

Utilisation de courbes de vitesse de dissolution dans la méthode cinétique de Ségalen

M. LAMOUREUX et P. QUANTIN

Pédologue de l'ORSTOM - S.C.C., Bondy (France)

RÉSUMÉ

La méthode cinétique de dissolution du fer, de l'aluminium et de la silice de Ségalen conduit à l'établissement de courbes cumulatives souvent difficiles à interpréter. L'utilisation de courbes de vitesse de dissolution, obtenues en calculant les pourcentages de produit dissous à chaque extraction par rapport au produit restant précédent, permet de mettre en évidence de très faibles variations au cours de la dissolution et de mieux apprécier les quantités de produits amorphes existants.

Un certain nombre d'exemples permettent par ailleurs de constater que les courbes de vitesse de dissolution peuvent correspondre à des différenciations dans la microorganisation des constituants du sol : passage d'une forme du fer à l'autre, induration et rôle de liant du fer dans des nodules et des pseudoparticules,

ABSTRACT

The Ségalen cinetic method for the dissolution of iron alumina and silica lead to draw cumulative curves which are often difficult to interpret. The use of curves of speed dissolution, which are drawn with the rate of dissolved product related to the precedent remaining product for each extraction, point out very weak variations of this process and lead to get a better value of the amorphous products.

Some examples show how the variations of these curves can be related to some differentiations in the microorganization of soil constituents : Transformation

the soil particles or concretions by iron hydroxides ; correlations or not between iron, silica, alumina, etc.

PLAN

INTRODUCTION

I. INTERPRÉTATION DE COURBES CUMULATIVES VARIÉES

1. Cas simples
2. Courbes à changement de pente progressif
3. Courbes présentant deux paliers
4. Courbes sigmoïdes

II. INTÉRÊT DES COURBES DE VITESSE DE DISSOLUTION DANS L'INTERPRÉTATION DE LA PÉDOGÉNÈSE

A. Présentation de quelques courbes particulières

1. Courbes de vitesse de dissolution décroissante à changement de pente progressif
2. Courbes de vitesse de dissolution croissante
3. Courbes de vitesse de dissolution irrégulière
4. Courbes de vitesse de dissolution du fer dans différentes fractions granulométriques d'un même échantillon de sol fersiallitique

5. Comparaison des vitesses de dissolution de Fe_2O_3 , Al_2O_3 et SiO_2 dans un même échantillon d'andosol
 6. Vitesse de dissolution du fer et forme du produit traité
 - a) échantillons traités à deux périodes différentes de dessiccation
 - b) échantillons traités par HCl (8N) et HCl (4N)
- B. Interprétation de courbes particulières
1. Courbes de vitesses de dissolution décroissante à changement de pente progressif.
 2. Courbes de vitesse de dissolution croissante
 3. Courbes de vitesse de dissolution irrégulière
 4. Courbes de vitesse de dissolution du fer dans différentes fractions granulométriques d'un sol fersiallitique
 5. Comparaison des vitesses de dissolution de Fe_2O_3 , Al_2O_3 et SiO_2 dans un même échantillon (andosol et sol ferrallitique)
 6. Vitesse de dissolution du fer et forme du produit traité

CONCLUSION

INTRODUCTION

Dans la méthode cinétique de SEGALEN (1968) les quantités dissoutes de Fe_2O_3 , SiO_2 et Al_2O_3 , sont portées sur un graphique en cumulant les résultats obtenus à chaque extraction. Dans un certain nombre

qui portées en ordonnée (nombre d'extractions en abscisse) donnent une courbe traduisant bien la vitesse de dissolution — (fig. de 1 à 5 b) — Sans nous attacher aux valeurs absolues des résultats nous considérerons dans cette note uniquement la forme des courbes de vitesse de dissolution (1). Les variations très nettes de ces courbes permettent de mettre en évidence d'une part des changements de pente qui n'étaient pas visibles sur les courbes cumulatives, d'autre part des anomalies de dissolution pouvant être liées à des différenciations dans la microorganisation de l'échantillon étudié.

1. INTERPRÉTATION DE COURBES CUMULATIVES VARIÉES

1.1. Cas simples (fig. 1 et 2)

Deux cas simples peuvent se présenter : celui des sols riches en produits amorphes et présentant 2 branches de courbes parfaitement distinctes et celui des sols pauvres ou dépourvus de produits amorphes et présentant des courbes à peu près rectilignes. Dans le premier cas les courbes de vitesse de dissolution font apparaître des points de changement de pente (fig. 1 a) qui sont nettement visibles sur les courbes cumulatives

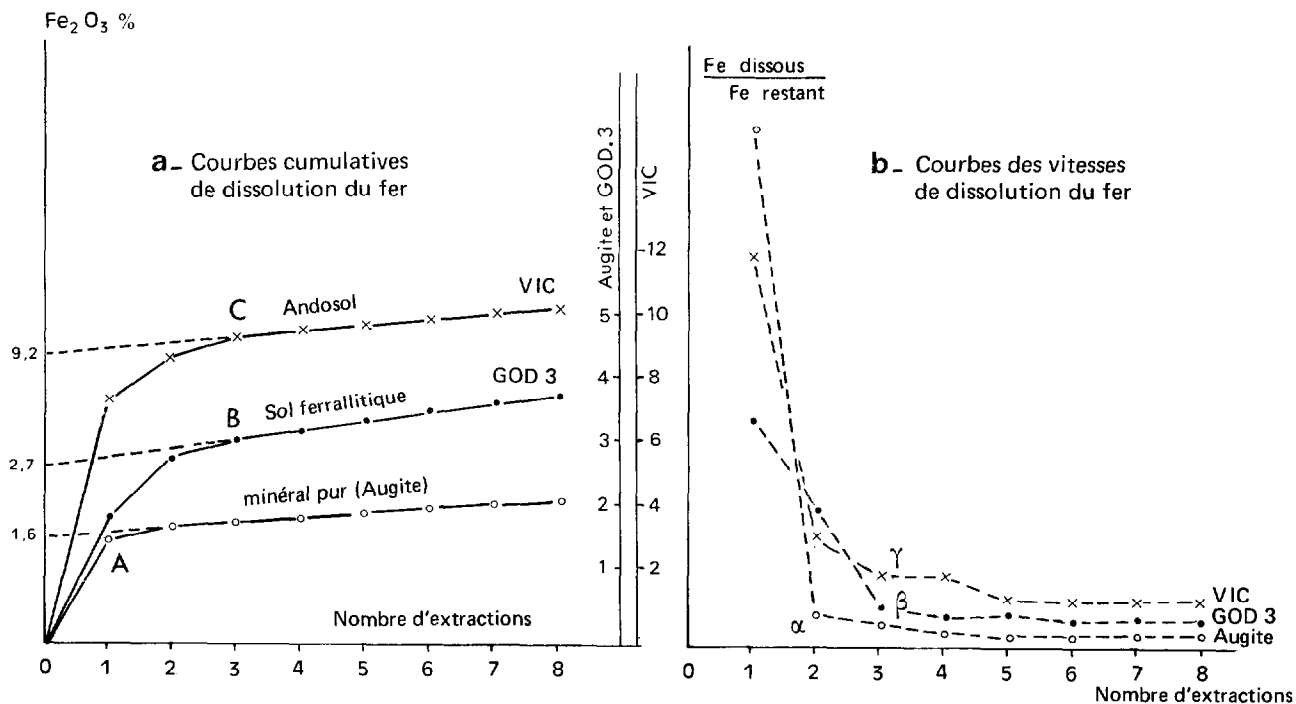


FIG. 1. — Courbes normales présentant un palier très net

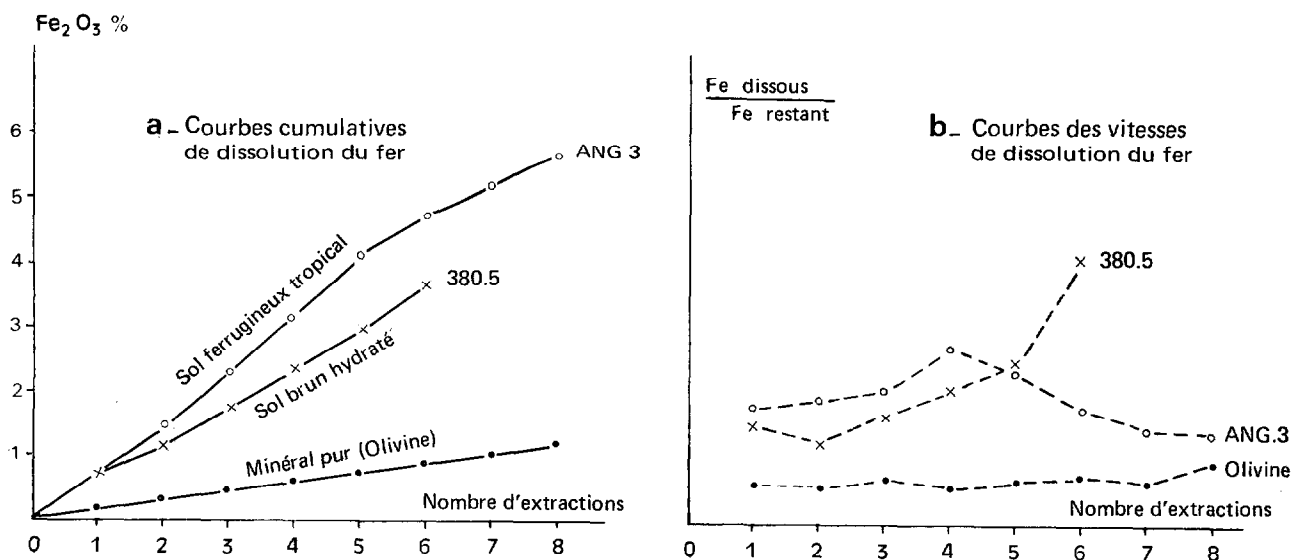


FIG. 2. — Courbes normales sans palier

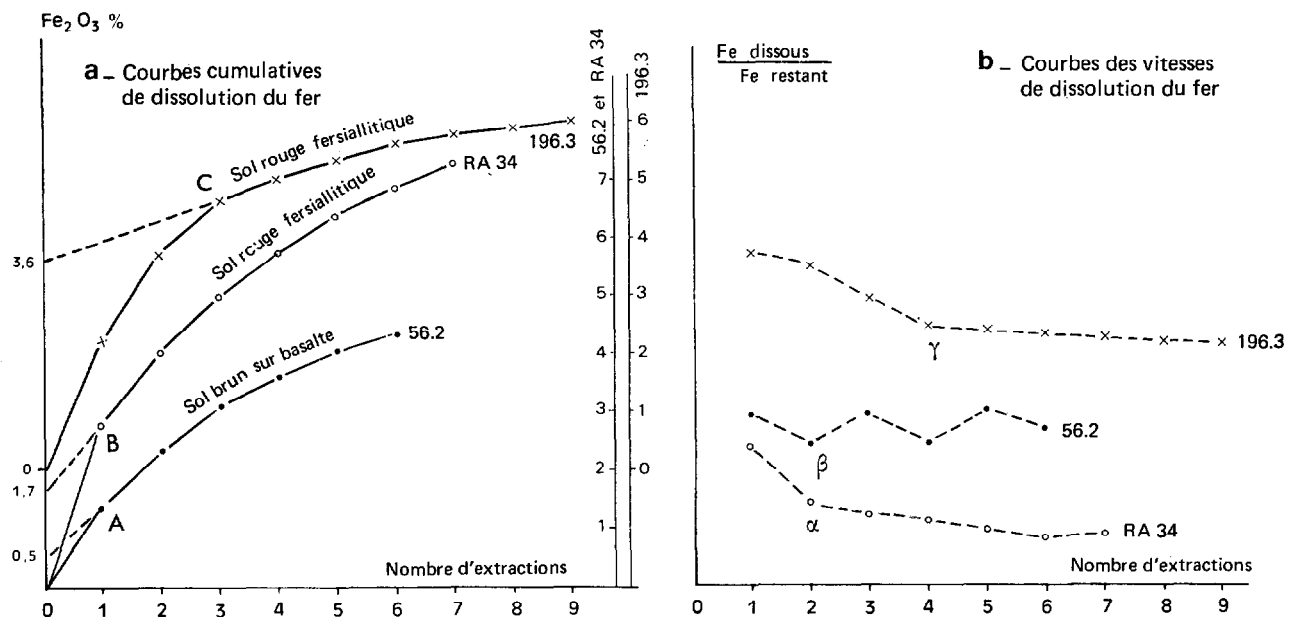


FIG. 3. — Courbes à changement de pente progressif

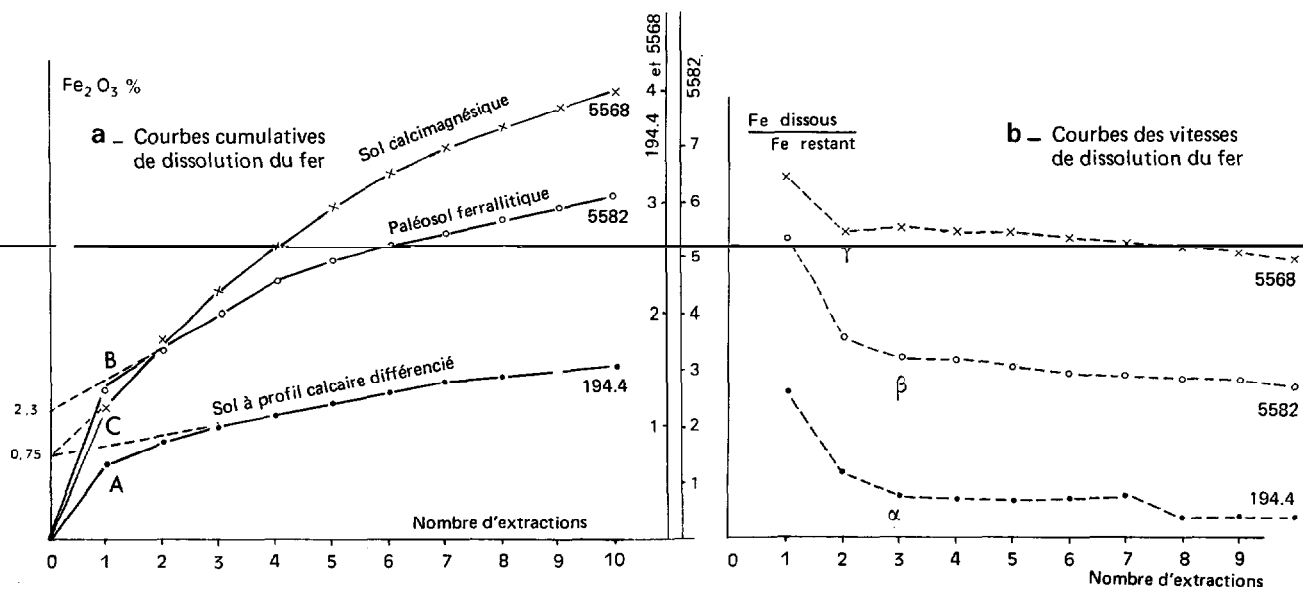


FIG. 4. — Courbes présentant 2 paliers.

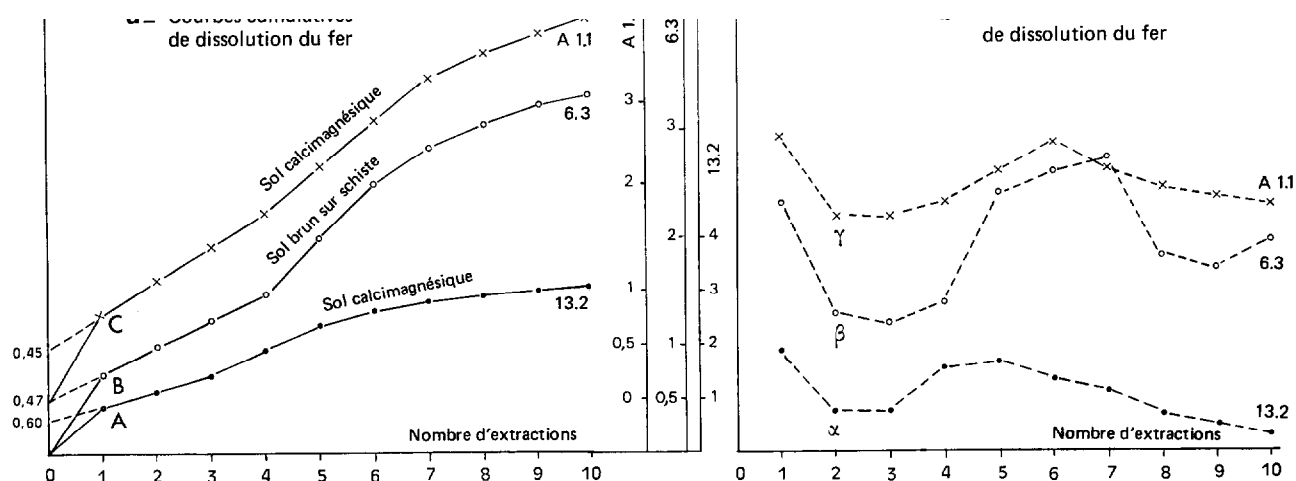


Fig. 5. — Courbes sigmoïdes.

de vitesse correspondent des points A, B et C des courbes cumulatives, à partir desquels il est possible de tracer des tangentes recoupant l'axe des ordonnées et permettant d'obtenir les valeurs approchées en produits amorphes.

1.3. Courbes présentant deux paliers (fig. 4)

Certaines courbes présentent 2 paliers (fig. 4a) et parfois plusieurs. Les courbes de vitesse de dissolution (fig. 4b) mettent en évidence des points de changement de pente nets (α , β , γ), après une première branche de courbe descendante. C'est donc à partir des points A, B, C que doivent être tracées les tangentes aux courbes cumulatives.

1.4. Courbes sigmoïdes (fig. 5)

Enfin, quelques courbes présentent, après un premier palier, une reprise de dissolution et ont la forme approchée de la lettre grecque « Sigma ». Les courbes de vitesse de dissolution correspondantes se composent d'une première branche descendante, traduisant une dissolution rapide d'une petite quantité

de produit amorphe, puis d'une branche ascendante et enfin d'une dernière branche descendante.

Les courbes de vitesse de dissolution nous permettent donc de tracer avec plus de sûreté les tangentes aux courbes cumulatives de dissolution et d'apprécier ainsi les valeurs en produits amorphes.

2. INTÉRÊT DES COURBES DE VITESSE DE DISSOLUTION DANS L'INTERPRÉTATION DE LA PÉDOGÉNÈSE

Outre la mise en évidence ou non de changements de pente dans les courbes de dissolution, d'autres particularités peuvent apparaître et être interprétées très utilement pour la poursuite d'une recherche.

2.1. Présentation de quelques courbes particulières

2.1.1. COURBES DE VITESSE DE DISSOLUTION DÉCROISSANTE A CHANGEMENT DE PENTE PROGRESSIF (fig. 6a)

Si certaines courbes cumulatives sont parfaitement curvilignes avec un changement de pente progressif,

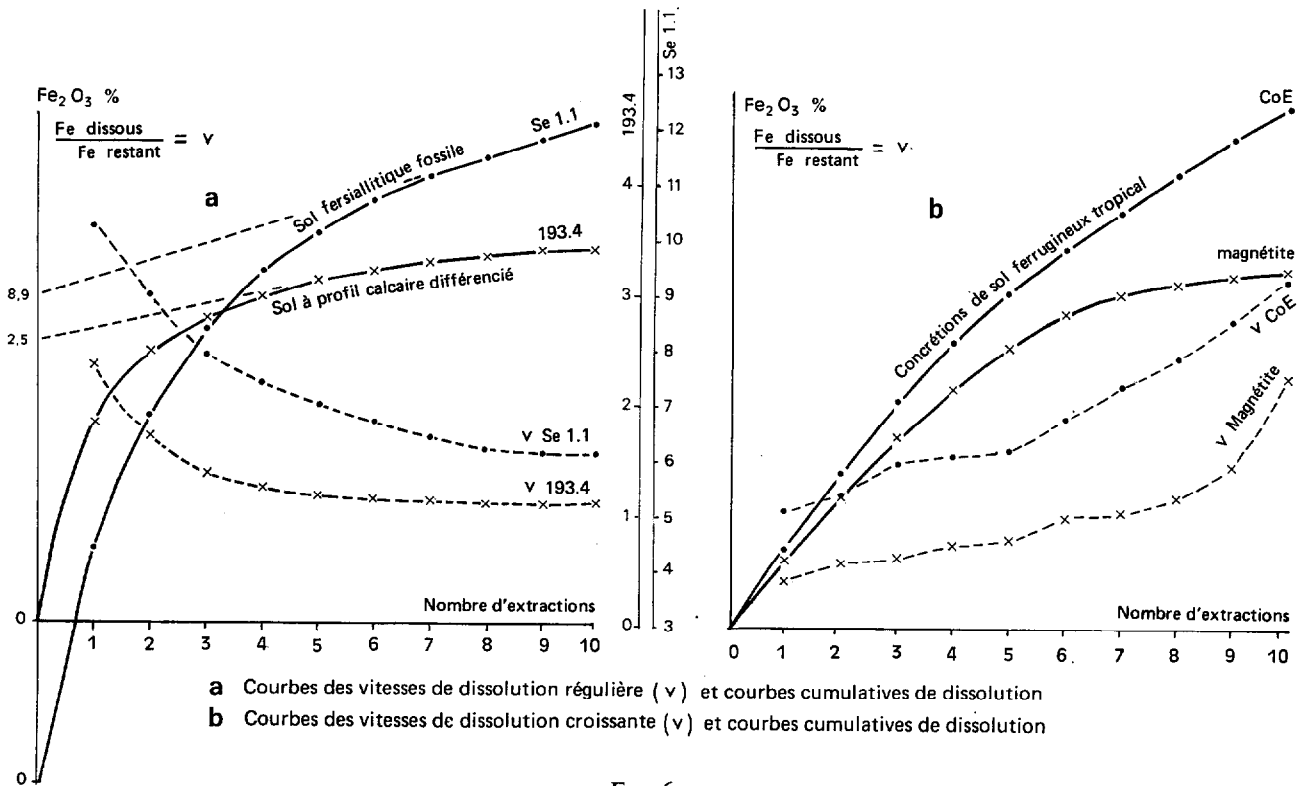


FIG. 6.

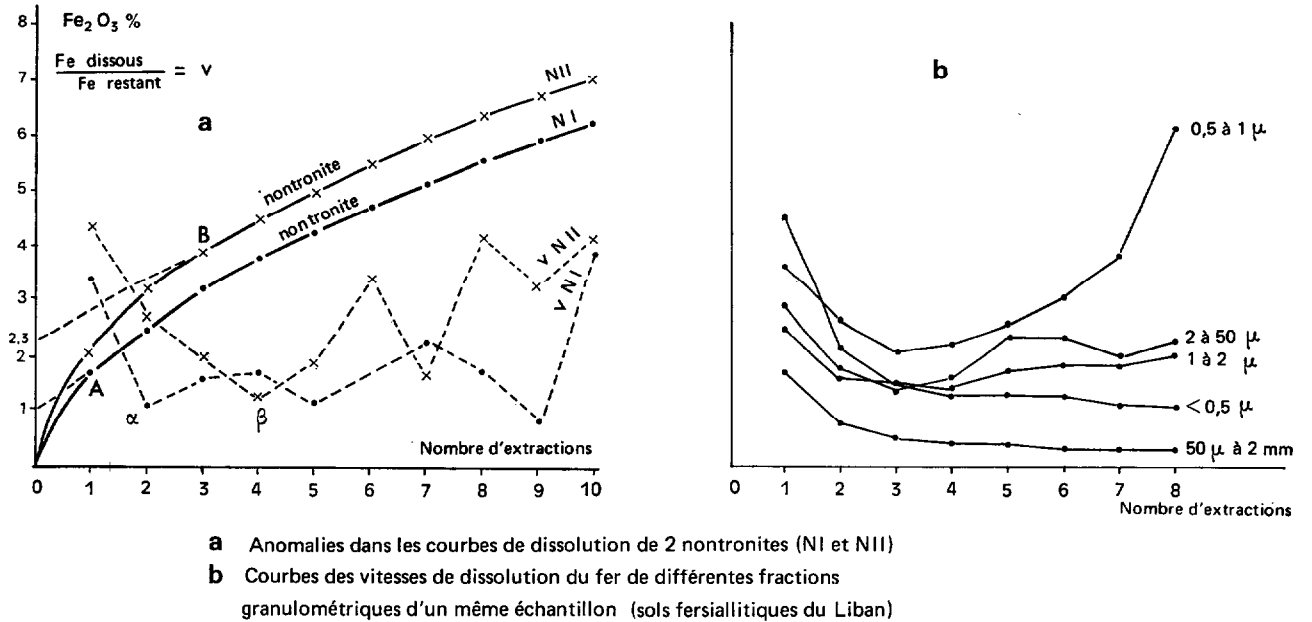


FIG. 7.

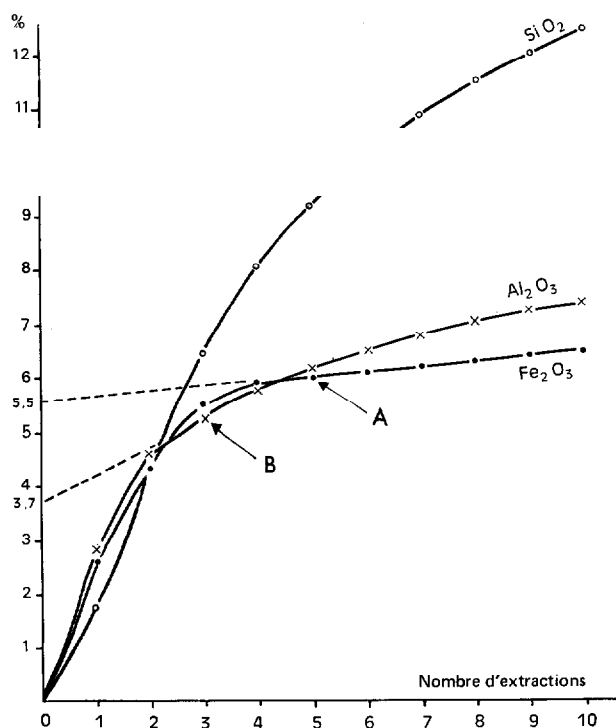
Il peut en être de même des courbes de vitesse de dissolution. Ce cas a été observé pour des sols fersiallitiques fossiles (Se 1. 1) et pour des sols rouges de régions arides de Syrie (193.4).

2.1.2. COURBES DE VITESSE DE DISSOLUTION CROISSANTE (fig. 6b)

Des courbes de vitesse de dissolution croissante ont été obtenues, en particulier pour des concrétions de sol (CO E) et pour des corps à peu près purs (magnétite). De telles courbes avaient d'ailleurs été présentées dans le cas de sols (fig. 2b 380-5).

2.1.3. COURBES DE VITESSE DE DISSOLUTION IRRÉGULIÈRE (fig. 7a)

Des courbes de vitesse de dissolution irrégulière sont présentées sur les figures 3b et surtout 5b. De telles anomalies sont particulièrement nettes quand les nontronites (fig. 7a) sont soumises au traitement Ségalen.

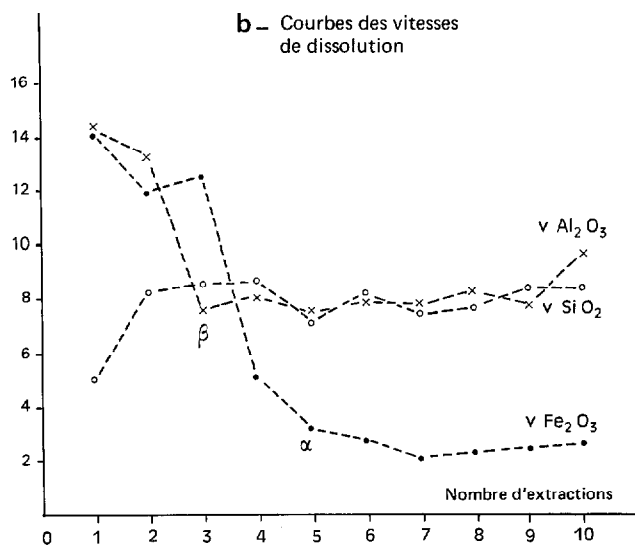


2.1.4. COURBES DE VITESSE DE DISSOLUTION DU FER DANS DIFFÉRENTES FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES D'UN MÊME ÉCHANTILLON DE SOL FERSIALITIQUE (fig. 7b)

Les courbes de vitesse de dissolution de différentes fractions granulométriques d'un sol fersiallitique du Liban présentent toutes une branche descendante et une teneur en fer amorphe variable (LAMOUROUX, 1972). Par contre, si les vitesses de dissolution de la fraction très fine ($< 0,5 \mu$) et de la fraction sableuse (50μ à 200μ) sont à peu près horizontales après la 3^e extraction ; il n'en est pas de même pour les 3 fractions intermédiaires entre $0,5$ et 50μ . Dans ces 3 cas, les courbes de vitesse de dissolution présentent une branche ascendante après la 3^e extraction, ce qui est particulièrement marqué pour la fraction comprise entre $0,5$ et 1μ .

2.1.5. COMPARAISON DES VITESSES DE DISSOLUTION DE $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ DANS UN MÊME ÉCHANTILLON D'ANDOSOL ET DE SOL FERRALLITIQUE (fig. 8)

Le premier exemple choisi est celui d'un andosol saturé des Nouvelles-Hébrides (QUANTIN, 1972 a, b).



Les courbes cumulatives de dissolution (ng. 8a) laissent apparaître des quantités notables de produits amorphes. Les courbes de vitesse de dissolution confirment l'existence de quantités relativement importantes de Fe_2O_3 et Al_2O_3 amorphes (fig. 8b α , β) mais celle

Les courbes $v Fe_2O_3$ et $v Al_2O_3$, paraissent semblables (à part une anomalie pour Fe_2O_3 à la 3^e extraction) il en est de même des courbes $v Al_2O_3$ et $v SiO_2$ après la 3^e extraction.

Des courbes d'allométrie (2), obtenues en portant les quantités dissoutes à chaque extraction sur des coordonnées logarithmiques, mettent en évidence ces similitudes de comportement quand les points sont alignés (fig. 9a) :

— tous les points de la courbe $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ sont alignés, sauf le point 3 déjà signalé comme anormal ;

— les points des courbes $Al_2O_3 - SiO_2$ et $Fe_2O_3 - SiO_2$ sont également à peu près alignés, mais seulement après la 2^e ou la 3^e extraction.

Des courbes d'allométrie obtenues à partir des produits de dissolution sur un échantillon de sol ferrallitique saturé des Nouvelles-Hébrides (QUANTIN 1972c), (fig. 9b) montrent que le fer se comporte différemment de la silice et de l'alumine. Par contre Al_2O_3 et SiO_2 ont un comportement semblable après la 3^e extraction.

2.1.6. VITESSE DE DISSOLUTION DU FER ET FORME DU PRODUIT TRAITÉ

(a) *Echantillons traités à 2 périodes différentes de dessiccation* (fig. 10)

Deux échantillons d'un même profil, JRB 11 et Caledonia, Hecé en goëmie (QUANTIN, 1972c) ont été traités par la méthode Ségalen, à deux périodes différentes (6/71 et 1/72). Pour l'échantillon de surface (JRB 11) la courbe d'abord croissante puis décroissante en $v 6/71$, se rapproche de l'horizontale en $v 1/72$. Pour l'échantillon profond (JRB 14), la courbe $v 6/71$ décroît progressivement sans changement de

(2) Courbes d'allométrie : les valeurs représentées sont le

pende net, tandis que la courbe $v 1/72$ du même échantillon marque un très net changement de pente (α). Il s'est donc produit une évolution des courbes de vitesse de dissolution au cours du vieillissement des échantillons.

(fig. 11).

Deux types de sols ont été traités par la méthode Ségalen, avec HCl (8N) d'une part et HCl (4N) d'autre part, (P. QUANTIN, 1972c).

— Dans le cas de l'andosol saturé, riche en silice (243.3) les courbes de vitesse de dissolution du fer avec HCl (8N) et HCl (4N) sont sensiblement les mêmes avec un simple décalage du point de changement de pente (A-B). Les 2 courbes présentent une première branche descendante, indiquant que le fer dissous était sous forme amorphe dans l'échantillon.

— Dans le cas du sol ferrallitique faiblement désaturé à halloysite, (154.4), la courbe de vitesse de dissolution avec HCl (8N) présente une branche descendante et un point de changement de pente brutal (α), par contre la courbe avec HCl (4N) est continue et ne présente aucun point de changement de pente net.

2.2. Interprétation de courbes particulières

— Avant d'aborder l'interprétation des différentes courbes de vitesse de dissolution présentées ci-dessus, il importe de reposer le principe de base qui a guidé les travaux de SEGALEN (1968) et sur lequel s'appuie ce travail :

— dans un échantillon de sol soumis à un traitement acide ou basique, de concentration relativement élevée, les formes amorphes du fer, de l'alumine et de la silice

C'est pourquoi, dans les sols qui contiennent des produits amorphes, les courbes cumulatives de dissolution présentent une première branche ascendante et les courbes de vitesse de dissolution une première branche descendante.

Nous allons tenter maintenant de donner une explication aux différentes variations observées sur les courbes de vitesse de dissolution. Ce sont au départ des hypothèses de recherche dont un certain nombre

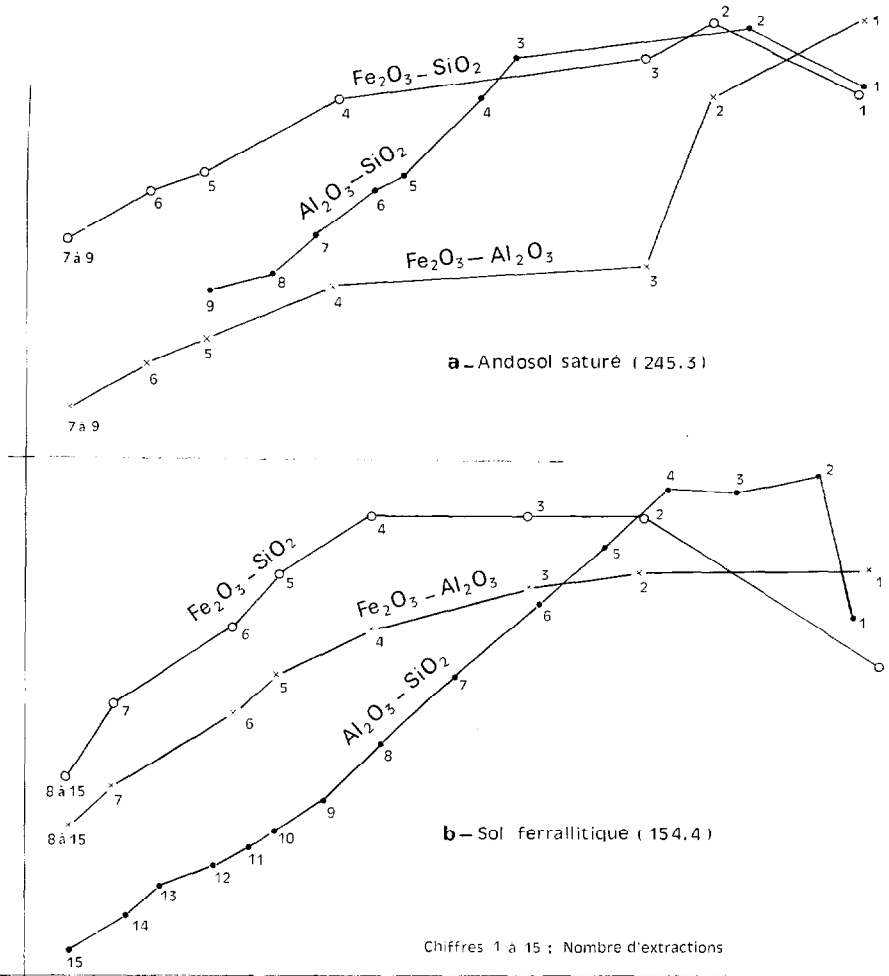


Fig. 9. — Courbes d'allométrie obtenues à partir des produits dissous [après chaque extraction à HCl 8N et NaOH 0,5 N (coordonnées logarithmiques), sur un andosol et un sol ferrallitique des Nouvelles-Hébrides.

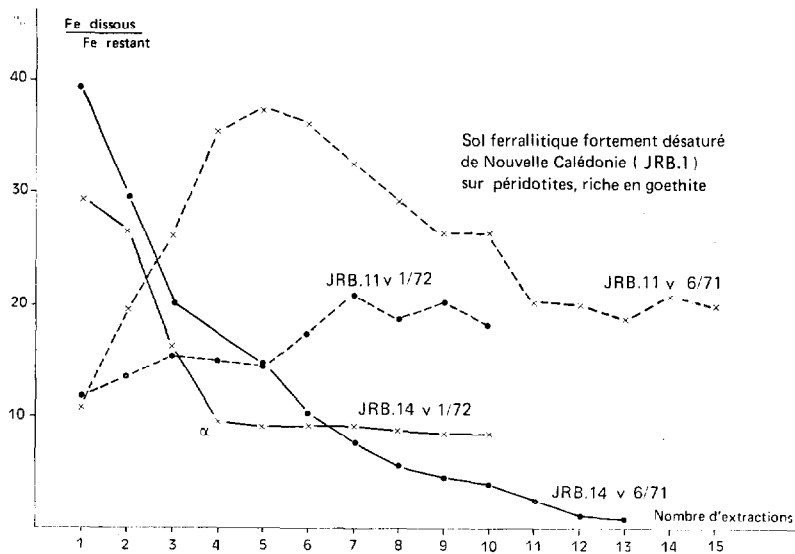


Fig. 10. — Courbes de vitesse de dissolution du fer de 2 échantillons d'un même profil à 2 périodes différentes de dessiccation à l'air.

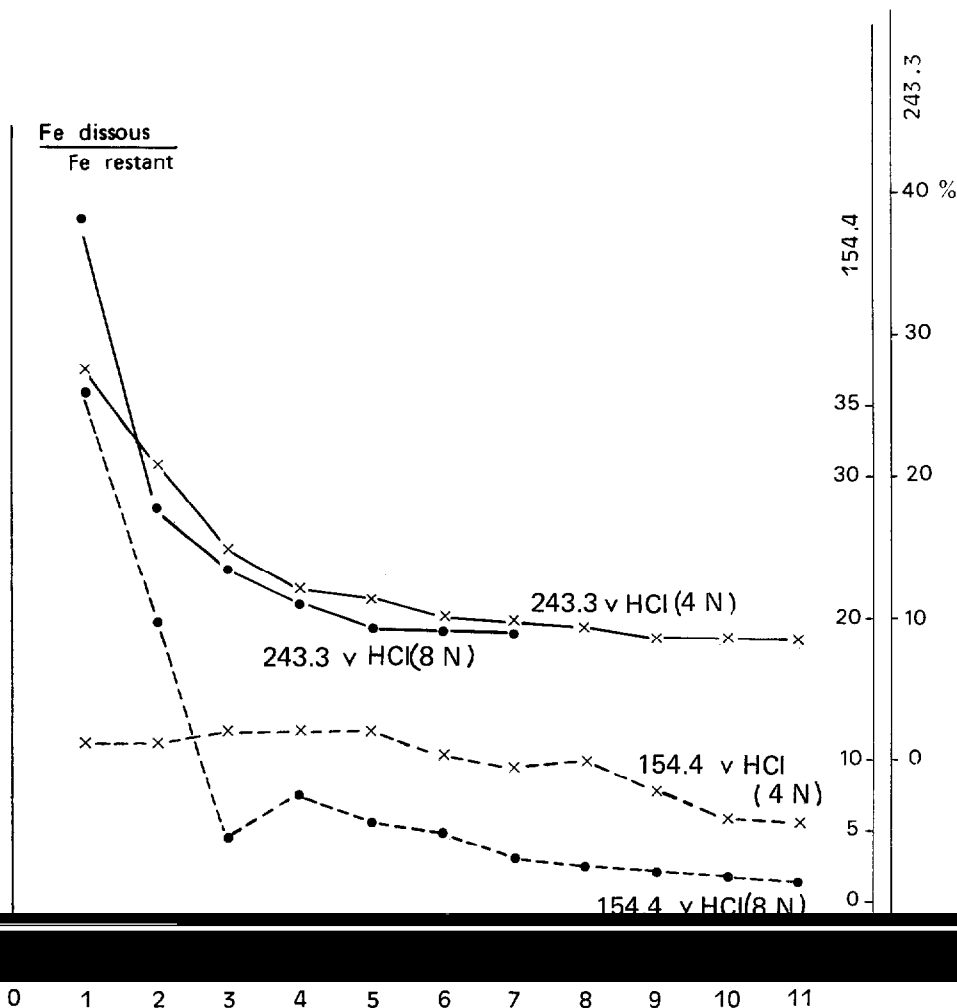


FIG. 11. — Courbes de vitesse de dissolution comparées entre HCl 8 N et HCl 4 N pour 2 échantillons (154-4 : sol ferrallitique ; 243-3 : Andosol saturé) des Nouvelles-Hébrides.

2.2.1. COURBES DE VITESSE DE DISSOLUTION DÉCROISSANTE A CHANGEMENT DE PENTE PROGRESSIF (fig. 6a)

soils rouges de régions sèches et chaudes, soit à des sols rouges fossiles contenant des produits amorphes (hématite crypto-cristalline) et de l'hématite.

La décroissance régulière des courbes de vitesse de dissolution du fer semble indiquer une continuité entre l'état amorphe et l'état cristallin de ce produit. Et ceci rejoint la 2^e hypothèse que nous avons émise à propos de la rubéfaction par voie sèche (LAMOUREUX

« Les sesquioxydes de fer amorphes poursuivraient avec le temps, sous des climats chauds et secs, une lente cristallisation... »

2.2.2. COURBES DE VITESSE DE DISSOLUTION CROISSANTE (fig. 6b)

Ici il ne s'agit généralement pas de sol, mais de corps purs cristallisés ou de concrétions ferrugineuses. Quand c'est un sol (fig. 2b - 380.5), celui-ci contient

Avec ces matériaux indurés et cristallisés, la vitesse de dissolution va en croissant après chaque extraction du fait que la dissolution progresse de zones corticales très indurées se dissolvant lentement vers des zones centrales moins indurées et plus faciles à dissoudre (NALOVIC, 1971.)

2.2.3. COURBES DE VITESSE DE DISSOLUTION IRRÉGULIÈRES (fig. 7a)

Ce sont des courbes sigmoïdes (fig. 5b) obtenues en traitant des échantillons riches en illites ferrifères ou des courbes irrégulières (fig. 7a) correspondant à des nontronites. Dans tous ces cas les minéraux argileux présents sont riches en fer et libèrent une partie de ce fer par dissolution des couches octaédriques.

2.2.4. COURBES DE VITESSE DE DISSOLUTION DU FER DANS DIFFÉRENTES FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES

Dans les fractions comprises entre 0,25 et 2 µm la vitesse de dissolution du fer augmente après les 3^e et les 4^e extractions. Ceci peut s'expliquer par l'existence dans ce type de sol de pseudoparticules (LAMOUREUX, 1972) dans les fractions non seulement limonneuses, mais également d'argiles grossières. Ces pseudoparticules réagiraient aux dissolutions comme des nodules ferrugineux : leurs parties externes plus indurées et mieux cristallisées sont d'abord dissoutes lentement, alors que les parties centrales moins dures et moins bien cristallisées seraient de plus en plus rapidement dissoutes.

2.2.5. COMPARAISON DES VITESSES DE DISSOLUTION DE Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2

Quand les courbes de vitesse de dissolution permettent d'établir des similitudes de comportement entre les 3 principaux éléments étudiés, les courbes d'allométrie viennent confirmer ou non ces convergences. Par exemple, dans le cas des andosols étudiés (fig. 9a), les liaisons n'existent pas qu'entre la silice et l'alumine mais le fer semble être étroitement associé à ces deux produits.

Dans le cas d'un sol ferrallitique à halloysite (fig. 9b) les courbes d'allométrie, construites à partir des quantités de produits dissous, ne montrent aucune similitude de comportement entre Fe_2O_3 - SiO_2 et Fe_2O_3 - Al_2O_3 alors que Al_2O_3 et SiO_2 semblent parfaitement liés. Comme il s'agit là d'un sol ferrallitique riche en halloysite, c'est probablement à la dissolution de

cette dernière (COLMET-DAAGE, 1972) qu'il faut attribuer le parallélisme de comportement entre SiO_2 et Al_2O_3 au cours des dissolutions successives.

2.2.6. VITESSE DE DISSOLUTION DU FER ET FORME DU PRODUIT TRAITÉ

(a) Le vieillissement des échantillons met en évidence (fig. 10) une modification des vitesses de dissolution correspondant à des transformations dans la forme même des produits traités. En surface (JRB 1.1) une dessiccation de l'échantillon se produit entraînant un ralentissement important dans la dissolution du fer qui n'existe pas à l'état amorphe dans cet échantillon. En profondeur (JRB 1.4) le passage de la forme amorphe à la forme cristalline se fait de façon continue dans ce sol ferrallitique toujours humide. Le vieillissement entraîne une dessiccation avec démarcation nette (α) entre forme amorphe et forme cristalline.

(b) Le remplacement de HCl 8N et HCl 4N dans la méthode Ségalen ne semble pratiquement pas modifier la forme des courbes de vitesse de dissolution dans le cas de l'andosol saturé (fig. 11. 243.3). Le fer à l'état amorphe est très vite dissous que ce soit par HCl 8N ou par HCl 4N.

Il n'en est plus de même dans le cas du sol ferrallitique (fig. 11-154.4) où HCl 4N ne dissout que progressivement la forme de fer qui paraissait amorphe au vu de la courbe de vitesse obtenue avec HCl 8N. Il est fort probable qu'il n'y a pas dans cet échantillon du fer à l'état amorphe, mais un fer à l'état très finement cristallisé. D'ailleurs des courbes de rayons X et d'autres travaux confirment cette hypothèse (3) que nous avons déjà présentée auparavant (LAMOUREUX, 1972).

CONCLUSION

Les courbes de vitesse de dissolution peuvent être construites rapidement et sur le même graphique que les courbes cumulatives. Bien que la forme de la courbe puisse être obtenue en calculant les pourcentages de produits dissous par rapport à une valeur quelconque, il est préférable d'utiliser les taux de fer, silice ou alumine obtenus par analyse totale, triacide par exemple.

(3) Travaux de P. QUANTIN, en cours.

Leur première utilisation concerne la détermination du point de changement de pente sur la courbe cumulative :

Pour le fer et l'alumine aucune difficulté ne s'est présentée sur plus de cent échantillons traités ; pour le silice les dissolutions sont souvent très irrégulières

dont il est un peu prématuré de traiter ici. Les courbes de vitesse de dissolution se présentent donc comme un moyen précieux pour interpréter les courbes cinétiques cumulatives de la méthode Ségalen.

En poussant l'analyse de ces courbes nous avons

montré qu'il est possible d'aller plus loin dans l'interprétation des variations de vitesse de dissolution. Ce ne sont, sans doute, que des hypothèses de recherche, mais elles peuvent être vérifiées par d'autres méthodes ou constituer un argument supplémentaire au faisceau d'arguments déjà rassemblés. Ces quelques exemples

très variés, laissent espérer des possibilités nombreuses et variées, en particulier pour l'étude de la microorganisation du sol.

Manuscrit reçu au S.C.D. le 6 juin 1973.

BIBLIOGRAPHIE

- COLMET-DAAGE (E.) *et al.* 1973. — Etudes des sols à allophanes dérivés de matériaux volcaniques des Andes et d'Amérique Latine à l'aide de techniques de dissolution différentielle. *Cah. ORSTOM*, sér. *Pédol.* (en préparation).
- LAMOUREUX (M.), 1972. — Etude des sols formés sur roches carbonatées. Pédogenèse fersiallitique au Liban. *Mém. ORSTOM n° 56*, Paris, 266 p.
- NALOVIC (Lj.), HUMBEL (F.X.), 1971. — Contribution à l'étude de la localisation des différentes formes de composés du fer au sein de quelques sols du Cameroun. *Cah. ORSTOM*, sér. *Pédol.*, vol. IX n° 3 : 271-306.
- QUANTIN (P.), 1972a. — Note sur la nature et la fertilité des sols sur cendres volcaniques provenant d'éruptions récentes
- QUANTIN (P.), 1972b. — Andosols saturés sur cendres basaltiques des Nouvelles-Hébrides. *Comm. Journées des Pédologues de l'ORSTOM*, 27 sept. 1972, Paris. (Bulletin de Liaison du Thème D, mars 1973, 15 p.).
- QUANTIN (P.), 1972c. — Travaux sur les sols de Nouvelle Calédonie et des Nouvelles-Hébrides, en cours, non publiés.
- SÉGALEN (P.), 1968. — Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. *Cah. ORSTOM*, sér. *Pédol.*, vol. VI n° 1 : 105-125.
- SÉGALEN (P.), PARROT (J.-F.), ICHERTZ (M.N.), VERDONI (P.), 1972. — Effet de méthodes d'extraction cinétique utilisées pour la détermination des produits ferrugineux sur quelques