

10^e congrès international de la science
du sol. Moscou. 1974

APPLICATION D'UNE METHODE CINETIQUE A L'ETUDE DU FER DE CERTAINS
SOIS ET CONSTITUANTS DIVERS

M. Lamouroux

Services Scientifiques Centraux de l'Office de la Recherche Scien-
tifique et Technique Outre-Mer - Bondy
France

La méthode cinétique d'extraction des produits amorphes mise au point par Segalen (1968) a été appliquée a un grand nombre de sols (Segalen, 1969; Lamouroux et Segalen, 1969; Sieffermann, 1969; Colmet-Daage et al., 1972; Nalovic et Humbel, 1971; Quantin, 1972; Lamouroux, 1972).

Il n'est présenté dans cette note que les résultats obtenus sur les produits ferrugineux de quelques grands types de sols connus, depuis les régions équatoriales jusqu'aux régions tempérées et sur ces produits dans des nodules ferrugineux et calcaires.

Les faits

Produits ferrugineux facilement extractibles dans des
sols divers

Sur le tableau 1 sont présentés les échantillons choisis: type de sols, origine, roche mère, couleur et les résultats analytiques obtenus sur le fer. Sur la figure 1 sont représentées les courbes d'extraction du fer par la méthode cinétique de Segalen.

Les Andosols (fig. 1 a), riches en allophanes, contiennent des formes de fer dissoutes très rapidement et en quantité notable pouvant atteindre 90 % du fer total.

Avec les sols ferrallitiques (fig. 1 b), certaines courbes (NGD) sont du type de celles des andosols, mais généralement l'extraction est plus progressive et le palier marquant une extraction régulière est atteint plus lentement. Le fait important à noter est la présence dans les sols rouges ferrallitiques d'une forme de fer facilement extractible, qui paraît amorphe aux rayons X. Cette forme de fer n'exi-

Tableau 1
Fer facilement extractible (Fe_2O_3 % par la méthode
de Segalen dans différents types de sols

Types de sols	Echan.	Couleur	Fer total %	Fer facilement extractible %	FFE/FT %	Roche-Mère	Localisation
	231.3		20,6	18,8	91	Cendres basaltiques	Nelles Hébrides
Andosols	VIC	10 YR 4/4	25,0	9,2	36	Cendres basaltiques	Victoria Cameroun
	IDE	10 YR 3/2	17,3	5,8	33	Cendres basaltiques	Idenao Cameroun
Ferrallitiques rouges	MAD.1	2,5 YR 4/6	29,4	6,8	23	Basalte	Arivonimano Madagascar
	NGD	10 R 3/6	17,7	15,8	89	Basalte	Adamaoua Cameroun
	HY6	2,5 YR 3/6	13,8	7,5	54	Embréchite	Yaoundé Cameroun
Ferrallitiques jaunes	B.172	10 YR 5/8	19,5	0	0	Granodiorite	Mossenjo Congo Brazza
	G J	7,5 YR 6/6	9,0	0	0	Marnes	Ebel Gabon
	KOM	10 YR 5/6	5,2	1,0	19	Sédiments laires	Douala Cameroun
Ferrallitiques rouges	376	2,5 à 5 YR 3/4	10,8	4,0	37	Calcaire	Beit Meri Liban
	KOM	10 YR 5/6	7,8	2,55	32	Calcaire	Ifrane Maroc
	HUM.3	2,5 YR 3/6	20,1	13,5	67	Roche verte	Maroua Cameroun
Siallitiques brun-jaunes	MA2.2	5 YR 4,5/8	6,55	1,22	18	Calcaire	Ifrane Maroc
	HUG.2	7,5 YR 5/6	6,0	0,80	13	Calcaire	Dijon France
	17.2	7,5 YR 4/4	2,45	0,33	13	Grés calcaire	Dordogne France
Ferrugineux tropicaux	ANG	5 YR 4/6	4,0	0	0	Gneiss	Parakou Dahomey
	GARS	2,5 YR 4/8	2,3	0,25	10	Alluvions gréseuses	Garouo Cameroun

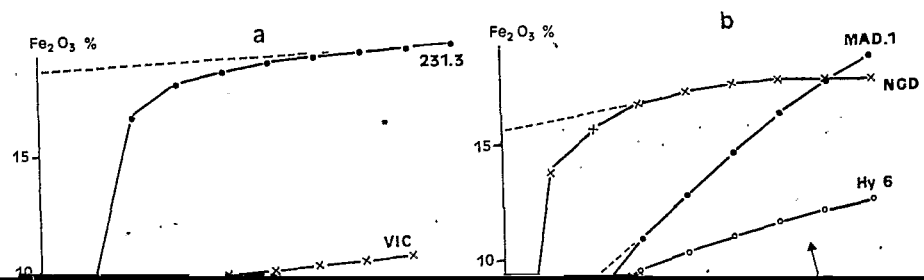
O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

n° 8609

Pédo

5 AVR 1977



ste pas ou très peu dans les sols jaunes ferrallitiques où la forme de fer observée est généralement la goethite.

Les quelques sols ferrugineux tropicaux traités ne présentent que de petites quantités de fer facilement extractible à HCl 8N (fig.1 d).

Les sols fersiallitiques (fig. 1 c) se comportent comme les sols ferrallitiques c'est-à-dire que les sols rouges contiennent une proportion relativement importante d'une forme de fer paraissant amorphe aux rayons X, tandis que les sols jaunes dits "siallitiques" (Lamouroux, 1972) n'en contiennent que très peu. Des sols siallitiques de France brun rougeâtres, contiennent peu de fer facilement extractible.

Produits ferrugineux facilement extractibles dans des toposéquences

Tableau 2
Evolution des sesquioxides de fer amorphes dans des
profils situés le long de chaînes de sols

Types de sols	Echan- tillons	Couleur	Fe ₂ O ₃ amorphe	Fe ₂ O ₃ am. % du fer to- tal
<u>Chaîne de Kfar zabad (sur roche carbonatée)</u>				
Sols faiblement différenciés	364.1	2,5 à 5 YR 3/6	3,70	40
	364.3	2,5 YR 3/6	3,30	32
de haut de pente	362.1	2,5 YR 4/6	4,15	42
	362.3	2,5 YR 3/6	4,07	42
Sols fersiallitiques de rupture de pente	W.33.1	2,5 YR 3/6	3,20	34
	W.33.3	2,5 YR 3/6	2,35	26
	W.35.1	4 YR 3,5/4	2,60	28
	W.35.3	5 YR 4/3	2,70	28
	W.35.5	5 YR 4/3	2,75	29
Sols fersiallitiques hydromorphes de bas de pente	W.80.1	7,5 YR 3,5/4	1,99	33
	W.80.4	7,5 YR 4/4	1,72	23
	W.32.1	7,5 YR 4/4	1,10	15
	W.32.3	7,5 YR 4/4	0,80	11
<u>Chaîne d'El Tleil (sur basalte)</u>				
Sol rouge fersial- litique de haut de pente	378.1	7,5 YR 3/2	8,50	52
	378.3	10 R 3/6	7,15	46
	378.5	10 R 3/6	10,10	53
Sols bruns eutrophes de pente	56.1	10 YR 3/3	4,35	37
	56.2	10 YR 3/4	3,50	25
	56.3	10 YR 3/4	3,15	22
	168.1	10 YR 2,5/3	4,70	30
	168.2	10 YR 2,5/3	4,90	30
Sols bruns vertiques de bas de pente	167.1	10 YR 2,5/3	2,10	17
	167.2	10 YR 2,5/3	1,70	11
	167.3	10 YR 2,5/3	1,30	8
	166.1	10 YR 2,5/3	1,15	8
	166.2	10 YR 2,5/3	1,05	7
	166.3	10 YR 2,5/3	1,25	8
	166.4	10 YR 2,5/3	1,35	9

cette méthode cinétique. Il apparaît que les résidus non carbonatés des roches, bien que de couleur brune, contiennent une forte proportion de sesquioxides de fer paraissant amorphes aux rayons X.

En milieu aride, les accumulations calcaires contiennent des taux relativement élevés de sesquioxides de fer amorphes, tandis qu'en milieu confiné hydromorphe, les accumulations calcaires sont très pauvres en ces formes de fer.

Nous en concluons que les accumulations carbonatées piègent, en se formant, des constituants minéraux dans lesquels la quantité de produits ferrugineux amorphes reflète la nature du milieu où elles ont pris naissance.

Discussion

Il apparaît de ces brèves données que dans les sols certains produits ferrugineux peuvent être plus ou moins facilement extraits par la méthode cinétique à HCl 0N de Segalen. Cet auteur a montré qu'il s'agit le plus souvent d'une forme de fer qui paraît amorphe aux rayons X.

Dans tous les andosols cette forme de fer est très abondante. Dans les sols ferrallitiques et fersiallitiques bien drainés, de couleur rouge, elle est abondante et est très souvent responsable de la couleur rouge. Quand le drainage devient déficient, en bas de pente par exemple, cette forme de fer diminue et corrélativement la couleur devient jaune. Il a été montré par ailleurs (Lamouroux, 1972) que ce fer peut se transformer en goethite ou rentrer dans les réseaux de minéraux montmorillonitiques néoformés.

Dans les sols ferrugineux tropicaux l'hydromorphie pourrait favoriser de telles transformations, mais dans ces sols le fer se déplace et s'indure rapidement. Il semble que les nodules ferrugineux anciennement formés et en milieu bien drainé soient pauvres en fer facilement extractible, alors que les nodules, sans doute plus récents et moins bien cristallisés, de milieux hydromorphes sont riches en cette forme de fer. Segalen (1968) a montré dans les sols qu'il a étudiés que cette forme de fer facilement extractible était amorphe aux rayons X. Or on sait que le "pouvoir de résolution" du diffractomètre ne descend pas au-dessous de quelques angstroms et que par ailleurs il existe des formes de fer plus ou moins bien cristallisées et non décelables aux rayons X (Weiser et Milligan, 1939; Schellmann, 1959; Glemser, 1959; Schwertmann, 1966).

Ce fer facilement extractible avec la méthode considérée, tout en étant amorphe aux rayons X, peut donc être de nature différente:

- il serait à l'état amorphe dans les andosols, dans les sols bruns sur basalte, dans les résidus insolubles des roches carbonatées;
- il serait à l'état crypto-cristallin dans les sols rouges ferrallitiques et fersiallitiques, comme l'ont montré les auteurs cités ci-avant;
- il serait à l'état ferreux comme nous avons pu le mettre en évidence (Lamouroux, 1972) dans des sols à gley, dans des résidus de roches carbonatées riches en fer ferreux;
- il serait à l'état de très fins minéraux de goethite par exemple dans certains sols des Nouvelles-Hébrides et de Nouvelle Calédonie (Quantin, 1972);
- il ferait partie des réseaux de minéraux argileux de très petite taille, détruits rapidement par HCl 8N.

Suivant sa nature ce fer se localise différemment dans le sol. Sous sa forme amorphe il s'associe à des complexes organominéraux (complexes allophano-organiques des andosols). Sous sa forme crypto-cristalline il a été montré (Lamouroux, 1972) qu'il est intimement associé aux minéraux argileux, d'autant plus que les minéraux sont plus petits. A l'état ferreux il est inclus dans des minéraux primaires ou intégrés à des complexes ferro-organiques. A l'état de minéraux de très petite taille il est relativement libre dans les sols, tandis que dans les réseaux des minéraux argileux il ne peut bouger qu'après destruction de ceux-ci.

B i b l i o g r a p h i e

- Colmet Daage F. et al. Cah. ORSTOM - en préparation, 1972.
 Glemser O. Nature, 183, 943-944, 1959.
 Lamouroux M, Segalen P. Science du Sol, 1, 63-75, 1969.
 Lamouroux M. Mémoire ORSTOM, 56, 266, 1972.
 Nalovic Dj., Humbel F.X. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., IX, 3, 271-306, 1971.

Résumé

La méthode cinétique d'extraction des produits amorphes a été appliquée au dosage du fer d'un certain nombre d'échantillons de sols. Les andosols ont des taux élevés de sesquioxides de fer amorphes; les sols ferrallitiques et fersiallitiques rouges également, tandis que leurs homologues de couleur jaune n'en contiennent que très peu. Les sols ferrugineux tropicaux sont pauvres en sesquioxides de fer amorphes. Des nodules ferrugineux et calcaires ont également été traités par cette méthode. Si ce fer facilement extractible par HCl 8N est réellement amorphe dans les andosols par exemple, il serait crypto-cristallin (préhématite) dans les sols rouges ferrallitiques et fersiallitiques. Enfin du fer facilement extractible par cette méthode pourrait préexister dans les sols soit à l'état ferreux, soit à l'état de très fins minéraux ferrugineux, soit inclus dans les réseaux de minéraux argileux détruits par HCl 8N.

Summary

The kinetic method for the extraction of amorphous material has been applied to the determination of iron in a number of soil samples. Andosols contain a high amount of amorphous iron oxides as well as Red ferrallitic and fersiallitic soils, whereas their yellow analogues contain only small amounts of ferruginous amorphous material. Tropical ferruginous soils are very low in amorphous iron. Ferruginous and calcareous nodules have been subjected to this procedure. While this easily 8N HCl acid extractable material is really amorphous in andosols, it is believed to be cryptocrystalline (prehematite) in red ferrallitic and fersiallitic soils. Finally, iron easily extractable by this method might preexist in soils, either as ferrous iron, or as very fine ferruginous minerals, or as included in the clay lattice destroyed by 8N hydrochloric acid.

Zusammenfassung

böden), so müsste es in roten Ferralit- und Fersialitböden im kryptokristallischen Zustand sein (Prähämatit). Letzlich ist es möglich, dass das mit dieser Methode leicht gewinnbare Eisen in Böden schon vorkommt, entweder als Fe (II), oder in Form von sehr dünnen Eisenmineralen, oder als Einschaltungen in Gittern der durch $8N$ HCl zerstörten Tonminerale.

Резюме

Кинетический метод извлечения аморфных продуктов был применен к определению железа в нескольких почвенных образцах. Андосоли содержат высокий процент аморфных полуторных окислов железа, также как и красные ферралитные и ферсалиитные почвы, тогда как у желтых их аналогов содержание и этих окислов понижено. Железистые и известковые стяжения были также обработаны при помощи названного метода. Если легко извлекаемое $8N$ HCl железо действительно аморфно, например, в андосолях, то в красных ферралитных и ферсалиитных почвах оно должно быть крпстикристаллическим (пред-гематит). Наконец возможно, что легко извлекаемое этим методом железо уже существует в почвах либо в виде закиси железа, либо в форме очень тонких железистых минералов, либо в виде включений в решетки разрушенных $8N$ HCl глинистых минералов.

EFFECT OF PRETREATMENT WITH HYDROGEN PEROXIDE ON COMPOSITION OF CLAY FRACTIONS EXTRACTED FROM ORGANIC HORIZONS OF ANDOSOLS

K.S. Birrell

Soil Bureau, Department of Scientific and Industrial Research,
Lower Hutt, New Zealand

Introduction

The black or dark-coloured organic matter in Andosols (Dudal, 1968) is particularly resistant to oxidation by hydrogen peroxide solutions, and comparatively large volumes of the reagent are required to reduce the colour to a pale grey. Although such soil horizons after treatment may give an acceptable particle-size analysis, suspensions of clay-sized material separated from them may be difficult to flocculate, and the allophane in the clay may show chemical properties different from that of the allophane obtained from horizons of lower organic matter content. For these reasons, detailed examination of clay fractions obtained from highly organic horizons of andosols, and of the by-products of hydrogen peroxide treatment of such horizons seemed warranted.

Experimental

Soil horizons were chosen so as to combine high organic matter content with a wide range of values of total humic to total fulvic acids, and also to cover a range of allophane contents. Buried soil horizons as well as topsoils were used. Subsoil horizons corresponding to the topsoils were also used for comparison, although these could not always be chosen so as to represent the same parent material. One sample (BP338) of low organic matter content was also heated for 2 hours on the water-bath without peroxide but with the same amount of oxalic acid as was found in the filtrate from peroxide treatment of another horizon of high organic matter content (BP210) derived from the same volcanic formation (Kaharoa Ash). Data on the soils are given in Table 1.