

10^{ème} congrès international de la science
du sol - Moscou, 1974.

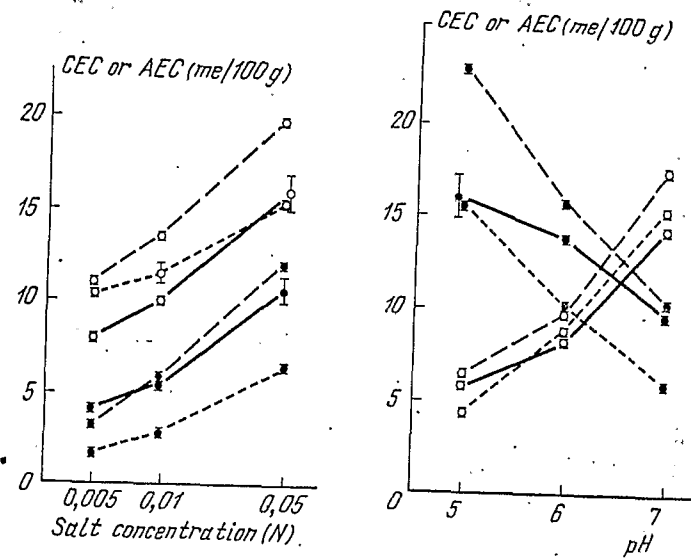


Fig. 1. Effects of salt concentration for equilibration on the CEC (open circle) and AEC (closed circle) of "1041", undried (full line), dried over P₂O₅ (broken line) and heated at 105°C (dotted line), measured using Ca and CH₃COO ions

Fig. 2. Effects of pH for saturation and equilibration on the CEC (open circle) and AEC (closed circle) of "1041", undried (full line), dried over P₂O₅ (broken line) and heated at 105°C (dotted line), measured using Ca and CH₃COO ions

METHODE CINETIQUE DE DETERMINATION DES PRODUITS AMORPHES DANS LES SOLS

P. Segalen

Office de la recherche scientifique et technique outre-mer, France

Introduction

Les sols des régions chaudes et plus ou moins humides du globe contiennent des oxydes et hydroxydes (silice, alumine, fer, manganèse, titane etc.) associés à des minéraux argileux de type smectite ou kaolinite. Une partie des sesquioxydes est combinée à la matière organique ou constitue une fraction plus ou moins solidement liée aux minéraux argileux. Les sols contiennent également des minéraux primaires (quartz, magnétite etc.) hérités des roches-mères.

Les oxydes et hydroxydes de fer et d'alumine, par leur abondance, leur couleur, les propriétés physiques et chimiques qu'ils confèrent aux sols, ont été utilisés pour différencier ces derniers dans la classification française. Il est donc apparu très rapidement qu'une détermination adéquate de ces constituants était indispensable pour qu'on puisse s'appuyer sur des données valables.

Au cours des dernières décades, de nombreuses techniques chimiques ont été préconisées pour extraire et doser les constituants recherchés; des techniques physiques telles que analyse thermique différentielle et pondérale, absorption dans l'infra-rouge, diffraction des rayons X, microscopie électronique etc. ont permis d'approfondir nos connaissances et de compléter les informations fournies par la chimie.

Les constituants sesquioxydes des sols sont de deux sortes. Des minéraux cristallisés dont la liste est limitée, des produits amorphes dont les caractéristiques, l'abondance, la répartition, sont encore incomplètement connues (Mitchell et al., 1964).

Pour extraire et doser ces constituants amorphes, la voie a été tracée par Gastuche et al., (1957), Rondelet (1960) et plus récemment par Skeen et Summer (1965). Avec un réactif convenable, dont l'action est brève mais répétée plusieurs fois, on fait passer en solution un

élément dont on établit une courbe cumulée, quantité d'éléments dissous, en fonction du temps. Pour les produits amorphes des sols tropicaux, on a choisi l'acide chlorhydrique 8 N pour le fer et l'aluminium, la soude à 0,5 N pour l'aluminium et la silice. Le contrôle des constituants au cours de l'attaque est effectué à l'aide des rayons X. Les déterminations des éléments dissous sont effectuées à l'aide d'un autoanalyseur.

C'est sur ce principe qu'a été fondée la méthode de détermination des produits amorphes des sols exposée ci-après (Segalen, 1968). Ses répercussions sur certains constituants ferrugineux et certaines propriétés sont également examinées.

Détermination des produits amorphes des sols

P r i n c i p e d e l a t e c h n i q u e p r o p o s é e.
Il s'agit de traiter un échantillon dans des conditions où seuls les produits amorphes peuvent être rapidement dissous alors que les produits cristallisés ne le sont que très faiblement (fig. 1).

Un réactif acide permet de dissoudre les produits amorphes ferrugineux et alumineux; un réactif alcalin permet de dissoudre les produits siliceux et alumineux. En alternant les attaques acides et alcalines, on peut obtenir Fe, Si et Al que l'on dose séparément ou bien dans une solution unique. En opérant avec des solutions relativement concentrées, on peut extraire en peu de temps les produits recherchés sans trop attaquer les autres constituants cristallisés.

Le développement de la courbe de l'élément dissous cumulé en fonction du nombre d'extractions permet d'estimer les produits amorphes qui se dissolvent rapidement et les premiers (fig. 1). De cette manière, on peut estimer quantitativement les produits amorphes.

C o n t r ô l e d e s o p é r a t i o n s. Un point très important est le contrôle de la dissolution. Il est possible à l'aide des rayons X. Un certain nombre de produits cristallisés associés aux produits amorphes (oxydes et hydroxydes, minéraux argileux, divers minéraux primaires) peuvent être attaqués à leur tour et passer partiellement en solution.

La méthode a été appliquée à de nombreux échantillons en provenance de diverses régions du globe, plus spécialement des régions chaudes et plus ou moins humides. En alternant les attaques acide et basique, on peut obtenir des résultats assez complets sur divers constituants du sol. La gibbsite, la kaolinite, l'illite sur peu affectés par les traitements; les smectites moyennement, l'halloysite est sen-

sible. Avec l'acide chlorhydrique seul, on peut étudier le comportement de produits ferrifères. Le contenu en produits amorphes des sols est donné dans une autre note.

Application de la méthode à l'étude de quelques minéraux ferrugineux extraits des roches et des sols

Un certain nombre de minéraux ferrugineux appartenant aux principales catégories de minéraux qu'on peut trouver dans les sols sont isolés, purifiés et traités par la méthode de la même manière qu'un échantillon de sol (Segalen et al., 1972).

a) les minéraux primaires étudiés (augite, hornblende, biotite, olivine) ont le comportement suivant: l'augite et la hornblende contiennent une quantité de fer facilement soluble suivi d'une attaque très lente et régulière du minéral. Par contre, la biotite et l'olivine ont un graphe de dissolution qui est une droite. Il n'est pas possible de mettre en évidence de produit facilement soluble, tandis que le minéral lui-même se dissout plus ou moins vite (fig. 2).

L'examen des diagrammes X au cours des traitements montre que les principaux pics des minéraux ne diminuent que très faiblement et que le spectre se conserve à peu près intact.

b) les minéraux phylliteux (glaucinite et nontronites). Les graphes montrent une dissolution très rapide d'un peu de fer: 0,8 % de Fe_2O_3 pour la glaucinite; 1 à 2,5% pour les nontronites. Après quoi, la dissolution est linéaire et progresse assez vite; mais dans aucun cas, le diagramme X n'est gravement altéré par les traitements.

c) oxydes et hydroxydes (magnétite, hématite et goéthite). La goéthite et l'hématite présentent des graphes à deux branches qui correspondent à la dissolution de 5 et 7 % respectivement de Fe_2O_3 . Les diagrammes X sont généralement améliorés après les traitements. La magnétite a un comportement particulier. La dissolution du fer est rapidement très brutale; c'est le minéral lui-même qui se dissout. Le diagramme X est rapidement et fortement modifié (fig. 3).

d) les conclusions qu'on peut tirer de ces essais sont les suivantes pour les échantillons examinés:

Il est possible d'estimer les produits amorphes lorsqu'ils existent. La poursuite des extractions ne se traduit pas dans la majorité des cas (à l'exception de la magnétite) par une réduction des diagrammes X des produits cristallisés. La présence de ces minéraux dans un sol ne doit pas être de nature à contrarier la recherche des produits amorphes.

D'une manière générale, l'enlèvement rapide des produits amorphes des sols se traduit par l'amélioration des diagrammes X des minéraux argileux (Steinberg et al., 1966 ; Gac, 1968).

Influence des produits amorphes sur une propriété du sol :
la couleur

Les produits amorphes (comprenant Fe, Si et Al) dans leur ensemble influent sur diverses propriétés des sols comme la capacité d'échange, le pouvoir tampon, la surface spécifique. Il est le plus souvent difficile de savoir ce qui revient à l'un ou l'autre élément. Mais, il est une propriété où le fer intervient de façon précise, c'est la couleur (Segalen, 1969 ; Lamouroux et Segalen, 1969).

Un certain nombre de déterminations ont montré depuis longtemps que les produits ferrugineux libres, dans leur totalité, sont responsables de la couleur d'un grand nombre de sols où dominent les couleurs jaunes ou rouges. En effet, la dissolution graduelle des produits ferrugineux amorphes a provoqué des changements de couleur dans de nombreux sols rouges ferrallitiques et fersiallitiques (fig. 1).

Les sols jaunes sont constitués essentiellement de produits cristallisés (goethite) sans produits amorphes. La dissolution du fer donne un graphe linéaire et le matériau ne change pas de couleur.

Pour les sols rouges, le problème est moins simple. Mais dans tous les cas, le graphe de dissolution présente deux branches mettant en évidence la présence de produits amorphes à côté de produits cristallisés. Trois cas peuvent se présenter :

- 1) il n'y a pas de produits ferrugineux cristallisés ; l'enlèvement des produits amorphes se traduit par un résidu grisâtre dû aux minéraux non altérés.
- 2) les produits cristallisés sont à base de goethite. L'enlèvement des produits amorphes laisse apparaître la goethite jaune orangée.
- 3) les produits cristallisés sont à base d'hématite. L'enlèvement des produits amorphes laisse un résidu rouge.

Détermination de la silice amorphe dans un quartz altéré (Claisse, 1972)

L'examen optique d'un quartz en cours d'altération dans un profil de sol ferrallitique montre des canalicules remplis d'une substance isotrope. Après extraction ménagée par la soude, l'échantillon broyé donne 5 % de silice amorphe (alors qu'un quartz non altéré, traité dans les mêmes conditions ne donne rien). Cette silice amorphe n'exi-

ste pas dans le profil examiné. Elle est soit éliminée, soit utilisée pour la synthèse de la kaolinite.

Conclusions

Une méthode permettant la dissolution et le dosage des produits amorphes des sols a été mise au point. Elle consiste en une attaque répétée d'un échantillon par un réactif acide assez concentré pendant des périodes assez courtes. En dressant une courbe cumulative du fer dissout en fonction du temps, on peut obtenir un graphique qui permet de calculer les teneurs en produits facilement solubles.

Les produits ainsi dissous sont des oxydes ou hydroxydes ne donnant pas de pics caractéristiques aux rayons X. Ils sont associés dans les sols à des minéraux primaires et secondaires cristallisés et peuvent être extraits sans perturbation notable. Ils peuvent être tenus pour responsables de quelques propriétés dont la couleur. Ils sont sans doute un intermédiaire entre constituants des roches en cours d'altération et les minéraux secondaires du sol.

Bibliographie

- Claisse G. C.R. Acad. Sci. Paris, 274, 2956-2959, 1972.
Gas J.Y. Etude minéralogique et géochimique. Thèse Doc. Spec. (3^e cycle) Strasbourg, 77. p. multigr., 1968.
Gastuche M.C., Vielvoye L., Dondeyne P. Pédologie 7, 74-88, 1957.
Mitchell B.D., Farmer V.C., Mc Hardy N.J. Adv. Agron. 16, 327-373, 1964.
Rondelet J.A. Conf. interaf. Sols (Dalaba) 1, 177-188, 1960.
Segalen P. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., VI, 1, 105-126, 1968.
Segalen P. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., VII, 2, 225-236, 1969.
Skeen J.B., Sumner M.E. Nature, London, 208, 5011, 712, 1965.
Steinberg M., Vernhet S., Riviere A. C.R. Acad. Sci. Paris, 262, D, 968-971, 1966.

Résumé

Une technique cinétique d'extraction et de dosage des produits amorphes des sols est présentée. Elle consiste en une attaque alternée de l'échantillon par une solution acide et par une solution alcaline.

La méthode a été essayée sur un certain nombre de minéraux cristallisés qui résistent bien, en général, aux traitements. Les produits amorphes sont considérés comme responsables de certaines propriétés des sols comme la couleur ; comme intermédiaires entre les minéraux des roches et les minéraux secondaires des sols.

Summary

A kinetic method of the extraction and determination of inorganic amorphous soil products is presented. It consists of an alternating treatment of soil samples with acid and alkaline solutions. The method has been tried on a number of crystallized minerals which resist to the treatments fairly well. The amorphous materials are considered to contribute to some properties of the soils as for instance to the colour; and to be intermediates between rock forming minerals and secondary soil minerals.

Zusammenfassung

Es wird ein chemisches kinetisches Gewinnungs- und Bestimmungsverfahren von amorphen Bodenprodukten vorgestellt. Der Stoff wird zuerst mit einer saueren Lösung und dann mit einer basischen Lösung mehrmals geätzt.

Die Methode wurde auf mehreren kristallischen Mineralien geprüft, die der Ätzung stark widerstanden.

Die formlosen Produkte verleihen dem Boden gewisse Eigenschaften, zB die Farbe. Die formlosen Produkte sind Zwischenformationen zwischen den echten Gesteinmineralien und den Sekundärmineralien des Bodens.

Резюме

Представлен кинетический метод извлечения и определения аморфных продуктов почв. Он состоит в обработке образца поочередно кислым и щелочным растворами.

Метод апробирован на нескольких окристаллизованных минералах, обычно устойчивых к обработкам. Аморфные продукты считаются ответственными за некоторые свойства почв, как, например, окраска; они являются промежуточными формациями между минералами пород и вторичными минералами почв.

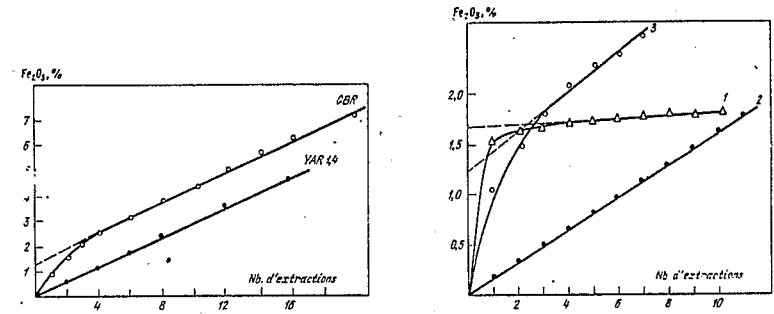


Fig. 1. Dissolution du fer dans deux sols ferrallitiques. GBR 13,7% de Fe_2O_3 total (goethite et hématite). Il contient environ 1,4% de produits ferrugineux amorphes YAP 15. 9,5% de Fe_2O_3 total (goethite). Il ne contient pas de produits amorphes

Fig. 2. Dissolution du fer dans deux minéraux ferrifères. 1 - Augite provenant d'un metabasalte du Massif Central (France). Elle contient 1,3% (sur un total de 8,2%) de Fe_2O_3 facilement extractible 2 - Olivine provenant d'un basalte du Massif Central (France). Elle ne contient pas de produit facilement extractible (8,6% de Fe_2O_3 total) 3.- Glauconite de la Sarthe (France). (23,6% de Fe_2O_3 total). Contient 1,2% de produit facilement extractible

Fig. 3. Dissolution du fer dans les oxydes et hydroxydes de fer. 1 - Magnétite de Madagascar (74,3% de Fe_2O_3). Pas de produits amorphes 2 - Hématite du Maroc (96,7% de Fe_2O_3). 5% de produits amorphes. 3 - Goethite de Mauritanie (88,7% de Fe_2O_3). 4,5% de produits amorphes

