le tout à l'*abri de la lumière*.

Du fait de l'impossibilité d'obtenir comme pour les analyses courantes un petit échantillon représentatif (après séchage, homogénéisation, tamisage, etc.) de l'ensemble d'un horizon par exemple, il semble qu'une prise plus importante — 20 grammes au moins (IGNATIEFF, 1941) — réduirait l'inconvénient que constitue le manque de représentativité de l'échantillon pour l'horizon dans lequel il est prélevé. Mais la présence de caractères morphologiques telles que les ségrégations, les zones grises, brunes ou rouges, indique une juxtaposition de petites zones de caractères très différents. Il est donc indispensable, si on veut mettre en évidence les différences qui peuvent exister au sein d'un même horizon par exemple, de faire des prélèvements aussi petits que possible, donc de se placer à l'*échelle des phénomènes*.

Le mode de prélèvement est le suivant : la quantité de terre prélevée est de l'ordre du gramme. On prend plusieurs échantillons par horizon.

## 2. PRINCIPE DU DOSAGE DU FER FERREUX. CHOIX D'UNE MÉTHODE

Le fer ferreux est extrait par un *réactif acide*, puis dosé par colorimétrie. Le 2-2' dipyridyl convient bien à cette détermination, il forme un complexe rouge avec toutes les formes du fer réduit exceptées celles où le fer est lié à un atome d'azote (produit ayant un noyau pyrrol, très rare dans les sols) (1).

La méthode doit présenter deux avantages essentiels :

- être *adaptée* à des prélèvements faits sur le sol en place, qui permettent l'étude du sol dans ses *conditions naturelles*,
- être suffisamment *sensible*, ce qui exclut la possibilité de déterminer l'intensité de la coloration autrement qu'en laboratoire avec un spectrophotomètre.

La détermination du fer ferreux comprend donc trois phases :

- sur le terrain : prélèvement et début de l'extraction,
- pendant le transport des prélèvements du terrain au laboratoire : suite de l'extraction,
- au laboratoire : fin de l'extraction et dosage par colorimétrie.

Ceci nécessite l'utilisation d'un réactif acide permettant un temps d'extraction assez long (transport des prélèvements du terrain au laboratoire), *temps* durant lequel *tout le fer ferreux* existant dans l'échantillon *au moment du prélèvement* est extrait en l'absence de toute possibilité d'oxydation ou de réduction supplémentaire.

(1) Le dosage peut se faire également par titrage avec un oxydant (pouvoir réducteur de  $Fe^{2+}$ ) — permanganate ou iodate de potassium (VAN LOON 1965), mais le dosage est erroné si l'échantillon contient de la matière organique. Cette méthode est donc inapplicable aux prélèvements d'horizons humifères.

Les réactifs déjà utilisés pour l'extraction du fer ferreux du sol, sont très nombreux : acide chlorhydrique dilué (MORISSON et DOYNE 1914), acide chlorhydrique - chlorure d'ammonium (JEFFERY, 1961), acide sulfurique-sulfate d'ammonium en solution normale pendant 12 à 24 heures (ZAVALISHIN — VERIGINA — MAKSYMUK, 1940-1953), acétate de sodium à pH 2,8 (KUMADA et ASAMI, 1958) ou à pH 3 (TAKAI et coll., 1958), sulfate d'aluminium en solution décimoléculaire à pH 2,5 (LIU et YU, 1962), chlorure d'aluminium à 3 % (IGNATIEFF, 1941). Pour les minéraux peu altérés et les silicates, WALKER et SHERMAN, 1962 préconisent un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique, solution reprise par MITSUCHI et OYAMA, 1963 et VAN LOON, 1965.

Tous ces réactifs acides provoquent la réduction du fer en présence de matière organique (MORI-

ponné par l'acétate de baryum à 3 % jusqu'à l'obtention d'un pH de 7, a également été employé (BAO — LIU — YU, 1964) mais il n'extrait pas tout le fer ferreux (BAO et *al.*, 1964). j 0 Tr38.64m

Le chlorure d'aluminium, bien que présentant les inconvénients des réactifs acides, est choisi parce qu'il a été démontré expérimentalement (IGNATIEFF, 1941) qu'il est un des meilleurs réactifs d'extraction du fer ferreux. La mise au point suivante, a pour but de remédier à ces inconvénients tout en adaptant la méthode de dosage aux impératifs de l'étude des sols en place.

## II. MISE AU POINT DE LA MÉTHODE AU LABORATOIRE

### 1. LE MATÉRIEL D'ÉTUDE

Les expériences suivantes reproduisent des conditions d'hydromorphie en laboratoire. Elles sont effectuées sur des volumes de terre non perturbés qui conservent le caractère d'hétérogénéité du sol (cylindres métalliques enfoncés verticalement dans le sol). Les prélèvements faits dans deux horizons d'un sol hydromorphe, ont été mis dans les bacs en matière plastique A et B et soumis à un engorgement total par addition d'eau permutée jusqu'à l'obtention de la submersion de la surface de la terre dans les bacs (1).

### 2. EXTRACTION DU FER FERREUX

La réduction du fer étant due directement ou indirectement à l'activité des microorganismes (AFANAS'YEV, 1930 ; BETREMIEUX, 1951 ; BLOOMFIELD, 1951 ; KARBACH, 1961 ; STARKEY, HALVORSON, 1927) et favorisée par l'acidité du milieu, on a soulagé d'inertion ces deux facteurs pendant la durée de l'extraction afin d'éviter toute réduction supplémentaire.

(1) Bac A : horizon 0-10 cm. 4,9 % de matière organique, pH : 5,5.  
Bac B : horizon 15-25 cm. 1,6 % de matière organique. pH : 4,4.

**a Etude de l'influence de l'acidité du milieu d'extraction**

On a utilisé dans un premier essai (après 48 heures de submersion pour les deux bacs), le chlorure d'aluminium à 3 % (IGNATIEFF, 1941) — solution ayant un pH de 2,9 — avec les temps d'extraction suivants : 20 minutes, 24 heures, 48 heures. Les prélèvements sont faits en deux exemplaires (1).

A			durée de l'extraction	B		
20 mn	24 h	48 h		20 mn	24 h	48 h
345	511	516	γFe <sup>2+</sup> par g de sol sec	87	242	470
234	486	673		110	296	320

On constate, d'une part une forte dispersion des résultats, d'autre part une augmentation sensible des quantités de fer ferreux extraites en fonction du temps d'extraction : figure 1, courbe IA et IB.

Dans un deuxième essai (durée de submersion différente pour les deux bacs) on a utilisé le chlorure d'aluminium à 0,5 % — solution ayant un pH de 3,6 — avec les temps d'extraction suivants : 1 heure, 3 heures, 24 heures, 48 heures. Les prélèvements sont faits en 4 exemplaires au moins.

A				durée de l'extraction	B			
1 h	3 h	24 h	48 h		1 h	3 h	24 h	48 h
878	1 300	1 410	1 515	γFe <sup>2+</sup> par g de sol sec	72	80	50	122
640	1 040	1 510	2 240		9	39	50	115
648	1 200	1 620	2 160		30	103	78	107
688	1 250	2 300	2 250		63	—	163	106
			2 010					85
			1 195					88
			1 760					
			1 320					

On constate toujours la même dispersion dans les résultats, mais les courbes 2A et 2B de la figure 1, représentatives de la variation des quantités de fer ferreux extraites en fonction de la durée de l'extraction, accusent un palier à partir de 3 heures d'extraction pour l'échantillon le moins riche en fer et à partir de 24 heures pour le plus riche. Il n'y a donc pas de réduction supplémentaire mais simplement extraction complète du fer ferreux existant dans l'échantillon au moment du prélèvement.

(1) 1 g de terre environ dans 50 ml de chlorure d'aluminium.



### 3. DOSAGE DU FER FERREUX

L'extraction terminée, le contenu de l'erlenmeyer est centrifugé, la terre recueillie est séchée à l'étuve et pesée ; le liquide surnageant est filtré (1). Après dilution convenable, on ajoute à une aliquote (10 ml contenant entre 1 et 10  $\gamma$  de  $Fe^{2+}$ ), un volume égal de solution tampon standard d'acétate (pH 4,62) à 0,2 % de 2 - 2' dipyridyl. La colométrie est effectuée à 5 200 Å (2). Les résultats obtenus sont comparés à ceux d'une gamme étalon (0 à 10  $\gamma$  de  $Fe^{2+}$  pour 10 ml).

SCHNITZER et DELONG (1954) émettent une objection quant à l'emploi du 2 - 2' dipyridyl pour la détermination du fer ferreux dans des échantillons contenant de la matière organique. D'après ces auteurs, la séquestration des ions ferreux par le dipyridyl a pour effet d'augmenter le potentiel d'oxydation du couple fer ferreux - fer ferrique et, dans un système contenant des composés organiques oxydables, la diminution de l'activité du fer ferreux provoque une oxydation des substances organiques et par conséquent, une réduction du fer ferrique. En conséquence, des essais ont été effectués pour déterminer les variations de la coloration en fonction du temps.

A plusieurs aliquotes (10 ml) prélevés dans chaque échantillon on ajoute 10 ml de solution tampon à 0,2 % de 2 - 2' dipyridyl et on effectue la mesure : 5 minutes - 20 minutes - 1 heure - 2 heures, après l'addition du réactif (3). Tous ces essais sont faits en double exemplaire, les uns sont conservés à l'abri de la lumière, les autres exposés aux rayons lumineux.

On constate d'une part, que l'action des rayons lumineux est négligeable, d'autre part qu'il existe un palier pour la gamme des concentrations allant de 2 à 5  $\gamma$ /10 ml entre 20 minutes et 1 heure (voir fig. 2).

Dans une autre expérience, deux séries semblables étant réalisées, on ajoute aux échantillons d'une des séries 0,5 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine (réducteur aux pH acides, SNELL et *al.* 1956) avant l'addition de la solution tampon contenant le 2 - 2' dipyridyl. La mesure est effectuée au bout d'une heure. On n'observe aucun effet dû au chlorhydrate d'hydroxylamine.

Les résultats précédents permettent de conclure qu'il n'y a pas de fer ferrique (effets nuls des rayons lumineux et chlorhydrate d'hydroxylamine) dans les solutions sur lesquelles s'effectue la colorimétrie.

### 4. SENSIBILITÉ DE LA MÉTHODE

On a par ailleurs dosé des quantités de fer ferreux de l'ordre de 2 à 3  $\gamma$  par gramme de sol sec dans des échantillons provenant d'un horizon sableux engorgé présentant peu de caractères favorables à

ne provoque pas, pendant l'extraction, de réduction du fer présent dans l'échantillon (10 ‰ de fer total).

(1) Opération effectuée à l'abri des rayons lumineux.

(2) Spectrophotomètre à prismes Jean et Constant, cuves 5 cm.

(3) Opérations effectuées sur 14 échantillons, sur 2 échantillons on a fait des mesures 3 h et 4 h après l'addition de 2-2' dipyridyl.

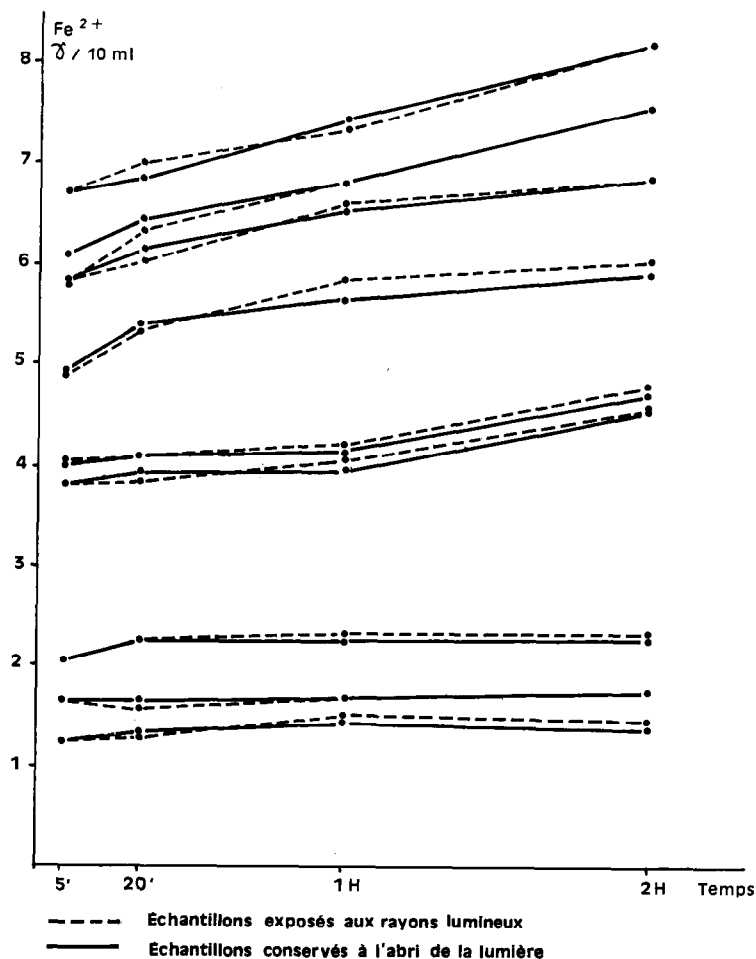


FIG. 2. — Evolution de l'absorption de la lumière ( $\lambda = 5\,200 \text{ \AA}$ ) par la solution colorée exprimée en concentration en fer ferreux, en fonction du temps.

La reproductibilité de la méthode ne peut pas être testée. La détermination du fer ferreux dans le sol comprend deux parties : l'extraction et le dosage proprement dit par colorimétrie. Si la colorimétrie est une méthode éprouvée qui donne une bonne reproductibilité, on ne peut pas par contre calculer celle relative à l'extraction du fait de l'impossibilité, étant donné le mode de prélèvement, d'avoir deux ou plusieurs échantillons comparables.



### III. CONCLUSIONS

#### 1. CONCLUSION SUR LA MÉTHODE DE DOSAGE

L'utilisation du chlorure d'aluminium à 0,5 % autorise des temps d'extraction suffisamment longs permettant le transport des prélèvements du terrain au laboratoire. Pour les Sols Hydromorphes minéraux, contenant moins de 5 % de matière organique, l'utilisation du 2 - 2' dipyridyl comme réactif du fer ferreux est justifiée, les causes d'erreurs signalées par certains auteurs n'ayant pas été mises en évidence (SCHINTZER, DELONG, 1954). Cette méthode est par conséquent *adaptée* à l'étude des Sols Hydromorphes minéraux dans les conditions naturelles et présente en outre l'avantage d'être *sensible*. Le protocole à suivre pour la détermination du fer ferreux est donc le suivant :

- Prélever en plusieurs prises 1 g de terre environ ;
- Mettre le prélèvement dans un erlenmeyer contenant 50 ml de chlorure d'aluminium à 0,5 %
- agiter — conserver à l'abri de la lumière — durée de l'extraction : 24 à 48 heures ;
- Centrifuger et filtrer le liquide surnageant (à l'abri de la lumière) ;
- Recueillir la terre, la faire sécher à l'étuve et la peser ;
- Diluer jusqu'à l'obtention d'une solution contenant entre 2 et 5  $\gamma$  de  $\text{Fe}^{2+}$  pour 10 ml ;
- Ajouter à 10 ml de solution, un volume égal de solution tampon standard d'acétate (pH 4,62) à 0,2 % de 2 - 2' dipyridyl ;
- Effectuer la mesure au spectrophotomètre à 5 200 Å, une heure après l'addition du réactif ;
- Comparer les résultats à ceux d'une gamme étalon.

#### 2. CRITIQUE ET UTILISATION DES RÉSULTATS

Une *critique* importante peut être faite à cette méthode : la *dispersion* des résultats obtenus (voir fig. 1). Cette dispersion due à l'hétérogénéité du sol et au mode de prélèvement (sans échantillonnage possible) n'est pas particulière à la détermination du fer ferreux. Des travaux en cours ont permis de constater, par des mesures de terrain et de laboratoire, l'existence de fortes différences de potentiel d'oxydo-réduction dans un même horizon.

Ces différences qui sont de l'ordre de 200 à 300 millivolts dans des horizons humifères de sols inondés, indiquent la juxtaposition de zones plus ou moins réductrices.

De même la répartition de la matière organique est aussi assez hétérogène. Le dosage du carbone organique de la terre recueillie après centrifugation (1) et séchée permet le calcul du coefficient de corrélation existant entre la quantité de fer ferreux et le taux de matière organique.

---

(1) Dosages réalisés sur les prélèvements ayant servi à la mise au point de la méthode. Les matières organiques légères ont été éliminées (après centrifugation). Le coefficient de corrélation serait vraisemblablement plus élevé si le calcul était effectué sur la matière organique totale. Le carbone organique est dosé par la méthode WALKLEY et BLACK.

Fer ferreux en $\gamma/g$ de sol sec.....	1 410	1 510	1 620	2 300	1 195	1 320	1 515	1 760	2 010	2 160	2 240
% de matière organique .....	4,34	4,80	4,66	5,35	4,34	4,88	5,02	5,35	5,08	5,40	5,67

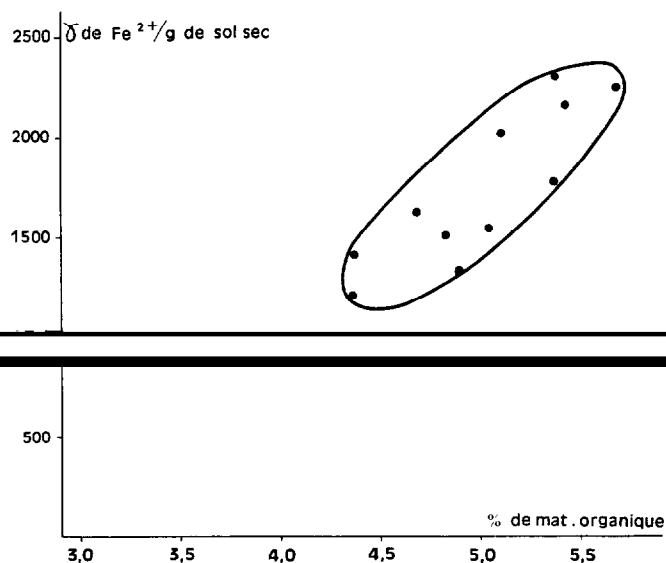


FIG. 3. — Relation existant entre les quantités de fer ferreux dans le sol et le taux de matière organique.

Le coefficient de corrélation, positif (+ 0,77) et hautement significatif pour les 11 couples de résultats sur lesquels ont été effectués les calculs (fig. 3) indique que la répartition de la matière organique dans le sol a une influence directe sur l'hétérogénéité des résultats de fer ferreux. Cette constatation corrobore l'idée souvent exprimée suivant laquelle la réduction du fer est favorisée par la matière organique.

Les travaux en cours montrent que la dispersion des résultats ne peut pas être vraiment considérée comme un inconvénient puisqu'elle traduit bien les différents états de réduction existant dans un horizon à un moment donné : par contre elle peut rendre difficile l'utilisation des résultats en particulier pour l'étude

## BIBLIOGRAPHIE

- AFANAS'YEV (Ya-N), 1930. — Anaerobic and bog processes. *Pochvovedenie*, n° 6.
- BAO (H.M.), LIU (C.K.), YU (T.S.), 1964. — Studies on oxidation reduction processes in paddy soils. VI Determination of
- BETREMIEUX (R.), 1951. — Étude expérimentale de l'évolution du fer et du manganèse dans les sols. *Ann. agron.* n° 3, pp. 193-295.

- BLOOMFIELD (C.), 1951. — Experiments on the mechanism of gley formation. *J. Soil Sci.*, vol. II, pp. 196-211.
- BLOOMFIELD (C.), 1964. — Mobilisation phenomena in soils. *Rep. Rothamsted exper. Stat.*, 1963, pp. 226-239.
- IGNATIEFF (V.), 1937. — Method for determining ferrous iron in soil solutions and a study of the effect on light on the reduction of iron by citrate and 2-2' dipyridyl. *J. Soc. chem. Industr.*, 56, pp. 407-410.
- IGNATIEFF (V.), 1941. — Determination and behaviour of ferrous iron in soils. *Soil Sci.*, vol. 51, pp. 249-263.
- JEFFERY (J.W.O.), 1961. — Defining the state of reduction of a paddy soil. *J. Soil Sci.*, vol. 12, pp. 172-179.
- KARBACH (C.), 1961. — Investigations on the effects of soil micro organisms on the redox conditions in soil. *Landw. Forsch.*, 14, pp. 64-69. (Résumé anglais dans *Soils and Fert.* XXIV-5-2311).
- KUMADA (K.), ASAMI (T.), 1958. — A new method for determining ferrous iron in paddy soils. *Soil and Plant Food*, vol. III, pp. 187-193.
- LIU (C.K.), YU (T.J.), 1962. — Oxidation reduction processes in paddy soils. V : Determination of the reducing compounds. *Acta Pedol. sin. vol. X*, pp. 13-28 (Résumé anglais dans *Soils and Fert.* XXIV-1-8).
- MITSUCHI (M.), OYAMA (M.), 1963. — On the fractional determination of total ferrous and ferric iron in soil. *J. Sci. Soil. Manure*, vol. 34, n° 1, pp. 23-27 (Résumé anglais dans *Soil Sci. Plant Nutrition*, vol. 9, n° 4, p. 37).
- MORISON (C.G.T.), DOYNE (H.C.), 1914. — Ferrous iron in soils. *J. agric. Sci.*, 6, pp. 97-101.
- SCHNITZER (M.), DELONG (W.A.), 1954. — Note on the reaction of 2-2' dipyridyl with iron in the presence of organic matter. *Canad. J. agric. Sci.*, 34, 324.
- SNELL (F.D.), SNELL (C.T.), SNELL (C.A.), 1956. — Colorimetric methods of analysis including photometric methods. 3 éd. J. Van Nostrand, Co., Princeton, N.J., 3 vol. 239 + 793 + 576 p.
- STARKEY (R.), HALVORSON (H.), 1927. — Studies on the transformation of iron in nature. *Soil Sci.*, 24, 6, pp. 381-402.
- TAKAI (Y.), KAMURA (T.), ADACHI (J.), 1958. — On dynamic behavior of iron compound in paddy soils. II. An improved method for determining ferrous iron in the waterlogged soil. *J. Sci. Soil Manure*, vol. 29, n° 5, pp. 216-220. (Résumé anglais dans *Soil and Plant Food*, vol. 4, n° 2, p. 104).
- VAN LOON (J.C.), 1965. — Tritimetric determination of the iron. II Oxide content of silicates using Potassium Iodate. *Talanta*, vol. 12, pp. 599-603.
- WALKER (J.L.), SHERMAN (G.D.), 1962. — Determination of total ferrous iron in soils. *Soil Sci.* vol. 93, pp. 325-328.
- ZAYDEL'MAN (F.R.), 1965. — Mineral hydromorphic soils of the Forest zone. *Soviet Soil Sci.*, n° 12, pp. 1408-1419.