

LA DÉTERMINATION DU FER LIBRE DANS LES SOLS A SESQUIOXYDES*

P. SEGALEN**

avec la collaboration de Mmes F. ROBIN et M.N. ICHTERTZ,
pour les analyses chimiques

de Mlle G. FUSIL, pour les déterminations aux RX ;

de M. J.F. PARROT, pour les examens optiques.

RÉSUMÉ

Un examen critique de la méthode de DEB pour la détermination du fer libre des sols à sesquioxydes a été effectué. Une gamme de sols originaires de divers pays d'Afrique, de Madagascar et du Liban a été examinée. La méthode de DEB a été répétée jusqu'à ce qu'un palier soit obtenu dans la courbe cumulative, oxyde de fer extrait/nombre d'extractions.

Les différents échantillons présentent des comportements très variés. Le palier recherché est atteint au bout d'un nombre d'extractions variant de 3 à 10. La couleur des échantillons varie considérablement et change plus ou moins vite en fonction des traitements. L'examen optique des résidus fait apparaître qu'il n'y a plus de minéraux secondaires, mais des minéraux primaires dont quelques-uns sont encore abondants (magnétite, pyroxène, épidote, etc.). L'examen aux rayons X confirme la disparition des oxydes et hydroxydes. D'autres constituants sont attaqués en même temps que les produits ferrugineux. Des teneurs assez fortes en alumine, faibles en silice passent en solution. Chaque échantillon a un comportement presque particulier ; ce qui rend les déterminations en série sujettes à des erreurs.

ABSTRACT

The DEB procedure to determine soil free iron oxides has been used on a number of sesquioxidic soil samples. Different soils collected in various countries of Africa, in Madagascar, and in the Lebanon have been examined. The DEB technique using sodium dithionite has been tried a number of times until the cumulative curve oxide extracted plotted against the number of extractions, gives a strait horizontal line.

* Ce travail a été effectué avec le concours financier de la D.G.R.S.T.

** Services Scientifiques Centraux de l'ORSTOM, 93-BONDY.

The various samples under study show very different behaviours. The extraction of free iron oxides is over after three to ten extractions. The color of the samples differs greatly and changes considerably during the treatments. Optical examination of the residues shows that secondary products can no more be recognized ; but some primary products are still abundant e. g. magnetite, pyroxene, mica, epidote, etc. X Ray diagrams confirm that secondary products are gone. Other constituents than iron oxides and hydroxides are attacked by the reagent. Appreciable amounts of alumina and silica go into solution. Each sample has a particular behaviour ; so determinations in great numbers are not recommended.

PLAN

Avant-Propos

1. INTRODUCTION

- 1.1. Les notions de « ferrugination » et de « fer libre »
- 1.2. Extraction et dosage du fer libre
- 1.3. Contrôle et validité des méthodes

2. TECHNIQUES ET MATÉRIEL

- 2.1. Technique utilisée. La méthode DEB
- 2.2. Echantillons examinés. Caractéristiques essentielles

3. RÉSULTATS OBTENUS ET DISCUSSION

- 3.1. Etude quantitative
- 3.2. Contrôle des traitements
 - 3.2.1. Couleur
 - 3.2.2. Examen optique
 - 3.2.3. Examen aux rayons X
 - 3.2.4. Examen des résultats fournis par quelques échantillons
 - 3.2.5. Comportement des constituants, autres que ferrugineux

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

AVANT-PROPOS

Dans les travaux antérieurs (SEGALEN, 1968 ; SEGALEN et LEAL SILVA 1969), on s'est efforcé d'apporter des précisions sur quelques produits ferrugineux des sols à sesquioxydes : les formes amorphes et les formes facilement extractibles. Celles-ci ne présentent en fait qu'une fraction modeste du fer présent dans le sol. Il existe dans celui-ci des quantités beaucoup plus importantes de produits assez divers et rassemblés sous l'appellation de « fer libre » dont l'origine est due à la « ferrugination ».

On essaiera tout d'abord de préciser le sens de ces deux vocables et, en tout cas, de fixer celui qui est retenu dans ce texte. Les différentes techniques préconisées pour extraire du sol le fer libre sont examinées brièvement. L'une d'elles, présentée en 1950 par DEB, fait l'objet d'une étude attentive.

Les résultats fournis par cette méthode sont discutés. Dans les conclusions, on s'efforcera de porter un jugement sur les résultats obtenus et la valeur que l'on peut attacher aux résultats fournis par une telle méthode.

1. INTRODUCTION

1.1. LES NOTIONS DE « FERRUGINATION » ET DE « FER LIBRE »

Dans l'étude des sols des zones intertropicale et méditerranéenne, on parle volontiers de « ferrugination » pour qualifier un processus qui a fait apparaître dans le sol des quantités variables de produits ferrugineux, ce qui a pour effet le plus immédiat de lui conférer une couleur vive, le plus souvent jaune ou rouge. Ce processus qui agit par hydrolyse, oxydation, déshydratation a pour effet de détruire les structures de certains minéraux constitutifs des roches, de séparer le fer des réseaux primitifs. Le métal isolé de la structure originelle sous une forme probablement ionique, peut alors entrer dans des combinaisons nouvelles telles que des oxydes et hydroxydes amorphes ou cristallisés qui confèrent leur couleur aux sols.

Ces formes nouvelles sont couvertes par l'appellation de « fer libre » très utilisée dans la littérature pédologique. Il apparaît très rapidement que cette expression n'a pas le même sens pour tous. Certains auteurs omettent de préciser leur acception, d'autres proposent des définitions partielles ou complètes. C'est ainsi que, pour ROBICHET (1957), le fer libre comprend tout le fer de formation secondaire dont le fer mobile*. TSYURUPA (1961) indique que les oxydes de fer libre comprennent tous les composés naturels amorphes et cristallisés du fer avec l'oxygène et les ions hydroxyle. SCHEFFER, MEYER, BABEL (1961) entendent par « fer libre du sol », tous les composés du système $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}/\text{H}_2\text{O}$: oxydes, hydroxydes tels qu'hématite, maghémite, magnétite, goethite, lépidocrocite, de même que toutes les formes stables hydratées, telles que limonite, hydrohématite, etc., COFFIN (1963), déclare que le fer libre comprend les oxydes de fer formés dans le sol, mais non les produits où le fer fait partie du réseau des autres minéraux. BERNIER et CARRIER (1968), incluent dans le fer libre les formes ioniques, les « oxydes hydreux » et les combinaisons temporaires avec la matière organique.

Si l'on examine tous les constituants contenant du fer que l'on peut trouver dans les sols, on peut les ramener aux groupes suivants :

- a) Minéraux primaires, hérités des roches et sujets à l'altération tels que périclites, grenats, épidotes, amphiboles, pyroxènes, spinelles dont la magnétite, etc.
- b) Minéraux secondaires, où le fer peut être inclus dans le réseau d'un minéral argileux où il occupe le plus souvent des sites octaédriques (montmorillonite ferrifère, nontronite ; illite ferrifère, vermiculite, chlorite, minéraux interstratifiés). Dans les montmorillonites et illites, le fer est sous forme trivalente, dans les vermiculites et chlorites, le plus souvent sous forme bivalente.

* Par « fer mobile », ROBICHET entend le fer lié à un produit organique complexant.

c) Minéraux secondaires, où le fer appartient à un oxyde ou hydroxyde qui peuvent se présenter sous une forme cristallisée ou amorphe.

d) Complexes organiques, où le fer est engagé dans des combinaisons où il existe sous une forme non ionique.

Les formes (a) sont évidemment à exclure des formes dites libres, et en particulier la magnétite qui, lorsqu'elle existe dans les sols, est toujours héritée (cas des sols dérivés de basalte par exemple) ;

Il en est de même des composés (b), car une fois enfermé dans un réseau silicaté, le fer n'est plus susceptible de participer à la pédogenèse sans une destruction du réseau, par conséquent une modification complète des conditions qui lui ont donné naissance.

Les formes appartenant à la catégorie (c) sont celles qui correspondent le mieux à la notion habituelle du fer libre. On peut y inclure le fer engagé dans une combinaison organique ; il s'agit dans ce cas d'édifices généralement peu stables et ne contenant que des quantités assez faibles de métal. Sous une forme (c) On peut comprendre des formes amorphes : Fe_2O_3 ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (stilpnosidérite) ou cristallisées : hématite α Fe_2O_3 , maghémite γ Fe_2O_3 , goethite α FeOOH et lépidocrocite γ FeOOH .

Les formes organiques (d) peuvent être très variées. Il s'agit de grosses molécules où le fer est chélaté par suite de son rôle d'accepteur d'électrons fournis par les oxygène ou azote de diverses fonctions organiques reliées entre elles.

Ce fer libre peut prendre dans le sol les formes les plus diverses. Il peut être fixé sur les minéraux argileux (D'HOORE, 1949, D'HOORE, FRIPIAT et GASTUCHE, 1954), il peut être finement dispersé ; il peut se rassembler en collections de taille variable (concrétions, amas, etc.), il peut constituer un élément visible important des horizons de certains sols (sols podzoliques et podzols) ; constituer des accumulations considérables comme dans les cuirasses (ferrugineuses ou ferro-alumineuses). C'est à ce fer libre que sont attribuées certaines propriétés du sol comme parfois la structure ; mais aussi et surtout la couleur. Ce fer est également considéré comme responsable de la rétrogradation de l'acide phosphorique et de la formation de certains agrégats rebelles aux dispersants les plus efficaces du sol. C'est lui qui est également concerné lorsqu'on parle des sols à sesquioxydes (ferrallitiques, ferrugineux tropicaux, rouges et bruns méditerranéens), de certains sols hydromorphes, etc. Une estimation correcte de ce « fer libre » apparaît donc comme un des meilleurs moyens de contribuer à une bonne caractérisation de ces sols.

Par conséquent, dans ce texte, on entendra par « *ferrugination* » un processus pédogénétique fondamental pour les sols à sesquioxydes* (particulièrement abondants dans les zones inter-tropicale et méditerranéenne) et important pour ceux de la zone tempérée ; ce processus se traduit par la séparation du fer des minéraux constitutifs des roches et son individualisation dans les sols sous de nouvelles formes. Celles-ci, produites au cours de la pédogenèse, et susceptibles de participer à la différenciation pédologique actuelle comprennent des formes minérales amorphes ou cristallisées ou des formes organiques dont l'ensemble constitue le « *fer libre* ».

1.2. EXTRACTION ET DOSAGE DU FER LIBRE

La connaissance qu'ont les pédologues du « fer libre » est fondée avant tout sur les techniques analytiques qui permettent de l'extraire et de l'estimer.

* Ce processus n'est spécifique d'aucune classe ou sous-classe couverte par ce vocable.

L'estimation du fer dans une solution est un problème relativement simple devant lequel l'analyste est bien armé puisqu'il existe une gamme très étendue de méthodes gravimétriques, volumétriques, colorimétriques qui offrent un grand choix de techniques suivant la quantité de produit présent, et la nature des produits l'accompagnant (une revue détaillée a été fournie par SEGALIN, 1964).

Mais, l'extraction du fer du sol est un problème très différent et pour lequel des solutions diverses ont été proposées. Des complexants et réducteurs doux, comme l'acide oxalique, ont été utilisés par TAMM (1922), DEMOLON (1926), LUNDBLAD (1934) ; abandonné un moment, cet acide a été réutilisé, soit seul par McKEAGUE et DAY (1966), soit associé à l'hydrosulfite de sodium par DUCHAUFOR et SOUCHIER (1966). Un réducteur et acide modéré, l'hydrogène sulfuré, a été préconisé par TRUOG et DROSDOFF (1935). Cette technique apparaît efficace, mais l'emploi d'un gaz nauséabond et toxique a provoqué son abandon. Peu après, de nouvelles méthodes mettent en œuvre la réduction des produits ferriques par de l'hydrogène naissant, obtenu par l'action d'un milieu tamponné à pH acide contrôlé sur un métal ; l'aluminium a été utilisé par DION (1944), le magnésium par JEFFRIES (1946).

L'hydrosulfite ou dithionite de sodium, $S_2O_4Na_2$, est utilisé dans l'industrie chimique pour le blanchiment des argiles, dans la réduction de certains colorants, en vue de leur fixation sur les tissus (indigo par exemple). En 1950, DEB utilise ce produit pour réduire et dissoudre les produits ferrugineux libres des sols. Le réactif d'usage commode, la technique facile à mettre en œuvre, connaissent rapidement un succès qui a été et demeure important, si l'on en juge par tous les perfectionnements ou modifications qui lui ont été apportés peu à peu par HANISSET et WAGEMANS (1949), AGUILERA et JACKSON (1953), MITCHELL et McKENZIE (1954), MEHRA et JACKSON (1960), etc. Toutes les modifications portent sur le pH et la solution tampon adoptés. En fait, il s'agit bien, dans tous les cas, de la méthode DEB légèrement modifiée. Les variantes les plus récentes sont celles qui ont été proposées par KILMER (1960) SCHEFFER et al. (1961) et COFFIN (1963). Des modifications importantes ont été apportées par DUCHAUFOR et SOUCHIER (1966). A l'action de l'hydrosulfite a été ajoutée celle de l'acide oxalique, et une technique mettant en œuvre deux réactifs dont on attend que les effets s'ajoutent a été préconisée et mise en œuvre.

Actuellement, le réactif à l'hydrosulfite de sodium est utilisé, sous une des nombreuses variantes de la technique originelle de DEB, très largement pour l'étude des sols des pays tempérés (DECONINCK, 1967), des pays tropicaux (HUSSAIN, 1966, BORNEMISZA et IGUE, 1967). Dans les laboratoires de l'ORSTOM cette méthode est couramment employée pour estimer le contenu en fer libre des sols (DABIN, 1966) ; c'est la raison pour laquelle, une attention particulière est portée sur cette technique et sur les résultats qu'elle permet d'obtenir.

Enfin, différents chercheurs ont constaté que l'action de la lumière permettait d'obtenir de meilleures dissolutions même avec des réactifs considérés comme « doux » et généralement peu efficaces. SCHOFIELD (1950), avec DEB, est le premier à avoir mis en évidence que la lumière solaire accélère la dissolution du fer en milieu oxalique. DE ENDREDY (1962) observe que, dans le rayonnement solaire, ce sont les rayons ultra-violet qui sont les plus efficaces et met au point une technique où l'irradiation par l'ultra-violet est l'élément essentiel. SCHWERTMANN (1964) a également utilisé cette méthode aux ultra-violet.

Devant la très large gamme de techniques disponibles, on n'a pas cherché à en ajouter une nouvelle, mais à savoir de manière aussi précise que possible, en même temps que la quantité de produit extrait, la nature de celui-ci. L'on a donc essayé de savoir pour la méthode utilisée, si l'on extrayait tout le fer libre et pas plus. La technique préconisée par DEB a été étudiée en détail.

1.3. CONTROLE ET VALIDITÉ DES MÉTHODES

Un sol est constitué par une grande variété de produits dont une liste sommaire a été esquissée précédemment. Ces produits existent dans des proportions très variables ; leur « manière d'être » est éga-

lement très différente d'un sol à l'autre. Pour toutes ces raisons, il apparaît évident qu'un réactif, quel qu'il soit, aura un comportement différent vis-à-vis des divers constituants et « a fortiori » sur les échantillons de sols examinés. Lorsqu'on essaie un réactif d'extraction et une technique analytique, il importe d'en assurer le contrôle.

Plusieurs types de contrôle sont alors concevables :

a) Comparer les résultats obtenus avec ceux de méthodes analogues. Ceci n'a évidemment d'intérêt que s'il existe une méthode de référence dont on connaît avec certitude les possibilités.

b) Examiner les résultats obtenus en essayant la méthode sur des produits purs ou des mélanges de produits purs.

c) Examiner les résultats obtenus sur des sols dont la constitution chimique et minéralogique est connue par d'autres méthodes.

a) *Comparaison de méthodes* — La grande diversité des techniques d'extraction du fer libre indique qu'on est toujours à la recherche de la méthode de référence et il est assez probable qu'on ne la possède pas encore. Par conséquent, cette démarche apparaît la moins susceptible de donner le résultat qu'on recherche. C'est cependant, et de très loin, celle qui a été la plus utilisée. BETREMIEUX (1949), ROBICHET (1957), ASAMI et KUMADA (1960), TSYURUPA (1961), CARRIER et BERNIER (1968) effectuent de telles comparaisons de méthodes. Tous les utilisateurs de la méthode DEB concluent que celle-ci donne en général de meilleurs résultats, que les autres méthodes. Ces comparaisons n'auraient vraiment de valeur que si les constituants ferrugineux des sols étaient bien connus au départ, (nature, manière d'être, quantité). Or, ce n'est pas le cas. Aussi, on a abouti à un classement qui, pour intéressant qu'il soit, ne résout nullement le problème posé.

b) *Essai sur des produits purs* — Cette façon de procéder est a priori plus satisfaisante. Elle a été utilisée par ROBICHET (1955), SCHEFFER et al. (1961), COFFIN (1963). Des résultats assez discordants sont obtenus de cette manière. Pour les uns, les oxydes et hydroxydes sont dissous très rapidement et à peu près totalement ; pour les autres, il n'en est rien. Il semble cependant que, en ce qui concerne les minéraux argileux ferrifères, une bonne concordance de résultats ait été obtenue : le fer de la nontronite est enlevé facilement, mais celui des vermiculites ou chlorites est plus difficile à extraire. Cette méthode n'apporte aucun renseignement sur la manière d'être de produits si différents d'un sol à l'autre.

c) *Examen des sols de constitution connue* — AGUILERA et JACKSON (1953) ont utilisé cette manière de contrôler leurs résultats ; ils examinent un échantillon, avant et après traitement, aux rayons X et au microscope électronique. En fait, ce n'est pas pour savoir ce qui est arrivé aux produits ferrugineux, mais pour s'assurer que les minéraux argileux ne sont pas affectés par le traitement. GORBUNOV et al. (1961) préconisent également le contrôle des opérations par l'analyse thermique et la diffraction des rayons X. Il paraît regrettable que cette façon de procéder n'ait pas été généralisée. Les sols présentent une telle variété qu'il apparaît que le seul système de référence valable soit le sol lui-même. Il faut donc essayer de savoir à chaque instant ce que l'on fait et ce qui en résulte pour le sol examiné.

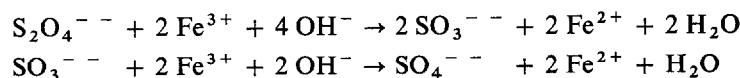
Dans ce travail où une attention toute spéciale est accordée à la méthode de DEB, on s'efforcera, par diverses techniques et tests de contrôler l'effet de l'hydrosulfite de sodium sur les sols (couleur, diffraction X, méthodes optiques).

2. TECHNIQUES ET MATÉRIELS

2.1. TECHNIQUES UTILISÉES

La méthode de DEB qui est en usage dans tous les laboratoires de l'ORSTOM a été prise comme méthode de base.

Principe. L'échantillon est mis en présence d'hydrosulfite de sodium qui provoque la réduction du fer ferrique en fer ferreux (SCHEFFER et al., 1961).



La réduction porte sur le fer ferrique qui se transforme en fer ferreux, tandis que l'hydrosulfite s'oxyde, d'abord en sulfite, puis en sulfate. Il peut se produire une réduction parasite en sulfure qu'il faut détruire par un acide dilué.

Mode opératoire. Celui qui est utilisé aux SSC de l'ORSTOM est le suivant, mis au point par B. DABIN et ses collaborateurs P. PELLOUX, G. BELLIER, J. VERDONI :

1 g de terre fine* est introduit dans un tube à centrifuger ; on ajoute 50 ml d'une solution tampon (136 g d'acétate de sodium par litre). On ajoute 2 g d'hydrosulfite et on laisse au bain-marie à 40°, en agitant de temps à autre, pendant 30 à 50 mn. On centrifuge pendant 3 mn à 3 000 tr/mn et on filtre en recueillant la solution dans une fiole de 1 000 ml.

Le dosage du fer est effectué par colorimétrie. On peut assurer la réduction totale du fer ferrique en ajoutant un réducteur et un réactif donnant un produit coloré avec le fer. On réduit par le chlorhydrate l'hydroxylamine. On peut utiliser l'o-phénantroline. Aux SSC, le TPTZ (2.4.6. Tripyridyl-5 triazine) à 0,5 ‰ dans l'acide chlorhydrique est utilisé.

Les résultats sont calculés, après un nombre plus élevé d'extractions que celui qui est effectué d'habitude.

2.2. ÉCHANTILLONS EXAMINÉS. CARACTÉRISTIQUES ESSENTIELLES

Les échantillons qui ont été étudiés au cours de ce travail sont les mêmes que ceux qui ont été examinés au cours des travaux sur les éléments facilement extractibles et sur les éléments amorphes. Ils appartiennent aux catégories suivantes : sols ferrallitiques, sols ferrugineux tropicaux, sols fersiallitiques. Deux sols à allophane ont été également traités.

Les échantillons examinés présentent une variété aussi grande que possible en ce qui concerne leur lieu d'origine et leur teneur en produits ferrugineux. Les constituants cristallisés ont été déterminés par diffraction des rayons X. Les teneurs en oxydes amorphes ont été obtenus par dissolution ménagée dans l'acide chlorhydrique (SEGALEN, 1968). Le Fe₂O₃ total a été obtenu par attaque au réactif triacide. Les couleurs sont celles qui résultent d'une observation directe (les notations du code MUNSELL sont données par ailleurs). Les caractéristiques essentielles sont données dans les tableaux 1 à 4.

* Dans la technique des SSC, on utilise un échantillon de terre fine, broyée et passant au tamis de 100. Dans les essais effectués, on a utilisé des échantillons passant aux tamis de 2 mm, de 200 μ et 63 μ.

TABLEAU 1
 CARACTÉRISTIQUES DES SOLS FERRALLITIQUES. TOUS, SAUF MAD 1, RENFERMENT DU QUARTZ
 COMME UN DES CONSTITUANTS ESSENTIELS

N° Echantillon	Pays d'origine	Constituants cristallisés	Fe ₂ O ₃ %		Couleur
			Amorphe	Total	
MAD 1	Madagascar	Kaolinite, gibbsite, hématite, magnétite.	6,5	29,4	Rouge
HY 82	Cameroun	Kaolinite, illite, goethite.	1,0	17,8	Rouge Jaune
B 172	Congo	Kaolinite, gibbsite, goethite.	0	19,5	Jaune
C 146	Congo	Kaolinite, gibbsite, goethite.	0	21,5	Jaune
DIV 113	Côte d'Ivoire	Kaolinite, goethite.	0	12,4	Jaune
GB J	Gabon	Kaolinite, illite.	0	9,0	Jaune
GB R	Gabon	Kaolinite, illite, hématite, goe- thite.	1,5	13,7	Rouge
YAP 15	Côte d'Ivoire	Kaolinite, illite, goethite.	0,5	9,6	Rouge
GOD 3	Dahomey	Kaolinite, hématite.	1,8	3,6	Rouge

TABLEAU 2
 CARACTÉRISTIQUES DES SOLS FERRUGINEUX TROPICAUX.
 ILS CONTIENNENT TOUS, ET EN ABONDANCE, DU QUARTZ

N° Echantillon	Pays d'origine	Constituants cristallisés	Fe ₂ O ₃ %		Couleur
			Amorphe	Total	
ANG 3	Dahomey	Kaolinite, goethite.	1,0	4,0	Rouge jaunâtre clair
GAR 33	Cameroun	Kaolinite, goethite.	0,7	2,3	Rouge jaunâtre
NR 32	Sénégal	Kaolinite.	1,0	1,3	Brun rougeâtre clair
BL 267	Tchad	Kaolinite	—	1,5	Beige jaune foncé

TABLEAU 3

CARACTÉRISTIQUES DE QUELQUES SOLS FERRIALLITIQUES
(LIR ET LIB : SOL ROUGE ET SOL BRUN MÉDITERRANÉEN ; BAN 9 : SOL ROUGE TROPICAL)

N° Echantillon	Pays d'origine	Constituants cristallisés	Fe ₂ O ₃ %		Couleur
			Amorphe	Total	
BAN 9	Cameroun	Kaolinite (un peu), illite.	2,5	7,0	Rouge
LIR	Liban	Kaolinite, montmorillonite, goethite.	1,6	13,8	Rouge
LIB	Liban		0,4	12,5	Brun

TABLEAU 4

CARACTÉRISTIQUES DE DEUX SOLS À ALLOPHANE

N° Echantillon	Pays d'origine	Constituants cristallisés	Fe ₂ O ₃ %		Couleur
			Amorphe	Total	
VIC	Mt Cameroun	Gibbsite, magnétite.	9,2	25,0	Brun foncé
IDE	id.	Gibbsite (peu), magnétite (peu).	5,8	17,3	Brun très foncé

3. RÉSULTATS OBTENUS - DISCUSSION

Les résultats obtenus peuvent être examinés sous deux aspects : quantitatif et qualitatif.

On peut se demander si tout le fer de la forme recherchée a été dissous et, sinon, examiner ce qui a pu influencer les différences observées. Un certain nombre de variables ont été passées en revue : la teneur en Fe₂O₃, la finesse des grains, les constituants ferrugineux connus. La couleur est souvent considérée comme un indicateur valable de la dissolution du fer libre. On suit donc cette donnée en fonction du déroulement des opérations. En même temps, on s'attache à suivre le sort des produits cristallisés dissous.

Le comportement des constituants ferrugineux en fonction des traitements subis est ensuite examiné. On considère également le sort de la silice et de l'alumine. Le cas des minéraux argileux à trois couches est envisagé. Les résidus font l'objet d'une étude particulière.

Les conclusions relatives aux diverses catégories étudiées et à l'ensemble des sols sont présentées.

3.1. ÉTUDE QUANTITATIVE

Si les produits ferrugineux que l'on veut étudier correspondent bien à une forme définie dans le sol, on doit observer, en dressant la courbe cumulative de l'oxyde de fer dissous en fonction du nombre d'extractions l'apparition d'un palier à un moment donné. Cette courbe a été dressée pour tous les échantillons. 8 extractions successives ont été effectuées dans la plupart des cas ; mais 15 extractions ont été jugées nécessaires pour quelques échantillons. Les courbes obtenues sont celles des figures 1 à 5.

a) Influence de la quantité totale de fer présente dans l'échantillon.

Il apparaît immédiatement que les échantillons ne contenant que de petites quantités de fer se différencient assez nettement de ceux qui en renferment beaucoup. NR 32, BL 267, mais aussi GOD 3, BAN 9 (fig. 2, 3, 4) présentent une courbe à deux parties caractéristiques : une montée très rapide, immédiate,

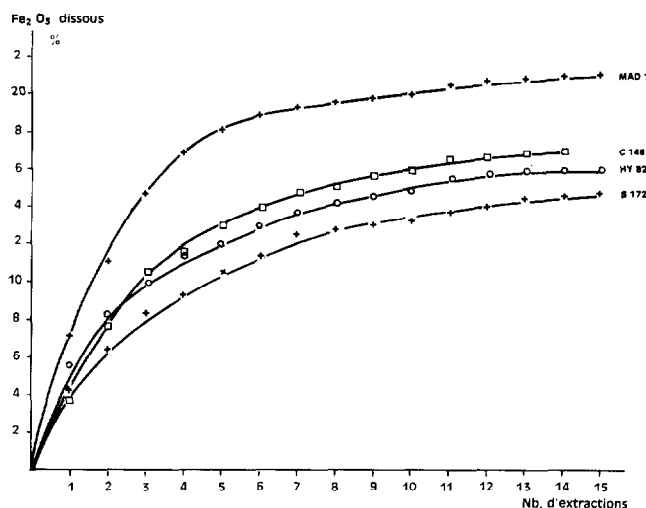


FIG. 1. — Courbe de dissolution du fer dans les sols ferrallitiques A.

suivie d'une branche quasi horizontale. Ce résultat est atteint dès la 2^e ou 3^e extraction. Suivant le protocole généralement suivi, la forme recherchée est donc obtenue. Les teneurs en oxydes de fer sont généralement faibles : 0,5 à 3 %. D'autres échantillons présentent une courbe d'extraction analogue : d'abord une branche montante, puis une autre à peu près horizontale ou légèrement montante. La branche horizontale est atteinte à partir de la 3^e, mais parfois à partir de la 5^e extraction. Par conséquent, se contenter de deux ou trois extractions se traduit par des erreurs qui peuvent être appréciables. Les teneurs varient entre 3 et 10 % d'oxyde de fer.

Enfin, dans une troisième catégorie, la courbe d'extraction ne présente qu'une faible amorce de stabilisation au bout de 8 traitements. 15 traitements sont nécessaires pour y parvenir (fig. 1). Dans ce cas les teneurs en oxydes de fer sont élevées 10 à 20 %.

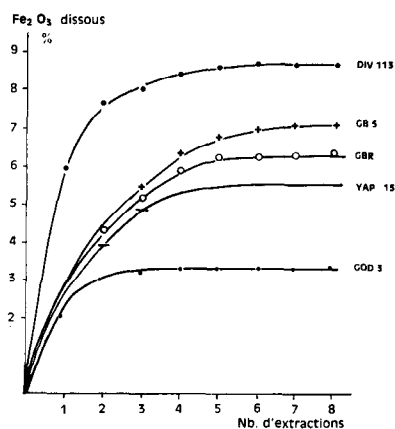


FIG. 2. — Courbes de dissolution du fer dans les sols ferrallitiques B.

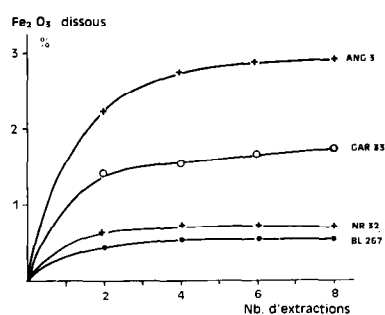


FIG. 3. — Courbes de dissolution du fer dans les sols ferrugineux tropicaux.

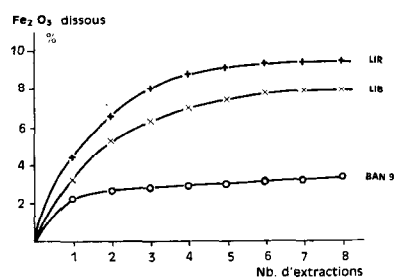


FIG. 4. — Courbes de dissolution du fer dans les sols ferrallitiques.

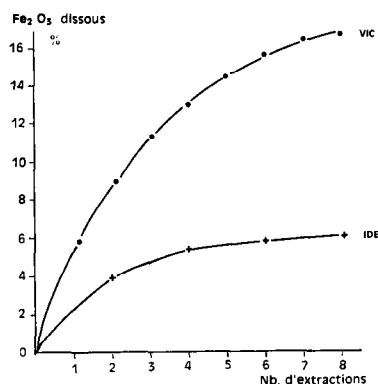


FIG. 5. — Courbes de dissolution du fer dans 2 sols à allophane.

Ce palier ainsi atteint traduit le fait qu'une forme déterminée de fer a été dissoute. Si la deuxième branche de courbe est horizontale, cela signifie qu'aucune autre forme de solubilité voisine ne passe en solution. Une branche montante signifie que la forme recherchée n'est pas entièrement dissoute ou bien qu'une autre forme commence à passer en solution.

b) Influence de la catégorie de sol.

On pourrait se demander si le comportement du fer ainsi observé n'est pas en relation avec une catégorie déterminée de sol. On ne peut pas dire qu'il en soit ainsi, car les courbes de dissolution sont à peu près semblables lorsqu'il s'agit des sols ferrallitiques, ferrugineux tropicaux, de certains sols ferrallitiques ou andosols.

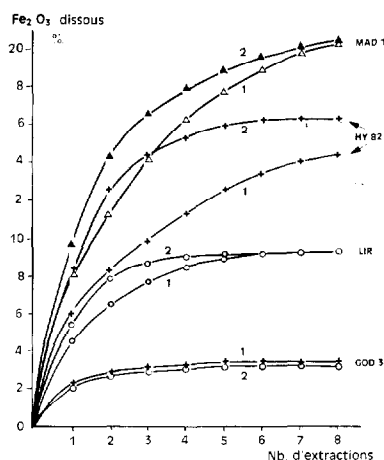


FIG. 6. — Influence du broyage sur la dissolution du fer. (1) tamisage à 2 mm, (2) broyage à 200 μ .

Il existe un comportement différent à l'intérieur de l'ensemble des sols ferrallitiques ou deux familles de sols peuvent être distinguées. Les deux sols à allophane sont également fort différents.

c) *Influence de la finesse des grains.*

Trois modes de préparation des échantillons ont été utilisés : le premier correspond à la préparation ordinaire des échantillons, c'est-à-dire à un passage au tamis de 2 mm. Un premier broyage au mortier d'agate, suivi d'un passage au tamis de 200 μ , puis, un deuxième broyage, suivi d'un passage au tamis de 63 μ , ont été également effectués.

Quelques résultats obtenus au cours de ces traitements sont représentés par la figure 6. Tous les échantillons traités fournissent des courbes de dissolution du même genre ; seuls quatre d'entre eux ont été représentés. La courbe 1 correspond au tamisage à 2 mm ; la courbe 2 correspond au broyage et tamisage à 200 μ . La courbe 3, correspondant au broyage à 63 μ est à peu près superposable à la courbe 2 et n'a pas été représentée pour ne pas surcharger la figure.

On peut remarquer que, pour les basses teneurs (GOD 3), les deux courbes sont superposables. Les autres échantillons montrent que l'influence du broyage est très nette pour les premières extractions (LIR, HY 82, MAD 1) et se traduit par une augmentation souvent importante de l'oxyde de fer dissous. Peu à peu, les deux courbes se rapprochent et finissent par se confondre.

Cependant, il est très net que la pente de la courbe d'extraction demeure encore loin de la verticale ; aussi ne faut-il pas renoncer à dresser cette courbe pour les teneurs moyennes et fortes.

d) *Influence des constituants ferrugineux.*

La nature des constituants minéraux des sols est variée ; il existe des produits amorphes en quantité différente, de 0 jusqu'à 16 %. On a identifié de l'hématite, de la goethite, à côté d'illite, montmorillonite et kaolinite (tabl. 1 à 4). On n'a pas pu mettre en évidence de différence dans leur comportement au cours de la dissolution.

e) *Influence du nombre de traitements.*

Pour certains échantillons, il est apparu que les trois extractions effectuées de manière systématique étaient suffisantes (fig. 3 et 4). Cependant, certains échantillons nécessitent 5 extractions (fig. 2). Pour 4 échantillons du lot examiné, il a fallu effectuer beaucoup plus d'extractions : quinze se sont révélées nécessaires (fig. 1).

Le prolongement de la branche horizontale jusqu'à l'axe des ordonnées permet d'obtenir la valeur cherchée. Cependant dans un certain nombre de cas, ceci ne donne pas de résultats corrects.

Les premières conclusions que l'on peut tirer de ces mesures sont les suivantes :

1. Les trois extractions pratiquées couramment pour déterminer les formes de fer libre ne peuvent convenir pour tous les sols examinés. Cette observation rejoint celle de GORBUNOV et al. (1961) qui déclaraient qu'aucune méthode n'extrait tous les sesquioxydes en un seul traitement.

2. Les échantillons à faible teneur en oxyde de fer (moins de 4 %), voient leur fer libre dissous à peu près entièrement ; les autres ont un comportement très différent et on peut envisager plusieurs groupes d'échantillons. Pour les uns, le fer se dissout très rapidement, pour d'autres on obtient une dissolution à peu près complète au bout de 4 à 5 traitements ; pour d'autres enfin, même après 15 traitements on n'est pas arrivé à tout dissoudre.

3. Les échantillons ne se regroupent pas par catégorie pédologique, ni en fonction des constituants minéraux. La présence ou l'absence de produits amorphes ne se traduit pas par un comportement particulier.

4. Le broyage facilite la dissolution, mais un broyage très poussé ne modifie pas la situation de manière importante. On peut, à ce stade de l'étude, considérer que le seul regroupement possible est basé sur les teneurs en oxydes et hydroxydes de fer. Dans les sols à faibles teneurs, deux à trois extractions suffisent ; dans les sols à teneurs moyennes (4 à 10 %), un nombre d'extractions supérieur (4 à 6) est nécessaire. Pour les sols à fortes teneurs (10 à 25 %), on continue toujours à extraire du fer après un nombre important d'extractions.

3.2. CONTROLE DES TRAITEMENTS EFFECTUÉS

Les traitements DEB effectués sur les échantillons ont eu des effets indéniables sur les constituants ferrugineux des sols. On a pu mesurer la quantité de fer passée en solution à chaque opération. Mais on peut se demander si les traitements effectués ont bien correspondu au but recherché, si toute la forme qu'on cherche à atteindre est bien passée en solution, et sinon ce qu'il reste dans l'échantillon après les traitements. Par ailleurs, d'autres produits que ceux que l'on cherche ont pu être attaqués par le réactif et s'ajouter aux produits cherchés.

Pour effectuer le contrôle voulu, on dispose de moyens divers. D'abord visuels, par appréciation de la couleur à l'aide du code Munsell ; puis l'examen à la loupe ; on fait ensuite appel à des techniques microscopiques après montage des résidus dans une résine ; enfin, on examine les résidus aux rayons X. Les résultats de cette dernière technique, joints au dosage des éléments autres que ferrugineux donnent des indications sur l'effet de la technique étudiée sur les produits autres que ferrugineux.

3.2.1. Influence des traitements DEB sur la couleur des échantillons

La couleur de l'échantillon doit pouvoir servir de guide, lorsqu'on cherche à savoir si le traitement est efficace. La couleur des sols est due, pour les échantillons non organiques, aux sesquioxydes de fer sous

forme cristallisée et amorphe (SEGALEN, 1969). L'enlèvement de ces constituants doit amener des changements importants dans la couleur. On note les comportements suivants (Tab. 5) :

— Un certain nombre d'échantillons sont décolorés très rapidement ; au bout de trois extractions, la couleur est grise ou blanchâtre. Si l'on suit la couleur au code Munsell, on observe que le chiffre de la valeur augmente et atteint 7 ou 8, tandis que le chiffre de l'intensité diminue (2, 1 ou 0).

— Plusieurs échantillons ne sont décolorés que très lentement, puisque les chiffres envisagés précédemment ne peuvent être atteints qu'après plus de 10 extractions. A ce moment, la planche de couleurs n'a plus une importance considérable, puisqu'aussi bien, les gris sont notés sur les planches 2,5 YR à 7,5 YR.

On note, très généralement, un certain jaunissement au cours des traitements. Les sols rouges, dont la couleur est estimée sur les planches 2,5 YR passent à 5 YR, voir 7,5 YR. Les sols jaunes, dont la couleur est estimée sur les planches 7,5 YR passent généralement à 10 YR.

Un certain nombre de sols bruns, où la matière organique est abondante, comme dans les sols à allophane, conservent des teintes brunes assez foncées ; la valeur n'augmente qu'assez peu.

TABLEAU 5

VARIATION DE LA COULEUR DES ÉCHANTILLONS EN FONCTION DES TRAITEMENTS DEB

Catégorie de sol	N° Echantillon	< — Nombre de traitements DEB				
		0	3	5	15	
FERRALLITIQUES	JAUNES	MAD 1	2,5 YR-4/6	5 YR-5/1	2,5 Y -6/0	7,5 YR-6/0
		HY 82	2,5 YR-5/8	5 YR-7/3	10 YR-7/3	7,5 YR-8/0
		DIV 113	2,5 YR-4/8	10 YR-8/1	→	
		GB R	2,5 YR-3/6	7,5 YR-6/2	2,5 Y-8/0	
		GOD 3	2,5 YR-6/8	7,5 YR-7/2	→	
	ROUGES	C 146	7,5 YR-5/8	10 YR-7/6	10 YR-7/3	7,5 YR-8/0
		GBJ	7,5 YR-6/6	→	10 YR-7/1	
		YAP 15	7,5 YR-7/6	2,5 Y-8/2	→	
		SAK	7,5 YR-7/6			
		B 172	10 YR-5/8	10 YR-7/6	10 YR-7/3	2,5 YR-8/2
FERRUGINEUX TROPICAUX	ANG 3	5 YR-4/6	10 YR-8/1	→		
	GAR 33	2,5 YR-4/8	5 YR-8/1	→		
	NR 32	7,5 YR-6/4	7,5 YR-8/2	→		
	BL 267					
FERSIAL-LITIQUES	BAN 9	5 YR-4/6	2,5 Y-7/2	→		
	LIB	2,5 YR-3/6	10 YR-6/2	5 Y-5/1		
	LIR	7,5 YR-5/4	10 YR-7/2	10 YR-7/1		
A ALLOPHANE	IDE	10 YR-3/2	10 YR-3/1	→		
	VIC	10 YR-4/4	10 YR-5/2	10 YR-6/1		

3.2.2. Examens des résidus par des méthodes optiques

Cet examen avait pour but d'essayer d'identifier les minéraux qui pouvaient subsister après une série de déterminations par la méthode de DEB, afin d'en juger l'efficacité. Les échantillons ont été imprégnés au Vestopal et séchés pendant un mois et demi. La confection de lames minces a été alors possible et l'étude du résidu effectuée à l'aide du compteur de points.

Sur un certain nombre d'échantillons, la quantité de matériaux étant trop faible, un examen séparé à la loupe binoculaire sur le sable a seul pu être effectué. Le résumé des observations est donné au tableau 6.

Ce tableau permet de constater que les constituants des résidus sont généralement identifiables, lorsqu'il y a suffisamment de produit. Dans la grande majorité des cas, le résidu est constitué de deux fractions, l'une se compose de quartz, feldspaths et divers minéraux blancs (disthène, calcite, séricite, etc.), l'autre de minéraux colorés contenant du fer (amphibole, pyroxène, mica noir, épidote). Des quantités importantes de magnétite sont présentes dans un échantillon (MAD 1).

Dans la majorité des cas, il n'y a pas d'oxydes ou hydroxydes secondaires identifiables, ce qui permet de penser que les traitements ont été efficaces en ce qui concerne leur dissolution. Mais certains peuvent contenir encore des produits libres sous forme de petites concrétions.

La grosse masse du résidu est constituée de quartz et de feldspaths. Une fraction importante de ces derniers se présente sous une forme altérée. Il peut s'agir de feldspaths potassiques comme de plagioclases.

Une fraction plus réduite est composée de minéraux contenant du fer (ferreux ou ferrique). On peut trouver des minéraux inaltérés contenant du fer dans toutes les catégories de sol, bien qu'en plus grande quantité dans les sols fersiallitiques et les andosols. On peut toutefois constater que plusieurs sols ferrallitiques contiennent encore des minéraux altérables.

La présence de magnétite a pu être estimée dans plusieurs échantillons ; plus spécialement dans MAD 1 dérivé de roche volcanique basique, où ce minéral est très abondant.

Examen de quelques échantillons particuliers :

— HY 82 : quelques concrétions assez grosses tranchant très nettement sur un fond assez uniforme jaunâtre.

du disthène assez abondant (peut-être un peu de staurotide).

de la muscovite abondante.

du quartz abondant.

un peu d'épidote ; pas de feldspath.

— C 146 : concrétions ferrugineuses sphériques plus petites que pour HY 82 ; pseudomorphoses ferrugineuses dans les feldspaths en voie de kaolinitisation.

quelques quartz et micas.

quelques ferromagnésiens, envahis par des produits ferrugineux.

— B 172 : concrétions ferrugineuses, moins nombreuses que pour échantillon précédent.

quartz abondant mais de petite taille.

quelques ferromagnésiens.

quelques feldspaths en voie de kaolinitisation.

de la magnétite.

TABLEAU 6
EXAMEN OPTIQUE DES RÉSIDUS APRÈS 8 OU 15 TRAITEMENTS DEB

N°	Nombre extract.	Q+F	F. Alt.	Non ferr.	Amph.	Pyr.	Mica	Epi.	Div. Ferr.	Magn.	Divers
MAD 1	15	tr.								93,3	
DIV 113	8	77	18,9			1,4			2,7		
GBR	8	**	**						tr.		
YAP 15	8	88	1,9	0,80	— 1,4 —		1,65 S 3,85 M	0,55	1,65		
B 172	15	tr.		tr.					tr.	1,05	Petites concrétions
HY 82	15	*		tr.			*			tr.	Petites concrétions
C 146	15	*					*			0,7	Petites concrétions
GOD 3	8	97			— 1 5 —			0,3	0,6		
GAR 33	8	95	2,4				0,6 B	1,1	0,3		
ANG 3	8	95	1,1				2,1 B	0,8	1,3		
NR 32	8	91,6	2,7			1,7	1,0 M	1,0	2,0		
BLI 267	8	94,5	2,8		0,5			0,1	1,1		
LIB	8	41,8	25,9	14,7	0,4	0,9	6,9 B	1,4	7,9		Petites concrétions
LIR	8	*	***						tr.		
VIC	8	*	*		***						Petites concrétions
IDE	8	*	*		***						Débris roche

Q+F : Quartz et feldspath
F. Alt. : Feldspath altéré
N. Fer. : Minéraux blancs, non ferrifères
Amph : Amphiboles
Pyr : Pyroxènes.

Mi : Micas
Epi : Epidotes
Div. Fer. : Minéraux ferrifères, non différenciés
Magn. : Magnétite.

* : un peu
** : assez
*** : beaucoup

M : Muscovite
B : Biotite
S : Sericite

Ces échantillons ont été choisis pour leur forte teneur en fer et parce que la courbe de dissolution par le réactif de DEB ne donnait pas de palier (fig. 1). Ceci apparaît dû, non seulement à des minéraux primaires susceptibles de contenir du fer (magnétite pour MAD 1), mais également à la présence de concrétions.

Par conséquent, le résidu des sols, après traitement est très variable en qualité comme en quantité. On peut être étonné d'y trouver des minéraux dont l'altérabilité est réputée grande (pyroxènes et amphiboles, épidote, etc.). La diversité des résidus, la présence de fortes quantités de magnétite et de concrétions, rend un peu vain le calcul du rapport Fer libre/Fer total. Si un sol peu évolué, par exemple, peut avoir un rapport assez bas, il peut en être de même pour un sol ferrallitique riche en magnétite, ou en micro-concrétions.

3.1.2.3. EXAMEN DES RÉSIDUS PAR LES RAYONS X

Les résidus ont été examinés systématiquement après trois traitements ; un certain nombre d'entre-eux, pour lesquels le spectre permettait l'identification de produits ferrugineux, ont été examinés après cinq traitements. D'autres enfin ont été examinés après 15 traitements. Les diagrammes ont été comparés sur les résidus obtenus par traitement avec et sans tampon tartrique.

TABLEAU 7

COMPORTEMENT DES PICS CORRESPONDANT AUX PRODUITS FERRUGINEUX SECONDAIRES PENDANT LES TRAITEMENTS DEB

Catégorie de sol	N° Echantillon	Nombre de traitements DEB				
		0	3	5	15	
FERRALLITIQUES	ROUGES	MAD 1	+++	++		+
		HY 82	+++	+	-	0
		DIV 113	+	-		
		GBR	+	0		
		GOD 3	+	0		
	JAUNES	C 146	++	+	+	0
		GBJ	++	-		
		YAP 15	-	0		
		SAK 15	+	0		
		B 172	+++	++	+	-
FERRUGINEUX TROPICAUX	ANG 3	-	0			
	GAR 33	-	0			
	NR 32	-	0			
	BL 267	-				
FERSIAL-LITIQUES	BAN 9	-	0			
	LIR	+	0			
	LIB		-			
A ALLOPHANE	IDE	+	-			
	VIC	-	-			

+++ : très fort, ++ : important, + : faible, - : très faible, 0 : néant.

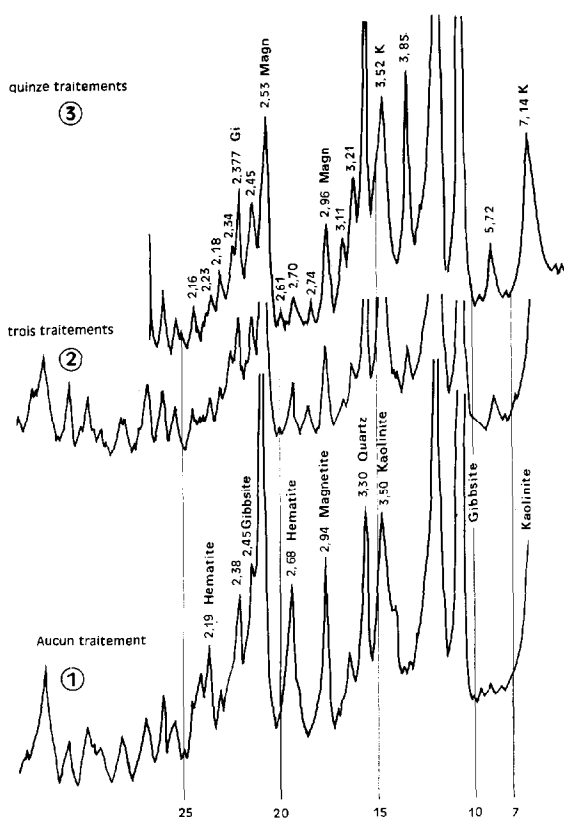


FIG. 7. — MAD. 1. Evolution du diagramme X, au cours des traitements DEB. (1) aucun traitement, (2) trois traitements, (3) quinze traitements.

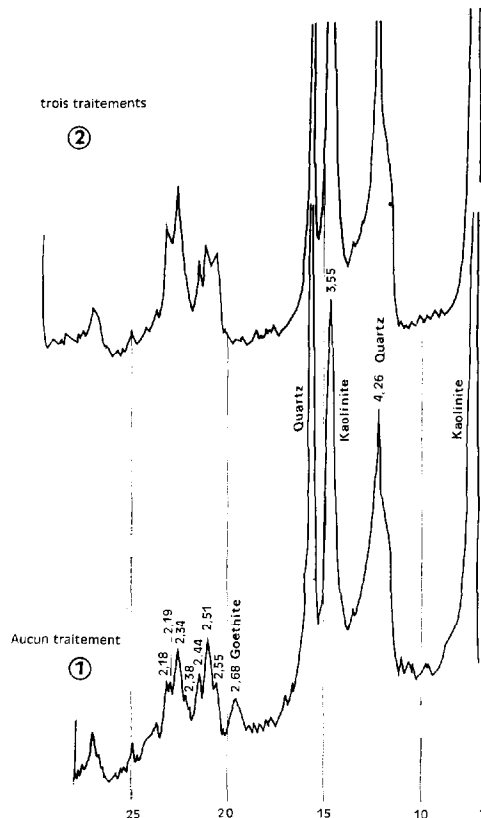


FIG. 8. — DIV. 113. Evolution du diagramme X, au cours des traitements DEB. (1) aucun traitement, (2) trois traitements.

Tout d'abord, on remarque un certain nombre d'échantillons qui, déjà sans traitement, donnaient des diagrammes avec des pics médiocres, et ne donnent plus aucun pic visible ou interprétable dès le troisième traitement.

Un certain nombre d'échantillons donnent encore des pics très nets au troisième traitement. Parmi ceux-ci, il est encore possible d'identifier des hydroxydes après cinq traitements ; et même après quinze traitements.

Quelques diagrammes ont été rassemblés dans les figures 7 à 10. D'une manière générale, les traitements effectués en présence d'un tampon tartrique sont plus efficaces, car les pics des produits ferrugineux sont plus petits et disparaissent plus vite ; mais pour ne pas surcharger le texte, il n'est pas présenté de diagrammes comparatifs.

L'ensemble des résultats a été rassemblé au tableau 7 ; ils sont en accord avec les courbes cumulées d'extraction et avec les estimations des couleurs. La lenteur avec laquelle le palier est atteint pour des échantillons comme B 172, HY 82, C 146, MAD 1 est bien due à la présence de produits ferrugineux cristallisés (goethite), dont la dissolution est graduelle et lente. Pour les autres sols ferrallitiques, les pics des produits ferrugineux ne sont pas visibles à partir de la troisième extraction. Il en est de même avec les

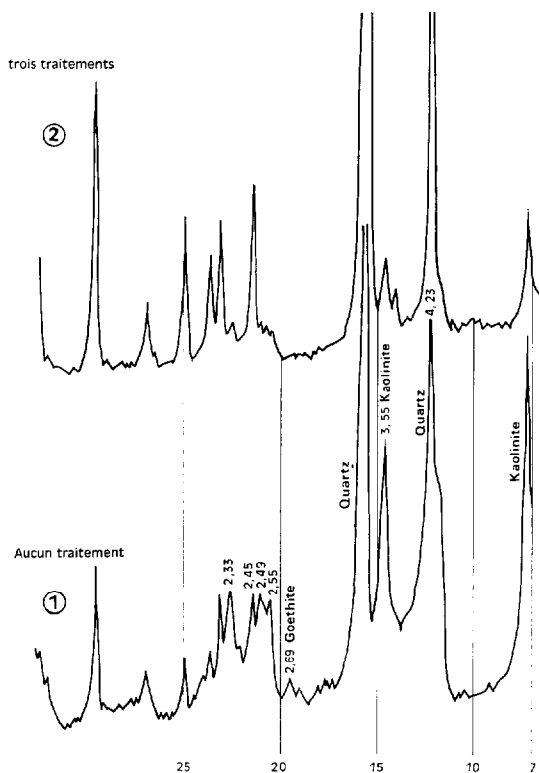


FIG. 9. — GAB 33. Evolution du diagramme X au cours des traitements DEB. (1) aucun traitement, (2) trois traitements.

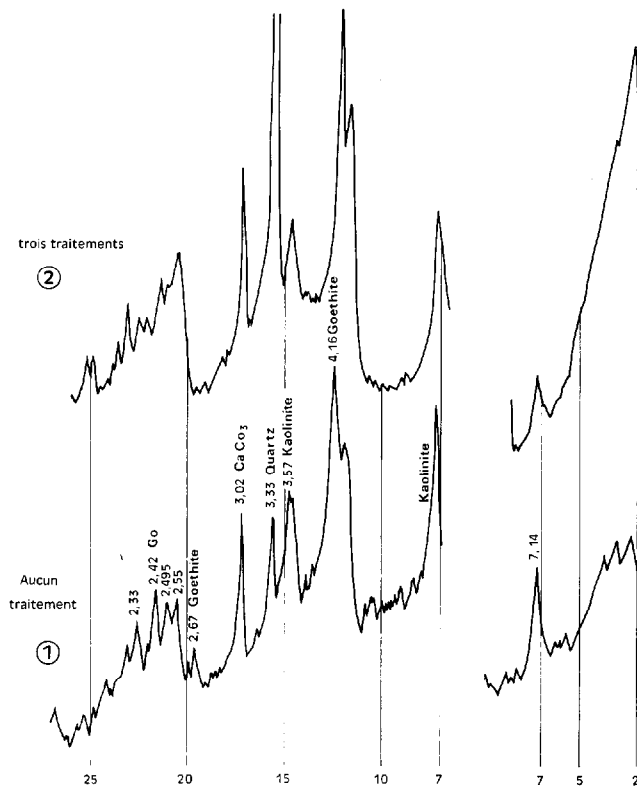


FIG. 10. — LIB. Evolution du diagramme X au cours des traitements DEB. (1) aucun traitement, (2) trois traitements.

sols ferrugineux tropicaux, fersiallitiques (un seul échantillon présente un faible pic : LIB). Dans le diagramme des sols à allophane, on distingue encore des produits ferrugineux à l'état de traces à la troisième extraction.

Cet ensemble de résultats est en accord avec les déterminations quantitatives du fer passé en solution, et avec les mesures de la couleur au code Munsell. Les échantillons encore colorés, et dont les courbes de dissolution ne sont pas stabilisées renferment encore des produits ferrugineux secondaires détectables aux rayons X.

3.2.4. Examen des résultats fournis par quelques échantillons

Sols fersiallitiques

— MAD 1 : Teneur en Fe₂O₃ total 29,4 %.

Courbe de dissolution. La première branche montre qu'à la 5^e extraction un palier n'est pas atteint ; la deuxième branche n'est pas horizontale. Ceci est dû à la présence en abondance (méthodes optiques)

de magnétite et (Rayons X) de goethite. Par conséquent, il n'est pas commode d'estimer le fer libre qui sera déterminé par excès.

— HY 82 : Teneur en oxyde de fer total 17,8 %. La courbe de dissolution ne présente pas de changement de pente brutal, mais une inflexion graduelle. Ceci apparaît dû à de petites concrétions ferrugineuses et divers minéraux ferromagnésiens.

— C 146 : Teneur en oxyde de fer total 21,5 %. Pas de palier dans la courbe de dissolution, concrétions et minéraux noirs.

— B 172 : Teneur en oxyde de fer total 19,5 %. Pas de palier dans la courbe de dissolution, concrétions et minéraux noirs.

Ces échantillons ne sont donc pas entièrement déferrifiés et il subsiste encore des hydroxydes détectables aux rayons X. Les résultats sont donc donnés par défaut.

— DIV 113 : Teneur en Fe_2O_3 total 12,4 %. La courbe de dissolution présente une deuxième branche à peu près horizontale. Mais rien n'est détectable aux rayons X. La différence entre le fer libre et le fer total peut être attribuée aux minéraux primaires. La couleur ne change plus à partir de la troisième extraction. Par conséquent, on peut estimer que la branche horizontale permet de calculer le fer libre.

On peut en dire autant de GOD 3, YAP 15.

Il en est de même des échantillons de sols ferrugineux tropicaux, où la deuxième branche d'extraction est très vite horizontale. La couleur est stable dès la troisième extraction et les rayons X ne décèlent rien, malgré la présence de minéraux facilement altérables.

Sols fersiallitiques

Les deux échantillons ont une branche montante sans changement de pente brusque. Ce sol brun a 13,8 % de Fe_2O_3 . Un précédent calcul (LAMOUREUX et SÉGALEN, 1969) a permis d'établir qu'il y avait 3,5 % de goethite, sans produit amorphe. Or, la courbe de dissolution à l'hydrosulfite permet d'obtenir 7,0 % de Fe_2O_3 . On est en droit de penser que le minéral montmorillonitique a été partiellement détruit et a libéré du fer. Il en est de même pour LIR, pour lequel on a obtenu une teneur de 5,5 % de Fe_2O_3 , alors qu'à l'hydrosulfite on extrait 8,5 %.

Par conséquent les résultats sont nettement excessifs.

Sols à allophane

L'échantillon VIC ne présente aucun palier. Mais contient beaucoup de magnétite et de petites concrétions.

L'échantillon IDE, par contre, se stabilise très vite à 5,5 %.

3.2.5. Comportements des constituants autres que ferrugineux secondaires au cours des traitements

On examine le comportement des produits ferrugineux, des minéraux argileux et éventuellement des produits primaires existants dans le sol.

a) *Passage en solution d'autres éléments que le fer : aluminium et silicium.* Ces deux éléments ont été dosés systématiquement en même temps que le fer. Il va de soi que les teneurs obtenues sont loin d'être du même ordre de grandeur que pour le fer ; mais, dans aucun cas, les valeurs ne sont négligeables.

Les teneurs en aluminium qui passent en solution au cours des traitements DEB ont été portées sur un graphique (fig. 11). Un certain nombre des courbes obtenues présentent une branches montant très rapidement, puis une droite à pente modérée. Des teneurs variables (0,5 à 2,5 %) d'alumine sont extraites très rapidement ; on peut penser, avec NORRISH et TAYLOR (1961), qu'il s'agit un peu d'alumine associée à la goéthite. En effet, il n'y a pas de relation avec les teneurs en gibbsite : HY 82, par exemple, ne contient pas de gibbsite et présente une dissolution rapide de 2,5 % d'alumine. Après cette première montée, rapide, la dissolution de l'alumine est lente et linéaire. On peut penser, alors, à une attaque modérée des minéraux argileux par le réactif.

Un deuxième type de courbe est celui présenté par les échantillons VIC et B 172. La montée est régulière et indique des dissolutions importantes d'alumine. Il s'agit toujours d'échantillons riches en gibbsite. Les teneurs en silice qui passent en solution sont toujours très faibles et sont à peu près linéaires indiquant que, même pour les sols à allophane, les quantités réduites qui passent en solution correspondent à une faible attaque du réseau (fig. 12).

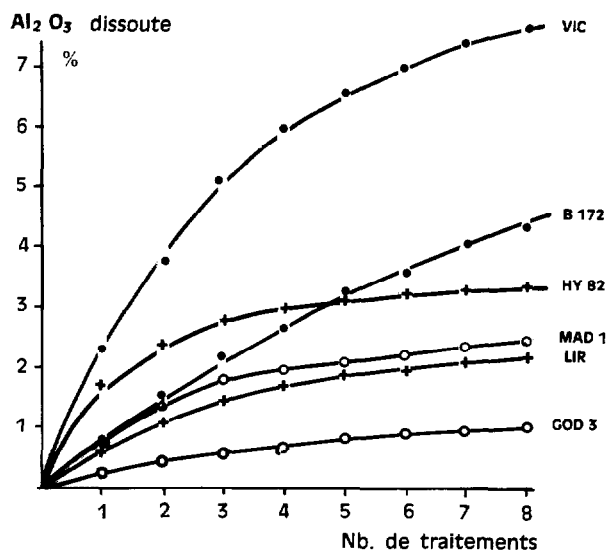


FIG. 11. — Dissolution de l'alumine au cours des traitements DEB.

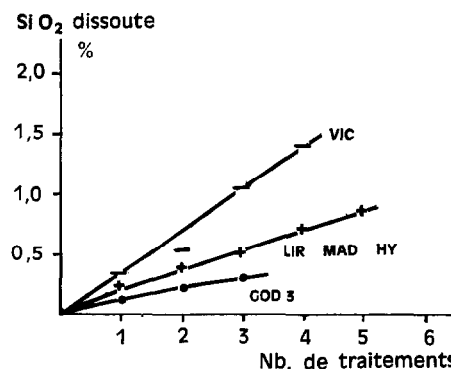


FIG. 12. — Dissolution de la silice au cours des traitements DEB.

b) Comportement des produits cristallisés autres que les oxydes secondaires

La magnétite est présente en abondance dans l'échantillon MAD 1 ainsi que dans VIC. Le traitement DEB affecte notablement les pics de magnétite aux rayons X qui sont diminués, mais sont encore visibles après cinq traitements. Ceci implique qu'une partie du fer de ce minéral doit être comptée avec le fer libre. BARIL et BITTON (1967), ont obtenu des résultats analogues avec des sols à magnétite du Québec.

La gibbsite est présente dans un certain nombre d'échantillons : C 146, MAD 1, B 172. Les diagrammes X présentent des pics à 4,86 et 4,34 Å qui, tout au moins pour le premier, ne sont nullement réduits par les traitements ; au contraire, ils sont la plupart du temps nettement augmentés, par disparition d'autres constituants (fig. 7).

Les diagrammes des minéraux kaolinitiques ne sont guère affectés par les traitements ; les pics : 7 Å se maintiennent ou augmentent lorsqu'il y a un gros départ d'autres constituants. Cependant, de petites quantités doivent être dissoutes pour expliquer les faibles teneurs en alumine et silice qui passent en solution.

Les minéraux illitiques présents dans certains échantillons (HY 82, BAN 9 par exemple) voient leur pic à 10 Å notablement renforcé.

4. CONCLUSIONS

L'application de la méthode à l'hydrosulfite de sodium préconisée par DEB, à la détermination des oxydes et hydroxydes de fer libre d'échantillons de sols à sesquioxydes permet d'obtenir des résultats dont la valeur est différente suivant l'échantillon étudié.

a) Il a été observé que le nombre d'extractions ne saurait être le même pour tous les échantillons. Il peut être en gros le suivant :

- au moins trois si la teneur en oxyde de fer est inférieure à 4 %,
- au moins cinq si la teneur en oxyde de fer est inférieure à 10 %,
- de cinq à quinze pour les teneurs supérieures.

b) Le comportement des sols au réactif n'est pas différencié par la catégorie pédologique. Les sols ferrallitiques nécessitent des traitements prolongés car ils sont généralement plus riches en fer que les autres. Les sols ferrugineux tropicaux nécessitent un petit nombre de traitements, car ils renferment des quantités généralement modestes.

c) Les traitements affectent assez peu la gibbsite, les minéraux kaolinitiques ou illitiques. Les minéraux montmorillonitiques des sols fersiallitiques sont plus sensibles. Ceci risque d'augmenter les teneurs en fer en libérant ce métal des sites octaédriques. De toutes façons, les teneurs en silice libérées ne sont pas négligeables, bien que toujours faibles. Les teneurs en alumine sont, par contre, relativement élevées. La magnétite est toujours affectée par les traitements mais peu à chaque fois.

d) L'extraction du fer peut être suivie par l'examen de la couleur. Celle-ci prend une teinte grise avec une valeur élevée et une intensité faible. Cette teinte est généralement atteinte après la cinquième extraction pour la plupart des échantillons ; bien après si les teneurs en fer sont élevées.

L'examen optique des résidus montre que :

1. De petites concrétions riches en sesquioxydes peuvent subsister,
2. Les minéraux ferromagnésiens contiennent encore du fer. La magnétite peut exister en grande abondance, comme dans le sol dérivé de basalte. La variété de ces résidus rend un peu illusoire le calcul du rapport fer libre/fer total, qui sera beaucoup plus influencé par les minéraux de la roche-mère que par la nature du sol.

L'examen aux rayons X confirme les courbes de dissolution et l'observation visuelle. Les pics de la goethite et de l'hématite disparaissent graduellement et ont disparu de la grande majorité des échantillons pour le cinquième traitement.

Par conséquent, dans un certain nombre de cas, tous les produits ferrugineux sont extraits rapidement et le réactif donne de très bons résultats. Mais un grand nombre de valeurs du fer libre sont difficiles à établir avec certitude ou ne sont certainement pas exactes, lorsque :

- a) La teneur en Fe_2O_3 est supérieure à 10 %,
- b) La magnétite est présente,
- c) Des minéraux argileux ferrifères sont présents,
- d) De petites concrétions sont présentes.

Aussi, avec cette méthode, faut-il étudier attentivement chaque cas et est-il souhaitable de ne pas préconiser de séries.

Manuscrit déposé le 1^{er} mars 1971

BIBLIOGRAPHIE

- AGUILERA (N.), JACKSON (M.L.), 1953. — Iron oxide removal from soils and clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 17, 4, pp. 359-364.
- ASAMI (T.), KUMADA (K.), 1960 a. — A new method for determining free iron in soils. *Soil and plant food* (Tokyo) 5, pp. 141-146.
- ASAMI (T.), KUMADA (K.), 1960 b. — Comparaison of several methods for determining free iron in soils. *Soil and plant food* (Tokyo) 5, pp. 179-183.
- BARIL (R.), BITTON (G.), 1967. — Anomalous values of free iron in some Quebec soils containing magnetite. *Canad. J. Soil Sci.* 47, 261.
- BARIL (R.), BITTON (G.), 1969. — Teneurs élevées de fer libre et identification taxonomique de certains sols du Québec contenant de la magnétite. *Canad. J. Soil Sci.* 49, 1, pp. 1-10.
- BERNIER (B.), CARRIER (J.L.), 1968. — Etude sur l'extraction du fer et de l'aluminium libres dans les sols podzolisés. *Natural. Canad.*, 95, 2, pp. 245-257.
- BETREMIEUX (R.), 1949. — Sur le dosage des sesquioxydes hydratés libres. Comparaison sommaire de trois méthodes. *Bull. agric. Congo Belge*, XL, 1, pp. 127-132.
- BLAKEMORE (L.C.), 1968. — Détermination of iron and aluminium in Tamm' soil extracts. *New Zeal. J. agric. Res.*, 11, 2, pp. 515-520.
- BORNEMISZA (E.), IGUE (K.), 1967. — Oxidos libres de hierro y aluminio en suelos tropicales. *Turrialba*, 17, 1, pp. 23-30.
- CLARIDGE (C.G.C.), 1962 — Extractible iron in relation to soil classification. *New Zeal. J. Sci.*, 5, pp. 269-278.
- COFFIN (D.E.), 1963. — A method for determining free iron in soils and clays. *Can. J. Soil Sci.*, 43, pp. 7-17.
- DABIN (B.), 1966. — Application des dosages automatiques à l'analyse des sols. 2^e partie. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, IV, 1, pp. 77-103.
- DEB (B.C.), 1950. — Estimation of free iron oxides in soils and their removal. *J. Soil Sci.*, 1, pp. 212-220.
- DE CONINCK (F.), 1967. — Aspects physico-chimiques de la pédogenèse en Campine Anversoise. Thèse Univ. Cath. Louvain (Belgique), 153 p. *multigr.*
- DEMOLON (A.), 1926. — Recherches physico-chimiques sur la terre à briques envisagée comme milieu naturel. Thèse, Librairie Blanchard, Paris, 95 p.
- DE VILLIERS (J.M.), VAN ROOYEN (T.H.), 1967. — Solid solution formation of lepidocrocite-boehmite and its occurrence in soil. *Clay Mine vals*, 7, pp. 229-235.
- D'HOORE (J.), 1949. — Les composés du fer dans le sol. *Bull. agric. Congo Belge*, XL, 1, 66-86.

- D'HOORE (J.), FRIPIAT (J.J.), GASTUCHE (M.C.), 1954 — Les argiles tropicales et leur oxyde de fer de recouvrement. Conf. Internat. Sols, 2, 1954, Léopoldville, pp. 257-260.
- DION (H.G.), 1944. — Iron oxide removal from clays and its influence on base-exchange properties and X ray diffraction patterns of the clays. *Soil Sci.*, 58, pp. 411-424.
- DROSDOFF (M.), TRUOG (E.), 1935. — A method for determining the free iron oxides in soil colloids. *J. Amer. Soc. Agron.*, 27, pp. 312-317.
- DUCHAUFOR (Ph.), SOUCHIER (B.), 1966. — Note sur une méthode d'extraction combinée de l'aluminium et du fer libres dans les sols. *Science du Sol*, 1, pp. 17-29.
- ENDREY (A.S. de), 1963. — Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method. *Clay Miner. Bull.*, vol. 5, n° 29, pp. 209-217.
- GASTUCHE (M.C.), BRUGGENWERT (T.), MORTLAND (M.M.), 1964. — Crystallisation of mixed iron and aluminium gels. *Soil Sci.*, 98, 5, pp. 281-289.
- GORBUNOV (N.I.), DZYADEVICH (G.S.), TUNIK (B.M.), 1961. — Methods of determining non-silicate amorphous and crystalline sesquioxides in soils and clays. *Sov. Soil. Sci.*, 12, pp. 1252-1259.
- HALDANE (A.D.), 1956. — Determination of free iron oxide in soils. *Soil Sci.*, 82, 6, pp. 483-489.
- HANISSET (P.), WAEGEMANS (G.), 1949. — Solubilisation des sesquioxides de fer libre du sol. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 229, pp. 1 168-1 170.
- HOLMGREN (G.G.S.), 1967. — A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31, pp. 210-211.
- HUSSAIN (M.S.), 1966. — Free iron oxide content of East Pakistan soils. *Pakist J. Sci. Ind. Res.*, 11, 4, 479-482.
- JEFFRIES (C.D.), 1946. — A rapid method for the removal of free iron oxides in soil prior to petrographic analysis. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 11, pp. 211-212.
- KARIM (A.), 1953. — A method for determination of free iron oxides in soil and clay. *Pakist. J. For.* 3, pp. 48-50.
- KILMER (V.J.), 1960. — The estimation of free iron oxides in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, pp. 420-421.
- LAMOUREUX (M.), SEGALEN (P.), 1969. — Etude comparée des produits ferrugineux dans les sols rouges et bruns méditerranéens du Liban. *Science du Sol*, 1, pp. 63-75.
- LUNDBLAD (K.), 1934. — Studies on podzols and brown forest soils. *Soil Sci.*, 37, pp. 137-155.
- McKEAGUE (J.A.), DAY (J.M.), 1966. — Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil. Sci.*, 46, 1, pp. 13-22.
- McKENZIE (R.C.), 1954. — Free iron removal from soils. *J. Soil Sci.*, 5, 1, pp. 167-172.
- MEHRA (O.P.), JACKSON (M.L.), 1960. — Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Nat. Conf. Clays clay Min.*, 7, 1958. Washington, Pergamon Press, London, Oxford, New York, pp. 317-327.
- MITCHELL (B.D.), McKENZIE (R.C.), 1954. — Removal of free iron oxide from clays. *Soil Sci.*, 77, pp. 173-184.
- NGUYEN KHA, DUCHAUFOR (Ph.), 1969. — Note sur l'état du fer dans les sols hydromorphes. *Science du Sol*, 1, pp. 97-110.
- NORRISH (K.), TAYLOR (R.M.), 1961. — The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12, 2, pp. 294-306.
- RICE (H.M.), LEVICK (R.), 1953. — Material removed by Jeffries magnesium ribbon-potassium oxalate method of cleaning soil particles. *Soil Sci.*, 75, pp. 243-246.
- ROBICHET (O.), 1955. — Action de techniques d'extraction des oxydes de fer libre dans les sols sur certains produits ferrugineux. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 240, pp. 1354-1355.
- ROBICHET (O.), 1957. — Recherches sur les oxydes de fer et manganèse dans les sols. *Ann. agron.*, IV, pp. 511-572.
- SCHAEFFER (F.), MEYER (B.), BABEL (U.), 1961. — Zur qualitativen Erfassung der freien Eisenoxyde in Böden mittels Extraktionsverfahren. *Pflanzenernähr. Düng. Bödenk.*, 95, 2, pp. 142-160.
- SCHOFIELD (R.K.), 1950. — Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *J. Soil. Sci.*, 1, 1, pp. 1-8.
- SCHWERTMANN (U.), 1964. — Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammonium oxalat lösung. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bödenk.*, 105, pp. 194-202.
- SEGALEN (P.), 1964. — Le Fer dans les sols. *Init. Doc. Tech. ORSTOM*, n° 4, Paris, 151 p.
- SEGALEN (P.), 1968. — Note sur la détermination des produits amorphes des sols à hydroxydes. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, VI, 1, pp. 105-126.

- SEGALEN (P.), 1969. — Contribution à l'étude de la couleur des sols à sesquioxydes : sols rouges et sols jaunes. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.*, VII, 2, 225-236.
- SEGALEN (P.), LEAL SILVA (J.N.), 1969. — Le fer, le manganèse, l'aluminium et la silice facilement extractibles dans les sols tropicaux à sesquioxydes. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, VII, 3, pp. 287-310.
- TAMM (O.), 1922. — Eine Methode zur Bestimmung der anorganischen Komponenten der Gelkomplexes in Boden. *Medd. Stat. Skogsforsokan Falt.*, 19, pp. 385-404.
- TRAN VINH AN (J.), HERBILLON (A.), 1966. — Etude expérimentale du système $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Applications à la pédogenèse. *Conf. Sols méditerranéens*, 1966, Madrid, pp. 255-263.
- TSYURUPA (L.G.), 1961. — Extraction of free (non silicate) iron and aluminium from soils and clays. *Sov. Soil Sci.*, 4, pp. 443-452.