



**MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE**  
sur le dosage des composés soufrés  
dans les sols formés sur alluvions  
fluvio-marines

**OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER**

**CENTRE DE DAKAR-HANN**

Décembre 1968

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE  
SUR LE DOSAGE DES COMPOSES SOUFRES  
DANS LES SOLS FORMES SUR ALLUVIONS  
FLUVIO-MARINES

---

J. VIEILLEFON  
Pédologue

Centre de DAKAR

Décembre 1968

## RESUME

Il existe de nombreuses techniques d'analyse des composés soufrés dans les sols et les eaux. Il est nécessaire de faire un tri dans ces méthodes pour tenir compte des formes et des quantités que l'on est amené à doser.

L'auteur s'est donc appliqué à différencier les formes présentes et à exposer les différentes techniques proposées, en particulier le mode d'extraction. Il a ensuite repris l'étude de ces techniques à l'occasion du dosage final.

## S O M M A I R E

### INTRODUCTION

I - Caractéristiques spécifiques des sols d'alluvions fluvio-marines	1
1) Milieu de genèse	1
2) Pédogénèse initiale	1
3) Evolution	1
4) Importance du cycle du soufre	2
II - Les formes du soufre dans les sols d'alluvions fluvio-marines	3
1) H <sub>2</sub> S	3
2) S élémentaire	3
3) Sulfures et polysulfures, pyrite	3
4) Soufre organique	4
5) Sulfates solubles	4
6) Sulfates insolubles	4
7) Autres composés	4
III - Techniques analytiques	5
A - Extraction	5
1) Généralités	5
2) Recherche du soufre total	5
3) H <sub>2</sub> S et sulfures solubles	7
4) Soufre élémentaire	8
5) Sulfures et polysulfures	9
6) Soufre organique	9
7) Sulfates solubles	9

.../...

<b>B - Dosages</b>	<b>11</b>
1) Généralités	11
2) Forme S élémentaire	11
3) Forme SH <sub>2</sub>	11
4) Forme SO <sub>2</sub>	12
5) Forme SO <sub>4</sub>	13
<b>- Références bibliographiques</b>	
- Liste alphabétique	15
- Répartition	18

## INTRODUCTION

De même que le soufre fut connu dès la plus haute antiquité, les études concernant les formes du soufre dans le sols ont commencé il y a fort longtemps.

On peut y voir plusieurs ordres de préoccupations :

- d'abord celles qui s'appliquent à l'alimentation en soufre des plantes avec la recherche et le dosage de formes dites "assimilables" ou "aisément extractibles", l'étude des déficiences, avec en contrepartie celle des toxicités.
- ensuite celles qui concernent le contrôle de la salure, tant dans les sols salés originellement que dans ceux qui peuvent l'être sous l'influence de l'irrigation ; il faut ici faire une large part aux travaux qui concernent les sols gypseux.
- enfin celles qui s'intéressent aux phénomènes de réduction et d'oxydation des composés soufrés, qui sont déterminants dans l'optique de la mise en valeur de terrains gagnés naturellement ou artificiellement sur la mer.

On peut également citer en complément les problèmes posés par la corrosion souterraine des conduites et pipe-lines.

Nous traiterons plus spécialement ici du problème de l'analyse des formes du soufre dans les sols formés sur alluvions marines et fluviomarines. Parmi les nombreuses techniques offertes dans la littérature dont la plupart ont été rassemblées récemment par J. GAUTHEYROU (19) il convient de faire un tri en fonction des formes et quantités à doser. Après un exposé sommaire de l'incidence des milieux particuliers de genèse et d'évolution de ces sols sur la présence de différentes formes du soufre, on étudiera successivement ces différentes formes, leurs techniques d'extraction et leurs techniques de dosage.

.../...

## I - CARACTERISTIQUES SPECIFIQUES DES SOLS D'ALLUVIONS FLUVIO-MARINES.

### 1) Milieu de g n se.

Ces sols sont caractérisés tout d'abord par leur développement sur des sédiments déposés en milieu marin ou fluvio-marin d'estuaire ou de delta; ce qui implique deux conséquences (J. DEBYSER - 14) : un milieu plus ou moins riche en sels et des conditions quasi-permanentes d'anaérobie.

L'eau de mer contient en moyenne 55,2 milliéquivalents d'ion  $SO_4$  par litre, ou 0,825 pour mille de soufre sous forme de sulfate, ce qui représente, 9,3 pour 100 de la somme des anions (J. BOURCART - 5 ) (F.W. CLARK - 12).

Par ailleurs, le tassement libre des sédiments peut provoquer une certaine concentration des solutions (J. VIEILLEFON - 46 )

### 2) Pédogénèse initiale.

Au cours des premières étapes de l'évolution du sédiment déposé, les conditions ana robes, provoquent, par l'intermédiaire des bactéries réductrices, l'attaque des sulfates présents et leur transformation partielle ou totale en sulfures (J.C.D. WATTS - 47).

L'établissement d'une végétation spécifique enrichit le milieu en matière organique, en particulier dans les zones intertropicales où s'installe la mangrove, formation arborée dense à l'implantation racinaire très développée. Cette matière organique favorise l'activité des microorganismes et permet la prolongation des phénomènes d'accumulation des sulfures au cours de la pédogénèse de ces sols.

### 3) Evolution.

Sans entrer dans le détail de l'évolution de ces sols, après qu'ils aient été mis à l'abri de la pénétration de la mer, soit naturellement par l'exhaussement progressif des dépôts, soit artificiellement par le drainage et la construction de polders, il convient de noter deux processus très importants :

- la salinisation, due à la concentration des solutions lors de la saison sèche, d'autant plus importante que les sols sont moins soumis aux marées, n'étant plus atteints que par les grandes marées d'équinoxe, particulièrement salées, en saison sèche, et dont la presque totalité de l'apport reste sur place ; ce processus étant naturellement partiellement combattu dans le cas de polders.
- l'acidification, due à l'oxydation des composés soufrés réduits, grâce à l'aération produite par la conjonction évaporation-baisse des nappes en milieu naturel, ou par le drainage en polder (G.W. HARMSSEN - 21 ) (T.E. TOMLINSON - 43) (J. SZABOLCS - 42) (J. VIEILLEFON - 46)

.../...

Cette évolution dans les sols peut conduire à la formation d'horizons particuliers, acides et salins, très plastiques et toxiques, appelés "cat-clays", caractérisés par des concentrations de sulfates basiques de fer, jarosite et natrojarosite (F.R. MOORMANN - 40) (W.F.J. VAN BEERS - 44) (J. VAN DER SPEK - 45 ), (F. W. CLARK et coll. - 13).

#### 4) Importance du cycle du soufre.

Il n'est pas question ici de traiter du rôle de nombreux microorganismes dans les différentes étapes du cycle du soufre ; il est bon cependant de signaler que ces étapes prennent une particulière importance dans les sols qui nous concernent ici, et ont une influence déterminante sur leur évolution ainsi que sur leur utilisation agronomique.

A partir des schémas qui ont été proposés (S.I. KUZNETSOV - 31), il est possible de reconnaître les phases de réduction et d'oxydation, et de tenter un bilan de ces transformations.

Une première approche de ce bilan est la reconnaissance des diverses formes du soufre dans ces sols, et donc de leur dosage.



## II - LES FORMES DU SOUFRE DANS LES SOLS D'ALLUVIONS FLUVIO-MARINES.

Le soufre en tant qu'élément, est présent sous la forme d'un mélange de divers isotopes, dont les plus communs sont  $S^{32}$  et  $S^{34}$ , auxquels il convient d'ajouter trois radioisotopes dont le plus utilisé est le  $S^{35}$ . Le soufre rentre dans la composition d'un grand nombre de corps organiques ou minéraux dans les sols. Dans le cas qui nous concerne il s'agit surtout de gaz ( $SH_2$ ), de corps solubles (sulfures, sulfates), de corps peu solubles ou insolubles (polysulfures, pyrites, soufre élémentaire, gypse, sulfates basiques de fer), de corps organiques plus ou moins oxydables.

### 1) Hydrogène sulfuré.

Il est commun de reconnaître la présence de l'hydrogène sulfuré lorsque l'on parcourt ces sols ; son odeur est en effet perceptible à de très faibles teneurs (à partir de 0,025 P.P.M.). Il est soluble dans l'eau (0,102 moles par litre).

Les acides permettent de le mettre en évidence, ainsi que les sulfures solubles, par un test à l'acétate de plomb (48) :

- quelques grammes de sols dans une éprouvette sont attaqués par  $HCl$  6N ;

on couvre l'ouverture avec un papier à l'acétate de plomb pendant 5 sec.

- une teinte marron clair est l'indice d'une très légère teneur
- une teinte marron nette l'est d'une légère teneur
- une tache brune à bords marrons d'une teneur modérée
- enfin une tache noirâtre à bords argentés indique une forte teneur.

### 2) Soufre élémentaire $S^0$

Il est fréquent aussi d'observer des amas de soufre dans ces sols, soit en surface, soit sur des déblais, parfois au voisinage des racines, où il ne faut pas les confondre avec des amas de sulfates basiques de fer.

Lors d'inondation la remontée de nappes riches en sulfures dépose des amas de soufre par oxydation.

### 3) Sulfures et polysulfures, pyrites.

On peut observer dans les sédiments marins et dans les sols de mangroves de petites taches noires, qui peuvent être isolées par lavage et flottation. Elles semblent cependant plus rares en milieu tropical que en milieu tempéré (G.W. HARMSSEN - 21).

.../...

#### 4) Soufre organique.

Le soufre est présent dans de nombreuses matières organiques des sols, principalement, sous forme d'acides aminés (cystine, cystéine, méthionine, taurine), d'éther-sulfates, de thiourée, de glucosides, d'alcaloïdes et de vitamines.

Le stock présent sous cette forme à un moment donné est le résultat d'un équilibre entre les synthèses microbiennes et les apports extérieurs par les végétaux d'une part, et les destructions par les microorganismes d'autre part. (J.R. FRENEY. F.J. STEVENSON - 17 ).

La décomposition des matières organiques soufrées peut conduire à des dégagements gazeux ( $\text{SH}^-$ , mercaptans, etc....)

#### 5) Sulfates solubles.

Ces sols font partie du cortège marin mais subissent des transformations au cours de la pédogénèse : réductions, réoxydations, lessivages, précipitations.

Si dans les sols riches en calcaire on peut les trouver sous la forme du sulfate de calcium, dans les sols tropicaux généralement pauvres en calcium, il s'agit plutôt de sulfate de magnésium, voire de sulfate de sodium dans certaines zones aréiques..

#### 6) Sulfates insolubles.

Il faut ainsi distinguer entre le gypse, fréquent dans les régions méditerranéennes, et qui pose d'importants problèmes pour le dosage que nous n'aborderons pas ici, et les sulfates basiques de fer reconnus dans les "cat<sub>4</sub>clays", et qui ont été identifiés comme des mélanges de jarosite  $\text{KFe}^3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  et natrojarosite  $\text{NaFe}^3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  (13).

#### 7) Autres composés.

Il peut exister d'autres corps plus rares et à l'état fugace tels que gaz sulfureux, thiosulfates, thiocyanates, polythionates, persulfates. Nous ne les envisagerons pas ici.

.../...

### III - TECHNIQUES ANALYTIQUES.

Si les techniques de dosage du soufre sous différentes formes sont considérées comme classiques, il en est autrement des techniques d'extraction pour lesquelles il convient de bien savoir ce que l'on veut doser.

Les techniques d'extraction seront traitées en envisageant successivement les composés que l'on veut doser, celles qui ont trait au dosage proprement dits seront décrites en fonction des formes extraites.

#### A - Extraction.

##### 1) Généralités.

Si certains de ces corps peuvent être isolés par des réactifs spécifiques, comme le soufre élémentaire par des solvants, il est généralement nécessaire d'effectuer diverses attaques successives sur le même échantillon, et de procéder parfois par différence pour évaluer les teneurs.

Les milieux d'extraction peuvent être caractérisés par leur action réductrice ou oxydante, par leur réaction acide ou alcaline.

Attaque réductrice : à l'aide du fer métal par exemple, produisant  $\text{SH}_2$ .

Attaque oxydante : par l'eau oxygénée, par des mélanges d'oxydes.

Attaque en milieu alcalin : par les carbonates et les chlorates de potassium et de sodium, additionné d'oxydes ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MgO}$ ), produisant  $\text{SO}_4$ .

Attaque en milieu acide : par les acides chlorhydrique ou nitrique, les nitrates, le mélange brome-tétrachlorure, produisant  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SH}_2$ .

##### 2) Recherche de la teneur en soufre total.

Le dosage doit intégrer les sulfures et polysulfures, les sulfates, le soufre élémentaire et organique.

###### a) attaque réductrice.

SMITTENBERG et coll. (40)

- l'échantillon est mélangé à 4 fois son poids de fer en poudre, chauffé préalablement au rouge sous courant d'hydrogène, puis chauffé 10 minutes au rouge sous courant d'azote ; après refroidissement sous azote, le résidu est attaqué par  $\text{HCl}$  concentré ; le  $\text{H}^2\text{S}$  dégagé est piégé dans une solution d'acétates de zinc et de cadmium.

.../...

b) attaque oxydante.

BLOOMFIELD (4)

- l'échantillon est attaqué par le pentoxyde de vanadium dans un tube de quartz muni d'une spirale de cuivre, sous courant d'azote ;  $SO^2$  et  $SO^3$  libérés sont absorbés dans une solution de tetrachloromercurate de sodium.

GONI-PARENT (20) LAMURE-DE-GELIS (32)

- l'échantillon est attaqué en four tubulaire à  $1050^\circ$  sous courant d'azote par le mélange : acide tungstique, oxyde ferrique pendant 15 m ;  $SO^2$  dégagé est dosé immédiatement dans une solution d'iodate de potassium et titré directement.

c) attaque alcaline

BARDSLEY-LANCASTER (2)

- l'échantillon est attaqué dans un creuset de porcelaine par  $CO_3Na$  (2 parts pour 5 de sol) dans un four à moufle 3 heures à  $300^\circ$  ; le résidu est attaqué par une solution de  $PO_4H_2Na$  dans l'acide acétique 2 N. Une aliquote du filtrat est prélevée pour détermination de  $SO_4$  par turbidimétrie.

JACKSON (24)

- l'échantillon est attaqué dans un creuset en platine par le mélange  $CO_3Na_2$  -  $NO_3Na$  dans un four électrique, le résidu est repris par l'eau au bain-marie puis filtré ; le dosage se termine par gravimétrie du  $SO_4Ba$ .

AIDINYAN (1) GALOPPINI (18)

- l'échantillon est attaqué par  $ClO_3K$  et chauffé en tube de quartz le dégagement est recueilli dans une solution d'eau oxygénée. Le résidu et la solution sont mélangés, acidifiés par  $HCl$ , bouillis, puis neutralisés par  $NH_3$  pour précipiter le fer. Une aliquote est prélevée pour le dosage.

KERIN (28)

- l'échantillon est traité comme précédemment ;  $SO_4$  est recueilli et dosé par complexométrie.

d) attaque acide :

BUTTERS-CHENERY (6)

- l'échantillon est attaqué par  $NO_3Mg$  puis par  $NO_3H$  au four à  $300^\circ$  pendant une nuit ; le résidu est filtré, et une aliquote sert pour le dosage de  $SO_4$  par turbidimétrie.

.../...

**KILMER-NEARPASS (29)**

- l'échantillon est attaqué par  $\text{CO}_3\text{HNa}$  à pH 8,5 (pour petites teneurs) le résidu est attaqué par une solution réductrice (phosphore rouge,  $\text{I}^{\text{H}}$ , acide formique); le  $\text{SH}_2$  dégagé est piégé dans un mélange d'acétates de zinc et de sodium et dosé colorimétriquement.

**STEINBERGS et coll. (41)**

- l'échantillon est attaqué par  $\text{CO}_3\text{HNa}$  et  $\text{Ag}_2\text{O}$  pendant 3 heures à  $550^\circ$ ; le résidu est traité par le mélange  $\text{I}^{\text{H}}$ , acide formique  $\text{PO}_2\text{H}_3$ , sous azote ;  $\text{SH}_2$  dégagé est dosé colorimétriquement.

**CHAUDHRY-CORNFIELD (8)**

- l'échantillon est attaqué par une solution de  $\text{NO}_3\text{K}$  et  $\text{NO}_3\text{H}$  au bain-marie puis au four à  $550^\circ$  pendant 3 heures, le résidu est traité par  $\text{NO}_3\text{H}$  à 25 %, filtré, puis sur une aliquote on détermine  $\text{SO}_4$  par turbidimétrie.

**3) Recherche de  $\text{H}_2\text{S}$  et sulfures solubles.**

On procède généralement à une attaque acide par  $\text{HCl}$  ou  $\text{SO}_4\text{H}_2$  et on recueille sous forme de  $\text{H}_2\text{S}$  ou de  $\text{SO}_4$ .

**SMITTENBERG et coll. (40)**

- l'échantillon non séché est attaqué par  $\text{HCl}$  1/1 dans un kjeldahl et bouilli 2 heures,  $\text{SH}_2$  dégagé est piégé dans une solution d'acétates de zinc et de cadmium dans l'acide acétique, sous azote ; le dosage se fait par iodométrie.

**SENEZ et coll. (39)**

- l'échantillon est traité par l'acide sulfurique à chaud,  $\text{SH}_2$  est recueilli dans l'acétate de zinc, le dosage est fait par colorimétrie du bleu de méthylène.

**JOUIX-LECACHEUX (26)**

- l'échantillon est traité par  $\text{HCl}$  pur, après extraction du soufre oxydable, bouilli 20 mn, filtré, passé sur une résine  $\text{H}^+$  pour enlever le fer ; le dosage se fait par néphélométrie du sulfate de baryum.

**GONI-PARENT (20)**

- l'échantillon frais est traité par  $\text{HCl}$  N sous courant de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SH}_2$  est recueilli dans une solution d'acétates de zinc et de cadmium dans l'acide acétique, puis dosé par iodométrie.

.../...

**CHAUDHRY-CORNFIELD (9)**

l'échantillon est traité dans un ballon à réaction par HCL 4N sous courant de  $\text{CO}_2$  ;  $\text{SH}_2$  est recueilli dans une solution d'acétates de zinc et de sodium, puis dosé colorimétriquement.

**4) Recherche du soufre élémentaire.**

Après séchage de l'échantillon sans oxydation, le soufre est extrait par divers solvants, puis dosé directement ou par l'intermédiaire de  $\text{H}_2\text{S}$ .

**SMITTENBERG et coll. (40)** (comprend le soufre organique)

- l'échantillon, séché sous vide en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , est extrait par l'acétone pendant 10 heures, le soufre est dosé par attaque à l'étain avant et après extraction (voir plus loin).

**HART (21)**

- l'échantillon est séché sous vide en présence de pentoxyde de phosphore, de potasse et de pyrogallol, puis broyé ; le soufre est extrait par l'acétone par contact et centrifugation ; une aliquote de la suspension de soufre colloïdal est dosé par turbidimétrie.

**CHOPRA (11)**

- l'échantillon, après destruction de la matière organique par l'eau oxygénée, est extrait par le benzène, le soufre est recueilli sous forme  $\text{NiS}$ , puis un traitement à l'acide sulfurique 6 N fait dégager  $\text{H}_2\text{S}$  qui est absorbé dans l'acétate de zinc ; le dosage est colorimétrique .

**LOTTI-GALOPPINI (35)**

- le soufre est extrait par la pyridine pendant 30 mn au bain-marie, sur une aliquote traitée par le bicarbonate de soude, on dose par colorimétrie.

**GONI-PARENT (20)**

- le résidu d'extraction de  $\text{SH}_2$  est séché sous azote, broyé, puis extrait par l'acétone en Soxhlet ; le soufre est recueilli sous forme  $\text{CuS}$  qui est ensuite attaqué par HCL 6 N pour dégager  $\text{H}_2\text{S}$  qui est piégé et dosé comme précédemment

5) Recherche des sulfures et polysulfures insolubles.

Par attaque à l'étain ce dosage intègre le soufre organique et le soufre élémentaire.

SMITTENBERG et coll. (40)

- l'échantillon est attaqué par l'étain en poudre avec HCl concentré, bouilli une heure en répétant plusieurs fois, sous courant d'azote ;  $H_2S$  est recueilli et dosé comme précédemment.

LOTTI (34)

- la méthode est semblable, mais utilise un courant de  $CO_2$  purifié dans une solution de  $CuSO_4$ .

6) Recherche du soufre organique.

On utilise parfois des méthodes par différence (2,40), ou on attaque par l'eau oxygénée.

EVANS-ROST (15)

- après lessivage des sulfates, l'échantillon est attaqué à l'eau oxygénée, on dose ensuite  $SO_4$ .

BARDSLEY-LANCASTER (3)

- l'échantillon séché à  $105^\circ$  est agité avec HCl N, filtré, lavé par l'acétate de calcium N puis à l'eau distillée, séché à  $105^\circ$ , pesé puis broyé ; le résidu est attaqué par  $CO_2HNa$  pendant 3 heures à  $500^\circ$  ; le soufre est extrait par une solution de  $NaH_2PO_4$  dans l'acide acétique 2N, filtré, et sur une aliquote on dose par turbidimétrie.

7) Recherche des sulfates solubles.

Les ions sulfates peuvent être séparés par échanges d'ions en passant sur une résine, après extraction par divers sels ou acides.

CHESNIN-YIEN (10)

- l'échantillon séché à l'air est traité par une solution d'acétate de soude et d'acide acétique, filtré, et  $SO_4$  est dosé par turbidimétrie.

JOHNSON-NISHITA (25)

- une aliquote d'un extrait aqueux de sol ou d'eau d'irrigation est attaquée sous azote par une solution de phosphore rouge, IH et acide formique, dans une fiole à réaction et bouilli une heure, le dosage se fait par colorimétrie.

.../...

LITTLE (33)

- l'échantillon séché à l'air est agité 2 heures avec une solution de HCl 0,001 N, filtré, sur une aliquote on dose par colorimétrie.

FRENEY (16)

- l'extrait de sol 1/5 est centrifugé puis filtré sur filtre bactériologique ; à une aliquote acidifiée et bouillie, on ajoute  $\text{BaCl}_2$ , on filtre puis on continue par la méthode Johnson-Nishita.

HESSE (23)

- pour éviter l'interférence de la matière organique dans la méthode Chesnin-Yien, on provoque une coprécipitation par  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

OLLAT (38)

- l'extrait de sol 1/10 percole sur une résine Amberlite IR 120 ou Dowex 50 ; le dosage se fait par volumétrie du  $\text{SO}_4$  Pb.

JOUIX-LECACHEUX (26)

- l'échantillon est percolé par de l'eau déminéralisée, le percolat est centrifugé en présence d'alumine hydratée et de HCl 1/10, filtré, le dosage se fait sur une aliquote du filtrat par turbidimétrie.

KANWAR-CHOPRA (27)

- l'eau ou l'extrait de sol percole sur la résine Amberlite 120  $\text{H}^+$  lavée préalablement avec NaOH 2N et  $\text{NO}_3\text{H}$ , le percolat est traité par HCl concentré, bouilli, le dosage du sulfate de baryum se fait par EDTA.

MASSOUMI-CORNFIELD (36)

- l'extrait de sol 1/2 est traité par le charbon animal, filtré, et  $\text{SO}_4$  est déterminé par turbidimétrie du sulfate de baryum

BARDSLEY-LANCASTER (2)

- l'échantillon de sol séché est traité par une solution d'acétate d'ammonium et d'acide acétique, puis passé sur charbon minéral pour enlever les matières organiques, filtré ;  $\text{SO}_4$  est dosé par turbidimétrie.

...../...



## B - Dosages.

### 1) Généralités.

Après que le soufre a été extrait sous différentes formes, le choix de la technique de dosage dépend naturellement des quantités à doser.

Si ces quantités sont importantes, on opère par gravimétrie du sulfate de baryum, obtenu après action du chlorure, du chromate ou du perchlorate de baryum.

Si les quantités sont plus faibles, on fait appel à la titrimétrie (iodométrie), à la volumétrie (sulfate de baryum ou sulfate de plomb), à la colorimétrie (p. aminoéthylène diamine), à la turbidimétrie ou la néphélométrie, ou encore à la spectrophotométrie.

Nous ne citerons que pour mémoire les techniques plus élaborées telles que la polarographie, l'utilisation des isotopes stables ou radioactifs. Nous passerons successivement en revue le dosage des différentes formes extraites.

### 2) Forme S élémentaire.

Cette forme qui ne concerne que le soufre élémentaire des sols, est dosée par turbidimétrie.

HART - (22)

- la suspension de soufre colloïdal est agitée; laissée au repos pendant 3 heures, puis la densité optique est lue à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde de 420  $\mu$  et comparée à une courbe standard.

LOTTI-GALOPPINI (35)

- la couleur développée par réaction de la pyridine et du bicarbonate de soude est lue au colorimètre et comparée à une courbe standard.

### 3) Forme H<sub>2</sub>S.

Le dosage se fait soit par iodométrie, soit par colorimétrie du bleu de méthylène.

#### a) Iodométrie

SMITTENBERG et coll: (40)

- H<sub>2</sub>S piégé dans le mélange d'acétates est décomposé par l'iode N<sup>o</sup>710 et titré en retour par S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>

LOTTI (34)

- le dosage est identique mais en acidifiant la solution d'iode.

.../...

GONI-PARENT (20)

- idem mais le titrage en retour se fait en présence d'empois d'amidon.

b) Colorimétrie.

JOHNSON-NISHITA (25) STEINBERGS (41) CHAUDHRY-CORNFIELD - (9)

- H<sub>2</sub>S piégé dans l'acétate est traité par une solution de p. amino-diméthylaniline, puis par une solution de sulfate de fer et d'ammonium, agité, puis on lit la couleur dans un colorimètre ou spectrophotomètre à 670 mμ

CHOPRA (11)

- méthode identique mais le sulfate de fer et d'ammonium est remplacé par le chlorure de fer ; on lit ensuite le développement de la couleur du bleu de méthylène au colorimètre

SENEZ et coll. (39)

- H<sub>2</sub>S piégé dans l'acétate réagit avec une solution de N-N-diméthyl-p.phénylène diamine qui développe la couleur du bleu de méthylène, que l'on lit ensuite au spectrophotomètre.

4) Forme SO<sub>2</sub>.

Le dosage se fait encore soit par iodométrie, soit par colorimétrie.

a) Iodométrie

GONI-PARENT (20) LAMURE-DE GELIS (32)

- SO<sub>2</sub> est recueilli dans une solution chlorhydrique à 15 %<sub>v</sub> contenant un peu d'iodure de potassium ; le titrage se fait au fur et à mesure par une solution N/40 d'iodate de potassium en présence d'empois d'amidon.

b) Colorimétrie

BLOOMFIELD (4)

- une aliquote contenant SO<sub>2</sub> dans le tetrachloromercurate de sodium réagit avec une solution de p. rosaniline en présence d'acide chlorhydrique et de formaldéhyde ; on lit la densité optique à 550 mμ et on compare à une courbe standard.

.../...

5) Forme SO<sub>4</sub>.

Le dosage par gravimétrie du sulfate de baryum doit être adapté pour éviter les coprécipitations, en particulier de calcium ou de fer ferrique ; on traite à l'acide chlorhydrique (7,30).

JACKSON (24)

- le filtrat est porté à ébullition, puis additionné lentement de Cl<sub>2</sub>Ba, le précipité de SO<sub>4</sub>Ba est filtré, lavé, après quoi on brûle le filtre à basse température et on pèse ; on traite ensuite par quelques gouttes de FH et SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> et on repèse après combustion.

On lui préfère souvent, surtout s'il s'agit de faibles teneurs, les dosages par titrimétrie ou par turbidimétrie.

a) Titrimétrie.

LITTLE (33)

- une aliquote est traitée par l'alcool éthylique et le pourpre de bromocrésol en présence d'hydroxyde d'ammonium, ce qui développe une teinte bleue, après addition de rhodozinate de sodium, on titre par le chlorure de baryum jusqu'à obtention d'une teinte rouge.

OLLAT (38)

- une aliquote du percolat neutralisée par NH<sub>3</sub> et NO<sub>3</sub>H est évaporée à sec puis reprise à l'eau avec du bleu de bromophénol, ajustée à pH 4,6, ce qui donne une teinte jaune-vert ; on ajoute une solution d'acétone et d'acide acétique, de la dithizone, et on titre avec une solution de nitrate de plomb jusqu'à obtention d'une couleur rouge pourpre .

KANWAR-CHOPRA (27)

- le percolat est traité par une solution peu concentrée de chlorure de baryum, bouilli, additionné d'éthanol et d'un tampon ammoniacal, on ajoute du chlorure de magnésium N/100 et on titre par EDTA jusqu'à une teinte bleu vert.

KERIN (28)

- la solution contenant les ions sulfates est amenée à pH 11 par l'ammoniaque, puis titré par EDTA 0,01 N en présence d'un complexon de zinc (Titriplex III) et de noir eriochrome T les sulfates sont calculés par différence entre le Cl<sub>2</sub>Ba ajouté et le titrage en retour par EDTA.

.../...

b) Turbidimétrie.

CHESNIN-YIEN (10)

- une aliquote est additionnée de particules de  $Cl_2Ba$  de taille déterminée en présence de gomme d'acacia pour stabiliser la suspension ; la turbidité est mesurée dans un photolorimètre à lumière bleue et comparée à une courbe standard.

BUTTERS-CHENERY (6) CHAUDHRY-CORNFIELD (8)

- une aliquote contenant les sulfates est traitée par l'acide acétique au 1/2 et l'acide phosphorique, agitée, puis additionnée de  $Cl_2Ba$ , on ajoute de la gomme d'acacia puis on lit la densité optique à 490 mu dans un colorimètre et on compare à un standard.

BARDSLEY-LANCASTER (2)

- une aliquote est traitée par HCl 1/1, additionnée de  $Cl_2Ba$ , agitée, on lit ensuite la turbidité à 420 mu.

JOUIX-LECACHEUX (26)

- une aliquote du filtrat est traitée par HCl 1/10, additionnée d'une solution de  $Cl_2Ba$  et de Tween 20 pour stabiliser la suspension, on mesure ensuite la densité optique à 400 mu.

MASSOUMI-CORNFIELD (86)

- le filtrat est traité par  $NO_3H$  à 25 % et l'acide acétique - phosphorique, dans la proportion 3-1 ; on y ajoute une solution germe de sulfate de baryum, puis du  $Cl_2Ba$ , de la gomme d'acacia dans l'acide acétique ; on lit ensuite la densité optique à 440 mu avec un filtre bleu foncé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- 1 - AIDINYAN R.K. 1957. Détermination du soufre total dans les sols, les minéraux, les plantes et les composés organique (en russe) POTCHVOVIEDIENIE, n° 9-49.
- 2 - BARDSLEY C.E. LANCASTER J.O. 1960. Détermination of reserve sulfur and soluble sulfate in soils Proceedings of Soil Science 24 pp 265-268.
- 3 - BARDSLEY C.E. LANCASTER J.O. 1965 "Sulfur" dans Methods of soil analysis Amer. Soc. of Agron. pp. 1102-1116.
- 4 - BLOOMFIELD C. 1962. A colorimetric method for determinig total sulfur in soils. The analyst 87 pp 586-589.
- 5 - BOURCART J. 1958. Problèmes de Géologie sous-marine. Masson Paris.
- 6 - BUTTERS B. CHENERY E.M. 1959. A rapid method for the determination of total sulphur in soils and plants. The Analyst 84 pp239-245.
- 7 - CHARLOT G. 1966. "Soufre et ses dérivés" dans les Méthodes de la Chimie Analytique : Analyse quantitative minérale. Masson pp 912-926.
- 8 - CHAUDHRY I.A. CORNFIELD A.H. 1966 The determination of total sulphur in soil and plant material. The Analyst 91 pp 528-530.
- 9 - CHAUDHRY I.A. CORNFIELD A.H. 1966. Determination of sulphide in water-logged soils. Plant and Soil 25-3 pp 474-478.
- 10 - CHESNIN L. YIEN C.H. 1950. Turbidimetric determination of available sulfates. Soil Science Proceedings pp 149-151.
- 11 - CHOPRA S.L. 1963. Détermination of elemental sulphur in soils. Journal of the Indian Society of Soil Science 11 pp 33-38
- 12 - CLARK F.W. 1925. Data of geochemistry. Bull U.S. Geological Survey n° 770
- 13 - CLARK J.S. GOBIN C.A. SPROUT P.N. 1961. Yellow mottles in some poorly drained soils of the lower Fraser valley, British Columbia. Can. Jal of Soil Science 41 pp 218-225.
- 14 - DEBYSER J. 1961 - Contribution à l'étude géochimique des vases marines - Thèse - I F P - PARIS.
- 15 - EVANS C.A. ROST C.O. 1945. Total organic sulfur and humus sulfur in Minnesota soils. Soil Science 59 pp. 125-137.
- 16 - FRENEY J.R. 1958 - Determination of water-soluble sulfate in soils Soil Science 86 pp 241-244.

.../...

- 17 - FRENEY J.R. STEVENSON F.J. 1966. Organic sulfur transformation in soils. Soil Science 101-4 pp 307-316.
- 18 - GALOPPINI C. 1964. Lo zolfo nei depositi alluvionali della Toscana e la sua distribuzione in alcuni terreni tipici. dans Lo zolfo in agricoltura. Actes du Vème Symposium Inter. d'Agrochimie pp. 225-231.
- 19 - GAUTHEYROU V. S.M. 1968 - Index signalétique des méthodes de dosage de quelques formes du soufre (1960-1967). Notes de laboratoire-Fasc. n° 7 - ORSTOM - Antilles.
- 20 - GONI J. PARENT C. 1966. Recherches sur le plateau continental. Bull. B.R.G.M. 5 pp 26-33
- 21 - HARMSSEN G. W. 1954. Observations on the formation and oxydation of pyrite in soils ; Plant and Soil 5 pp 324-348.
- 22 - HART M.G.R. 1961. A turbidimetric method for determining elemental sulphur. The Analyst 86-1024 pp 472-475.
- 23 - HESSE P.R. 1957. The effect of colloidal organic matter on precipitation of  $SO_4^{2-}$  and a modified method for determining soluble sulfate in soils. The Analyst 82 pp 710-712.
- 24 - JACKSON. 1964 - Soil chemical analysis. Prentice-Hall pp. 322-323.
- 25 - JOHNSON C.M. NISHITA H. 1952 - Microestimation of sulfur. in plant materials, soils and irrigation waters. Analytical Chemistry 24 - 4 pp 736-742.
- 26 - JOUX E. LECACHEUX M.T. 1962 - Une méthode néphélométrique rapide pour le dosage du soufre dans les sols. Ann. Agron. 5 pp 483-489.
- 27 - KANWAR J.S. CHOPRA S.L. 1963 - Determination of sulfates in irrigation water. Proceed. Nat , Inst. of Science of India 11 pp 638-642.
- 28 - KERIN D. 1964 - Komplexometrische Gesamtschwefelbestimmung in Boden. Lo zolfo in agricoltura pp 180-187.
- 29 - KILMER V. NEARPASS D.C. 1960 - The determination of available sulfur in soils. Soil Science Amer. Proceedings 24 pp 337-340.
- 30 - KOLTHOFF I.M. ELVING P.J. 1961. Treatise on analytical chemistry Part II volu7 pp 1-136.
- 31 - KUZNETSOV S.I. 1964. Biogeochemistry of sulfur. Lo zolfo in agricoltura pp 312-327.
- 32 - LAMURE J. de GELIS P. 1955. Dosage du soufre total dans les minerais scories, par réaction entre solides. Actes du XXVIIIème Congrès de Química Industrial. Madrid pp 216-220.
- 33 - LITTLE R.C. 1953 - Determination of readily soluble sulphates in soil. Jal of Sci. Food Agric. 4 pp 336-345.

.../...

- 34 - LOTTI G. 1964 - I solfuri nei terreni piacentiniani della Toscana. Lo zolfo in agricoltura. pp 211-224.
- 35 - LOTTI G. GALOPPINI C. 1964 - Lo zolfo nei terreni della zona boracifera toscana. Lo zolfo in agricoltura. pp 234-244.
- 36 - MASSOUMI A. CORNFIELD A.H. 1963. A rapid method for determining sulphate in water extracts of soils. The Analyst 88 pp 321-322.
- 37 - MOORMANN F.R. 1963. Acid sulfate soils (cat-clays) in the tropics Soil Science 95 pp 271-275.
- 38 - OLLAT C. 1961 - Dosage volumétrique des ions  $SO_4^{4-}$  par précipitation du  $SO_4^{4-}Pb$  dans les extraits aqueux de sol. Sols Africains VI-1 pp 83-91.
- 39 - SENEZ J. GEOFFRAY G. PICHINOTY F. 1956 - Rôle des bactéries sulforéductrices dans la pollution des gazomètres. G.D.F. p 6.
- 40 - SMITT ENBERG J. HARMSSEN G.W. QUISPTEL A. OTZEN D. 1951 - Rapid methods for determining different types of sulfur compounds in soil. Plant and Soil 3 pp 353-360.
- 41 - STEINBERG A.O. IISMAA Q FRENEY J.R. 1962 - Determination of total S in soil and plant materials Anal. Chimica Acta 27 pp 158-164.
- 42 - SZABOLCS I. 1964 - The dynamic of S in saline and alkali soils. Lo zolfo in agricoltura. pp 381-393.
- 43 - TOMLINSON T.E. 1957. - Changes in a sulphid-containing soil on drying and their effect on the ability of the soil to support the growth of rice. Emp. J. of Exp. Agric. 25 pp 108-118
- 44 - VAN BEERS W.F.J. 1962 - Acid sulphate soils - Wageningen pp 18-22
- 45 - VAN DER SPEK J. 1950 - "Katteklei" - Verlag - Landbowk - On derzock 56-2.
- 46 - VIEILLEFON J. 1968 - Recherches sur la gènèse et l'évolution des sols de mangroves et de tannes au Sénégal - Rapport ORSTOM inédit.
- 47 - WATTS J.C.D. 1960 - Sea-water as the primary source of sulphate in tidal swamps soils of Sierra Leone. Nature 186 pp 308-309.
- 48 - Soil Science 1952 - 74 p 467.

.../...

REPARTITION DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

Traités généraux : 1, 2, 24, 30.

Caractéristiques des sols : 5, 12, 13, 14, 21, 31, 40, 42, 43, 44, 45,  
46, 47.

Formes du soufre dans les sols : 13, 17, 21, 48.

Techniques d'extraction : 1, 3, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 18, 19, 20,  
22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41.

Techniques de dosage : 3, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 19, 20, 22, 25, 26, 27,  
28, 29, 30, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41.



O.R.S.T.O.M.

*Direction générale :*

24, rue Bayard, PARIS 8<sup>e</sup>

*Service Central de Documentation :*

70-74, route d'Aulnay - 93 - BONDY

*Centre O.R.S.T.O.M. de Dakar-Hann :*

B. P. 1386 - DAKAR (Sénégal)

---